

METODE DE ANALIZĂ UTILIZATE ÎN DETERMINAREA CONTAMINĂRII CU METALE GRELE

Conf.univ.dr. MARIA POPA, Universitatea "1 Decembrie 1918" Alba Iulia

ABSTRACT. Analytical methods used to determine contamination with heavy metals.

This paper work approaches some methods of analysis used for determination of the heavy metal pollution degree. The paper describes few essential methods and applications of assessing the heavy metal and other toxic compounds. We refer also to spectrometric method, starting from some general aspects of these, approaching then the characteristics and the applications of method.

Keywords: *heavy metals, toxic compounds, analysis, spectrometric method.*

Omul contemporan are un conținut de Pb în sânge mai mare decât în sângele omului primitiv de 100 de ori. Indiferent de sursa de contaminare (aer, plante, apă), efectele toxice sunt la fel de nocive asupra sănătății umane și-a vieții în general.

Prin intermediul microorganismelor, metalele existente în scoarța terestră intră în ciclurile biologice. În celulele organismelor superioare există un echilibru fragil între cantitățile de metale necesare proceselor catalitice și dozele toxice pentru organism.

Acest echilibru este dependent nu numai de concentrația metalelor în scoarța terestră, dar și de activitatea microbiană, care în atmosferă transformă metalele în complecși.

Metalele grele inhibă creșterea organismelor și activitatea enzimelor, în special a celor cu S, pentru care manifestă o afinitate deosebită. Legăturile carboxilice și aminice din proteine sunt și ele atacate de aceste metale, care se leagă de membranele celulare frânând procesele de transport prin pereții celulari.

Aprecierea cantitativă a efectelor dăunătoare a metalelor grele, manifestate prin atacarea substanțelor organice, se poate face prin estimarea consumului biochimic de oxigen CBO₅, care este o măsură a conținutului de substanțe organice biodegradabile din apă.

Ca poluanți ai atmosferei, metalele grele prin oxizi și vapori (care se transformă în oxizi în atmosferă), poluează mai ales regiunile industriale din jurul orașelor Baia

Mare, Zlatna, Copșa Mică etc. fenomenul poluării devenind specific, astfel la Baia Mare poluarea este provocată mai ales de plumb, la Zlatna de plumb, cupru, cadmiu, zinc, la Copșa Mică de zinc și cadmiu.

Înainte de a ajunge la tratarea efectelor este necesară o analiză laborioasă a cauzelor, iar tehnologia avansată permite utilizarea unor instrumente de măsură și control specifice domeniilor cercetate.

Dintre metodele cele mai importante pentru studii proceselor chimice și biochimice și pentru determinarea în urme a metalelor din diverse medii un interes deosebit ridică metodele spectrometrice.

1. Consideratii generale privind metodele spectrometrice

Metodele spectrometrice constituie una din cele mai răspândite metode de analiză atât în domeniul analizei moleculare cât și în domeniul analizei elementare.

În cadrul metodelor spectrochimice, spectrometria atomică se evidențiază ca una din cele avantajoase metode utilizate în determinările calitative și cantitative atât pentru constituenți majori cât și pentru constituenți minori și mai departe pentru analiza în urme sau ultraurme.

Obținerea informației analitice în spectrometria atomică se bazează pe interacțiunea între radiația electromagnetică și materie, aceasta interacțiune putând acoperi un interval mare de frecvențe ale

spectrului electromagnetic. Metodele de spectrometrie atomică din domeniul ultraviolet, vizibil și infraroșu mai poartă generic și denumirea de spectrometrie optică.

Spre sfârșitul secolului trecut s-a cunoscut faptul că atomii liberi au un spectru de emisie constând din linii, iar moleculele un spectru de benzi compus din linii foarte apropiate, în timp ce corpurile solide și gazele dense au un spectru continuu. De asemenea era cunoscută proprietatea atomilor de a absorbi radiații cu aceleași lungimi de undă pe care le puteau emite cu frecvențe de emisie și absorbție, fiind specifice fiecărei specii atomice.

2. Clasificarea metodelor spectrometrice

Interacțiunea atomilor liberi cu diferite forme de energie se poate desfășura în trei modalități principale, cărora le corespund cele trei metode de spectrometrie atomică:

1. emisia;
2. absorbția;
3. fluorescența.

