

Instrumentacija u analitici održivoga razvoja **Atomski apsorpcijski spektrometar**

Instrumentation in Sustainable Development analytics *Atomic Absorption Spectrometry*

¹Lana Pintarić, ²Andrea Varga, ³Dorotea Žvorc, ⁴Marija Purić Hranjec

^{1, 4}Osnovna škola Ivanovec, Ulica bana Jelačića 26, 40000, Ivanovec

²Osnovna škola Donja Dubrava, Krbulja 21, 40328, Donja Dubrava

³Medicinska škola Varaždin, Ulica Vinka Međerala 11, 42000 Varaždin

Sažetak: *Atomska apsorpcijska spektrometrija instrumentalna je tehnika za kvantitativnu analizu metala u tragovima. Temelji se na apsorpciji svjetlosti specifične valne duljine atoma osnovnoga stanja, te prelazak u pobuđeno stanje u plamenu ili elektrotermalnoj grafitnoj peći. Mjerenjem količine apsorbirane svjetlosti moguće je kvantitativno odrediti količinu analita. Uobičajeno je dobivanje rezultata u razinama ppm (mg/L), ali i većoj osjetljivosti razina ppb (μg/L) kada se koristi raspršivanje grafitne peći. Atomska apsorpcijska spektrometrija pronalazi široku primjenu u analizi metala u tragovima u tlima, jezerima, rijekama, oceanima i vodi za piće, farmaceutskim proizvodima, hrani i napitcima, geološkim i mineraloškim uzorcima, naftnim derivatima, biološkim tekućinama i uzorcima te kod forenzičkih analiza. Atomska apsorpcijska spektrometrija tehnika je koja pruža visok stupanj točnosti i preciznosti rezultata.*

Ključne riječi: *atomska apsorpcijska spektrometrija, plamena tehnika, grafitna tehnika, teški metali*

Abstract: *Atomic absorption spectrometry is an instrumental technique for the quantitative analysis of trace metals. It is based on the absorption of light of specific wavelengths of the*

ground state atoms to an excited state by taking on energy from its surroundings in a flame or electrothermal graphite furnace. By measuring the amount of light absorbed, it is possible to quantify the amount of analyte. It is common to obtain results at ppm levels (mg/L), but also to be more sensitive to ppb levels ($\mu\text{g/L}$) when using graphite furnace spraying. Atomic absorption spectrometry finds wide application in the analysis of trace metals in soils, lakes, rivers, oceans and drinking water, pharmaceuticals, food and beverages, geological and mineral samples, petroleum products, biological and samples in forensic analyzes. Atomic absorption spectrometry techniques provide a high degree of accuracy and precision of results

Keywords: *atomic absorption spectrometry, flame AAS, graphite furnace AAS, heavy metals*

1. Uvod

Zagađenje teškim metalima jedan je od najozbiljnijih ekoloških problema u svijetu, osobito zbog suvremenoga načina života, te razvoja industrije i poljoprivrede. Teški metali iz industrijskoga biootpada kontaminiraju vodu, tlo, hranu i zrak, te su jedan od glavnih problema za zdravlje, a opasnost se krije u bioakumulaciji putem hranidbenoga lanca što može imati opasne posljedice na zdravlje ljudi i životinja. Metali se nalaze u svim živim organizmima i neophodni su za život (esencijalni) u malim količinama, ali su toksični u većim dozama i mogu izazvati kronične metaboličke poremećaje u organizmu. Neesencijalni elementi, kao što su olovo, kadmij, krom, nikal i arsen smatraju se otrovnima, čak i u tragovima, a njihova prisutnost može dovesti do biokemijskih i neuroloških promjena, te pojavu čitavog niza negativnih posljedica kao što su ireverzibilni mutageni, teratogeni i kancerogeni učinci. Kemijske tehnike korištene za analizu metala u tragovima razvile su se od jednostavnih gravimetrijskih metoda do vrlo sofisticiranih instrumentalnih tehnika kao što je atomska apsorpcijska spektrometrija, čija prednost leži u umjerenim ulaganjima i pristupačnim operativnim troškovima. Ove značajke u kombinaciji s visokim stupnjem točnosti i preciznosti rezultata pridonijele su široko rasprostranjenosti prisutnosti ovih uređaja za analizu metala u suvremenim medicinskim, forenzičkim, te laboratorijima za analizu okolišnih uzoraka. Atomski apsorpcijski spektrometar (AAS) je analitički instrument koji može analizirati veliki broj analita u tragovima, posebice metala, te je izrazito selektivan. Odlikuje se analizom visoke osjetljivosti, fleksibilnom konfiguracijom sustava i brojnih sigurnosnih značajki koje osiguravaju učinkovit rad. Instrument ima široku primjenu zahvaljujući preciznom i točnom mjerenju, kratkom vremenu

