

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

| | | | |
|------------------------|-------|----------|-------------|
| Примљено: 18 -05- 1990 | | | |
| Орг. јед. | Број | Функција | Број доктор |
| 03 | 10/48 | | |

SONJA GERDOF

PRIMENA ATOMSKE EMISIJE SPEKTROSKOPIJE ZA
ODREĐIVANJE TRGOVA TEŠKIH METALA U POVRŠINSKIM
VODAMA

/ diplomski rad/

272
С.М.

NOVI SAD, 1990 .

Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost:

Dr Jevremu Janjiću, profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je kao mentor pomogao pri izboru teme, u realizaciji eksperimenta i interpretaciji rezultata;

Mr Jeleni Kiurski, koja mi je pomogla u tehničkoj pripremi i realizaciji ovog rada.

S A D R Ž A J

| | |
|--|----|
| Uvod | 4 |
| OPŠTI DEO | |
| I. Emisiona spektroskopija | 5 |
| I.1. Opšti pojmovi | 5 |
| I.2. Pobudjivanje atoma i ekscitacioni izvori u spektroskopiji | 7 |
| I.3. Tipovi emisionih spektara | 11 |
| I.4. Kvantitativna spektrohemijска analiza | 12 |
| II. Stabilizovani plazma luk sa horizontalnim lučnim stubom kao ekscitacioni izvor i ostali delovi mernе aparature | 15 |
| II.1. Električni luk | 15 |
| II.2. Pneumatski raspršivač | 16 |
| II.3. Spektrograf | 17 |
| III. Karakteristike i toksičnost ispitivanih metala i pregled ostalih metoda za njihovo određivanje... | 19 |
| EKSPERIMENTALNI DEO | |
| Pregled korišćenih uređaja, priprema uzorka i uslova rada | 22 |
| Rezultati i diskusija | 30 |
| Zaključak | 32 |
| Literatura | 33 |

U V O D

Tokom poslednjih godina problem kontaminacije čovekove okoline sa različitim polutantima postaje veoma ozbiljan. Ovo se posebno odnosi na rečne vode, jer one služe kao recipijenti urbanih, agrarnih i industrijskih otpadnih voda, koje sadrže različite kontaminante, često i u veoma visokim koncentracijama.

Povećano zagadjivanje voda zahteva kompletno ispitivanje njihovih glavnih sastojaka i komponenata u travgovima. Dok su hemijski sastav i važnost pojedinih makrokomponenata dobro poznati, poznavanje tragova metala je još uvek ograničeno i potrebna su sistematska ispitivanja. Mnogi metali su prisutni u malim količinama u rečnim vodama. Ovo zahteva upotrebu suptilnih analitičkih metoda i izvodenje postupka sa veoma niskom granicom detekcije. Jedna od takvih suptilnih metoda, je i atomska emisiona spektroskopska metoda primenjena u ovom radu sa ciljem da se utvrdi trenutno stanje zagadenosti teškim metalima ravničarskih rečnih voda u vodotocima Dunava, Save, Tise, Tamiša i Begeja.

O P Š T I D E O

I. EMISIONA SPEKTROSKOPIJA

I. 1. Opšti pojmovi

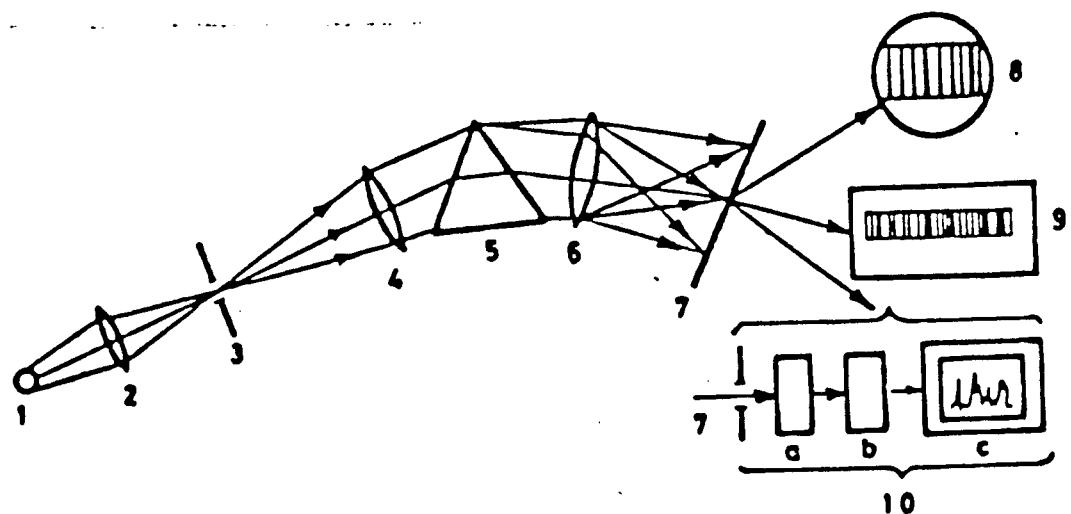
Spektroskopska tehnika primenjuje se za ispitivanje talasnih dužina i intenziteta zračenja koje emituju atomi i molekuli pod različitim fizičkim uslovima (emisija spektroskopija) i za proučavanje apsorpcije zračenja koje prolazi kroz materiju u različitim oblicima (apsorpciona spektroskopija) / 1 /.

Jedna od prednosti spektroskopskih metoda nad hemijskim metodama na mokrom putu sastoji se u tome što one prve sve više dobijaju u relativnoj preciznosti dok preciznost ovih drugih postaje sve manja pri sve nižim koncentracijama u vezi sa smanjenim količinama analiziranih elemenata / 1 /.

Pod emisionom spektrohemiskom analizom podrazumevamo metode za ispitivanje (kvalitativno i kvantitativno) elementarnog sastava probe prema atomskim emisionim spektrima elemenata koji ulaze u sastav probe / 2 /.

Kod atomske emisione spektroskopije uzorak koji se ispituje treba da je u gasovitom i atomskom stanju pri nižim pritiscima, jer pod tim uslovima pobudjeni atomi emituju zračenje karakterističnih linijskih spektara.

Pomoću spektralnog aparata se zračenje koje emituju pobudjeni atomi razlaže u linijski emisioni spektar koji se može fotografisati, dobiti fotoelektrični zapis spektra linih linija ili vizuelno posmatrati u vidljivom delu spektra. Na slici 1. prikazana je shema spektrohemiske analize / 2 /.



Sl. 1. - Shema spektrohemijske analize

- 1 - izvor svetlosti
- 2,4, 6 - sočiva
- 3 - ulazni razrez
- 5 - disperzionalni elemenat (prizma)
- 7 - žižna ravan (registracija spektara)
- 8 - vizuelno posmatranje vidljive oblasti spektra pomoću okulara
- 9 - fotografiski zapis
- 10 - fotoelektrična registracija spektra
 - a - fotomultiplikator
 - b - pojačavač
 - c - registrator

Po karakterističnim linijama u spektru može se izvršiti kvalitativna analiza (odrediti priroda analiziranih supstanci) a po relativnim intezitetima spektralnih linija kvantitativna analiza (odrediti koncentracija elemenata u ispitivanoj probi).

Emisiona spektralna analiza zasniva se na korišće nju fizičkog svojstva supstancija, koje se sastoji u emisiji zračenja usled pobudjivanja. U tome se sastoji bitna razlika spektralne analize od hemijskih metoda analize (gravimetrijskih, metoda titracije i sl.) koje se zasnivaju na neposrednom merenju masa supstanci a ne njenih svojstava / 2 /.

