

Atomska apsorpcijska spektroskopija u analizi uzorka vode

Golubić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

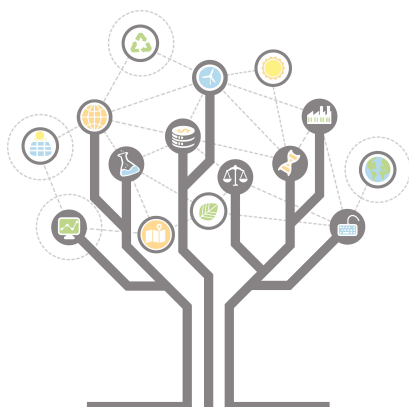
2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:260937>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



Atomska apsorpcijska spektroskopija u analizi uzorka vode

Golubić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:260937>

Rights / Prava: [In copyright](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2020-11-02**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

IVANA GOLUBIĆ

**ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA
U ANALIZI UZORKA VODE**

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2017

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA
U ANALIZI UZORKA VODE

KANDIDAT:

Ivana Golubić

MENTOR:

doc.dr.sc. Anita Ptiček Siročić

VARAŽDIN, 2017.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

(naslov završnog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc. dr. sc. Anite Ptiček Siročić**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, _____

(Ime i prezime)

(OIB)

(Vlastoručni potpis)

Sažetak

Voda je sastavni element planete Zemlje te jedan od temeljnih uvjeta čovjekova opstanka na Zemlji. Oceani i podzemne vode najveći su rezervoari vode čija veličina ovisi o konfiguraciji i strukturi tla. Površinski vodotoci obogaćuju se oborinama ili otapanjem snijega i leda, a poniranjem i utjecanjem u rijeke i mora vraćaju vodu u svoje izvore. Isparavanjem, sublimiranjem ili transpiracijom biljaka vodena para odlazi u atmosferu, gdje se kondenzira i vraća na Zemlju u obliku oborina, koje kroz tlo i stijene prodiru u prirodne vodene spremnike. Voda se prolaskom kroz tlo i stijene obogati otapanjem organskim i anorganskim tvarima. Međutim, tvari otopljene u vodi često su štetne za prirodu voda te tako dolazi do onečišćenja vodenih resursa.

Metali poput aluminija, kalcija, kadmija, kroma, bakra, željeza, olova, magnezija, mangana i cinka, prisutni su u vodi zbog geoloških ili antropogenih uzroka. Zakonskom regulativom propisane su dozvoljene koncentracije metala u vodi za ljudsku potrošnju. Ukoliko su koncentracije veće od dopuštenih, postoji opasnost od pojave zdravstvenih problema kod ljudi i organizama koji su u doticaju sa takvom vodom.

Danas se, unatoč dostupnosti raznih drugih metoda analize metalnih iona, u uzorcima pitke vode najčešće koristi metoda atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS). Atomska apsorpcijska spektroskopija je kvantitativna metoda za određivanje koncentracija pojedinih metala u otopini. Metoda ima široku primjenu zahvaljujući preciznom i točnom mjerenju, kratkom vremenu analize, ekonomskoj učinkovitosti te niskim granicama detekcije.

Ključne riječi: *atomska apsorpcijska spektroskopija, voda, uzorak, koncentracija*

SADRŽAJ

1.	Uvod.....	1
2.	Spektroskopske analitičke metode.....	3
2.1.	Elektromagnetsko zračenje	4
2.2.	Atomska apsorpcija	7
2.3.	Molekulska apsorpcija	8
3.	Atomski apsorpcijski spektrofotometar	9
3.1.	Dijelovi instrumenta	10
3.2.	Tehnike AAS-a	17
3.3.	Priprema instrumenta za analizu	20
4.	Uzorkovanje i priprema uzorka vode za AAS	23
5.	Upotreba AAS u praćenju kakvoće vode za piće	26
6.	Zaključak	35
7.	Literatura	36
8.	Popis slika	38
9.	Popis tablica.....	39

1. Uvod

Cjelokupan život na Zemlji ovisi o dostupnim količinama vode za piće. Voda je već u starom vijeku bila jedan od četiri temeljna elementa života što dokazuje podatak da su velike civilizacije nastale u području s dovoljnom količinom vode. Stoljećima je kakvoća vode, a naročito podzemne, bila zadovoljavajuća za sve namjene. Međutim, zbog eksponencijalnog rasta broja stanovnika te time i povećanjem proizvodnje hrane kao i industrijskih proizvoda, znatno se povećala količina otpadnih tvari i energije koje se izravno ili neizravno ispuštaju u prirodne vodne sustave. Polovicom 19. stoljeća, razvojem kemijske industrije, pojavile su se tvari i spojevi kojih do tada nije bilo u prirodi. Tvari iz industrija utjecale su na dijelove vodenih sustava, a najveći utjecaj pokazao se u sektoru proizvodnje i pripreme hrane i pića. U današnje vrijeme nužno je utvrditi ne samo kolikom se količinom vode raspolaže, već i kakve je kvalitete voda [1].

Ljudske potrebe za kvalitetnom vodom neprestano rastu dok se dostupne količine pitke vode neprestano smanjuju. Raspoložive količine vode u podzemlju izložene su onečišćenju što dovodi do značajnog smanjenja zaliha pitke vode. Pitka voda u svijetu rasprostranjena je nejednoliko te se mjestimično nalazi u ogromnim količinama dok u drugim dijelovima svijeta gotovo da je i nema.

Onečišćenje vode postaje svjetski problem zbog čovjekove nepažnje i nedovoljne ekološke osviještenosti. Gotovo sve površinske vode, znatan dio podzemnih voda i dijelova mora onečišćen je u globalnim razmjerima. Razvijene i bogate zemlje moraju poduzeti potrebne mjere zaštite voda kako bi se osigurale dovoljne količine vode za ukupno stanovništvo na Zemlji. Ukoliko se uskoro ne poduzmu razumne mjere, u doglednoj budućnosti smanjit će se globalne raspoložive zalihe kvalitetne vode što dovodi u opasnost čitav ekosustav na Zemlji [2].

Kruženjem u prirodi voda mijenja svoj sastav i samo je manji dio vodene mase na Zemlji pogodan za korištenje u vodoopskrbi stanovništva, industrije i poljoprivrede. Poznato je da voda ima veliku sposobnost otapanja tvari te se

tako procjeđivanjem i otjecanjem preko poljoprivrednih, industrijskih i urbanih površina obogaćuje brojnim korisnim (npr. kalij, magnezij, kalcij, ...), ali i štetnim tvarima (npr. teški metali). U *Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* zakonski su propisane granične vrijednosti pokazatelja koji utječu na ispravnosti vode za piće.

Najčešća i najpreciznija metoda kojom se mjeri koncentracija metala u vodi je atomska apsorpcijska spektroskopija. Spomenuta metoda posebno je pogodna za analizu vode zbog svoje osjetljivosti (sposobnost detekcije vrlo malih koncentracija) i sposobnosti mjerenja velikog broja različitih metala. Instrument koji se koristi za navedenu metodu je atomski apsorpcijski spektrofotometar kojim se prilično jednostavno i relativno brzo može izmjeriti oko 70 elemenata. Analiza metala u vodi važan je aspekt tijekom ispitivanja kakvoće vode, bilo površinskih ili podzemnih. Atomskim apsorpcijskim spektrofotometrom uobičajeno se ispituje voda za piće, slana voda, otpadne vode industrijskih pogona (s ciljem određivanja onečišćivača, kao što su Cr, Sn, Mn, Pb i Hg) te obrađene vode [3].

Cilj rada je objasniti primjenu metode atomske apsorpcijske spektroskopije u analizi uzoraka vode za ljudsku potrošnju u skladu sa zakonskom regulativom Republike Hrvatske.

2. Spektroskopske analitičke metode

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja proučava djelovanje elektromagnetskog zračenja na kemijski sastav i strukturu tvari te proučava spektre nastale interakcijom zračenja i tvari. Pritom se zračenjem (radijacijom) smatra bilo koji oblik energije koju materijalne čestice ili elektromagnetski valovi usmjereno nose kroz prostor. Spektroskopija je grana fizike koja proučava efekte vezane uz emisiju i apsorpciju elektromagnetskog zračenja. Tako nastali emisijski ili apsorpcijski spektri karakteristični su za određenu tvar. Naziv *spektroskopija* često se susreće u istom značenju kao i naziv spektrometrija što je posljedica povijesnog razvoja spektrometrije i udomaćenosti izraza *spectroscopy* u engleskoj literaturi.

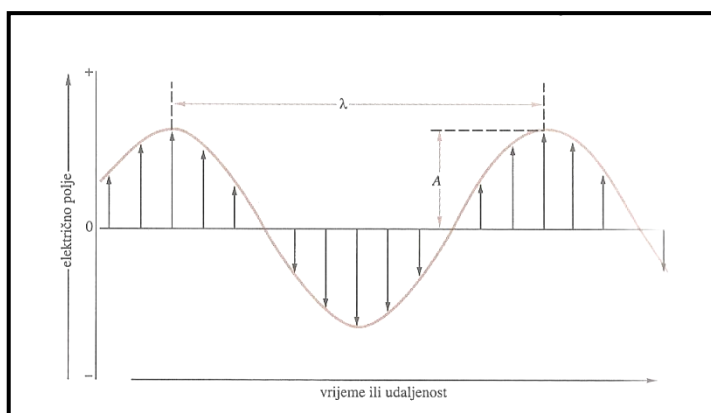
Počeci ove grane znanosti temelj imaju u promatranju sunčevog spektra te spektara različitih plinova. Prvi instrument korišten u tu svrhu je spektroskop koji je konstruirao G. R. Kirchhoff i upotrijebio ga u analizi Sunčeve svjetlosti. Izraz spektroskopija s povijesnog se gledišta odnosio na granu znanosti koja se bavila svjetlošću (tj. vidljivim zračenjem) razlučenom u komponente, valne duljine, koje tvore spektar. Spektar je, dakako, imao najvažniju ulogu u razvoju suvremene atomske teorije. Dakle, spektrometrija je svaki postupak mjerenja spektra, odnosno intenziteta izdvojenih dijelova nekog zračenja u ovisnosti o nekom njegovom svojstvu dok je spektroskopija grana fizike koja se bavi promatranjem, mjerenjem i tumačenjem spektara, točnije studijem spektara pomoću spektroskopa [4].

