

METODE ANALIZE ZAGAĐUJUĆIH MATERIJIA



Visoka poslovno-tehnička škola strukovnih studija Užice
Trg Svetog Save 34, Užice
telefoni: (+381-31) 512-013; 512-789; 513-385
web: www.vpts.edu.rs



Tempus

The publication has been funded within the framework of the European Union Tempus programme which is funded by the Directorate General for Development and Co-operation - EuropeAid and the Directorate General for Enlargement.

This publication reflects the views only of the authors, and the Education, Audiovisual and Culture Executive Agency and the European Commission cannot be held responsible for any use which may be made of the information therein.

Project No. 544543-TEMPUS-1-2013-1-RS-TEMPUS-JPCR

METODE ANALIZE
ZAGAĐUJUĆIH MATERIJIA

Snežana Aksentijević

Snežana Aksentijević

METODE ANALIZE ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA

Užice, 2015.

Dr Snežana Aksentijević, Profesor strukovnih studija
Visoka poslovno – tehnička škola strukovnih studija Užice

METODE ANALIZE ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA

Udžbenik

Recenzenti:

Dr Mirjana Vojinović Miloradov, profesor emeritus, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu

Dr Jelena Kiurski, redovni profesor, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu

Izdavač:

VISOKA POSLOVNO TEHNIČKA ŠKOLA STRUKOVNIH STUDIJA UŽICE
Trg Svetog Save 34

Urednik MHTSPS izdanja:

Prof. dr. Milutin Đuričić

Za izdavača:

Prof. dr Nada Nedović, v.d. Direktora

Priprema za štampu:

Autor

Dizajn korica:

Milisav Šuljagić

Tiraž: 125 primeraka

Štampa:

"Grafoplast" Užice

PREDGOVOR

Udžbenik je prilagođen potrebama studenata Visoke poslovno – tehničke škole strukovnih studija u Užicu, koji slušaju predmet Metode analize zagađujućih materija, da im omogući teorijska i praktična znanja, sticanje veština, sposobnosti i kreativnosti, vezanih za merenje koncentracija i analizu uticaja zagađujućih materija na parametre životne sredine.

Poglavlja su koncipirana prema nastavnom programu predmeta. Udžbenik je podeljen na trinaest poglavlja koja su koncipirana prema oblastima iz programa predmeta Metode analize zagađujućih materija.

U prvih jedanest poglavlja objašnjena su instrumentalne metode analize zagađujućih materija. U dvanaestom poglavlju opisani su načini i metode uzorkovanja vazduha, vode i zemljišta. Trinaesato poglavlje je posvećeno merenju veličina i greškama merenja.

Ovaj udžbenik je rezultat realizacije Tempus projekata 544543 – TEMPUS – 1 – 2013 – 1 – RS – TEMPUS – JPCR „Modernizacija i unapređenje studijskih programa iz oblasti turizma u Srbiji“.

Autor želi da izrazi zahvalnost recenzentima Dr Mirjani Vojinović Miloradov, profesoru emeritusu, Fakulteta tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu i Dr Jeleni Kiurski, redovnom profesoru, Fakulteta tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu koje su primedbama i sugestijama doprinele da se udžbenik dobije na vrednosti.

Autor

SADRŽAJ

UVOD	1
1 GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE	3
1.1 Taloženje	4
1.1.1 Mehanizam stvaranja taloga	4
1.1.2 Taložni reagensi	6
1.2.1 Ceđenje i ispiranje taloga	9
1.3 Sušenje i žarenje taloga	10
1.4 Gravimetrijski faktor	11
2 POTENCIOMETRIJA	13
2.1 Direktna potenciometrija	14
2.2 Potenciometrijske titracije	15
3 REFRAKTOMETRIJA	19
3.1 Indeks prelamanja	19
3.2 Refraktometrijska merenja	24
3.3 Abbeov refraktometar	24
3.4 Primena refraktometrije	25
4 TURBIDIMetriJA	27
4.1 Turbidimetar	28
4.2 Primena turbidimetrije	28
5 HROMATOGRFIJA	29
5.1 Retenciona vrednost	31
5.2 Adsorpciona hromatografija	31
5.3 Podela (particiona) hromatografija	33
5.3.1 Hromatografija u tankom sloju	34
5.3.2 Hromatografija na papiru	36
5.4 Jonoizmenjivačka hromatografija	37
5.5 Gasna hromatografija	39
5.6 Hromatogram	41
5.7 Primena hromatografije	43
6 KOLORIMETRIJSKE I FOTOMETRIJSKE METODE	45
6.1 Teorijske osnove metode	45
6.2 Merenje apsorbancije	47
6.3 Principi kolorimetrije	49
6.4 Princip fotometrije	50
6.5 Princip rada kolorimetra	50

6.6	Princip rada fotometra	52
6.7	Spektrofotometri	54
7	MASENA SPEKTROMETRIJA	57
7.1	Glavni delovi masenog spektrometra	58
7.2	Maseni spektri	62
7.3	Primena masene spektrometrije	63
7.4	Gasni hromatograf – maseni spektrometar	63
8	ATOMSKA APSORPCIONA SPEKTROFOTOMETRIJA	65
8.1	Principi spektralne analize	65
8.2	Atomski apsorpcionio spektrofotometar	68
8.2.1	Emisoni deo AAS-a	70
8.2.2	Apsorpcioni deo	71
8.2.3	Atomizacija pomoću plamena	71
8.2.4	Plamen i plamenici	72
8.2.5	Sistem za raspršivanje – atomizer	74
8.2.6	Selekcion i merni deo	75
8.2.7	Osetljivost i tačnost određivanja	76
8.3	Smetnje	77
8.3.1	Spektralne smetnje	77
8.3.2	Hemijske smetnje	77
8.3.3	Jonizacione smetnje	78
8.3.4	Fizičke smetnje	79
8.4	Prednosti AAS metode	80
8.5	Nedostatci AAS metode	80
9	INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA	81
9.1	Priprema uzoraka	84
9.1.1	Snimanje spektra primenom transmisije	85
9.1.2	Snimanje spektra primenom difuzne eflaksije	85
9.1.3	Snimanje spektra primenom prigušene totalne refleksije	85
9.2	IC spektrofotometri	86
9.3	Analiza gasova	87
9.4	Analiza tečnosti i rastvora	88
9.5	Analiza čvrstih uzoraka	88
9.6	Interpretacija IC spektara	88
9.7	Primena infracrvene spektroskopije	91
9.7.1	Kvalitativna analiza	91
9.7.2	Kvantitativna analiza	92
10	ULTRALJUBIČASTA SPEKTROSKOPIJA	93
10.1	UV spektri	95

10.2	Primena UV spektrofotometrije	96
11	NUKLEARNA MAGNETNA REZONANCA	97
11.1	NMR spektrometri	99
11.2	NMR spektri	101
11.3	Primena NMR spektroskopije	103
12	UZORKOVANJE	105
12.1.	Praćenje kvaliteta vazduha	105
12.1.1	Uzorkovanje vazduha za analizu	108
12.1.2	Automatski monitoring sistemi	109
12.1.3	Instrumenti za uzorkovanje vazduha	111
12.1.4	Lista termina iz Zakona o zaštiti vazduha „Sl.Glasnik RS“, br. 36/2009 i 10/2013	112
12.2	Uzorkovanje vode	115
12.2.1	Uzorkivači vode	118
12.2.1.1	Uzorkivač rastvorenog kiseonika	118
12.2.1.2	Dubinski uzorkivač	118
12.2.1.3	Višenamenski uzorkivač	119
12.2.2	Posude za uzorkovanje	120
12.2.3	Lista termina iz Zakona o vodi “Sl.Glasnik RS”, br.36/2010 ...	121
12.3	Uzorkovanje zemljišta	125
12.3.1	Oprema za uzimanje uzoraka	126
12.3.2	Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta	128
12.3.3	Lista termina iz uredbe o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa „Sl.Glasnik RS“,br. 88/2010	131
13	LITERATURA	133
	PRILOG	135
	MERENJE	135
	LISTA SIMBOLA	141

POPIS SLIKA

Slika 1. Termogravimetrijska kriva	11
Slika 2. Termogravimetrijska kriva za kalcijumoksalat - monohidrat u atmosferi azota	11
Slika 3. Aparatura za izvođenje potenciometrijskih titracija	17
Slika 4. Potenciometrijska titraciona kriva	18
Slika 5. Diferencijalna potenciometrijska titraciona kriva	19
Slika 6. Upadni θ_1 i prelomni θ_2 ugao zraka svetlosti koji dolazi iz vakuuma i pada na ravnu površinu ispitivane supstance	20
Slika 7. Abbe – ov refraktometar	25
Slika 8. a) tubidimetar i b) nefelometar	29
Slika 9. Prikaz dužina puta koju je prešla supstanca (x) i dužina puta koju je prešla mobilna faza (y)	33
Slika 10. Adsorpciona hromatografija	34
Slika 11. Uzlazna i silazna papirna hromatografija	38
Slika 12. Jonoizmenjivačka (kolona) hromatografija	40
Slika 13. Šematski prikaz gasnog hromatografa	42
Slika 14. Razdvajanje elemenata	43
Slika 15. Hromarogram dvokomponentne smeše	44
Slika 16. Apsorpcioni spektri rastvora iste bojene supstance, različitih koncentracija ($c_1 < c_2$), pri izlaganju svetlosti različitih talasnih dužina	48
Slika 17. Šema Diboskov kolorimetar	54
Slika 18. Langeov fotometar	55
Slika 19. Savremeni prenosivi fotometar	56
Slika 20. Šema strukture spektrofotometra	57
Slika 21. Šema sistema masene spektroskopije	61
Slika 22. Šematski prikaz masenog spektrometra sa magnetnim sektorom	63
Slika 23. Prikaza elektronskog multiplikatora	64
Slika 24. Grafički prikaz masenog spektra	65
Slika 25. Opšta šema aparature GC – MS	67
Slika 26. Osnovni principi apsorpcije i emisije	68
Slika 27. Atomski apsorpcioni spektrofotometar	71

Slika 28. Opšta šema AAS	72
Slika 29. Šema AAS i princip merenja atomske apsorpcije	73
Slika 30. Cev sa šupljom katodom	73
Slika 31. Apsorpcija svetlosti određene talasne dužine usled čega se veze istežu ili savijaju.....	87
Slika 32. Šematski prikaz optičkog puta IR spektrofotometra	90
Slika 33. IR spektar benzojeve kiseline	93
Slika 34. Intenzitet IR trake	94
Slika 35. Brzina snimanja IR spektara	94
Slika 36. UV spektri linearnih kondenzovanih aromatičnih jedinjenja: a) naftalin, b) antracit, c) naftacen (tetracen)	100
Slika 37. Magnetni i ugaoni moment jezgra	102
Slika 38. Cepanje energetski nivoa u magnetnom polju	103
Slika 39. NMR spektrometar	105
Slika 40. Prikaz spektra etanola	107
Slika 41. Automatska merna stanica koncentracionih nivoa zagađenja vazduha	114
Slika 42. Uzorkivač rastvorenog kiseonika	122
Slika 43. Dubinski uzorkivač	123
Slika 44. Dubinski uzorkivač podesan za umerene dubine	123
Slika 45. Višenamenski uzorkivač	123
Slika 46. Kutija za transport uzoraka	125
Slika 47. Plan nasumičnog uzimanja uzoraka zemlje	129
Slika 48. Plan za uzimanje uzoraka zemlje po kvadratnoj ili trouglastoj šemi	130
Slika 49. Pribor za uzorkovanje zemljišta	131
Slika 50. Uzorkovanje zemljišta	132
Slika 51. Obeležavanje uzoraka	133
Slika 52. Primer uzorkovanja zemljišta	134

PREGLED TABELA

Tabela 1. Talasne dužine svetlosti koje se obično koriste u refraktometriji	23
Tabela 2. Rastvarači za TLC	37
Tabela 3. Sprej reagensi za TLC	37
Tabela 4. Pregled talasnih dužina nekih boja vidljivog dela spektra (apsorbovana boja) i njihovih komplementarnih boja koje najviše apsorbuju (propuštena boja).....	47
Tabela 5. Smeše za sagorevanje	76
Tabela 6: Infracrveni deo spektra (IR)	85

UVOD

Istraživanje i praćenje kvaliteta životne sredine u urbanim i industrijskim područjima je jedan od prvih zadataka u većini zemalja sveta. Proučavanje i praćenje kvaliteta životne sredine ima za cilj kontrolu i smanjenje sadržaja štetnih supstanci i za to se koriste različite instrumentalne analize. U nekim slučajevima, potrebne su kvalitativne informacije o prisustvu (odsustvu) neke (više) komponenti; u drugim slučajevima, potrebni su kvantitativni podaci.

Sredinom 30 – tih godina XX veka počinje merenje provodljivosti, elektrodnog potencijala, apsorpcije ili emisije svetlosti, odnosa mase i naelektrisanja, fluorescencije, za kvantitativne analize neorganskih, organskih i biohemijskih uzoraka.

Mnogi fenomeni na kojima se baziraju pomenute metode, poznate su duže od jednog veka, a njihova primena je kasnila usled nedostatka pouzdane i jednostavne analitičke instrumentacije.

Razvoj modernih instrumentalnih metoda analize odvija se uporedo sa razvojem elektronske, tehnološko - tehničke i kompjuterske industrije. Traženi podaci dobijaju se uvek merenjem neke fizičke osobine koja je u karakterističnoj vezi sa komponentom (komponentama) od interesa.

Fizičke osobine materije (supstance) svrstane su u nekoliko grupa:

Opšta svojstva:

1. Masa,
2. Zapremina (tečnosti ili gasova),
3. Gustina,
4. Površinski napon,
5. Viskoznost,
6. Brzina prostiranja zvuka (u gasu).

Karakteristike koja obuhvataju međusobno dejstvo mase i energije zračenja su:

1. Apsorpcija energije zračenja (rendgenski, ultravioletni, vidljivi, infracrveni i mikrotalasi),
2. Emisija energije zračenja (izazvana pobuđivanjem),
3. Zamućenost (turbiditet),
4. Ramanov efekat,
5. Obrtanje ravni polarizovane svetlosti,
6. Indeks prelamanja,
7. Refleksija,
8. Fluorescencija i fosforescencija,
9. Difrakcija rendgenskih zraka i elektrona,
10. Nuklearna magnetna rezonanca.

Električna i magnetna svojstva:

1. Elektroodni potencijal,
2. Električna provodnost,
3. Električna permitivnost,
4. Magnetna susceptibilnost.

Termička svojstva:

1. Temperature prelaza (tačke ključanja ili tačke topljenja),
2. Entalpija (toplota) reakcije (neutralizacija, sagorevanje),
3. Toplotna provodnost.

Nuklearna svojstva:

1. Radioaktivnost.

Instrumentalne metode analize najčešće se dele na osnovnih pet grupa:

1. Elektroanalitičke,
2. Optičke metode,
3. Radiohemijske,
4. Termometrijske,
5. Hromatografske.

Instrumentalne metode su brze, omogućavaju određivanje više parametra istovremeno, postiže se veća tačnost pri radu, izbegavaju se hemijska razdvajanja, potrebna je mala količina uzoraka, reproduktivni su i imaju i druge prednosti.

1. GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

Gravimetrija je osnovna metoda hemijske analize koja se zasniva na merenju mase elementa ili jedinjenja izdvojenog od ostalih sastojaka taloženjem u obliku teško rastvornog jedinjenja, koje se lako prevodi u oblik pogodan za merenje mase.

Prednosti gravimetrijske metode su jednostavnost, ekonomska pristupačnost i visoka tačnost (granica određivanja je 0,01 – 0,005 % za čvrst uzorak ili do koncentracije $1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ za rastvore). Rezultat gravimetrijske analize je uvek vidljiv, u obliku mase supstance (masa je primarno fizičko svojstvo supstance), isključeni su sporedni efekti fizičko – hemijske analize, koji mogu da navedu na pogrešne zaključke.

Nedostatak gravimetrijske metode je dugotrajnost (ceđenje, žarenje) i delikatnost nekih operacija (taloženje, razdvajanje elemenata), kao i ograničena mogućnost određivanja niskih koncentracija, zbog čega se danas sve manje koristi i menja bržim volumetrijskim i analitičkim metodama. Gravimetrijske metode imaju prednost kada se radi o malom broju analiza i kada je potrebna velika tačnost.

Gravimetrijska analiza obuhvata merenje mase posle otparavanja ili taloženja jedinjenja. Primenom metode isparavanja ispitivana supstanca se prevodi u lakoisparljivo jedinjenje koje se može odrediti ili iz razlike izmerene mase uzorka pre i posle isparavanja ili merenjem mase pogodnog adsorbenta na koji se sorbovala isparljiva komponenta u toku analize.

Osnovne i najvažnije metode gravimetrijske analize su taložne metode ili metode precipitacije. Elementi koji se određuje, izdvaja se iz rastvora taloženjem, u obliku teško rastvornog jedinjenja poznatog hemijskog sastava i odgovarajućih svojstava pogodnih za dalji tok analize. Da bi reakcija taloženja bila primenjiva u gravimetrijskoj analizi, neophodno je zadovoljiti određene zahteve:

1. Reakcija taloženja mora da bude kvantitativna. Smatra se da je uslov kvantitativnosti ostvaren ukoliko u ispitivanom rastvoru ne preostane više

od $1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ ispitivane supstance. Da bi se to ostvarilo sprovodi se pažljiv izbor taložnog reagensa i kontrola uslova reakcije, koji utiču na smanjenje rastvorljivosti taloga;

2. Formirani talog treba da bude hemijski potpuno čist;
3. Talog mora da bude stabilan, da ima pogodan fizičko – hemijski oblik za manipulaciju u svim fazama analize; posebno za ceđenje kako bi se uspešno izvršilo odvajanje od drugih komponenata uzorka;
4. Osušeni ili izareni talog mora da ima tačno poznat hemijski sastav i fizičko – hemijska svojstva pogodna za merenje. Talog ne sme da trpi promene usled izloženosti dejstvu spoljnih okoline kao što je ugljen – dioksid, svetlost i drugi faktori.

Taložne metode gravimetrijske analize se u eksperimentalnom radu izvode kroz nekoliko osnovnih operacija:

- Taloženja,
- Ceđenje i ispiranje taloga,
- Sušenje i žarenje taloga,
- Merenje na analitičkoj vagi,
- Izračunavanje i analiza dobijenih rezultata.

1.1 Taloženje

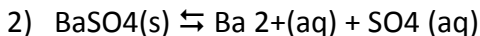
1.1.1 Mehanizam stvaranja taloga

Utvrđeno je da na proces taloženja i na fizičko – hemijska svojstva taloga veliki uticaj ima hemijska priroda taloga i uslovi pri kojima se taloženje odigrava.

Svaka reakcija taloženja se može pratiti kroz dva međusobno povezana koraka. Prvi korak je stvaranje taloga, konstanta ove reakcije je K_f , mora da bude veća od jedan. Drugi korak je održavanje taloga u zasićenom rastvoru (rastvorljivost taloga), u kome posebno dolaze do izražaja zakoni hemijske ravnoteže.

Primer taloženje BaSO₄:





Analizom **proizvoda rastvorljivosti** (koja u fizičkom smislu predstavlja proizvod koncentracije jona teško rastvornog jedinjenja u njegovom zasićenom rastvoru), koji se za razblažene rastvore (zasićeni rastvori teško rastvorenih taloga jesu vrlo razblaženi) može napisati:

$$K_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}, \quad (\text{na } 25^\circ\text{C}),$$

Rastvoljivost soli, R , može se izračunati:

$$R = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_{\text{BaSO}_4}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

Proizvod rastvoljivosti omogućuje procenu reakcije taloženja. Za prvu reakciju, reakciju taloženja, konstanta reakcije, $K_r = 1/K_{\text{BaSO}_4} \approx 1 \cdot 10^{10}$. Na osnovu numeričke vrednosti konstante reakcije može se, za odgovarajuće uslove, proceniti da li će taloženje biti kvantitativno.

Što je vrednost proizvoda rastvoljivosti niža biće i rastvoljivost taloga manja. Proizvod rastvoljivosti omogućuje izračunavanje da li će i kada doći do taloženja, kada je taloženje praktično potpuno, kolika je rastvoljivost soli, kolika je koncentracija jona koji grade talog u rastvoru (u čistoj vodi, u prisustvu viška nekog jona taloga, u prisustvu stranih jona, pri raznim vrednostima pH vrednostima rastvora).

Između procesa taloženja i proizvoda rastvoljivosti postoji sledeća veza:

- Ako proizvod koncentracija individualnih vrsta ne zadovoljava vrednost proizvoda rastvoljivosti, taloženja nema.
- Ako proizvod koncentracija individualnih vrsta zadovoljava ili prekoračuje proizvod rastvoljivosti tog jedinjenja, taloženje nastaje, odigravajući se sve dotle dok vrednosti proizvoda koncentracija ne opadne ispod vrednosti proizvoda rastvoljivosti.

1.1.2 Taložni reagensi

Za gravimetrijska taloženja od velikog značaja je izbor taložnog reagensa. Taložni reagensi su obično selektivni i talože grupu jona. Postoji mogućnost da taložni reagens nagradi teško rastvorno jedinjenje ne samo sa određenim jonom, već i sa drugim prisutnim jonima. Taložni reagensi mogu biti neorganske i organske supstance koje sa ispitivanim jonima grade teško rastvoran talog pogodnih fizičko – hemijskih svojstava.

Neorganski reagensi koriste se za obrazovanje hidroksida, sulfida, sulfata, hromata, fosfata, oksalata i hlorida. Višak većine neorganskih reagenasa kao taložnih sredstava se dobro uklanja sa već formiranih taloga.

Veliki broj organskih reagenasa se koristi za gravimetrijska određivanja. Neki od njih grade teško rastvorne soli jonskog tipa, a neki grade stabilne helatne komplekse, nerastvorne u vodi. Organski reagensi imaju prednosti u odnosu na neorganske, jer su selektivniji, a neki od njih su specifični u strogo kontrolisanim uslovima. Nedostatak organskih reagenasa je što se zbog male rastvoljivosti teško uklanjaju iz rastvora i mogu ometati paralelna određivanja više jona. Od organskih reagenasa koriste se: dimetilglioksim, amonijumova so, amino kiseline i drugi.

Osnovni kriterijumi za izbor taložnog reagensa su:

- Da gradi talog sa ispitivanom supstancom koja ima mali proizvod rastvoljivosti, i
- Da talog ima pogodne fizičko – hemijske kvalitete za dalji tok analize (ceđenje, ispiranje, sušenje, žarenje, merenje).

Uporedna analiza na osnovu proizvoda rastvoljivosti podrazumeva da se upoređuju rastvori istih ili približnih koncentracija. U realnim rastvorima i uslovima uvek treba voditi računa o odnosu stvarnih koncentracija jona, jer je za taloženje neophodno da proizvod stvarnih koncentracija bude veći od teorijske vrednosti proizvoda rastvorljivosti.

Taloženje počinje kada proizvod stvarnih koncentracija jona u rastvoru bude veći od proizvoda rastvoljivosti jedinjenja koje se formira. Da bi taloženja bilo kvantitativno obavezno se dodaje mali višak taložnog sredstva što se može i predvideti na osnovu proizvoda rastvoljivosti i na osnovu zakona hemijske ravnoteže.

U gravimetrijskoj analizi se smatra da je neki jon potpuno istaložen, ako njegova preostala koncentracija u rastvoru ne prelazi $1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³, a neophodno je da koncentracija taložnog reagensa na kraju procesa taloženja ne bude niža od $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³.

Veliki višak taložnog reagensa može dovesti ne do smanjenja već do povećanja rastvoljivosti taloga. Uzrok ovome može da bude stvaranje kompleksnih jedinjenja, kiselih soli, itd.

Utvrđeno je da od momenta kada se dva rastvora pomešaju u stehiometrijskom odnosu, pa do formiranja taloga protekne izvesno vreme koje je karakteristično za svaki talog. Ovaj period se zove indukcionni period. Za vreme indukcionog perioda, proces formiranja taloga prolazi kroz dva stupnja: stvaranje centara kristalizacije i rast čestica. Relativne brzine ova dve faze određuju veličinu čestica nekog sveže nastalog taloga. U toku ovih faza dolazi do izgradnje kristalne rešetke i izdvajanja čvrste faze iz rastvora. To je složen proces.

Optimalni uslovi za taloženje su:

- Lagano doziranje taložnog reagensa, kap po kap;
- Koncentracija taložnog reagensa mora da bude relativno visoka;
- Rastvor u kome se vrši taloženje i rastvor taložnog reagensa mora da se zagreje (na povećanoj temperaturi povećana je rastvorljivost nekog taloga);
- Optimalnu pH vrednost rastvora pri kojoj je rastvorljivost zadovoljavajuća (obično se taloženje vrši u prisustvu mineralnih kiselina koje utiču na povećanu rastvoljivost);
- U toku taloženja intenzivno štapićem mešati rastvor i ostaviti talog izvesno vreme, kako bi došlo do potpunog taloženja i do starenja taloga, pri čemu

nastaju strukturne promene taloga koje utiču na formiranje većih kristala koji se lakše cede.

Pravilo je da će u nekom rastvoru doći do izdvajanja taloga ako proizvod koncentracije jona koji grade teško rastvorna jedinjenja premaši proizvod rastvoljivosti tog jedinjenja. Međutim, događa se da se talog ipak ne stvara i pored dovoljne koncentracije i pored dovoljno indukacionog vremena.

Postoje dva uzroka ove pojave:

- Stvaranje presićenog rastvora, ili
- Stvaranje koloidnog rastvora.

Koloidni sistemi su disperzni sistemi, u kojima se dimenzije čestica kreću približno u intervalu od 1 do 100 nm. Koloidne čestice su krupnije od molekula i jona u pravim rastvorima, ali su sitnije od čestica mikroheterogenih sistema.

Koloidne čestice, zbog svoje sposobnosti za adsorpciju katjona ili anjona iz rastvora su naelektrisane. Postojanje naelektrisanja, što je istovremeno i osnovni uslov njihovog opstanka, daje koloidnom rastvoru određenu postojanost. Ukoliko čestice ne bi bile naelektrisane, pri sudaru bi se sjedinjavale u krupnije agregate i padale bi kao talog.

Koloidni sistemi se sastoje od: disperzne faze, koju sačinjavaju čestice koloida i disperzne sredine. Ako je disperzna sredina voda, koloidni rastvor se naziva hidrosol.

Koloidni rastvori dele se na:

- Liofilne – gde čestice čvrsto vezuju molekula disperzne sredine.
- Liofobne – gde se vezivanje praktično ne dešava.

Proces ukрупnjavanja čestica i njihovo gravitaciono „padanje“ u vidu taloga naziva se koagulacija. Za koagulaciju je neophodno da se čestice koloida razelektrišu. U tom cilju koloidu se dodaje pogodan elektrolit. Proces suprotan koagulaciji naziva

se peptizacija. Pri peptizaciji nastaje disperzni talog do koloidnog stepena disperznosti.

Pod starenjem taloga podrazumevaju se strukturne promene koje se odvijaju na talogu od trenutka njegovog nastajanja. Stajanjem taloga u kontaktu sa matičnim rastvorom dolazi do promena koje vode građenju većih čestica kristala, stvaranje kompaktnije strukture, smanjenju onečišćenja kristalnih čestica i eventualnih drugih promena. Ovim promenama se postiže veća stabilnost čestica taloga. Starenje se efikasno ostvaruje na povišenoj temperaturi.

Starenje je rezultat istovremenog delovanja nekoliko procesa. Jedan je rekristalizacija. Primarno izdvojene čestice taloga su zbog velike brzine rasta obično nepravilne, tako da vrlo brzo nakon taloženja pojedini joni napuštaju svoja „neodgovatrajuća“ mesta da bi se taložili na manje aktivnim mestima rešetke. Tako se dobijaju savršeniji i čistiji kristali, jer kod rekristalizacije nečistoće prelaze iz taloga u rastvor.

Važan oblik starenja je proces spore rekristalizacije, koji vodi građenju većih kristala na račun manjih. Mali kristali imaju veću rastvorljivost nego veći kristali, te se manje čestice primarnog taloga rastvaraju, a na njihov račun rastu manje rastvorne, veće čestice. Brzina rekristalizacije zavisi od prirode taloga i obično je veća što je rastvorljivost taloga veća, i po pravilu je manja kod taloga male rastvorljivosti. Ovaj proces povećava čistoću taloga.

1.2.1 Ceđenje i ispiranje taloga

Ceđenje je operacija kojom se talog odvaja od tečnosti, propuštanjem preko nekog polupropustljivog filtra. Filter je izrađen od pogodnog poroznog materijala, koji će zadržavati čvrstu supstancu, a propuštati tečnost. Kao sredstvo za ceđenje upotrebljavaju se filter – hartije i gučevi za ceđenje. Izbor tehnike ceđenja zavisi od vrste taloga i cene.

Talog koji se izdvaja iz rastvora obično je onečišćen supstancama koje se nalaze u rastvoru prilikom taloženja. Ispiranjem taloga, najveći deo nečistoća se uklanja, pri čemu je potrebno voditi računa o rastvorljivosti taloga.

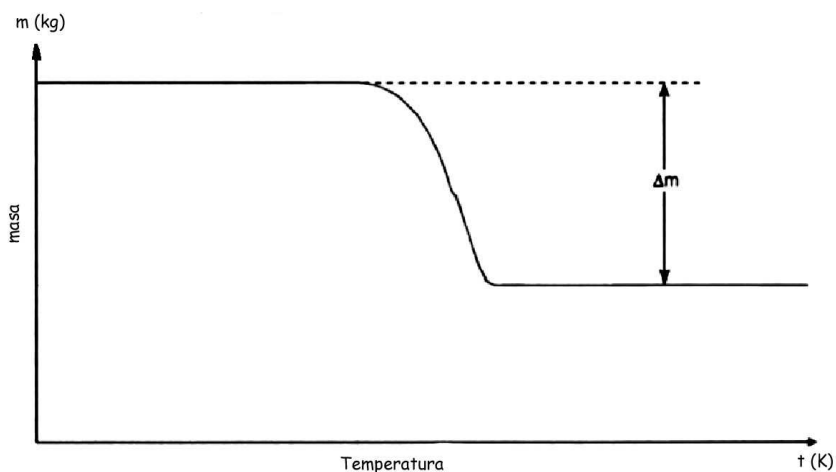
Za ispiranje se može koristiti i voda uz uslov da voda rastvori primetnu količinu taloga ili dovesti do peptizacije. Rastvorljivi talozi se peru rastvorom koji sadrži nisku koncentraciju taložnog reagensa, čime se rastvorljivost smanjuje (efekat zajedničkog/istoimenog jona). Višak taložnog reagensa se mora ukloniti ispiranjem na povišenoj temperaturi ili naknadnim ispiranjem vodom ili nekim isparljivim organskim rastvaračem kao što je alkohol ili aceton.

Za ispiranje taloga sklonih peptizaciji mora se primenjivati rastvor nekog pogodnog i lako isparljivog elektrolita. Bolji efekat se postiže ako se talog ispira više puta manjim zapreminama sredstva za ispiranje nego manji broj puta većim zapreminama. Pravila kojih se treba pridržavati su:

- Pre nego što se doda nova zapremina tečnosti za ispiranje, ostaviti da se talog dobro ocedi. Izuzetak od ovog pravila su talozi koji na vazduhu oksidišu ili talozi u obliku želetina.
- Upotrebljavati relativno male zapremine tečnosti za ispiranje i povećati broj ispiranja.

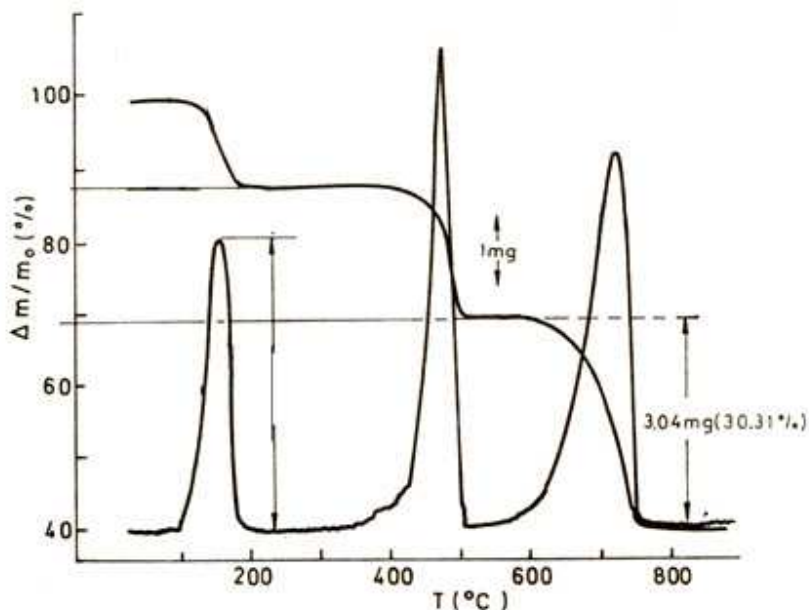
1.3 Sušenje i žarenje taloga

Oceden i opran talog je potrebno prevesti u stabilno jedinjenje, konstantnog sastava, pogodnog za merenje. To se postiže sušenjem ili žarenjem do konstantne mase.



Slika 1. Termogravimetrijska kriva

Zagrevanjem se pre svega uklanja voda, zatim isparljive nečistoće, a ponekad se talog žarenjem prevodi u drugi stabilniji oblik. Temperatura na kojoj treba sušiti ili žariti talog može se odrediti pomoću termogravimetrijske vage, na kojima se meri masa taloga u zavisnosti od porasta temperature – termogravimetrijske krive (slika 1 i 2).



Slika 2. Termogravimetrijska kriva za kalcijumoksalat - monohidrat u atmosferi azota

Horizontalni delovi krivih daju oblasti temperature u kojima se masa taloga ne menja, što znači da se talog može sušiti ili žariti u toj temperaturnoj oblasti sa sigurnošću konstantnog stehiometrijski sastava. Nekada se zagrevanje sprovodi na višoj temperaturi, da bi se dobio nehigroskopni oblik taloga ili zbog teškog uklanjanja nekih oblika vode (adsorbovana voda na hidrofiličnim koloidima).

1.4 Gravimetrijski faktor

Određivanje neke supstance gravimetrijskom analizom zasniva se na: masi uzorka uzetog za analizu i masi izarenog taloga.

Izračunavanje mase traženog elementa A, m_A u talogu AaBb dobija se iz sledećeg odnosa:

Metode analize zagađujućih materija

$$m_A : m_{A_a B_b} = a \cdot M_A : M_{A_a B_b} \quad (1)$$

$$m_A = m_{A_a B_b} \frac{a \cdot M_A}{M_{A_a B_b}} \quad (\text{g}) \quad (2)$$

$M_{A_a B_b}$ - molarna masa taloga (g/mol),

M_A - molarna masa elementa A koji se određuje (g/mol),

a - broj atoma elementa A u molekulu $A_a B_b$,

$m_{A_a B_b}$ - izmerena masa taloga (g),

m_A - tražena, nepoznata masa elementa A u uzorku (g).

Izračunavanje je još uprošćenije primenom gravimetrijskog faktora F , koji predstavlja stehiometrijski odnos molarne mase traženog sastojka i molarne mase merenog sastojka:

$$F = \frac{a \cdot M_A}{M_{A_a B_b}} \quad (3)$$

Jednostavnim množenjem izmerenog taloga, m_{taloga} sa gravimetrijskim faktorom, F dobija se masa traženog elementa ili jedinjenja, A, m_A u ispitivanom uzorku:

$$m_A = m_{taloga} \cdot F \quad (\text{g}) \quad (4)$$

Procentni sadržaj supstance se izračunava na osnovu izmerene mase uzorka, m_{uzorka}

$$w(A) = \frac{m_A}{m_{uzorka}} \cdot F \cdot 100 \quad (\%) \quad (5)$$

Za izračunavanje nepoznate zapremine uzorka dobijenog za analizu koristi se sledeći izraz:

$$V_A = \frac{m_{taloga} F}{T} \quad (\text{m}^3) \quad (6)$$

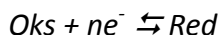
gde je T titar i računa se:

$$T = m_{uzorka} / V_{uzorka} \quad (7)$$

2. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija predstavlja metodu hemijske analize koja se zasniva na određivanju potencijala elektrode uronjene u rastvor koji sadrži ispitivanu jonsku vrstu.