analize i ekonomskoj učinkovitosti. S obzirom da se ispituju uzorci u kojima su prisutne vrlo niske koncentracije metala uređaj ima niske granice detekcije. Cilj ovoga rada prikazati je osnovne karakteristike i različite tehnike funkcioniranja atomskoga apsorpcijskoga spektrometra, te široki spektar primjena za određivanje metala u tragovima.

2. Princip atomske spektroskopije

Atomska spektrometrija se temelji na apsorpciji i emisiji. Spektroskopska analiza je ograničena samo na ultraljubičasto i vidljivo zračenje jer su te frekvencije energetski prikladne za pobuđivanje elektronskih prijelaza.

Atomi metala koji se nalaze u uzorku toplinskom se energijom prevode u neutralne plinovite atome. Elektron u atomu se nalazi u osnovnom stanju te može apsorbirati ili emitirati energiju, čime on prelazi u pobuđeno stanje. U atomskoj emisiji toplinska energija prevodi uzorak u atomski oblak te ekscitira atome u pobuđeno stanje, a njihovim vraćanjem u osnovno stanje, emitira se svjetlost koju instrument detektira. Intenzitet emitirane svjetlosti odgovara koncentraciji ispitivanog elementa. Za razliku od toga, u atomskoj apsorpciji, za prelazak atoma u pobuđeno stanje potreban je dodatan izvor zračenja. Stoga atomi bivaju izloženi svjetlu određene valne duljine, te apsorbiraju zračenje i prelaze u pobuđeno stanje. Valna duljina apsorbiranog zračenja karakteristična je za ispitivani element, a količina apsorbiranoga zračenja proporcionalna je koncentraciji elementa, što čini osnovu za kvantitativnu analizu atomskim apsorpcijskim spektrometrom (Beatty i Kerber, 1993.).

Atomskom spektrometrijom mogu se neposredno određivati svi elementi čije se rezonantne linije nalaze u rasponu od 190 do 850 nm (UV i VIS) i koji se mogu prevesti u osnovno atomsko stanje, čemu uglavnom odgovaraju metali prikazani na slici 1.

1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Ce	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr

Slika 1. Elementi koji se mogu određivati atomskom spektrometrijom (označeni plavo)

Izvor: Tihana Jukić, Atomska apsorpcijska spektrometrija, instrumentacija i razvoj metode, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2019

3. Atomski apsorpcijski spektrometar (AAS)

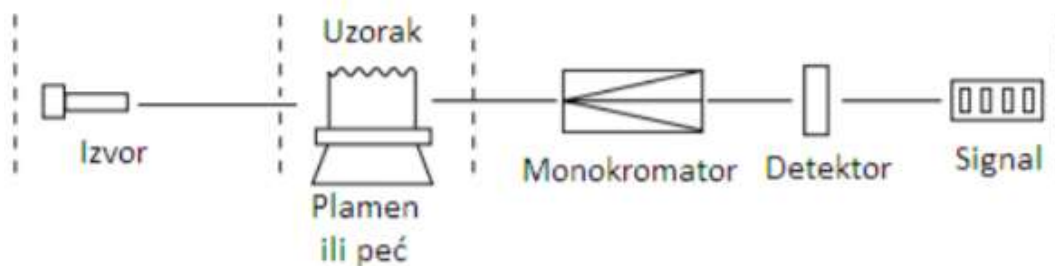
Atomska apsorpcijska spektrometrija prvoga je puta opisana 1955. godine od strane A. Walsha, C. T. J. Alkemadea i J.M.W. Milatza (Harnly, 1998.).

Za razliku od molekulskih apsorpcijskih spektrometara kod atomske apsorpcijske spektroskopije analit se mora prevesti u slobodne atome, dok je ostatak tehnologije sličan.