Pod pojmom tvari podrazumijevamo atome, molekule, ione atoma ili molekula ili čvrste tvari. Spektroskopija koristi apsorpciju, emisiju i rasipanje elektromagnetskog zračenja u svrhu kvalitativnih i kvantitativnih ispitivanja tvari i fizikalnih procesa. Apsorpcija je proces u kojem se energija svjetlosti (fotona) prenosi na atom ili molekulu pobuđujući ga iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje. Emisija je proces kad se tvari (atom ili molekulu) zagriju na visoku temperaturu putem plamena ili električnog pražnjenja pri čemu dolazi do pobuđivanja elektrona na viši energetske nivo. Kasnije, njihov povratak u osnovno stanje praćen je emisijom uglavnom toplinskog zračenja.

Tijekom razvoja znanosti, spektroskopija je uz proučavanje svjetlosti, u svoju domenu uključila i druge vrste elektromagnetskog zračenja kao što su x-zrake, ultraljubičasto, infracrveno, mikrovalno i radio frekvencijsko zračenje. Današnja primjena pojma spektroskopskih metoda proširena je i na tehnike koje ne uključuju elektromagnetsko zračenje kao što su primjerice akustička, masena i elektronska spektroskopija [5].

2.1. Elektromagnetsko zračenje

Elektromagnetsko zračenje je fizikalna pojava širenja električnih i magnetskih valova, odnosno fotona, koji se gibaju brzinom svjetlosti i sadrže određenu količinu energije. Svojstva elektromagnetskog zračenja opisuju se pomoću klasičnog valnog modela čiji su osnovni parametri valna duljina (λ), frekvencija (ν) i amplituda (A) koji se u vakuumu širi brzinom svjetlosti (c) te prenosi energiju u obliku svjetlosti ili topline [6].



Slika 1. Prikaz snopa monokromatskog zračenja valne duljine λ i amplitude A [5]

Amplituda (A) sinusoidnog vala (slika 1.) definira se kao duljina električnog vektora u maksimumu vala. Vrijeme potrebno za prolaz uzastopnih maksimuma ili minimuma čvrstom točkom prostora naziva se periodom (p) zračenja.

Frekvencija (ν) je broj titraja polja u sekundi i jednaka je $1/p$. Frekvencija zračenja određena je izvorom i ostaje nepromijenjena bez obzira na sredstvo u

kojem se zračenje odvija. Brzina (v_i) kojom val prolazi kroz promatrano sredstvo ovisna je kako o sredstvu, tako i o frekvenciji koja je određena indeksom i .

Drugi važan parametar je valna duljina (λ) koju definiramo kao linearnu udaljenost između dva uzastopna maksimuma vala. Brzinu gibanja valova je umnožak frekvencije (ν) i valne duljine (λ).

$$v_i = \nu * \lambda \quad (1)$$

U vakuumu brzina širenja je neovisna o valnoj duljini i postiže svoj maksimum. Određeno je da ta brzina, čiji je simbol c , iznosi $2,99792 \cdot 10^{10}$ cm/s. Brzina zračenja u zraku manja je od brzine zračenja u vakuumu za približno 0,03 %. Dakle, uzevši u obzir tri značajne znamenke jednadžba,

$$c = \nu * \lambda = 3,00 \cdot 10^{10} \text{ (cm/s)} \quad (2)$$

jednako je primjenjiva kako za zrak tako i za vakuum [5].

Za elektromagnetske valove nije potreban prijenosni medij kao što je u drugim vrstama valovima on neophodan (primjerice zvuku) te se iz tog razloga elektromagnetski valovi mogu nesmetano širiti i u vakuumu.

Pri interakciji s tvari, zračenje se može apsorbirati, emitirati ili raspršiti. Navedene pojave mogu se objasniti dvojnomo prirodom elektromagnetskog zračenja. Elektromagnetsko zračenje prikazuje se kao val i kao struja diskretnih čestica (fotona). Energija fotona je pritom proporcionalna frekvenciji zračenja, a obrnuto proporcionalna valnoj duljini. Prema trećem Bohrovom postulatu, do određenog prijelaza u spektru dolazi samo ako je energija zračenja jednaka energiji prijelaza ΔE :

$$E_2 - E_1 = \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h * \nu \quad (3)$$

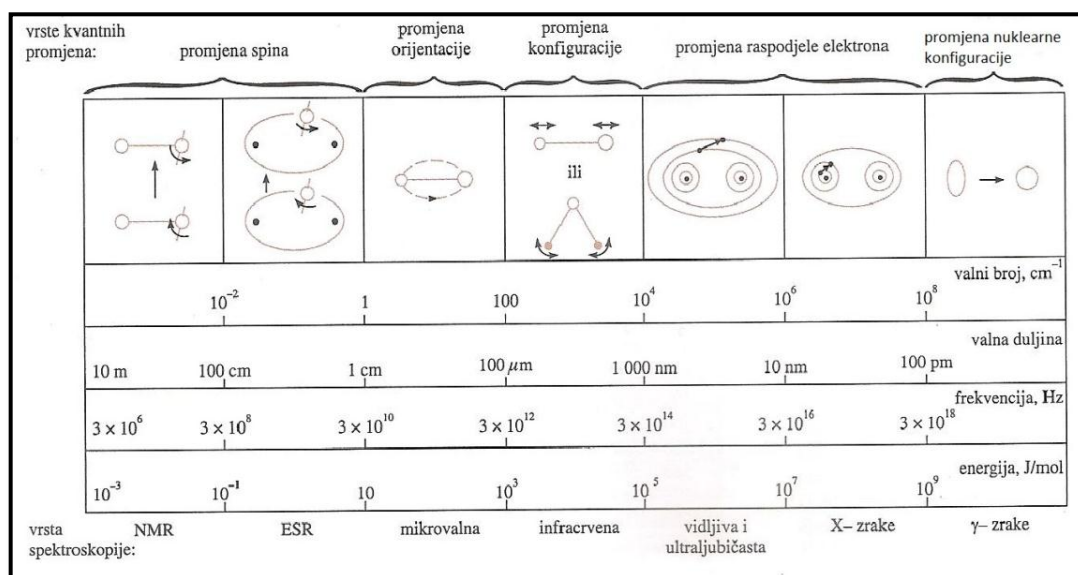
gdje je E_1 i E_2 energija početnog, odnosno konačnog stanja.

Vjerojatnost prijelaza i intenzitet signala ovisni su o razlici napučenosti između osnovnog i pobuđenog stanja. Prema Boltzmannovom zakonu raspodjele, pri sobnoj temperaturi, stanje najniže energije (osnovno stanje) je najnapučenije.

$$\frac{N_i}{N_o} = \frac{g_i}{g_o} * e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (4)$$

Omjer napučenosti osnovnog (N_o) i pobuđenog (N_i) stanja ovisi o termodinamičkoj temperaturi (T), razlici u energiji (ΔE) te o faktoru degeneracije (g_i) stanja i. Pritom je faktor degeneracije osnovnog stanja (g_o) konstantan i jednak 1.

Spektar elektromagnetskog zračenja ovisno o energiji dijeli se na nekoliko područja (slika 2.). Najvišu energiju i najmanju valnu duljinu posjeduju gama zrake koje u interakciji s tvarima mijenjaju konfiguraciju atomske jezgre. Energija rendgenskih zraka odgovara prijelazima unutarnjih elektrona, dok energija ultraljubičastog zračenja i vidljive svjetlosti odgovara prijelazima vanjskih elektrona u atomu ili molekuli. Apsorpcija ili emisija infracrvenog odnosno mikrovalnog zračenja uzrokuje molekulske vibracije odnosno rotacije. Prijelaze spinova elektrona i jezgri uzrokuje apsorpcija zračenja u radiovalnom području spektra [6].

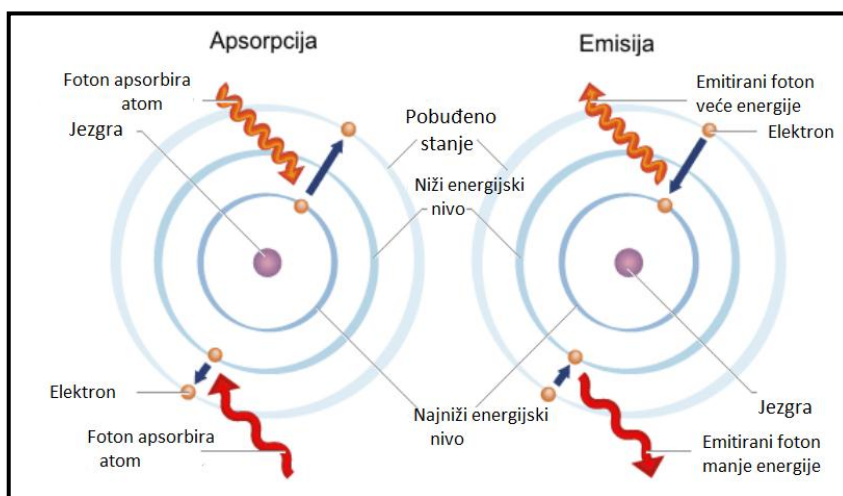


Slika 2. Područje spektra elektromagnetskog zračenja [5]

2.2. Atomska apsorpcija

Apsorpcija je proces u kojem se energija svjetlosti (fotona) prenosi na atom ili molekulu provodeći ga iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje (slika 3.). Osnovno stanje je najniže energijsko stanje atoma ili molekule. Ukoliko je energija fotona jednaka energetskej razlici između osnovnog i nekog od viših energetskih stanja čestice dolazi do pobuđivanja. Prema tome, pobuđivanje je proces u kojem energija fotona prelazi na atom, ion ili molekulu prevodeći ih iz osnovnog u pobuđeno stanje. Nakon vrlo kratkog vremenskog razdoblja pobuđena vrsta se relaksira do svog prethodnog ili do osnovnog stanja otpuštajući pritom suvišak energije drugim atomima ili molekulama u okolini.