I. 2. Pobudjivanje atoma i ekscitacioni izvori u spektroskopiji

Dovodenjem energije atomu spolja on prelazi u stanje više energije (ekscitovano stanje) i prilikom silaska u osnovno stanje atom emituje zračenje. Energija neophodna za pobudjivanje naziva se potencijal pobudjivanja ili ekscitacioni potencijal. Ovu energiju atom dobija u ekscitacionim izvorima (plamen, električni luk, električna vrnica, cevi za pražnjenje itd.). Kod izvora koji se koriste u spektrohemijskoj analizi razlikujemo tri tipa pobudjivanja:

- a - termičko
- b - električno
- c - fotonsko

Atomi, molekuli, joni i elektroni u gasu nalaze se u neprekidnom haotičnom kretanju i pri uzajamnim sudarima predaju jedni drugima energiju. Sudari mogu biti elastični i neelastični. U prvom slučaju pri sudaru atoma sa bilo kojom česticom dolazi samo do izmene brzine kretanja odnosno do promene kinetičke energije atoma ali se atom ne pobudjuje. U drugom slučaju deo ili celokupna kinetička energija učesnika sudara se prenosi na atom (povećanje

njegove unutrašnje energije) i dolazi do pobudjivanja atoma. U ovom stanju atom se nalazi samo 10^{-8} sekundi posle čega spontano prelazi na niži nivo, emitujući foton.

Kinetička energija čestica / 2 / koje pobudjuju atom mora zadovoljavati relaciju

$$E_{\text{kin}} \geq E_1 - E_0 \quad (1) \quad \text{gde je}$$

E_0 - energija nepobudjenog atoma

E_1 - energija nivoa koji je najbliži nepobudjenom

U plazmi izvora su prisutne čestice sa najrazličitijim vrednostima kinetičke energije i zato se kao rezultat sudara javljaju prelazi na različite nivoe. Plamen, luk i varnica su izvori u kojima se javlja termičko pobudjivanje, koje se javlja kao rezultat zagrevanja gasa do dovoljno visoke temperature.

Pri povišenju temperature gase, povećava se srednja kinetička energija čestica u gasu (što se vidi iz relacije (2)), čestice gase se brže kreću i neelastični sudari će se dešavati češće u koliko je viša temperatura gase.

$$\bar{E} = k T \quad (2)$$

Broj neelastičnih sudara zavisi od odnosa potencijala pobudjivanja atoma i kinetičke energije elektrona i drugih čestica u gasu. U gasu atomi i molekuli imaju različite kinetičke energije. Pri običnim pritiscima dešava se veliki broj sudara i dolazi do preraspodele energije izmedju čestica i uspostavlja se termodinamička ravnoteža, pri kojoj broj čestica sa datom energijom ostaje konstantan. Samo u tom slučaju može se koristiti formula (2). U koliko se energija čestice više razlikuje od srednje vrednosti, u toliko je manji broj takvih čestica / 2 /.

Pri uslovima termodinamičke ravnoteže, nastaje i ravnoteža izmedju procesa pobudjivanja čestica i njihovog prelaza u normalno stanje. U koliko je veći potencijal pobudjivanja u toliko će manji broj čestica nalazi u pobudjenom stanju pri dатој temperaturi zajedničkoj za sve

čestice. Broj pobudjenih atoma / 2 / dat je jednačinom Bolcmana:

$$N_m = N_0 \frac{g_m}{g_o} e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (3)$$

N_m - koncentracija atoma u pobudjenom stanju

N_0 - koncentracija atoma u normalnom stanju

g_m i g_o - koeficijenti koji zavise od nivoa izmedju kojih se vrši prelaz

E_m - energija datog nivoa

T - ravnotežna temperatura plazme izvora

k - Boltmanova konstanta

Izvori ekscitacije

Ako se podela izvrši prema metodi eksitacije / 1 / izvori se mogu podeliti na četiri glavne vrste:

- 1) topotni izračivači
- 2) lučni izvori
- 3) cevi za pražnjenje
- 4) varnični izvori

Izvori koji daju kontinualne spekture pogodni su za apsorpciona merenja a oni koji daju linijske spekture su pogodni za kvalitativnu i kvantitativnu emisionu spektrohemiju analizu.

Emisija zračenja kod topotnih izračivača javlja se kao rezultat zagrevanja površine koja zrači (npr. pri električnom zagrevanju metalnih vlakana do usijanja).

Emisija zračenja kod lučnih izvora rezultat je održavanja relativno niskonaponskog jonskog električnog pražnjenja izmedju elektroda. Pri gorenju luka dolazi do isparavanja sipstanci sa krajeva elektroda. Temperatura u pojedinim delovima luka može dostići i 10.000 K, struja iznosi od nekoliko ampera do nekoliko desetina ampera. U plazmi električnog luka (koja pretstavlja makroskopski neutralnu smešu atoma, molekula, jona i elektrona) postoji lokalna termodinamička ravnoteža pri kojoj se procesi ionizacije i pobudjivanja pokoravaju Boltmanovoj raspodeli.

U električnom luku se vrši termičko pobudjivanje atoma i molekula. Najveći procenat pobudjenih atoma rezultuje pri sudaru sa elektronima usled njihove velike brzine.

Pod slobodno gorećim lukom podrazumeva se luk koji gori u slobodnoj atmosferi ili sudu čije su dimenzije ve like u odnosu na lučni stub. U većini slučajeva, naročito kod onih lukova koji rade sa malim jačinama struje, gore nje nije stabilno.

Kod cevi za pražnjenje emisija je rezultat održavanja jonskog pražnjenja a izvor jona je gas koji se na lazi pod sniženim pritiskom u zatvorenom sudu. U cevi vla da jako električno polje i nizak pritisak. Upravo zbog toga elektroni u plazmi imaju mnogo veću srednju kinetičku energiju od srednje kinetičke energije koja odgovara temperaturi gasa u cevi (koju imaju atomi i molekuli) i lako ih pobudjuju i pri niskim temperaturama gasa u cevi.

Kod varničnih izvora emisija je rezultat visokonaponskih pražnjenja izmedju elektroda. Struja je najčešće manja od 1 ampera. Intenzitet zračenja varnice je manji nego kod luka. Varnica omogućuje pobudjivanje viših energetskih stanja kod atoma nego što je to slučaj kod električnog luka jer nanelektrisane čestice (elektroni) u intervalu izmedju dva uzastopna sudara dobijaju znatnu kinetičku energiju pod uticajem jakog električnog polja.

Temperatura plamena je niža od temperature gase kod električnog luka i varnice (do nekoliko hiljada °C). Zato se plamen koristi za pobudjivanje elemenata i jednjenja sa niskim ekscitacionim potencijalom (npr. alkali i zemnoalkalni metali). Prednosti plamena / 3 / su: jednostavno rukovanje, stabilan rad i dobre mogućnosti uvođenja analiziranog uzorka u ekscitacioni prostor.

Luk u poređenju sa varnicom ima jednostavniju električnu šemu, izgara veću količinu uzorka, daje veću osjetljivost i vrlo jake spektralne linije. Varnica daje u atmosferi vazduha nešto jaču ekscitaciju, troši manju količinu analizirane supstance ima manju osjetljivost i radi

na višim naponima od luka.

Emisiona spektralna analiza kao izvore ekscitacije obično koristi plamen, električni luk i varnicu.

Izvor eksitacije u atomskoj emisionoj spektralnoj analizi ima trostruku ulogu / 1 / :

- da ispari uzorak po mogućnosti kontrolisanom brzinom
- da disocira molekule na atome ili atomske jone
- da eksitira te atome ili jone da emituju zračenje.

I. 3. Tipovi emisionih spektara

Razlikujemo tri tipa emisionih spektara: linijski, trakasti i kontinualni. U atomskoj emisionoj spektroskopiji se koriste linijski (atomski) i trakasti (molekulijski) spektri jer su oni karakteristični za svaku vrstu atoma, odnosno molekula ili njihovih jona i ta činjenica se koristi za spektrohemiju emisionu analizu supstanci.