3.1. Princip rada atomskoga apsorpcijskoga spektrometra

Svaki apsorpcijski spektrometar sastoji se od sljedećih osnovnih dijelova, koji su ujedno prikazani na slici 2.:

1. izvor svjetlosti - emitira spektar ispitivanoga elementa
2. uzorak koji je smješten u prostoru za atomizaciju
(glava plamenika ili grafitna cijev)
3. monokromator - raspršuje svjetlost
4. detektor - mjeri intenzitet svjetlosti i pojačava signal
5. računalo - prikazuje očitavanje rezultata – signala



Slika 2. Shematski prikaz atomskog apsorpcijskoga spektrometra

Izvor: Iva Milas, Primjena atomske apsorpcijske spektrometrije u analitici lijekova Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, 2016

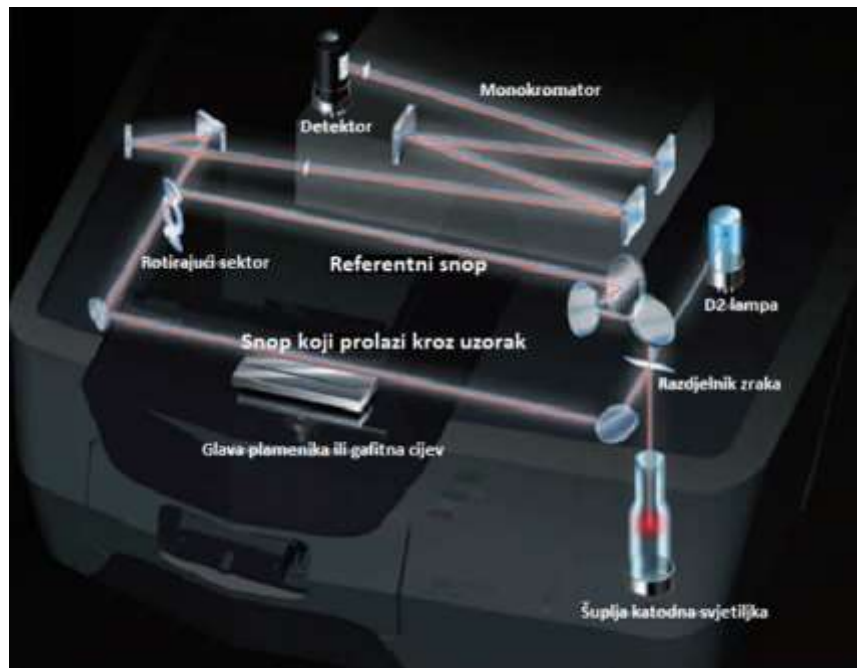
Najčešće korišteni izvor zračenja za atomsku apsorpcijsku spektrometriju je žarulja sa šupljom katodom koja se sastoji se od volframove anode i cilindrične katode, te inertnoga plina (npr. argon). Katoda je izrađena od metala koji se određuje ili je obložena njime. Promjena potencijala od približno 300 V na elektrodama uzrok je ionizacije argona i nastajanja struje od 5 do 10 mA, jer kationi argona putuju prema katodi, a elektroni prema anodi. Pri dovoljno velikom potencijalu kationi argona udaraju na katodu energijom dovoljno velikom za izbijanje nekolicine atoma metala, čime nastaje atomski oblak. Dio izbijenih atoma nalazi se u pobuđenom stanju te emitiraju tipične valne duljine pri povratku u osnovno stanje. Izbijeni atomi mogu prijeći natrag na površinu katode ili pak na stjenku žarulje i tamo se istaložiti (Bačurin, 2020.).

Izvor zračenja potrebno je prilagoditi kako bi se selektivno pojačavala svjetlost koju emitira lampa, a utišala emisija iz ćelije s uzorkom. Prilagodbu izvora zračenja moguće je postići rotirajućim sektorom koji je smješten između izvora i uzorka. Prolaskom uzorka kroz plamenik ili grafitnu cijev nastaje atomska para kroz koju prolazi snop svjetlosti iz izvora (Lewinson, 2001.; Beaty i Kerber, 1993.).