Pri prolazu polikromatskog ultraljubičastog ili vidljivog zračenja sredinom koja sadrži plinoviti uzorak, tek nekoliko frekvencija oslabljeno je apsorpcijom. Spektar se zato sastoji od samo malog broja vrlo uskih (približno 0,005 nm) apsorpcijskih linija.

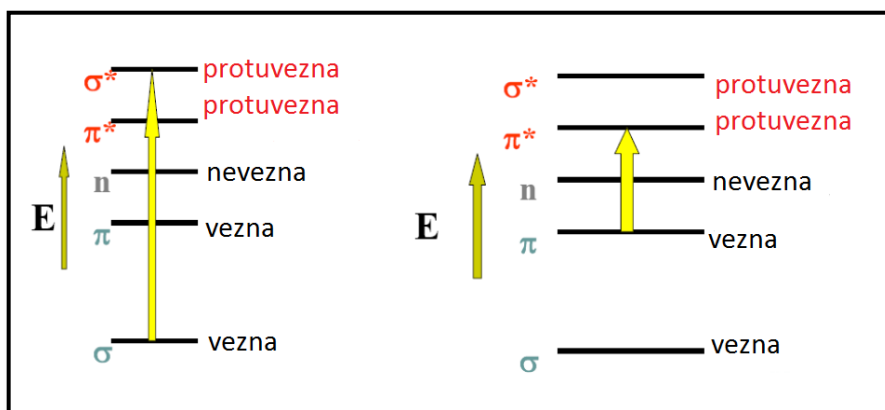


Slika 3. Prikaz atomske apsorpcije i emisije

Apsorpcijski spektri atoma alkalijskih metala mnogo su jednostavniji od spektara elemenata s više vanjskih elektrona. Atomski spektri prijelaznih metala osobito su bogati linijama, a postoje elementi koji daju i po nekoliko tisuća apsorpcijskih linija.

2.3. Molekulska apsorpcija

S obzirom na tip zračenja (ultraljubičasto (UV), vidljivo (VIS) ili infracrveno (IC)) kojim pobuđujemo molekule, razlikujemo tri tipa kvantiziranih prijelaza. Pobuđivanje ultraljubičastim i vidljivim zračenjem uključuje prijelaz elektrona koji prebiva u molekularnoj orbitali niske energije u orbitalu više energije što je prikazano na slici 4. Prethodno je naglašeno da energija $h\nu$ fotona mora biti točno jednaka energijskoj razlici dvaju orbitala. Prijelaz elektrona između dviju orbitala naziva se elektronskim prijelazom, a pripadajući apsorpcijski proces elektronskom apsorpcijom.



Slika 4. Prijelaz elektrona u orbitalama [5]

Molekulska apsorpcijska spektroskopija temelji se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja u otopinama, a rabi se za kvantitativno određivanje organskih i anorganskih tvari. Često se primjenjuje za određivanje metala koji su u otopini prisutni kao anionske vrste ili metalni kompleksi. Određivanje se zasniva na reakcijama nastajanja kompleksnih vrsta iona metala s anorganskim ili organskim ligandima, ili na apsorpciji elektromagnetskog zračenja ispitivanog spoja ili iona [5].

3. Atomski apsorpcijski spektrofotometar

Atomski apsorpcijski spektrofotometar (slika 5.) je instrument čiji rad se temelji na principu atomske apsorpcijske spektroskopije te ima široku primjenu u mjerenju koncentracija iona metala u uzorcima vode. Fizikalna osnova rada uređaja je Lambert – Beerov zakon iz kojeg proizlazi apsorbancija izravno proporcionalna koncentraciji.



Slika 5. Perkin Elmer analyt 800 AAS

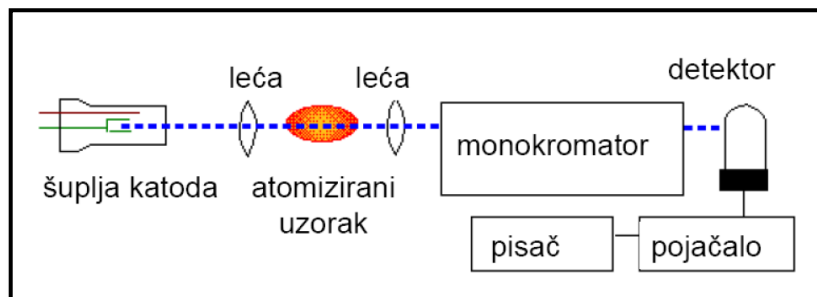
Osnovni dijelovi svakog AAS uređaja su:

- emisijski dio - izvor svjetlosti
- apsorpcijski dio - atomizacija uzorka
- selektivni dio - usmjerava svjetlosti
- mjerni dio - detektor, sistema za pojačavanje signala i mjerni instrument

Ovisno o načinu na koji se vrši atomizacija atomski apsorpcijski spektrofotometri se dijele na dvije grupe:

- atomizacija pomoću plamena
- atomizacija bez plamena

Zbog pristupačne cijene najrasprostranjeniji su atomski apsorpcijski spektrofotometri za atomizaciju u plamenu [7].



Slika 6. Osnovni dijelovi apsorpcijskog spektrometra [8]

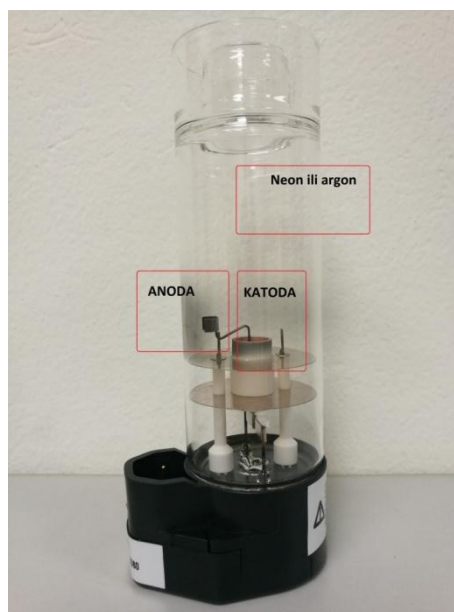
Osnovni dijelovi analitičkih instrumenata (slika 6.) za emisijsku, apsorpcijsku i fluorescencijsku spektroskopiju veoma su slični, kako u funkciji tako i u izvedbi, bez obzira jesu li predviđeni za rad u ultraljubičastom, vidljivom ili infracrvenom dijelu spektra te ih zbog te sličnosti često nazivamo optičkim uređajima [5].

3.1. Dijelovi instrumenta

Izvori svjetlosti

Svaki atom sposoban je apsorbirati svjetlo točno određenih valnim duljina. Glavni izvori koji se upotrebljavaju za atomsku apsorpciju su šuplja katodna lampa (eng. *HCL – Hollow- CathodeLamps*) i bezelektrodna lampa (eng. *EDL – ElectrodelessDischargeLamp*).

Šuplja katodna lampa (slika 7.) izvrstan je i stabilan linijski izvor za većinu elemenata.



Slika 7. Šuplja katodna lampa

Anoda i katoda nalaze se u staklenoj cijevi ispunjenom inernim plinom (najčešće neonom ili argonom) pod vakuumom od 100-600 Pa. Katoda je izbočeni cilindar izgrađen u cijelosti ili dijelom od metala koji se analizira i daje njegov linijski spektar. Staklena cijev ima kvarcni ili UV stakleni prozorčić za optimalnu propusnost emitiranog zračenja. Potrebno je odabrati optimalni plin za punjenje koji daje najbolji intenzitet svjetla uzimajući u obzir spektralne smetnje bilo argona ili neona. Crveno svjetlo može se primijetiti u lampama ispunjenim neonom dok je plava boja moguća u lampama u kojima se nalazi argon. Šuplje katodne lampe dostupne su za više od 60 elemenata.

Električni potencijal ostvaruje se između anode i katode i nekih ionizirajućih plinova koji ispunjavaju prostor. Pozitivno nabijeni ioni sudaraju se s negativno nabijenom katodom te dolazi do raspršivanja atoma metala. U šupljoj katodnoj lampi kationi argona putuju prema katodi, a negativno nabijeni elektroni prema anodi. Kationi argona izbijaju atome metala stvarajući atomski oblak pri čemu dolazi do emitiranja specifične valne duljine pri povratku u osnovno stanje. Atomi koji se nalaze u žarulji daju emisijske linije pri mnogo nižoj temperaturi od atoma uzorka u plamenu, stoga se emisijske linije žarulje manje proširuju od apsorpcijskih maksimuma u plamenu. Izbijeni atomi metala u žarulji mogu prijeći natrag na površinu katode ili na stjenke žarulje i tamo se istaložiti.

Šuplje katodne lampe imaju ograničen vijek trajanja. Potrebno je kratko vrijeme da šuplja katodna lampa postigne konstantnu emisiju.