Linijske spekture emituju gasovi u atomskom stanju pri nižim pritiscima, odnosno slobodni atomi i joni izmedju kojih postoji slabo uzajamno dejstvo odnosno kada su na relativno velikom rastojanju. Atomi i joni jednog istog elementa imaju različite spekture jer imaju različite elektronske strukture. Linijski spektri mogu biti lučni i varnični u zavisnosti od izvora pobudjivanja. Varnični spektor pored linija neutralnih atoma koje karakterišu lučni spektor sastoji se i od emisionih linija jednostruko i višestruko jonizovanih atoma. Treba napomenuti da čisto lučni i varnični spektor nekog elementa ne postoji. U svakom linijskom spektru, nezavisno od upotrebljenog izvora za pobudjivanje može se posmatrati veliki broj i lučnih i varničnih linija. Prirodno da u lučnom spektru preovladjuju lučne linije, a u varničnom varnične linije /2/.

U trakastom spektru se u užim talasnim intervalima gusto grupišu spektralne linije čineći trake u spektru. Ove spektre emituju pobudjeni molekuli (npr. u plamenu ili u cevima za električno pražnjenje kroz razredjene molekulske gasove). Ukupna energija molekula u stacionarnom stanju data je zbirom

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (4)$$

E_e - elektronska energija (uslovljena elektron skom konfiguracijom)

E_v - vibraciona ili oscilatorna energija (uslov ljena oscilacija 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 pretstavljaju skup bliskih rotacionih linija.

Kontinualne spektre emituju supstance u čvrstom stanju i gasovi pod visokim pritiskom i na visokoj temperaturi.

I. 4. Kvantitativna spektrohemijska analiza

U spektrohemijskoj analizi se emisioni spektri atoma, jona a ponekad i molekula primenjuju za detekciju i kvantitativno određivanje hemijskih elemenata.

Najbitnije prednosti ove metode su: brzina, mala količina uzorka, jednostavnost rada, visoka osjetljivost pri određivanju vrlo malih koncentracija ispitivanog elementa i velika preciznost / 1 /.

Osnova kvantitativne spektrohemijske analize je jednostavna empirijska relacija između sadržaja ele

menata u probi i intenziteta spektralne linije u izvoru ekscitacije. Ova je relacija / 9 / poznata pod nazivom Scheibe - Lomakinova jednačina u obliku

$$I = a c^b \quad (5)$$

I - intenzitet spektralne linije

c - koncentracija elementa u probi

a, b - konstante koje se u opštem slučaju određuju eksperimentalno a odredjene su fizičko-hemikaljskim uslovima ekscitacije u izvoru i instrumentalnim faktorima

Intenzitet je proporcionalan koncentraciji što se vidi iz jednačine (5) a devijacije od te proporcionalnosti su uslovljene samo apsorpcijom koja se karakteriše eksponentom b.

Pri prelazu izmedju dva energetska stanja okarakterisana kvantnim brojevima m i n emituje se zračenje intenziteta I_{mn} koji je dat donjom relacijom / 2 /

$$I_{mn} = N_m A_{mn} h\nu_{mn} \quad (6)$$

N_m - broj atoma po 1 cm^3 koji zrače

A_{mn} - verovatnoća spontanog zračenja

$\hbar\nu_{mn}$ - energija kvanta.

N_m je određen Boltzmanovom formulom tako da izraz (6) ima oblik:

$$I_{mn} = N_0 \frac{g_m}{g_n} A_{mn} h\nu_{mn} e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (7)$$

Iz poslednje jednačine vidimo da intenzitet spektralnih linija raste proporcionalno koncentraciji nepobudjenih atoma N_0 (ovo važi samo za male koncentracije odnosno male vrednosti N_0). Sa povećanjem koncentracije atoma datog elementa u plazmi (N_0) dolazi do narušavanja proporcionalnosti izmedju I i N_0 zbog pojave koja se naziva samoapsorpcija. Ova pojava se odnosi na proces apsorpcije energije zračenja pobudjenih atoma od strane nepobudjenih atoma (znači svetlost se u plazmi ne samo emituje već i

apsorbuje i to u toliko više ukoliko je koncentracija veća. Veza izmedju koncentracije datog elementa u plazmi N_o i koncentracije elementa u probi c je

$$N_o = \alpha \cdot c \quad (8)$$

α - koeficijent koji zavisi od procesa u izvoru, sastava probe i eksperimentalnih uslova

Iz jednačina (7) i (8) se dobija

$$I_{mn} = d c \frac{g_m}{g_n} A_{mn} h \nu_{mn} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (9)$$

$$I_{mn} = a c \quad (10)$$

$$a = d \frac{g_m}{g_n} A_{mn} h \nu_{mn} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (11)$$

Pri pojavi samoapsorpcije, koja je ranije objašnjena veza izmedju I i c postaje složenija i ima oblik (5) gde koeficijent b karakteriše samoapsorpciju.

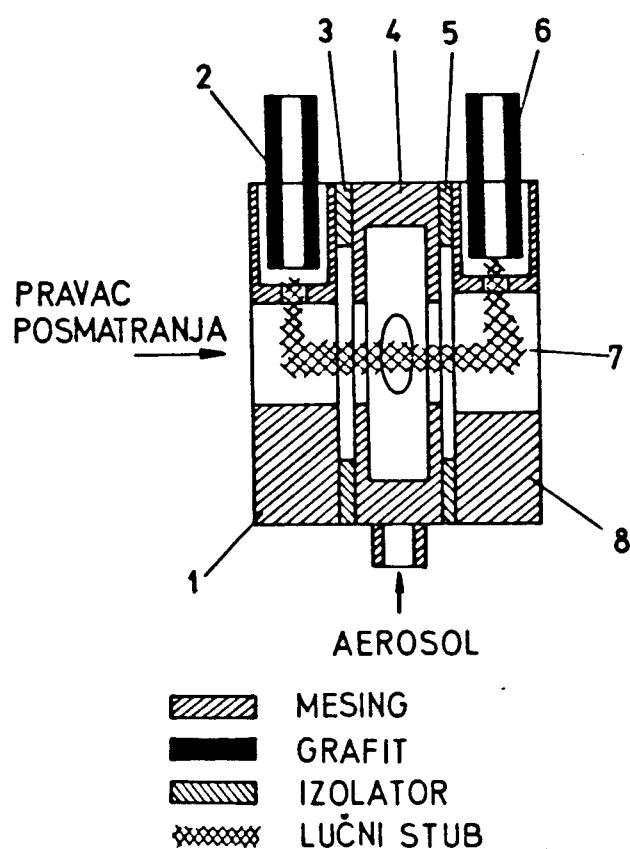
Nagib prave zavisi od veličine samoapsorpcije. Ugao nagiba određuje koncentracionu osetljivost spektralne linije. Ona pokazuje kako se brzo menja intenzitet sa promenom koncentracije.

Za kvantitativnu spektrohemiju analizu biraju se linije koje su dovoljno osetljive za rad u zadanom intervalu koncentracija i imaju veliku koncentracionu osetljivost.