Kod atomskog apsorpcijskoga spektrometra, sa slike 3., svjetlost iz lampe je podijeljena na snop uzorka koji je usmjeren kroz ćeliju s uzorkom i na referentni snop koji zaobilazi ćeliju s uzorkom te je apsorbancija određena iz omjera. Na ovaj način fluktuacije u intenzitetu svjetlosti iz izvora ne utječe na fluktuacije u očitavanju instrumenta čime se povećava stabilnost odaziva.

Monokromator raspršuje različite valne duljine svjetlosti koje emitira izvor te izolira specifičnu valnu duljinu koja se želi mjeriti. Izbor specifičnoga izvora svjetlosti i određene

valne duljine toga izvora omogućuje određivanje izabranoga elementa bez obzira na prisutnosti drugih elemenata (Skoog i sur, 2013.).



Slika 3. AAS s dva izvora svjetlosti

Izvor: <https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/Products/literature/AAS/AA-7000-Brochure-C122-E058M.pdf> (pristupljeno 7. travnja 2021.)

Valna duljina svjetlosti koju je izolirao monokromator, usmjerena je na detektor. Obično je to fotomultiplicirajuća cijev, koja stvara električnu struju ovisnu o intenzitetu svjetlosti. Električna struja se zatim pojačava i obrađuje elektronikom instrumenta, koja mjeri količinu slabljenja svjetlosti u ćeliji s uzorkom i pretvara ta očitavanja u koncentraciju uzorka.

3.2. Tehnike određivanja metala

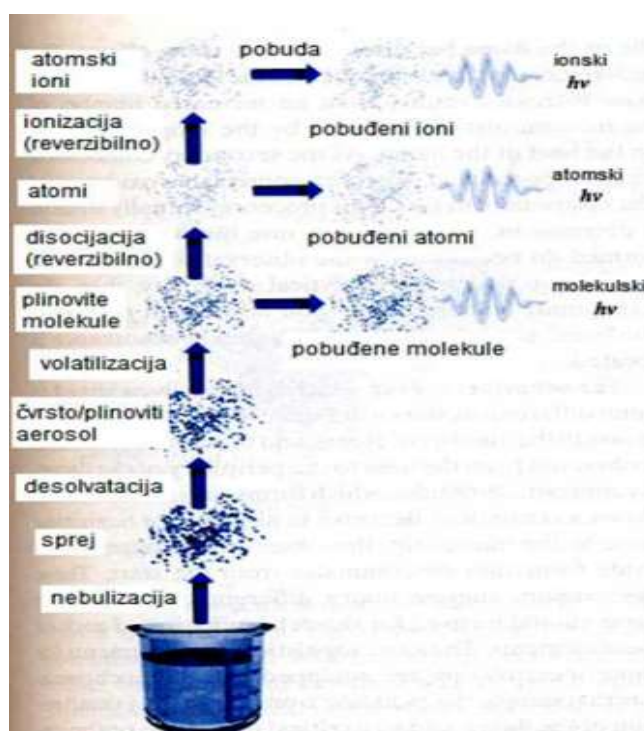
Važan proces atomske apsorpcijske spektrometrije je atomizacija uzorka koja je odgovorna za pretvorbu analita u slobodne atome.

Ovisno o tehnici na kojoj se bazira atomizacija, atomski apsorpcijski spektrometar se dijeli na plamenu (engl. *Flame Atomic Absorption Spectroscopy, FAAS*), grafitnu (engl. *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy, GFAAS*), hidridnu AAS te ICP-AES (engl. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) i ICP-MS (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). U nastavku su opisane plamena i grafitna tehnika.

3.2.1. Plamena tehnika

Brza, precizna i jeftina je metoda analize metala za koju je potrebno nekoliko sekundi. Ovom tehnikom određuje se jedan po jedan element s pragom detekcije za većinu metala u području ppm (engl. - *partspermillion*) tj. mg/L. Potrošnja plinova prilikom izvođenja analize je niska, a sama metoda je relativno jednostavna. Svjetlo iz lampe prolazi kroz plamen. Tekućina se prenosi u plamen gdje se atomizira. Tako nastali atomi apsorbiraju svjetlost iz izvora. Kako bi došlo do atomske apsorpcije, potrebno je iz tekućega uzorka

dobiti atome koji imaju sposobnost apsorpiranja svjetlosti.