Potencijal elektrode uslovljen je stvaranjem dvojnog električnog sloja koji nastaje kao rezultat procesa povratne elektrohemijske reakcije na granici metal/rastvor. Dobijeni potencijal na elektrodi, naziva se ravnotežni potencijal i predstavlja funkciju aktivnosti komponenata. Svaka reakcija na elektrodi je reakcija oksido – redukcije. Potencijal elektrode određuje oksido – redukcionim sistemom čije se sve komponente nalaze u rastvoru:



Kao elektroda se koriste inertni metali (platina, zlato) koji služe kao prenosioci elektrona, ali sami ne učestvuju u reakciji. Potencijal ove elektrode zavisi od odnosa aktivnosti redukovanog i oksidovanog oblika supstanci, u saglasnosti sa Nernstovom jednačinom:

$$E = E_{ox/red}^{\theta} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (8)$$

gde je:

$E_{ox/red}^{\theta}$ - standardni potencijal elektrohemijske reakcije.

Ako je jedna od komponenata sama elektroda reakcija je:



Elektroda čiji potencijal zavisi samo od koncentracije katjona u rastvoru naziva se **elektroda prve vrste**. Primer ovih elektroda su: bakarna, kadmijumova, srebrna, živina, vodonikova i druge. **Elektrode druge vrste** pokazuju zavisnost potencijala

od odgovarajućeg anjona. Kao primer mogu se navesti kalomelova i srebro – hloridna elektroda.

Direktno merenje apsolutne vrednosti potencijala elektrode nije moguće. Merenje elektrodnog potencijala najčešće se sprovodi merenjem elektromotorne sile, *EMS*, sprega koji se sastoji od elektrode čiji se potencijala meri (*indikatorska elektroda*) i pomoćne elektrode (čiji je potencijal poznat (*referentna elektroda*), zaronjenih u ispitivani rastvor. Kao indikatorska elektroda najčešće se koristi staklena, srebrna i platinska elektroda. Elektromotorna sila sprega određena je razlikom potencijala indikatorske i referentne elektrode:

$$EMS = E_{ind} - E_{ref} \quad (9)$$

Na osnovu izmerene veličine elektromotorne sile izračunava se potencijal elektrode, a potom koncentracija jedne od komponenata rastvora ili odnosa koncentracija komponenata sistema.

Po načinu primene potenciometrija se deli na dve grupe:

- Direktnu potenciometriju,
- Potenciometrijsku titraciju.

Osetljivost metode je do koncentracije 10^{-5} mol/dm³.

2.1 Direktna potenciometrija

Direktna potenciometrija je metoda koja se primenjuje za određivanje koncentracije različitih jona na osnovu merenja potencijala pogodne indikatorske elektrode zaronjene u ispitivani rastvor. Izbor indikatorske elektrode ima najveći značaj. Elektroda treba da bude otporna na dejstvo rastvora, kao i da omogući da se za kratko vreme uspostavi dobro definisan potencijal u odnosu na koncentraciju jona koji se određuju. Kao indikatorske elektrode mogu se koristiti: vodonikova, hinhidrinova i antimonova (za određivanje koncentracije vodoničnih jona), srebrna elektroda (za određivanje koncentracije jona srebra i hlorida) i dr.

Konstruisane su i elektrode specifične u odnosu na veći broj različitih katjona i anjona, poznate pod imenom **jon-selektivne elektrode**.

2.2 Potenciometrijske titracije

Potenciometrijske titracije predstavljaju volumetrijsku metodu analize kod koje se kraj titracije određuje na osnovu oštre promene potencijala indikatorske elektrode u blizini završne tačke titracije. Promena potencijala indikatorske elektrode posledica je odgovarajuće promene koncentracije ispitivanih jona, budući da između potencijala i logaritama koncentracije postoji linearana zavisnost.

U poređenju sa klasičnom volumetrijskom titracijom, potenciometrijska titracija može da pokaže rezultate veće tačnosti, omogućava titraciju obojenih rastvora, kao i određivanje supstanci u odsustvu indikatora. Primenjuju se u vodenim, nevodenim i u mešanim rastvorima.

Potenciometrijske titracije se mogu koristiti za rešavanje analitičkih, fizičko – hemijskih zadataka i za određivanje:

- Koncentracije jedne ili više supstanci koje se nalaze u rastvoru,
- Konstanti disocijacije slabih kiselina i baza,
- Konstanti nestabilnosti kompleksa,
- Proizvoda rastvorljivosti,
- Standardnog oksido – redukcionog potencijala, i dr.

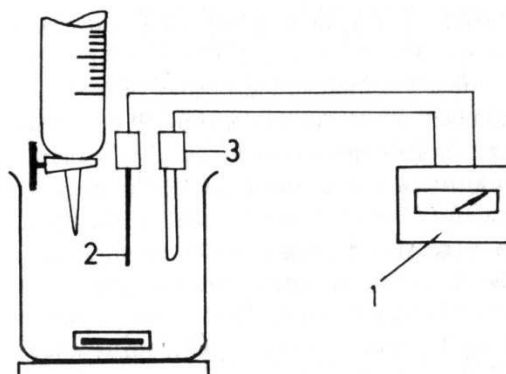
U zavisnosti od vrste reakcija, metode potenciometrijskih titracija dele se na:

- Metode neutralizacije,
- Metode taloženja,
- Kompleksometrijske metode,
- Metode oksido – redukcije.

Indikatorske elektrode se biraju prema vrsti reakcije koja se odigrava na elektrodi i prirodi jona koji se nalaze u rastvoru. Kao referentna elektroda uglavnom se

primenjuje kalomelova ili srebro – hloridna elektroda. Mogu se koristiti i druge elektrode pod uslovom da njihov potencijal ostane konstantan.

Za izvođenje potenciometrijskih titracija koriste se instrumenti: pH metri, potenciometri i dr.



Slika 3. Aparatura za izvođenje potenciometrijskih titracija (1 – pH / mV metar; 2 – indikatorska elektroda; 3 – referentna elektroda)

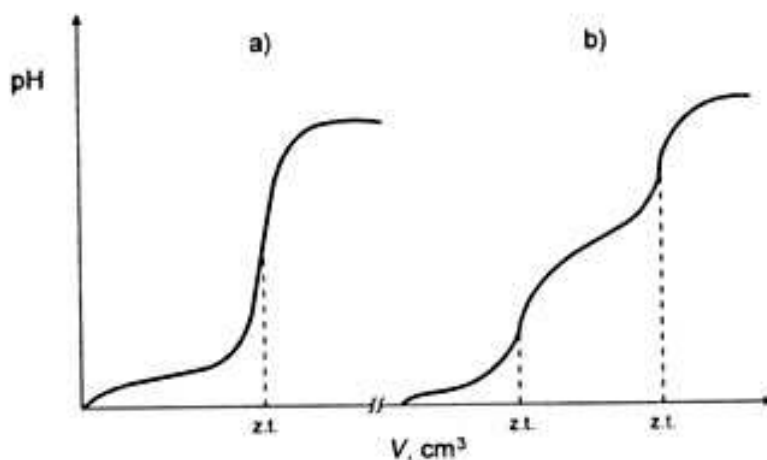
Potencijala indikatorske elektrode meri se tako, što se indikatorska elektroda spegne sa jednom drugom elektrodom čiji je potencijal poznat, izmeri se EMS sprega: indikatorska elektroda/ispitivani rastvor/referentna (standardna) elektroda.

Kod potenciometrijskih titracija potrebno je meriti zapreminu titrata (supstance koja se dodaje iz birete) koji sadrži supstancu koja u potpunosti reaguje sa određenim jonima u rastvoru uz definisanje završne tačke titracije. Za određivanje završne tačke titracije koriste se različite metode, čiji izbor je određen karakterom titracione krive, potrebnom tačnošću određivanja, pogodnošću primene i drugim odrednicama. U momentu postizanja završne tačke titracije, dolazi do skokovitih promena koncentracije određene vrste jona, zbog toga i do skokovite promene potencijala indikatorske elektrode tj. napona galvanskog sprega obrazovanog između indikatorske i referentne elektrode. Da bi se početak nagle promene napona sprega koji se čita na instrumentu na vreme uočio, titraciona kriva snima se tako što se od samog početka dodaju jednake male porcije titracionog rastvora. Posle svakog dodavanja titracija se prekida, pročita nova vrednost napona na instrumentu i ovo unese na dijagram. Ovako snimljena kriva pokazuje prevoj toka

u blizini završne tačke, a sama završna tačka nalazi se tako što se središna tačka pravog uzlaznog ili uzlaznog dela krive projektuje na x – osu.

Za određivanje završne tačke titracije postoji više metoda, čiji je izbor određen karakterom titracione krive, potrebnom tačnošću određivanja, pogodnošću primene i drugim parametrima.

Grafička metoda predstavlja pogodan način za određivanje završne tačke titracije, pošto se u ovoj tački zapaža maksimalna promena potencijala indikatorske elektrode. Na x – osu se nanosi zapremina dodatog rastvora titrata (V, cm^3), na y – osu odgovarajuća vrednost potencijala koja može biti izražena kako u jedinicama napona (mV, V), tako i u drugim uslovnim jedinicama (pH).

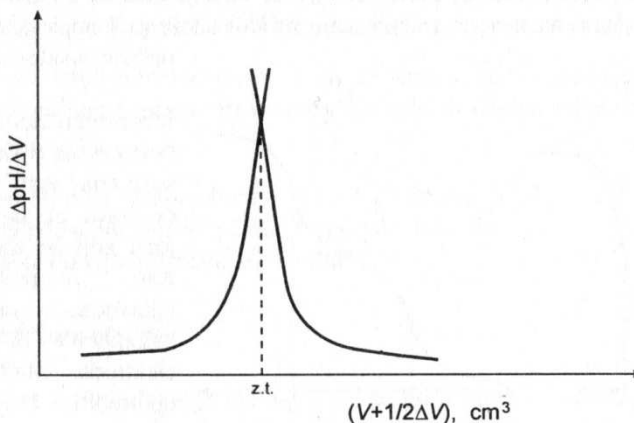


Slika 4. Potenciometrijska titraciona kriva: a) jednokomponentni sistem b) višekomponentni sistem

Završna tačka titracije određena je prevojnou tačkom na titracionou krivou. Lokacija završne tačke titracije na x- osi određuje se ekstrapolacijou najstrmijeg uzlaznog (silaznog) dela krive. Pri titraciji višebazne kiseline ili smeše kiselina u pogodnom rastvaraču, broj prevojnih tačaka je veći.

Grafičko računsku metoda (metoda diferencijalne titracione krive) – završna tačka titracije se dobija projekcijou preseka delova titracione krive nastale kao prvi izvod funkcije promene potencijala indikatorske elektrode u odnosu na zapreminu dodatog titranta. Na y – osu se nanosi vrednost razlike potencijala posle i pre

dodataka pojedinog inkrementa titrata po inkrementu titrata ($\Delta\text{pH}/\Delta V$), a na x – osu zapremina dodatog titrata ($V+1/2\Delta V$).



Slika 5. Diferencijalna potenciometrijska titraciona kriva

Utvrđivanje završne tačke titracije dobija se projekcijom tačke ekstrapolisanih preseka delova diferencijalne titracione krive na apcisi.

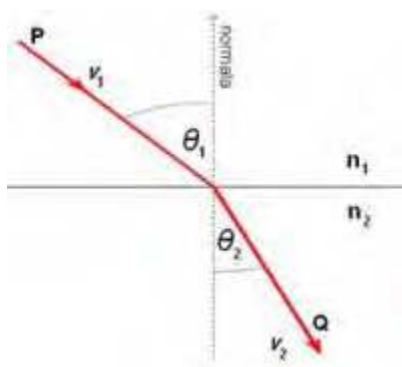
Obe metode imaju nedostatak koji se sastoji u tome da u blizini završne tačke, zahtevaju dodatak titracionog rastvora u malim i tačno određenim inkrementima, što otežava titraciju.

3. REFRAKTOMETRIJA

Refraktometrija je optička metoda koja se zasniva na merenju indeksa prelamanja ili indeksa refrakcije. Indeks prelamanja predstavlja fizičku osobinu supstance koja se može odrediti pri analitičkim određivanjima i predstavlja broj koji pokazuje koliko puta je brzina svetlosti u nekoj sredini manja od brzine svetlosti u vakuumu. Indeks prelamanja meri se uglavnom na tečnostima. Refraktometrija se koristi za identifikaciju supstanci na isti način kao i određivanje tačke ključanja ili tačke topljenja.

3.1 Indeks prelamanja

Indeks prelamanja providne izotropne supstance predstavlja odnos brzine prostiranja energije zračenja (svetlosti) u vakuumu prema brzini prostiranja u ispitivanoj supstanci. Pošto je brzina prostiranja svetlosti u vakuumu veća nego u providnoj izotropnoj sredini, dolazi do pojave prelamanja zraka svetlosti pri prelazu iz jedne sredine u drugu. Indeks prelamanja može se definisati odnosom uglova koji zaklapaju upadni i prelomni zrak svetlosti sa normalom na ravan koja razdvaja ove dve sredine.



Slika 6. Upadni θ_1 i prelomni θ_2 ugao zraka svetlosti koji dolazi iz vakuuma i pada na ravnu površinu ispitivane supstance (P – upadni zrak svetlosti, v_1 – brzina upadnog zraka svetlosti, n_1 – indeks prelamanja upadnog zraka svetlosti, Q – prelomni zrak svetlosti, v_2 – brzina prelomnog zraka svetlosti, n_2 – indeks prelamanja prelomnog zraka)

Apsolutni indeks prelamanja: odnos brzina svetlosti u vakuumu c_v i nekoj sredini c_s

$$n_{aps} = \frac{c_v}{c_s} \quad (10)$$

Relativni indeks prelamanja: odnos brzina svetlosti u "1" sredini u odnosu na "2" sredinu:

$$n_{rel} = \frac{c_1}{c_2} \quad (11)$$

Ako je sredina 2 gušća od sredine 1, zrak se prelama ka normali, tada je ugao θ_1 (upadni ugao) veći od ugla θ_2 (prelomni ugao), pa je odnos indeksa prelamanja za ove dve sredine dat izrazom (Snell-ov zakon):

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2 \quad (12)$$

odnosno:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = n_{2,1} \quad (13)$$

Gde je $n_{2,1}$ relativni indeks prelamanja ili kraće indeks prelamanja ili indeks refrakcije. Optički gušća sredina ima veći indeks prelamanja od optički ređe, jer se svetlost sporije prostire kroz nju.

Iz praktičnih razloga vrednosti za indekse prelamanja daju se obično u odnosu na vazduh, a ne na vakuum. Brzina prostiranja svetlosti u vazduhu je nešto manja nego u vakuumu, pa se apoksimativno može uzeti da je indeks prelamanja date sredine, određen u odnosu na vazduh, jednak apsolutnom indeksu prelamanja. Tačna vrednost apsolutnog indeksa prelamanja može se izračunati množenjem sa apsolutnim indeksom prelamanja vazduha:

$$n_0 = n \cdot 1,00029 \quad (14)$$

gde je: 1,00029 indeks prelamanja vazduha za talasnu dužinu 589 nm, n_0 – apsolutni indeks prelamanja svetlosti u datoj sredini, n – indeks prelamanja svetlosti u datoj sredini.

Indeks prelamanja zavisi od:

1. Prirode supstance
2. Talasne dužine svetlosti
3. Temperature
4. Pritiska

Zavisnost indeksa prelamanja od temperature, opisuje se pomoću temperaturnog koeficijenta:

$$\alpha_n = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta T} \quad (15)$$

α_n - temperaturni koeficijent,

n - indeks prelamanja,

Δn - promena indeksa prelamanja,

ΔT - promena temperature.

Indeks prelamanja supstance smanjuje se sa povećanjem temperature, i potrebno je da se usvoji određena temperatura i talasna dužina svetlosti, pri kojima se meri indeks prelamanja. Ukoliko nije drugačije dato, usvojena temperatura iznosi 20 °C, a standardna talasna dužina 589 nm. Za specijalna određivanja koriste se i druge temperature: za analizu ulja 25 °C, analizu masti 40 °C. Neophodno je da se preduzmu neophodne mere kako bi se temperature kontrolisala. Određivanje srednjeg temperaturnog koeficijenta omogućava ispitivanje indeksa prelamanja tečnosti u širokom temperaturnom interval, koji se menja sa prirodom tečnosti. Pri preciznim merenjima potrebno je temperaturni koeficijent odrediti iz velikog broja eksperimentalnih određivanja. Promena indeksa prelamanja sa temperaturom je uglavnom linearna u oblasti u kojoj se meri.

Tabela 1. Talasne dužine svetlosti koje se obično koriste u refraktometriji

Talasna dužina, nm	Oznaka indeksa prelamanja	Izvor	Boja
589,6 (stand.)	n_D	Na – para	Žuta
656,3	n_c ili n_γ	Vodonik	Crvena
486,1	n_F ili n_β		Plava
434,0	n_G ili n_α		Ljubičasta
546,1	$n_{546,1}$	Živa	Zelena

Zavisnost indeksa prelamanja od talasne dužine naziva se disperzija i u osnovi pojave da se tzv. bela svetlost pri ulasku u npr. staklenu prizmu pod nekim uglom razlaže na spektar “duginih boja”. Parcijalna disperzija je razlika u indeksima prelamanja neke supstance za dve različite talasne dužine.

Kao merilo disperzije često se upotrebljava Abbe-ov broj:

$$\frac{n_D - 1}{n_F - n_C} = V \quad (16)$$

V - Abbe-ov broj,

n_D - indeks prelamanja svetlosti talasne dužine 589,6 nm,

n_F - indeks prelamanja svetlosti talasne dužine 486,1 nm,

n_c - indeks prelamanja svetlosti talasne dužine 656,3 nm.

Talasne dužine koje se obično koriste odgovaraju vodonikovojoj plavoj liniji od 486,1 nm i crvenoj liniji od 656,3 nm.

Da bi se dobile fizičke veličine koje ne zavise od temperature i pritiska, uvedeni su pojmovi specifične i molekulske refrakcije koje povezuju indeks prelamanja n , sa gustinom supstance ρ , odnosno molekulskom masom M .

Specifična refrakcija r , ne zavisi od agregatnog stanja supstance i definiše se:

$$r = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (17)$$

ρ - gustina supstance,

n - indeks prelamanja.

Proizvod specifične refrakcije i molekulske mase supstance naziva se molarna refrakcija R_m :

$$R_m = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (18)$$

Molarna refrakcija je aditivna osobina, zavisi samo od prirode i broja atoma u molekulu i može se izračunati preko zbira atomskih refrakcija svih atoma u molekulu. Kod određivanja strukturne formule organskog jedinjenja, potreban je hemijski sastav i struktura ispitivanog jedinjenja.

Molarna refrakcija za supstancu čija je bruto formula $A_aB_bC_c$ izračunava se po formuli:

$$R_m = aR_a + bR_b + cR_c + \sum iR_i \quad (19)$$

$R_a, R_b, R_c \dots$ - tablične vrednosti atomskih refrakcija.

Kod mnogih rastvora postoji zavisnost indeksa prelamanja od koncentracije.

Za razblažene rastvove važi relacija:

$$n = n_0 + k \cdot C \quad (20)$$

n_0 - indeks prelamanja čistog rastvarača,

C - koncentracija rastvarača,

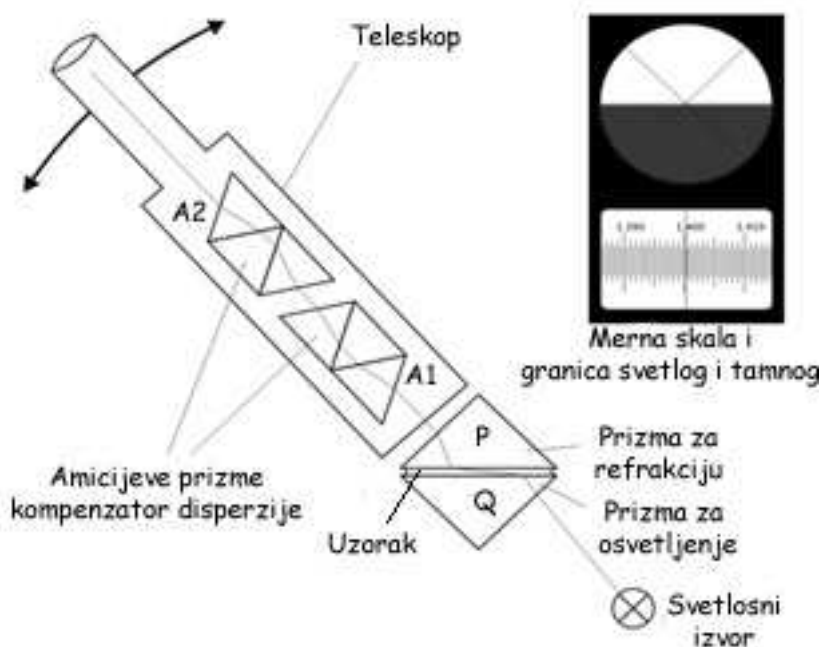
k - empirijska konstanta koja se može odrediti eksperimentalno.

3.2 Refraktometrijska merenja

Indeks prelamanja određuje se pomoću optičkog instrumenta koji se naziva refraktometar. Najprostiji tipovi refraktometara su Abbeov, Pulfrihov i imerzioni refraktometar.

Određivanje indeksa prelamanja n neke tečnosti zasniva se na merenju graničnog ugla pri prelasku svetlosti iz ispitivane tečnosti u staklenu prizmu poznatog indeksa prelamanja N . Granični ugao je najveći ugao pod kojim se može prelomiti zrak kad prelazi iz jedne sredine u drugu. Da bi se to postiglo, svetlost mora da pada na dodirnu površinu dve sredine skoro paralelno, odnosno pod uglom od 90° u odnosu na normalu. Zraci koji padaju pod uglom većim od graničnog ne bi mogli preći u tečnost, već bi se odbijali od površine prizme i ponovo u nju vratili što je tzv. totalna refleksija.

3.3 Abbeov refraktometar



Slika 7. Abbe – ov refraktometar

Svetlosni zraci reflektovani sa ogledala prolaze kroz prizmu Q, čija je gornja površina grubo izbrušena. Ova površina služi kao izvor svetlosnih zraka koji prolaze

kroz sloj tečnosti debljine 0,1 mm i prelamaju se na poliranoj površini prizme P. Maksimalni ugao pod kojim se zrak prelama u prizmi P predstavlja granični ugao, koji stvara granicu između levog tamnog dela, i desnog svetlog dela vidnog polja. Na granici prizma P vazduh, zraci se ponovo prelamaju i prolaze kroz teleskop u kome se nalaze rotirajuće Amicijeve prizme A_1 i A_2 , koje propuštaju monohromatsku svetlost. Po prolasku kroz prizme, svetlost pada na vidno polje sa ukrštenim konačnicama. Određivanje indeksa prelamanja tečnosti meri se tako što se prizme Q i P obrću do pojave graničnog ugla, odnosno granice između tamnog i svetlog polja na vidnom polju. Ako svetlost nije monohromatska, ova granica nije oštra i sadrži spektar boja. Propuštanje monohromatske svetlosti manifestuje se pojavom oštre granice između tamnog i svetlog dela vidnog polja. Prihvaćeno je da se indeksi prelamanja mere žutom svetlošću Na lampe (D linija atomskog spektra natrijuma sa talasnom dužinom od 589,3 nm). Ako se za merenje koristi bela svetlost na izlazu iz prizmi dobija se spektar boja i granica između svetlog i tamnog polja nije oštra. To bi dovodilo do znatnog smanjenja preciznosti merenja.

Prednosti Abbe – ovog refraktometra su: što je čitanje indeksa prelamanja direktno i potrebna je samo jedna kap uzorka koji se meri.

3.4 Primena refraktometrije

Indeks prelamanja se koristi za identifikaciju supstanci, određivanje strukture, stepena čistoće, kao i za određivanje nekih fizičkih svojstava koja se na drugi način teško mogu odrediti (koeficijent difuzije, stepen kristalizacije polimera i druge veličine).

Određivanje strukture se zasniva na tome da pojedine grupe i vrste veza imaju karakteristične vrednosti za specifičnu i molekulsku refrakciju pod određenim uslovima. Svojstvo aditivnosti molarne refrakcije koristi se za: definisanje strukture molekula i tipa veze i to ne samo jednostavnih (npr. duple veze C atoma), već i njihovih konjugovanih tipova. Moguće je definisati razliku između α i β izomera.

Ocena čistoće supstance: dokle god se u procesu prečišćavanja indeks prelamanja supstance menja, ona se ne može smatrati čistom. Kod sintetičkih preparata

dovoljno je da se indeksi prelamanja čistog i proizvedenog nalaze u granicama 0,0001 i 0,0002 i ako se ne traži veći stepen čistoće, za kontrolu su dovoljna refraktometrijska određivanja.

Jednostavna određivanja indeksa prelamanja su od velikog značaja za ispitivanje produkata destilacije mineralnih ulja, ispitivanje ulja i masti, koje predstavljaju smešu različitih glicerida masnih kiselina čiji se indeksi prelamanja znatno razlikuju i predstavljaju veliko područje primene refraktometrije. U kristaloptici i optičkoj mineralogiji određivanje indeksa prelamanja optičkih anizotropnih supstanci koristi se pri indentifikaciji minerala.

Da bi se refraktometrijske metode koristile za kvantitativna određivanja, potrebno je raspolagati dijagramima zavisnosti indeksa prelamanja ili korektnije R_m vrednostima od sastava sistema.

Refraktometrijskom metodom određuje se koncentracioni gradijent pri sedimentaciji, elektroforezi, difuziji i elektrolizi, što može da se koristi za automatsku kontrolu i regulaciju tehnoloških procesa. U rutinske refraktometrijske analize spada određivanje vode u mleku, belančevina u vodenom rastvoru, albumina u krvnom serumu, sumpora u gumi, nezasićenih ulja u: buteru, mastima, biljnim uljima, kao i ukupne koncentracije šećera: u hrani i drugim uzorcima.

Refraktometrija se koristi u uljama (za kontrolu procesa hidriranja), pivama (za određivanje ukupne količine suve supstance), industriji sapuna i deterdženata (za određivanje mirisnih komponenata i eteričnih ulja), farmaceutske industriji (za proveru čistoće sirovina i lekova, dokazivanje identiteta i određivanje koncentracije) i drugim industrijama.

4. TURBIDIMetriJA

Turbidimetrija je metoda koje se zasnivaju na pojavi rasipanja svetlosti suspendovanim česticama u rastvoru. Količina čvrstih čestica može da se meri na osnovu **propuštanja svetlosti (turbidimetrija)** kroz rastvor ili merenjem **rasute svetlosti (nefelometrija)** od strane suspendovanih čestica. Obe metode, se zasnivaju na merenju propuštene svetlosti kroz suspenziju. Turbiditet suspenzije opisan je približno jednačinom:

$$S = \log \frac{I_0}{I_p} = K \frac{bcd^3}{d^4 + \alpha\lambda^4} \quad (21)$$

gde je:

S – turbiditet,

I_0 – jačina upadnog zračenja,

I_p – jačina propuštenog zračenja,

b – debljina sloja uzorka,

c – koncentracija uzorka,

d – srednji prečnik čestice,

λ – talasna dužina monohromatske svetlosti,

K – konstanta proporcionalnosti, koja zavisi od prirode suspenzije i metode merenja,

α – konstanta koja zavisi od same metode.

Ova jednačina važi samo za vrlo razblažene suspenzije.

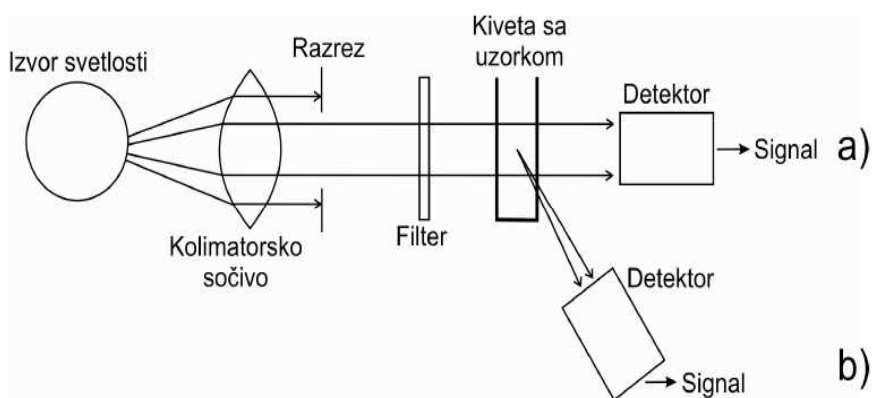
Pri praktičnoj analizi treba uzeti u obzir sledeće činjenice:

- Potrebno je eksperimentalno utvrditi da li neka hemijska reakcija može da proizvede suspenziju pogodnih osobina;
- Optimalni postupak za pripremanje suspenzije koja treba da se ispita, mora u potpunosti da bude definisan;
- Potrebno je pripremiti radnu krivu ili dijagram koji predstavlja odnos koncentracija prema čitanjima na skali instrumenta, pošto je odnos

koncentracija prema turbiditetu vrlo složen i skoro nikad nije potpuno linearan.

4.1 Turbidimetar

Turbidimetar je uređaj koji se koristi za merenje turbiditeta. Kolorimetri mogu da se koriste za merenje turbiditeta pod uslovom da se zidovi apsorpcionih ćelija dobro zaštite od spoljne svetlosti. Ovo se obično postiže pomoću optičkih crnih navlaka koje se stavljaju na bočne strane apsorpcionih ćelija tako da se meri samo propustljivost zamućenog rastvora.



Slika 8. a) turbidimetar i b) nefelometar

Kod turbidimetra detektor je postavljen u ravni sa izvorom svetlosti mereći na taj način intenzitet propuštene svetlosti. Kod nefelometra, detektor se nalazi pod pravim uglom u odnosu na izvor svetlosti, mereći na taj način samo svetlost koja se raspe od strane suspendovanih čestica.

4.2 Primena turbidimetrije

Turbidimetar se koristi za analizu neorganskih, organskih i bioloških materijala, koji se odgovarajućim postupcima (hemijском reakcijom) prevode u homogene disperzne sisteme, za određivanje jona: sulfata, hlorida, bromida, jodida, katjona: srebra, barijuma, olova, aluminijuma i drugih metala.

Koristi se za određivanje zagađenja vazduha, mutnoće vode, piva, voćnih sokova, alkoholnih pića, plastičnih materijala, penicilina i drugih farmaceutskih proizvoda.

5. HROMATOGRAFIJA

Hromatografija je fizičko-hemijska metoda, namenjena prvenstveno za razdvajanje, a zatim i za identifikaciju i kvantitativno određivanje različitih supstanci koje čine komponente neke smeše. Pod hromatografijom se podrazumeva razdvajanje komponenta smeše do koga dolazi usled različitog raspoređivanja komponenti sa fazom sa kojom je smeša dovedena u dodir. Pri tome se ispitivane supstance različito raspoređuju između stacionarne i mobilne faze.

Mehanizmi razdvajanja komponenta zasnivaju se na sledećim fizičko – hemijskim procesima:

1. Adsorpciji – adsorpciona hromatografija
2. Različitoj rastvorljivosti – podeona(particiona) hromatografija
3. Jonskoj izmeni – jonoizmenjivačka hromatografija

Prema načinu izvođenja hromatografskih razdvajanja, nezavisno od agregatnog stanja pojedinih faza, razlikuju se sledeće metode:

1) Hromatografija u koloni:

- Adsorpciona hromatografija (čvrsto faza – tečnost)
- Podeona (particiona) (faze: tečnost – tečnost), jedna faza je nepokretna tj. predstavlja film teško isparljive tečnosti na čvrstom nosaču ili hartiji.

2) Hromatografija na ravnim površinama

- a) Hromatografija na hartiji (faze: tečnost – tečnost), jedna faza je nepokretna tj. predstavlja film teško isparljive tečnosti na čvrstom nosaču ili hartiji:

- Jednodimenzionalna (uzlazna ili silazna)
- Dvodimenzionalana
- Kružna

b) Hromatografija na tankom sloju ili tankoslojna hromatografija (TLC) (čvrsta faza – tečnost)

3) Gasna hromatografija

- Gasna podeona hromatografija (faze: gas – tečnost) jedna faza je nepokretna tj. predstavlja film teško isparljive tečnosti na čvrstom nosaču ili hartiji
- Gasna adsorpciona hromatografija (faze: gas – čvrsto telo)

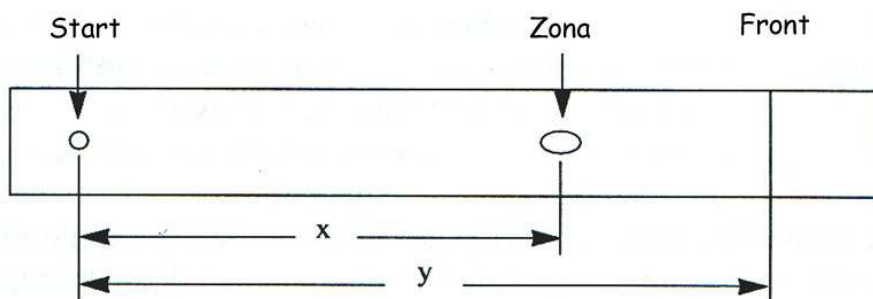
4) Hromatografija pomoću jonskih izmenjivača (faze: tečnost – čvrsta supstanca)

Kako se hromatografsko razdvajanje komponenata smeše zasniva na principu da se komponente zadržavaju u stacionarnoj fazi srazmerno intenzitetu sile koje vladaju između svake molekulske ili jonske vrste i stacionarne faze, hromatografski sistem će prvo napuštati najslabije vezana komponenta, a poslednja komponenta koja je najjače vezana za stacionarnu fazu. Prelazak komponente iz jedne u drugu fazu traje do uspostavljanja dinamičke ravnoteže, pri kojoj odnos ravnotežnih koncentracija u stacionarnoj (c_s) i mobilnoj (c_m) fazi dostiže konstantu vrednost. Konstanta ravnoteže ove reakcije K , naziva se koeficijent raspodele i dobija se primenom Nernstovog zakona raspodele:

$$K = \frac{c_s}{c_m} \quad (22)$$

Komponenta smeše koja ima veći afinitet prema stacionarnoj fazi, duže se zadržava u hromatografskom sistemu od one koja pokazuje veći afinitet prema mobilnoj fazi. Kao posledica fenomena, hromatografski sistem prvo napušta komponenta sa najmanjim koeficijentom raspodele.

5.1 Retenciona vrednost



Slika 9. Prikaz dužina puta koju je prešla supstanca (x) i dužina puta koju je prešla mobilna faza (y)

Mere se dužina puta koju je prešla supstanca (x) i dužina puta koju je prešla mobilna faza (Y). Migracija zona označava se kao **R_f vrednost**.

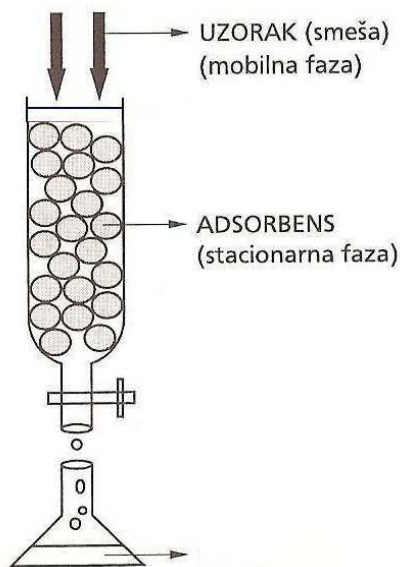
R_f = razdaljina od starta do centra zone/razdaljina od starta do fronta mobilne faze

Vrednost R_f se kreće u rasponu od 0 do 1 i karakteristična je za svaku komponentu pod definisanim uslovima temperature, koncentracije i brzine kretanja pokretne faze. Što je veće razlika u R_f vrednostima razdvajanje je bolje, a što su veće njihove apsolutne vrednosti proces se odvija brže. Ako je $R_f = 0$, pod takvim uslovima ne dolazi do pomeranja supstance na adsorbensu.

5.2 Adsorpciona hromatografija

Razdvajanje komponenata smeša adsorpcionom hromatografijom odvija se na osnovu sposobnosti stacionarne faze da različito adsorbuje komponente smeše. Kao stacionarna faza koriste se čvrste supstance – adsorbensi – koje su porozne i imaju veliku adsorpcionu površinu, a samim tim i adsorpcionu površinsku energiju

koju teže da smanje, tako što privlačnim silama vezuju molekule, adsorpcione centre, jone iz gasova ili tečnih rastvora.



