

D-297

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Примљено: 30 aprila 1993			
Орг. јед.	Број	Прилог	Вредност
08	9/54		

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

TATJANA VUČIĆ

ODREĐIVANJE SADRŽAJA BERILIJUMA Be U UZORCIMA
VODE I VAZDUHA POMOĆU STABILIZOVANOG PLAZMA LUKA

/diplomski rad/

Novi Sad, 1993.

Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu dr. Jevremu Janjicu, 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	1
OPŠTI DEO	
1. Berilijum kao zagađivač životne sredine	2
2. Principi kvantitativne emisije spektrohemijske analize	4
2.1. Opšti pojmovi	4
2.2. Pobuđivanje atoma	4
2.3. Termičko pobuđivanje	6
2.4. Zavisnost intenziteta od koncentracije	8
3. Stabilizovani plazma luk sa horizontalnim lučnim stubom kao ekscitacioni izvor i ostali delovi merne aparature	10
3.1. Stabilizovani luk	10
3.2. Pneumatski raspršivač	11
3.3. Spektrograf	12
4. Spektrohemijska moć detekcije i granica detekcije	14
EKSPERIMENTALNI DEO	
1. Pregled korišćenih uređaja	16
2. Priprema rastvora	16
2.1. Priprema standardnih rastvora	16
2.2. Priprema uzoraka	16
3. Rezultati i diskusija	17
3.1. Utvrđivanje optimalnih uslova za kvantitativno određivanje berilijuma u rastvorima	17
3.2. Uticaj elemenata sa niskim jonizacionim potencijalom	19
3.3. Uticaj jačine struje na intenzitet emisije berilijuma	21
3.4. Interferentni uticaj metala na emisiju berilijuma	22
3.5. Određivanje granice detekcije i greške merenja	24
3.6. Primena metode na određivanje berilijuma u vodi i vazduhu	26
ZAKLJUČAK	27
LITERATURA	28

OPSTI DEO

U V O D

Industrijalizacija, uz sve veći razvoj moćnih tehnologija i promena opštih uslova života sve više utiču na kvalitet i ravnotežu životne sredine. Nagomilavanje toksičnih materija i nove vrste polutanata su prateće pojave mnogih tehnologija. Toksične supstance često imaju toksično mutageno, kancerogeno ili teratogeno delovanje, a njihovo prisustvo u vazduhu, vodi, zemljištu ili hrani zahtevaju sistematsku kontrolu zagađenosti kao sastavni deo ekoloških ispitivanja. U našim uslovima ovakva istraživanja imaju i praktičan značaj. Naime, identifikacija kritičnih zagađivača i fundamentalnih zakona degradacije životne sredine je prvi uslov da se preduzmu efikasne protivmere.

S obzirom na činjenicu da je sagorevanje uglja, kao prvog izvora berilijuma, pri proizvodnji električne energije danas veoma rasprostranjeno i da je berilijum jak kancerogen, mogu nastati ozbiljni ekološki problemi. Stoga su ovde prikazani osnovni principi određivanja berilijuma emisionom spektrometrijskom metodom pomoću stabilizovanog plazma luka u cilju potpunije informacije o detekciji i praćenju sadržaja berilijuma kao kontaminanta u vodi i vazduhu.

1. BERILIJUM KAO ZAGADIVAČ ŽIVOTNE SREDINE

Zbog niza jedinstvenih osobina (visoka tvrdoća, transparentnost na x-zrake, dobre osobine legura i mogućnosti da služi kao moderator u nuklearnim reaktorima) berilijum se koristi u industriji uprkos tome što je redak metal, visoke toksičnosti i cene. Znatnije količine berilijuma se oslobađaju prilikom ekstrakcije iz ruda, prerade i legiranja metala. Sagorevanjem uglja koji sadrži 1-3 ppm /1/ berilijuma, takođe se oslobađaju znatne količine ovog metala. Zbog male gustine i visoke negativne energije formiranja oksida, berilijum je ranije predstavljao odličan dodatak raketnim, avionskim i projektilskim gorivima, ali je upotreba zabranjena.

Za berilijum i njegova jedinjenja se veruje da su jako otrovna i da mogu da izazovu smrt u visokim koncentracijama. Inhaliranjem berilijum-prašine dolazi do ozbiljnog oštećenja, tzv. berilioze već pri koncentraciji od $0.015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ /1/. Bolesti berilijuma se mogu javiti i u formi dermatitisa, konjunktivitisa, akutnog pneumonitisa i hronične pulmonarne berilioze /2/.

Najveći deo toksičnosti berilijuma potiče od njegove male jonske veličine i visokog naboja u odnosu na veličinu mase, omogućavajući na taj način penetraciju u tkiva i ćelije. Mehanizam toksičnosti berilijuma je kompleksan. On inhibira različite enzime, uključujući i one koji učestvuju u sintezi DNA. Njegovo nepovoljno dejstvo ogleda se u visokom i selektivnom afinitetu za nukleinske ćelije, te on interferira "in vitro" uz diferencijaciju u razvoju embrionskih tkiva. Ne postoji detoksikacija ili homeostatski mehanizam za berilijum /3/. Berilijum je jako toksičan i pokazuje hemijsku karcinogenost /4/.

Prosečna dnevna koncentracija berilijuma u vazduhu je vrlo mala (manja je od $0.0005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ /1/), a prema U.S. standardima maksimalno dozvoljena dnevna koncentracija u vazduhu u radnim prostorima je $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ /5/. Za razliku od žive i nekih drugih metala berilijum ne migrira na velike udaljenosti, pa se povećane koncentracije ovog metala nalaze samo neposredno oko izvora. Kako se berilijum oslobađa u obliku čvrstih čestičnih materija njegova emisija se može kontrolisati ciklonima, mokrim separatorima i filterima.

U vodu berilijum dospeva iz industrijskih otpada. Pronađeno je da berilijum postoji u vodi za piće u SAD u opsegu od 0.01-0.7 $\mu\text{g/l}$ /2/. Ruski standardi dozvoljavaju u površinskoj vodi maksimalnu količinu berilijuma od 2 $\mu\text{g/l}$ /5/.

Do sada su razvijene spektrofotometrijske /6-9/, fluorimetrijske /10/, spektrografske /11, 12/ i druge metode za određivanje berilijuma u uzorcima iz životne sredine. Naprimera, USEPA* obuhvata primenu metoda ICP /13/, AAS u plamenu i peći /14, 15/. Kod određivanja berilijuma u rastvoru najzastupljenija je metoda AAS uz ekstrakciju iz kompleksa sa acetilacetonatom /16, 17/, kao i metode IR spektrometrije /18/. Takođe je za određivanje berilijuma u vazduhu i rudama primenjena i LIBS** metoda /19-21/, kao i metoda neplamene atomske apsorpcije sa grafitnim kivetama obavijenim cirkonijumom za određivanje berilijuma u zemljištu /22/ i mnoge druge.

U ovom radu je za određivanje mikrosadržaja berilijuma primenjena metoda atomske emisije spektroskopije sa stabilizovanim plazma lukom /23/ kao ekscitacionim izvorom.

USEPA* - United States Environmental Protection Agency's
LIBS** - Laser-induced Breakdown Spectrometry

2. PRINCIPI KVANTITATIVNE EMISIONE SPEKTROHEMIJSKE ANALIZE

2.1. Opsti pojmovi

Pri vrlo niskim koncentracijama nekog elementa u datom uzorku kolicina svetlosti koju emituje taj element uvek je upravo srazmerna broju njegovih atoma, ako se svi ostali uslovi pod kojima on emituje održavaju konstantnim. Ova linearna zavisnost predstavlja podesnu osnovu za kvantitativnu emisionu spektrohemijsku analizu /24/.