II STABILIZOVANI PLAZMA LUK SA HORIZONTALnim LUČNIM STUBOM KAO EKSCITACIONI IZVOR I OSTALI DELOVI MERNE APARATURE

III. 1. Električni luk

U ovom radu je za određivanje tragova teških metala u vodama na osnovu emisionih spektara kao ekscitacioni izvor korišćen stabilizovani plazma luk sa horizontalnim lučnim stubom. Osnovni delovi ovog električnog luka su prikazani na slici 2

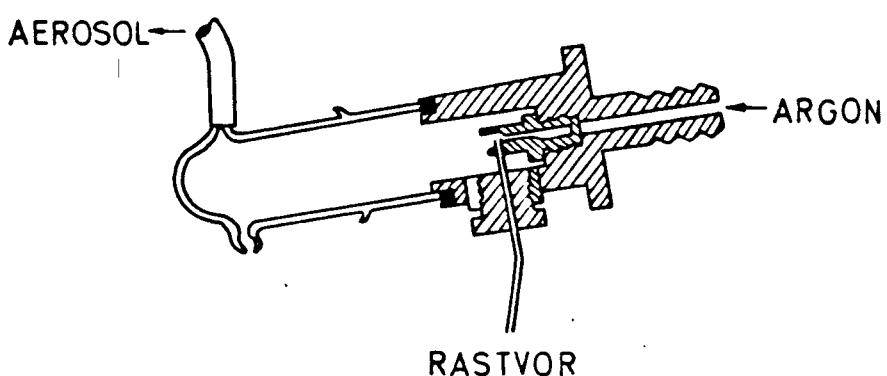


Sl. 2. - Stabilizovani luk: 1, 4 i 8
stabilizujući segmenti, 2 i
6 elektrode, 3 i 5 izolatori,
7 lučni stub

Uredjaj se sastoji od mesinganih segmenata električno izolovanih i hladjenih vodom. Luk gori izmedju 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 stabilizujućeg 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 ka pljica aerosola u njegovoj unutrašnjosti. Slaba struja argona se uvodi u sekcijsku izvoru neposredno oko elektroda da bi se spriječilo njihovo trošenje / 3 /.

II. 2. Pneumatski raspršivač

U ovom radu je korišćen pneumatski raspršivač sa raspšivačkom komorom prikazan na slici 3. Telo raspršivača je izradjeno od stakla a nosač kapilare od tvrdog polivinala. Raspršivanje se vrši pomoću mehaničke energije argona koji ujedno služi i kao stabilizujući gas. Pomoću argona se i transportuje aerosol do lučne plazme. Argon se koristi zato što ostavlja nepokrivena trakama široka spektralna područja koja mogu da se koriste u spektroanalitičke svrhe. U atmosferi vazduha, azota i ugljendioksida znatna spektralna područja su pokrivena molekulskim trakama.



Sl. 3. - Pneumatski raspršivač

Analizirana supstanca se neprekidno uvodi u plazmu. Ovaj način se često koristi u spektrohemijskoj analizi jer obezbeđuje dosta dobru reproduktivnost rezultata, pojednostavljuje i dozvoljava automatizaciju osnovnih operacija analize / 3 /.

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

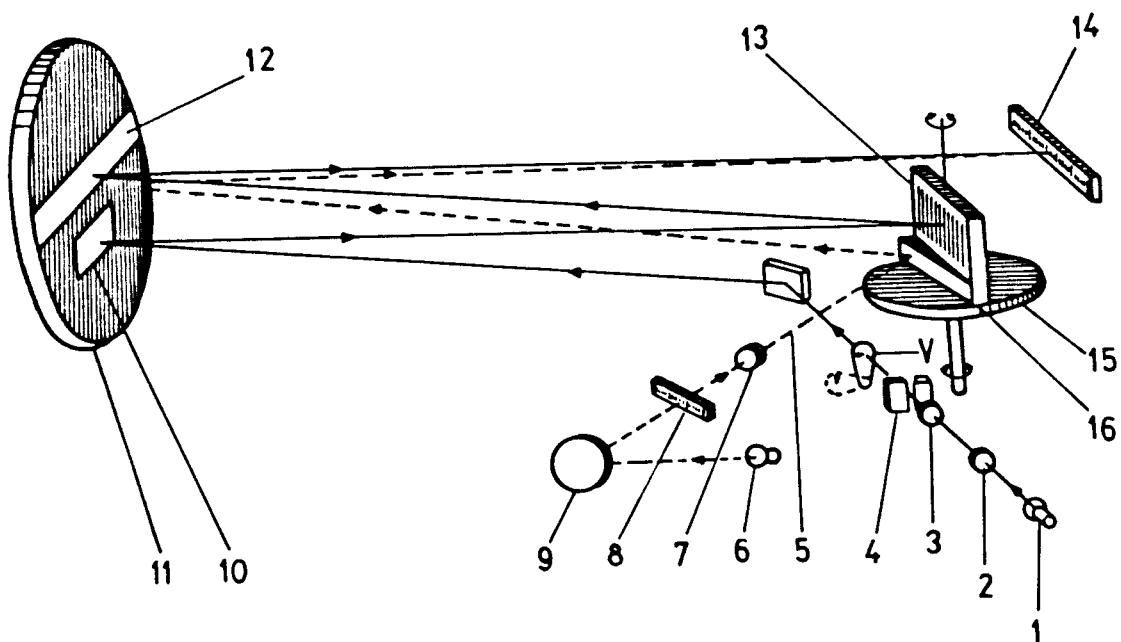
II. 3. Spektrograf

U ovom radu je korišćen spektrograf PGS - 2. Kao disperzioni element kod ovog spektralnog uredjaja korišti se ravna refleksiona rešetka. Na slici 4 je predstavljen shematski 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 rešetci dispergovani snopovi zraka padaju na gornji deo konkavnog ogledala (12), koje opet ujedinjuje paralelne zrake tako da u ravnini 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 afikasan 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 / 3 /.

Difrakciona rešetka se sastoji od velikog broja blisko poredjanih ureza. Što je njihov broj veći teorijski je veća i moć razlaganja rešetke a u koliko su narezi bliži jedan drugom u toliko je veća i disperzija rešetke.

Rešetka upotrebljena pri kvantitativnim određivanima metala ima 1200 nareza po milimetru ($D=0,35\text{nm}/\text{mm}$) a površina joj je napravljena od sloja aluminijuma visoke refleksione moći do daleke UV oblasti



Sl. 4. - 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

III KARAKTERISTIKE I TOKSIČNOST ISPITIVANIH METALA I PREGLED OSTALIH METODA ZA NJIHOVO ODREDJIVANJE

Štetne supstance unesene u organizam na bilo koji način deluju hemijski ili hemijski i fizički na gradju i funkciju organizma; Ove materije se nazivaju toksini (otrovi).

Danas se smatra da otrovi deluju inhibitorno na enzime i enzimske sisteme koji su od životnog značaja za normalno funkcionisanje ćelije. Otrovi dospeli u organizam raznose se pomoću krvi i krvotoka do organa. U koji će organ dospeti otrov zavisi od više činilaca. Neki otrovi se selektivno deponuju u određenim organizmima i tkivima (npr. stroncijum, fluor i olovo dolaze u kosti).

Metaboličkim procesima a najčešće oksidacijom, redukcijom, sintezom ili konjugacijom organski otrovi prevode se u manje toksične ili netoksične forme a izlučuju se većinom preko bubrega i žući (naročito metali) / 4 /.

Mnogi metali čak i u tragovima, pokazuju toksično delovanje. Do sada su se metali ispuštali putem otpadnih voda direktno u vodotoke, jer se pretpostavljelo da će se razblaživanjem koncentracija sniziti ispod granične vrednosti iznad koje počinje toksično delovanje. Za mnoge metale se pretpostavlja da su toksični u svim koncentracijama u kojima se pojavljuju u čovekovoj okolini / 5 /.

Tako npr. KADMIJUM i njegova jedinjenja su toksične supstance koje izazivaju hronične ili akutne simptome raznog intenziteta od iritacija do ozbiljnih smetnji.

Kadmijum je toksičan za sve sisteme i funkcije ljudskog tela i apsorbuje se bez obzira na već prisutnu količinu, što ukazuje na nedostatak prirodnog homostatičkog mehanizma za kontrolu organske koncentracije kadmiјuma. Dokazano je da utiče na povećanje krvnog pritiska, pojavu arterioskleroze, skraćenje života i pojavu kancera / 6 /.

HROM i njegova jedinjenja postaju toksični u povišenim koncentracijama, kako za biljke i životinje tako i za čoveka.