Această interacțiune poate fi redată prin relațiile:

$$M + Q \rightarrow M^* \quad (1)$$

$$M^* \rightarrow M + Q' \quad (2)$$

M - un atom liber care absoarbe o cantitate de energie pentru a trece într-o stare excitată M^* ;

Q - energia absorbită de atomul liber M pentru a trece într-o stare excitată M^* ;

Q' - cantitatea de energie pusă în libertate pentru a reveni atomul excitat la o stare de energie mai scăzută - M'.

Natura energiilor Q și Q' precum și modul de efectuare a măsurătorilor definesc cele trei metode de bază. Pentru realizarea oricărei dintre cele trei modalități de obținere a semnalului spectrometric proba trebuie adusă în stare de atomi liberi (fig. 1).

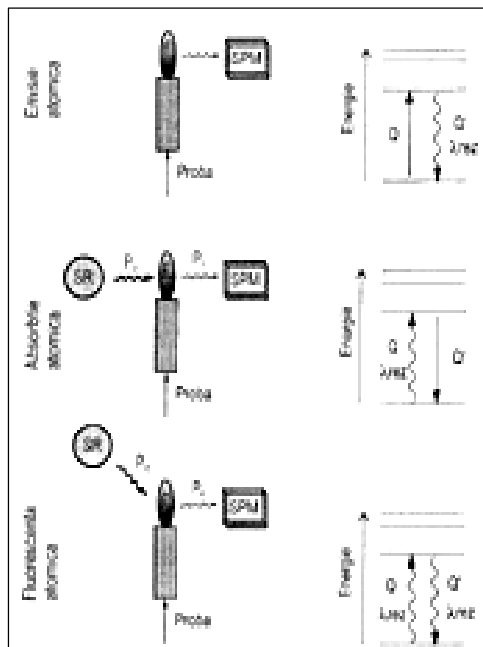


Fig. 1. Principiul celor 3 metode de spectrometrie atomică: emisie, absorbție și fluorescență.

f - cuva cu atomi în stare gazoasă; sr- sursa de radiație; p_0 - puterea radiantă a radiației incidente sau a radiației de excitare; p_1 - puterea radiantă a radiației transmise; p_1 - puterea radiantă a radiației de fluorescență; spm- spectrometru; q- energie absorbită; q'- energie eliberată; λ_{rez} - lungimea de undă a liniei de rezonanță;

Pentru realizarea oricărei din cele trei modalități de obținere a semnalului spectrometric, proba trebuie adusă în stare de atomi liberi. În figura de mai sus se realizează prin introducerea probei, adusă în soluție, într-o plasmă sau în flacără, unde în urma evaporării și a disocierii termice a moleculelor, se produc atomi liberi. Plasma sau flacăra devin spațiu delimitat, în care se găsesc atomii liberi, sau făcând o analogie cu spectrofotometria soluțiilor, o cuvă cu atomi liberi.

În cazul emisiei, atomii care au absorbit suficientă energie prin coliziuni cu specii existente în plasmă sau flacără, vor ajunge în stare excitată, de unde revin în starea fundamentală emițând radiații care vor fi analizate de un spectrometry. În acest caz:

- q este o formă de energie neradiantă;
- q' o formă de energie radiantă.

Frecvența radiațiilor emise este în funcție de natura atomilor emisivi, iar intensitatea radiației este în funcție de concentrația acestora.

Absorbția atomică[3], reprezintă absorbția de energie radiantă și revenirea la starea fundamentală prin pierderea energiei în urma coliziunilor cu celelalte specii din cuva cu atomi.

În acest caz::

- q este o formă de energie radiantă;
- q' formă de energie neradiantă;

cuva cu atomi este iluminată de o sursă care furnizează radiații având lungimea de undă caracteristică speciei atomice de determinat.

Gradul de diminuare a puterii radiante, după trecerea prin cuva cu atomi este în funcție de concentrația din cuvă a atomilor care au absorbit radiația.

Fluorescența atomică[3], este metoda în care atât q cât și q' , reprezintă forme de energie radiantă. prin iluminarea cu radiație provenind de la o sursă de linii sau continuă, atomii sunt aduși în stare excitată, revenirea la starea fundamentală făcându-se prin emisie de radiație.