Ova metoda koristi fizičko svojstvo supstance da emituje zračenje ako se pobudi.

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. ekscitacija atoma metala i molekula obrazovanih jedinjenja usled sudara sa brzim česticama - molekulima i radikalima;
7. zračenje kvanta svetlosti pri prelazu atoma ili molekula na nizi energetski nivo ili u normalno stanje /25/.

2.2. Pobudivanje atoma

U normalnom stanju atom se nalazi na osnovnom energetskom nivou i ima minimalnu energiju. Da bi emitovao zračenje mo-

ra biti preveden iz osnovnog stanja u jedno od stanja sa višom energijom, tj. mora biti pobuđen. Pobuđivanje atoma dešava se samo kada mu se dovede energija spolja, a ova neophodna energija za pobuđivanje naziva se potencijal pobuđivanja. Energija neophodna da od atoma otkine njegov spoljni elektron naziva se potencijal jonizacije.

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 pobuđuje. 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 pobuđivanja. Sudari ove vrste nazivaju se neelastičnim.

Kinetička energija čestica koje pobuđuju atom mora zadovoljiti relaciju:

$$E_{kin} \geq E_n - E_0 \quad (2.2.1)$$

E_0 - energija osnovnog stanja atoma

E_n - energija nekog od pobuđenih 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 oslobađa kvant svetlosne energije:

$$h \cdot \nu_{mn} = E_m - E_n \quad (2.2.2)$$

E_m - energija atoma u ekscitovanom stanju

E_n - energija atoma u konačnom stanju

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

ν_{mn} - frekvenca zračenja

Svakom ovakvom prelazu (sa energetskog nivoa koji odgovara ekscitovanom stanju na niži nivo) odgovara jedna spektralna linija /25/. Za svaku vrstu atoma postoje karakteristični linijski spektri. Upravo ovi spektri se koriste u kvalitativnoj spektrohemijskoj analizi za identifikaciju prisutnih atoma u analiziranim uzorcima. Intenzitet ovih linija, pri niskim koncentracijama analiziranog elementa, upravo je proporcionalan broju atoma koji emituju zračenje i osnova je za određivanje koncentracije elemenata u kvantitativnoj spektrohemijskoj analizi.

Postoje tri vrste emisionih spektara:

1. *Linijski spektri* nastaju pri zračenju atoma ili atomskih jona, koji se nalaze na takvim rastojanjima od svojih suseda da između sudara mogu da zrače kao pojedinci. Gasovi u atomskom stanju pri nižim pritiscima, odnosno slobodni atomi i joni daju ovakve spektre.

2. *Trakasti spektri* nastaju pri zračenju jonizovanih ili nejonizovanih molekula, sastavljenih od dva ili više atoma, ako su ovi molekuli dovoljno udaljeni jedni od drugih tako da su potpuno udaljeni od svojih suseda. Trakaste spektre emituju višeatomni molekuli usijanih gasova i pare, čija temperatura nije dovoljno visoka da bi svi molekuli disocirali u atome i jone.

3. *Kontinualni spektri* nastaju zračenjem usijanih čvrstih tela ili zračenjem usijanih tečnosti, odnosno zračenjem gasova i čvrstih tela pod visokim pritiskom i na visokoj temperaturi /24/.

Kod izvora za pobuđivanje spektara u spektrohemijskoj analizi razlikuju se tri tipa pobuđivanja:

- a) termičko;
- b) električno;
- c) fotonsko.

2.3. Termičko pobuđivanje

Izvori u kojima se javlja termičko pobuđivanje su plamen, luk i varnica.

Kada se gas zagreje do dovoljno visoke temperature može se izvršiti pobuđivanje predajom kinetičke energije. Što je temperatura gasa viša, čestice se brže kreću (imaju veću kinetičku

energiju) pa su i neelastični sudari čestici.

Srednja ukupna energija čestica (\bar{E}) u gasu određena je njegovom temperaturom:

$$\bar{E} = \frac{i}{2} \cdot k \cdot T \quad (2.3.1)$$

T - apsolutna temperatura gasa

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

i - broj stepeni slobode

Gornja formula važi samo u slučaju termodinamičke ravnoteže. Do termodinamičke ravnoteže dolazi usled preraspodele energije između čestica putem međusobnih sudara.

Pri uslovima termodinamičke ravnoteže nastaje takođe ravnoteža između procesa pobuđivanja čestica i njihovog prelaska u normalno stanje. Ukoliko je veći potencijal pobuđivanja, utoliko se manji broj čestica nalazi u pobuđenom stanju pri datoj temperaturi T, zajedničkoj za sve čestice. Broj pobuđenih atoma u ovim uslovima dat je jednačinom Bolcmana /26/:

$$N_m = N_o \cdot \frac{\xi_m}{\xi_o} \cdot \exp(-E_m/kT) \quad (2.3.2)$$

N_m, N_o - koncentracije atoma u pobuđenom i normalnom stanju

ξ_m, ξ_o - statističke težine pobuđenog i normalnog stanja

E_m - energija datog nivoa

T - ravnotežna temperatura plazme izvora

k - Bolcmanova konstanta

Dakle, kada se uspostavi termodinamička ravnoteža, broj atoma na različitim energetske 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.

2.4. Zavisnost intenziteta od koncentracije

Kvantitativna emisiona spektrohemijska analiza zasniva se na tome da intenzitet analitičkih linija po pravilu linearno raste sa povećanjem sadržaja ispitivanog elementa u probi.

Intenzitet zračenja pri prelazu između dva energetska stanja dat je relacijom /26/:

$$I_{mn} = N_m \cdot A_{mn} \cdot h \cdot \nu_{mn} \quad (2.4.1)$$

N_m - broj atoma u jedinici zapremine koji zrače

A_{mn} - verovatnoća spontanog zračenja

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

Pri termičkom mehanizmu pobuđivanja, N_m (koncentracija atoma u pobuđenom stanju) je određeno Bolcmanovom formulom (2.3.2) pa izraz (2.4.1) ima oblik:

$$I_{mn} = N_0 \cdot \frac{g_m}{g_n} \cdot A_{mn} \cdot h \cdot \nu_{mn} \cdot \exp(-E_m/kT) \quad (2.4.2)$$

Iz ove jednačine se vidi 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 određene vrednosti kada počinje da opada zbog jonizacije atoma, čija je posledica smanjenje koncentracije atoma metala, pa prema tome i intenzitet zračenja opada. Iz jednačine (2.4.2) se vidi da intenzitet spektralnih linija raste proporcionalno koncentraciji nepobuđenih atoma N_0 (ovo važi samo za male koncentracije).

Između koncentracije c elementa u probi koja se određuje i broja atoma analiziranog elementa u plazmi N_0 , postoji direktna zavisnost:

$$N_0 = \alpha \cdot c \quad (2.4.3)$$

α - koeficijent koji zavisi od procesa u izvoru, sastava probe i uslova eksperimenta /26/.