Slika 10. Adsorpciona hromatografija

Pri adsorpciji komponenata iz gasne smeše razlikuju se fizička i hemijska adsorpcija koje se opisuju Langmirovom (23) i Froundlichovom (24) adsorpcionom izotermom.

$$V = \frac{bPV_{\max}}{1 + bP} \quad (23)$$

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (24)$$

gde je

P – ravnotežni pritisak gasa

V – zapremina adsorbovanog gasa

V_{mah} – kapacitet adsorbensa (maksimalna zapremina adsorbovanog gasa)

x – broj molova adsorbovanog gasa

m – masa adsorbensa

b, k, n – karakteristične konstante koje zavise od prirode adsorbensa, adsorbata i temperature.

U zavisnosti od agregatnog stanja adsorbensa i adsorbata adsorpciona hromatografija može biti gas/tečno i tečno/čvrsto.

Adsorpciona hromatografija se najčešće izvodi u koloni koja je ispunjena adsorbensom. Na vrh kolone nanosi se mala količina analizirane smeše, a zatim se kroz kolonu kroz koju se kontinuirano propuštanje mobilne faze čime se postiže razdvajanje komponenata. Supstanca koja se slabije adsorbuje spušta se brže kroz kolonu i prva izlazi, a poslednja je ona koje se najjače adsorbuje.

Kada se razdvajanje komponenata u adsorpcionoj koloni završi, njihove zone se mogu odvojiti jedna od druge rezanjem kolone koja se prethodno pažljivo izvadi iz cevi. Nakon ovoga komponente se mogu ekstrahovati iz adsorbensa pogodnim rastvaračem koji adsorbovane komponente prevodi u obojena jedinjenja, a zatim analizirati pogodnim fizičko-hemijskim metodama kvalitativne i kvantitativne analize. Jednostavniji način njihovog razdvajanja je da se kontinuirano propuštanje nastavi do izlaska svih komponenata iz kolone, a sve pojedinačne frakcije istih zapremina se skupljaju pomoću tzv. frakcionog kolektora i posle toga se komponente smeše analiziraju.

Adsorbensi mogu biti nepolarni (aktivni ugalj, polistiren – divinilbenzen), ili polarni (silika – gel, koji sadrži kisele grupe, aluminijum – oksid – koji sadrži bazne grupe, prirodni i veštački silikati i dr.). Osim neorganskih adsorbenasa postoje i organski, a to su najčešće saharoza, mlečni šećer, celuloza i dr. Od adsorbensa kao stacionarne faze zahteva se da ima veliku površinu i da je selektivan u odnosu na supstance koje se adsorbuju.

Od rastvarača (mobilne faze) se zahteva da se slabo adsorbuje na adsorbensu. Nepolaran adsorbens selektuje polaran rastvarač i obrnuto.

5.3 Podelna (particiona) hromatografija

Komponente participnom (podesnom) hromatografijom razdvajaju se na osnovu različite rastvorljivosti komponenata smeše u dve tečne faze koje se ne mešaju od kojih je jedna stacionarna, a druga mobilna. Kako stacionarna faza čini tečni

rastvarač vezan za neki čvrsti nosač, pored procesa rastvaranja delimično se odigrava i proces adsorpcije na stacionarnoj fazi.

Sposobnost pojedinih komponenata da se rastvaraju u određenom rastvaraču definisana je particionim koeficijentom K datim jednačinom (22). Ratvorljivost zavisi od prirode rastvarača i rastvorka (u prvom redu od njihove dielektrične konstante, ϵ), tako da će se polarne supstance bolje rastvarati u polarnim rastvaračima, tj. u rastvaračima sa većom dielektričnom konstantom, a nepolarne u nepolarnim rastvaračima koji imaju manje vrednosti dielektrične konstante.

Particiona hromatografija se najčešće izvodi na hartiji ili tankom sloju i može biti:

- Hromatografija u tankom sloju (Thin – Layer Chromatography TLC)
- Papirna

5.3.1 Hromatografija u tankom sloju

U osnovi ovog tipa hromatografije mogu će su vrlo kompleksne interakcije, a koji će hromatografski efekat biti izražen zavisi od selekcije rastvarača (mobilne faze) ili odgovarajućeg izbora materijala za formiranje tankog sloja.

Metoda TLC ima niz prednosti: rezultati su reproduktivnija, vreme potrebno za efikasno razdvajanje komponenata je kraće i mogućnost za izbor pokretne i nepokretne faze znatno su veće, te su i oblasti u kojima se koristi hromatografija u tankom sloju raznovrsnije i brojnije.

Nosač nepokretne faze je ploča od stakla, plastike ili aluminijuma. Nepokretna faza je najčešće silika gel (SiO_2) ili Al_2O_3 . Fino sprášeni oksid meša se sa pogodnim rastvaračem i nanosi na nosač u obliku guste homogenizovane suspenzije. Naneseni sloj mora dobro da prijanja za ploču i da po celoj ploči bude iste debljine (0,15 – 2 mm). Nakon nanošenja sloja ploča se suši 10 minuta na vazduhu, a zatim 30 minuta u sušnici na temperaturi od 100 °C.

Uzorak koji se ispituje, rastvoren u pogodnom rastvaraču, nanese se kapilarnom cevčicom na jedan kraj ploče. Cevčicom se samo dodirne površina sloja, jer mrlja ili crte uzorka ne sme da bude veća od 5 mm u prečniku. Ploča se stavlja u

odgovarajuću komoru (obično staklenu) koja sadrži rastvarač tj. razvijač. Front rastvarača se dosta brzo kreće duž ploče, razdvajajući ispitivane uzorke materijala na klase, na principu njihovog nejednakog particionog koeficijenta. Kada je front rastvarača na $\frac{3}{4}$ ukupnog „puta“ na ploči (3-5 cm od gornje ivice ploče), ploča se vadi iz komore, suši i prska sprej reagensom, tabela 2, koji sa odgovarajućim frakcijama gradi komplekse koji su vidljivi (najčešće obojeni).

Tabela 2. Rastvarači za TLC

Rastvarači za TLC	
Petroletar	Estri
Ugljentetrahlorid	Hloroform
Cikloheksan	Alkoholi
Etar	Piridin
Aceton	Organske kiseline
Benzen	Voda
Toluen	Mineralne kiseline
Ugljendisulfid	Mineralne baze

Kvalitativna analiza razdvojenih komponenti, odvija se izračunavanje R_f vrednosti, a kvantitativna analiza odgovarajućom fizičko-hemijskom metodom direktno na podlozi ili posle ekstrahovanja komponentata i njenog prevođenja u odgovarajući rastvor.

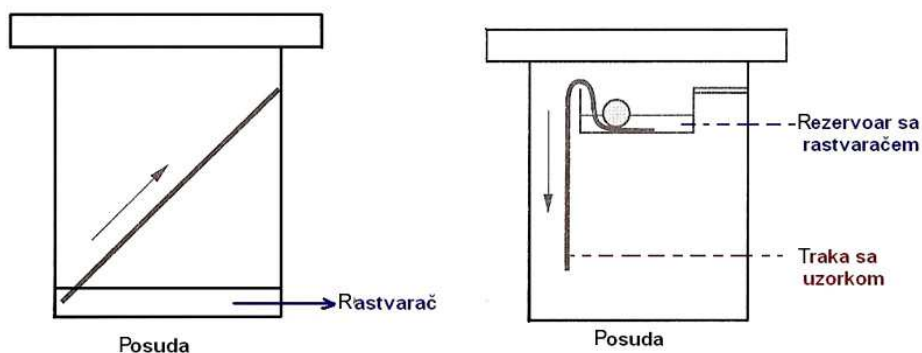
Tabela 3. Sprej reagensi za TLC

Reagens	Supstanca	Boja zone
Pare joda	Organske baze	Mrka
Kalijum-permaganat 1% u aceton/voda	Opšti reaktiv	Žuta
Bromkrezolzeleno 0,05% u vodi	Kiseline	Žuta
Ninhidrin 0,1% u butanolu	Amino kiseline	Ljubičasta na 100°C, 5-10 minuta
1. Natrijum-nitrit 0,5% u vodi	Primarni	Crvena

2. N-(1-naftil etilen diamin 0,1% u 1 M HCl)	Aromatični amini	Ljubičasta
3,5–dinitrobenzoeva kiselina 1% u 1 M NaOH	Kardiotonični glikozidi	Crvena
2,4- dinitrofenil- hidrazin u 2 M HCl	Kortikosteroidi aldehidi ketoni	Žute
Dragendortov reagens u glacijalnoj sirćetnoj kiselini 1:5	Alkaloidi	Mrka oranž

5.3.2 Hromatografija na papiru

Hromatografski papir koja se koristi u hromatografiji je specijalne izrade: ima homogenu strukturu, hemijski je čist, mehanički otporan, ima veoma slaba adsorpciona svojstva. Potrebno je da je porozan tako da pokretna (mobilna) faza lako prodire kapilarno kroz hromatografski papir. Komponente se raspodjeljuju između nepokretne faze (hartija + voda) i tečne pokretne faze i kreću se kapilarnim silama različitim brzinama kroz hartiju, naviše ili naniže (slika 11 uzlazna odnosno silazna hromatografija).



Slika 11. Uzlazna i silazna papirna hromatografija

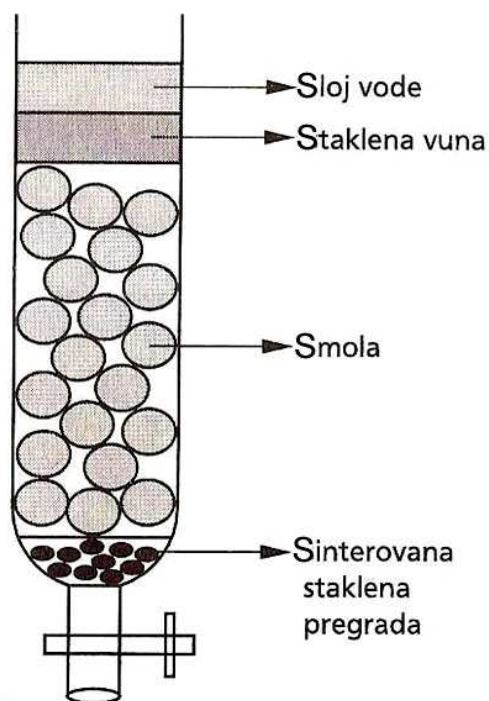
Brzina kretanja rastvorenih supstanci u pravcu fronta rastvarača jeste karakteristična veličina supstanci i označava se kao R_f vrednost. R_f vrednost je nezavisna od apsolutne dužine papira. Veća je ako se supstanca bolje rastvara u mobilnoj fazi. R_f vrednost zavisi i od i menja se: pod uticajem temperature, koncentracije, prisustva stranih jona i onečišćenja u rastvaraču, nehomogenosti papira, kao i od pravca položaja celuloznih vlakana u papiru.

5.4 Jonoizmenjivačka hromatografija

Jonoizmenjivači su jedinjenja koja imaju svojstvo da vežu jone iz rastvora oslobađajući pri tome ekvivalentnu količinu svojih jona istog naelektrisanja (jonska izmena). Postoji niz prirodnih supstanci koje imaju osobinu da jone koje poseduju u svojoj strukturi izmenjuju sa drugim jonima sa kojima dolaze u dodir, a da pri tome ne dođe do razgradnje prvobitne strukture – alumo – silikati (zeolit), glina i minerali.

Danas se kao jonoizmenjivači koriste sintetičke smole – dobijene polimerizacijom ugljovodonika - sa velikim stepenom umreženosti što ih čini nerastvornim u vodi i većini rastvarača, velike molarne mase, otporni su na dejstvo kiselina, baza i temperature do 100 °C, sitno granulisani da bi se dobila što veća površina po jedinici mase. Jonoizmenjivačke smole sadrže funkcionalne grupe, jonske grupe više ili manje reaktivne, vezane za skelet smole koje određuju prirodu izmenjivačkih osobina smole. Prema tome koji se joni izmenjuju, smole se dele na anjonske, katjonske i amforne, odnosno sadrže i anjonske i katjonske funkcionalne grupe.

Reaktivna grupa katjonske smole je kiselina, jača ili slabija, od čega zavisi efekat izmene sa katjonima. Anjonska smola sadrži OH – grupu i na tim mestima dolazi do izmene sa anjonima. Reakcija jonske izmene je povratna i po svom mehanizmu i kinetici veoma spora.



Slika 12. Jonoizmenjivačka (kolona) hromatografija

Da bi se jonoizmenjivačka smola mogla sa uspehom koristiti, potrebno je da ispunjava sledeće uslove:

- Da ima mrežastu strukturu,
- Da je praktično nerastvorna u vodi i organskim rastvaračima,
- Da je hidrofилna,
- Da sadrži veli broj mobilnih jona koji se mogu zameniti drugim jonima istoimenog naelektrisanja,
- Da je hemijski stabilna,
- Kada nabubri da je teža od vode.

Princip jonoizmenjivačke hromatografije prikazan je na slici 12.

Količina nekog katjona u molovima, vezana za 1 g smole, naziva se kapacitet smole prema tom katjonu. Kapacitet smole zavisi od reaktivnosti funkcionalnih grupa, od

razvijenosti površine smole tj. od granulacije, koncentracije rastvora katjona koji se izmenjuju i još niza faktora.

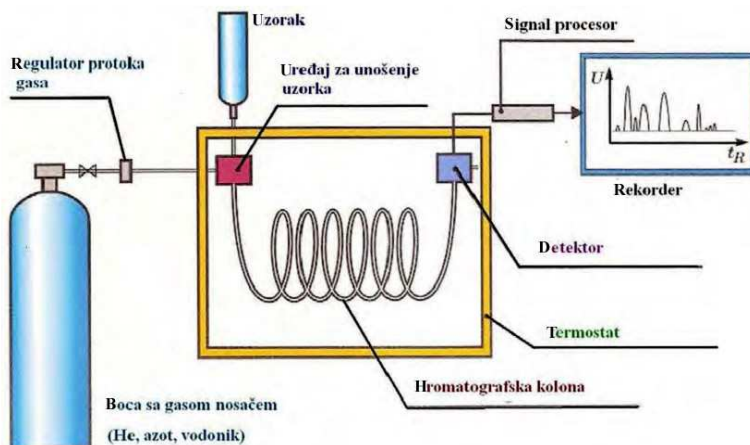
Afinitet smole prema metalnom jonu zavisi od dva faktora: od radijusa hidratisanog jona i od naelektrisanja jona.

5.5 Gasna hromatografija

Gasna hromatografija, GS, je metoda razdvajanja i detekcije lako isparljivih organskih jedinjenja i nekih neorganskih gasova iz smeše (aditivi, degradacioni produkti polimer). Mobilna faza, gas nosač koji nosi komponente smeše kroz kolonu, je u gasovitom stanju, a stacionarna faza može biti tečna ili čvrsta. Uzorak se pre uvođenja u kolonu mora prevesti u gasovito stanje.

GC ima brojne prednosti: veoma je osetljiva metoda, određivanja se izvode veoma brzo, potrebne su male količine uzorka za ispitivanje ($\leq 10 \text{ cm}^3$) i ima mogućnost povezivanja sa masenom spektroskopijom. Metoda pokazuje i izvesne nedostatke: ispitivana jedinjenja moraju biti u gasovitom agregatnom stanju, ali pri visokoj temperaturi ($>300 \text{ }^\circ\text{C}$) kojoj je kolona izložena može doći do isparavanja same kolone kao i do degradacije uzorka.

Princip gasno hromatografske analize se zasniva na prolasku smeše (koja je nošena gasom nosačem) kroz kolonu u kojoj se vrši razdvajanje uzorka na komponente u zavisnosti od njihovih fizičkih i hemijskih osobina. Identifikacija komponenti smeše se odvija na osnovu retencionog vremena (vreme zadržavanja svake komponente na stacionarnoj fazi). Na kraju kolone je detektor koji registruje razdvojene komponente i prevodi ih u električni signal koje prikazuje u vidu hromatograma. Brzina prolaska uzorka kroz kolonu se određuje temperaturom kolone podešavanjem brzine prolaska nosećeg gasa (flow rate).



Slika 13. Šematski prikaz gasnog hromatografa

Gasni hromatografa prikazan na slici 13 sastoji se iz sledećih delova:

- Boce sa nosećim gasom i regulatorom pritiska (izvor gasa nosača),
- Injektorskog sistema (za unošenje uzorka u kolonu),
- Termostat (za održavanje konstantne temperature),
- Hromatografske kolone (za razdvajanje komponenata smeše),
- Detektora (detektuje komponente istim redosledom kojim one napuštaju kolonu),
- Sistem za registrovanje signala iz detektora – monitor ili štampač,

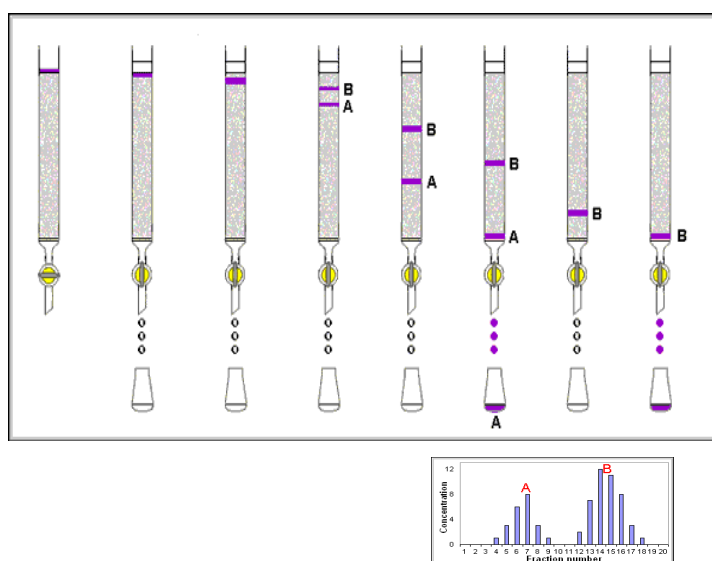
Gas nosač (He, Ar, N₂, H₂): mora da bude hemijski inertan i čist. Izbor gasa zavisi od analizirane supstance i detektora. Veoma je važna regulacija pritiska i protoka, jer utiču na efikasnost razdvajanja.

Kolone mogu biti u obliku kruga, spirale, slova U; metalne, staklene ili plastične. Razdvajanje zavisi od dužine i širine kolone (što je kolona duža i uža razdvajanje je bolje). Kolone se pune silika gelom, zeolitom, aluminijum oksidom, aktivnim ugljem, u zavisnosti od prirode analiziranog uzorka. Optimalna temperatura kolone bi trebala da bude nešto viša od temperature ključanja komponente čija je T_k najveća.

Koriste se različite vrste detektora. Najviše se koriste termo provodljivi detektori (TCD) i plameno jonizacioni (FID). Oni imaju primenu u širokom opsegu koncentracije za različita organska jedinjenja. Može se koristiti i maseni spektrometar.

5.6 Hromatogram

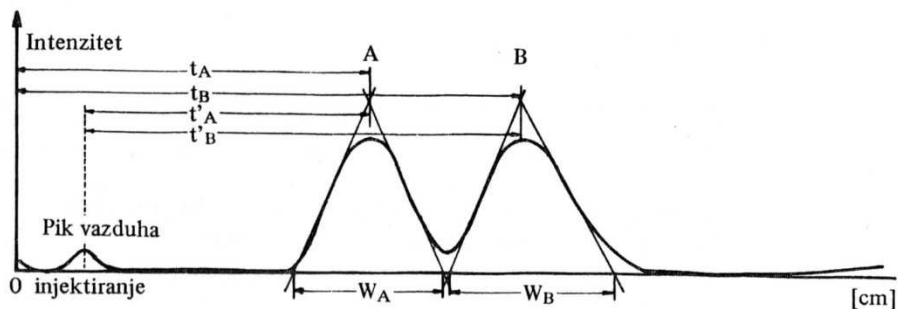
Hromatogram uzorka sadrži podatke o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu uzorka. Slika 14 pokazuje razdvajanje dve komponente date smeše.



Slika 14. Razdvajanje elemenata

Pri optimalnim uslovima razdvajanja na odgovarajućoj koloni, broj pikova na hromatogramu uzorka odgovara broju komponenti smeše koja se analizira.

Hromatogram dvokomponentne smeše prikazan je na slici 15.



Slika 15. Hromarogram dvokomponentne smeše

Karakteristike pika su: visina pika h , širina pika w , vreme t_R (na slici 16 data su vremena t_A i t_B komponente smeše) . Površina ispod pika proporcionalna je količini uzorka pri određenoj osetljivosti instrumenta i može se izračunati iz visine i širine pika. Danas većina instrumenata automatski određuje površinu pika i sastav smeše.

Reteciono vreme ili vreme zadržavanja pojedinih komponenti smeše u koloni je konstantna veličina pri određenim eksperimentalnim uslovima – unapred odabranim. Reteciono vreme (na slici 15 t_A i t_B), se meri na hartiji pisača u jedinicama dužne, cm, kao rastojanje na baznoj liniji od mesta injektiranja do maksimuma odgovarajućeg pika.

Reteciona zapremina je zapremina mobilne faze potrebne da se data komponenta kontinuirano propusti $\frac{1}{2}$ od maksimalne količine supstance iz kolone. Izračunava se:

$$V_R = t_R \cdot u \tag{25}$$

gde je :

u – brzina protoka mobilne faze ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), pri izlaznom P i T kolone.

Brzina protoka je konstantan ako je konstantan sastav mobilne faze, temperatura, adsorbens i konstantna brzina protoka mobilne faze (dm^3/min).

Brzina komponente zavisi od:

- Isparljivosti komponente- isparljivija komponenta brže putuje kroz kolonu;
- Rastvorljivosti komponente – rastvorljivija komponenta se duže zadržava u stacionarnoj fazi i putuje sporije;
- Temperature kolone – viša temperature, brže kretanja;
- Dužine kolone – duža kolona, duže se putuje, brzina kretanja je sporija;
- Polarnosti komponente i kolone – polarnija - sporije kretanje

Rezolucija R je mera razdvajanja susednih pikova u hromatogramu. R se izračunava iz jednačine:

$$R = 2(t_A - t_B)/(W_A - W_B) \quad (26)$$

gde su:

t_A i t_B – retenciona vremena ili korigovana retencionna vremena,

W_A i W_B – širine pikova A i B izražene u jedinicama kao i retenciona vremena.

Kada je $R < 1$ pikovi nisu razdvojeni, a za $R > 1$ potpuno su razdvojeni.

5.7 Primena hromatografije

Hromatografija nalazi primenu za:

- 1) Razdvajanje smeše različitih supstanci u cilju identifikacije pojedinih komponenata (tzv. kvalitativna analiza);
- 2) Utvrđivanje njihovih udela u smeši (tzv. kvantitativna analiza);
- 3) Uklanjanje pojedinih sastojaka iz neke tečne ili gasovite sredine;
- 4) Koncentracija pojedinih komponenata koje se nalaze u malim količinama, a koje je nemoguće izolovati konvencionalnim hemijskim postupkom;
- 5) Utvrđivanje čistoće supstance.

Hromatografija ima niz prednosti nad ostalim metodama za razdvajanje:

- Moguće je razdvojiti gasovite i tečne supstance bilo koje prirode,
- Za razdvajanje mogu da koriste velike ili male količine smeše koja se analizira,

Metode analize zagađujućih materija

- Mogu se razdvajati supstance vrlo sličnih karakteristika i strukture,
- Postiže se visok stepen razdvajanja,
- Jednostavno izvođenje i jeftina aparatura.

Kvalitativna analiza uzoraka sprovodi se merenjem retencionih vremena komponenata smeše i njihovim upređivanjem sa retencionim vremenima čistih komponenata. Retenciono vreme određenog jedinjenja je konstantna veličina pri konstantnim eksperimentalnim uslovima rada i ne zavisi od sastava uzoraka koji se analizira.

Kvantitativna analiza uzoraka sprovodi se merenjem površine ispod pikova na hromatogramu. Površina ispod pika je proporcionalan količini supstance kojoj pik odgovara.

6. KOLORIMETRIJSKE I FOTOMETRIJSKE METODE

Mnoge supstance grade rastvore intenzivne boje. Rastvor će biti jače obojen ako je rastvorene supstance u rastvoru više. Ukoliko je rastvor koncentrovaniji, prolazi manje svetlosti. Merenjem jačine obojenja, odnosno jačine propuštene svetlosti, može se odrediti kolika je koncentracija rastvorene supstance. Obe metode mogu da se koriste samo za određivanje koncentracija obojenih rastvora.

6.1 Teorijske osnove kolorimetrijske metode

Za određivanje apsorpcije svetlosti u rastvoru može da se primeni Beer – ov zakon:

$$\log I_0/I_p = a b c \quad (27)$$

I_0 – jačina intenziteta upadne svetlosti,

I_p – jačina propuštene svetlosti,

a – konstanta,

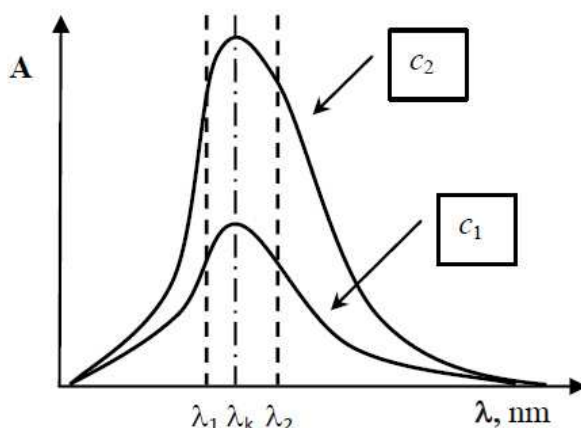
b – debljina sloja rastvora, kroz koji prolazi svetlost i

c – koncentracija obojene supstance.

Izraz $\log I_0/I_p$ tj. logaritam odnosa intenziteta upadnog i propuštenog zračenja (A), naziva se apsorbancija, koja pokazuje koji deo energije zračenja biva zadržan (apsorbovan) u rastvoru, što je proporcionalno debljini sloja rastvora i koncentraciji supstance koja boji rastvor.

Ako se izvede eksperiment u kome se rastvor jedne boje izlaže zračenju različitih talasnih dužina (boja) svetlosti, i pri tome u zavisnosti od primenjene talasne dužine svetlosti meri apsorbancija, dobija se dijagram zavisnosti apsorbancije od talasne dužine svetlosti za rastvor boje. Ovakva zavisnost za jedan rastvor prikazana je na slici 16.

Vertikalna linija na slici 16. (tačka-crta) pokazuje maksimalnu apsorbanciju, koja se događa pri optimalnoj talasnoj dužini svetlosti λ_k , dok isprekidane vertikalne linije pokazuju oblast talasnih dužina (od λ_1 do λ_2) u kojoj su apsorbancije zadovoljavajuće visoke.



Slika 16. Apsorpcioni spektri rastvora iste bojene supstance, različitih koncentracija ($c_1 < c_2$), pri izlaganju svetlosti različitih talasnih dužina

Sa slike 16 vidi se da se apsorpcija u istom rastvoru menja u zavisnosti od primenjene talasne dužine svetlosti, pokazujući maksimum koji odgovara jednoj karakterističnoj talasnoj dužini svetlosti - λ_k , bez obzira na vrednost koncentracije rastvora. Ova talasna dužina odgovara komplementarnoj boji, u odnosu na boju rastvora.

U tabeli 4 dat je pregled talasnih dužina nekih karakterističnih boja vidljivog dela spektra i odgovarajućih komplementarnih boja.

Tabela 4. Pregled talasnih dužina nekih boja vidljivog dela spektra (apsorbovana boja) i njihovih komplementarnih boja koje najviše apsorbuju (propuštena boja)

λ (nm)	Apsorbovana boja	Propuštena boja
380 - 435	Ljubičasta	Žuto – zelena
435- 480	Plava	Žuta
480 - 490	Zeleno – plava	Narandžasta
490 - 500	Plavo – zelena	Crvena
500 -560	Zelena	Purpurna
560 - 580	Žuto – zelena	Ljubičasta
580 - 595	Žuta	Plava
595 - 650	Narandžasta	Zeleno – plava
650 - 780	Crvena	Plavo – zelena

Da bi se zakonitost apsorpcije svetlosti u obojenim rastvorima mogla iskoristiti u analitičke svrhe, važno je da se merenja apsorpcije obavljaju svetlošću one talasne dužine koja pokazuje maksimalnu apsorpciju (na slici 16, to je svetlost talasne dužine λ_k), jer je očigledno da se u tom slučaju postiže najveća osetljivost pri merenju i samim tim, i najtačniji rezultati. Naime, tačnost merenja će biti utoliko veća, ukoliko manju promenu koncentracije bojene supstance u rastvoru, prati veća promena apsorpcije. Praktično, to bi značilo da se za analitičke potrebe, kod određivanja koncentracije supstance jedne određene boje, mora se koristiti svetlost tačno odgovarajuće talasne dužine, tj. monohromatska svetlost odgovarajuće komplementarne boje. Pošto takav zahtev, nekada, nije moguće tehnički jednostavno ostvariti, a i zahteva složeniju i skuplju optiku aparata, može se primenjivati uža ili šira «traka» talasnih dužina u koje spada i optimalna talasna dužina, što se postiže jednostavnijim optičkim sistemima. Na slici 16, ova traka odgovara oblasti talasnih dužina od λ_1 do λ_2 .

6.2 Merenje apsorpcije

Primena Beerovog zakona na rastvore u analitičke svrhe moguća je samo ako se raspoláže odgovarajućom aparaturom. Ovakva aparatura neizostavno sadrži sledeće delove:

1. Izvor svetlosti kojim se stvara kontinualni, vidljivi deo spektra;
2. Monohromator, kojim se iz trake talasnih dužina svetlosti izdvaja određena talasna dužina, ili uska traka talasnih dužina svetlosti;
3. Optički sistem kojim se obezbeđuje usmereni svetlosni snop;
4. Kivete (posude posebnog oblika, od optičkog stakla za smeštanje uzoraka rastvora);
5. Uređaj za merenje intenziteta propuštene svetlosti.

Izvor svetlosti koji se najčešće primenjuje u apsorpcionoj spektroskopiji za merenja u vidljivom delu spektra je lampa sa volframovim vlaknom. Karakteristika ovakve lampe je konstantnost emitovanja energije pri različitim talasnim dužinama, što je važan elemenat od koga zavisi greška određivanja. Konstantnost emitovanja energije volframove lampe se postiže ako se lampa napaja električnom energijom konstantnih parametara.

Monohromatori različitim optičkim sistemima obezbeđuju manje ili više kvalitetnu monohromatsku svetlost, relativno uskog spektra talasnih dužina, pošto je čistu monohromatsku svetlost teško dobiti. Najčešće primenjeni monohromatori koriste obojene filtre, optičke prizme i difrakcione rešetke.

Obojeni filtri su polirane pločice od obojenog stakla. Njihov osnovni nedostatak je što propuštaju svetlost slabog intenziteta, relativno široke trake talasnih dužina (od 30 do 50 nm).

Kombinovanjem osobina optičke prizme i difrakcione rešetke bela svetlost se razlaže na spektralni i iz njega izdvaja traka poželjnih talasnih dužina. Ovako izdvojena traka ima širinu od 1 do 35 nm, ali relativno nisku energiju zračenja, što zavisi i od vrste instrumenta.

Za posebno tačna merenja, kao izvor monohromatske svetlosti, primenjuju se tzv. «spektralne lampe». To su lampe sa usijanim elektrodama od pojedinih metala (kadmijum, natrijum, živa, i drugi metali), koje daju uske spektre većeg intenziteta, iz kojih se filtrima lako izdvaja kvalitetnija monohromatska svetlost.

Uređaj za obezbeđivanje svetlosnog snopa može biti jednostavne ili složene konstrukcije, a služi da svetlost iz monohromatora uputi na kivetu. Sastoji se od sistema ogledala i poželjno je da minimalno apsorbuje proizvedenu monohromatsku svetlost.

Kivete mogu biti različitih veličina i oblik, izrađuju se od kvalitetnog optičkog stakla koje minimalno apsorbuje svetlost. U kivetu se smešta rastvor za merenja apsorpcije. Registrovanje intenziteta propuštene svetlosti u apsorpcionoj spektroskopiji se može postići posmatranjem foto-ćelijom i pomoću foto-cevi.

Osnovni deo foto-ćelije čini elektroda koja ispoljava fotoelektrični efekat. Izlaganjem delovanju svetlosti ovakva elektroda emituje foto-struju čija je jačina proporcionalna intenzitetu primenjene svetlosti. Fotoćelija ima ograničenu primenu kao merni uređaj, jer pokazuje “zamor” i potom, smanjenu osetljivost na svetlost.

Foto-cev radi na principu fotoćelije, međutim, korekcijom ugrađenim elektronskim kolima, nesavršenosti foto-ćelije su dobrim delom eliminisane. Foto-cev, međutim, pokazuje drugu vrstu nepoželjnog efekta koji se ispoljava u proizvodnji

male struje, čak i kad se ne izlaže svetlosti („dark current“), što se kompenzuje posebnim regulacionim kolima.

6.3 Principi kolorimetrije

Kod kolorimetrijskih merenja postupak se svodi na izjednačavanje apsorbancija u dva rastvora iste supstance koji se istovremeno izlažu svetlosti iste talasne dužine. Izjednačavanje apsorbancija može se ostvariti tako što će se u jednoj od kiveta sa rastvorima menjati debljina sloja kroz koji se svetlost propušta, sve dok se ne postigne da rastvori, u propuštenoj svetlosti, imaju istu boju (nijansu), što znači da su im apsorbancije izjednačene:

$$A_1 = a \cdot b_1 \cdot c_1 \text{ i } A_2 = a \cdot b_2 \cdot c_x \quad (28)$$

A_1 – apsorbancija rastvora 1,

a – konstanta,

b_1 – debljina sloja rastvora 1 kroz koju prolazi svetlost,

c_1 – koncentracija rastvora 1,

A_2 – apsorbancija rastvora 2,

b_2 – debljina sloja rastvora 2 kroz koju prolazi svetlost,

c_2 – koncentracija rastvora 2.

Pošto se radi o istoj supstanci u oba rastvora, i istoj talasnoj dužini primenjene svetlosti, konstanta a je ista u oba rastvora. Izjednačavanjem apsorbancija, nastaje:

$$a \cdot b_1 \cdot c_1 = a \cdot b_2 \cdot c_x \text{ odnosno } b_1 \cdot c_1 = b_2 \cdot c_x \quad (29)$$

sledi

$$c_x = c_1 \cdot b_1 / b_2 \quad (30)$$

Pošto se radi o upoređivanju apsorbancija u kolorimetriji nije neophodna monohromatska svetlost, što značajno pojednostavljuje i pojeftinjuje instrumentaciju i samu metodu.

6.4 Princip fotometrije

Kod fotometrijskog određivanja nepoznate koncentracije supstanci meri se kvantitativni iznos apsorbancije rastvora nepoznate koncentracije. Postupak se izvodi tako što se prvo izmeri apsorbancija uzorka rastvora poznate koncentracije i debljine sloja, odakle se izračuna konstanta f koja je proizvod a i debljine sloja rastvora b :

$$A = a \cdot b \cdot c = f \cdot c \quad (31)$$

A – apsorbancija,
 a – konstanta,
 b – debljina sloja,
 c – koncentracija rastvora
 f – konstanta.

odavde je

$$f = A/c \quad (32)$$

Pod istim uslovima meri se apsorbancija rastvora iste supstance, ali nepoznate koncentracije, pa koristeći izračunatu vrednost konstante, izračunava se nepoznata koncentracija.

$$A_x = f \cdot c_x \quad (33)$$

odakle je

$$c_x = A_x/f \quad (34)$$

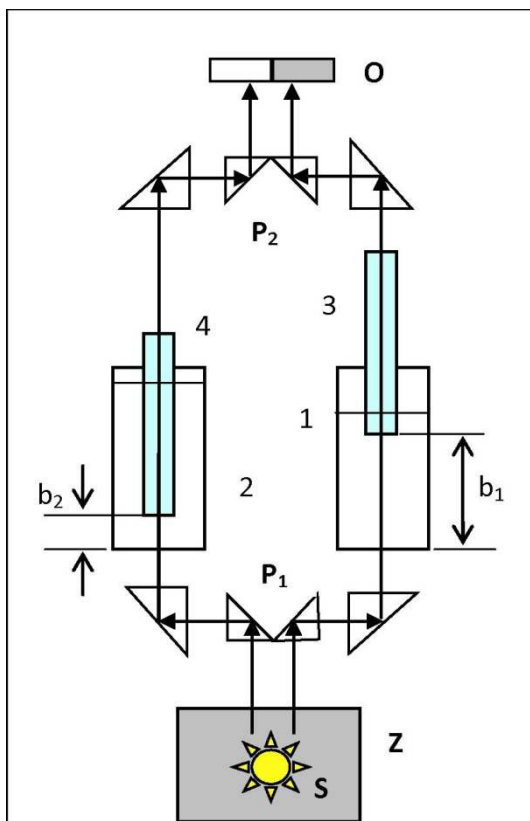
U praksi, u fotometriji je obavezno korišćenje monohromatske svetlosti da bi Beerov zakon važio, pri čemu se, ako je moguće, primenjuje svetlost komplementarne boje.