Slika 4. Atomizacija uzorka plamenom tehnikom

Izvor: https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/8_AK2_atom_spektr.pdf
(pristupljeno 7. travnja 2021.)

Atomizator služi da prevede uzorak u atomsku paru plamenom. Idealni atomizator u potpunosti pretvara uzorak u atomsku paru. Efikasnost stvaranja atomske pare određuje osjetljivost analize (Kozlović, 2018.). Proces atomizacije prikazan je na Slici 4.

Uzorak se prvo raspršuje (nebulizacija) u obliku fine vodene pare zbog protoka plinovitoga oksidansa i goriva. Zatim se odvijaju razni procesi u plamenu, a prvi je desolvacija ili proces isparavanja kojim se uklanja otapalo koje isparava uz nastajanje finog čvrstoga molekulskoga

aerosola. Daljnjom primjenom topline dolazi do rastapanja, a potom i do isparavanja (volatilizacije) uzorka uz tvorbu plinovitih molekula. Zatim slijedi disocijacija molekula u individualne atome tj. atomski plin, neki atomi mogu ionizirati. Dio molekula, atoma i iona se u plamenu pobuđuje i daje molekulске, atomske i ionske spektre različitih valnih duljina. Valna duljina apsorbiranoga zračenja karakteristična je za ispitivani element, a količina apsorbiranoga zračenja proporcionalna je koncentraciji elementa, što čini osnovu za kvantitativnu analizu. Temperatura plamena važan je parametar u plamenoj tehnici, te su najčešće korištene smjese plinova kod atomskoga apsorpcijskoga spektrometra zrak/acetilen i N_2O /acetilen pri čemu acetilen predstavlja gorivo dok su zrak i N_2O oksidansi (Lewinson, 2001.; Beaty i Kerber, 1993.).

U plamenoj tehnici postoji mnogo koraka koji limitiraju osjetljivost tehnike. Apsorbancija ovisi o broju atoma na optičkom putu spektrometra u danom trenutku. Proces raspršenja uzorka, koji uvlači uzorak u komoru s plamenom brzinom nižom od 3-8 mL/min ograničava brzinu uvođenja uzorka, a time i količinu uzorka koju je moguće prenijeti do plamena. Nadalje, nepoželjna karakteristika plamenika je rasipanje uzorka. Tek mali dio raspršenoga uzorka dolazi do plamena, dok je ostatak usmjeren prema odvodu. Dio uzorka koji uđe u plamen kratkotrajno ostaje na putu svjetlosti prije nego bude odnesen. Osjetljivost atomske apsorpcije moguće je uvećati poboljšanjem efikasnosti uzorkovanja ili duljim zadržavanjem atoma analita na putu svjetlosti čime se postiže veća apsorpcija za istu koncentraciju analita (Lewen, 2011.).

3.2.2. Grafitna tehnika

Princip kvantifikacije kod grafitne i plamene atomske apsorpcijske spektrometrije je isti. Kod grafitne za analizu se umjesto plamena koristi elektrotermalna grafitna peč što je prikazano na slici 5., a razlika između ove dvije tehnike su način na koji se uzorak uvodi u instrument.

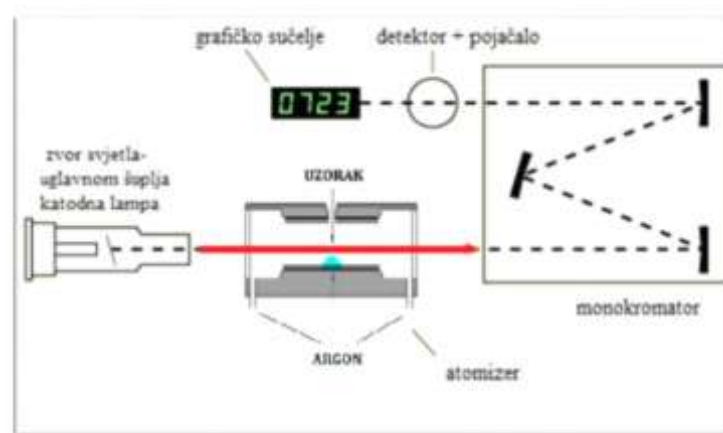
Tipični elektrotoplinski raspršivač, poznat i kao grafitna peč, sastoji se od cilindrične grafitne cijevi duljine približno 1 do 3 cm i promjera 3 do 8 mm. Propuštanjem struje grafitni nosač se zagrijava kako bi došlo do pretvorbe analita u slobodne atome. Kontinuirana struja inertnog plina, štiti grafitnu cijev od oksidacije i uklanja plinovite proizvode nastale tijekom raspršivanja (Harvey, 2000.).