U čovekov organizam najčešće dospeva respiratornim ili digestilnim traktom, ali može dospeti i apsorpcijom preko kože / 7 /. Toksičnost hromovih jedinjenja je različita u zavisnosti od valentnosti metala (javlja se kao trovalentan i šestovalentan), a naročito je toksičan šestovalentan hrom. Ekspozicija atmosferi hroma i njegovih jedinjenja dovodi najčešće do iritacije kože i respiratornog trakta, perforacije nazalnog septuma i raka respiratornog trakta.

S obzirom na tehnički značaj BAKRA kao metala i njegovu čestu upotrebu, normalno je da se pojavljuje kao zagađivač i zemljišta i vode. Kod životinja prekomerno unošenje bakra izaziva oštećenje mozga, dok kod čoveka dovodi do pojave tahikardije i hipertenzije praćenih žuticom i hemolitičkom anemijom, hemoglobinurijom i smrću kod teških trovanja / 6 /.

NIKL je za razliku od do sada navedenih elemenata relativno netoksičan metal, nadjen u tkivima čoveka zajedno sa esencijalnim elementima: gvoždjem, kobaltom, bakrom i cinkom. Njegova fiziološka uloga nije ispitana. Toksičnost za sisare je neznatna / 6 /. Ekspozicija atmosferi prašine nikla i njegovih para može prouzrokovati rak pluća i sinusa i druga oštećenja respiratornog sistema, kao i dermatitis, koji se javlja kao alergijska reakcija na metale.

I MANGAN, kao i većina metala prodire u organizam uglavnom preko respiratornog trakta, kože i digestivnog trakta. Apsorbovan mangan se nagomilava u krvi dok ne dostigne izvesnu koncentraciju, nakon čega se vrši deponovanje u većini organa / 7 /. Smatra se da cirkulišući u krvi mangan dovodi do toksičnog dejstva na krvne sudove, što prouzrokuje oštećenje nervnog sistema. Eksperimentalni podaci kod hroničnog trovanja mangansom su pokazali distrofične promene nervnih ćelija u pojedinim delovima centralnog nervnog sistema.

Ono što sve ove metale čini naročito teškim polutantima je njihova biološka nerazgradivost i nemogućnost da se fiksiraju u sedimentima rečnog dna, dok njihova toksičnost zavisi od koncentracije slobodnog metalnog jona.

Pregled ostalih metoda za odredjivanje teških metala

U poslednje vreme se sve više pridaje značaja ispitivanju tragova teških metala zbog njihove toksične prirode.

Najpogodniji načini njihovog odredjivanja su različite instrumentalne metode: Plamena i neplamena atomska apsorpciona spektroskopija, polarografija, anodna striping voltametrija, kolorimetrija, neutronska aktivaciona analiza, rentgenska fluoroscentna analiza i indukovano kuplovana plazma / 8 /.

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

Pregled korišćenih uredjaja, priprema uzoraka i uslova rada

Praktični zadatak rada je spektrohemjsko određivanje tragova teških metala u površinskim vodama. Određivana je koncentracija: Kadmijuma (Cd), bakra (Cu), Hroma (Cr), Mangana (Mn) i nikla (Ni) u rekama: Dunavu, Savi, Tisi, Tamišu i Begeju.

U ovom radu korišćena je sledeća aparatura:

- Lučni generator jednosmerne struje (napon u kolu 240 V)
- Električni stabilizovani luk sa horizontalnim lučnim stubom sa grafitnom i ugljenom elektrodom (Ringsdorf Werke RW II)
- Pneumatski raspršivač (protok argona 50 cm³/s, utrošak rastvora 25mm³/s, efikasnost raspršivača 3%)
- Spetrograf PGS - 2 Karlsruhe Zeiss - Jena sa ravnom rešetkom (sa 1200 n/mm) i širinom izlaznog razreza 005 mm.
- Fotomultiplikator tip 1P28, proizvodnja RCA (spektralna osetljivost 210 - 670 nm, tamna struja 10⁻¹³ A, ukupni napon 1250 V, koeficijent pojačanja 10⁷)
- Potenciometrijski registrator BlG1, osetljivost pri punom otklonu 10⁻⁹ A (vremenska nonstanta 1 s)

Eksperimentalni deo rada sastoji se iz:

- Pripreme standardnih rastvora ispitivanih metala

Pripremana je serija standardnih rastvora ispitivanih metala razblaživanjem osnovnih standarda koncentracije 1000 mg/l (proizvodnja BDH Engleska) u koncentracijama od 0,05; 0,1; 0,3 i 1mg/l za CR, Ni , Cu i Cd i 0,05; 0,25; 0,5 i 1 mg/l za Nm mešanjem sa 1 M rastvorom KCl u odnosu 1:1. Koncentracija KCl nakon mešanja sa standardima bila je 0,5 M. Kalijumhlorid se dodaje u rastvore pre analize jer kalijum kao elemenat sa niskim potencijalom ionizacije poboljšava karakteristike plazme. Naime, unošenjem KCl stabilizuje se gorenje, povećava zapremina ekscitacionog prostora i postiže potpunije isparavanje čestica aerosola a samim tim i

veći intenzitet emisije.

- Pripreme uzoraka vode

Uzorci vode su odmah nakon uzorkovanja zakišeljeni hloro vodoničnom kiselinom do pH = 2 zbog povećanja stabilnosti uzoraka. Zbog niskih koncentracionih vrednosti metala u uzorcima, prilikom određivanja intenziteta emisije, korišćena je metoda standardnog dodatka. Naime, u svaki uzorak je dodavan standardni rastvor ispitivanog elementa poznate koncentracije. U ovom slučaju koncentracija dodavanog standarda iznosila je od 0,1 - 0,3 mg/l, zavisno od elementa. Uzorcima vode je takođe dodavan 1M rastvor kalijumhlorida u odnosu 1 : 1, te je faktor razblaženja uzoraka iznosio Fr = 2.

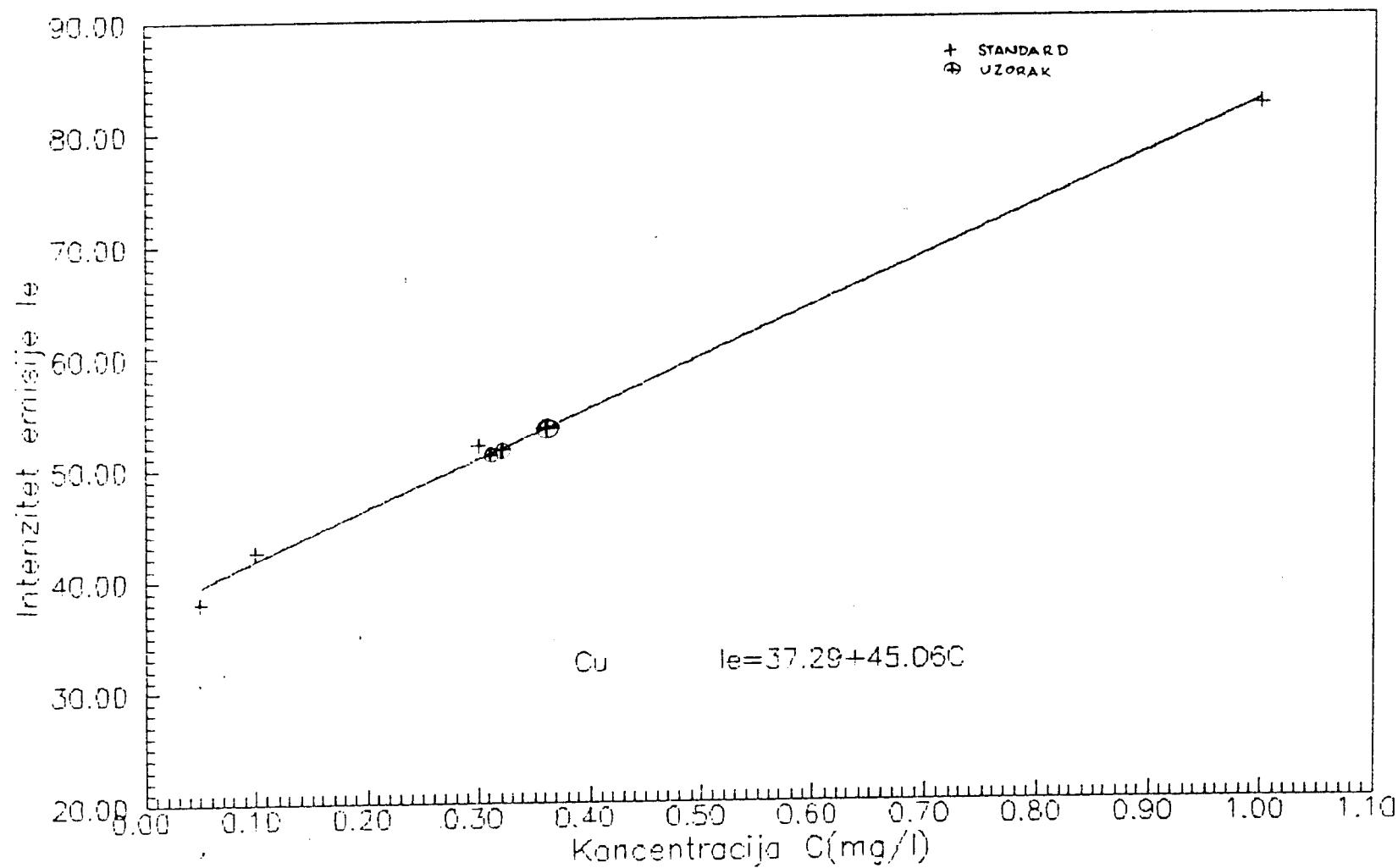
- Merenja intenziteta emisije odabranih spektralnih linija standarda metala prema uslovima datim u tabeli I i konstruisanja kalibracionih krivih za svaki ispitivani elemenat. Analitičke (kalibracione) krive su dobijene prenošenjem očitavanja registratora na ordinatu, a koncentracije standardnih rastvora metala na apscisu.