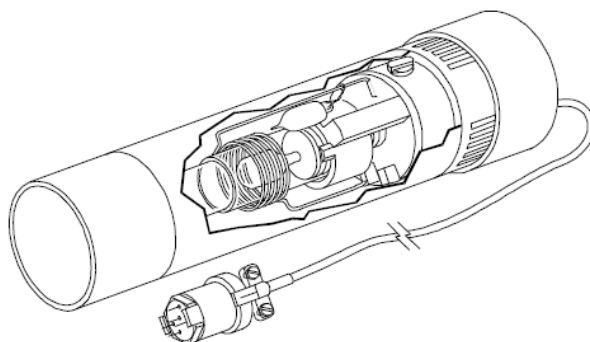


Slika 8. Šuplje katodne lampe korištene kao izvor svjetla

Katoda šuplje katodne lampe (slika 8.) izrađuju se od vrlo čistog metala što rezultira vrlo čistim emisijskim spektrom. Naime, moguće je izraditi katodu iz smjese ili legure nekoliko metala. Nastala žarulja od više elemenata može se koristiti kao izvor za sve metale sadržane u katodi. Iako postoji širok izbor kombiniranih katodnih svjetiljki, ne mogu svi metali biti korišteni u kombinaciji upravo zbog raznih metalurških svojstava ili spektralnih ograničenja.

Intenzitet emisije za određeni element u lampi čija katoda je sastavljena od raznih metala nije jednak intenzitetu emisije svjetiljke čija katoda je sastavljena samo od jednog elementa. Za mjerenja u blizini granice detekcije i mjerenja velikih preciznost, potrebno je koristiti lampu sa jednim elementom. Ako su problem ograničena financijska sredstva prilikom opremanja laboratorija, jedna lampa koja sadrži više elemenata može bez problema zamijeniti nekoliko lampi za pojedinačne elemente ukoliko je područje rada iznad granice detekcije.

Bezelektrodne lampe linijski su izvor velikog intenziteta, čak 20-50 puta većeg od onoga koji daje šuplja katodna lampa. Prednosti bezelektrodne lampe su veća preciznost i niža granica detekcije te dulji vijek trajanja u odnosu na šuplje katodne lampe. Ovaj tip lampe ne sadrži elektrode već koristi energiju jakog polja radiofrekvencijskog ili mikrovalnog zračenja (slika 9.). Sastoji se od kvarcne cijevi unutar koje je zapečaćena mala količina ispitivanog elementa te je ispunjena inertnim plinom (npr. Ar). Energija pobuđuje atome koji su smješteni unutar žarulje tako da dolazi do emitiranja karakterističnih spektara atoma. Bezelektrodne lampe dostupne su za velik broj elemenata (najčešće arsen, selen i telur), uključujući i većinu hlapljivih metala [8].



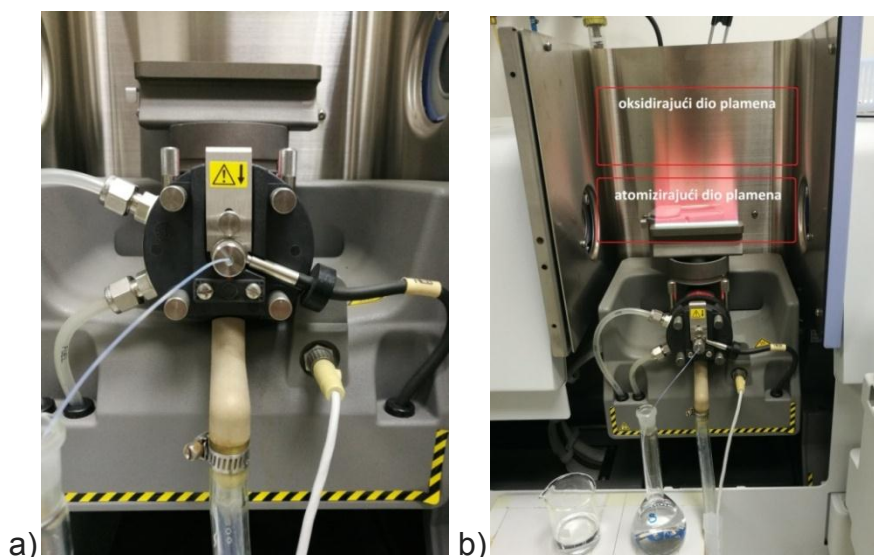
Slika 9. Bezelektrodna lampa [8]

Apsorpcijski dio

Uloga apsorpcijskog dijela atomskog apsorpcijskog spektrofotometra je omogućiti atomima ispitivanog metala u osnovnom stanju da apsorbiraju upadnu svjetlost sa lampe.

Glava plamenika (slika 10.a) najvažniji je dio atomskog apsorpcijskog spektrofotometra jer tu dolazi do atomizacije uzorka koji ispituje. Učinkovitost atomizacije ovisi o broju atoma metala u osnovnom stanju po jedinici zapremine kroz koju prolaze rezonantne zrake. Atomizaciju je moguće provesti pomoću toplinske energije plamena ili drugih bezplamenih metoda. Ukoliko se koristi atomizacija plamenom, najjednostavniji način uvođenja ispitivanog metala u

plamen je da se otopina tog metala podvrgne raspršivanju pneumatskim raspršivačem i u vidu maglice uvodi u plamen.



Slika 10. a) glava plamenika ; b) proces atomizacije plamenom

U procesu atomizacije (slika 10.b) plamen se ne može promatrati samo kao izvor toplinske energije, već i kao sredina koja svojim sustavom aktivno utječe na proces atomizacije. Plamen nema ulogu izvora pobuđivanja već treba težiti ka tome da broj pobuđenih atoma u maglici bude što manji.

Plamen nastaje miješanjem gorivog plina i oksidansa. U plamenoj se spektroskopiji primjenjuje nekoliko kombinacija goriva i oksidansa kao što je prikazano u tablici 1.

Tablica 1. Kombinacije goriva i oksidansa u plamenom AAS-u [8]

GORIVI PLIN	OKSIDANS	TEMPERATURA (K)
Acetilen	Zrak	2400 – 2700
Acetilen	Dušikov suboksid	2900 - 3100
Acetilen	Kisik	3300 – 3400
Vodik	Zrak	2300 – 2400
Vodik	Kisik	2800 - 3000

Najčešće se koristi plamen koji nastaje izgaranjem smjese zraka i acetilena. Plamen koji nastaje gorenjem smjese zrak-propan daje veću osjetljivost za alkalne elemente dok je smjesa dušik-suboksid i acetilena neophodan za elemente koji grade teško hlapljive okside i hidrokside.

Sustav za raspršivanje ima vrlo značajnu ulogu u osjetljivosti određivanja plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom. Na osjetljivost znatno utječe veličina i homogenost kapljica te količina otopine koja ulazi u plamen u jedinici vremena. Ukoliko se poveća količina otopine koja dospijeva u plamen, smanje veličine kapljica i poveća homogenost, povećat će se i osjetljivost atomske apsorpcijske spektroskopije.

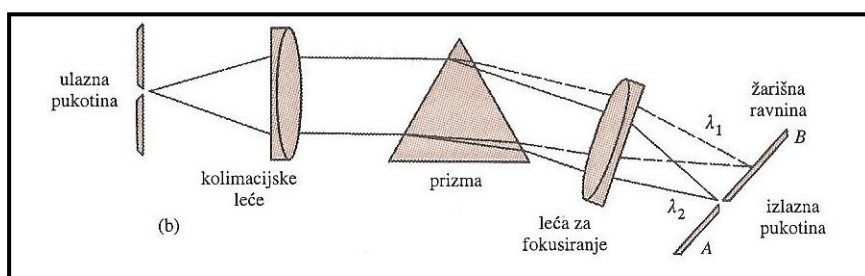
Za raspršivanje otopine uglavnom koriste se pneumatski raspršivači – nebulizatori. U otopinu ispitivane tvari uroni se kapilarna cjevčica koja uzorak uvodi u nebulizator. Dakle jedan kraj kapilarne cjevčice uronjen je u uzorak, a drugi kraj izložen je struji oksidacijskog plina. Pod utjecajem strujanja zraka na kraju kapilarne cjevčice stvara se vakuum te se ispitivana otopina usisava i raspršuje u komoru u obliku finih kapi.

Kako bi zadovoljili različite analitičke zahtjeve dostupno nam je nekoliko tipova nebulizatora. Nebulizator izgrađen od inertne plastike osigurava maksimalnu kemijsku otpornost kod analiza jako kiselih ili korodiranih tvari. Standardni nebulizator pruža najbolju izvedbu sa minimalnim kemijskim smetnjama te se on preporučuje za opću namjenu.

Nebulizator visoke osjetljivosti koristi se za mjerenja koja zahtijevaju maksimalnu osjetljivost i najniže granice detekcije plamena, a koristi keramička zrnca kako bi se poboljšala učinkovitost atomizacije [8].

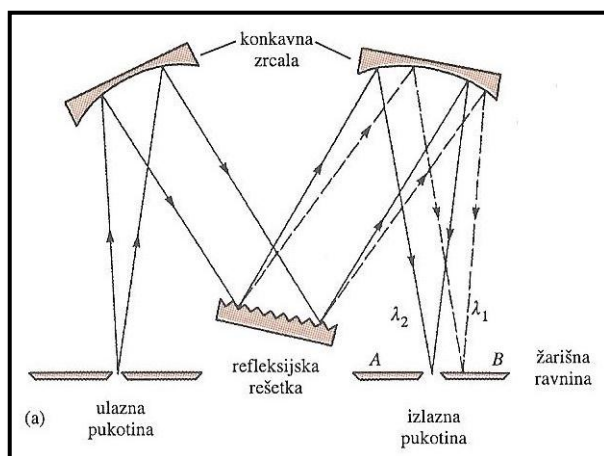
Selektivni dio

Uloga monokromatora je odvojiti rezonantnu liniju elemenata koji se analiziraju od zračenja koje emitira lampa sa šupljom katodom. Rezolucija monokromatora sposobnost je razlikovanja dviju spektralnih linije koje su međusobno razmaknute, a energetska sposobnost je količina svjetlosti koja može proći kroz monokromator. Kao monokromatori kod atomske apsorpcije najviše se koriste prizme (slika 11.), a rjeđe refleksijske rešetke (slika 12.) [5].



Slika 11. Monokromator s prizmom [5]

Korisni interval spektra proteže se od 190 do 850 nm. Prizma i dijelovi propusni za svjetlost izgrađuju se od kvarcnog stakla.