6.5 Princip rada kolorimetra

Jedan od tipičnih jednostavnih kolorimetara je Diboskov (Duboscqu) kolorimetar. Na slici 17. prikazan je princip rada Diboskovog kolorimetra.

Instrument se sastoji od izvora svetlosti S u zaklonu Z iz koga se dva svetlosna zraka prolazeći kroz sistem prizmi P_1 , usmeravaju u dve kivete (1 i 2) u kojim se nalazi rastvor poznate, odnosno, nepoznate koncentracije c_1 i c_x . Dužina puta zraka

kroz rastvore u kivetama reguliše se cilindrima 3 i 4 od optičkog stakla, koji se kreću vertikalno po kliznim lenjirima. Po prolasku kroz rastvore i staklene cilindre, zraci se preko sistema prizmu P_2 usmeravaju na okular O, koji je podeljen na dve polovine, za svaki zrak po jedna polovina.

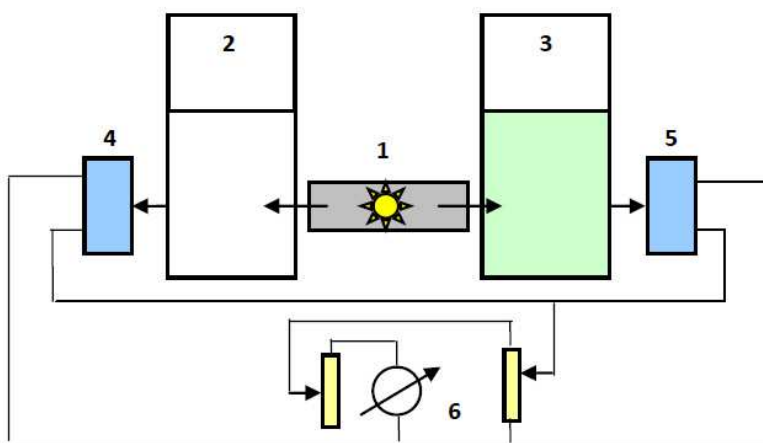


Slika 17. Šema Diboškov kolorimetar

Merenje nepoznate koncentracije Diboškovim kolorimetrom se izvodi tako što se u kivetu 1 nalije rastvor obojene supstance poznate koncentracije c_1 , a u kivetu 2, rastvor iste supstance, nepoznate koncentracije c_x . Uključi se izvor svetlosti S i svetlosni zraci usmere, kako je prikazano na slici 17. Podižući ili spuštajući staklene cilindre 3 i 4 u kivetama, menja se debljina rastvora do postizanja jednake apsorpcije svetlosti u oba rastvora. Jednakost apsorpcija u obe kivete se prepoznaje po jednakom tonu (osvetljenosti) obe polovine okulara O, kada je zadovoljena jednakost u izrazu 33, pa se primenom izraza 34, dolazi do nepoznate koncentracije rastvora u kiveti 2.

6.6 Princip rada fotometra

Kod određivanja nepoznate koncentracije uz pomoć fotometara, potrebno je odrediti numeričku vrednost apsorbancije u rastvoru koji se ispituje. Zbog toga je neophodna primena monohromatske svetlosti, što metodu čini tehnički složenijom. Pri tome, kao uređaj za merenje intenziteta propuštene svetlosti, ljudsko oko se, retko primenjuje, već se merenja oslanjaju na fotoelektrične merne uređaje. Principijelna šema jednog od jednostavnih fotometara po Langeu (Lange), prikazana je na slici 18.



Slika 18. Langeov fotometar

Langeov fotometar radi tako da se u kivetu 2 nalije rastvor destilisane vode, a u kivetu 4, rastvor obojene supstance čija se koncentracija određuje. Uključi se izvor svetlosti sa koga se kroz zastor 1 dva zraka monohromatske svetlosti upute na kivete 2 i 3. Propušteno zračenje pada na detektore (fotoelektrične uređaje) 4 i 5 stvarajući odgovarajuće fotostruje. Kompensacionim kolom 6, obezbeđuje se merenje apsorbancije koja potiče od rastvorene obojene supstance čija se koncentracija određuje, uz istovremeno kompenzovanje apsorbancije svetlosti u vodi. Na ovaj način se na galvanometru očitava foto-struja koja odgovara intenzitetu propuštene svetlosti, a koja je zavisna od apsorbancije supstance čija se koncentracija određuje.

Metode analize zagađujućih materija

Kod savremenijih aparata, kompenzaciono kolo je složenije pa omogućuje direktno očitavanje apsorbancije, što pruža mogućnost direktne primene jednačina 31 - 34.

Određivanje nepoznate koncentracije može se izvesti i pomoću kalibracionog dijagrama: pripremi se nekoliko rastvora različitih poznatih koncentracija obojene supstance koja se određuje i izmeri se merenje apsorbancija tih rastvora. Na osnovu eksperimentalnih podataka koji se dobijeni merenjem apsorbancije (A_1 , A_2 , A , ..) pri različitim, poznatim koncentracijama (c_1 , c_2 , c_d , ..), konstruiše se kalibracione krive. Zatim, se izmeri apsorbancija uzorka iste supstance, nepoznate koncentracije A_x i sa dijagrama očitava koncentracija supstance c_x .

Savremeni mobilni i praktični fotometri su mali, prenosivi kompaktni uređaji koji, u zavisnosti od namene (i cene) imaju jednostavniji ili složeniji sistem za dobijanje monohromatske svetlosti. Jednostavniji aparati raspolažu sa nekoliko filtera, koji omogućuju rad u više talasnih područja (za različite boje rastvora), što omogućuje univerzalniju primenu metode, ali smanjuje tačnost određivanja. Na slici 19 prikazan je izgled savremenog fotometra.



Slika 19. Savremeni prenosivi fotometar

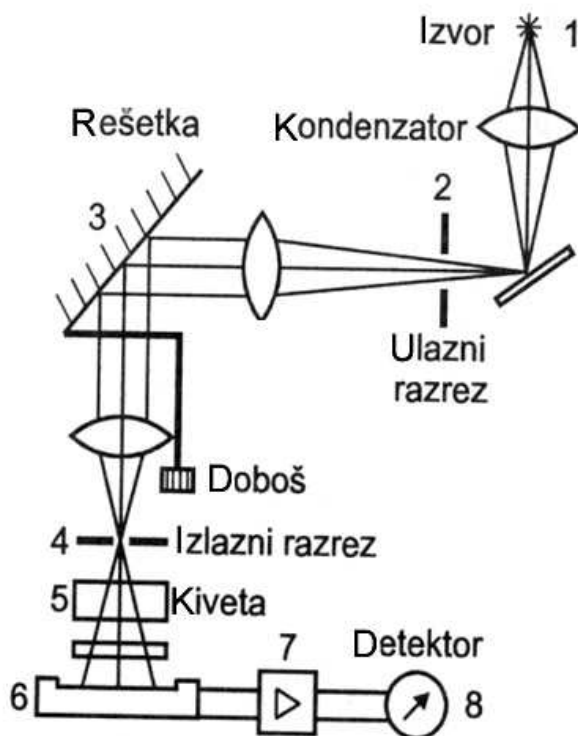
Osetljivost fotometara i kolorimetara koji su danas u upotrebi je velika, tako da se može meriti i mala apsorbancija svetlosti. Pri ovim merenjima je izuzetno važna čistoća mernih posudica. Svaka nečistoća na zidovima kivete apsorbira svetlost i time daje pogrešne rezultate merenja. Mehurić vazduha ili bilo kog drugog gasa ne smeju biti prisutni u kivetama, jer imaju uticaja na apsorbanciju svetlosti. Posudice

koje se koriste pri fotometrijskim i korimetrijskim merenjima ne podnose velike promene temperature i podložene su prskanju ako se naglo zagreju ili hlade. Kako zidovi posudice (ili kivete) nisu jako otporni prema dejstvu kiselina, to je duže izlaganje hromsupornoj kiselini nepoželjno.

Kolorimetrijska i fotometrijska ispitivanja često se primenjuje u kvantitativnoj tehničkoj analizi zbog svestranosti, brzine i tačnosti.

6.7 Spektrofotometri

Spektrofotometri su fotometri koji za dobijanje monohromatske svetlosti koriste prizme ili rešetke (slika 20).



Slika 20. Šema strukture spektrofotometra

Princip rada spektrofotometra: bela svetlost iz određenog izvora prolazi kroz ulazni razrez i difrakuje se pomoću difrakcione rešetke. Jedan deo ove razložene svetlosti koji sadrži slične talasne dužine (monohromatska svetlost) prolazi kroz drugi razrez i dolazi do kivete koja sadrži rastvor uzorka koji se određuje

(analizira). Deo svetlosti koji apsorbovan u rastvoru, prolazi kroz rastvor i pada na fotocev instrumenta koja meri jačinu propuštene svetlosti.

Rastvor koji se meri spektrofotometrijski treba da poseduje sledeće osobine:

1. Stabilnost boje u dovoljno dugom vremenskom periodu. Nestabilnost koja se reflektuje u gubljenju boje ponekad je posledica oksidacije vazduhom, fotohemijskog raspadanja, uticaja pH rastvora, temperature, rastvarača i drugih parametara. Ponekad, menjanjem uslova pod kojim se rastvor nalazi može da se postigne veća stabilnost boje.
2. Intenzivnost boje tj. veliki molarni apsorpcioni koeficijent. Ova osobina može da se podesi menjanjem rastvarača, kao i odabiranjem homogenog reagensa pogodne osetljivosti.
3. Mala promena pH, temperature i drugih veličina ne bi trebale da utiču na promenu boje.
4. Velika rastvorljivost obojenih materija u osnovnom rastvoru.
5. Ponašanje obojenog sistema prema Beer – ovom zakonu.

U slučaju primene homogenog reagensa koji generiše boju sa ispitivanom supstancom, odabrani reagens trebalo bi u što većoj meri da poseduju sledeće osobine:

1. Da je stabilan u rastvoru. Pri radu sa reagensima koji se raspadaju za nekoliko časova, podležu enzimskim reakcijama ili stvaraju talog pri stajanju obično treba da se pripremaju sveži rastvori i pri tome se određuje radna kriva za svaki pripremljeni rastvor.
2. Da brzo razvija boju.
3. Da stehiometrijski reaguje sa ispitivanom supstancom. U ovom slučaju može da se upotrebi višak reagensa da bi se omogućile sporedne reakcije koje takođe mogu da troše reagens, kao i da bi se pokrila veća koncentraciona oblast. Intenzitet obojenosti biće proporcionalna koncentraciji, pod uslovom da se obojeni proizvod ponaša u skladu sa Beer – ovom zakonu. Kada postoje uslovi koji remete dinamičku ravnoteže,

potrebno je dodati veliki višak reagensa da bi se ravnoteža pomerila u željenom pravcu.

4. Da je providan, odnosno propustljiv (molarni apsorpcioni koeficijent jednak nuli) u spektralnoj oblasti obuhvaćenoj merenjem.
5. Da je selektivan ili specifičan, tako da boja predstavlja samo meru koncentracije ispitivanog sastojka.
6. Da ne reaguje sa drugim sastojcima što bi moglo transformisati reagens ili željeni sastojak u nereaktivan oblik ili kompleks koji izaziva do nekompletno razvijanje boje.
7. Da može da se koristi u većini uobičajenih rastvarača. Izbor rastvarača u kome treba da se izvede merenje boje ponekad je od velikog značaja.

Spektrofotometrijskim određivanjem mogu da se odrede ne samo koncentracije jedne ili više supstanci u rastvoru (ako zadovolje napred navedene uslove), već mogu da se izvrše i druga određivanja: fotometrijsko određivanje završne tačke pri titraciji, konstante stabilnosti, definisanje formule kompleksnog jedinjenja.

Spektrofotometrijska određivanja mogu se izvoditi u vidljivom (380-800 nm), ultraljubičastom (190-380 nm) i infracrvenom delu spektra.

7. MASENA SPEKTROMETRIJA

Masena spektrometrija je metoda kvalitativne, kvantitativne, izotopske i strukturne hemijske analize, koja se zasniva na razlici molekulskih masa. Analizirani uzorak se prevodi u stanje jonizovanog gasa od kojeg se formira snop ubrzanih jona jednakih energija, ali različitog odnosa mase i naelektrisanja. Prolaskom kroz magnetno polje ili kombinaciju elektrostatičkog i magnetnog polja polazni snop jona se razlaže na osnovu razlike odnosa mase i naelektrisanja.

Za većinu jonskih čestica $e=1$, te odnos m/e predstavlja masu tog jona.

Maseni spektar snimljen na fotografskoj ploči u mnogome podseća na linijski spektar u optičkoj spektroskopiji, pri čemu svaka linija predstavlja jednu vrstu jona, odnosno njihovu masu. Ključne karakteristike masene spektroskopije:

1. Izvanredna osetljivost,
2. Za analizu dovoljan uzorak reda veličine 10^{-3} g,
3. Snimanjem jednog masenog spektra, moguće je odrediti prisustvo više komponenata u smeši,
4. Široka dinamička oblast koncentracija;
5. Savremeni sistemi detekcije omogućuju identifikaciju na osnovu prisustva od samo oko 1000 atoma neke vrste (10^{-19} g).

Ograničenja za primenu MS:

1. Visoka cena instrumenata,
2. Relativna složenost u interpretaciji masenih spektara.

Princip masene spektroskopije je da:

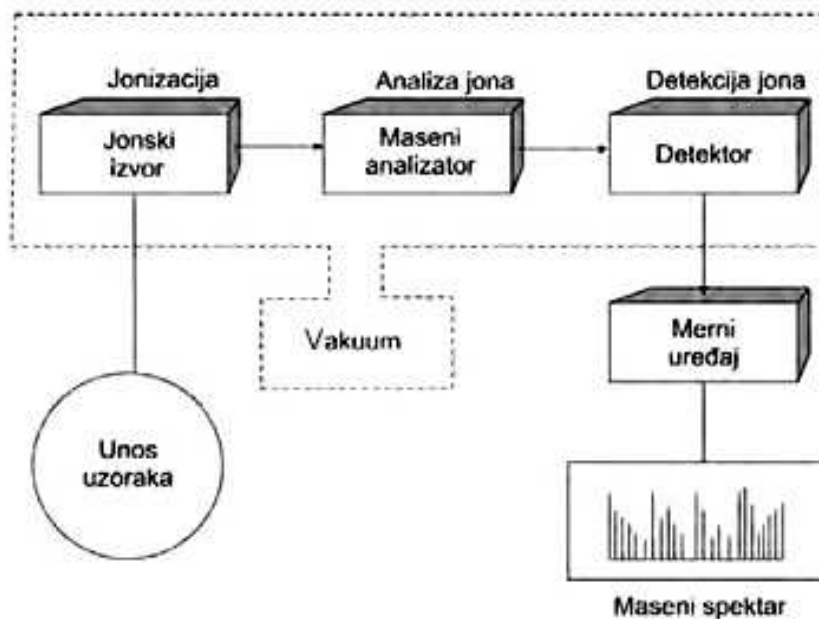
- 1) Od molekula generiše molekulske jone
- 2) Molekulski joni se raspadaju na druge jone – fragmente
- 3) Svi jone se kreću u električnom ili magnetnom polju u zavisnosti od odnosa m/e

4) Zapis svih jona čini maseni spektar

7.1 Glavni delovi masenog spektrometra

Glavni delovi sistema masene spektrometrije (prikazani na slici 21) su:

- A) Sistem za unošenje uzorka
- B) Jonski izvor (jonska komora)
- C) Analizator mase
- D) Detektor



Slika 21. Šema sistema masene spektroskopije

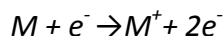
- A) Sistem za unošenje uzorka

Uzorak za analizu može biti u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju. Osnovni uslov je da bude dovoljno isparljiv kako bi se mogao prevesti u gasovitu fazu. Za veliki broj jedinjenja ovo ne predstavlja problem, jer je tačka ključanja znatno snižena u uslovima visokog vakuuma, tako da se isparavanje dešava često čak i na sobnoj

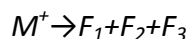
temperaturi. Kod teže isparljivih supstanci moguće je primeniti zagrevanje uzoraka, vodeći računa da ne dođe do termičkog razlaganja. Ispareni uzorak se uvodi u rezervoar, obično zapremine 1 – 2 dm³, koji je pregradom od sinterovanog stakla povezan sa jonskom komorom. Pore sinterovanog stakla su reda veličine molekula tako da uzorak prolazi iz rezervoara u jonsku komoru ravnomerno i veoma sporo. Pritisak u komori može se održati konstantnim i priliv uzorka iz rezervoara obezbeđuje nepromenjene radne uslove za duži period, ponekad i više časova.

B) Jonski izvor (jonska komora)

Jonski izvor sastoji se iz komore na čijoj strani se nalazi usijano volframovo vlakno – katoda, na suprotnoj, pozitivno naelektrisana ploča – anoda. Usijana katoda emituje elektrone koji su privučeni od strane anode. U zavisnosti od naponske razlike između katode i anode određena je energija elektrona. Najčešće se u masenoj spektrometriji koriste elektroni energije 50 – 70 eV. Na svom putu od katode ka anodi, elektroni se sudaraju sa molekulima uzorka. U sudaru dolazi do izbijanja jednog elektrona iz molekula uzorka M.



Molekularni jon M⁺ je nestabilan i raspada se na fragmente:



Molekul se uvek raspada na fragmente na isti način (pod istim uslovima).

Proces jonizacija uzorka poznat je kao elektronsko bombardovanje. Postoje i drugi načini jonizacije:

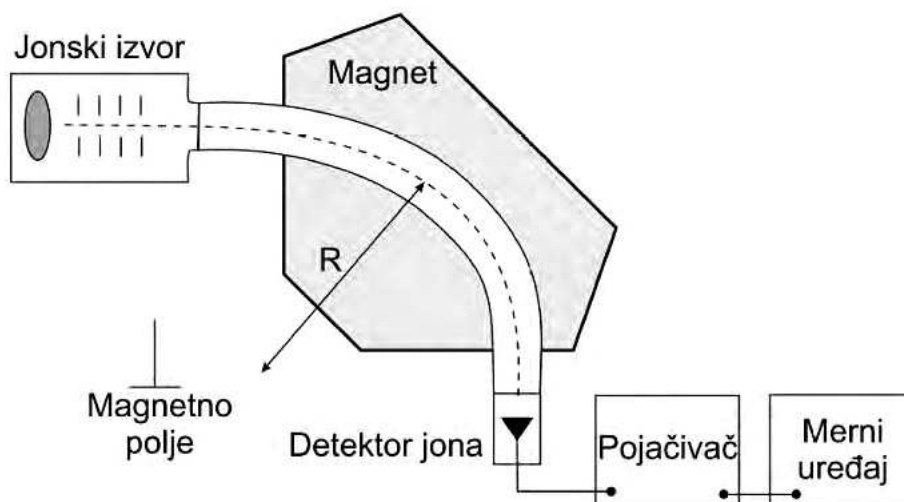
1. Jonizacija elektronima (EI – electron ionization) – najčešće korišćena
2. Hemijska jonizacija (CI – chemical ionization)
3. Bombardovanje brzim atomima i (FAB – Fast Atom Bombardment)
4. Jonizacija potpomognuta laserskom desorpcijom iz matriksa (MALDI – Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)

C) Analizatori masa

Tip masenog spektrometra i njegovu moć razlaganja određuje analizator masa. Moć razlaganja je odnos posmatrane mase prema razlici posmatrane mase i njoj najbliže mase koja se u spektru manifestuje kao odvojena linija.

Analizatori koji se koriste u savremenim masenim spektrometrima mogu se podeliti na statičke i dinamičke.

Kod statičkih analizatora razdvajanje jona po masama se zasniva na razlikama geometrijskih karakteristika njihovih putanja, a kod dinamičkih razdvajanje se postiže na bazi razlika u vremenu proleta jona kroz određen prostor analizatora. Statički analizatori su magnetni (slika 22) ili kombinovani elektrostatički i magnetni, a dinamički su kvadropolni i analizatori na bazi vremena proleta.



Slika 22. Šematski prikaz masenog spektrometra sa magnetnim sektorom

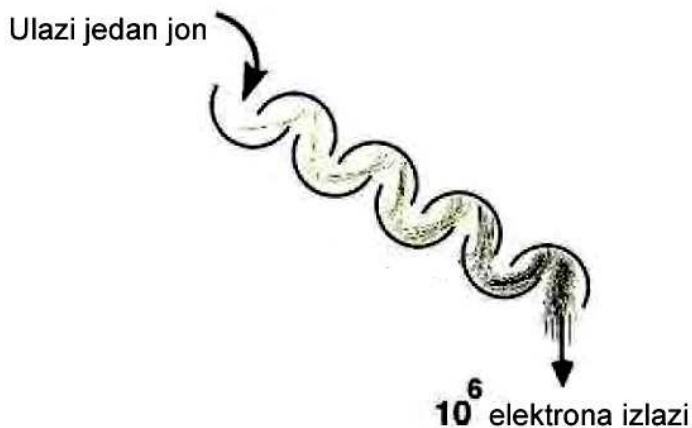
Pozitivni joni koji nastaju pri bombardovanju elektronima ili kasnije cepanjem molekuskog jona, ubrzavaju se na jednom kraju komore, pomoću negativno naelektrisanih ploča. Neki joni prolaze kroz pukotinu u sredini ploče za ubrzavanje i ulaze u polukružnu cev gde na njih deluje promenljivo magnetno polje. Pri

prolasku kroz magnetno polje joni skreću sa putanje, u zavisnosti od njihove brzine, naelektrisanja i mase.

Veličina skretanja obrnuto je proporcionalna masi svakog fragmenta. Lakši fragmenti skreću više. Joni se sakupljaju u kolektoru gde se detektuju njihova detekcija. U kolektoru nastaje elektronski signal, koji se pojačava i zapisuje na spektru masa prema rastućim masama i relativnom intenzitetu.

D) Detektori

Pošto je jedna jonska vrsta (masa) razdvojena od druge, potrebno je njeno prisustvo i količinu registrovati uz pomoć detektora. Najširu primenu našao je elektronski multiplikator, slika 23.



Slika 23. Prikaza elektronskog multiplikatora

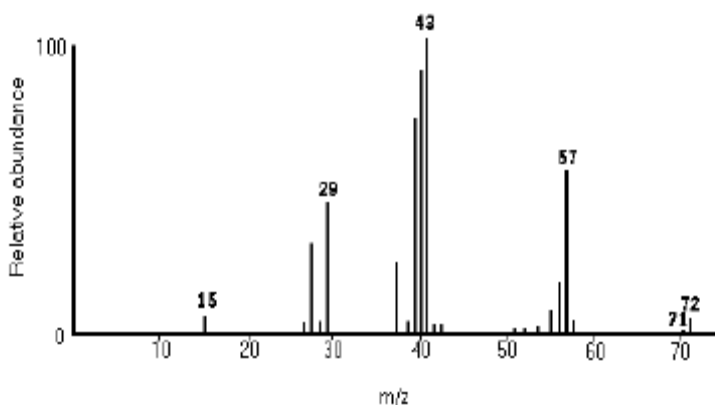
Udar pozitivnog jona sa visokim sadržajem energije, o metalnu površinu prouzrokuje emitovanje izvesnog broja sekundarnih elektrona. Između katode i sledeće elektrode (diode) postoji naponska razlika pod čijim dejstvom emitovani elektroni se ubrzavaju i udaraju u površinu diode. Kao rezultat, opet se emituje izvestan broj elektrona, ovog puta daleko veći nego u prvom sudaru sa katodama. Proces izbijanja novih elektrona se tako nastavlja kroz čitav niz dioda kojih može biti desetak i više. Rezultat je konstantno uvećanje broja elektrona, takozvani „efekat lavine“. Na kraju svi elektroni stižu do poslednje anodne elektrode na kojoj se generišu električni impulsi. Dobija se merljiv signal

na anodi za svaki pozitivan jon koji stiže na katodu. Veličina signala je proporcionalna broju jona koji udaraju o katodu.

7.2 Maseni spektri

Maseni spektar je lična karta svakog jedinjenja (slika 24) .

Maseni spektar ucrtava se na pisaču u vidu serije pikova u x/z koordinativnom sistemu. Položaj pika na apcisnoj osi predstavlja masu jona, tj. odnos m/z , gde je z broj elektrona. Ordinata, odnosno visina pika, predstavlja relativni intenzitet odgovarajuće jonske vrste. Osnovna informacija koja se dobija iz masenog spektra je: vrsta jona koji su prisutni i u kojoj relativnoj koncentraciji.



Slika 24. Grafički prikaz masenog spektra

Intenzitet pika je direktno proporcionalan vremenu života jona. Stabilan jon traje duže i korespondira intenzivnijim pikom. U spektru masa svaki signal predstavlja relativnu količinu jona koji daje taj signal. Najviši signal - najintenzivniji pik, se naziva osnovni signal (base peak) i njegov intenzitet se označava sa 100, a intenziteti ostalih signala se označavaju relativno prema osnovnom signalu, u procentima.

Dobijeni rezultati se mogu izraziti u obliku tabela ili dijagrama. Pretraživanje kompjuterske biblioteke i upoređivanje pikova pomaže u identifikaciji jedinjenja ili ukazuje na najbližu strukturu. Veličina pika je proporcionalna broju jona svake pojedinačne mase.

7.3 Primena masene spektrometrije

Maseni spektar jednog potpuno nepoznatog jedinjenja pruža veliki broj podataka o tom jedinjenju. Iz masenog spektra mogu da se dobiju sledeće informacije:

- 1) Koji joni su prisutni u uzorku (uključujući i molekulske jone);
- 2) U kojem međusobnom odnosu se nalaze koncentracije tih jona;
- 3) Na koji način su nastali pojedini joni (proučavanjem metastabilnih jona).

Masena spektrometrija je zbog svoje izvanredne osetljivosti nezamenljiva kada je u pitanju mala količina uzorka (red veličine mikrograma) ili kada se radi o komponentama koji su u materijalu prisutni u tragovima. Metoda je brza, snimanje jednog masenog spektra obično traje nekoliko sekundi do nekoliko minuta. Tačnost u određivanju je apsolutna i ne zavisi ni od kalibracionih krivih ili standardizacionih postupaka. Jedino je neophodno definisati masenu skalu.

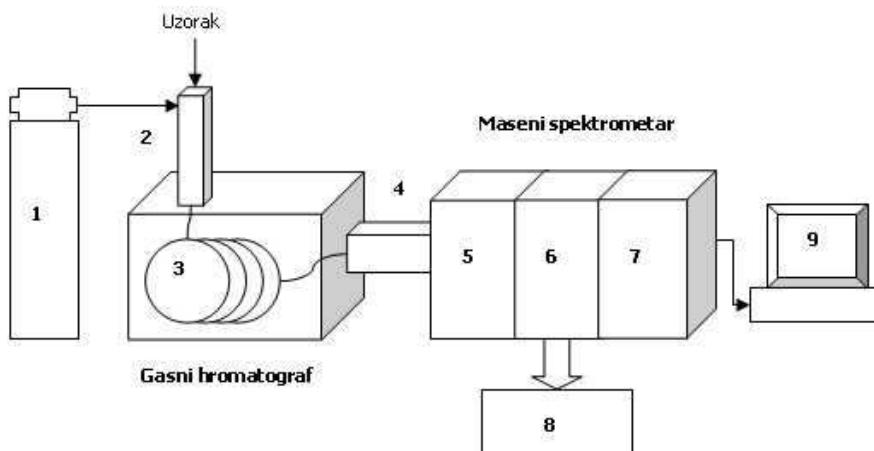
7.4 Gasni hromatograf – maseni spektrometar

Gasna hromatografija se najčešće koristi u kombinaciji sa masenim spektrometrom, GS – MS, slika 25 . Gasna hromatografija ima veliku sposobnost za razdvajanje komponenata u smeši, a maseni spektrometar omogućuje identifikaciju svake komponente ponaosob. Ono što je veoma značajno GC – MS je da obe tehnike koriste približno istu količinu uzorka u gasovitom stanju (manje od 1 ng).

U diskontinualnom postupku komponente se prvo razdvajaju pomoću GC, zatim se kondenzacijom u kapilarnoj cevi na izlazu izdvajaju, a potom se svaki uzorak unosi zasebno u MS. Ovakav način rada je nepogodan za analizu komponenata koje su prisutne u malim količinama, pošto je potrebno dosta vremena i napora da se kondenzovanjem GC eufilent na izlazu iz kolone akumulira uzorak dovoljno za dalju analizu.

Kada se MS direktno vezuje za GC, postoji problem u razlici pritisaka. Na izlazu iz GC pritisak iznosi oko 100 kPa MS radi pri visokom vakuumu, pritiska od 100 mPa do 1 μ Pa.

U sistemu GC – MS koriste se različiti sistemi za injektovanje, kolone, gasovi nosači, jonski izvori i maseni analizatori.



Slika 25. Opšta šema aparature GC - MS

Delovi aparature:

1. Boca sa gasom nosačem
2. Injektor (sistem za unošenje uzoraka)
3. Kapilarna kolona
4. Veza između GC i MS
5. Jonski izvor
6. Maseni analizator
7. Detektor
8. Vakuum sistem
9. Računarski sistem sa specifičnim softverima

Tokom analize dobija se veliki broj podataka, koji se ne mogu obraditi ručno, zato je neophodno povezivanje instrumenata sa računarskim sistemom sa bankom podataka masenih spektara.

8. ATOMSKA APSORPCIONA SPEKTROFOTOMETRIJA

8.1 Principi spektralne analize

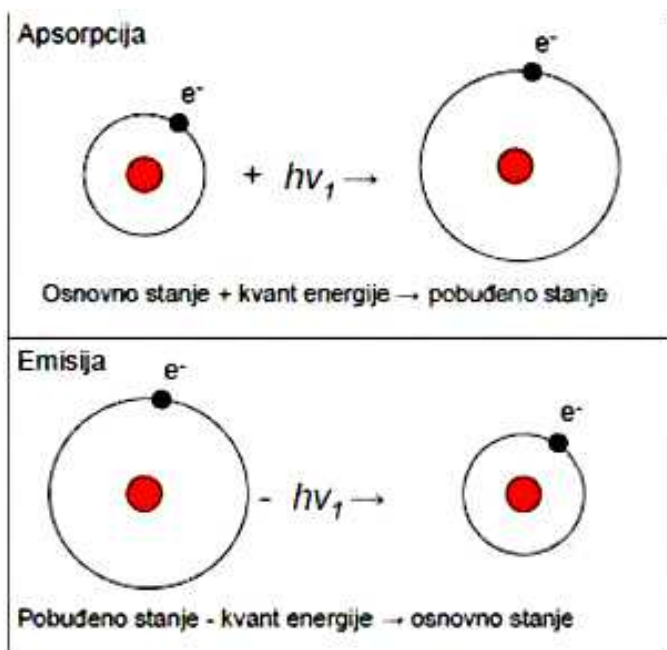
Spektralna analiza zasnovana je na merenju energije zračenja koja je apsorbovana ili emitovana od strane atoma, molekula ili jona neke supstance. Frekvencija ove energije zračenja određena je jednačinom:

$$\Delta E = h\nu \quad (35)$$

Gde:

ΔE predstavlja promenu u unutrašnje energije atoma, molekula ili jona,
 h - Plankova konstanta,
 ν - frekvencija.

Apsorpcija ili emisija energije zračenja odvija se određenim kvantima energije, slika 26.



Slika 26. Osnovni principi apsorpcije i emisije

Atomi, molekuli ili joni mogu da se pobude dodavanjem dovoljne količine energije čime se dovode u više energetske stanje. Ako je ovo stanje nestabilno, višak energije se oslobađa emisijom zračenja. Različite frekvencije ovakvog zračenja daju emisijski spektar ispitivane supstance. Ako je više energetske stanje stabilno, određene frekvencije dovedene energije zračenja biće apsorbovane. Ovakve frekvencije čine apsorpcijski spektar te supstance.

Prolaskom svetlosti početnog intenziteta I_0 kroz sloj debljine b u kome se nalazi n atoma ispitivanog elementa, doći će do apsorpcije svetlosti. U slučaju apsorpcije energije, intenzitet svetlosti I koja izlazi iz uzorka biće smanjen u odnosu na početni I_0 . Iz odnosa početnog i propuštenog intenziteta svetlosti može se izračunati apsorpcija na osnovu Lambert-Beerovog zakona:

$$A = \log \frac{I_0}{I_p} = k \cdot n \cdot b \quad (36)$$

- A – apsorpcija,
- I_0 – intenzitet upadnog snopa svetlosti,
- I_p – intenzitet propuštenog snopa svetlosti,
- k – konstanta proporcionalnosti,
- n – broj atoma,
- b – debljina sloja.

Jednačina predstavlja opšti zakon smanjenja intenziteta zračenja u sloju transparentne supstance, debljine b . Univerzalan je i važi za gasove, tečnosti, rastvore i transparentna čvrsta tela. U opštem slučaju rastvori apsorbuju selektivno, odnosno zračenje različitih talasnih dužina se nejednako apsorbuje.

Intenzitet apsorpcijskih spektralnih linija zavisi, pored ostalog, od koncentracije supstance, odnosno broja atoma koji učestvuju u apsorpciji odnosno emisiji zračenja.

Rastvorena supstanca koja apsorbuje zračenje određene talasne dužine dovodi do smanjenja intenziteta snopa upadnog zračenja. Ovo smanjenje je srazmerno broju čestica u jedinici zapremine rastvora, odnosno koncentraciji. Povećanje koncentracije rastvora ekvivalentno je povećanju debljine sloja kroz koji prolazi elektromagnetno zračenje.

Svedeno na određivanje koncentracije c rastvora ispitivanog elementa sledi da je:

$$A = k \cdot c \quad (37)$$

Talasne dužine sa kojima se praktično radi u ovoj oblasti kreću se od 193 – 900 nm. Ispod 193 nm dolazi do apsorpcije zračenja od strane okolne atmosfere, dok zračenja iznad 900 nm imaju veoma malu energiju i uobičajeni uređaj za detekciju nisu u stanju da ih registruju. Ograničenja u pogledu talasnih dužina ograničava i primenu ove metode za određivanje metala i samo nekih nemetala .

Atomska apsorpciona spektrofotometrija – AAS, jedna je od najpreciznijih, najosetljivijih i najprimenjivijih metoda kvantitativne hemijske analize. AAS metoda koristi fenomen apsorpcije zračenja određene talasne dužine koja je specifična za metal koji se određuje. Određuju se elementi u čistom stanju, kao i u smešama i jedinjenjima. Koncentracije koje se mogu odrediti AAS veoma su niske i kreću se u opsegu od $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ g/dm³ .

Nepobuđeni atomi iz atomske plazme apsorbuju monohromatsko zračenje određene talasne dužine, te je intenzitet propuštenog zračenja uvek manji od intenziteta upadnog zračenja. Ovo smanjenje je proporcionalno broju nepobuđenih atoma koji se nalaze u momentu prolaska zraka, a ovaj broj zavisi od koncentracije određivanog elementa u rastvoru koji se unosi u plamen.

8.2 Atomski apsorpcionio spektrofotometar



Slika 27. Atomski apsorpcionio spektrofotometar

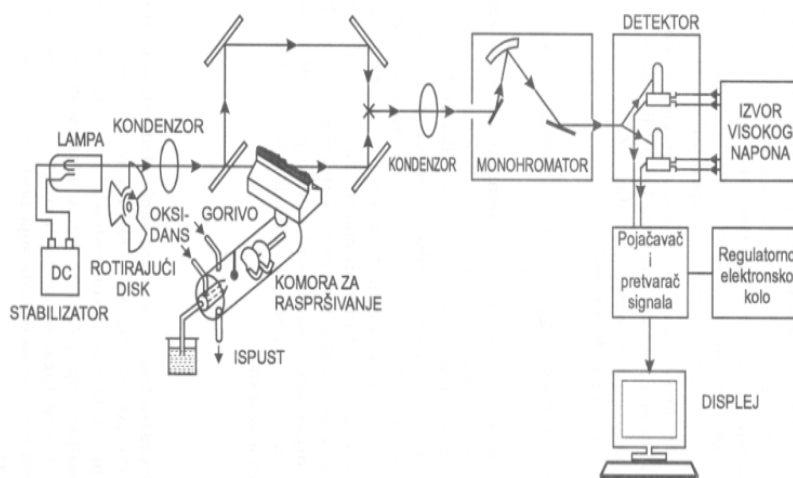
Atomski apsorpcionio spektrofotometar, slika 27, se sastoji iz četiri osnovna dela: emisionog, apsorpcionog, selekcionog i mernog dela.