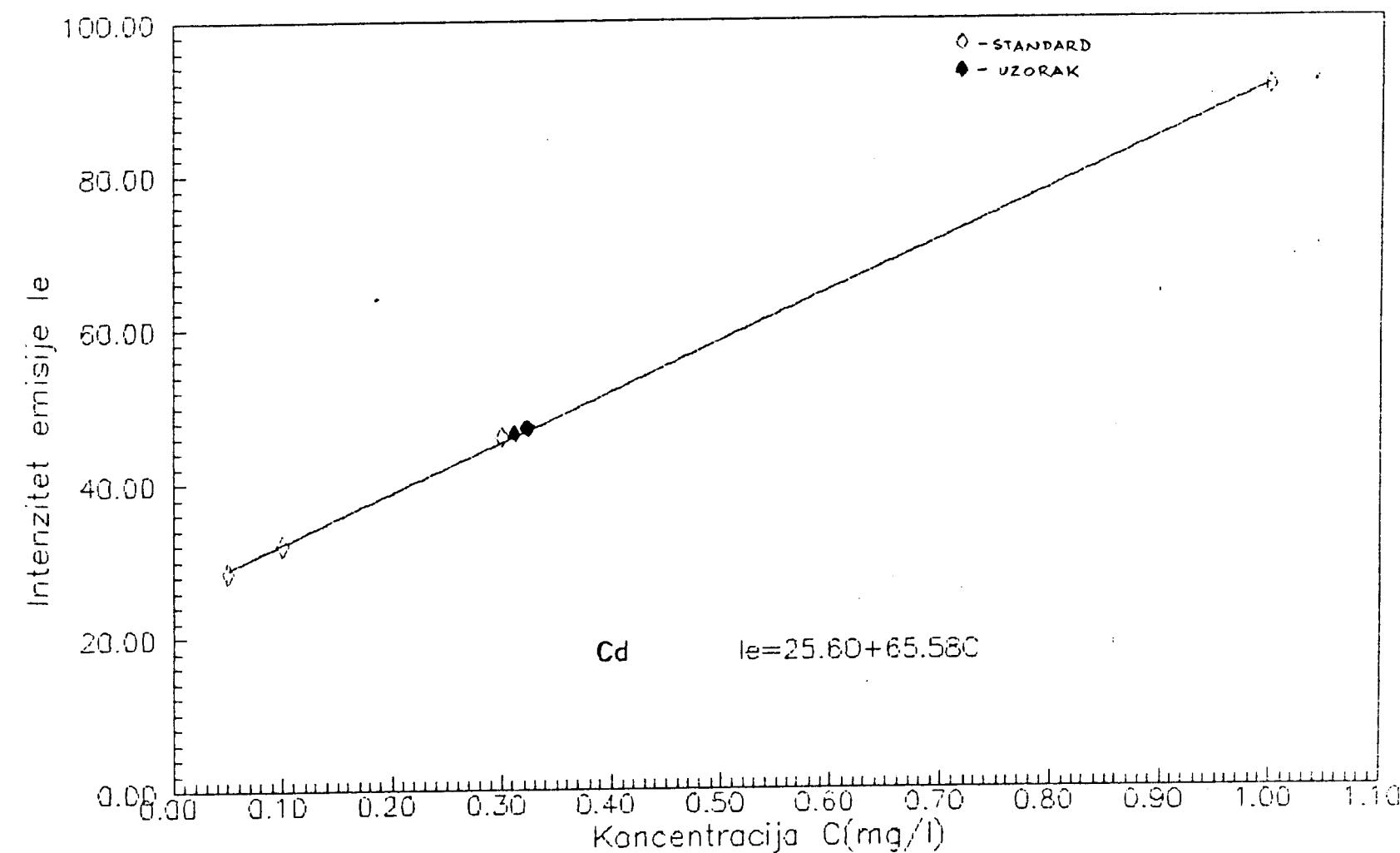
Kako je linearna zavisnost zadovoljena do koncentracije 0,3 mg/l, izvršeno je linearno fitovanje kalibracionih krivih metodom najmanjeg kvadrata. Ove krive prikazane su na slikama 5-9. Koncentracije ispitivanih metala izračunate su iz analitičkih krivih prema prethodno datim uslovima.