Slika 12. Monokromator s rešetkom [5]

Mjerni dio

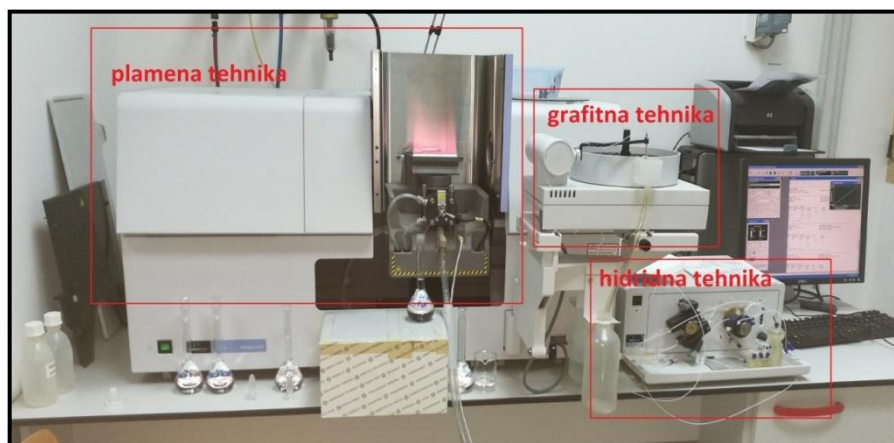
Detektor je uređaj koji pokazuje postojanje neke fizičke pojave i mjeri količinu apsorpcije. U njemu se svjetlosna energija pretvara u električni signal koji se pojača, prilagodi i konačno pretvori u broj koji se registrira. Izbor detektora ovisi o stupnju osjetljivosti i granici detekcije ispitivanog elementa. On detektira fluorescenciju čiji intenzitet je proporcionalan svjetlu koje je prošlo kroz plamen, a to znači da je jačina električnog signala proporcionalna koncentraciji elementa koji se određuje [8].

Smetnje

Kod analize nekog uzorka atomskom apsorpcijskom spektroskopijom dolazi do pojave određenih smetnji. Razlikujemo spektralne, kemijske i fizikalne smetnje. Primjer spektralne smetnje je zračenje koje dolazi u detektor, a da ono nije rezultat interakcije s analitom. Tome pripada i utjecaj pozadinskog zračenja, to jest signal koji se javlja i kad nema analita. Kemijske smetnje su uzrokovane kemijskim spojevima koji se nalaze ili nastaju u plameni i koji smanjuju broj slobodnih atoma u analitu. Fizikalne smetnje posljedica su promjene fizikalnih svojstava otopine (viskoznost, napetost površine, gustoća, napetost pare) uzrokovane prisutnošću kemijskih tvari (soli, organskih spojeva) što uzrokuju promjenu u transportu tvari i brzini isparavanja [8].

3.2. Tehnike AAS-a

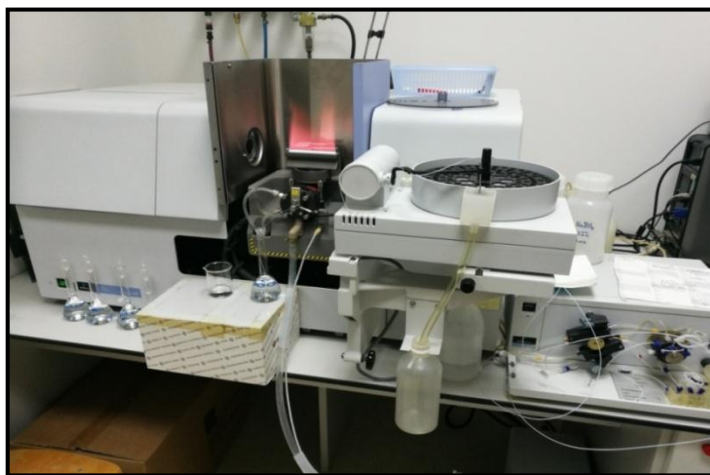
Postoji nekoliko tehnika za određivanje metala i metaloida u različitim vrstama uzoraka. Razlikujemo plamenu, grafitnu i hidridnu AAS tehniku (slika 13.). Kako bi došlo do atomske apsorpcije, potrebno je iz tekućeg uzorka osloboditi atome koji imaju sposobnost apsorpiranja svjetlosti. Navedene tehnike AAS-a nije moguće istovremeno koristiti i nisu sve pogodne za mjerenje istih elemenata.



Slika 13. Prikaz AAS tehnika

Plamena tehnika

Plamena tehnika (slika 14.) je brza metoda gdje je za analizu potrebno tek nekoliko sekundi. To je precizna metoda analize za većinu metala izražena u ppm (*eng. - partspermillion*). Jednostavna je i jeftina za izvođenje u odnosu na druge tehnike. Uzorak se preko kapilare uvodi u nebulizator gdje se raspršuje u plamenu komoru te se kao aerosol miješa s gorivom i oksidirajućim plinovima. Temperatura plamena važan je parametar u plamenoj tehnici te je najčešće korištena smjesa plinova zrak- acetilen i N_2O -acetilen.

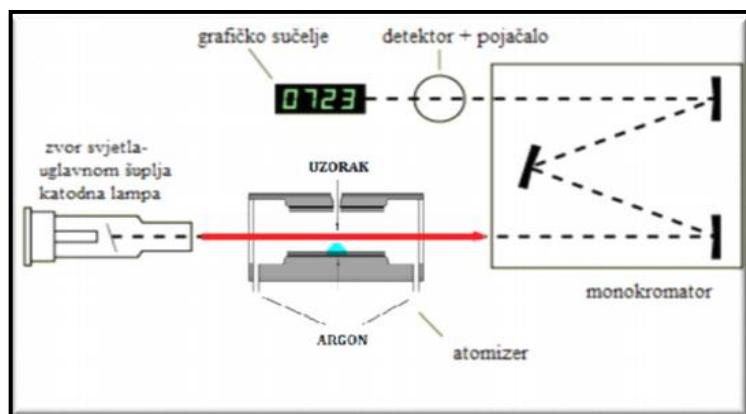


Slika 14. Plamena tehnika snimanja magnezija Mg

Tijekom snimanja uzorka plamenom tehnikom javlja se velik broj koraka o kojima ovisi točnost. Nepoželjna karakteristika plamenika je rasipanja uzoraka. Tek mali dio raspršenog uzorka dolazi do plamena, dok je ostatak usmjeren van iz uređaja. Osjetljivost atomske apsorpcije moguće je povećati efikasnijim uzorkovanjem ili zadržavanjem atoma analita na putu svjetlosti čime se postiže veća apsorpcija za istu koncentraciju analita.

Grafitna tehnika

U grafitnoj tehnici (slika 15.) se mali volumen otopine uzorka kvantitativno unosi kroz suženi otvor u zagrijanu grafitnu cijev. Prilikom zagrijavanja uzorka dolazi do pobuđivanja atoma unutar peći. Uzorak se unosi direktno ili uz pomoć grafitne platforme.



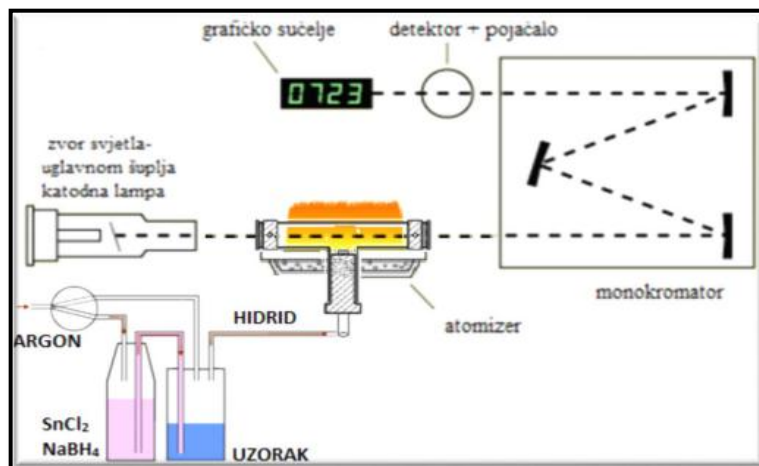
Slika 15. Grafitna tehnika [10]

Postupak se sastoji od nekoliko koraka: sušenje, pougljivanje, pepeljenje, atomiziranje i čišćenje. Ovisno o prirodi uzorka, moguće je koristiti i druge korake zagrijavanja. Pri koraku atomizacije, peć se brzo zagrijava za visoku temperaturu do usijanja (obično od 2500 do 2700°C). Atomizirani analit stvara apsorpcijski signal koji se mjeri te se kao i kod plamene tehnike iz apsorpcijskog signala odredi koncentracija analita. Prag detekcije za većinu elemenata izražen je u ppb (*eng. - partperbillion*).

Najveća prednost grafitne tehnike je automatizacija procesa, veća nego kod ostalih tehnika, i široka primjena dok joj je sa druge strane nedostatak to što je skuplja i sporija u odnosu na plamenu tehniku.

Hidridna tehnika

Hidridna tehnika (slika 16.) koristi se pri kvantitativnom i kvalitativnom određivanju lako hlapljivih elemenata (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Te) koji grade isparive hidride.