Uloga emisionog dela je da obezbedi izvor rezonantnog elektromagnetnog zračenja. Apsorpcioni deo je najvažniji deo aparata i ima zadatak da formira atome elementa u osnovnom stanju. U zavisnosti od načina atomizacije, AAS se mogu podeliti u dve grupe:

- Plamene i
- Besplamene.

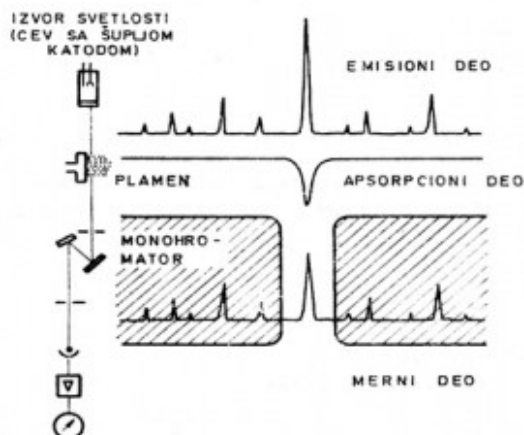
Kod besplamenih spektrofotometara, atomizacija se može izvršiti laserskim zracima, pomoću električnog luka u grafitnim kivetama ili katodnim isparavanjem. Selekcioni deo, monohromator, ima ulogu da iz snopa svetlosnih zraka izdvoji uži snop zraka. Kod ovih instrumenata uloga monohromatora je svedena na minimum, jer izvor zračenja obezbeđuje monohromatsko zračenje. Merni deo može biti fotoćelija ili fotomultiplikator.

Moderni aparati, slika 28, imaju mogućnost biranja talasne dužine preko prekidača ili tastature. Instrumentom se veoma jednostavno upravlja pomoću softvera integrisanog u instrument. Softver sadrži prozore i padajuće menije koji korisniku pokazuju sve mogućnosti aparature i omogućavaju da se na jednostavan način odaberu željeni uslovi analize. Ovakav način upravljanja instrumentom korisniku dozvoljava da prati napredak bilo koje automatske sekvence uključujući detalje metoda, signalnu grafiku, kalibraciju, izmerene parametre rastvora u momentu posmatranja kako u toku analize tako i po njenom završetku, a moguće je i paralelno štampanje izveštaja.



Slika 28. Opšta šema AAS

Princip atomske apsorpcijske spektroskopije prikazan je na slici 29.

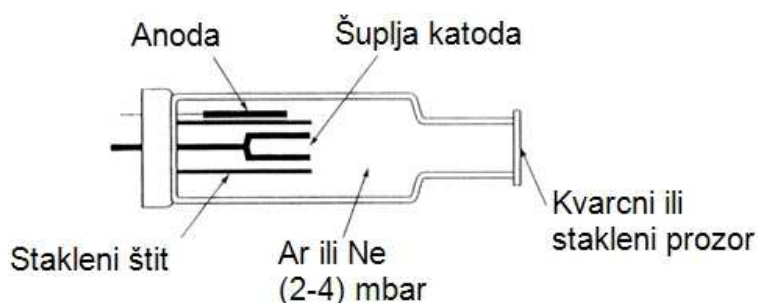


Slika 29. Šema AAS i princip merenja atomske apsorpcije

8.2.1 Emisioni deo AAS - a

Emisioni deo obuhvata sistem za električno napajanje izvora svetlosti i izvor svetlosti rezonantnog elektromagnetnog zračenja. Kako ne postoji monohromator koji može proizvesti linije sa širinom manjom od 10^{-3} nm, to se u AAS kao izvor svetlosti najčešće koristi lampa (cev) sa šupljom katodom.

Cev sa šupljom katodom (slika 30) se sastoji od staklenog cilindra u kojem je smeštena šuplja katoda čija je unutrašnja površina prevučena elementom koji se ispituje.



Slika 30. Cev sa šupljom katodom

Anoda je od volframa. Nasuprot katode je smešten kvarcni prozor, za one elemente koji imaju rezonantnu talasnu dužinu u bliskoj ultraljubičastoj oblasti ili stakleni prozor, za one elemente koji imaju rezonantnu liniju u vidljivoj oblasti spektra. U staklenom cilindru se nalazi neki inertni gas, najčešće argon, pod malim pritiskom (200 - 400 Pa). Inertni gas služi kao energetski pufer, jer jonizacioni potencijal gasa određuje maksimalnu energiju ekscitacije. Na ovaj način se sprečava pojava drugih rezonantnih linija, rezonantnih linija drugih elemenata, koje zahtevaju veću energiju ekscitacije. Usled razlike potencijala između anode i katode, dolazi do jonizacije inertnog gasa. Stvoreni joni "bombarduju" unutrašnju površinu šuplje katode, te dolazi do izbijanja atoma ispitivanog elementa. Usled međusobnih sudara atoma i sudara sa jonima inertnog gasa, dolazi do ekscitacije atoma ispitivanog elementa, a nakon toga do emisije elektromagnetnih zraka rezonantne talasne dužine.

Do danas su uspešno konstruisane cevi sa šupljom katodom za veliki broj elemenata, po pravilu za metale. Cevi sa šupljom katodom nisu konstruisane za elemente koji imaju rezonantnu liniju u oblasti ispod 190 nm (vakuumska UV oblast), jer je spektrofotometrijsko merenje u ovoj oblasti teško izvodljivo (potreban je vakuum), a to su elementi C, H, N, O, S, P, halogeni elementi i inertni gasovi.

8.2.2 Apsorpcioni deo

Uloga apsorpcionog dela atomskog apsorpcionog spektrofotometra je da generiše atome ispitivanog metala u osnovnom stanju, koji će apsorbovati upadnu svetlost iz izvora svetlosti. Ovaj deo je ujedno i najvažniji deo atomskog apsorpcionog spektrofotometra, jer osetljivost određivanja direktno zavisi od broja nastalih atoma metala u osnovnom stanju po jedinici zapremine kroz koju prolazi rezonantni svetlosni zrak, odnosno od efikasnosti atomizacije.

8.2.3 Atomizacija pomoću plamena

Da bi došlo do apsorpcije elektromagnetnih zraka rezonantne talasne dužine, ispitivani element se mora prevesti u atomsko stanje. Atomizacija se izvodi pomoću toplotne energije plamena ili drugih bezplamenih metoda. U slučaju primene plamena, najjednostavniji način uvođenja ispitivanog metala u plamen je da se pripremi njegov rastvor odgovarajuće soli, koji se zatim raspršuje pomoću pneumatskog raspršivača i u vidu finih kapljica rastvora (aerosola) uvodi u plamen.

U plamenu se pod dejstvom toplotne energije odvijaju sledeći procesi:

- Rastvarač isparava, pri čemu so metala (jonskog para) ostaje u čvrstom stanju;
- So ispitivanog metala isparava (sublimuje) u molekularno stanje;
- Molekuli disociraju na atome (termička disocijacija);
- Pojedini atomi prelaze u ekscitovano stanje;
- Neki atomi metala gube svoje valentne elektrone i prelaze u jonizovano stanje;
- Deo atoma se jedini sa nekim anjonima u molekule, ili se stvaraju oksidi ili hidroksidi, koji takođe mogu da pređu u ekscitovano stanje.

Broj atoma u pobuđenom stanju može se izračunati na osnovu Bolcmanovog izraza:

$$N_p = N_0 (m_p / m_0)^{(-E_p / kT)} \quad (38)$$

gde je

N_p i N_0 – broj atoma u pobuđenom odnosno u osnovnom stanju

m_p i m_0 – mase atoma u pobuđenom, odnosno osnovnom stanju

E_p – energija pobuđenog stanja

k – Bolcmanova konstanta

T – temperature

Broj atoma u pobuđenom stanju utoliko je veći ukoliko je energija aktivacije manja, a temperature viša. Za svaki element postoji optimalno temperaturno područje u kome se najveći broj atoma nalazi u osnovno stanju, što omogućava primenu AAS u kvantitativnoj analizi.

8.2.4 Plamen i plamenici

Plamen u procesu atomizacije ne može se posmatrati samo kao izvor potrebne toplotne energije, već i kao sredina koja aktivno utiče na proces atomizacije. Sam plamen predstavlja sredinu koja daje složene egzotermne reakcije. Temperatura plamena kao i same reakcije, mogu da se kontrolišu tako da se postignu najbolji hemijski uslovi za rastavljanje na atome. Atomi metala u plamenu stupaju u reakciju sa sastavnim delovima plamena i ravnotežne reakcije koje nastaju određuju koncentraciju slobodnih atoma. Na pojedinačne ravnotežne reakcije naročito utiču u malim količinama prisutni radikali i slobodni atomi.

Metode analize zagađujućih materija

Izbor smeše gasova zavisi od osobine ispitivanog metala. Najvažnije smeše za sagorevanje radne temperature i metali za koje su ove smeše najpogodnije date su u tabeli 5.

Tabela 5. Smeše za sagorevanje

Goreći gas	Gas koji pomaže sagorevanje oksidant	Približne temperature (°C)	Elementi za koje je plamen pogodan
Vodeni gas	Vazduh	1800	Alkalni metali, Zn, Cu, Cd, Pb
Propan	Vazduh	1900	Alkalni metali, Zn, Cu, Cd, Pb + drugi isparljivi elementi i plemeniti metali
Acetilen (smeša siromašna acetilenom)	Vazduh	2300	Najbolja za zemnoalkalne metale
Acetilen (smeša bogata acetilenom)	Vazduh	2300	Sn, Ba, Cr i drugi metali
N ₂ O	Acetilen	2955	Metali koji grade teško isparljive okside i hidrokside kao što su: Al, Si, Ti, V, Zr, Ge, Be i dr.

Najčešće korišćen plamen je vazduh/acetilen, mada plamen vazduh/propan daje veću osetljivost za alkalne i druge elemente koji lako ekscituju i jonizuju, dok je plamen smeše azot-suboksid/acetilen neophodan za elemente koji grade teško isparljive okside i hidrokside.

Plamen je jedan od najpogodnijih i najefikasnijih načina za dobijanje atomske plazme. Temperatura plamena, kao i same reakcije, mogu da se kontrolišu tako da se postignu najbolji hemijski uslovi za atomizaciju na atome.

Uloga plamena je da:

- Da ukloni rastvarač iz aerosola,
- Da raskine hemijske veze u molekulu,
- Da generiše slobodne atome.

Broj pobuđenih atoma u plazmi treba da bude što manji. Energija plamena služi za samo atomiziranje supstance i izbor se određuje prema vrsti elementa.

Plamenici za atomsku apsorpcionu spektrofotometriju su obično izduženog oblika. Izduženi oblik plamenika, odnosno plamena izabran je zato da bi se obezbedio što duži put svetlosti od svetlosnog izvora kroz plamen i time povećala osetljivost određivanja. Dužina otvora plamenika ne prelazi 10-12 cm, jer dalje povećanje otvora izaziva fluktaciju plamena, a i brzina protoka gasa bi se smanjila na krajevima otvora plamenika.

Danas su prisutni elektrotermalni atomizeri koji se sve više koriste. Ova vrsta atomizera predstavlja mini peć, a efikasnost atomizacije je oko 100%, tako da to povećava osetljivost odnosno smanjuje granicu detekcije više od 100 puta. Postoje različite konstrukcije elektrotermalnih atomizera koji mogu biti u obliku cevi, štapića, kivete. Atomizeri mogu biti proizvedeni od grafita prevučenog pirolitičkim grafitom koji se zagreva pomoću električne struje. Uzorak se ručno ili automatski postavlja u atomizer, gde se prvo suši na temperaturi od 100 °C nekoliko sekundi, a zatim se zagrevanje nastavlja na 500-1400 °C čime se razaraju organske supstance, a neorganske pirolizuju. Dim koji nastaje razaranjem organske supstance odvodi se provođenjem struje inertnog gasa (Ar) da bi se sprečilo rasipanje svetlosti. Na kraju se uzorak brzo termički atomizuje na visokoj temperaturi (3000 °C).

8.2.5 Sistem za raspršivanje – atomizer

Sistem za raspršivanje ima vrlo značajnu ulogu u osetljivosti određivanja plamenom atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Na osetljivost određivanja u velikoj meri utiče količina rastvora koja dospeva u plamen u jedinici vremena kao i veličina i ujednačenost (homodisperznost) kapljica raspršenog rastvora. Povećanjem količine rastvora koji dospeva u plamen, smanjenjem veličine kapljica i povećanjem homodisperznosti povećava se osetljivost atomske apsorpcione spektrofotometrije.

Za raspršivanje rastvora se uglavnom koriste pneumatični raspršivači, pri čemu se gas koji potpomaže sagorevanje gorećeg gasa, obično vazduh, koristi za raspršivanje. U atomskoj apsorpcionoj spektrofotometriji koriste se tzv. posredni raspršivači. Za razliku od neposrednih raspršivača, kod kojih se rastvor neposredno raspršuje u plamen, rastvor se kod posrednih tipova raspršivača raspršuje u jednoj komori.

U rastvor ispitivane supstance uronjena je kapilarna cevčica, čiji je drugi kraj izložen struji oksidacionog gasa (obično vazduh). Pod dejstvom strujanja vazduha na kraju kapilarne cevčice stvara se vakuum, pri čemu se ispitivani rastvor usisava i raspršuje u komoru u obliku finih kapi.

Komore za raspršivanje, se nazivaju kondenzacione ili homogenizacione komore. U ovim komorama pored stvaranja smeše sa gorećim gasom (obično acetilen), koja odlazi kroz plamenik, gde se pod uticajem temperature plamena ispitivana supstanca prevodi u atomsko stanje, dolazi i do taloženja većih kapljica čime se obezbeđuje da u plamen dospeju samo sitne i ujednačene veličine kapljica, što povećava osetljivost određivanja. U cilju poboljšavanja mešanja gasova i ubrzanja taloženja kapljica većih prečnika, u kondenzacione komore se često ugrađuju pera za ometanje protoka gasa.

U nekim atomskim apsorpcionim spektrofotometrima (npr. Pye Unicam SP 90 A serija 2) postoji mogućnost postavljanja jedne kuglice ispred raspršivača u cilju povećanja efikasnosti raspršivanja. Raspršene kapi iz raspršivača udaraju u površinu kuglice i na taj način dolazi do dodatnog raspršivanja kapi, odnosno do smanjivanja prečnika kapi.

Mana posrednih sistema za raspršivanje je što relativno mala zapremina raspršenog rastvora (oko 10%) dospeva u plamen, jer se veći deo raspršenog rastvora kondenzuje i preko odvodne cevi kondenzacione komore izvodi kao neupotrebljiv rastvor za dalje određivanje.

8.2.6 Selekcioni i merni deo

Selekcioni i merni deo atomskog apsorpcionog spektrofotometra u suštini odgovara selekcionom i mernom delu UV i vidljivih spektrofotometara. Uloga selekcionog dela je kod atomskih apsorpcionih spektrofotometara znatno smanjena, jer izvor svetlosti već obezbeđuje potrebni monohromatski zrak, a monohromator ga samo nakon atomske apsorpcije ponovo izdvaja iz okolnog spektra.

Kao monohromatori kod atomskih apsorpcionih spektrofotometara se većinom koriste prizme, a ređe difrakcione rešetke. Prizme i delovi propusni za svetlost se izrađuju od kvarcnog stakla. Zahtevi u pogledu disperzije i moći razdvajanja monohromatora odgovaraju instrumentima potrebnim za UV spektrofotometre srednjih kvaliteta, jer je analitički kvalitet instrumenta određen pre svega intenzitetom izvora svetlosti, a zatim kvalitetom

monohromatora i osetljivošću detektora. Ovako oslabljeni zrak ide preko monohromatora do sistema za registrovanje – detektora. Detektor pretvara svetlosnu energiju u električni signal, koji se elektronski pojačava (fotomultiplikator sa katodom osetljivom na svetlost) i registruje. Električni signal preko pojačivača dolazi do uređaja za registraciju (detektora). Složeni elektronski uređaji primaju i registruju generisane impulse i prenose ih do skale.

Kao detektor se koristi fotoćelija ili fotomultiplikator. Ugradnja osetljivijeg fotomultiplikatora ne povećava analitičku osetljivost instrumenta, ali povećava odnos signal/šum, što povećava preciznost konačnog merenja.

8.2.7 Osetljivost i tačnost određivanja

Atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom se mogu neposredno određivati svi oni elementi čije se rezonantne linije nalaze u oblasti od 190 do 850 nm (bliska ultravioletna i vidljiva oblast spektra) i koji se mogu prevesti u osnovno atomsko stanje.

Osetljivost u atomskoj apsorpcionoj spektrofotometriji je definisana kao sadržaj vodenog rastvora ispitivanog elementa, u $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (ppm), koji izaziva apsorpciju od 1%. Pri eksperimentalnim određivanjima, poznavanje osetljivosti instrumenata je veoma koristan podatak za pripremu uzorka i standardnih rastvora, jer se optimalni interval određivanja obično nalazi u rasponu od 20 do 200 puta većim koncentracijama od osetljivosti za dati element.

Mnogo značajniji pojam je granica detekcije. Vrednost granice detekcije ne zavisi samo od vrednosti merenog signala, nego i od vrednosti "šuma" aparata. Granica detekcije definiše se onim sadržajem elementa u rastvoru koji izaziva dvostruko veći signal od signala "šuma" aparata.

Osetljivost i granica detekcije aparata veoma se razlikuju za pojedine elemente. Ova razlika potiče od razlika između apsorpcionih koeficijenata elemenata, ali zavisi i od osobina elementa u procesima koji se dešavaju pri dovođenju u atomsko stanje.

Optimalna osetljivost i tačnost mogu se postići kada se, prethodnim ispitivanjima, za dati aparat i element koji se određuje, nađu najpogodniji uslovi raspršivanja, najpogodniji sastav gorućeg gasa i gasa koji potpomaže sagorevanje, njihova brzina strujanja, visina plamena i intenzitet izvora svetlosti.

Tačnost određivanja atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom definiše se relativnom greškom određivanja koncentracije (Δc 100/c). Pri vrlo pažljivom radu, vodeći računa o činjenici da su najtačnija merenja apsorpcije u intervalu apsorpcije od 0,2 do 0,8, može se postići minimalna greška od 0,3 do 0,8%.

8.3 Smetnje

Atomska apsorpciona spektrofotometrija spada u relativne metode, tj. u metode pri kojima se, pomoću rastvora poznatih koncentracija (standardnih rastvora), određuje nepoznata koncentracija ispitivanog elementa u rastvoru pomoću kalibracionog grafa.

Usled različitog hemijskog sastava standardnih rastvora i uzorka, mogu nastati različite greške. Ove greške se manifestuju da se pri tako istim koncentracijama posmatranog elementa u standardnom rastvoru i rastvoru uzorka, atomizacijom dobija različiti broj atoma sposobnih za apsorpciju.

Smetnje koje se javljaju u plamenoj atomskoj apsorpcionoj spektrofotometriji dele se na:

- Spektralne smetnje
- Hemijske smetnje
- Smetnje usled apsorpcije pozadine
- Jonizacione smetnje
- Fizičke smetnje

8.3.1 Spektralne smetnje

Atomska apsorpciona spektrofotometrija je veoma selektivna i specifična metoda. Talasne dužine, na kojima apsorbuju pojedini elementi, dobro su definisane, a mogućnost da dva elementa apsorbuju na istoj talasnoj dužini je neznatna. Primenom modulacije emitovane svetlosti sa šupljih katodnih lampi i usklađenog pojačavanja ove modulovane frekvencije, praktično je eliminisana mogućnost pojave spektralnih smetnji.

8.3.2 Hemijske smetnje

Hemijskim smetnjama se naziva svako obrazovanje hemijske veze posmatranog elementa koja ometa kvantitativnu termičku disocijaciju (atomizaciju). Kvantitativna atomizacija

praktično se postiže iz neutralnih ili slabo kiselih vodenih rastvora hlorida ili nitrata ispitivanih metala, pod optimalno podešenim uslovima.

Hemijske smetnje se prema uzročnicima dele na katjonske i anjonske, a prema mehanizmu pojave na dve grupe:

a) Hemijske smetnje koje nastaju kada termička disocijacija ispitivanog elementa nije kvantitativna. To se događa kada u plamenu nastaju teško rastvorljive soli ili teško isparljive soli koje termički ne disociraju u potpunosti.

b) Hemijske smetnje koje nastaju usled toga što atomi ispitivanog elementa u osnovnom stanju, nakon svog nastanka, vrlo brzo reaguju sa drugim atomima ili radikalima u plamenu, pa atomi nisu dovoljno dugo u osnovnom stanju i ne mogu apsorbovati svetlosne zrake rezonantne talasne dužine. Pojava druge grupe hemijskih smetnji je vrlo karakteristična za atomizaciju u plamenu. Pojava ovog tipa smetnji zavisi od hemijskog sastava i afiniteta posmatranog atoma prema mogućim hemijskim specijama za reakciju u plamenu. Pri ovoj smetnji posmatrani atomi najčešće grade okside ili oksidne radikale, hidrokside ili hidroksilne radikale, karbide i nitride. Ovo je uzrok da oko 30 elemenata, među koje spadaju svi lantanidi, zatim elementi kao Al, Si, B i drugi, imaju vrlo malu osetljivost određivanja u plamenu, jer spontano grade okside.

Veći broj hemijskih smetnji može se izbeći ili smanjiti povišenjem temperature plamena i izborom pogodnije hemijske okoline (sastav plamena) pri atomizaciji. Tako se veći deo hemijskih smetnji koje se javljaju u plamenu acetilen/vazduh može izbeći primenom redukujućeg plamena acetilen/azot-suboksid, koji pored više temperature (oko 2750°C) poseduje pogodniji hemijski sastav, dok se, na primer u plamenu acetilen/kiseonik, koji ima još višu temperaturu (oko 3050 °C), nasuprot očekivanju, povećava broj i intenzitet hemijskih smetnji, zbog izrazito oksidacionih osobina plamena.

8.3.3 Jonizacione smetnje

U plamenu visoke temperature (posebno u plamenu azot-suboksid/acetilen, a delimično i u plamenu vazduh/acetilen), dolazi do znatne jonizacije atoma većeg broja metala, a naročito onih metala koji imaju niže jonizacione potencijale. Jonizovani atomi više ne apsorbuju rezonantno elektromagnetno zračenje, što dovodi do smanjenja osetljivosti, a i do greške u

meranju, ako je stepen jonizacije posmatranog metala iz rastvora uzorka i standardnog rastvora, različit.

U plamenu postoji ravnoteža između atoma u osnovnom stanju i katjona:



Do različitog stepena jonizacije posmatranog metala u plamenu dolazi zbog različitog sastava ispitivanih rastvora, a samim tim i različitog sastava plamena.

Ako je u rastvoru (najčešće u uzorku) prisutan neki drugi element koji u datom plamenu takođe jonizuje, doći će do povećanja koncentracije elektrona u plamenu i time će biti suzbijena jonizacija posmatranog metala. Pojava jonizacije je i uzrok zakrivljenja kalibracione krive ka osi apsorbanije.

Iz navedenih razloga, pokazalo se neophodnim eliminisanje pojave jonizacije, naročito onih elemenata koji imaju niže jonizacione potencijale (alkalni i zemnoalkalni metali). Najjednostavniji način uklanjanja pojave jonizacije, a time i smetnje koju ona izaziva, jeste primena plamena nižih temperatura. Na žalost, ovaj vrlo efikasan način uklanjanja jonizacije često nije primenljiv, jer se u plamenu niže temperature dati element ne može određivati (npr. lantanidi). Zbog toga se najčešće primenjuje metoda pri kojoj se u rastvor uzorka i u standardne rastvore dodaje u velikom višku neki element niskog jonizacionog potencijala (jonizacioni pufer), koji će u plamenu jako jonizovati, najčešće kalijum ili cezijum. Jonizacioni pufer povećava koncentraciju elektrona u plamenu i time suzbija jonizaciju posmatranog elementa.

8.3.4 Fizičke smetnje

Fizičkim smetnjama će se smatrati samo one smetnje koje nastaju usled različitih fizičkih osobina rastvora uzorka i standardnih rastvora, tj. usled razlike u viskoznosti, površinskom naponu i gustine rastvora. Ove razlike u velikoj meri utiču na brzinu raspršivanja i na veličinu raspršenih kapljica, a time i na osetljivost određivanja.

Ako u rastvoru ispitivanog uzorka, pored posmatranog elementa, postoji velika koncentracija (iznad 1%) neke soli ili kiseline, tada se već javljaju fizičke smetnje. Smatra se da u ovakvim slučajevima već dolazi do promene fizičkih osobina rastvora u odnosu na standardne vodene rastvore posmatranog elementa, pa se smanjuje brzina raspršivanja i povećava prosečna veličina raspršenih kapljica. Ukupni efekat ovog dejstva je smanjenje osetljivosti određivanja, tj. pojave greške u određivanju, ako standardni rastvori ne sadrže istu koncentraciju soli. Ako

Metode analize zagađujućih materija

umesto neorganskih soli ima više od 1% organskih jedinjenja (npr. belančevina, šećera, itd.), efekat smetnje je znatno izraženiji, iako je najčešće kombinovan sa pojavom hemijskih smetnji.

Organske supstance (rastvarači) mogu već i veoma malim koncentracijama u rastvoru metala da izazovu smetnje, pri čemu mogu izazvati ili povećanje ili smanjenje osetljivosti (memnog signala). Postoji relativno veliki broj objašnjenja na koji različite organske materije izazivaju smetnje:

- Izazivaju promenu uslova raspršivanja rastvora. To je čista fizička smetnja koja najčešće nastaje usled promene površinskog napona ili viskoziteta rastvora. Utiču na promenu temperature plamena (termički efekat).
- Izazivaju redukциони efekat u plamenu, jer njihovim sagorevanjem povećava se koncentracija ugljeničnih radikala u plamenu.
- Izazivaju hemijske smetnje stvaranjem organskih jedinjenja sa metalima, kompleksa ili helata.

Zavisno od osobina ili koncentracije organskog jedinjenja, pomenuti načini dejstva mogu biti manje ili više izraženi u sumarnom dejstvu smetnji.

8.4 Prednosti AAS metode:

- Jednostavan analitički postupak,
- Osetljivost (ppm/1 %) na širok raspon koncentracija,
- Niska granica detekcije (ppm – ppb),
- Brzina,
- Preciznost,
- Tačnost,
- Male interferencije (moguće korigovati),
- Može se iz istog rastvora odrediti više elemenata (katjone metala),
- Direktno dobijanje rezultata,
- Specifičnost (uzak interval talasnih dužina daje informacije o količini elemenata).

8.5 Nedostatci AAS metode:

- Ne mogu da se odrede elementi sa glavnim rezonantnim linijama ispod 193,7 nm (zbog atmosfere apsorpcije),
- Bezplamene tehnike umanjuje se brzina,
- Interferencije (problem svih plamenih metoda).

9. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Atomi i molekuli nisu statični. Nalaze se u stanju neprekidnog vibriranja. U zavisnosti od složenosti i geometrije, svaki molekul je okarakterisan određenim brojem vidova vibracije. Svaki vid vibracije ima svoju vibracionu frekvenciju koja zavisi od mase atoma i jačine veze između atoma. Neke od molekulskih vibracija su karakteristične za molekul kao celinu, dok su druge odraz prisustva određenih funkcionalnih grupa u molekulu.

Talasne dužine molekulskih vibracija nalaze se u infracrvenoj oblasti spektra elektromagnetnog zračenja, IR. Molekuli mogu da apsorbuju zračenje u ovoj oblasti i da apsorbovanu energiju pretvore u vibracionu energiju. Ova apsorpcija je kvantizirana. Molekul može da apsorbuje samo one frekvencije zračenja koje se poklapaju sa vibracionim frekvencijama unutar molekula. Apsorpcija određene frekvencije zračenja dovodi do pobuđivanja odgovarajuće vibracije. Nakon prestanka dejstva zračenja, pobuđeni molekul vraća se u osnovno stanje, pri čemu se apsorbovana energija oslobađa kao toplota.

Tabela 6: Infracrveni deo spektra (IR)

Oblast	Talasna dužina λ	Talasni broj $\bar{\nu}$	Frekvencija ν
Bliska IC	0,78 – 2,5 μm	12000 – 4000 cm^{-1}	$3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$ Hz
Srednja IC	2,5 – 50 μm	4000 – 200 cm^{-1}	$1,2 \cdot 10^{14}$ – $6,0 \cdot 10^{14}$ Hz
Daleka IC	50 – 1000 μm	200 – 10 cm^{-1}	$6,0 \cdot 10^{14}$ – $3,0 \cdot 10^{14}$ Hz

Osnovni uslov da data vibracija bude aktivna u IR delu spektra, tj. jeste da proizvode promenu dipolnog momenta. Ako su atomi koji grade kovalentu vezu različiti, formiraju dipole koji osciluju specifičnom frekvencijom. Ako je na uzorak upućena svetlost talasne dužine, desiće se interakcija tog zračenja sa hemijskom vezom. Električna komponenta elektromagnetnog talasa preneće svoju energiju ako su talasne dužine ova dva kretanja iste. Homonuklearni dvoatomski molekuli (H_2 , O_2 , N_2 , i dr.), monoatomski gasovi (Ar, Ne, para Hg) kao i jonski kristali sa monoatomskim jonima (NaCl, KBr, CsI) nisu aktivni u IR spektru. Do apsorpcije IR zračenja dolazi samo ukoliko se dipolni moment menja usled sopstvenog vibracionog ili rotacionog kretanja molekula.

U srednjoj oblasti IR-a, zrak koji dolazi sa izvora sa $\bar{\nu} = 1000\text{cm}^{-1}$, ima odgovarajuću energiju od 0.125 eV.

$$E_{tot} = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} \quad (39)$$

E_{tot} – energija fotona,
 E_{rot} – energija rotacije,
 E_{vib} – energija vibracija,
 E_{el} – energija elektrona.

Ako je foto apsorbovan od strane molekula, energija tog molekula biće uvećana za taj iznos. Teorijski, ovo je vrlo mala energija da bi bilo poremećeno elektronsko stanje i izmenjena vrednost E_{elec} i trebalo bi da se dobijaju samo vrlo uzane trake (linije) koje odgovaraju prenetoj energiji. U praksi, kako su uzorci često u kondenzovanim stanjima (tečni ili čvrsti), čisti ili u smešama, a ne u obliku izolovanih čestica, između prisutnih čestica dešavaju se brojne dipol-dipol interakcije, što dovodi do dobijanja čitavih apsorpcionih traka određene širine.

U srednjoj IR oblasti, energija fotona je dovoljna samo da modifikuje termove E_{vib} i E_{rot} . Dakle, IR spektar je vibraciono-rotacioni spektar: svaki vibracioni prelaz praćen je sa nekoliko desetina rotacionih prelaza. Kod malih molekula, moguće je precizno pridružiti IR traku određenom prelazu. Za male dvo ili troatomske molekule u gasnom stanju dobijaju se oštre pravilne linije čija pozicija omogućava izračunavanje tačne energije predate molekulu sa kovalentnom vezom.

Položaj apsorpcionog maksimuma označava se pomoću talasnog broja $\bar{\nu}$, izraženog u m^{-1} . Odnos između frekvencije i talasnog broja dat je izrazom:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (40)$$

gde su:

$\bar{\nu}$ - talasni broj (m^{-1})

ν - frekvencija (Hz)

λ - talasna dužina (m)

c – brzina svetlosti ($3 \times 10^{10} \text{ m s}^{-1}$)

Intezitet apsorpcione trake izražava se kao transparentija (T) ili apsorpcija (A). Transparentija predstavlja odnos inteziteta propuštenog zraka (I_p) i upadnog zraka (I_o) i izražava se u procentima:

$$T(\%) = \frac{I_p}{I_o} \cdot 100 \quad (41)$$

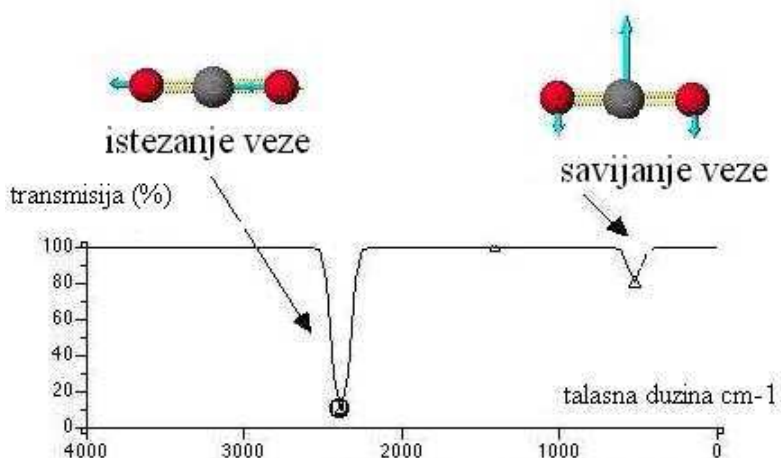
Apsorpcija je logaritam recipročne vrednosti transparentije:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (42)$$

Da bi došlo do apsorpcije IR zračenja uslovi su:

1. Frekvencija vibracije (oscilacije) hemijske veze (odnosno prirodna frekvencija) mora biti jednaka frekvenciji zračenja.
2. Hemijska veza mora da ima svojstva električnog dipola.

Položaj trake, slika 31, zavisi od frekvencije vibracije hemijske veze. Intenzitet trake zavisi od veličine promene dipolnog momenta.



Slika 31. Apsorpcija svetlosti određene talasne dužine usled čega se veze istežu ili savijaju

Postoje **dva tipa molekulskih vibracija**:

- 1. Valencione** (istežuće) vibracije
- 2. Deformacione** (savijajuće) vibracije

Valencione vibracije se dešavaju u pravcu hemijske veze i mogu da budu simetrične, ako se obe veze produžavaju ili skraćuju ili asimetrične, kada se jedna veza produžava, a druga skraćuje. Kod savijajućih vibracija uvek dolazi do promene ugla veze. Po intenzitetu savijajuće vibracije su uvek manjeg intenziteta od istežućih i u spektru se nalaze u oblasti nižih talasnih brojeva.

Broj apsorpcionih traka može biti manji i veći od teorijskog. Neki od razloga zbog kojih se uočava manji broj apsorpcionih traka ogledaju se u sledećem:

- Frekvencije fundamentalnih vibracija padaju izvan posmatrane oblasti 2,5-15 μm .
- Intenzitet pojedinih traka je suviše slab, pa se ne uočavaju.
- Razlika između dve ili više vibracionih frekvencija je suviše mala da bi se za svaku registrovao odvojeni signal pri radnoj moći razlaganja instrumenta (u takvim slučajevima u IR spektru javlja se samo jedna složena traka).

Povećan broj apsorpcionih traka posledica je da pored fundamentalnih postoje i druge vibracione frekvencije koje omogućavaju apsorpciju.

Sem traka osnovnih vibracija u IR spektru mogu se javiti trake zbira, trake razlike, simultane trake, trake vezane za različite tipove rezonancije, vodoničnu vezu i neke druge efekte što sve usložnjava spektre.

9.1 Priprema uzoraka

Priprema uzoraka za snimanje spektara može se ostvariti primenom:

- Transmisije
- Difuzne refleksije

- Prigušene totalne refleksije

Osnovna razlika među pomenutim metodama je način dobijanja zraka određene talasne dužine.

9.1.1 Snimanje spektra primenom transmisije

Tečnosti se ispituju u vidu filma između dve pločice koje su transparentne za IR svetlost ili u ćeliji odgovarajuće dužine putanje, takođe transparentnoj za IR svetlost.

Gasovi se ispituju u kiveti koja je transparentna za IR svetlost; kiveta se vakuumira, a zatim kroz ventil ispuni ispitivanim gasom.

Čvrste supstance u rastvoru - pripremljene u odgovarajućem rastvaraču, ispituju se u ćeliji odgovarajuće dužine putanje transparentnoj za IR svetlost.

Čvrste supstance ispituju se u formi paste ili presovane pločice.

9.1.2 Snimanje spektra primenom difuzne refleksije

Za snimanje spektra primenom difuzione refleksije, uzorci nepravilne i hrapave površine, polikristalni materijali (prah, tkanine, polimerne pene) i male količine tečnosti nanose se na KBr ili KCl (5-10%) i sipaju u metalnu posudu.

Upadna IR svetlost odbija (reflektuje) se od dna metalne posude i prolazi kroz pripremljeni uzorak. Dobija se IR spektar.