În aranjamentul experimental, sursa de excitare este dispusa perpendicular pe axa optică a spectrometrului, astfel ca acesta să înregistreze numai radiația de fluorescență nu și cea de excitare. ca și în cazul emisiei,

intensitatea radiației de fluorescență este o măsură a concentrației speciei m. spre deosebire de emisie, unde toate speciile pot emite, în fluorescență numai atomii ale căror linii specifice au fost furnizate de sursă, pot deveni fluorescenți.

3. Aplicații ale metodelor spectrometrice

Tehnicile spectrometrice în litera de specialitate sunt foarte des întâlnite având aplicabilitate în extrem de multe domenii, pentru determinări calitative sau cantitative, cu aplicații tipice pentru determinarea compușilor organici, autorizarea medicamentelor, analizelor clinice de laborator, pentru studiul proceselor chimice și biochimice și pentru determinarea în urme a metalelor din diverse medii.

Într-o lucrare științifică [C. Cordeleanu, 2002], autorii descriu elaborarea unui procedeu de determinare a Cr (III) din biomasa cianobacteriei spirulina platensis utilizând procedeul spectrofotometric, iar analiza statistica a datelor permite considerarea posibilității de utilizare a acestui procedeu în practică. este utilizat un spectrofotometru SF-46, și un dezintegrator cu unde ultrasonice.

Teissèdre și Cabanis, [Teissèdre, P.L, Cabanis, M.T. „Analisis, Elsevier”], compară două metode de mineralizare pentru determinarea Pb-ului prin spectrometrie de absorbție atomică. aplicațiile s-au făcut pe sol, frunze de viță de vie, struguri, must și vin (limpede și drojdie). cele două metode se bazează pe determinarea Pb-ului prin spectrometrie de absorbție atomică utilizând ca evaporator electrotermic cuptorul de grafit (GFAAS). Diferența esențială dintre metode se află în modul de mineralizare a probelor: cu sistem de microunde și cealaltă cu ardere uscată. Metodele au fost testate utilizând trei probe de referință cu concentrația Pb-ului variind între 19μg/kg- 349 mg/kg. Deși cele două metode aplicate pentru vin și viță de vie nu oferă diferențe notabile, excepție făcând probele de sol, alegerea autorilor este

încălinată spre prima metodă și anume cea cu sistemul de consumare a microundelor aceasta având cele mai bune rezultate, cu o deviație standard relativă cu max de 5% legat de un câștig de timp considerabil: 30 min în loc de 20 de ore.

Pentru dozajul plumbului, în spectrometria de absorbție atomică în cuptor de grafit este frecvent întâlnită interferența în matrice care poate cauza o schimbare considerabilă a semnalului analitic.

Această problemă au rezolvat-o prin introducerea unui modificador chimic. Ca modificador chimic utilizează H_3PO_4 într-o proporție de concentrație de până la 6% v/v de H_3PO_4 . El este adăugat în soluția etalon și de asemenea în probă.

În fig. 2 este prezentată influența concentrației modificadorului asupra semnalului.

Eșantionul mineralizat este injectat în proporția indicată în tabelul 1

Tab. 1 Modul de injectare al esantionului mineralizat

Sucesiunea probelor etalon plumb($\mu\text{g/l}$)	Soluția de Pb 100 $\mu\text{g/l}$ volum (μl)	Apă bidistilată volum (μl)	Modificador de matrice H_3PO_4 6% volum (μl).
proba pura	0	10	10
etalon 1	2	8	10
etalon 2	4	6	10
etalon 3	6	4	10
eșantion	4	6	10