Prva faza odnosi se na sušenje, odnosno isparavanje uzorka pri temperaturi do 120 °C uz stalni protok plina nosioca, obično argona. Potom slijedi spaljivanje ili pepeljenje (piroliza) uzorka pri temperaturama od 200 °C do 700 °C, kako bi se uklonilo što je više moguće

organskih onečišćenja. Treći korak je proces atomizacije gdje se uzorak prevodi u atomski oblak koji se nalazi na putu zrake i apsorbira zračenje. Atomizacija se odvija u cilindričnoj grafitnoj cijevi (grafitnoj kivetu). Ona je otvorena na dva kraja, te sadrži središnju šupljinu u koju se mikropipetom unosi uzorak (Golubić, 2017.).

Grafitna kiveta se postavlja na cilindrične grafitne kontakte koji su smješteni u metalnom kućištu koje je hlađeno vodom. Hlađenje vodom omogućava grafitnoj kiveti brz povratak na sobnu temperaturu između mjerenja.

Pri koraku atomizacije, peć se u nekoliko milisekundi zagrijava na visoku temperaturu do usijanja (obično od 2500 do 2700 °C) što traje 3 do 5 sekundi, bez protoka plina nosioca. Ispod otvora za unošenje uzorka nalazi se L'vovljev podložak koji omogućuje da nanese uzorak, pri naglom povišenju temperature, nije odmah atomiziran. Kako bi brzina stvaranja slobodnih atoma mogla biti jednaka ili viša od brzine nestanka iz optičkog puta tijekom atomizacije zaustavlja se protok plina nosioca, te se na taj način ostvaruje zadržavanje analita u području mjerenja, čime se postiže visoka osjetljivost grafitne tehnike atomizacije uzorka (Bačurin, 2020.; Irgolic, 1992.).



Slika 5. Princip rada kod grafitne tehnike

*Izvor: Iva Milas, Primjena atomske apsorpcijske spektrometrije u analitici lijekova
Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, 2016*

Atomizirani analit stvara apsorpcijski signal koji se mjeri neposredno iznad ugrijava površine, te se kao i kod plamene tehnike iz apsorpcijskoga signala odredi koncentracija analita.

Kod ove tehnike prag detekcije za većinu elemenata je u ppb (engl. - *partsperbillion*). Uzorak se atomizira u veoma kratkom vremenu i nastali atomi se koncentriraju u zagrijanoj ćeliji čime dolazi do povećanja osjetljivosti. Iako ova tehnika koristi mikrolitarske volumene uzorka, atomi dugo ostaju na svjetlosnom putu što osigurava nizak limit detekcije. Jedna od prednosti grafitne tehnike je automatizacija veća nego kod ostalih tehnika. Iako su programi zagrijavanja veoma sofisticirani, jednom kad je uzorak unesen i pokrenut program peći cijeli proces je automatiziran. Zasiurno je moguće reći kako je najveća prednost grafitne tehnike njena široka primjenjivost (Beaty i Kerber, 1993.).

Također njome se može odrediti većinu elemenata koji su mjerljivi pomoću atomske apsorpcije u širokom spektru matriksa, gdje se bez prethodne pripreme mogu analizirati vrlo male apsolutne količine uzorka.

S druge strane nedostaci grafitne tehnike su to što je u odnosu na plamenu tehniku sporija, skuplja i kompliciranija za upotrebu, jer velika energija koja se stvara pri atomizaciji čestica uzorka može pobuditi atomizirane čestice na višu razinu energije čime se smanjuje preciznost (Garcia i Báez, 2012.).

3.2.2.1. Modifikacija matriksa

Prilikom analize grafitnom tehnikom potrebno je koristiti matriks modifikatore a odabir modifikatora ovisi o elementu koji analiziramo, uvjetima i instrumentu. Matriks modifikatori povećavaju osjetljivost i sprječavaju pozadinske smetnje (interferencije) pri određivanju metala u tragovima metodom atomske apsorpcijske spektrometrije.