9.1.3 Snimanje spektra primenom prigušene totalne refleksije

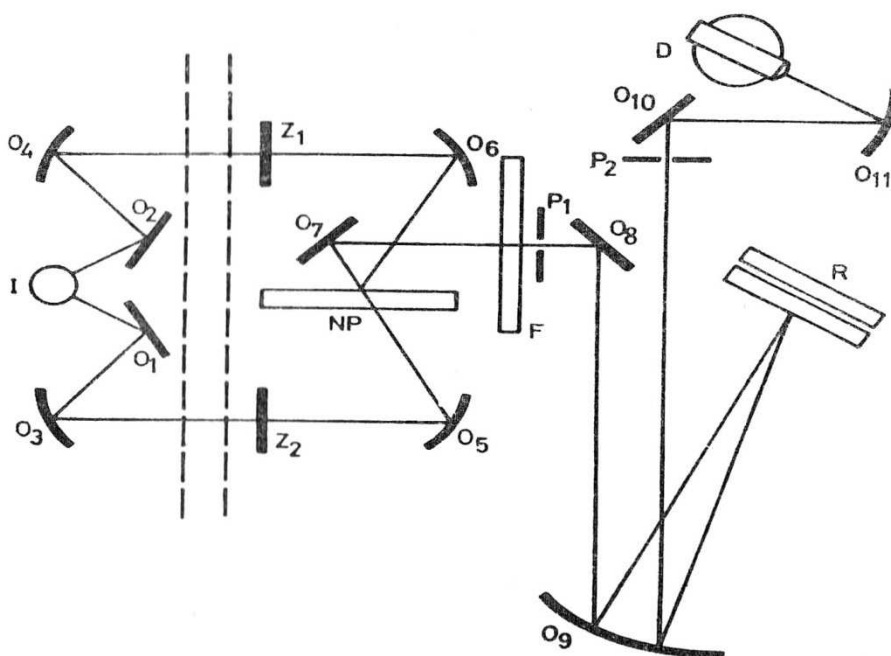
Kod snimanje spektra primenom prigušene totalne refleksije, koristi se svetlost reflektovana od strane odgovarajućeg medijuma tzv. unutrašnji reflektujući element kao što su dijamant, germanijum, cink-selenid, talijum-bromid, talijum-jodid ili neki drugi materijal koji ima visok indeks refrakcije. Metoda je pogodna za

ispitivanje gelova ili kremova koji se mogu direktno naneti na unutrašnji reflektujući element. Pogodna za karakterizaciju polimorfnih oblika.

9.2 IR spektrofotometri

IR spektrofotometri mogu da budu:

- Disperzioni, gde je disperzioni element optička rešetka, ređe prizma;
- Spektrofotometri sa Furijeovom transformacijom gde je disperzioni elemenat interferometar, najčešće Majkelsonov interferometer. Spektrofotometri sa Furijeovom transformacijom su jednozračni;
- Dvozračni spektrofotometri za specijalne namene.



Slika 32. Šematski prikaz optičkog puta IR spektrofotometra

Princip rada optičkog spektrometra dat je na slici 32. Izvor zračenja (I) predstavlja električno grejno Nernstovo vlakno, koje se sastoji od smeše oksida cirkonijuma, torijuma i cerijuma, ili pak Globar, šipka silicijum karbida na temperature 1000 – 1800 °C. Zrak iz izvora deli se na dva dela pomoću ogledala (O₁) i (O₂), pri čemu se obrazuju referentni zrak i zrak za analizu. Oba zraka, nakon fokusiranja ogledalima

(O_3) i (O_4), padaju na oslabljivače (Z_1) i (Z_2), čija je funkcija da se odnos intenziteta dva zraka tako podesi da propustljivost bude 100% kada je uzorak potpuno transparentan, a 0% kada je put zraka potpuno blokiran.

Naizmenični pretvarač (NP) predstavlja obrtni element sa frekvencijom obrtanja od oko 30 Hz. Prilikom obrtanja, naizmenično omogućuje prolaz gornjem ili donjem zraku ka ogledalu (O). Kao rezultat ovakve reakcije, na pukotini (P_1) biće naizmenično, u veoma kratkim vremenskim intervalima, fokusirani jednog trenutka referentni zrak, a sledećeg trenutka zrak za analizu. To omogućuje detektoru da stalno poredi intenzitet dva zraka i apsorpcija je uvek data relativno u odnosu na referentni zrak, čime se obezbeđuje veća tačnost i eliminiše uticaj eventualnih nestabilnosti i kolebanja u elektronskom ili optičkom sistemu na rezultat merenja.

Izvor zračenja emituje vrlo širok spektar talasnih dužina. Pomoću filtera (F), koji se nalazi ispod pukotine (P_1), odbija se gruba selekcija talasnih dužina, a nakon reflektovanja od ogledala (O_8) i (O_9), zrak pada na dvostruku difrakcionu rešetku (R). Difrakciona rešetka ima funkciju monohromatora i razlaže zrake jednu po jednu u usku oblast talasnih dužina i sukcesivno ih fokusira na pukotini (P_2). Refleksijom od ogledala (O_{10}) i (O_{11}), zrak stiže do detektora (D). Detektor je najčešće termo – par koji se zagreva dejstvom energije zračenja i proizvodi električni impuls odgovarajućeg intenziteta. Impuls pokreće pero pisača koji na papirnoj traci ucrtava trag. Ovaj trag obično se naziva apsorpcionom trakom, a skup apsorpcionih traka u funkciji talasne dužine (ili frekvencije) zračenja predstavlja infracrveni spektar uzoraka.

Velika prednost IR spektroskopije je što je **nedestruktivna metoda** i što se relativno lako mogu dobiti spektri uzoraka u sva tri agregatna stanja: **gasnom, tečnom i čvrstom**.

9.3 Analiza gasova

Spektri gasova snimaju se u relativno jednostavnim gasnim ćelijama. Telo ćelije je od stakla, dok su prozori od materijala propustljivog za IR zračenje. Na ćeliji se nalaze dve slavine pomoću kojih se ćelija evakuše, odnosno puni odgovarajućim

gasom preko pogodnog vakuumskog sistema. Kada je apsorpcija gasova slaba, koriste se i specijalne ćelije kod kojih sistem ogledala dozvoljava da se realizuje optički put dužine i do više metara.

9.4 Analiza tečnosti i rastvora

Mnoge tečnosti ili čvrste supstance na sobnoj temperature mogu se ispitivati metodom IR spektroskopije u tečnom stanju ili u rastvoru različitih rastvarača. Čiste tečnosti obično se snimaju kapilarno ili u ćelijama debljine svega nekoliko μm . U slučaju rastvora mora se izabrati pogodna debljina ćelije u zavisnosti od koncentracije, vodeći računa o sopstvenoj apsorpciji rastvarača. Za snimanje spektara rastvora koriste se tri tipa ćelija:

1. Montirajuće ćelije (pogodne za snimanje filma čistih tečnosti gde debljina ne mora biti strogo poznata),
2. Ćelije konstantne debljine (za precizna merenja),
3. Ćelije promenljive debljine (može se dobiti IR spektar tačno određene vrednosti apsorbancije (A) i spektar rastvarača može tačno da se kompenzuje kontinualnim variranjem debljine ćelije.

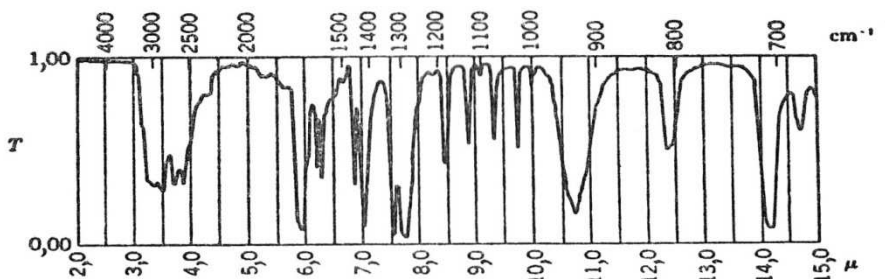
9.5 Analiza čvrstih uzoraka

Mnoga neorganska i izvestan broj organskih jedinjenja, u slučaju kada su nerastvorna ili neisparljiva, mogu se ispitati samo u čvrstom stanju. U IR oblasti čvrsti uzorci se ispituju u obliku monokristala ili kao polikristalni sloj, bilo u obliku pastile ili kao suspenzija sa viskoznim tečnostima. Sve ovo se čini, da bi se izbeglo rasipanje svetlosti na česticama polikristalne supstance usled velike razlike u indeksima prelamanja između čvrste supstancije i vazduha.

9.6 Interpretacija IR spektara

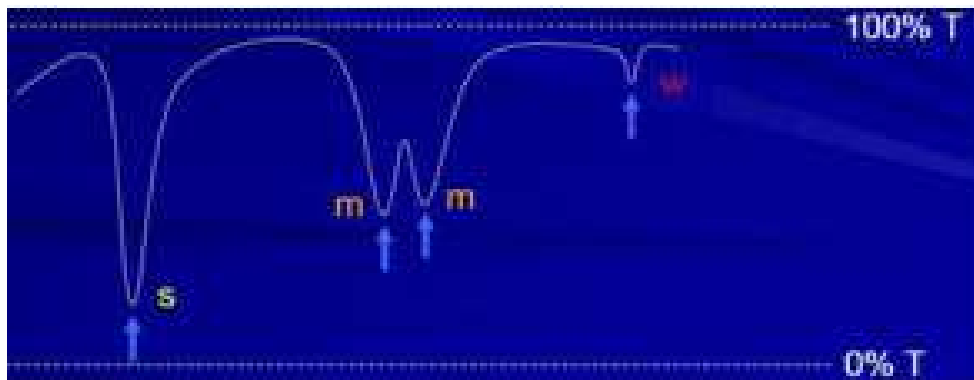
Da bi interpretacija IR spektara bila uspešna, potrebno je da budu ispunjeni minimalni uslovi:

- Pojedine vrste traka u spektru moraju biti što je moguće bolje razložene; u protivnom interpretacija je otežana i može dovesti do pogrešnih zaključaka:
- Trake moraju biti odgovarajućeg inteziteta; ako su suviše intenzivne mogu da daju signal koji prelazi skalu spektra i ne može biti u celosti ucrtan; oblik i položaj takve trake nije moguće odrediti. Zbog toga je potrebno vrlo često snimiti pojedine delove spektra dva ili više puta, sa različito podešenom osetljivošću instrumenata.
- Uzorak mora da bude što je moguće čistiji. I male količine primesa, ako intenzivno apsorbuju, mogu dovesti do problema pri tumačenju spektra;
- Spektrofotometar mora da bude kalibrisan tako da očitavanje položaja pojedinih apsorpcionih traka bude što je moguće tačnije. Kalibrisanje se radi pogodnim standardima, koji imaju jasno definisane trake na precizno određenim talasnim dužinama.
- Treba uvek naznačiti kako je uzorak pripremljen, posebno koji rastvarač je korišćen, koncentracija, debljina ćelije i sl.



Slika 33. IR spektar benzoeve kiseline

Spektar čini niz apsorpcionih traka različitog oblika i inteziteta (primer IR spektra benzoeve kiseline slika 33). Položaj trake određen je vrhom (maksimumom). Intezitet trake proporcionalan je apsorpciji određene talasne dužine zračenja. Mera je dužina apsorbcione trake u pravcu ordinate. Na oblik trake utiče niz faktora. Može biti funkcija koncentracije, vrste rastvarača i sl.

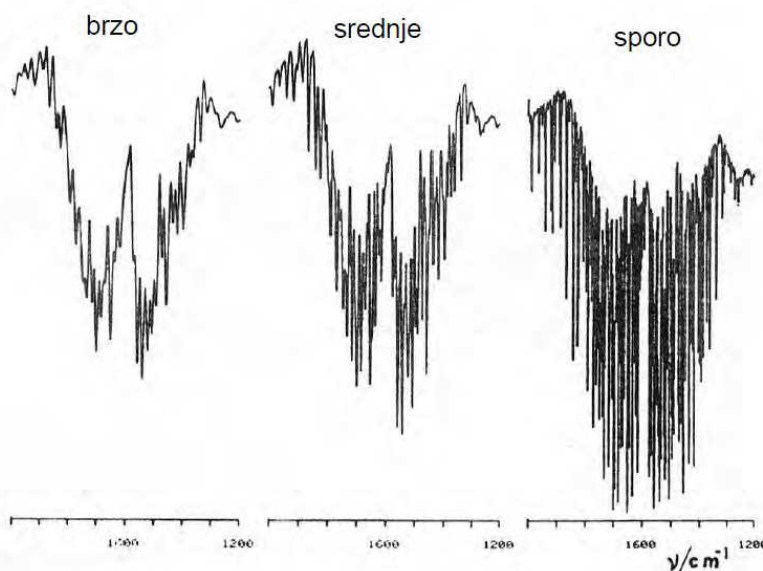


Slika 34. Intenzitet IR trake

Intezitet IR traka prikazan je na slici 34:

- s – jak intenzitet (niska transparentija)
- m – srednji intenzitet
- w – nizak intenzitet (visoka transparentija)

Kvalitet IR spektra zavisi od brzine snimanja, slika 35.



Slika 35. Brzina snimanja IR spektara

IR spektri jedinjenja su bogati detaljima u svom izgledu, predstavlja ujedno i najznačajniju njihovu karakteristiku, koja ih čini moćnim sredstvom za identifikaciju jedinjenja. Ne postoje dva različita hemijska jedinjenja, osim optičkih enantiometra, koji imaju identične IR spektre. Da bi se primena IR spektara olakšala, snimljeni su spektri za preko 100 000 organskih jedinjenja i sakupljeni u odgovarajuću kolekciju. Snimanjem IR spektra nepoznatog uzorka i nalaženjem odgovarajućeg spektra u banci podataka, može se izvesti neophodna identifikacija.

Snimanjem i proučavanjem velikog broja infracrvenih spektara, utvrđeno je da mnoge funkcionalne grupe u organskim jedinjenjima vibriraju i apsorbuju, pri istim ili bliskim talasnim dužinama, bez obzira na ostatak molekula u kojem se nalaze. Pripremljene su tabele karakterističnih talasnih dužina za pojedine funkcionalne grupe i različite vidove vibracija.

9.7 Primena infracrvene spektroskopije

IR spektroskopija se uspešno koristi u svrhe kvalitativne i kvantitativne analize, posebno organskih jedinjenja. Ova se metoda uspešno koristi i u mnogim oblastima nauke i tehnike, za ispitivanje struktura jedinjenja, prirode različitih međumolekulskih interakcija i prirode hemijske veze, kinetike različitih procesa i dr.

9.7.1 Kvalitativna analiza

Pored određivanja funkcionalnih grupa organskih jedinjenja, IR spektri pružaju informacije i o drugim detaljima strukture molekula, koji mogu biti od velike pomoći pri njihovoj identifikaciji, na primer: prisustvo vodonične veze, konjugovanost strukture veze, dimenzije prstena, razgranatost strukture, broj supstituenata, za detekcija izduvnih gasova iz industrije i saobraćaja, kao i drugih gasova koji se nalaze u tragovima u atmosferi.

Korišćenje samo IR spektra nepoznatog jedinjenja retko će dati konačan odgovor u smislu pune identifikacije molekula. U tu svrhu se kombinuju i informacije dobijene masenom spektroskopijom, nuklearne magnetne analize i ultraljubičaste spektrofotometrije.

9.7.2 Kvantitativna analiza

S obzirom na to da je apsorpcija zračenja proporcionalna koncentraciji jedinjenja, infracrvena spektrofotometrija može da se koristi za kvantitativno određivanje. Za merenje se odabira najpogodnija talasna dužina, po pravilu, ona na kojoj je apsorpcija najintezivnija.

IR spektrofotometrija pogodna je za simultano određivanje sastava višekomponentnih sistema, određivanje koncentracije ukupnog organskog ugljenika u malim koncentracijama, pesticida i drugih kompleksnih organskih jedinjenja. Uslov je da postoje karakteristične talasne dužine na kojima pojedine komponente apsorbuju bez znatnijih smetnji od strane ostalih komponenti. Za industrijsku primenu može da se koristi praćenje sastava pojedinih gasnih smeša u procesu proizvodnje.

Nedostaci infracrvene spektrofotometrije su:

- Retko se primenjuje u kvantitativnoj analizi zbog složene pripreme uzorka i složenosti spektra koji se dobija.
- Ne može se primeniti za identifikaciju pojedinačnih nečistoća - registruje se prisustvo ukupnih nečistoća.
- Za pripremu uzorka potrebno iskustvo.
- Za tumačenje spektara potrebno veliko iskustvo.

10. ULTRALJUBIČASTA SPEKTROSKOPIJA

Ultraljubičasta spektroskopija, UV, proučava interakciju molekula i elektromagnetnog zraka u oblasti od 10 do 780 nm. Vakuum oblast je od 10 do 200 nm, bliska je od 200 do 380 nm, a vidljiva UV oblast je od 380 do 780 nm.

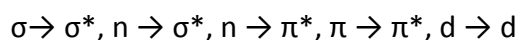
Za svaki energetski nivo, postoji čitav niz vibracionih energetskih nivoa. U okviru svakog takvog vibracionog nivoa, nalazi se veći broj rotacionih energetskih nivoa. ΔE su tako bliske da je u praksi nemoguće dobiti odvojene apsorpcione trake za svaki pojedinačni prelaz, već dolazi do njihovog međusobnog preklapanja. Kao rezultat toga, UV spektri većine jedinjenja sastoji se iz vrlo razvučenih i slabo razloženih apsorpcionih traka.

Poreklo apsorpcije svetlosti u ovom spektralnom domenu je interakcija fotona svetlosti iz izvora sa jonima (molekulima) uzorka. Kada molekul apsorbuje foton iz UV oblasti, odgovarajuća količina energije biva „zarobljena” od strane jednog ili više spoljašnjih elektrona i ispitivane materije. Kao posledica, dešava se promena energetskog stanja elektrona (E_{elec}), i promena komponenti ukupne (mehaničke, tj. kinetičke) energije molekula, energije rotacije i energije vibracije: E_{rot} i E_{vib} , što će ukupno dati veliki broj mogućnosti za posebne pojedinačne različite prelaze (skokove) elektrona.

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{rot} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{elec} \quad (43)$$

gde je $\Delta E_{elec} > \Delta E_{vib} > \Delta E_{rot}$.

Postoje sledeći prelazi elektrona:



Količina apsorbovane energije zavisi od razlike energije osnovnog i eksitovanog stanja i to tako da manjoj energetskej razlici odgovaraju veće talasne dužine apsorpcije.

Prikaz inteziteta apsorpcije (ordinate) u funkciji talasne dužine (apcisa), predstavlja UV spektar datog jedinjenja. S obzirom na to da je apsorpcija posledica prelaska elektrona sa jednog energetskog nivoa na drugi, kao i da je razlika između

dva nivoa ΔE kvantizirana, očekuje se da se UV spektar sastoji iz niza vrlo oštih, razdvojenih i precizno definisanih apsorpcionih traka.

Položaj apsorpcije odgovara talasnoj dužini elektromagnetnog zraka čija je energija jednaka onoj koja je potrebna za elektronski prelaz. Intenzitet apsorpcije u najvećoj meri zavisi od: verovatnoće interakcije između energije elektromagnetnog zraka i elektronskog sistema i razlike između osnovnog i ekscitiranog stanja.

Maksimum neke apsorpcione trake predstavlja najverovatniju ΔE vrednost za prelaz elektrona sa nižeg energetskog nivoa na viši. Talasna dužina koja odgovara ovom maksimumu označava se λ_{max} i karakteristična je za prelaz u ispitivanoj supstanci.

Intenzitet apsorpcije je definisan Lamber – Berovim zakonom u kome je definisana zavisnost između apsorpcije, debljine uzorka i koncentracije supstance koja apsorbuje:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_p} \right) = kcb \dots 1 \text{ ili } A = \log T \quad (44)$$

gde su:

T – transparentija;

A – apsorbcija;

I_0 – intenzitet elektromagnetnog zraka koji izlazi iz izvora;

I_p – intenzitet elektromagnetnog zraka nakon prolaska kroz uzorak;

k – konstanta karakteristična za rastvor supstance u određenom rastvaraču;

c – koncentracija i

b – dužina puta elektromagnetnog zraka u uzorku.

Transparentija T , predstavlja meru „propustljivosti“ uzorka za monohromatski zrak, to jest predstavlja količnik intenziteta svetlosti koja je prošla kroz uzorak (I) sa intenzitetom svetlosti koja je na uzorak upućena (I_0).

Ako se koncentracija supstance izrazi u mol/dm^3 i dužina puta kroz uzorak u centimetrima, tada jednačina 44 dobija oblik:

$$A = \epsilon cb \quad (45)$$

gde je sa ϵ označena polarna apsorptivnost koja se uobičajeno naziva molarni apsorpcioni koeficijent.

Ako se koncentracija (c) rastvora definiše kao broj grama supstance po jedinici zapremine (g/dm^3) tada jednakost 45 se piše:

$$A = abc \quad (46)$$

gde je a apsorptivnost koja se odnosi prema molarnoj apsorptivnosti:

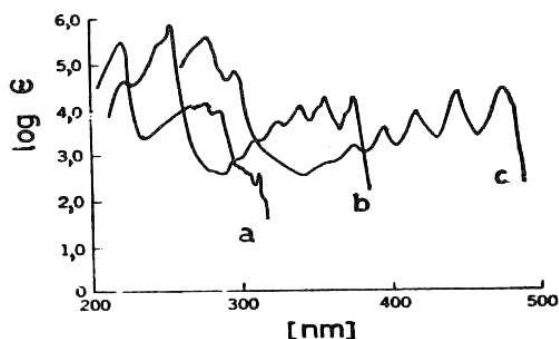
$$\epsilon = aM \quad (47)$$

gde je M relativna molekulska masa rastvora. Vrednost ϵ je karakteristična za datu supstancu, talasnu dužinu i rastvarač, a ne zavisi od koncentracije ispitivane supstance, niti od dužine puta kroz uzorak. Intenzitet apsorpcionih traka u UV spektrima se izražava vrednošću molarnog apsorpcionog koeficijenta pri talasnoj dužini λ_{max} i obeležava se sa ϵ_{max} . Izgled spektra zavisi od rastvarača i zato je neophodno je uvek naglasiti koji se rastvarač koristio pri eksperimentalnom radu.

Mnogi rastvarači su pogodni za korišćenje u UV spektroskopiji. Osnovni kriterijum za izbor rastvarača jesu transparentnost za UV zračenje i rastvorljivost uzorka u rastvaraču, kao i inertnost rastvarača u odnosu na uzorak. Tri uobičajena rastvarača su cikloheksan, 95% etanol i 1,4 – dioksan. Izbor rastvarača je veoma važan.

10.1 UV spektri

Za snimanje UV spektara koriste se uzorci u gasnoj ili tečnoj fazi. Primer UV spektra linearnih kondenzovanih aromatičnih jedinjenja dat je na slici 36.



Slika 36. UV spektri linearnih kondenzovanih aromatičnih jedinjenja: a) naftalin, b) antracit, c) naftacen (tetracen)

Zbog širokog preklapanja apsorpcionih traka, UV spektri su daleko manje specifični, siromašniji detaljima i nepouzdaniji za interpretaciju nego što su IR spektri.

Pri razmatranju UV spektara koriste se sledeći pojmovi:

Hromofore – funkcionalne grupe apsorbiraju UV zračenja kada su povezane sa zasićenim ostatkom molekula koji ne poseduje slobodne elektrone (primer $C=C$, $C=O$, NO_2).

Auksohrome – funkcionalne grupe koje sadrže nevezujuće elektrone i ne pokazuje apsorpciju u bliskoj UV oblasti. Povezane sa hromoforima, pomeraju i talasnu dužinu, a intenzitet apsorpcije raste (primer OH , NH_2 i Cl).

Batohromni efekat - pomeranje apsorpcije na veće talasne dužine zbog apsorpcije ili efekta rastvarača (crveno pomeranje).

Hipsohromni efekat - pomeranje apsorpcije na manje talasne dužine zbog supstitucije ili efekta rastvarača (plavo pomeranje).

Hiperhromni efekat - povećanje u intenzitetu apsorpcije.

Hipohromni efekat - smanjenje u intenzitetu apsorpcije.

10.2 Primena UV spektrofotometrije

UV spektar je karakterističan za ispitivano jedinjenje u određenom rastvaraču. Ako se poznaje standardni spektar, poređenjem sa spektrom nepoznatog jedinjenja moguće je izvršiti identifikaciju nepoznatog jedinjenja.

Pomoću UV spektroskopije mogu se odrediti karakteristične grupe u molekulu, bez obzira na kompleksnost molekula.

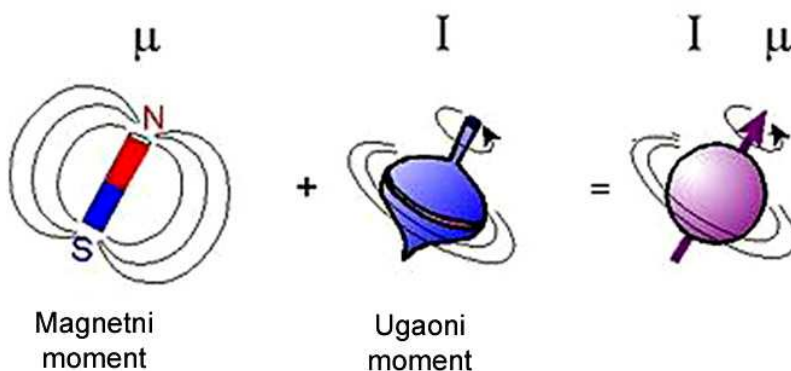
UV spektri se ređe koriste kao metoda potpune identifikacije jedinjenja, već obično, za dobijanje dopunskih informacija koje se tretiraju u sklopu sa ostalim spektroskopskim podacima o ispitivanom jedinjenju. Neke od oblasti primene UV spektroskopije su za proučavanje ravnoteže u rastvorima, određivanje konstante brzine hemijskih reakcija, praćenje procesa polimerizacije i dr.

UV spektri se mogu koristiti za analiza jednodimenzionalnih i višekomponentnih sistema organskih jedinjenja. Moguće je određivanje tragova nečistoća (< 1 ppm), pod uslovom da ne postoje smetnje od strane glavne komponente ili da se nečistoća može odvojiti ekstrakcijom.

11. NUKLEARNA MAGNETNA REZONANCA

Nuklearna magnetna rezonanca (NMR) se zasniva na merenju sadržaja energije u različitim kvantnim stanjima. Za razliku od drugih oblasti spektroskopije, ovom metodom se ispituju jezgra, a ne naelektrisanja, a za posmatranje fenomena je potrebno spoljašnje magnetno polje.

Metodom nuklearne magnetne rezonancije mogu se posmatrati jezgra koja pored mase i naelektrisanja poseduju spin. Spin različit od nule imaju jezgra neparnog rednog ili masenog broja, dok je spin jezgara izotopa sa parnim rednim i masenim brojem jednak nuli. Protoni i neutroni imaju spinski kvantni broj $I = \pm 1/2$. Njihovi spinovi se sabiraju, pa jezgra zavise od broja protona i neutrona i načina sparivanja spinova može imati rezultujući spinski kvantni broj 0, 1/2, 2/2, 3/2 ili veći. Spinski kvantni broj determiniše obrtni moment jezgra i njemu paralelan magnetni moment. Primer izotop ugljenika C12 nema spin, a C13 ima spin 1/2. Prisustvo nesparenog spina kod C13 uslovljava pojavu magnetnog momenta, dok jezgra C12 nemaju magnetni moment. Magnetni i ugaoni moment jezgra atoma dat je na slici 37.

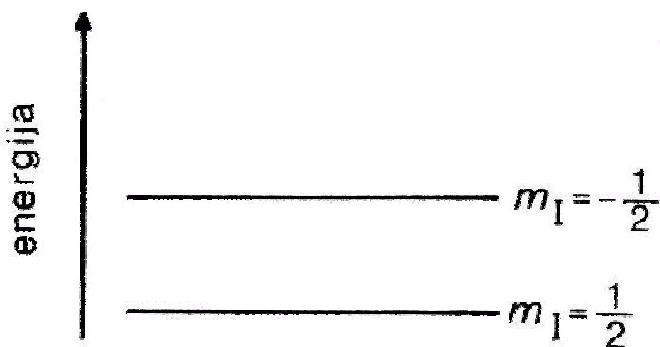


Slika 37. Magnetni i ugaoni moment jezgra

Okretanje jezgra stvara malu električnu struju i ima ograničeno magnetno polje. Kada se jezgra, koja se haotično kreću zbog termalnih energija molekula, postavu u spoljašnje magnetno polje, tada ugaoni momenat teži da ih uspravi prema

primenjenom magnetnom polju. Za jezgra koja imaju $I = 1/2$ postoje dve mogućnosti orijentacije jezgara: paralelno sa spoljnim poljem (niža energija) i suprotno sa spoljašnjim poljem (viša energija), slika 38.

Spinovi iz jednog energetskeg nivoa mogu da pređu u drugi pod uticajem elektromagnetnih talasa, ali samo ako je energija kvanta elektromagnetnog talasa jednaka energetskeg razlici između nivoa. Iz uslova za jednakost energija (koji se naziva i rezonantni uslov) sledi da, u odgovarajućem polju, prelaz mogu da izazovu samo elektromagnetni talasi određene frekvencije. Kada se spinska promena odigra, jezgro je u rezonanciji sa primenjenim zračenjem i metoda koja registruje ove promene naziva se nuklearna magnetna rezonanca, NMR.



Slika 38. Cepanje energetskeg nivoa u magnetnom polju

Nuklearna magnetna rezonancija je apsorpcija radiofrekventnog zračenja od strane jezgara u jakom magnetnom polju. Apsorpcija zračenja prouzrokuje da se spinovi jezgara izjednače ili brzo pređu na viši energetskeg nivo.

Čestice koje su apsorbovale zračenje i time dovedena u pobuđeno stanje, mogu da se vrati u prvobitno stanje emitovanjem zračenja. Ovo emitovanje zračenja može biti:

- Spontano i
- Stimulisano elektromagnetnim poljem.

Spontana emisija u radio – frekventnoj oblasti talasnih dužina praktično se ne odigrava.

Verovatnoća da će pod dejstvom elektromagnetnog polja doći do emisije energije identična je verovatnoći da će doći do apsorpcije energije iz tog istog elektromagnetnog polja. Ako je naseljenost nižih i viših nivoa podjednaka, apsorpcija od strane jezgara na nižem nivou je uravnotežena indukovanom emisijom od strane jezgara na višem nivou. Kada ne bi postojali drugi mehanizmi pomoću kojih se održava veća naseljenost nižih nivoa, NRM signal bi odmah pao na nulu. Postoje dva takva mehanizma:

- Spin – rešetka relaksacija ili longitudinalna relaksacija,
- Spin – spin relaksacija ili transverzalna relaksacija.

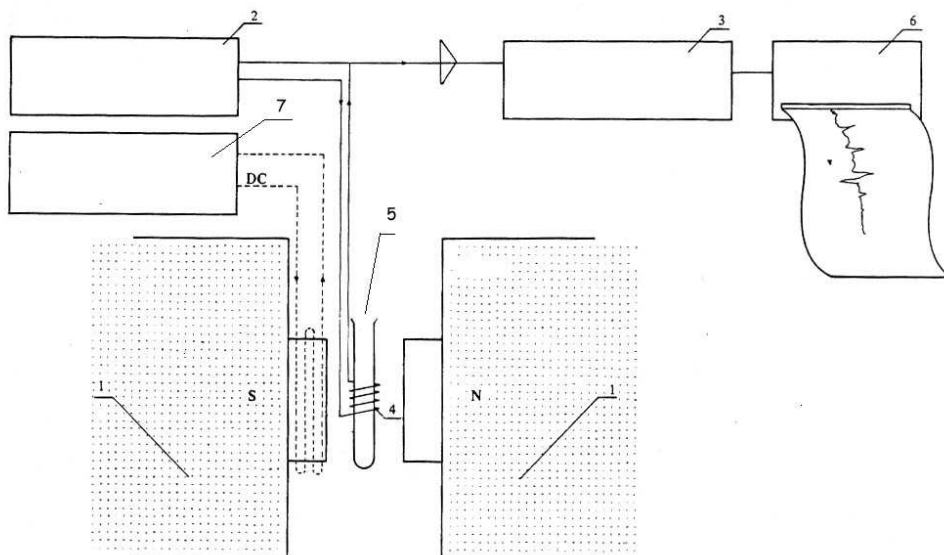
Spin – rešetka relaksacija je mehanizam kojim pobuđena jezgra predaju svoju energiju drugim jezgrima koja ih okružuju u molekularnoj rešetci, pri čemu je rešetka definisana kao agregacija atoma ili molekula. Ova energija se zadržava u sistemu, ali se pojavljuje kao višak translatorne ili rotacione energije. Ovaj vid relaksacije okarakterisan je vremenom T_1 – vreme potrebno da bi se sistem iz pobuđenog stanja vratio u ravnotežno stanje. T_1 je mera efikasnosti relaksacionog procesa. Kod efikasne relaksacije vreme T_1 je kratko i to se u NMR spektru manifestuje proširivanjem apsorpcionog pika.

Spin – spin relaksacija je proces u kojem jedno pobuđeno jezgro razmenjuje energiju sa drugim pobuđenim jezgrom. Ova razmena ne utiče na odnos naseljenosti pojedinih energetske nivoa, ali ograničava prosečno vreme koje je dato jezgro provode u određenom energetskom stanju. Spin – spin relaksaciono vreme se obeležava sa T_2 i utiče na širinu NMR apsorpcionog pika.

11.1 NMR spektrometri

NMR spektrometri su veoma složeni instrumenti (slika 39), daju jaka magnetna polja koja zahtevaju izuzetno snažne i precizno kontrolisane izvore električne

energije i da se frekvenciju održavaju u veoma uskom intervalu. Pri ispitivanju obično se koristi određena konstantna frekvencija radio talasa, a menja se jačina magnetnog polja kontinualno dok se ne postigne rezonancija, tj. ne počne apsorbovanje zračenja i jezgro prevede u više energetska stanje.



Slika 39. NMR spektrometar

Osnovni delovi svakog NMR spektrometra su:

1. Magnet koji obezbeđuje jako stabilno homogeno magnetno polje kroz ceo uzorak,
2. Stabilni odašiljač radio frekvencija,
3. Osetljivi radio prijemnik i detektor,
4. Senzor koji se sastoji od žičanog navoja koji okružuje uzorak,
5. Epruveta koja sadrži uzorak,
6. Računar za brzu obradu podataka analize,
7. Snadbevanje magneta jednosmernom strujom.

11.2 NMR spektri

NMR spektar je niz rezonantnih otklona – intenziteta na osi frekvencije ili frekvenciji srazmerne bezdimenzionalne veličine – hemijskog pomaka. Primer NMR spektra etanola prikazan je na slici 40. Značaj NMR spektara u hemiji i fizičkoj hemiji, za određivanje strukture molekula, konformacionu i konfiguracionu analizu organskih molekula.

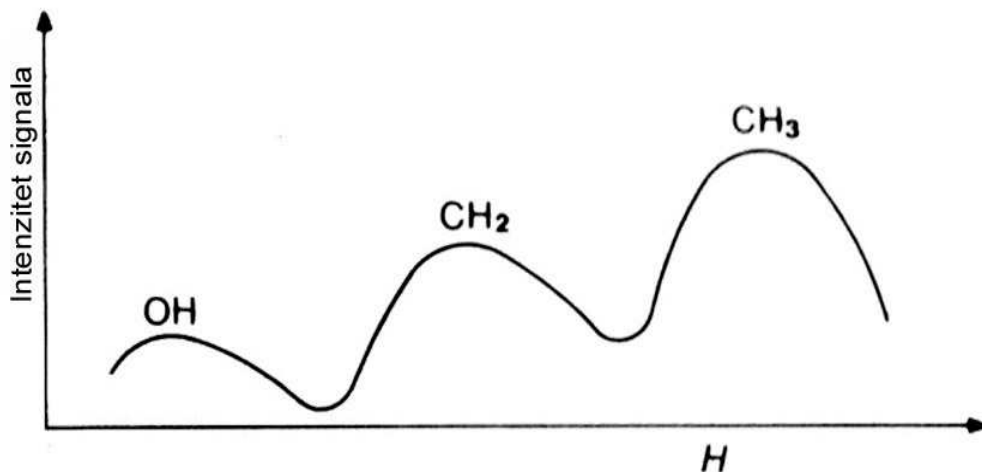
Najvažnija **tri parametra NMR spektra su:**

- Hemijskom pomeranje
- Konstantama spin-spin sprezanja
- Površini pika

Hemijsko pomeranje

Promena položaja rezonantnog pika, kao posledica hemijske strukture jedinjenja, naziva se hemijsko pomeranje. Ono je definisano kao razlika između položaja rezonantnog pika datog protona i rezonantnog pika nekog referentnog jedinjenja (standarda). Najčešće korišćeno referentno jedinjenje je tetrametilsilan, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ili skraćeno TMS, koje ima simetričnu strukturu, svaki od 12 protona je identičan sa ostalima i kao rezultata toga TMS pokazuje jedan, oštar rezonantni pik. Pik se javlja pri velikoj jačini magnetnog polja. Prednost TMS kao standard jesu hemijska inertnost, isparljivost i rastvorljivost u većini organskih rastvarača. Položaj TMS pika uzet je kao nula NMR skale i javlja se u spektru na samoj njegovoj desnoj ivici, pri maksimalnoj vrednosti magnetnog polja. Idući levo od TMS pika vrednosti magnetnog polja opadaju. Rastojanje pojedinog rezonantnog pika u NMR spektru od TMS pika predstavljaju hemijsko pomeranje za datu vrstu protona.