Za intenzitet linije se sada dobija izraz:

$$I_{mn} = \alpha \cdot c \cdot \frac{g_m}{g_n} \cdot A_{mn} \cdot h \cdot \nu_{mn} \cdot \exp(-E_m/kT) \quad (2.4.4)$$

koji se može predstaviti u ovom obliku:

$$I_{mn} = a \cdot c \quad (2.4.5)$$

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 /26/. Logaritmovanjem jednačine (2.4.5) dobija se:

$$\log I = \log a + \log c \quad (2.4.6)$$

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 spektrohemijska analiza:

$$I = a \cdot c^b \quad (2.4.7)$$

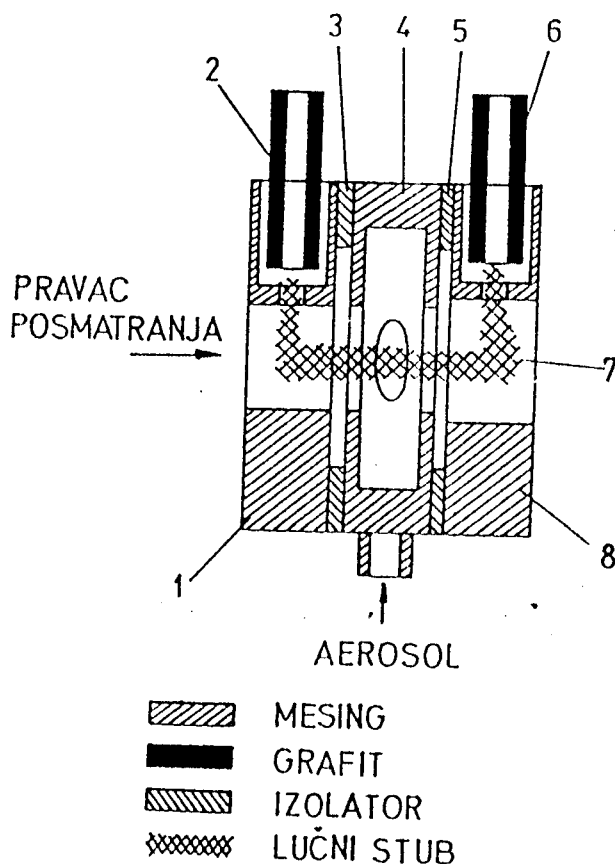
b - koeficijent koji karakteriše samoapsorpciju. Pri malim koncentracijama ovaj koeficijent je blizak jedinici, a pri većim se smanjuje i približava nuli. Za relativno male intervale koncentracije samoapsorpcija ostaje konstantna.

Za kvantitativnu spektrohemijsku analizu biraju se luke koje su dovoljno osetljive za rad u zadanom intervalu koncentracija.

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

3.1. Stabilizovani luk

Stabilizovani lukovi spadaju u relativno nove ekscitacione izvore u spektrohemijskoj analizi. Njihova uspešna analitička primena zasniva se na posebnim ekscitacionim svojstvima stabilnog praznjenja u atmosferi argona puferovanog alkalnim metalima. Izvori ovog tipa kombinuju u sebi pored mogućnosti direktnog uvođenja rastvora u praznjenje i stabilnost plamena i dobre osobine luka [27].

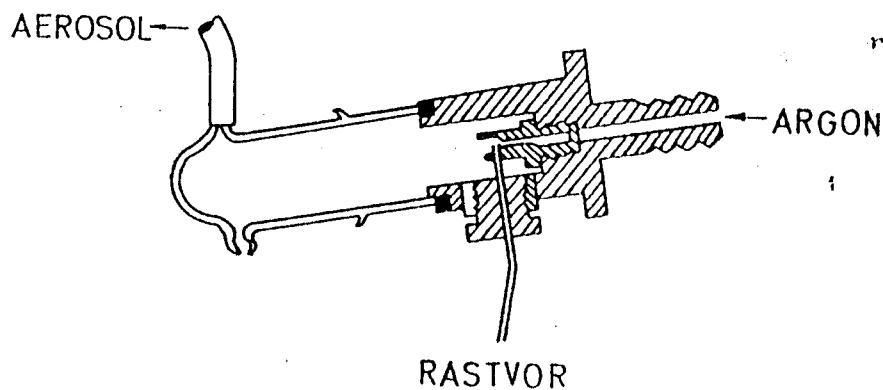


Slika 1. Stabilizovani luk: 1, 4, 8 - stabilizujući segmenti;
2, 6 - elektrode; 3, 5 - izolatori;
7 - lučni stub.

Osnovni delovi ovog električnog luka su prikazani na slici 1. Uredaj se sastoji od mesinganih segmenata električno izolovanih i hlađenih vodom. Luk se formira u horizontalnoj ravni između 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 tefloni (3, 5) izolovan od ostalih delova i ne hladi se vodom. Za vreme rada luka ovaj segment se nalazi na povišenoj temperaturi i zbog toga ne dolazi do kondenzovanja kapljica aerosola u njegovoj unutrašnjosti. Slaba struja argona se uvodi u sekcije izvora neposredno oko elektroda da bi se sprečilo njihovo trošenje. U toku rada luka se uspostavlja stacionarna prostorna raspodela elemenata iz rastvora /27/.

3.2. Pneumatski raspršivač

U ovom radu je korišćen pneumatski raspršivač sa raspršivačkom komorom prikazan na slici 2 /28/. 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 spektrohemijskoj analizi jer obezbeđuje dosta dobru reproducibilnost rezultata, pojednostavljuje i dozvoljava automatizaciju osnovnih operacija analiza.

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 zapremine, kako bi se vreme boravka čestice u plazmi produžilo. Na vreme boravka utiču transportni procesi, procesi isparavanja probe i karakteristike izvora ekscitacije.

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

3.3. Spektrograf

Spektralni aparati obezbeđuju razlaganje po talasnim dužinama zračenja koje emituje izvor i koje pada na razrez.

Svaki spektralni aparat ima tri osnovna dela:

a) kolimatorski deo sa uskim razrezom postavljenim u žižu objektiva kolimatora;

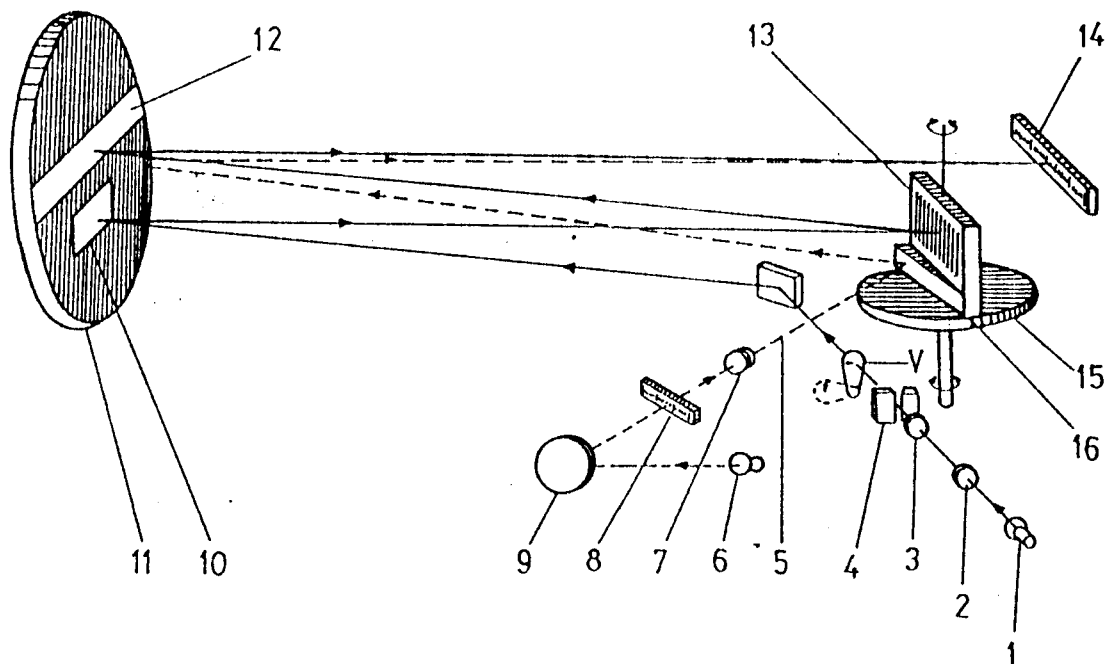
b) disperzioni element (prizma ili rešetka) koji razlaže svetlosni snop u niz zrakova različite talasne dužine;

c) kamerno sočivo koje u svojoj žižnoj ravni skuplja monohromatske zrake, dajući monohromatske slike ulaznog razreza. Ove slike čine spektar /27/.