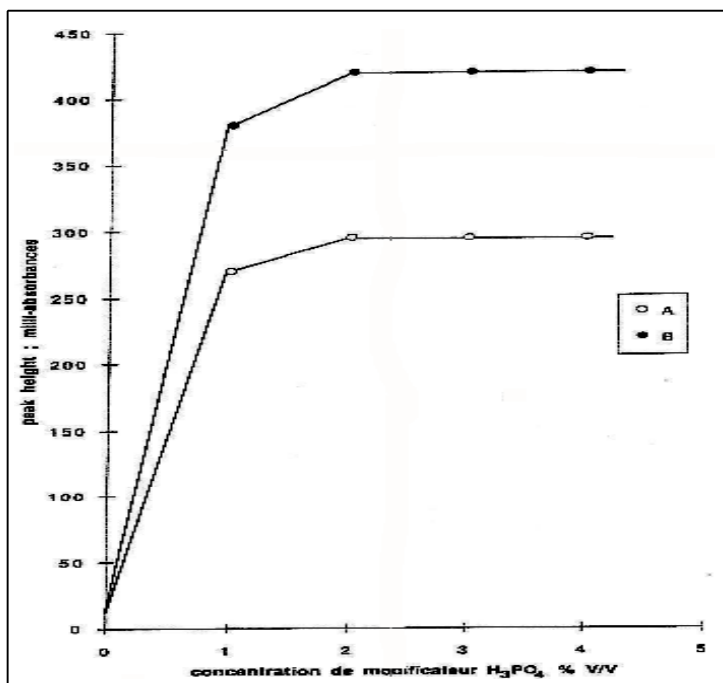


Fig.2. Influența concentrației modificadorului asupra semnalului:
A- etalon; B- proba

Chen, Scollary și Vincete-Beckett determină Pb^{2+} , Cd^{2+} și Zn^{2+} prezenți în vinuri utilizând metode de stripare, materialele, metodele și rezultatele fiind prezentate în lucrarea respectivă. Sunt utilizate ca probe diferite soiuri de vinuri, testul pentru fiecare mostră fiind de 1min. sau mai puțin. Precizia determinărilor este foarte înaltă cu o deviație standard relativă de 6%. Rezultatele sunt comparabile cu cele obținute prin Spectrofotometrie de Absorbție Atomică.

Aceștia descriu metoda de stripare atât din punct de vedere teoretic cât și din

punctul de vedere al metodei aplicate și materialelor folosite.

Rezultatele obținute le compară cu cele obținute prin Spectrofotometrie de Absorbție Atomică.

Pentru determinarea zincului ca și metoda spectrofotometrică folosesc Spectrofotometrul de Absorbție Atomică cu flacără, iar pentru determinarea cadmiului utilizează Spectrofotometrul de Absorbție Atomică cu cuptor de grafit.

Câteva din rezultatele obținute și comparate sunt:

Tab.2. Cadmiu în vinuri

Soiul de vin	Cd (μg/l)	
	Stripping Potentiometry	GFAAS
Semillon (butoi)	0,24	0,28
Riesling (butoi)	0,26	0,28
Sauvignon (butoi)	1,3	1,7
Cabernet (butoi)	0,16	0,14

Tab. 3. Zinc în vinuri

Soiul de vin	Zn (μg/l)	
	Stripping Potentiometry	Flame AAS
Semillon (butoi)	0,51	0,48
Riesling (butoi)	1,14	1,10
Sauvignon (butoi)	0,24	0,39
Cabernet (butoi)	0,72	0,70
Moselle (butoi)	0,08	0,08

Tab.4. Plumb în vinuri

Soiul de vin	Pb(μg/l)	
	Stripping Potentiometry	GFAAS
Semillon (butoi)	20,8	19,2
Riesling (butoi)	17,2	14,6
Sauvignon (butoi)	5,1	7,1
Cabernet (butoi)	9,3	10,2
Moselle (butoi)	15,9	14,3

Autorii trag concluzia că rezultatele sunt comparabile dar preferă Stripping Potentiometry deoarece costurile de funcționare sunt mai scăzute decât în cazul GFAAS. Apoi există posibilitatea determinării simultane a celor trei metale

(Pb, Cd și Zn) prin Stripping Potentiometry cu condiția de-a folosi varianta multi-scan.

Oricum este mult mai sigură determinarea separată a metalelor. De asemenea autorii apreciază că timpul de determinare prin Stripping Potentiometry

este mai scurt decât prin cealaltă metodă. De exemplu pentru determinarea Pb prin Stripping Potentiometry timpul total pentru probă și trei aditii standard este de aproximativ 4 minute, iar pentru Zn de trei

minute tot pentru o probă și trei aditii standard.

Procedura pentru Cd este mai lungă ajungând în jur de 20 de minute (pentru probă și pentru 3 aditii standard).