Hemijsko pomeranje određene vrste protona, kao i sama NMR skala, mogu se izraziti na više načina.



Slika 40. Prikaz spektra etanola

Položaj signala se izražava u jedinicama bez dimenzija i izračunavanje položaja signala definiše se jednakošću:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_s}{\nu_o} \cdot 10^6 \text{ (ppm)} \quad (48)$$

gde je

$\nu - \nu_s$ razlika frekvencija posmatranog signala i standard (Hz),

ν_o radna frekvencija instrumenta (Hz). Faktor 10^6 se uvodi u jednačinu da bi se dobili celi brojevi za δ vrednosti, jer brojilac je približno milion puta manji od imenioca.

Na oblik rezonantnog pika koji odgovara protonu određene vrste, pored elektrona, utiču i drugi protoni koji ga okružuju i svojim lokalnim magnetnim poljima mogu pojačati ili oslabiti efekat spoljašnjeg polja na posmatrani proton u zavisnosti koju od dve vrednosti spinske orjenatcije ima. Rezultat je da će n protona razlagati susedne protone na $n+1$ signal - spin- spin sprezanje, a razdvojenost između susednih signala označava se kao konstanta kuplovanja, J . Površina signala (računajući svaki multiplet kao celinu) srazmerna je broju protona date vrste. Iz odnosa površine pojedine vrste protona u NMR spektru dobija se podatak o relativnom broju protona svake vrste.

Vrednost J se ne menja sa promenom osnovne frekvencije, odnosno jačine polja (za razliku hemijskog pomaka), zato ako se snime NMR spektri nekog organskog polja pri raznim frekvencijama, razmak između multipleta ostaje konstantan, dok se veličina hemijskog pomaka menja. Veličine za konstantu sprege se kreću od 0-20 (Hz) i zavise od međusobnog odnosa strukture spregnutih protona (što je vrednost za J veća, bolja je sprega). Tabelaerne vrednosti konstante sprezanja mogu znatno olakšati identifikaciju ispitivane supstance.

11.3 Primena NMR spektroskopije

NMR spektar je karakterističan za posmatrano hemijsko jedinjenje i može da posluži za njegovu identifikaciju. Iz položaja rezonantnih pikova utvrđuje koje funkcionalne grupe dati molekul sadrži. Broj pikova u svakoj rezonantnoj grupaciji (multipletu) karakteriše broj protona u neposrednom susedstvu. Konstanta sprezanja omogućuje da se nešto više sazna o međusobnom položaju dva posmatrana protona, što je dragocen strukturni podatak. Intenzitet pikova, njihova površina, srazmerni su broju rezonirajućih protona, što veoma olakšava identifikaciju pojedinih signala i predstavlja proveru jednom predložene strukture. Identifikacija je danas olakšana u savremenim uređajima koji sadrže biblioteke spektara. Za svrhe identifikacije dovoljno je snimiti spektar u zadatim uslovima i uporediti ga sa podacima u datoteci.

Intenzitet NMR linije srazmeran je koncentraciji ispitivane supstance, pa se na bazi te srazmernosti može obaviti kvantitativna analiza. U te svrhe se u ispitivani rastvor dodaje unutrašnji standard, da bi se uporedio intenzitet pikova. Za analizu je potrebno samo jedno snimanje, a prednost metode je nedestruktivnost metode, odnosno mogućnost izolacije ispitivanog jedinjenja u neizmenjenom obliku.

T_1 i T_2 su odraz vremena života jezgra u ekscitovanom stanju i prema tome predstavljaju parametar koji ukazuje na međudejstva ispitivanog jezgra sa okolnim jezgrima iste ili različite vrste. Na bazi toga mogu se ispitivati reakcije kompleksiranja, konstante brzine i aktivacione entalpije hemijskih reakcija, itd.

Kao primenu od posebnog značaja treba istaći sposobnost NMR tehnike da razlikuje strukturne izomere koje je nekim drugim metodama nemoguće identifikovati.

12. UZORKOVANJE

Ispravno uzorkovanje predstavlja osnovu za dobijanje tačnih i pouzdanih rezultata analize. Primarni cilj tehnike uzorkovanja je da se obezbedi reprezentativan uzorak. Uslovi uzorkovanja:

- Izbor mernog mesta
- Izbor mesta uzorkovanja
- Izbor opreme
- Vrste aparature za uzorkovanje
- Postupci analize uzoraka
- Čuvanje, transport i kontrola temperature
- Kontrola kvaliteta i provera tačnosti
- Prikazivanje rezultata

12.1. PRAĆENJE KVALITETA VAZDUHA

Praćenje kvaliteta vazduha može da bude kratkotrajno, periodično i trajno.

Kratkotrajno praćenje kvaliteta vazduha sprovodi se u posebne svrhe, kao što su prethodna procenjivanja stepena zagađenosti i sl. Nedostatak ovih podataka je u njihovoj nereprezentativnosti zbog kratkoće praćenja, posebnih meteoroloških uslova i nepredviđenih emisija koje mogu preovladati u toku uzorkovanja.

Periodičnim praćenjem mogu se smanjiti troškovi posebno ako se uzorkuje ručno. Ako se merenje sprovodi dugo npr. nekoliko godina, takvi podaci mogu da budu vrlo korisni u analizi trenda zagađenja vazduha kao i za ocenu strategije zaštite vazduha.

Trajno praćenje kvaliteta vazduha sprovodi se kada je utvrđeno, na osnovu kratkotrajnog i periodičnog merenja, da je takvo merenje potrebno. U početku se postavlja manji broj mernih stanica, koje se kasnije proširuju daljom urbanizacijom ili razvojem industrije. Nivo koncentracije izražava se mernom jedinicom (nanogram, mikrogram i miligram) na jedinicu zapremine vazduha (kubni metar) ili na jedinicu površine (kvadratni metar).

Na osnovu učestalosti skupljanja uzoraka, dominantna su dva faktora:

- Varijabilnost svojstvena polutantima,
- Potrebna preciznost o kvalitetu vazduha.

Poznato je da koncentracija sumpor – dioksida i lebdećih čestica imaju dnevne fluktuacije, koje su povezane sa njihovom emisijom i dnevnim meteorološkim kolebanjima, dok koncentracije ugljen – monoksida variraju u zavisnosti od gustine saobraćaja. Posebno je važno uzorkovanje u toku radnih dana, čime se dobija slika stvarnih koncentracija polutanata – rade sva preduzeća i saobraćaj je intenzivan.

Za dobijanje tačnih rezultata najbolje je svakodnevno uzorkovanje. Tačnost se smanjuje sa smanjenjem učestalosti uzorkovanja. Ako su uzorci prikupljeni svaki drugi dan, odstupanje od srednje godišnje vrednosti dobijene dnevnim uzorkovanjem je manja od $\pm 2\%$.

U radu se koristi tri osnovna perioda uzorkovanja: kratkotrajni (1 sat), srednji (1 dan) i dugotrajni period (1 mesec). Kontinualnim merenjem automatskim uređajima dobijaju se podaci za sva tri perioda uzorkovanja.

Merna mesta određuju se zavisno od vrste podataka koje treba obezbediti merenjem i izbor svakog mernog mesta je veoma važan. Pogrešan izbor lokacije merne stanice može dovesti do pogrešnih podataka. Lokacija za praćenje kvaliteta vazduha mora da zadovolji sledeće uslove:

- Mesto mora da je reprezentativno za oblast koja je odabrana opštim planom,
- Merna stanica treba da je tako postavljena da daje podatke koji se mogu uporediti sa podacima iz drugih mernih stanica unutar mreže praćenja.

Merna stanica je reprezentativna ako dobijeni podaci merenja pokazuju stvarni nivo koncentracija i fluktuacija polutanata unutar oblasti ispitivanja i treba da su dalje od obližnjih izvora zagađenja. Udaljenost koja se preporučuje zavisi od

izvora i jačine emisije. Merna stanica treba da je udaljena najmanje 25 metara od dimnjaka, posebno ako je dimnjak niži od merne tačke. Ako su izvori polutanata veći, ova udaljenost mora biti veća. Merna stanica treba da je dalje od površine koja apsorbira polutante (lišće, apsorbujući građevinski materijal). Potrebna udaljenost zavisi od apsorpcionih osobina materijala za polutant koji je u pitanju, ali treba da bude najmanje 1 metar.

Merenje zagađenja vazduha od motornih vozila zahteva specijalnu pažnju zbog promena koncentracije koje se mogu očekivati. Najveće koncentracije polutanata mogu se očekivati u ulicama sa povećanim saobraćajem, posebno tamo gde postoje velike zgrade sa obe strane ulice koje ograničavaju prirodno kretanje vazduha.

Mrežu mernih mesta čine sva merna mesta na kojima se obavlja sistematsko merenje.

Broj i raspored mernih mesta u mreži mernih mesta zavisi od prostorne gustine i vremenske distribucije zagađujućih materija.

Raspored mernih mesta određuje se zavisno od područja na kome se ispituje kvalitet vazduha, od rasporeda i vrste izvora zagađivanja, gustine naseljenosti, geografije terena i meteoroloških uslova. Mesto uzorkovanja vazduha treba pažljivo birati, tako da reprezentuje područje čiji kvalitet vazduha se određuje. Pošto se sastav vazduha menja sa visinom, neophodno je vodi računa pri odabiru visine na kojoj će se uzimati uzorak.

Da bi se podaci o kvalitetu vazduha dobijeni na raznim mestima lakše upoređivali, parametri lokacije merne stanice treba da budu što je moguće više standardizovani.

Ako se mere polutanti koji potiču iz stacionarnih izvora, ulazni otvor za sakupljanje uzorka treba da je 3 – 4 m iznad zemlje i 1 – 1,5 m od najbliže vertikalne i horizontalne površine. Sa svih drugih strana treba da je otvoren prostor. Ulazni otvor ne sme biti unutar zatvorenih prostora (zatvorena dvorišta, iznad ili ispod balkona..).

Za merenje sadržaja polutanata u vazduhu koja emituje motorna vozila ulazni otvor treba da bude 3 m iznad površine ulice i na horizontalnoj udaljenosti 1 m od ivičnjaka. Ako se vrši odstupanje od ovoga, onda moraju sve stanice da se postave na isti način.

Instrumenti sa velikim protocima uzorka vazduha moraju biti na otvorenom prostoru i oni se često postavljaju na krovove kuća. Instrumenti za praćenje gasovitih polutanata kao i za merenje lebdećih čestica redovno se postavlja unutar zgrade ili u zaštitne kućice. Oni se povezuju sa spoljnim vazduhom preko cevi koja se završava levkom okrenutim na dole, koji sprečava ulazak padavina i velikih čestica. Ako se sakupljaju suspendovane čestice, karakteristike ulaznog toka vazduha (protok i prečnik levka), moraju da budu standardizovani, a cev da je duža od 3 m i mora biti od inertnog materijala.

12.1.1 Uzorkovanje vazduha za analizu

Za uzorkovanje vazduha i pripremu uzoraka postoje propisane brojne referentne metode, zavisno od tipa uzorka (ISO 16017- 1:2000; ISO 16017-2:2003; ISO 6144:2003; ISO 6145-10:2002; ISO 6142:2001).

Prilikom kontrole kvaliteta vazduha, primenjuju se dva načina uzorkovanja vazduha:

- Uzorkovanje vazduha u određenim vremenskim intervalima i
- Kontinualno uzorkovanje vazduha.

Uzorkovanje vazduha u određenim vremenskim intervalima izvodi se u periodu manje od pola sata do nekoliko sati i u određenim vremenskim intervalima (nekoliko uzorkovanja u toku 24 sata). Ovaj vid uzorkovanja obično se koristi za specifične potrebe.

Kontinualno uzorkovanje se provodi radi sistematskog praćenja kvaliteta vazduha. Uzorak vazduha se kontinualno uzima i na odgovarajući način analizira. Na ovaj način moguće je dobiti trenutne koncentracije, prosečne koncentracije polutanata u vazduhu u određenom periodu i maksimume i minimume tih koncentracija. Koja metoda će se primeniti zavisi od niza faktora: od podataka koji

se žele dobiti, mesta uzorkovanja, opreme i sredstava koji su na raspolaganju, uticaja atmosferskih prilika na području na kojem se izvodi uzorkovanje, od količine uzorka, koncentracije polutanata, njihove stabilnosti na oksidaciju, redukciju, uticaj svetlosti i dr.

Kod uzorkovanja vazduha primenjuju se dve metode: pasivno i aktivno uzorkovanje vazduha. Sa opremom za uzimanje uzoraka pasivnog tipa se dobija "integrisani uzorak vazduha" - uzorak prikupljen tokom definisanog vremena ekspozicije kao što je sedmica ili mesec. To se dobija putem molekularne difuzije zagađujućih materija u specifični adsorptivni materijal. Zagađujuće materije prikupljene na ovaj način se analiziraju u laboratoriji. Pasivni (ili difuzni) uzorkivači su najčešće jeftini i nije im potrebna električna energija za rad. Tako su desetina mesta za uzorkovanje bile korišćene u jedinstvenim prostornim studijama koristeći pasivnu opremu. Pasivno uzimanje uzoraka može biti korišćeno za stalni monitoring na manjem broju mesta.

12.1.2 Automatski monitoring sistemi

Danas je sve prisutnije korišćenje automatskih monitora kao specifičnih, osetljivih i pouzdanih instrumenata, koji se široko koriste za praćenje kvaliteta vazduha, odnosno uključuju u automatske monitoring sisteme. Automatizacijom celokupne merne mreže, omogućuje se praćenje dnevnih kretanja koncentracija, ali ne treba odbacivati ni klasične aktivne i pasivne metode, kojima se dobijaju prosečne vrednosti, koje se mogu porediti sa graničnim i preporučenim vrednostima i pratiti prostorna raspodela zagađenja.



Slika 41. Automatska merna stanica koncentracijonih nivoa zagađenja vazduha

Monitoring sistemi opremljeni su automatskim analizatorima, sistemom za prenos podataka i kompjuterskom obradom podataka i omogućavaju dobijanje kvalitetnih podataka o trenutnom kvalitetu vazduha definisanog područja, slika 41.

Monitoring sistemi koriste se za više namena:

- Praćenje kvaliteta vazduha određenog područja radi sagledavanja stanja kvaliteta vazduha i trendova promena, a time i uticaja na biosferu i zdravlje ljudi,
- Praćenje uticaja zagađujućih materija na kvalitet vazduha radi preduzimanja odgovarajućih preventivnih ili sanacionih mera (termoenergetska postrojenja, pogoni hemijske procesne industrije, topionice metala i dr.),

- Praćenje prekograničnog uticaja emisije zagađujućih materija na kvalitet vazduha određenog područja, odnosno uticaja emitera zagađujućih materija koje su na većoj udaljenosti, a čije emitovane zagađujuće materije vazdušne struje donose na određeno područje,
- Sagledavanje osnovnog stanja kvaliteta vazduha radi planiranja novih postrojenja (emitera zagađujućih materija) u određenom području, odnosno sagledavanja kapaciteta lokalnog ekosistema za prihvatanje novih zagađujućih materija i njihov uticaj na bližu i dalju okolinu.

12.1.3 Instrumenti za uzorkovanje vazduha

Veličine uzoraka vazduha zavise od načina uzorkovanja, uređaja koji se upotrebljavaju prilikom uzorkovanja, koncentracije komponenata koje se određuju kao i od osetljivosti metode koja se koristi.

Za uzimanje uzoraka ima više uređaja. Instrumenti i metode uzorkovanja zavise od koncentracije polutanata u vazduhu, fizičkog stanja i hemijskih osobina. Za uzorkovanje aerosola i drugih čestica u vazduhu primenjuju se sedimentacione metode (za čestice veće od 10 mikrona), uz upotrebu odgovarajućih posuda.

Za uzorkovanje gasova i para koriste se sledeće metode:

- Uzorkovanje vazduha, bez koncentracije komponenata pre analize,
- Uzorkovanje vazduha uz koncentraciju komponenata, koje se određuju, pre analize.

Za uzorkovanje vazduha za analizu bez koncentracije komponenata služe relativno prosti uređaji: različite vrste aspiratora od stakla ili u specijalnim elastičnim sudovima od inertnog plastičnog materijala. Uzimanje uzoraka vazduha može da se vrši ili prethodnim evakuiranjem posude ili uz pomoć vode ili žive i to što se njihovim ispuštanjem iz posude uvlači uzorak.

Metode uzorkovanja i koncentracije komponenta se obično sprovode:

- Apsorpcijom u nekom hemijskom reagensu ili rastvaraču, koji je smešten u različitim tipovima apsorpcionih uređaja;

- Adsorpcijom na aktivnom uglju, silikagelu, molekulskim sitima ili nekom adsorbentu;
- Kondenzacijom na niskim temperaturama i
- Adsorpcijom kod niskih temperatura na nekom supstratu.

Kada je uzorak uzet, ne dozvoliti da dođe do njegove promene pre analize: da se ne kontaminira vazduhom drugog sastava (prilikom transporta) i da ne dođe do fizičke ili hemijske reakcije sa uređajima u kojima se uzorak nalazi i dr.

U laboratorijama za ispitivanje u kojima se izvode ispitivanje uzetih uzoraka potrebno je uvesti jednoobrazne analitičke procedure i procedure kontrole kvaliteta vazduha i treba da su akreditovane za međunarodni standard ISO/IEC 17025.

12.1.4 LISTA TERMINA IZ ZAKONA O ZAŠTITI VAZDUHA „ SL. GLASNIK RS“, BR. 36/2009 I 10/2013

- 1) Granica tolerancije jeste procenat dozvoljenog prekoračenja granične vrednosti pod propisanim uslovima;
- 2) Granična vrednost jeste najviši dozvoljeni nivo zagađujuće materije u vazduhu, utvrđen na osnovu naučnih saznanja, kako bi se izbegle, sprečile ili smanjile štetne posledice po zdravlje ljudi i/ili životnu sredinu i koja se ne sme preći kada se jednom dostigne;
- 3) Granična vrednost emisije je maksimalno dozvoljena vrednost koncentracije zagađujuće materije u otpadnim gasovima iz stacionarnih i pokretnih izvora zagađenja koja može biti ispuštena u vazduh u određenom periodu;
- 4) Donja granica ocenjivanja je propisan nivo zagađujuće materije ispod koga se ocenjivanje može vršiti samo pomoću metoda procene na osnovu matematičkih modela i/ili drugih metoda procene;
- 5) Doprinos zagađenju iz prirodnih izvora jesu emisije zagađujućih materija nastale usled prirodnih događaja kao što su seizmičke i geotermalne

aktivnosti, šumski požari, ekstremne vremenske pojave, uključujući polen, koje nisu direktno ili indirektno izazvane ljudskim aktivnostima;

- 6) Dugoročni cilj je nivo zagađujuće materije koji se postavlja kao cilj u dužem vremenskom periodu, ako primenom odgovarajućih mera graničnu vrednost nije moguće dostići u zadatom roku;
- 7) Emisija jeste ispuštanje zagađujućih materija u gasovitom, tečnom ili čvrstom agregatnom stanju iz izvora zagađivanja u vazduh;
- 8) Emisija gasova sa efektom staklene bašte je ispuštanje gasova sa efektom staklene bašte iz individualnih i/ili difuznih izvora u vazduh;
- 9) Zagađujuća materija jeste svaka materija (uneta direktno ili indirektno od strane čoveka u vazduh) prisutna u vazduhu, koja ima štetne efekte po zdravlje ljudi i životnu sredinu u celini;
- 10) Koncentracija opasna po zdravlje ljudi je nivo zagađujuće materije čije prekoračenje predstavlja opasnost po zdravlje ljudi od kratkotrajne izloženosti, pri čijoj se pojavi hitno moraju preduzeti odgovarajuće propisane mere;
- 11) Kritični nivo jeste nivo zagađujuće materije zasnovan na naučnim saznanjima, iznad koga se može pojaviti direktan štetan efekat na neke receptore kao što su drveće, druge biljke ili prirodni ekosistemi ali ne na ljude;
- 12) Maksimalna nacionalna emisija jeste maksimalna količina zagađujućih materija izražena u kilotonama koja u Republici Srbiji može biti emitovana u jednoj kalendarskoj godini u skladu sa potvrđenim međunarodnim ugovorima;
- 13) Nivo zagađujuće materije jeste koncentracija zagađujuće materije u vazduhu ili njihovo taloženje na površini u određenom vremenskom periodu, kojima se izražava kvalitet vazduha;

- 14) Nenamerno ispuštene dugotrajne organske zagađujuće supstance jesu supstance koje su perzistentne, bioakumulativne i toksične, koje se emituju iz stacionarnih i pokretnih izvora zagađivanja, kao na primer polihlorovani dibenzofurani i polihlorovani dibenzodioksini, policiklični aromatični ugljovodonici, heksahlorbenzen i polihlorovani bifenili;
- 15) Osnovne ruralne lokacije jesu merna mesta udaljena od značajnih izvora zagađenja vazduha koja se koriste za obezbeđivanje podataka o osnovnim koncentracijama zagađujućih materija na mestima koja nisu direktno izložena zagađenju vazduha;
- 16) Osnovne urbane lokacije jesu merna mesta u urbanim područjima na kojima su nivoi izloženosti zagađujućoj materiji opšte gradske populacije reprezentativni;
- 17) Ocenjivanje kvaliteta vazduha je svaki metod koji se koristi za merenja, proračune, prognoze i procene nivoa zagađujućih materija radi određivanja područja prema nivou zagađenosti;
- 18) Planovi i programi jesu instrumenti kojima se utvrđuju mere u cilju dostizanja graničnih i ciljnih vrednosti, u slučaju da su one prekoračene;
- 19) Pokretni izvor zagađivanja je motor sa unutrašnjim sagorevanjem ugrađen u transportno sredstvo ili radne mašine;
- 20) Postrojenje za sagorevanje je tehnički sistem (ložište) u kome se gorivo oksiduje u cilju korišćenja na taj način proizvedene toplote;
- 21) Stacionarni izvor zagađivanja je stacionarna tehnička jedinica, uključujući i postrojenje za sagorevanje, u kojoj se izvodi jedna ili više aktivnosti koje mogu dovesti do zagađenja vazduha, kao i svaka druga aktivnost kod koje postoji tehnička povezanost sa aktivnostima koje se izvode na tom mestu i koje mogu proizvesti emisije i zagađenje;
- 22) Tolerantna vrednost jeste granična vrednost uvećana za granicu tolerancije;

- 23) Ukupne taložne materije jesu ukupna masa zagađujućih materija koja je dospela iz atmosfere na površinu (npr. tla, vegetacije, vode, zgrada itd.) u datom području u određenom vremenskom periodu;
- 24) Fiksna merenja jesu merenja koja se vrše na fiksnim lokacijama, kontinualnim ili povremenim uzimanjem uzoraka u cilju utvrđivanja nivoa zagađujućih materija u skladu sa relevantnim ciljevima kvaliteta podataka;
- 25) Ciljna vrednost jeste nivo zagađujuće materije utvrđen kako bi se izbegli, sprečili ili smanjili štetni efekti po zdravlje ljudi i/ili životnu sredinu u celini, koja će biti postignuta u utvrđenom roku.

12.2 UZORKOVANJE VODE

Metodologija uzorkovanja vode, mesto uzorkovanja, frekvencija uzorkovanja, konzervacija uzoraka zavise od svrhe i metode analize, vrste vode koja se analizira (otpadana voda, voda za piće, površinske vode i sl.) i planski se određuje pre pristupanja realizaciji uzorkovanja i analizi vode. Posebno je značajno da uzeti uzorci reprezentuju realno stanje vodenog sistema čiji kvalitet vode se ispituje, da se uzme i analizira odgovarajući broj uzoraka i da se koriste sigurne metode analize. Posebno je važno da se osigura kvalitet uzorkovanja što, pored ostalog, uključuje:

- Reprezentativne uzorke,
- Kompletne uzorke,
- Precizne uzorke,
- Tačne uzorke,
- Komparativne uzorke, i
- Uzorke koji se legalno registruju.

Svaki program uzorkovanja, bez obzira na zadate ciljeve obuhvata:

Metode analize zagađujućih materija

- Identifikaciju mesta uzorkovanja uključujući i mapu za identifikaciju lokacije; lokacija mesta uzorkovanja je presudna za dobijanje reprezentativnih uzoraka
- Izvor uzoraka (podzemna voda, voda za piće, površinska voda, otpadna voda, sediment...);
- Broj i matriks uzorka;
- Vremensko trajanje ispitivanja;
- Frekvenciju uzorkovanja (mesečno, kvartalno..);
- Vrste uzoraka (trenutni ili kompozitni uzorci);
- Metod sakupljanja uzoraka (ručno, automatski);
- Područje potrebne kontrole kvaliteta, podatke o licu koje vrši uzorkovanje.

Monitoring je potrebno da pokrije veliki broj parametara kvaliteta voda:

- Fizičko-hemijske osobine (temperatura, gustina, boja, mutnoća, pH-vrednost, redoks potencijal, provodljivost, površinski napon, suspendovane materije, ukupan/rastvoreni organski ugljenik);
- Hidromorfološko stanje (erozija);
- Biološki parametar (raspodelu i sastav vrsta i biološke uticaje);
- Praćenje kontaminanata (sa posebnim naglaskom na kontaminante sa liste prioriternih zagađujućih supstanci).

U zavisnosti od samog zadatka analize, treba odrediti vreme uzimanja probe za analizu, mesto uzimanja, količinu probe, broj ponavljanja, način uzimanja probe, a takođe zabeležiti temperaturu vode, meteorološke uslove, karakteristike vodne akumulacije, neujednačenost akumulacije i druge uslove pri kojima se uzorak uzima.

Izbor uže lokacije mesta uzorkovanja površinskih voda obavlja se prema principima:

- Što bolja izmešanost i homogenost kvaliteta vode u profile površinskih voda;
- Da lokacija bude van zone direktnog uticaja uliva otpadnih voda i pritoka;
- Da koeficijent izmešanosti bude od 0,70 – 0,95;

Metode analize zagađujućih materija

- Da lokacija bude pristupačna i bezbedna za manipulaciju uzorcima, plovilom i alatom;
- Da se omoguće terenska ispitivanja uz normalan napor i trošak.

Prema samom cilju ispitivanja vode primenjuju se jednokratni i serijski način uzimanja probe.

Jednokratni način uzimanja uzorka primenjuje se ređe, jer su rezultati takve analize pogodni za samo orjentacionu ocenu vode koja se analizira.

Serijski način uzimanja uzoraka omogućava da se dobiju tačniji rezultati u poređenju sa rezultatima jednokratnog uzimanja uzoraka. Tačnost rezultata takođe zavisi i od broja ponavljanja proba. Prema potrebi uzimaju se probe po zonama, tj. sa različitih mesta u toku reke, po dužini, širini, dijagonalama akumulacije ili jezera, sa različitih dubina, u različito vreme dana, meseca, godine itd. Uzorak ne treba uzimati pored same obale ili u plićacima. Ako je u blizini ušće neke reke, uzorak treba uzeti bar 500 m nizvodno od ušća.

Uzorci se prema vrsti dele na:

- Trenutne (uzete u određeno vreme, na određenom mestu i obično ne predstavljaju osnovu za zaključke o stanju sistema osim kada je sistem stabilnog sastava). Trenutni uzorak - uzet na željenoj lokaciji, dubini i vremenu. Količina uzete vode je dovoljna za sve fizičke i hemijske analize koje će se raditi na uzorku (ponekad, ako je uzorkivač mali, a mnoge analize treba da se urade, dva trenutna uzorka će se uzeti na mestu i mešaće se u istoj prenosnoj boci).
- Kompozitne (smesa trenutnih uzoraka sakupljenih u istoj tački, ali u različito vreme). Kompozitni ili integrisani uzorci, odnosno uzorci pripremljeni od nekoliko različitih delova, često je potrebno da ispuni neke specifične ciljeve monitoringa.
- Duplikati - uzorci za poređenje (za proveru preciznosti uzorkovanja).
- Pojedinačne (za proveru izvođenja analize).

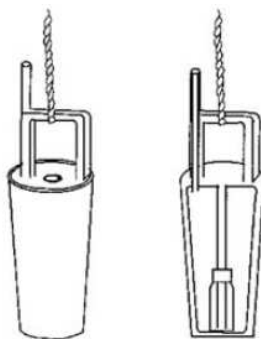
12.3.1 Uzorkivači vode

Dostupni su nekoliko različitih tipova uzorkivača, a mnogi od njih su projektovani za specifične namene. Najkorisnije za opšti program uzorkovanja vode su:

- Uzorkivač rastvorenog kiseonika
- Dubinski uzorkivač
- Višenamenski uzorkivač

12.3.1.1 Uzorkivač rastvorenog kiseonika

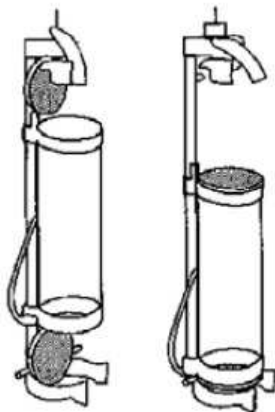
Vazduh iz uzorkivača struji kroz najvišu cev i zbog toga, voda ulazi u bocu kroz donju cev. Zapremina uzorkivača je oko pet puta veća od zapremine boce, voda koja ulazi, prelivaće najmanje četiri puta iz boce i voda koja konačno ostaje u boci nema kontakt sa vazduhom koji je prvobitno bio u uzorkivaču, slika 42.



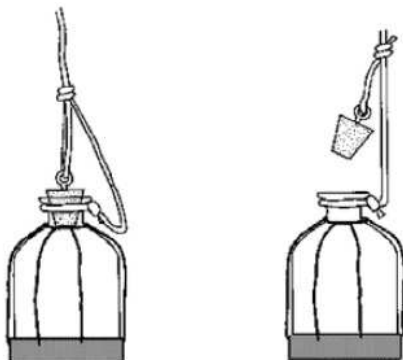
Slika 42. Uzorkivač rastvorenog kiseonika

12.3.1.2 Dubinski uzorkivač

Dubinski uzorkivač (uzorkivač za zahvatanje, slika 43 i slika 44) dizajniran je tako da može da preuzme uzorak vode na bilo kojoj unapred određenoj dubini.



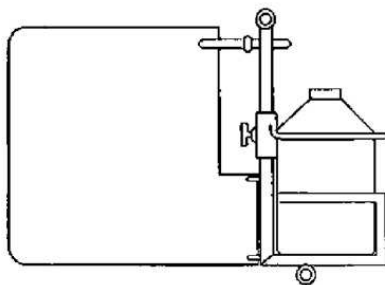
Slika 43. Dubinski uzorkivač



Slika 44. Dubinski uzorkivač podesan za umerene dubine

12.3.1.3 Višenamenski uzorkivač

Višenamenski uzorkivač, prikazan na slici 45, najčešće se koristi za uzimanje uzoraka vode koja protiče u potocima ili rekama.



Slika 45. Višenamenski uzorkivač

Kada se uzorci uzimaju za hemijske i fizičke analize iz reka i jezera, često je dovoljno samo da se potope otvoreni sudovi, kao što su kofe, ispod površine vode. Sadržaj se zatim sipa u odgovarajući set boca za uzorke. Alternativno, boca za uzorak može da se potopi u vodu i da se napuni. Treba voditi računa da se izbegne ulazak vode sa površine, jer često sadrži vrlo fine čestice plivajućeg materijala koji se ne može lako videti. Ako voda teče, otvor boce, treba okrenuti uzvodno.

12.3.2 Posude za uzorkovanje

Različiti faktori utiču na izbor materijala za izradu posuda za uzorkovanje vode. Neki od faktora su: otpornost na lom, veličina, masa, interferencija materijala posude sa uzorkom, cena i mogućnost nabavke.

Dva osnovna materijala od kojih se izrađuju posude za uzorkovanje vode su staklo i plastika. Za uzimanje uzoraka vode, naročito ako se planira da se odrede rastvoreni gasovi, postoje specijalni aparati – batomeri, pomoću kojih se mogu uzeti uzorci vode sa bilo koje dubine.

Boce koje se često koriste treba dobro oprati, prethodno odstraniti masnoće sa njih (koncentrovanom HCl, hromnom smešom, vodenom parom), isprati nekoliko puta običnom vodom, zatim destilovanom vodom, ocediti i osušiti.

Materijal od kojeg je napravljen sud za uzorkovanje ne sme da reaguje sa uzorkom, mora biti izdržljiv, nepropustljiv, nelomljiv i potrebne zapremine.

Kao i oprema za uzorkovanje, tako i sudovi u kojima se sakupljaju uzorci moraju biti podvrgnuti proceduri čišćenja.

Potrebno je strogo pridržavanje propisane procedure kako bi se eliminisala kontaminacija uzorka preko suda. Svaka uzorak boca mora imati identifikacionu etiketu na kojoj su čitko i neizbrisivo napisane sledeće informacije:

- Naziv studije.
- Identifikacija mesta uzorka i broj.
- Dubina uzorkovanja.
- Datum i vreme uzorkovanja.

Metode analize zagađujućih materija

- Ime pojedinca koji je sakupio uzorak.
- Ukratko detalji o vremenskim i bilo kojim neuobičajenim uslovima koji preovlađuju u vreme uzorkovanja.
- Zapis svakog tretmana stabilizujućim konzervansom.
- Rezultati svih merenja urađenih na terenu.

Neke analize vode moraju se izvesti odmah na mestu uzorkovanja ili se voda konzervira za kasnije analize i kutijama za transport, slika 46, nose do akreditovane laboratorije. Temperature vode i koncentracija H^+ jona u vodi menjaju se veoma brzo. Gasovi kao CO_2 , O_2 , H_2S , CH_4 , Cl_2 koji se nalaze u vodi koja se analizira mogu da nestanu iz uzorka ili da se povećaju u odnosu na stanje u momentu uzimanja uzorka. Zbog toga pH, O_2 , H_2S se određuje odmah ili u krajnjem slučaju ne kasnije od 2 sata po uzimanju uzorka.



Slika 46. Kutija za transport uzoraka

U nekonzerviranom uzorku obično se nastavlja tok biohemijskih procesa, koji se odvija delatnošću mikroorganizama ili plankton. Ali oni protiču drugačije nego u vodenoj akumulaciji i dovode do oksidacije ili redukcije nekih komponenata probe. Gvožđe iz dvovalentnog stanja oksiduje u trovalentno, sulfidi i cijanidi se oksidišu, redukuje se nitrati do nitrita i amonijaka. Mogu se promeniti i organoleptičke osobine vode (miris, ukus), a takođe boja, prozračnost itd. Konzervacija uzoraka je neophodna, jer se u kratkom roku ne mogu obaviti brojne i dugotrajne analize.