Slika 16. Hidridna tehnika [10]

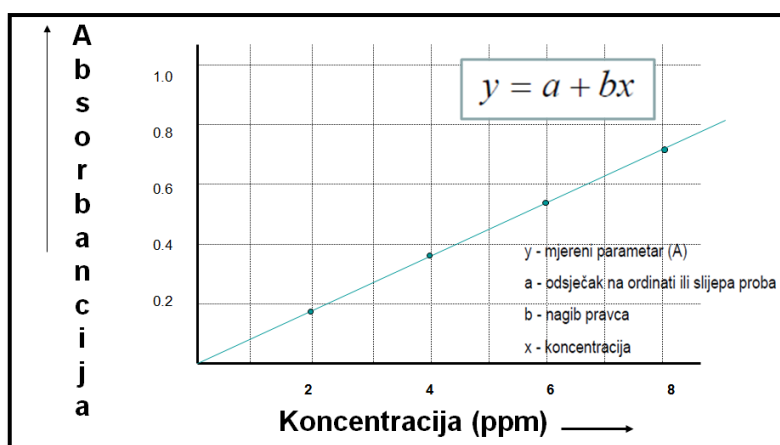
Hidridi pokazuju različit stupanj nestabilnosti i razlažu se do metala na relativno niskim temperaturama. Hidridi reagiraju s reducensima, najčešće sa natrijevim borhidridom, NaBH₄. Reakcija se događa u zatvorenoj posudi, a plinoviti produkti se pomoću struje dušika prenose u kvarcnu apsorpcijsku ćeliju. Hidridi u zagrijanoj ćeliji dislociraju u slobodne atome. Hidridna tehnika ima mogućnost detekcije ispod µg/L zbog visoke efikasnosti uzorkovanja. Najveći nedostatak hidridne tehnike je njezina ograničenost na elemente koji mogu stvarati hidride.

3.3. Priprema instrumenta za analizu

Atomska apsorpcijska spektroskopija se u osnovi koristi za mjerenje jednog elementa te zahtijeva da se eksperimentalni parametri podese za ispitivani element. Baždarni standard priprema se u otopini čiji je sastav što je moguće sličniji sastavu otopine ispitivanog uzorka. Slijepa proba mora biti najvećeg mogućeg stupnja čistoće. Ukoliko se radi o plamenoj atomskoj spektroskopiji uređaj treba biti optimalno podešen za svaki element koji se analizira. Priprema

standarda je važan i ključan dio analize i zahtjeva puno pozornosti kako bi rezultati bili što točniji [9].

Za dobivanje koncentracije analita u uzorku, potrebno je signal uzorka nepoznate koncentracije usporediti sa signalom točno poznate koncentracije (standardna otopina). Taj postupak naziva se kalibracija i moguće ga je izvesti na tri različita načina: metoda vanjskog standarda, metoda dodatka standarda i metoda unutarnjeg standarda. Najčešća je metoda kalibracije vanjskim standardom. Za provedbu kalibracije vanjskim standardom potrebno je pripremiti standardne otopine različitih, točno poznatih koncentracija i za njih izmjeriti apsorbanciju. Zatim se grafički interpretira ovisnost apsorbancije o koncentraciji i izračuna jednadžba pravca koji najbolje opisuje eksperimentalne točke (slika 17.). Poželjno je da ovisnost apsorbancije o koncentraciji bude linearna – prikaz u obliku pravca. Dobiveni grafički prikaz naziva se kalibracijski ili baždarni dijagram. Nakon izrade kalibracijskog dijagrama izmjeri se apsorbancija za uzorak nepoznate koncentracije te se na temelju kalibracijskog dijagrama (jednadžbe pravca) izračuna koncentracija.



Slika 17. Prikaz kalibracijskog dijagrama

Sastojci uzorka koji nisu od interesa mogu utjecati na vrijednost apsorbancije te je iz tog razloga potrebno pripremiti slijepu probu. Slijepa proba je otopina koja sadrži sve sastojke kao i uzorak, osim analita od interesa. Oduzimanjem vrijednosti apsorbancije slijepe probe od apsorbancije uzorka eliminira se utjecaj sastojaka koji nisu od interesa.

Dakle, prvo je potrebno pripremiti otopine poznatih koncentracija razrjeđivanjem standardne otopine poznate koncentracije. Nakon toga potrebno je pripremiti slijepu probu i uzorak. Uzorak se priprema kao i radna standardna otopina. Radnom standardnom otopinom najviše koncentracije (mg/L) potrebno je snimiti apsorpcijski spektar te odrediti valnu duljinu maksimuma apsorpcije.

Sva mjerenja provode se na valnoj duljini maksimuma apsorpcije. Prije mjerenja standardnih otopina potrebno je sa slijepom probom instrument postaviti na nulu. Nakon toga potrebno je izmjeriti apsorbanciju za svaku radnu standardnu otopinu, počevši od najniže koncentracije. Svaku otopinu potrebno je mjeriti tri puta te grafički prikazati ovisnost apsorbancije o koncentraciji.

Završni korak je izmjeriti apsorbanciju uzoraka nepoznate koncentracije te iz jednadžbe kalibracijskog pravca izračunati koncentraciju u uzorku [9].

4. Uzorkovanje i priprema uzorka vode za AAS

Uzorkovanje je postupak uzimanja uzorka vode za laboratorijsku analizu iz izvorišta, pojedinih vodoopskrbnih objekata i drugih mjesta propisanih u određenim vremenskim razmacima.

Preduvjet za ispravno ispitivanje voda je pravilno uzimanje uzoraka vode za piće ili otpadne vode. Uzimanje uzoraka treba odgovarati svrsi ispitivanja i mjestu sa kojeg se uzorak uzima. Nužno je da uzorak bude reprezentativan, a uzorkuje ga ili nadgleda stručna osoba.

Za uzorkovanje vode koriste se kemijski čiste i sterilne staklene boce (slika 18.). Boce se nekoliko puta ispiru sa vodom čiji se uzorak uzima te se potom zatvore staklenim ili plastičnim čepovima. Kod uzorkovanja kloriranih voda za piće prije sterilizacije u kemijski čiste staklene boce potrebno je dodati natrijev tiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Potrebna količina uzorka ovisi o vrsti ispitivanja. Ukoliko će se uzorak podvrgnuti kvalitativnom ispitivanju dovoljna je u pravilu 1L uzorka, a za kvantitativna ispitivanja i ispitivanja tvari u tragovima potrebno je minimalno 3L uzorka vode. Za analizu mineralnih voda koriste se znatno veće količine vode.



Slika 18. Staklene boce

Već prema podrijetlu voda (površinska, podzemna, otpadna voda), mogućnostima uzimanja uzorka (bušotina, tlačni ili usisni vod, spremnici, vodeni tok postrojenja za pročišćavanje) i vrsti analize (kemijska ili biološka), različit je pribor i pravila uzimanja uzoraka.

Kod podzemnih voda uzimaju se probni uzorci jer sustav ne podliježe većim kolebanjima u kraćim vremenskim razmacima. Ako se radi o uzorkovanju izvorske vode, u bocu ne smiju dospjeti krute tvari koje plivaju po površini kao ni mulj s dna.

Prije uzimanja iz vodovoda, voda mora curiti jednakomjerno 20 minuta, 5 minuta jakim vodenim mlazom te je potrebno izbjegavati naglo otvaranje slavine. Ako se iz vodovodnih cijevi mora uzeti uzorak za određivanje teških metala, tada se nakon dužeg stajanja (8/12/24 h) uzimaju prve količine vode koja je istekla.

Osim uzimanja uzoraka sa površine voda (0,3- 0,5 m ispod razine vode) kod spremnika, jezera, dubinskih ustava ili voda tekućica, uzorak se može uzeti i na određenoj dubini. Kod takve vrste uzorkovanja potrebno je služiti se uređajima za uranjanje.

Kod uzorkovanja uzoraka gradske otpadne vode ili otpadne vode iz industrijskih pogona uzorci se uzimaju kontinuirano jer je sustav promjenjiv. Otpadne vode koje su opterećene lakorazgradivim organskim tvarima konzerviraju se dodatkom određene tvari (već prema svrsi ispitivanja – kloroform, H_2SO_4 , formaldehid) da ne bi došlo do promjene dok uzorak ne dođe u laboratorij na analizu.

Uzorci se na terenu profiltriraju na filteru čije su pore veličine $0,45\ \mu m$ prema međunarodnom standardu. Najčešće se zakisele nitratnom kiselinom što ovisi o vrsti elementa kojeg želimo mjeriti (može i sa HCl). Uzorke stavimo u boce koje je potrebno dobro začepiti tako da uzorci nisu u kontaktu sa zrakom. Uloga kiseline je da zaustavi biološku aktivnost u vodi i da drži elemente u ionskom obliku kako bi se izbjegla njihova adsorpcija na stjenke boce. Pri dolasku u laboratorij uzorci se stave u hladnjak. Prije početka snimanja potrebno je pripremiti standardne otopine koje su u skladu sa međunarodnim standardima [9].

Uređaj za pripremu superčiste vode

Za pripremu uzoraka, standardnih otopina i slijepe probe, za atomski apsorpcijski spektrometar potrebno je koristiti deioniziranu vodu to jest superčistu vodu dobivenu zahvaljujući Direct-Q 3UV uređaju (slika 19.) koji proizvodi spomenutu vodu koristeći vodu iz slavine. Vodu iz slavine se uz pomoć pumpe dovodi u uređaj gdje se podvrgne složenom procesu obrade vode. U prvom spremniku vrši se procesa reverzne osmoze nakon kojeg se voda usmjerava u drugi spremnik gdje dolazi do uklanjanja nepotrebnih iona prolaskom kroz filtarski sloj smole. Dobivena voda sastavljena samo od H^+ i OH^- iona jako male, gotovo nepostojeće, vodljivosti usmjerava se na završni membranski filter gdje se uklanjaju sve čestice i bakterije koje su veće od pora na tom filteru [11].



Slika 19. Direct-Q 3UV uređaj

5. Upotreba AAS u praćenju kakvoće vode za piće

Atomska apsorpcijska spektroskopija metoda je široke primjenjivosti u analitičkim istraživanjima i mjerenjima, a koristi se za analizu metalnih iona u vodi, tlu, sedimentima i hrani.

Maksimalne dopuštene koncentracije (MDK) elemenata u vodi dobivene su kao rezultat dugogodišnjih ispitivanja i mjerenja koncentracija kojima čovjek može biti dugoročno izložen, a da nema štetnog utjecaja na njegovo zdravlje.