Tab. 5. Câteva metode analitice uzuale utilizate pentru determinarea metalelor grebe

Nr. crt.	Metoda	Observații
1	Spectrometrie de absorbție atomică	Proba este aspirată în flacăra
		Dimensiunile probei între 25mg și 1 g
		Metalele grele sunt determinate individual
		Datele pot fi obținute cu precizie numai pentru determinări individuale
2	Plasmă cuplată inductiv	Probele sunt aspirate la temp. înaltă (10.000 °K) în plasma de Ar
		Posibilitate de determinare a mai multor elemente de la 23-32 elemente
		Sensibilitatea la matricea probei
3	Proton –Induced X-ray Emission	Nedistructivă, sensibilă la câteva elemente inclusiv S
		Iradiație luminoasă a probei
		Picul probei se va egala cu diametrul fluxului luminos
		Proba va fi monostrat (monolayer) pentru date precise.
4	Neutron Activation Analysis	Nedistructivă
		Preparare a probei minimă
		Nu există limită de dimensiune a probei
		Capabilitate multielement
		Activitatea indusă (provocată) este numărata pentru cuantificare
		Poate produce date precise
Costisitor și consum de timp		
5	Fluorescență cu raze X (X-ray Fluorescence)	Proba iradiată cu un fascicul de lumină
		Proba nu necesită pregătire (preparare)
		Metodă rapidă pentru mai multe elemente
		Poate accepta numai probe de dimensiuni mici
		Pentru precizie și acuratețe proba va fi monostrat (monolayer)
		Sensibilă pentru multe elemente
Relativ necostisitoare		
6	Spectroscopie cu sursă scânteie (în arc și scânteie)	Multielemente
		Pot fi mânuite numai probe de dimensiuni mici (cantități mici de probă)
		Rapida și ieftină
		Acuratețea datelor nu este foarte înaltă

Concluzii

Metodele spectrometrice constituie una din cele mai răspândite metode de analiză atât în domeniul analizei moleculare cât și în domeniul analizei elementare.

Tehnicile spectrometrice în literatura de specialitate sunt foarte des întâlnite având aplicabilitate în extrem de multe domenii, pentru determinări calitative sau cantitative, cu aplicații tipice pentru determinarea compușilor organici, autorizarea medicamentelor, analizelor clinice de laborator,

pentru studiul proceselor chimice și biochimice și pentru determinarea în urme a metalelor din diverse medii

Referințele teoretice acoperă un domeniu extraordinar de larg, iar justetea și precizia determinărilor fac mai mult decât necesară utilizarea acestor metode atunci când se urmăresc determinări precise.

Este importantă alegerea metodei corespunzătoare domeniului de detecție și a elementelor care vor fi analizate pentru ca rezultatele analitice să fie cele scontate.

Bibliografie

1. Niac, G., Nașcu, H., *Chimie Ecologică*, Editura Dacia, București, 1998.
2. Grecu, I., Neamțu, M., *Implicații biologice și medicale ale chimiei anorganice*, Iași, 1982.
3. Cordos, E., Frentiu, T. et. al, *Analiza prin Spectrometrie Atomica*, Institutul Național de Optoelectronică, București, 1998.
4. C. Cordeleanu, *Analele Științifice ale Universității de Stat din Moldova, Seria Științe Chimico-Biologice*, Chișinău, 2002.
5. Teissèdre, P.L., Cabanis, M.T. *Analysis*, Elsevier, Paris, 21, 1993.
6. Reagen, J.G., Warren, J., *Analyst*, 1976.
7. C.N. Chen, G.R. Scollary and V. Vincente-Beckett, *Am. J. Enol. Vitic.*, 1994.
8. G.R. Scollary, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall și colab, *Electroanalysis*, 1993.
9. D. Jagner, L. Renman, y. Wang, *Electroanalysis*, 1993.
10. D. Jagner, *Analyst*, 1982.
11. K. Lidstroem, A. Tjaernhage, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001; *Analytical Abstracts*, 2002.
12. K. Niemax, Fresenius' *J. Anal. Chem.*, 2001; *Analytical Abstracts*, 2002.
13. H. Mark, și colab, *Spectroscopy* (Eugene, Oreg.), 2001; *Analytical Abstracts*, 2002.
14. Z.J. Wang, F. Jin, Guangpuxue Yu Guangpu Benxi, *Analytical Abstracts*, 2002.
15. C. Moor, T. Lymberopoulou și colab, *Microchim Acta.*, 2001; *Analytical Abstracts*, 2002.
16. V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho, *Analytica Chimica Acta*, 2002.