U ovom radu je korišćen spektrograf PGS-2. Kao disperzioni element kod ovog spektralnog uređaja koristi se ravna refleksiona rešetka. Na slici 3. je predstavljen sematski dijagram putanje zraka. Zraci prolaze kroz razrez (4) preko ogledala za promenu pravca (5) ka donjem delu (10) velikog konkavnog ogleda-

la (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 postize različita disperzija i moc razlaganja, odnosno različita fizička efikasnost spektra.



Slika 3. Optička sema spektrografa 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 poredanih ureza. Što je njihov broj veći, teorijski je veća i moc razlaganja rešetke, a ukoliko su urezi bliži jedan drugom utoliko je veća i disperzija rešetke.

4. SPEKTROHEMIJSKA MOĆ DETEKCIJE I GRANICA DETEKCIJE

Dokazivanje i kvantitativno određivanje elemenata metodama emisione spektrohemijske analize sastoji se u merenju intenziteta analitičke spektralne linije nad kontinualnim fonom spektra. Ako se pođe 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 predvidi 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.

Iz određenog broja analiza slepih proba nalazi se vrednost x_{sl} , a obradom \bar{x}_{sl} i standardna devijacija σ_{sl} .

U ovom radu je korišćen Kaiserov kriterijum /29/ 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}_{sl} (na talasnoj dužini ispitivanog elementa) bude k puta veća od standardne devijacije pozadinskog intenziteta:

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

x - intenzitet ispitivane linije

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

Za spektrohemijsku moć detekcije, sem intenziteta linije bitan je i odnos intenziteta linije prema fluktuacijama pozadinskog intenziteta.

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

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

Analitički rezultati blizu granice detekcije usled rasejavanja nisu sigurni. Ako se dobije vrednost $x > \underline{x}$ i koncentracija $c > \underline{c}$, može da se kaže da je analizirana supstanca sigurno detektovana.

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

1. PREGLED KORISĆENIH UREDAJA

U ovom radu korišćena je sledeća aparatura:

- lučni generator jednosmerne struje (napon u kolu je 240 V);
- električni stabilizovani luk sa horizontalnim lučnim stubom 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 1200 n/mm) i širinom izlaznog razreza 0.03 mm ;
- fotomultiplikator, tip 1P28, proizvodnja RCA (spektralna osetljivost 210-670 nm, tamna struja 10^{-13} A , ukupni napon 1250 V, koeficijent pojačanja 10^7);
- potenciometarski registrator B101, osetljivost pri punom odklonu 10^{-9} A (vremenska konstanta 1s).

2. PRIPREMA RASTVORA

2.1. Priprema standardnih rastvora

Serijski standardni rastvori pripremanje je razblaživanjem osnovnih standarda metala koncentracije 1000 mg/l proizvodnje BDH, Engleska. Potrebne koncentracije rastvora su dobijene mešanjem sa 2.5 % rastvorom KCl u odnosu 1:1. Za ispitivanje referentnih uticaja aluminijuma i molibdena, standardnim rastvorima berilijuma koncentracija 1, 5 i 10 mg/l su dodavani rastvori interferentnih metala, tako da u zapremini od 25 ml daju koncentraciju tih metala od 10, 50, 100, 250 i 500 mg/l .

2.2. Priprema uzoraka

Uzorci vode. Prirodne vode se često analiziraju bez prethodnog tretiranja. U ovom slučaju se uzorci vode zakisele sa azotnom kiselinom da bi se omogućilo da elementi iz vode budu prisutni u samo jednom oksidacionom stanju i zbog povećanja stabilnosti, pri čemu se pH-vrednost uzoraka podešava na oko 2. Uzorci vode su izabrani nasumično i predstavljaju presek prirodne

površinske vode reke Dunav na teritoriji Vojvodine. Uzorcima voda je dodavan KCl (2.5 %) u odnosu 1:1, te je faktor razblaženja uzorka $F_R = 2$.

Uzorci vazduha. Za uzorkovanje vazduha je korišćen filter-papir FILTRAK 338 površinske gustine 8.7 mg/cm^2 /29/. Provlačenje vazduha je vršeno preko kružnog filter-papira prečnika 5.5 cm, od kojeg je kasnije isecan uzorak prečnika 4 cm. Zapremina provučenog vazduha je merena gasnim meračem protoka firme ROMBACH sa maksimalno merljivim protokom od $10 \text{ m}^3/\text{h}$. Iskorišćenje papira je oko 97 %. Filter-papir prečnika 4 cm je razoren u minimalnoj količini smeše azotne, sumporne i perhlorne kiseline i razblažen demineralizovanom vodom do određene zapremine. Uzorci su nasumice uzimani iz radne sredine autoservisne radionice AUTOVOJVODINE u Novom Sadu. Uzorcima je pre određivanja berilijuma dodavan KCl (2.5 %) u odnosu 1:1.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Utvrđivanje optimalnih uslova za kvantitativno određivanje berilijuma u rastvorima

Za određivanje mikrosadržaja berilijuma korišćena je metoda atomske emisije spektroskopije, zasnovana na sposobnosti elektrona i mogućnosti atoma da pređu u viši energetski nivo pod povoljnim ekscitacionim uslovima. Promena energije uslovljena ovim prelazom i zavisnost talasne dužine od emitovanog zračenja su karakteristični za dati element. Kao ekscitacioni izvor korišćen je stabilizovani plazma luk /23/. Ekscitacija uzorka uslovljava njegovu konverziju iz tečnog u parno stanje. Originalna molekulska struktura se razara, formiraju se novi molekuli i frakcije sastojaka se jonizuju. Difuzija i migracija pod uticajem električnog polja uslovljava isparavanje i kretanje kroz gas u zoni pražnjenja, tj. kompoziti pare uzorka i atmosfere u kojoj se odigrava pražnjenje se šire zbog konvekcije i protiču nagore. U plazmi na visokim temperaturama (4000-7000 K) nastaje izvestan broj sudara koji omogućava ekscitaciju i deekscitaciju atoma, jona i molekula. Male frakcije ,ekscitovanih čestica odaju ener-

giju ekscitacije spontanom emisijom. Neki od nastalih kvanata se zaustavljaju i apsorbuju na svom putu kroz okolinu, nakon čega se energija ekscitacije konvertuje preko sudara ponovo u kinetičku energiju. Deo zračenja koji konačno izlazi iz izvora, ulazi kroz otvor optičkog sistema (spektrograf PGS-2) i proizvodi informativne signale čiji se intenzitet zapisuje na detektoru.