12.2.3 LISTA TERMINA IZ ZAKONA O VODI „ SL. GLASNIK RS“, BR. 36/2010

- 1) Voda namenjena za ljudsku potrošnju jeste voda koja se zahvata iz izvorišta i ima kvalitet propisan za sirovu vodu;

- 2) Vode jesu sve tekuće i stajaće vode na površini zemlje i sve podzemne vode;
- 3) Vodni bilans jeste kvantitativni i kvalitativni odnos raspoloživih i potrebnih količina površinskih i podzemnih voda na određenom prostoru i u određenom vremenu;
- 4) Vodni režim jeste prirodno i/ili ljudskim aktivnostima prouzrokovano kvantitativno i/ili kvalitativno stanje podzemnih i površinskih voda na određenom prostoru i u određenom vremenu;
- 5) Vodni resursi jesu sve površinske i podzemne vode, po količini i kvalitetu;
- 6) Vodni sistem čine sve vode, vodna zemljišta i vodni objekti na određenom prostoru;
- 7) Vodno područje jeste oblast koju čini jedan ili više susednih rečnih slivova i podslivova ili njihovih delova na teritoriji Republike Srbije, zajedno sa pripadajućim podzemnim vodama, koje je određeno kao osnovna jedinica za upravljanje vodama;
- 8) Vodno telo površinske vode jeste poseban i značajan element površinske vode kao što je jezero, akumulacija, potok, reka ili kanal ili deo potoka, reke ili kanala;
- 9) Vodotok jeste korito tekuće vode zajedno sa obalama i vodom koja njime stalno ili povremeno teče i može biti prirodni (reka, bujica, potok) i veštački (kanal, prosek, izmešteno korito);
- 10) Granične vrednosti emisija obuhvataju masu, izraženu određenim specifičnim parametrima, koncentraciju i/ili nivo emisije koji ne mogu biti prekoračeni u toku jednog ili više vremenskih perioda;
- 11) Dobar ekološki potencijal jeste status značajno izmenjenog ili veštačkog vodnog tela, klasifikovan u skladu sa posebnim propisom;
- 12) Dobar ekološki status jeste status vodnog tela površinske vode, klasifikovan u skladu sa posebnim propisom;

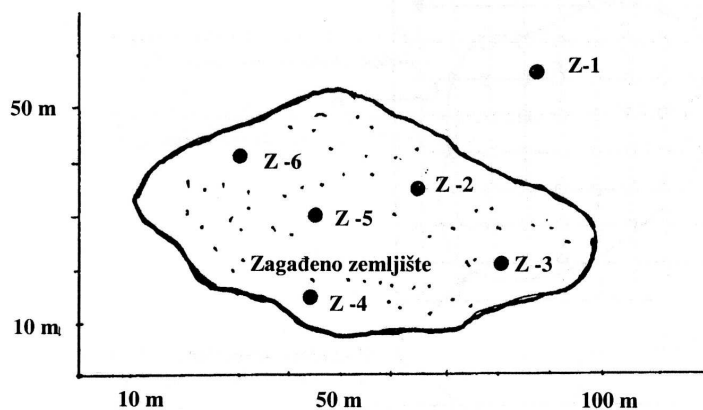
- 13) Dobar status površinske vode jeste status vodnog tela površinske vode ostvaren kada je njegov ekološki status i njegov hemijski status barem "dobar" u skladu sa posebnim propisom;
- 14) Dobar hemijski status površinske vode jeste hemijski status koji mora biti u skladu sa propisanim ciljevima životne sredine za površinske vode, odnosno hemijski status vodnog tela površinske vode takav da koncentracija zagađujućih supstanci ne prekoračuje standarde kvaliteta životne sredine, u skladu sa posebnim propisom;
- 15) Ekološki status obuhvata kvalitet strukture i funkcionisanja akvatičnog ekosistema pridruženog površinskim vodama, klasifikovan u skladu sa posebnim propisom;
- 16) Zagađivanje jeste direktno ili indirektno unošenje, kao rezultat ljudske aktivnosti, supstanci ili toplote u vazduh, vodu ili zemlju, a koje može biti štetno po ljudsko zdravlje ili kvalitet akvatičnih ekosistema ili suvozemnih ekosistema direktno zavisnih od akvatičnih ekosistema (priobalni ekosistemi), koje prouzrokuje štetu na materijalnim dobrima ili umanjuje ili ometa običajna i druga legitimna korišćenja životne sredine;
- 17) Zagađujuća supstanca jeste svaka supstanca koja uzrokuje zagađivanje, a čija se lista utvrđuje posebnim propisom;
- 18) Jezero jeste telo stajaće površinske vode;
- 19) Kopnene vode jesu sve stajaće ili tekuće vode na površini zemlje i sve podzemne vode;
- 20) Obala jeste pojas zemljišta (širine do 10 m), koji se nalazi neposredno uz korito vodotoka, jezera, akumulacija i drugih površinskih voda;
- 21) Površinske vode jesu tekuće i stajaće vode na površini zemlje, izuzev podzemnih voda;
- 22) Prioritetne supstance jesu supstance izdvojene između onih koje predstavljaju značajan rizik za akvatičnu životnu sredinu ili za druge preko

nje, čija se lista utvrđuje posebnim propisom. Ove supstance obuhvataju i "prioritetne hazardne supstance", koje su identifikovane kao izabrane prioritetne supstance i koje uzrokuju povećan rizik za zdravlje ljudi ili životnu sredinu, a lista i mere koje se moraju primeniti u vezi sa njima utvrđuje se posebnim propisom;

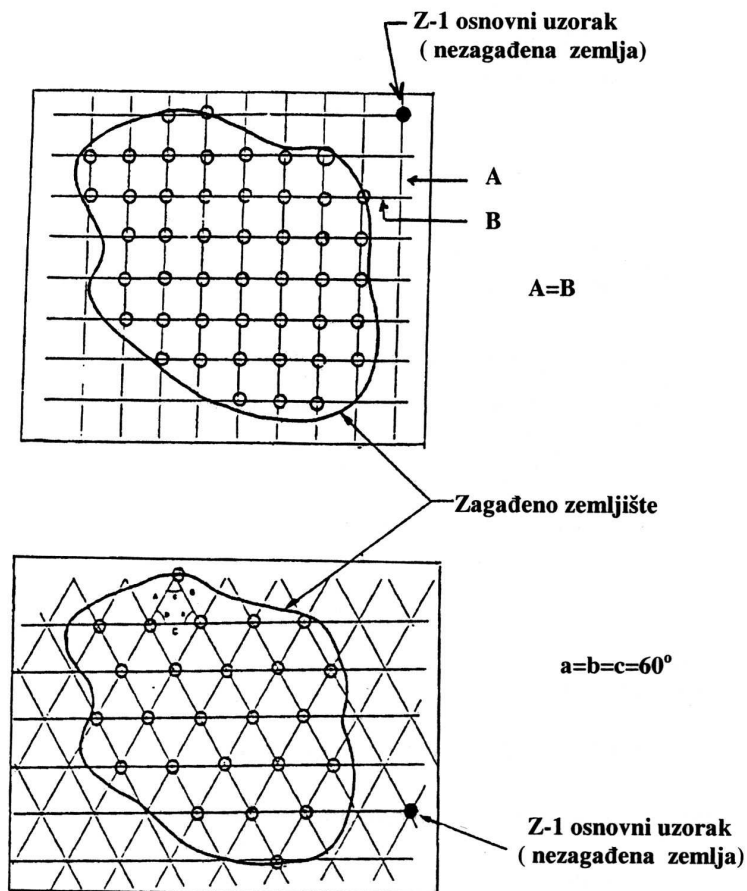
- 23) Reka jeste telo kopnene vode koje najvećim delom teče po površini zemlje, ali može teći podzemno na jednom delu svog toka;
- 24) Recipijentom (prijemnikom) se smatraju prirodni i veštački vodotoci, jezera, akumulacije i zemljište, u koje se ispuštaju otpadne i atmosferske vode;
- 25) Stajaće vode jesu prirodna jezera, ribnjaci, bare, močvare i drugi "sakupljači" voda, koji imaju stalan ili povremen dotok ili oticanje tekućih ili podzemnih voda;
- 26) Status površinske vode jeste opšti izraz o statusu vodnog tela površinske vode, a određuje ga lošiji od njegovog ekološkog statusa i njegovog hemijskog statusa;
- 27) Tekuće vode jesu prirodni vodotoci sa stalnim ili povremenim tokom, kao i veštački vodotoci;
- 28) Hazardne supstance jesu supstance ili grupe supstanci koje su toksične, postojane i podložne bioakumuliranju i druge supstance ili grupe supstanci koje daju povod za odgovarajući nivo zabrinutosti, čija se lista utvrđuje posebnim propisom;
- 29) Ciljevi životne sredine obuhvataju sprečavanje pogoršanja, zaštitu i unapređivanje svih vodnih tela površinskih voda i zaštitu, unapređenje i obnavljanje svih tela podzemnih voda, a radi ostvarivanja dobrog statusa površinskih i podzemnih voda i zaštićenih oblasti;
- 30) 1 ES (jedan ekvivalentni stanovnik) je organsko biorazgradivo opterećenje koje ima petodnevnu biohemijsku potrošnju kiseonika od 60 gr kiseonika na dan.

12.3 UZORKOVANJE ZEMLJIŠTA

Sastav zemljišta je kompleksan i promenljiv i to zahteva dobar plan za uzimanje uzoraka. Postoje dva načina odabiranja mesta sa koga će se uzeti uzorak. Najčešće korišćen sistem je nasumično odabiranje, bez ikakvog plana, slika 47.



Drugi način zasniva se na inženjerskoj proceni. Mesto uzorkovanja se odabira na osnovu poznavanja mogućih mesta koja su zagađena. Na primer: mesta pokrivena uljem, mesta sa promenom boje zemljišta, saznanje da je na nekom mestu prosuta hemikalija, mesta sa kojih se oseća miris, mesta ispod ventila ili utovarna/istovarna mesta opasnih supstanci itd. Ovakav način odabiranja se koristi ako se želi utvrditi da li je objekat zagađen ili ne. Broj uzoraka se kreće od 1 do 10. Mesto uzorkovanja može se odrediti prema kvadratnoj ili trouglastoj šemi slika 48.



Slika 48. Plan za uzimanje uzoraka zemlje po kvadratnoj ili trouglastoj šemi

U odnosu na dubinu sa koje se uzima uzorak zemljišta, postoje dva tipa uzoraka:

- 1) Površinski uzorak sa dubine od 0 do 0,7 m i,
- 2) Dubinski uzorak, uzet sa dubine veće od 0,7 m.

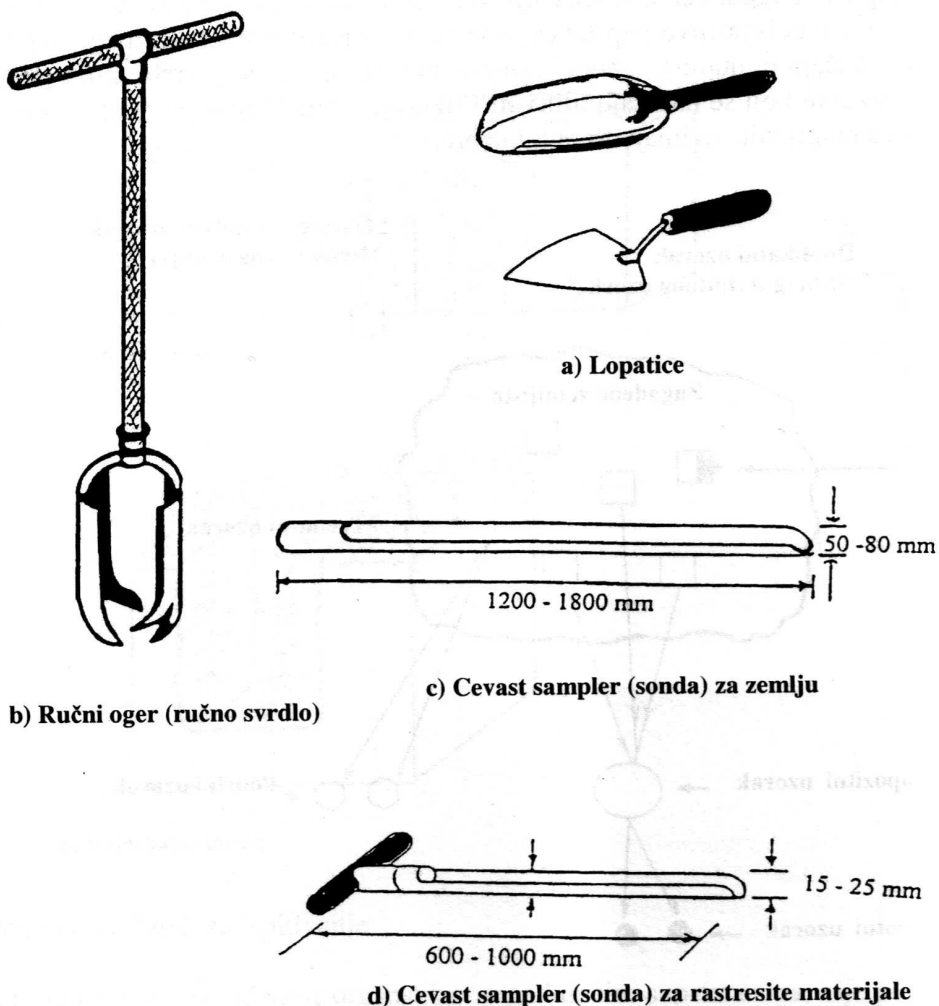
12.3.1 Oprema za uzimanje uzoraka

Lopatica

Lopatica je najviše korišćena oprema za uzimanje uzoraka zemlje, posebno sa površine slika 49.a. Može da bude od bilo kog materijala koji neće da zagađi uzorak kao što su nerđajući čelik, polietilen, polipropilen ili teflon.

Ručni oger (sonda)

Ručni oger je cilindar od nerđajućeg čelika otvorena na oba kraja slika 49.b. Na donjem kraju se nalazi helikoidalna glava za bušenje čiji je oblik podešen za materijala koji se ispituje. Tako postoje ogeri (svrdla) za zemlju, mulj i rastresit materijala. Na gornjem kraju nalazi se drška, koja se po potrebi može produžiti. Koristi se za uzimanje uzoraka zemlje ispod površinskog sloja.



Slika 49. Pribor za uzorkovanje zemljišta

Cevasti sampler

Postoje dva tipa samplera: za zemlju i rastresit materijal slika (49.c.) i (49.d). Oblika su cevi od nerđajućeg čelika prepolovljene skoro celom svojom dužinom po uzdužnoj osi. Dužina prvog se kreće u opsegu od 1200 do 1800 mm, a drugoga od 600 do 1000 mm. Razlikuju se po prečniku. Na jednom kraju cev je zaoštrena da bi mogla lako da se uvuče u materijala koji se ispituje, a na drugom kraju može da bude usađena drška.

12.3.2 Uzorkovanje poljoprivrednog zemljišta

Uzimanje uzoraka obavlja se posle skidanja useva pre bilo kakvog đubrenja, slika 50.



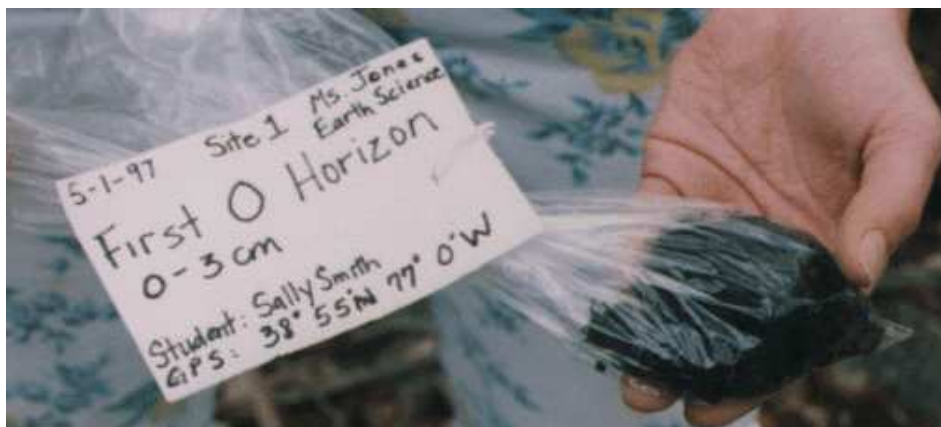
Slika 50. Uzorkovanje zemljišta

Prosečan uzorak se uzima sa proizvodne parcele do 5 ha sa dubine 0-30 cm koja je ujednačena po nadmorskoj visini i kvalitetu zemljišta. Ukoliko je neujednačena, broj uzoraka zavisi od postojećih celina. Ako je parcela veća od 5 ha parcela se deli na više delova sa kojih se uzima uzorak.

Prosečan uzorak se sastoji od 20–25 pojedinačnih uzoraka zemljišta (broj zavisi od površine proizvodne parcele)

Pojedinačni uzorci uzimaju se sondom ili ašovom na sledeći način:

- Ašovom se zaseče zemljište do dubine od 30 cm, zatim se pažljivo izvadi zemljište tako da ostane na ašovu kada se položi na tlo. Potom se nožem napravi traka po tom zemljištu širine 3-4 cm, uzdužno od mesta gde je bila površina zemljišta do dubine koju je zahvatio ašov. Zemljište levo i desno od trake se odbaci, a „traka,, se ubaci u čistu kofu.
- Ovaj postupak uzimanja pojedinačnog uzorka se ponovi 20-25 puta ravnomerno po celoj površini parcele. Nakon uzimanja pojedinačnih uzorka, zemljište se dobro izmeša, usitni, odstrani kamenje i biljni ostaci .
- U polietilensku vrećicu stavi se oko 0,5 - 1 kg zemljišta. Kesica se zatvori i ubaci u jednu veću kesu u koju se stave i čitko ispisani podaci vezani za uzorak zemljišta, slika 51.
- Od podataka treba dostaviti: ime i prezime, adresu i telefon, katastarsku opštinu parcele, broj parcele, veličinu parcele , planirane biljne vrste u naredne četiri godine, kao i predusev.
- Postupak se ponavlja svake 4 godine.



Slika 51. Obeležavanje uzoraka

Značaj pravilnog uzimanja uzorka zemljišta za analizu je u tome što od toga kako je uzet uzorak (pravilno ili nepravilno) zavise i rezultati analize.

Pri određivanju doza đubrenja uzima se u obzir sadržaj hraniva u zemljištu, potrebe gajenih kultura za pojedinim hranivima, visina prinosa koja se želi postići, takođe se uzima u obzir i količina hraniva koje biljka iznosi prinosom.



Slika 52. Primer uzorkovanja zemljišta

Količina zemljišta koja se uzima zavisi od planiranih analiza i mora biti bar dvostruko veća od mase zemljišta (slika 52), koje će se utrošiti za sve planirane analize, jer se neke obavezno vrše u duplikatu, ili se moraju ponoviti. Najčešće je to količina od 0,5 do 1 kg zemljišta. Prvobitno se uzima znatno veća količina zemljišta nego što je potrebno. Ukupna količina uzetog uzorka se usitni i izmeša, pa se rastrese na kartonu ili komadu polivinila u sloju od 2 do 3 cm debljine u obliku pravougaonika ili kvadrata. Zemlja se razdeli nožem po dijagonalama, pa se tako dobijena dva suprotna trougla odbace, a ostala dva pomešaju. Ako je tada količina zemljišta približna potrebnoj količini, prenese se u platnene kese u koje se stavi papirić sa oznakom broja proba, dubine i mesta uzimanja uzorka. Ako količina zemljišta još veća od potrebne operacija svođenja na potrebnu količinu se ponovi jedan ili dva puta, uvek uz prethodno dobro mešanje preostale količine. Ovako uzeti uzorci nose se na analizu.

Dostavljeni uzorci moraju odmah da se postave na sušenje do vazdušnog suvog stanja, jer njihovo čuvanje u vlažnom stanju omogućava dalje odvijanje mikrobioloških procesa i promena nekih svojstava zemljišta koja će se kasnije

određivati. Većina analiza se vrši sa vazdušno suvim uzorcima, usitnjenim i prosejanim kroz sito sa otvorima od 1 mm.

Sušenje uzoraka se odvija u specijalnim sušnicama sa dobrom cirkulacijom zagrejanog vazduha do 350⁰C ili u dobro provetrenim prostorijama, tako, što se uzorci razastru na papir u tankom sloju, pincetom udalje kamenčići i razni biljni ostaci i prekriveni drugim papirom ostave 2 do 3 dana. U prostorijama gde se uzorci suše ne sme biti isparenja amonijaka, mineralnih kiselina ili drugih gasova. Ovako osušen uzorak se razastre na papir, podeli po dijagonalama na 4 dela i dva suprotna dela uzmu za ispitivanje, druga dva se čuvaju u neusitnjenom stanju. Zemljište se usitnjava u avanu. Pre sitnjenja moraju se odstraniti komadići CaCO₃ ukoliko su prisutne u uzorku.

Usitnjavanje i prosejavanje se odvija sve dotle, dok na situ ne ostanu samo tvrde čestice šljunka krupnije od 1 mm (skelet). Prosejani uzorci se stavljaju u manje tegle sa šlifovanim zapušačima, kutije, plastične ili papirne kese, koje se obeležavaju rednim brojevima radi identifikacije. Skelet se stavlja u posebne kese koje se zatim stave u istu teglu ili kutiju.

Čuvanje pripremljenog uzorka može da bude izvedeno na razne načine, u zavisnosti od pribora koji se za to upotrebljava. Obično se pripremljen uzorak čuva u papirnoj kesi, na kojoj se nalaze svi podaci o uzorku, kao što su broj profila, dubina uzimanja uzorka, mesto uzimanja uzorka, itd. Pored tog načina, postoje i drugi, kod kojih se za čuvanje uzoraka upotrebljavaju kartonske kutije ili pak staklene posude. Staklene posude imaju brušene zatvarače, koji omogućuju hermetičko zatvaranje uzorka. Na kartonskim kutijama, ili staklenim posudama, mora da budu podaci o uzorku koji se nalazi u njima.

12.3.3. LISTA TERMINA IZ UREDBE O PROGRAMU SISTEMSKOG PRAĆENJA KVALITETA ZEMLJIŠTA, INDIKATORIMA ZA OCENU RIZIKA OD DEGRADACIJE ZEMLJIŠTA I METODOLOGIJI ZA IZRADU REMEDIJACIONIH PROGRAMA „SL: GLASNIK RS“, BR. 88/2010

- 1) Zaštita zemljišta jeste skup fizičkih, hemijskih, tehničkih i biotehničkih mera i postupaka za obezbeđivanje svih njegovih funkcija;

- 2) Degradacija zemljišta jeste proces narušavanja kvaliteta i funkcija zemljišta koji nastaje prirodnim putem ili ljudskom aktivnošću ili je posledica nepreduzimanja mera za otklanjanje štetnih posledica;
- 3) Procesi degradacije zemljišta jesu procesi koji dovode do narušavanja njegovih funkcija, a koji nastaju dejstvom prirodnih sila ili ljudskom aktivnošću;
- 4) Područja pod rizikom jesu područja na kojima su veći rizici od pojave jednog ili više procesa degradacije zemljišta;
- 5) Zagađivanje zemljišta jeste unošenje zagađujućih materija u ili na zemljište, uzrokovano ljudskom delatnošću ili prirodnim procesima, koje ima ili može imati štetne posledice na kvalitet životne sredine i zdravlje ljudi;
- 6) Kontaminirane lokacije jesu lokaliteti na kojima je potvrđeno prisustvo, opasnih i štetnih materija uzrokovano ljudskom aktivnošću, u koncentracijama koje mogu izazvati značajan rizik po ljudsko zdravlje i životnu sredinu;
- 7) Industrijski devastirane lokacije (brownfield lokacije) jesu lokaliteti koji su napušteni i/ili pogođeni istorijskim zagađenjem i zahtevaju intervencije za njihovu revitalizaciju kako bi se privele korisnoj i bezbednoj nameni;
- 8) Remedijacija jeste proces preduzimanja mera za zaustavljanje zagađenja i dalje degradacije životne sredine do nivoa koji je bezbedan za buduće korišćenje lokacije, uključujući uređenje prostora, revitalizaciju i rekultivaciju;
- 9) Granične minimalne vrednosti jesu one vrednosti na kojima su potpuno dostignute funkcionalne osobine zemljišta, odnosno one označavaju nivo na kome je dostignut održiv kvalitet zemljišta;
- 10) Remedijacione vrednosti jesu vrednosti koje ukazuju da su osnovne funkcije zemljišta ugrožene ili ozbiljno narušene i zahtevaju remedijacione, sanacione i ostale mere.

13. LITERATURA

- 1) Antonović, D., *Instrumentalne metode u organskoj hemiji* – zbirka zadataka, TMF, Beograd, 2003.
- 2) Đuković, J., Đukić, B., Lazić, D., Marsenić, M., *Tehnologija vode*, Tehnološki fakultet, Zvornik, 2000.
- 3) Đuković, J., Bojanić, V., *Aerozagađenje – pojam, izvori, kontrola i tehnološka rješenja*, Institut zaštite i ekologije, Banja Luka, 2000.
- 4) Fotić, Lj., Laušević, M., Skala, D., Bastić, M., *Instrumentalne metode hemijske analize* – praktikum za vežbe, TMF, Beograd, 1990.
- 5) Ilić, P., Pajović, A., *Metode praćenja aerozagađenja, sa posebnim osvrtom na directive Evropske unije*, Scientific-professional Conference with international participation "Modern technologies for cities' sustainable development", At Banja Luka, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, Volume: 1, 2008.
- 6) Jakovljavić, M., Pantović, M., Balagojević, S., *Praktikum iz hemije zemljišta i vode*, Poljoprivredni fakultet, Beograd - Zemun, 1995.
- 7) Jovanović, M., Vučurović, B., *Analitička hemija – kvantitativna analiza – kratak kurs*, TMF, Beograd, 1992.
- 8) Kostić, A., *Inženjering zaštite životne sredine – osnovi inženjeringa, uklanjanje postojećeg zagađenja*, Hemijski fakultet, Beograd, 2007.
- 9) Marković, M., Perić, M., *Metode fizičko-hemijske analize*, Naučna knjiga, Beograd, 1980.
- 10) Mišović, J., Ast, T., *Instrumentalne metode hemijske analize*, TMF, Beograd, 1992.
- 11) Rajaković, M., *Uvod u analitičku hemiju – klasične osnove*, Poljoprivredni fakultet, Beograd - Zemun, 2003.
- 12) Rajaković, Lj., Perić-Grujić, A., Vasiljević, T., Čičkarić-Živojinović, D., *Analitička hemija - Kvantitativna hemijska analiza* - praktikum sa teorijskim osnovama, TMF, Beograd, 2014.
- 13) Ristić, M., Pašti, I., Cenić – Lasković, I., *Praktikum iz Opšteg kursa fizičke hemije*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2013.
- 14) Stanojević, D., *Analitička hemija*, Srpska knjiga, Ruma, 2004.

- 15) *Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiju za izradu remedijacionih programa*, „Sl. glasnik RS“, br. 88/2010
- 16) Vitorović, O., Šaper, R., *Analitička hemija – teorijske osnove*, TMF, Beograd, 1989.
- 17) *Zakon o vodama*, „Sl. glasnik RS“, br. 30/2010
- 18) *Zakon o zaštiti vazduha*, „Sl. glasnik RS“, br. 36/2009 i 10/2013

PRILOG

MERENJE

Merenja su od velikog značaja za nauku, industriju i u svakodnevnom životu, kao skup eksperimentalnih operacija čiji je cilj određivanje vrednosti neke veličine. Međutim, uređaje koje primenjujemo za merenja imaju svoja specifična ograničenja.

Merenja se mogu klasifikovati na osnovu više kriterijuma. **Direktan merenja** su ona kod kojih se vrednost nalazi direktnim očitavanjem na skali mernog instrumenta. Kao **indirektna merenja** klasifikuju se ona koja ne mere direktno veličinu, nego druge veličine, a nakon toga brojnu vrednost veličine od interesa izračunavamo iz pretpostavljene funkcionalne zavisnosti. **Parametarsko (funkcionalno) merenje** je merenje kod koga merene vrednosti nalazimo kao parametre funkcionalne zavisnosti između drugih veličina koje merimo direktno ili indirektno. Osnovni kvaliteti merenja su:

- Preciznost,
- Tačnost,
- Repetabilnost,
- Reproductivnost.

Prema IUPAC – u preciznost se odnosi na rasipanje rezultata ponovljenih merenja pod identičnim uslovima oko neke srednje vrednosti. Kao preciznije merenje smatra se ono kod koga se ponovljena merenja manje razlikuju među sobom.

Tačnost se definiše kao odstupanje srednje vrednosti rezultata merenja od tačne vrednosti merene veličine.

Repetabilnost se definiše kao slaganje nezavisnih rezultata merenja dobijenih istom metodom na identičnom uzorku pri konstantnim uslovima (isti istraživač, aparatura, laboratorija i kratak vremenski period između merenja).

Svako merenje sa sobom nosi određenu **mernu nesigurnost**, pa najbolje je izabrati odgovarajuću metodu koja će omogućiti traženu **mernu sigurnost**.

Cifre kojima se zapisuje rezultat merenja mogu biti **sigurne i nesigurne**. I jedne i druge se zajedničkim imenom nazivaju **značajne cifre**. Ako je merenje ostvareno sa većim brojem značajnih cifara, ono je sigurnije. Broj značajnih cifara zavisi od mernog uređaja.

Istraživanja se mogu izvoditi i sa brojevima koji sadrže i cifre koje nisu značajne, krajnji rezultat izračunavanja se mora prikazati samo sa značajnim ciframa. Zbog toga je često potrebno iz rezultata dobijenog izračunavanjem odbaciti cifre koje nisu značajne. Pri zaokruživanju postoje sledećeg pravila:

- 1) Ako se iza poslednje značajne cifre koja treba da ostane u zaokruženom broju nalazi cifra veća od 5, poslednja značajna cifra u zaokruženom broju se povećava za jedan. Primer: broj 35,026 zaokružen je na 4 značajne cifre daje 35,03:

$$35,026 = 35,03$$

- 2) Ako se iza poslednje značajne cifre koja treba da ostane u zaokruženom broju nalazi cifra manja od 5, poslednja cifra u zaokruženom broju ostaje nepromenjena. Primer:

$$35,024 = 35,02$$

- 3) Ako se iza poslednje značajne cifre koja treba da ostane u zaokruženom broju nalazi cifra 5, razlikujemo dva slučaja:

- A) Ako cifra 5 ima još drugih cifara koje nisu nule, poslednja značajna cifra u zaokruženom broju povećava se za jedan. Primer:

$$35,0251 = 35,03$$

- B) Ako iza cifre 5 nema drugih cifara ili su one nule, zaokruživanje se obavlja na najbliži parni broj. Broj se zaokružuje na gore samo kada je poslednja cifra koja ostaje u zaokruženom broju neparna, a ako je poslednja cifra koja ostaje u zaokruženom broju parna, onda se ona zaokruživanje ne menja. Primer:

$$35,025 = 35,02$$

$$35,035 = 35,04$$

$$35,015 = 35,02$$

Preciznost i tačnost merenja – greške merenja

Merenja se nikada ne mogu izvršiti sa idealnom tačnošću, ma koliko se pažljivo izvodio eksperiment. Greška je mera odstupanja izmerene vrednosti od prave vrednosti. Greške mogu biti određene – **sistemske**, **neodređene** – **slučajne** i **grube greške** – **promašaji**.

Određene ili sistemske greške se mogu objasniti određenim uzrocima i u mnogim slučajevima njihova pojava se može predvideti. Sistemska greška merenja je razlika između srednje vrednosti n pojedinačnih merenja i stvarne vrednosti ($x_{sr} - x$). Izvori sistemskih grešaka mogu biti:

1. Instrumentalne greške zbog neispravnosti merne aparature,
2. Greške u vezi sa spoljnom okolinom u kojoj se meri,
3. Greške eksperimentatora,
4. Greške usled netačne kalibrisanosti merne opreme.

U mnogim slučajevima moguće je potpuno ili delimično ukloniti sistemske greške i na samom eksperimentatoru je da maksimalno umanja sistemske greške.

Neodređene ili slučajne greške su one čiji uzroci nisu tačno poznati. Slučajne greške se manifestuju kao različiti ishodi ponovljenih merenja pod istim eksperimentalnim uslovima. Uvek su prisutne pri merenju. Nastaju kao rezultat raznih uzroka i faktora koji utiču na tačnost merenja – nestabilnost eksperimentalnih uslova, preciznost instrumenata i suštinska stohastičnost fizičkih pojava. Uticaj slučajnih grešaka na rezultat određuje se pomoću matematičke

statistike i teorije verovatnoće. Veličina ovih grešaka umanjuje se samo povećanim brojem merenja iste veličine.

Grube greške ili promašaji – analitičar u svom radu čini slučajne greške, može napraviti i grubu grešku, ali ne bi smeo da čini sistemsku grešku. Grube greške potiču od samog eksperimentatora. Kao uzrok grube greške jeste greška u računu, zamena brojeva kod dobijenih podataka, očitavanje pogrešne skale na instrument ili nepažnja prilikom izvođenja analize.

Apsolutna greška je brojna vrednost koja opisuje razliku između prave i izmerene vrednosti izražena u jedinicama u kojima je izražena merena vrednost. Izraz za apsolutnu grešku:

$$\Delta = |x - x_i| \quad (49)$$

gde je:

Δ – apsolutna greška

x – prava vrednost

x_i – izmerena vrednost

Relativna greška se definiše kao udeo apsolutne greške u stvarnoj vrednosti ili srednje vrednosti više merenja:

$$\delta = \frac{\Delta}{x} \quad (50)$$

gde je :

δ - relativna greška

Δ – apsolutna greška

x – prava vrednost

Raspodelu rezultata merenja se karakteriše egzaktno srednjom vrednošću μ (tačna vrednost) i srednjim kvadratnim odstupanjem σ^2 (disperzija ili varijansa, koren iz varijanse se naziva standardna devijacija) samo u slučaju da broj merenja teži beskonačnom. Ove veličine definisane su sledećim izrazima:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (51)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n} (n \rightarrow \infty) \quad (52)$$

Kako je broj merenja konačan (često vrlo mali) potrebna je razumna procena tačne vrednosti i varijanse. Iz matematičke statistike sledi rezultat da su procene srednje vrednosti i varijanse srednje vrednosti x_{sr} i procenjena standardna devijacija S :

$$x_{sr} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (53)$$

$$S = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{sr})^2}{n-1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (54)$$

Standardna devijacija je pokazatelj koji karakteriše rasipanje pojedinih rezultata merenja usled slučajnih grešaka, u nizu nezavisnih merenja iste vrednosti neke veličine.

U slučaju dovoljno velikog broja merenja ($n > 30$) rezultati (skoro uvek) pokoravaju se Gausovoj ili normalnoj raspodeli opisanoj jednačinom:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\left[\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]} \quad (55)$$

Parametre raspodele srednjih vrednosti serije ponovljenih merenja moguće je proceniti. U matematičkoj statistici procena srednjih vrednosti koje označavamo \bar{x} na osnovu seta od n merenja data srednjom vrednošću rezultata merenja:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (56)$$

Standardna devijacija raspodele srednje vrednosti (naziva se i standardna greške srednje vrednosti) definisana je:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (57)$$

Tačna vrednost merenja nalazi se u intervalu:

$$\left(\bar{x} - S_x, \bar{x} + S_x \right)$$

sa verovatnoćom koja je prema osobinama normalne raspodele jednaka 68 %. Ako je broj merenja manji od 30, koristi se Studentova t – raspodela, a interval poverenja ima širinu koja pored verovatnoće zavisi i od broja merenja, tj. broja stepena slobode (N-1).

LISTA SIMBOLA

a	mol/kg	aktivnost supstance
a	-	broj atoma
A	-	apsorbancija
α_n	1/K	temperaturni koeficijent
b	m	debljina uzorka
b	m	dužina puta
c	mol/m ³	koncentracija
c_v	m/s	brzina svetlosti
d	m	srednji prečnik čestice
Δ	-	apsolutna greška
δ	-	relativna greška
δ	-	položaj signala
E	V	potencijal elektrode
$E_{ox/red}^{\theta}$	V	standardni potencijal elektrohemijske reakcije
E_p	J	energija pobuđenog stanja
ΔE	J	promena energije
ε_{max}	-	molarnog apsorpcionog koeficijenta
ε	F/m	dilektrična konstanta
F	A s/mol	Faradejeva konstanta
F	-	gravimetrijski faktor
h	J s	Plankova konstanta
I	cd	jačina zračenja
k	J/K	Bolcmanova konstanta
K	-	koeficijent raspodele
K	-	proizvod rastvoljivosti
λ	m	talasna dužina
m	G	masa
M	g/mol	molarna masa
n	-	broj elektrona
n	-	broj merenja
N	-	broj atoma
n_{aps}	-	apsolutni indeks prelamanja

$\bar{\nu}$	1/m	talasni broj
ν	1/s	frekvencija
ν	-	Abbeov broj
P	Pa	pritisak
R	mol/dm ³	rastvoljivost
R	J/K mol	gasna konstanta
r	m ³ /kg	specifična refrakcija
R_m	mol/kg	molarna refrakcija
R_f	-	retenciona vrednost
ρ	kg/dm ³	gustina
S	NTU	turbiditet
S	-	standardna devijacija
σ^2	-	disperzija
T	-	transmisija
T	g/m ³	titar
Θ	rad	ugao
T	K	temperatura
T	s	vreme
t	s	vreme
u	m/s ²	brzina
w_A	%	procentni sadržaj supstance A
V	m ³	zapremina
v	m/s ²	brzina
w	m	širina pika
x_{sr}	-	srednja vrednost
x	-	broj molova