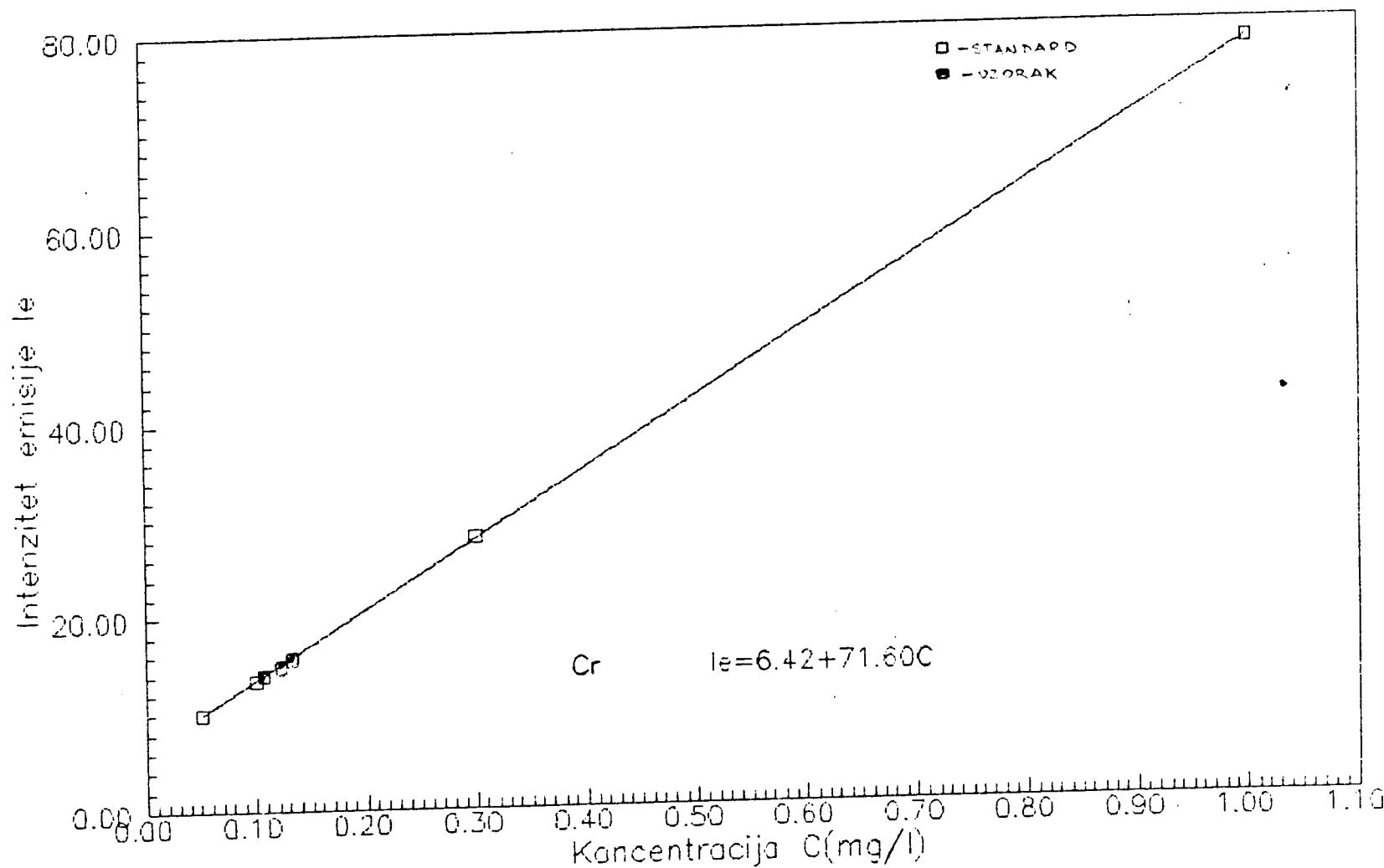
TABELA I - Eksperimentalni uslovi za spektro
hemijušku analizu ispitivanih elemenata
nata metodom atomske emisione spektro
skopije

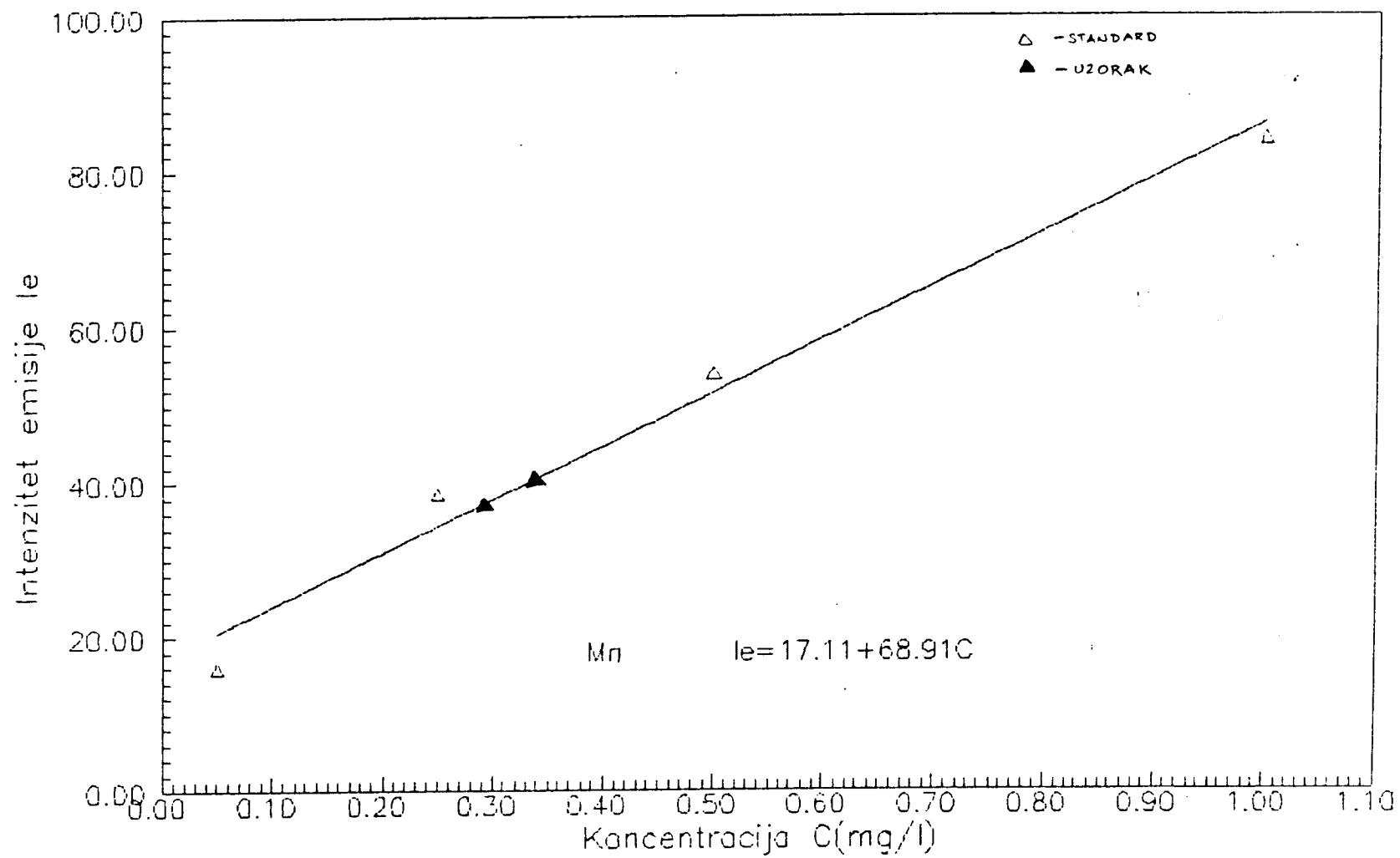
| element | osnovni en. nivo | tip prelaza korist. u radu | energija pobudjiva prelaza /eV/ | talasna dužina / nm / | disperzija | prvi ioniz. potenc. /eV / | granica detekcije /mg/l/ |
|---------|---------------------|----------------------------------|--|-----------------------------|------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Cd | 1S_0 | $^1S_0 - ^1P_1^0$ | 5,4 | 228,802 | 0,366 | 8,99 | 0,01 |
| Cr | 7S_3 | $^7S_3 - ^7P_4^0$ | 2,9 | 425,435 | 0,355 | 6,76 | 0,04 |
| Cu | $^2S_{1/2}$ | $^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}^0$ | 3,7 | 327,396 | 0,362 | 7,72 | 0,08 |
| Mn | $^6S_{5/2}$ | $^6S_{5/2} - ^6P_{7/2}^0$ | 3,1 | 403,075 | 0,357 | 7,43 | 0,01 |
| Ni | 3P_4 | $^3D_3 - ^3F_4^0$ | 3,6 | 344,476 | 0,361 | 7,63 | 0,04 |

sl. 5.