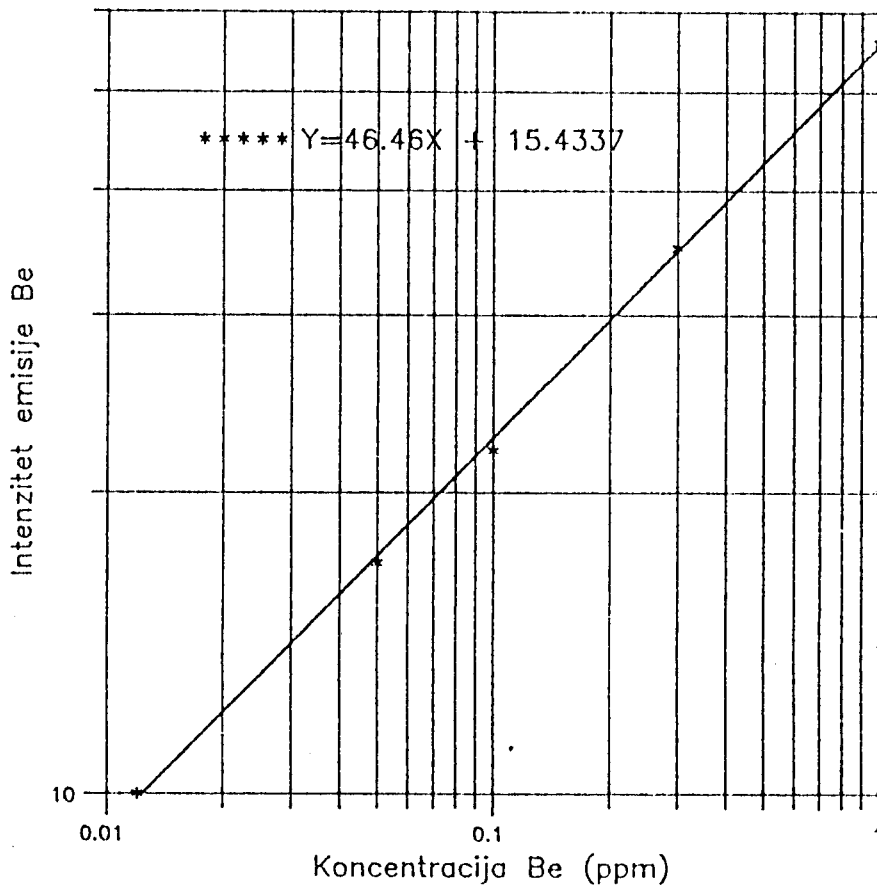
Analizom koncentracione osetljivosti za intenzivne spektralne linije neutralnog atoma berilijuma na 234.86 nm, 313.04 nm i na 313.11 nm pokazalo se da je odnos priraštaja relativnog intenziteta emisije i koncentracije najveći kod linije na 313.04 nm, koja je i korišćena kao analitička linija u toku svih merenja.

Linearna relacija između intenziteta emisije i koncentracije berilijuma dobija se ustanovljenim optimalnim parametrima datim u Tabeli 1.

Tabela 1. Optimalni uslovi određivanja berilijuma

Osnovno stanje atoma Be	$2s^2 \quad 1S_0$
Prvi jonizacioni potencijal	9.32 eV
Energija pobuđivanja prelaza	2.24 eV
Analitička linija	313.04 nm
Disperzija	0.363 nm/mm
Širina razreza	0.002 mm
Jačina struje	7.5 A
Napon na fotomultiplikatoru	0.8 kV
Protok argona	50 cm ³ /s

Primenom metode direktne kalibracije i grafičkim predstavljanjem zavisnosti relativnog intenziteta emisije od koncentracije analita ustanovljena je linearnost u koncentracionom opsegu od 0.05 do 1.0 mg/l berilijuma. Kalibraciona kriva je prikazana na slici 1.



Slika 1. Kalibraciona kriva određivanja berilijuma

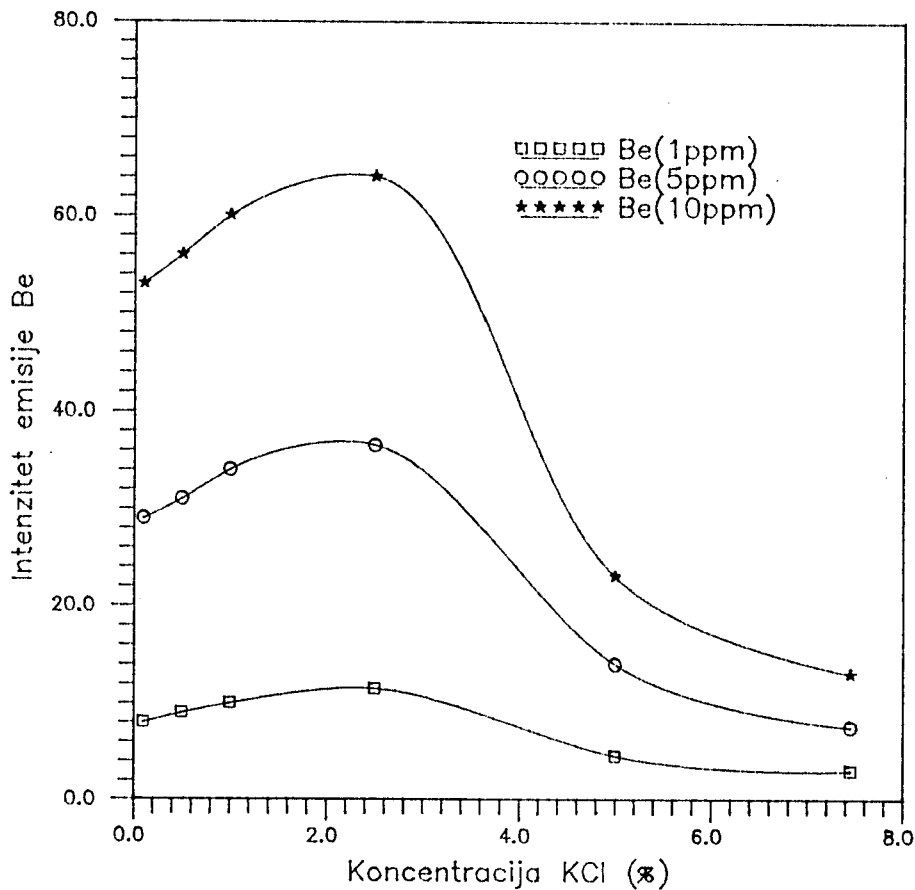
3.2. Uticaj elementa sa niskim jonizacionim potencijalom

Uvođenje elementa sa niskim jonizacionim potencijalom u lučni stub pokazuje znatan efekat, kako na izgled luka tako i na spektralnu emisiju. Efekat je izraženiji ukoliko je niži jonizacioni potencijal elementa koji se uvodi. Za praktične svrhe kao najpogodniji se pokazao kalijum u obliku KCl /30/.

Uvođenje lako jonizujućih atoma u plazmu povećava koncentraciju slobodnih elektrona dok, nasuprot tome, temperatura plazme ostaje nepromenjena. Efekat suzbijanja jonizacije objašnjava uzajamno pojačavačko dejstvo metala. Ovaj efekat je utoliko veći ukoliko je niži jonizacioni potencijal dotičnog elementa i ukoliko je viša temperatura plazme.