Primjenom ove tehnike, kemijski oblik, a time i fizička svojstva elementa se mijenjaju dodavanjem odgovarajućega reagensa u uzorak i standard. Prednosti matriks modifikacije su te što omogućuje pepeljenje na višim (ili atomizaciju na nižim) temperaturama peći, što rezultira uklanjanjem matrice brz gubitka analita (ili atomiziranje analita, ali ne i matrice (Beaty i Kerber, 1993.).

U literaturi se kao modifikatori za smanjenje interferencije i utjecaj matriksa navodi nekoliko spojeva, a najčešće su to otopine magnezija, paladija i amonijaka ($Mg(NO_3)_2$, $Pd(NO_3)_2$ i $NH_4H_2PO_4$). Većina proizvođača proizvodi autosamplere grafitne pećnice koji imaju

moгуćnost primjene jednog ili više matriks modifikatora u serijama ili istovremeno (Skoog i sur, 2013.).

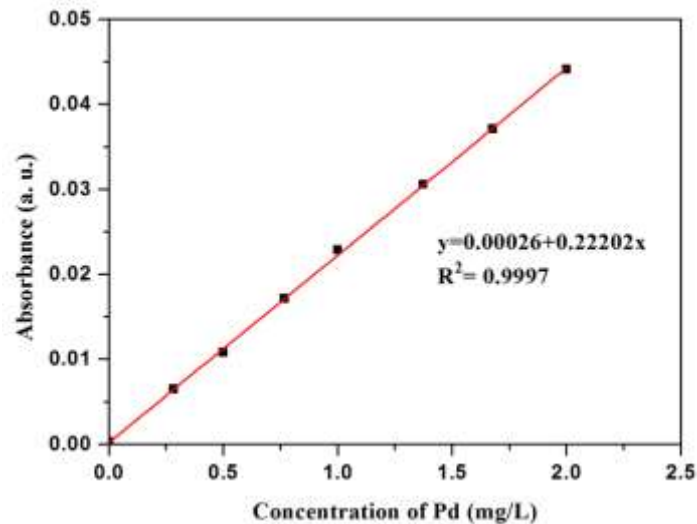
3.3. Priprema uzoraka za analizu

Atomska apsorpcijska spektrometrija često se primjenjuje za određivanje tragova metala u biološkim uzorcima. Granica detekcije/određivanja obično je u biološkom uzorku viša od one u čistim otopinama. (Dawson, 1978.).

Neke uzorke, poput bioloških tekućina, dovoljno je tek razrijediti prikladnom otopinom, zagrijati za prekoncentraciju ili izvršiti djelomično ili potpuno otapanje uzorka. No za pripremu većine uzoraka potreban je dodatak reagensa i primjena dovoljne količine energije kako bi se pokidale veze i kristalna struktura čvrstih tvari. Ukoliko je potrebno, moguće je koristiti i dopunske reagense za dobivanje analita iz otopine. Dva osnovna postupka korištena za pripremu uzorka su suho i mokro otapanje. Tehnike suhoga otapanja su fuzija i suho spaljivanje. U procesu fuzije uzorak se miješa i stapa sa sredstvom za taljenje da bi se stvorili produkti koje je moguće otopiti u vodi ili razrijeđenoj kiselini. Proces se odvija pri visokoj temperaturi (300-1000 °C) koja se postiže plamenom ili mikrovalnom peći. Suho spaljivanje koje se koristi za eliminaciju ili minimalizaciju organskih minerala prije određivanja mineralnih elemenata vrši se spaljivanjem organskih spojeva na zraku ili pari kisika. Kod mokroga otapanja, za razgradnju organskih uzoraka prije određivanja sadržaja metala ili za ekstrakciju metala iz anorganskih matriksa što omogućuje njihovo određivanje, koriste se oksidansi. U procesu mokroga otapanja koriste se koncentrirane kiseline i zagrijavanje (različiti izvori energije: termalna, ultrazvučna i energija zračenja) (Milas, 2016.).