Za ocjenu ispravnosti vode u vodoopskrbnom sustavu se primjenjuje *Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* [12] gdje su definirani točno određeni kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju koji su prikazani u tablici 2. Ovim Pravilnikom su propisane maksimalno dopuštenje koncentracije (MDK) aniona, kationa i drugih spojeva, opseg analize uzoraka te broj analiza, kao i metode laboratorijskog ispitivanja zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju.

Prema *Zakonu o vodi za ljudsku potrošnju*, voda za ljudsku potrošnju definira se kao sva voda sa izvora ili sa obrade namijenjena za piće, kuhanje ili druge potrebe kućanstva, voda koja se rabi u industrijama za proizvodnju hrane te voda koja se koristi u javnoj i lokalnoj vodoopskrbi [13].

Tablica 2. Kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za piće [12]

Pokazatelj	Jedinice	MDK	Napomena
Akrlamid	µg/l	0,10	- određuju se samo za vodu koja je distribuirana cijevima od polimera
Antimon	µg/l	5,0	/
Arsen	µg/l	10	/
Benzen	µg/l	1,0	- organske spojeve nije moguće mjeriti u Perkin Elmer analys 800 AAS uređaj
Benzo(a)pyrene	µg/l	0,010	/
Bor	mg/l	1,0	/

Bromati	µg/l	10	- postići što nižu vrijednost bromata bez štete za učinkovitost dezinfekcije
Kadmij	µg/l	5,0	/
Krom	µg/l	50	/
Bakar	mg/l	2,0	- vrijednost se odnosi na uzorak vode tako da predstavlja prosjek tjednog unosa
Cijanidi	µg/l	50	/
1,2-dikloroetan	µg/l	3,0	/
Epiklorhidrin	µg/l	0,10	- određuju se samo za vodu koja je distribuirana cijevima od polimera
Fluoridi	mg/l	1,5	/
Olovo	µg/l	10	- vrijednost se odnosi na uzorak vode tako da predstavlja prosjek tjednog unosa
Živa	µg/l	1,0	/
Nikal	µg/l	20	- vrijednost se odnosi na uzorak vode tako da predstavlja prosjek tjednog unosa
Nitrati	mg/l	50	- granična vrijednost iznosi 0,10 mg/l u vodi na izlasku iz uređaja za preradu vode za ljudsku potrošnju
Nitriti	mg/l	0,50	- granična vrijednost za nitrite iznosi 0,10 mg/l u vodi na izlasku iz uređaja za preradu vode za ljudsku potrošnju
Pesticidi	µg/l	0,10	- ispituju se samo oni pesticidi za koje je vjerojatno da će biti prisutni u određenom vodoopskrbnom sustavu
Pesticidi ukupni	µg/l	0,50	- ispituju se samo oni pesticidi za koje je vjerojatno da će biti prisutni u određenom vodoopskrbnom sustavu
PAH	µg/l	0,10	- organske spojeve nije moguće mjeriti u Perkin Elmer analys 800 AAS uređaj
Selen	µg/l	10	/
Suma tetrakloreten i triklloreten	µg/l	10	/
THM – ukupni	µg/l	100	- potrebno je postići nižu vrijednost trihalometana (THM) bez štete po učinkovitost dezinfekcije
Vinil klorid	µg/l	0,50	- određuju se samo za vodu koja je distribuirana cijevima od polimera

Klorit*	µg/l	400	/
Klorat*	µg/l	400	/
Otopljeni Ozon	µg/l	50	

* ne određuje se u vodama u boci i drugoj ambalaži

U Tablici 3. prikazani su indikatorski faktori i njihove vrijednosti koje trebaju zadovoljavati sastav vode za ljudsku potrošnju.

Tablica 3. Indikatorski parametri [12]

Pokazatelj	Jedinice	MDK	Napomena
Aluminij	µg/l	200	/
Amonijak	mg/l	0,50	/
Barij*	µg/l	700	/
Berilij*	µg/l		za tumačenje dobivenih rezultata koriste se preporuke Svjetske zdravstvene organizacije
Boja	mg/PtCo skale	20	/
Cink*	µg/l	3000	/
Detergenti – anionski	µg/l	200,0	/
– neionski*	µg/l	200,0	
Fenoli (ukupni)*	µg/l		u slučaju pojave fenola radit će se utvrđivanje količine i vrste
Fosfati*	µg/l	300	/
Kalcij*	mg/l		za tumačenje dobivenih rezultata koriste se preporuke Svjetske zdravstvene organizacije
Kalij*	mg/l	12	/
Kloridi	mg/l	250,0	voda ne smije biti agresivna

Kobalt*	µg/l		za tumačenje dobivenih rezultata koriste se preporuke Svjetske zdravstvene organizacije
Koncentracija vodikovih iona	pH jedinica	6,5-9,5	voda ne smije biti agresivna minimalna vrijednost se može smanjiti do 4,5 pH
Magnezij*	mg/l		za tumačenje dobivenih rezultata koriste se preporuke Svjetske zdravstvene organizacije
Mangan	µg/l	50,0	/
Ugljikovodici*	µg/l	50,0	parametar ugljikovodici podrazumijeva zasićene ugljikovodike
Miris		Bez	/
Mutnoća	NTU	4	potrebno je postići vrijednost koja ne prelazi 1,0 NTU u slučaju obrade površinske vode
Natrij	mg/l	200,0	/
Okus		bez	/
Silikati*	mg/l	50	/
Slobodni klor*	mg/l	0,5	/
Srebro*	µg/l	10	M.D.K. – vrijednost za srebro je 100 µg/l,
Sulfati	mg/l	250,0	Voda ne smije biti agresivna
Temperatura*	°C	25	/
TOC	mg/l	Bez značajnih promjena	nije potrebno mjeriti kod opskrbe vodom koja je manja od 10 000 m ³ /dan
Ukupna tvrdoća*	CaCO ₃ mg/l		Za tumačenje dobivenih rezultata koriste se preporuke Svjetske zdravstvene organizacije
Ukupne suspenzije *	mg/l	10	/
Utrošak KMnO ₄	O ₂ mg/l	5,0	nije potrebno mjeriti ako je parametar TOC analiziran
Vanadij*	V µg/l	5,0	/

Vodikov sulfid*		Bez	/
Vodljivost	$\mu\text{S}/\text{cm} / 20^\circ\text{C}$	2500	voda ne smije biti agresivna
Željezo	$\mu\text{g}/\text{l}$	200,0	/
Broj kolonija 22°C^*	Broj/ 1 ml	100	/
Broj kolonija 37°C^*	Broj / 1 ml	20	/
Ukupni koliformi*	broj/100 ml	0	/
RADIOAKTIVNOST			
Tricij	100	Bq/l	određivanje samo kod izvorišta tricij i ukupna induktivna doza prate se u uzorcima vode s izvorišta
Ukupna primljena doza	0,10	mSv/godina	praćenje će se provoditi samo kod analiza vode s izvorišta ili u skladu s preporukama Europske komisije tricij i uk. doza prate se u uzorcima vode s izvorišta

* ne određuje se u vodama u boci i drugoj ambalaži

Teški metali u vodi

Od velikog broja onečišćujućih tvari, koje ljudskom djelatnošću dopijevaju u okoliš, svakako jednu od najvažnijih uloga imaju metali i to prije svega, teški metali. Njihov značaj se ogleda u mogućnosti akumuliranja u biološkim sustavima, visoke toksičnosti, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima, te ulaskom u biogeokemijske cikluse u okolišu. Iako se metali obično javljaju kao onečišćujuće tvari u emisijama iz antropogenih izvora, važno je spomenuti da su oni i tvari koje nalazimo u prirodi.

Teški metali su oni metali kojima je gustoća veća od $5 \text{ g}/\text{cm}^3$ atomskim brojem većim od 20. Postoji i složenija klasifikacija utemeljena na kompleksirajućim svojstvima. Prema spomenutoj klasifikaciji teški metali su podijeljeni na: esencijalne elemente (Fe, Co, Cu, Zn, Mn) odnosno elemente potrebne za rast i

razvoj i ne-esencijalne elemente (Pb, Cd, Hg) koji nemaju poznatu ulogu u metabolizmu određenog organizma. Esencijalni teški metali su istodobno i potrebni i toksični, a razlika je u koncentraciji.

Teški metali u atmosferu dopijevaju u obliku finih čestica odakle se kasnije talože u tlo i u vode. Karakteristika teških metala je da se brzo razrjeđuju i talože kao teško topivi karbonati, sulfati ili sulfiti na dnu vodenih površina. Kruženje metala u prirodi najviše ovisi o reakcijama koji oni podliježu. Toksičnost teških metala povećava se naročito u procesu međusobnog spajanja te stvaranja sulfida sa biološki aktivnim tvarima. Najveću toksičnost postižu živa i olovo [14].

Arsen (As)

Arsen je halkofilni element koji se nalazi na 53. mjestu po učestalosti u Zemljinoj kori. On u tlu i vodi može potjecati iz prirodnih i antropogenih izvora te predstavlja opasnost za ljude i okoliš zbog svoje fito- i biotoksičnosti i kancerogenosti. Pojava arsena u vodi posljedica je prirodnih procesa kao što je otapanje stijena koje sadrže arsen, biološke i vulkanske aktivnosti, a njegovi antropogeni izvori su rudarstvo, fosilna goriva i pesticidi.

Redovita konzumacija vode s povišenim koncentracijama arsena uzrokuje kardiovaskularna oboljenja, povišeni krvni tlak i srčani udar dok dugotrajno korištenje veće koncentracije (više od 50 mikrograma na 1 litru vode) može uzrokovati rak pluća, kože, bubrega i mjehura.

Kadmij (Cd)

Kadmij je rijedak halkofilni element te se nalazi na 65. mjestu po učestalosti u Zemljinoj kori. On je metal bez poznate fiziološke uloge kod sisavaca, uključujući ljude, ali s dokazanim brojnim toksičnim učincima u organizmu. Kadmij se smatra najopasnijim teškim metalom zbog visoke topljivosti i sposobnosti brzog i laganog prijelaza iz tla u biljku te zbog toksičnosti u vrlo malim količinama. U okoliš dolazi djelomice iz prirodnih, ali najviše iz antropogenih izvora, prije svega iz industrijskih izvora, od obrade otpada te obogaćivanjem tla kanalizacijskim muljem i fosfornim gnojivom.