Prve količine dodatog KCl izazivaju naglo povećanje in-

tenzитета emisije berilijuma, a daljim dodavanjem naknadnih količina uticaj je sve manji i postepeno iščezava, kao što se vidi na slici 2. Tako je ustanovljeno da se maksimalni intenzitet emisije berilijuma postiže pri koncentraciji KCl od 2.5 %. Uzrok ovome je verovatno u samom karakteru uzajamnog dejstva elemenata u plazmi. Pri vezivanju atoma u molekule stabilne u plazmi, mora se računati sa izvesnom isparljivošću jedinjenja koje se obrazuje, usled čega se čak ni pri uvođenju velikih količina drugog elementa svi atomi metala ne vezuju potpuno u molekule.

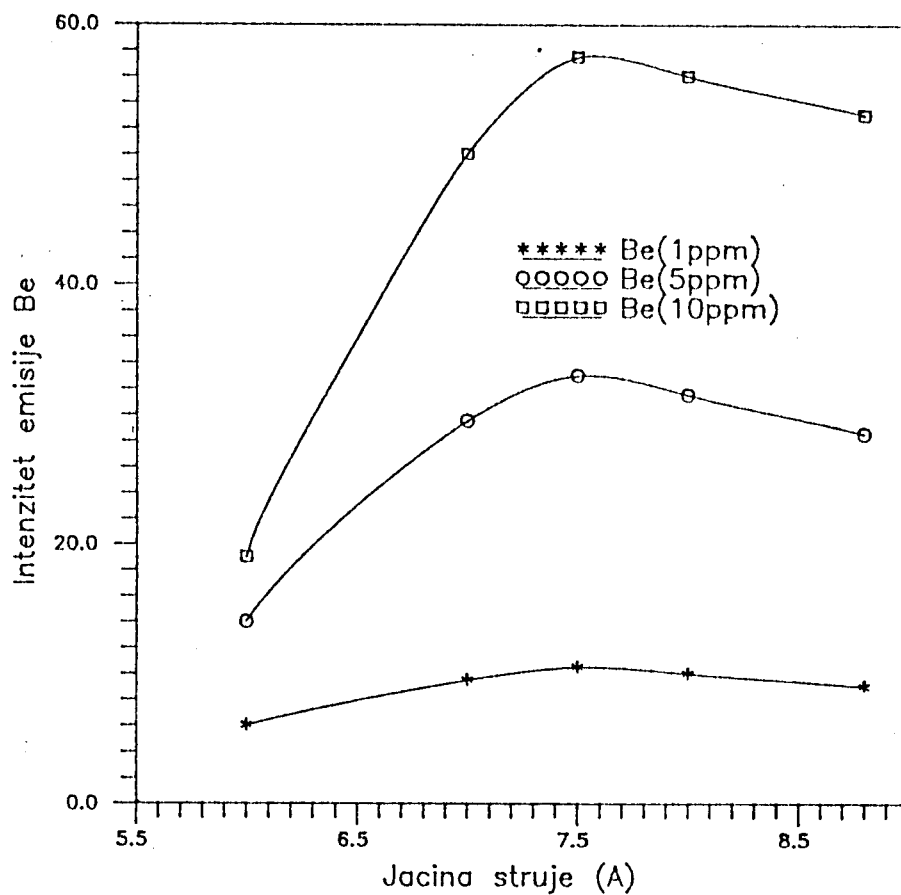


Slika 2. Zavisnost intenziteta emisije berilijuma od koncentracije ujednačavača

Uticaj KCl ne može se svesti samo na suzbijanje jonizacije, jer njegovo prisustvo u lučnom stubu skoro podjednako povećava intenzitete i atomskih i jonskih linija. Iz ovoga sledi da prisustvo elementa sa niskim jonizacionim potencijalom, kao ujednačavača, menja ili efikasnost ulazanja elemenata u lučni stub ili vreme zadržavanja u zoni ekscitacije, a moguće je da utiče na oba procesa.

3.3. Uticaj jacine struje na intenzitet emisije berilijuma

Eksperimentalno je pokazano da na osnovu povećanja struje dolazi do promene provodljivosti luka, dok se ne dostigne



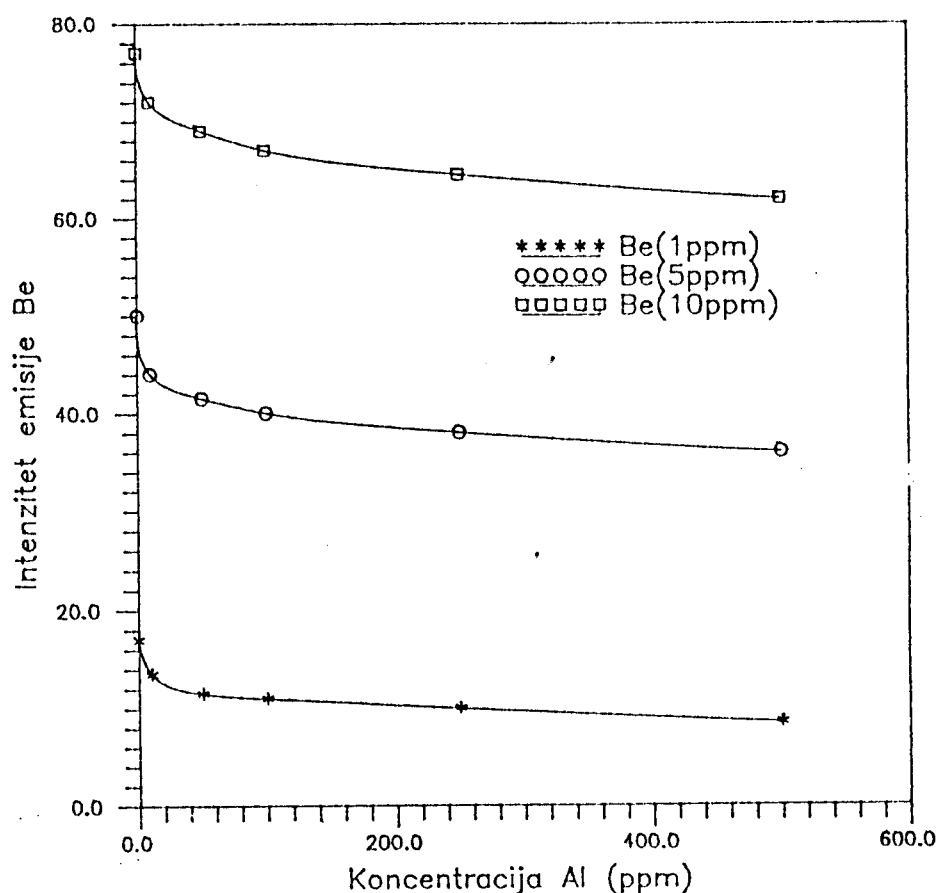
Slika 3. Zavisnost intenziteta emisije Be od jacine struje

linearna zavisnost provodljivosti od struje /31/. Ovaj fenomen se može objasniti inicijalnim povećanjem temperature plazme u zavisnosti od porasta struje, a to ujedno dovodi do porasta emisije. Maksimum emisije postiže se pri struji od 7.5 A (slika 3.) pri čemu se postiže temperatura u luku od 5000-6000 K. Razlog za to je što je gustina naelektrisanja čestica u plazmi vrlo niska, a otpornost u luku veoma velika. Na osnovu porasta temperature luka, raste stepen jonizacije i gustina propuštenih čestica koje povećavaju provodnost u plazmi. Porast temperature plazme neizbežno uslovljava porast gubitaka energije, koji se prenose preko zagrevanja, zračenjem ili termičkom konduktivnošću itd. Dalji porast struje uslovljava manji stepen porasta u konduktivnosti plazme i na kraju se uspostavlja ravnoteža koja ograničava toplotne gubitke, a intenzitet emisije postepeno opada (slika 3.).