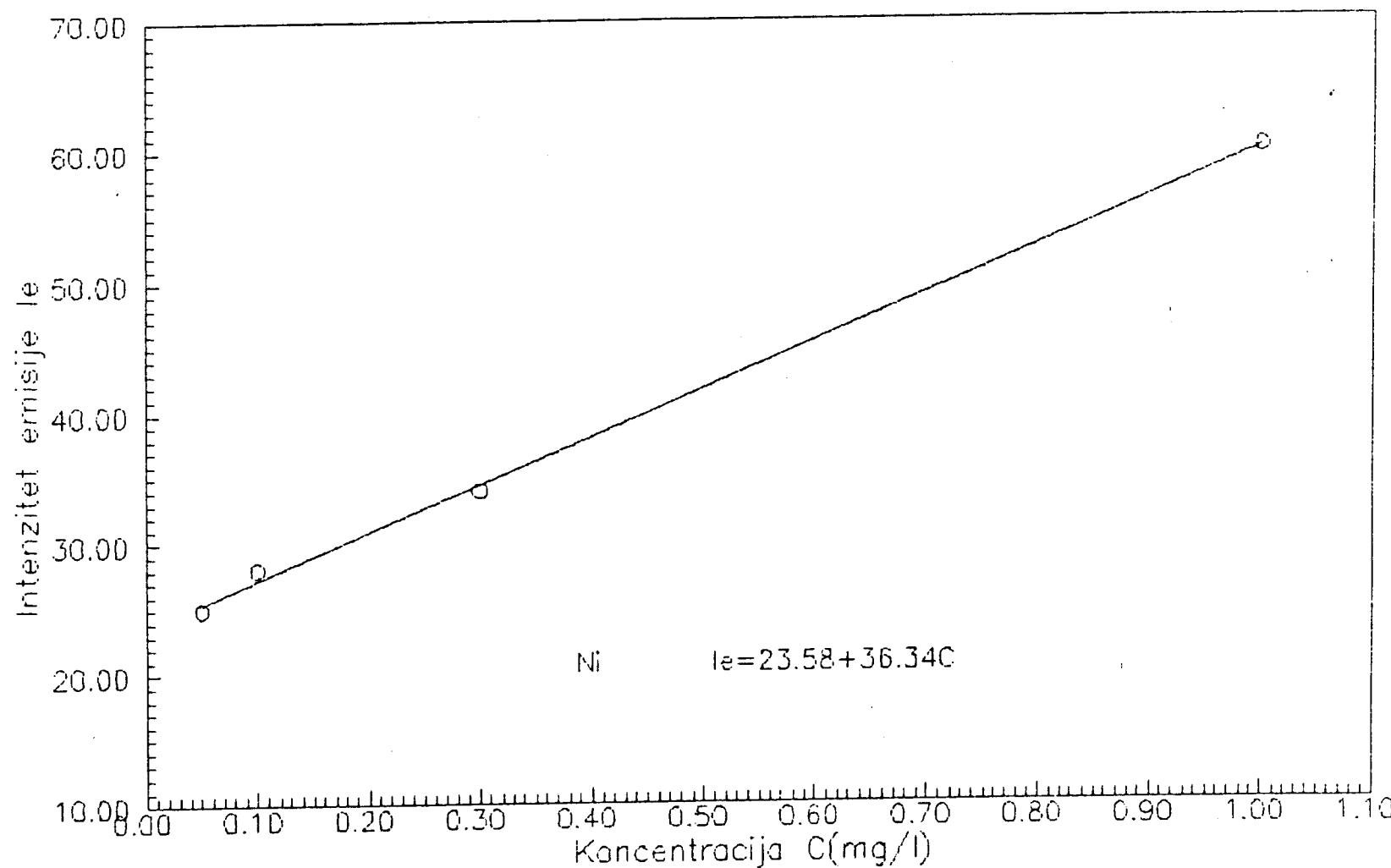








sl. 9.



Rezultati i diskusije

Cilj ispitivanja ovog rada bio je utvrđivanje tre nutnog stanja zagadenosti površinskih voda emisionom spektrohemijском metodom sa stabilizovanim plazma lukom kao eksitacionim izvorom uz spektrograf PGS - 2 kao monohromator.

Pri tome su utvrđene neznatne varijacije u koncentraciji kadmijuma, mangana, bakra i hroma dok nikl nije registrovan ni u jednom uzorku vode kao što se vidi iz tabele II.

TABELA II - sadržaj metala u ispitivanim uzorcima

| KONCENTR. METALA [$\frac{\text{mg}}{\ell}$] | UZORCI | | | | | MAKSIM. DOZV. KONCEN. * [$\frac{\text{mg}}{\ell}$] |
|---|--------|------|-------|-------|-------|---|
| | SAVA | TISA | DUNAV | BEGEJ | TAMIŠ | |
| Cr | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,04 | 0,06 | 0,05 |
| Ni | θ | θ | θ | θ | θ | 0,05 |
| Mn | θ | θ | θ | 0,08 | 0,18 | NEMA PODATAKA |
| Cd | 0,02 | θ | 0,04 | θ | θ | 0,005 |
| Cu | 0,12 | 0,02 | 0,04 | 0,12 | θ | 0,1 |

* SLUŽBENI LIST SFRJ , 1978.

U tabeli II su još i date maksimalno dozvoljene koncentracije ovih metala u rečnim vodama.

Iz dobijenih rezultata primećuje se povećana koncentracija (u odnosu na maksimalno dozvoljenu koja iznosi 0,005 mg/l) kadmijuma kod uzorka iz Save i Dunava. To se može i pretpostaviti s obzirom na veliku koncentraciju naselja i industrije uz te reke i nemogućnost rečnih voda da podnesu sve zagadjivače koji se ispuštaju u njih.

Takodje se može primetiti da je hrom prisutan samo u uzorku reke Tamiš, a bakar u Begeju i Savi sa koncentracijama na granici maksimalno dozvoljenih koncentracija za pomenute elemente.

Koncentracija mangana u ispitivanim rečnim vodama kreće se od 0,08 - 0,18 mg/l ali kako zakonom nije regulisana maksimalno dozvoljena koncentracija nismo u mogućnosti da poredjnjem ustanovimo onečišćenost rečnih voda manganom.

Ustanovljene koncentracije teških metala u svim uzorcima ukazuju na njihovo prisustvo u površinskim voda ma u granicama maksimalno dozvoljenih koncentracija sem kadmijuma.

Z A K L J U Č A K

Analizom teških metala metodom atomske emisione spektroskopije u vodama Save, Dunava, Tise, Tamiša i Begeja dobijeni su sledeći rezultati:

Od pet analiziranih teških metala samo nikl nije identifikovan ni u jednom slučaju. Veću pažnju bi trebalo posvetiti rezultatima koji prikazuju prisustvo pojedinih teških metala u rečnim vodama iz razloga što ove vode služe i za vodosnabdevanje stanovništva. Tako vrednosti pojedinih teških metala retko nadmašuju maksimalno dozvoljene koncentracije. S druge strane, teški metali su slabo rastvorljivi u vodi i niski sadržaj registrovan u analiziranim uzorcima može da bude rezultat njihovog tačenja u rečnom mulju.

Imajući u vidu toksične efekte i često kancerogeno i mutageno delovanje teških metala, njihove akumulacije u organizmu, kao i činjenice da teški metali deluju kao inhibitori mnogih fizioloških i biohemijskih procesa živih organizama, kontrola njihovog prisustva u rečnoj vodi treba da je permanentna.

L I T E R A T U R A

1. Harrison, Lord i Loofbourow, "Praktična spektroskopija", Naučna knjiga, Beograd 1962
2. Dr.Dimitrije Pešić, Dr Momir Marinković, "Spektrohemijjska laboratorijska tehnika", Naučna knjiga, Beograd 1979
3. Ljiljana Čonkić, Magistarski rad
4. D. Veselinović, M.Janković, V.Djordjević, "Zaštita i unapredjenje životne sredine", Naučna knjiga, Beograd 1980
5. Dinko Tuhtar, "Zagadjenje zraka i vode", Svijetlost, Sarajevo 1984
6. "Toxic Metals, Pollution Control and Worker Protection" Noyes Data Corp., New Jersey, U.S.A., 1976
7. M.Mirko,"Medicina rada ", Naučna knjiga, Beograd 1987
8. Terleckaja, A.V. " Himijska i tehnologija vodi" (6,497) 1988
9. Boumans, P.W.J.M., Theory of Spectrochemical Excitation, Hilger and Watts, London, 1966