Kadmij se u organizam najčešće unosi onečišćenom hranom, kao što su žitne pahuljice, riža, krumpir, ribe i plodovi mora – mekušci i školjkaši. Apsorbirani kadmij u organizmu se prenosi putem krvi te se akumulira u bubrezima, mišićima i jetri, kancerogen je te izaziva *itai-itai* bolest (trovanje kadmijem).

Krom (Cr)

Krom je litofilni element koji se po učestalosti u Zemljinoj kori nalazi na 21. mjestu. On je indikator za ultrabazične i bazične stijene. Krom je esencijalni biogeni element te je u mikrogramskim količinama bitan za biljnu, životinjsku i ljudsku prehranu. Toksičnost kroma ovisi o valentnom stanju. Kation Cr^{3+} relativno je opasan, dok je Cr^{2+} izuzetno otrovan, ali ga ne nalazimo u prirodi. Mobilnost ovog metala je mala. Najveći dio kroma nalazi se u mineralima koji nisu podložni trošenju.

Biljke slabo apsorbiraju krom zbog toga što se u tlu nalazi u gotovo netopivim spojevima. Krom se koristi u industriji čelika te za razne pigmente i kemikalije. U okoliš dopijeva uglavnom preko industrijskih otpadnih voda (galvanizacija, tekstilna i kožna industrija).

Olovo (Pb)

Olovo je plavosivi metal. To je oksifilan element u tragovima i po pojavljivanju u Zemljinoj kori je na 36. mjestu. Obogaćuje se porastom alkaliniteta magme.

Olovo, koje se u okolišu nalazi od najranije povijesti, je opći metabolički otrov koji toksikološki utječe na čovjeka. Izloženost olovu u okolišu moguća je zbog oslobađanja olova iz prirodnih izvora, a još više zbog ljudskih djelatnosti kao što su industrija, loženje ugljenom i naftom, izgaranje čvrstog otpada te procjeđivanjem voda sa odlagališta otpada.

Unošenje olova u organizam moguće je uzimanjem onečišćene hrane i vode, a posljedice su višestruke s obzirom da se olovo prenosi krvlju do bubrega, jetre, kostiju i drugih tvrdih tkiva.

Živa (Hg)

Najznačajnije karakteristike žive su njezina izrazito halkofilna svojstva i velika mobilnost što je posljedica niske točke taljenja. Živa je jedini metal u prirodi koji se pri normalnim uvjetima nalazi u tekućem stanju. Ona se u tlu slabo veže u netopljive oblike i slabo je mobilna. Živa je vrlo otrovan kemijski element, kako za biljke i životinje tako i za čovjeka.

Živu koristimo u mjernoj tehnici (termostati, termometri, pumpe), u medicini i proizvodnji insekticida. Raspršenje u okoliš, osobito u vode, događa se preko otpada kemijske industrije.

Svaki element ima svoje određeno linearno područje. Element se može snimiti ukoliko imamo odgovarajuću lampu i standarde za taj element. Svaka tehnika ima posebno određene granice detekcije i svaki uređaj ima ograničavajući faktor jer je snimanje nemoguće ispod njegovog detekcijskom limita.

Tablica 4. Detekcijski limit elemenata za pojedine tehnike

SIMBOL	IME ELEMENTA	PLAMENA TEHNIKA	HIDRIDNA TEHNIKA	GRAFITNA TEHNIKA
Ag	aluminij	1,50		0,005
As	arsen	150	0,03	0,05
B	bor	1000		20
Ba	barij	15		0,35
Be	berilij	1,5		0,008
Br	brom			
Ca	kalcij	1,5		0,01
Cd	kadmij	0,8		0,002
Cl	klor			
Co	kobalt	9		0,15
Cr	krom	3		0,004
Cu	bakar	1,5		0,014
F	flour			
Fe	željezo	5		0,06
Hg	živa	300	0,009	0,6
K	kalcij	3		0,005
Mg	magnezij	0,15		0,004
Mn	mangan	1,5		0,005
Na	natrij	0,3		0,005

Ni	nikal	6		0,07
P	fosfor	75000		130
Pb	olovo	15		0,05
S	sumpor			
Sb	antimon	45	0,15	0,05
Se	selen	100	0,03	0,05
V	vanadij	60		0,1
Zn	cink	1,5		0,02

U tablici 4. nalaze se detekcijski limiti elemenata koji su zakonom propisani. Vrijednosti elemenata prikazane su mikrogramima po litri u razrijeđenoj vodenoj otopini. Sva ograničenja detekcije temelje se na razini pouzdanosti od 98 %. Granice detekcije atomske apsorpcije određene su instrumentalnim parametrima za točno određen element.

Osjetljivost i granica detekcije aparata veoma se razlikuju za pojedine elemente. Ova razlika potječe od razlika između apsorpcijskih koeficijenata elemenata, ali ovisi i o osobinama elementa u procesima koji se dešavaju pri dovođenju u atomsko stanje. Optimalna osjetljivost i točnost postižu se prethodnim ispitivanjima za instrument i element koji se određuje, pronalaskom najpogodnijih uvjeti raspršivanja, sastava gorućeg plina i plina koji potpomaže sagorijevanje, brzine strujanja, visine plamena i intenziteta izvora svjetlosti.

6. Zaključak

Nekontrolirani razvoj industrije i pretjerane upotrebe pesticida na zemljanim površinama rezultirao je onečišćenjem površinskih i podzemnih voda. *Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* propisuje granične vrijednosti parametara koji se nalaze u vodi. Koncentracije metala u vodi mjere se metodom atomske apsorpcijske spektroskopije, odnosno kvantitativnom metodom kojom se pomoću atomskog apsorpcijskog spektrofotometra određuje koncentracija metala prisutnih u uzorku vode. Zbog jednostavnosti, učinkovitosti i relativno niskih cijena, najčešće je primjenjivana metoda u atomskoj spektroskopiji te je na taj način moguće odrediti koncentracije više od 70 elemenata. Glavni cilj atomske apsorpcijske spektroskopije u analizi uzorka vode je kontroliranje optimalnih koncentracija metala u vodi sa svrhom osiguranja kvalitetnog i zdravog života čovjeka.

7. Literatura

- [1] Tedeschi S. *Zaštita vode*.1. Zagreb: Sveučilišna tiskara; 1997.
- [2] E. Levančić. *Osnove geokemije okoliša*. Varaždin: Tiskara Varteks Varaždin; 1997.
- [3] F. N. Kemer. *Nalkov priručnik za vodu*. 2. izd. Novi Sad: AMB Grafika
- [4] Lesikografski zavod Miroslav Krleža. *Tehnička enciklopedija*. 1-13 sv. Čakovec: Tiskara Zrinski; 1963.- 1997.
- [5] Skoog, West, Holler. *Osnove analitičke kemije*.1. izd. Zagreb: ŠKOLSKA KNJIGA; 1999.
- [6] P. Novak, T. Jednačak. *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*.1. izd. Varaždin: TIVA Tiskara Varaždin; 2013.
- [7] Sharma B,Tyagi S. Simplification of Metal Ion Analysis in Fresh Water Samples by Atomic Absorption Spectroscopy for LaboratoryStudents. *Journal of Laboratory Chemical Education*. 2013. 1(3), pp 54-58.
- [8] *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. United States of America; 1996.
- [9] Ašperger D, Babić S, Bolanča T, Dabra R.M., Ferina S, Ginebreda A, Horvat A.J.M, Kaštelan-Macan M, Klobučar G, Macan J, Mutavčić Pavlović D, Petrović M, Sauerborn Klobučar R, Štambuk A, Tomašić V, Ukić Š.*Analitika okoliša*. Zagreb: HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2013.
- [10] Dostupno na :
<https://dr.nsk.hr/isidor/object/pharma%3A412/datastream/PDF/viewhttps://dr.nsk.hr/isidor/object/pharma%3A412/datastream/PDF/view>. Datum pristupa: 04.05.2017.
- [11] *User Manual DIRECT-Q 3 UV SYSTEM*. Francuska; 2006.

[12] *Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju*. Narodne Novine. 2013. Broj 56.

[13] *Zakon o vodi za ljudsku potrošnju*. Narodne Novine. 2013. Broj 56.

[14] Sofilić T, *EKOTOKSIGOLOGIJA*. Sisak: Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet; 2014

8. Popis slika

Slika 1. Prikaz snopa monokromatskog zračenja valne duljine λ i amplitude A

Slika 2. Područje spektra elektromagnetskog zračenja

Slika 3. Prikaz atomske apsorpcije i emisije

Slika 4. Prijelaz elektrona u orbitalama

Slika 5. PerkinElmeranalys 800 AAS uređaj

Slika 6. Osnovni dijelovi apsorpcijskom spektrometra

Slika 7. Šuplja katodna lampa

Slika 8. Šuplje katodne lampe korištene kao izvor svjetla

Slika 9. Bezelektrodna lampa

Slika 10. a) glava plamenika ; b) proces atomizacije plamenom

Slika 11. Monokromator s prizmom

Slika 12. Monokromator s rešetkom

Slika 13. Prikaz AAS tehnika

Slika 14. Plamena tehnika snimanja magnezija Mg

Slika 15. Grafitna tehnika

Slika 16. Hidridna tehnika

Slika 17. Prikaz kalibracijskog dijagrama

Slika 18. Staklene boce

Slika 19. Direct-Q 3UV uređaj

9. Popis tablica

Tablica 1. Kombinacije goriva i oksidansa u plamenom AAS-u

Tablica 2. Kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za piće

Tablica 3. Indikatorski parametri

Tablica 4. Detekcijski limiti elemenata za pojedine tehnike