3.4. Interferentni uticaj metala na emisiju berilijuma

U visokotemperaturnoj plazmi jonizacija ima veliki značaj. S druge strane, mogućnosti plazme da disocira i redukuje refraktorne okside može usloviti kompletnu promenu interferentnih efekata (prisustvo Al smanjuje, a Mo povećava emisiju berilijuma). U ovim slučajevima predložen je merodavni mehanizam /32/ preko kojeg atomi aluminijuma preferencijalno otklanjaju atomski kiseonik iz plazme, omogućavajući višu koncentraciju ispitivanog elementa u njegovom atomskom obliku. Ovi procesi su favorizovani velikim povećanjem interferenta.

Za berilijum je u ovom radu pokazano da aluminijum uzrokuje negativne interference zbog obrazovanja teško isparljivih jedinjenja od oksida metala. Sa povećanjem koncentracije aluminijuma intenzitet zračenja berilijuma se smanjuje najpre naglo, a zatim postepeno (slika 4.). Kod koncentracije berilijuma od 1 ppm smanjenje iznosi oko 42 %, dok je kod većih koncentracija berilijuma ovo smanjenje nešto manje. Mehanizam ovog gašenja emisije treba pripisati obrazovanju teško isparljivih jedinjenja i jedinjenja koja slabo disosuju, što otežava prelaz metala u gasno stanje. Sem toga, dobro je poznato da berilijum i alumini-

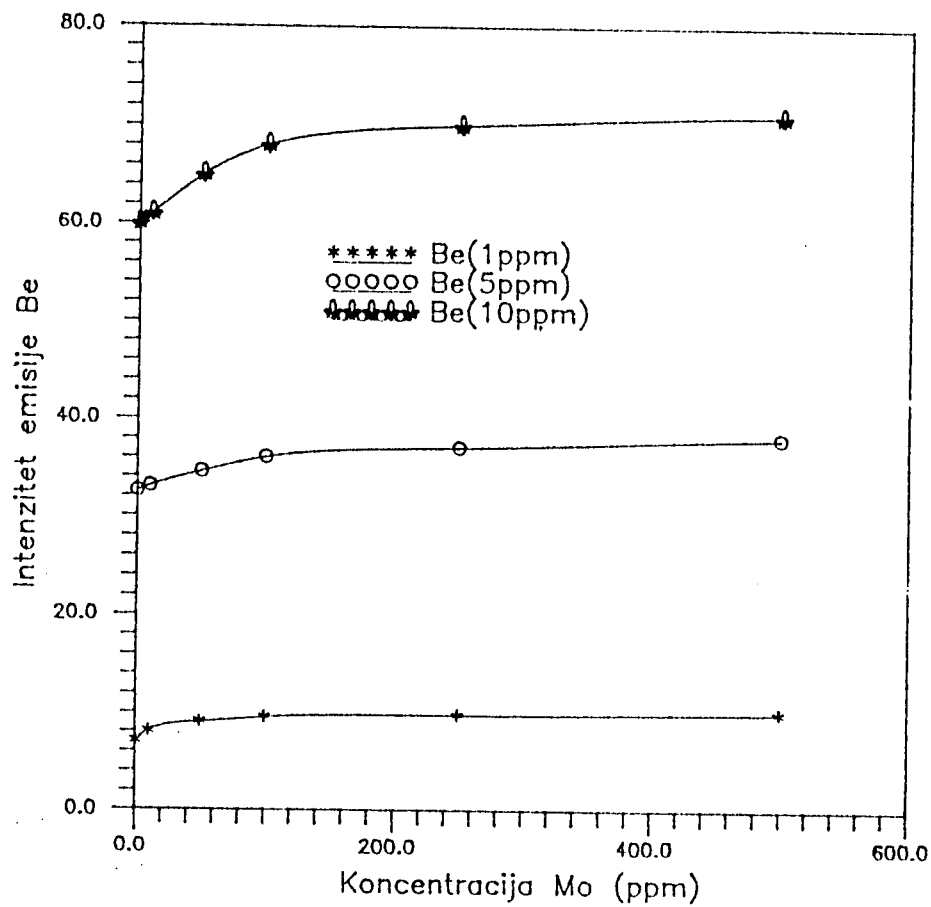


Slika 4. Interferentni uticaj aluminijuma na emisiju berilijuma

jum predstavljaju verovatno najbolji primer "dijagonalne veze" u Periodnom sistemu elemenata, te otud mnoge hemijske sličnosti među njima. Važno je još naglasiti da je glavni izvor berilijuma mineral beril, čiji sastav $(3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2)$ ukazuje na napred rečeno.

Refraktorni elementi, za koje se može očekivati da pro-uzrokuju značajne redukcije u koncentraciji atomskog kiseonika, različito pojačavaju emisiju berilijuma. U našem slučaju molibden pojačava emisiju berilijuma maksimalno 17 % (slika 5.). Naime, linija molibdena na 313.26 nm je vrlo bliska sa linijom berilijuma na 313.04 nm, te dolazi do spektralnog preklapanja.

Zbog nemogućnosti razjašnjenja ove teorije, za sve posmatrane efekte neophodno je zaključiti da je većina metalnih inter-ferenci individualna.



Slika 5. Interferentni uticaj molibdena na emisiju berilijuma

3.5. Određivanje granice detekcije i greške merenja

Granica detekcije je utvrđena po navedenom kriterijumu 3σ . Za granicu detekcije je uzeta ona koncentracija atoma koja daje skretanje instrumenta jednako trostrukoj standardnoj devijaciji.

Tabela 2. Intenziteti zračenja slepe probe

x	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
14.8	-0.6	0.36
15.3	-0.1	0.01
15	-0.4	0.16
15.2	-0.2	0.04
15.8	0.4	0.16
15.8	0.4	0.16
16	0.6	0.36
15.2	-0.2	0.04
15	-0.4	0.16
16	0.6	0.36
$\bar{x} = 15.41$		$\sum (x - \bar{x})^2 = 1.81$

Na osnovu merenja intenziteta zračenja rastvora kalijum-hlorida i vode u odnosu 1:1 (slepa proba) izračunata je standardna devijacija:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \sigma = 0.448$$

Zatim je određena vrednost granice detekcije:

$$GD = 3\sigma \cdot \frac{c}{I}$$

Za izabranu vrednost koncentracije berilijuma od 0.3 mg/l i njoj odgovarajući intenzitet (I=33):

$$GD = 0.012 \text{ mg/l}$$

Mera za tačnost, koja se u spektrohemijskoj analizi najčešće upotrebljava je relativna standardna devijacija, izražena u procentima:

$$RSD = \frac{100}{\bar{x}} \cdot \sigma \quad RSD = 2.91$$

3.6. Primena metode na određivanje berilijuma u vodi i vazduhu

Praktični zadatak ovog rada bio je primena postojeće metode atomske emisije spektroskopije (sa stabilizovanim plazma lukom kao ekscitacionim izvorom) u rešavanju problema vezanih za ispitivanje prisustva tragova berilijuma u uzorcima vode iz reke Dunav i vazduha iz radne sredine servisne radionice AUTOVOJVODINE u Novom Sadu. Rezultati analiza prikazani su u Tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati kvantitativnog određivanja berilijuma

voda	$c_{Be} \pm RSD$ [$\mu\text{g}/\text{l}$]	vazduh	V [m^3]	$c_{Be} \pm RSD$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
11	24.4 ± 0.7	111	4.2	0.545 ± 0.016
12	15.8 ± 0.4	112	4.4	0.336 ± 0.010
13	0.0	113	5.2	0.447 ± 0.013
14	24.4 ± 0.7	114	5.0	0.256 ± 0.007
15	24.4 ± 0.7	115	5.2	0.051 ± 0.000

Kao što se iz Tabele 3. vidi, koncentracije berilijuma u vazduhu radnih sredina su za red veličine manje od maksimalno dozvoljene koncentracije od $0.001 \text{ mg}/\text{m}^3$, koja je propisana zakonom /33/, te se može konstatovati da je radna sredina sa ovog aspekta bezbedna za rad. Međutim, koncentracija berilijuma u vodama iz reke Dunav, sem u jednom slučaju (uzorak 13), je za red veličine veća od maksimalno dozvoljene koncentracije ($0.001 \text{ mg}/\text{l}$) propisane zakonom /34/, što je u saglasnosti sa rezultatima iz literature /35/.

Sve ovo ukazuje na ozbiljan problem i navodi na potrebu permanentne kontrole prisustva berilijuma u vodi, kao i primenu odgovarajućih brzih i efikasnih mera zaštite.

Z A K L J U Č A K

U ovom radu su ispitane mogućnosti primene i ustanovljeni osnovni parametri za određivanje berilijuma metodom AES pomoću stabilizovanog plazma luka.

Za optimalnu spektralnu liniju izabrana je linija sa talasnom dužinom od 313.04 nm.

Analizirana je zavisnost intenziteta emisije berilijuma od jačine struje i ustanovljen je maksimum na 7.5 A.

Ustanovljeno je takođe da se maksimum emisije berilijuma postize u prisustvu KCl, kao ujednačavača, u koncentraciji od 2.5 procenta, pri čemu dolazi do promene efikasnosti ulaženja elemenata u lučni stub, odnosno vremena zadržavanja u zoni ekscitacije.

Ispitani su interferentni uticaji aluminijuma i molibdena i ustanovljeno je smanjenje od 42 % i porast intenziteta emisije berilijuma od 17 % respektivno.

Ova metoda se pokazala primerljivom kod brzog kvantitativnog određivanja berilijuma u vodama i vazduhu, s obzirom da je granica detekcije od 0.012 ppm (RSD=2.9%) dovoljna za utvrđivanje primećenih koncentracija berilijuma.

Zbog svega ovog, mogućnost primene ove metode u kvantitativnoj analizi tragova berilijuma u sredinama sa niskim koncentracionim vrednostima uz visoku reproduktivnost je značajna.

L I T E R A T U R A

- /1/ D.Tuhtar, "Zagađenje zraka i vode", Svijetlost, Sarajevo, (1984)
- /2/ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Natural and Treated Water, (1971)
- /3/ T.D.Luckey, B.Venugopal, "Metal Toxicity in Mammals 1", Plenum Press, New York and London, (1977)
- /4/ A.J.Aller, J.Trace Elem.Electr. Health Dis., 41 , 1, (1990)
- /5/ Hemijsko-tehnološki priručnik, Štetne i opasne materije, IRO "Rad", Beograd, (1986)
- /6/ J.Korkisch, A.Sorio, I.Steffan, Talanta, 23 , 289, (1976)
- /7/ J.R.Merrill, M.Honda, J.R.Arnold, Anal. Chem., 32, 1420, (1960)
- /8/ P.Pakalus, W.W.Flynn, Analyst, 90 , 300, (1965)
- /9/ T.F.Rudometkina, I.B.Černova, V.V.Orlov, Zav. lab., 88/9, 5, (1988)
- /10/ W.R.Mechan, Earth Plan. Sci. Letters, 7 , 1, (1969)
- /11/ J.F.Kopp, R.C.Kroner, Appl. Spectry., 19 , 155, (1965)
- /12/ G.W.Ondrick, N.H.Suhr, Chem. Geol., 4 , 429, (1969)
- /13/ U.S. Environmental Protection Agency, "U.S.EPA Contract Laboratory Program Statement of Work for Inorganic Analysis Multi-Media Multi-Concentration", Statement of Work No.787, KFB WA87-Ko25-27, (Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., 1987)
- /14/ W.G.Ellis, W.F.Hodge, D.A'Derby, G.L.Jones, T.A.Himers, At. Spectrosc., 9 , 181, (1988)
- /15/ H.Vanhoe, C.Vandecasteele, B.Desmet, R.Dams, J. Anal. At. Spectrom., 3 , 703, (1988)
- /16/ E.Y.Campbell, F.O.Simon, Talanta, 25 , 251, (1978)
- /17/ S.Tarashima, Geostand. Newsl., 7 , 295, (1983)
- /18/ A.J.Aller, Appl. Spectrosc., 44/7 , 1159, (1990)
- /19/ L.J.Radziemski, D.A.Cremers, T.R.Loree, Spectrochim. Acta, 38E , 349, (1983)
- /20/ L.J.Radziemski, D.A.Cremers, T.R.Loree, N.M.Hoffman, Anal. Chem., 55 , 1246, (1983)
- /21/ J.A.Millard, R.H.Dalling, L.J.Radziemski, Appl. Spectrosc., 40/4 , 491, (1986)
- /22/ W.F.Schmidt, F.Dietl, Fresenius Z. Anal. Chem., 326, 40,

- (1987)
- /23/ M.Marinković, T.J.Vickers, Appl. Spectrosc., 25 , 319, (1971)
- /24/ Harison, Lord i Loofbourow, Praktična spektroskopija, Naučna knjiga, Beograd, (1962)
- /25/ N.S. Poluektov, Analitičke metode plamene fotometrije, Tehnička knjiga, Beograd, (1973)
- /26/ Dr Dimitrije Pešić, Dr Momir Marinković, Spektrohemijska laboratorijska tehnika, Naučna knjiga, Beograd, (1979)
- /27/ Hemijsko-tehnološki priručnik, Fizičko-hemijske metode, IRO "Rad", Beograd, (1985)
- /28/ Ljiljana Čonkić, Magistarski rad, (1979)
- /29/ Kaiser A., Z. Anal. Chem., 209, 1 (1965)
- /30/ Z.Škrbić, B.Ribar, J.Kiurski, J.Janjić, Arh. hig. toksikol., 40 , 285, (1989)
- /31/ M.Marinković, J.Janjić, D.Janković, Hem. Ind., 4, 171, (197)
- /32/ J.Mika, T.Török "Analytical Emission Spectroscopy", Akademiai Kiadó , Budapest, (1974)
- /33/ B.Fleet, K.V.Liberty, T.S.West, Talanta, 17 , 203, (1970)
- /34/ Sl. list SFRJ, br.35/71 - Jug. standard iz oblasti zaštite na maksimalno dopustene koncentracije škodljivih gasova, para i aerosola u atmosferi radnih prostorija i radilišta, JUS Z.BO. 001/VIII-1971 donet rešenjem br. 24-3698/1 od 15. jula 1971.
- /35/ Sl. list SFRJ br. 8/78 - Pravilnik o MDK radionuklida i opasnih materija u međurepubličkim vodotocima, međudržavnim vodama i vodama obalnog mora Jugoslavije
- /36/ E.R.Collantes, W.J.Dunn III, Appl. Spectrosc., 45/9, 1537, (1991)