3.4. Kvantitativna analiza uzorka

Atomski apsorpcijski spektrometar služi za kvantitativnu analizu metala u nekom uzorku. Kalibracijska krivulja i jednadžba pravca omogućuju nalaženje nepoznate koncentracije analita, a dobiva se mjerenjem niza uzoraka poznate koncentracije što je prikazano na primjeru paladija na slici 6.

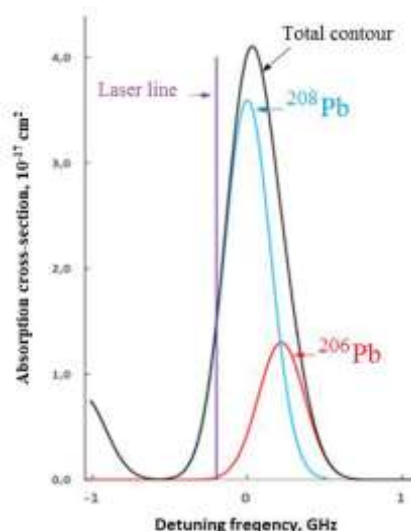


Slika 6. Kalibracijska krivulja paladija

Izvor: https://www.researchgate.net/figure/Figure-S1-The-AAS-calibration-curve-for-Pd-using-aqueous-standard-solution_fig1_233409322 (pristupljeno 7. travnja 2021.)

3.5. Očitavanje rezultata – signala

Kod atomske apsorpcijske spektrometrije signal je omjer intenziteta upadnoga zračenja i propuštenoga zračenja, drugim riječima signal je apsorbanca. Prilikom rada s atomskim apsorpcijskim spektrometrom signal se očitava na računaru pomoću posebnoga programa koji je povezan s uređajem. Signal se prikazuje pomoću pika koji bi prilikom mjerenja trebao biti pravilan. U slučaju kada pik apsorbanca naglo mijenja oblik ili je nepravilan to znači da pored pozadinskih interferencija ima i interferencija u uzorku, koje mogu biti uzrokovane prisutnošću onečišćenja ili nekom greškom u radu. Signal interferirajućih vrsta se također očitava te se korigira signal analita. Temeljem analitičkih signala standardnih otopina u programu se izrađuje krivulja umjeravanja (Jukić, 2019.). Iz Slike 7. vidljiv je izgled spektra atomskoga apsorpcijskoga spektrometra atoma olova.



Slika 7. Apsorpcijski spektar atoma olova

Izvor: https://www.researchgate.net/figure/Lead-atom-absorption-spectrum-at-the-transition-6p-2-3-P-0-6p-2-3-P-1-12793_fig3_308737974 (pristupljeno 7. travnja 2021.)

3.6. Osjetljivost analize

Osjetljivost se kod atomskoga apsorpcijskoga spektrometra najčešće izražava kao nagib kalibracijskoga pravca, što označava brzinu promjene analitičkoga signala s promjenom koncentracije analita. Analitički postupak je osjetljiv onda kada male promjene u koncentraciji analita rezultiraju velikim promjenama mjenjenoga analitičkoga signala, npr., postotak apsorpcije, transmisije ili apsorpcije. Kod AAS-a osjetljivost se često izražava kao ona koncentracija ili masa analita koja uzrokuje 1 % apsorpcije odnosno apsorpciju od 0,0044 (karakteristična koncentracija, masa) (Beatty i Kerber, 1993.).

3.7. Smetnje kod analize

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

kemijskih tvari (soli, organskih spojeva) što uzrokuju promjenu u transportu tvari i brzini isparavanja (Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy, 1996.).

4. Područje primjene

Atomski apsorpcijski spektrometar koristi se za analize niza metalnih iona u najrazličitijim uzorcima i u različitim područjima, kao što je:

Rudarstvo i geologija - elementarni sastav minerala i stijena daje dragocjene informacije o komercijalnoj izvedivosti obavljanja rudarskih aktivnosti na istraženim područjima. Nakon rudarenja, rude i minerale treba ispitati na sastav radi efikasnosti rafiniranja. Slično tome, analiza tragova metala ima veliku vrijednost u pronalaženju nalazišta nafte i vode. Drago kamenje također se ocjenjuje na temelju prisutnosti određenih metala u tragovima. Elementarni sastav arheoloških artefakata koristan je za traženje njihovog izvora.

Monitoring okoliša - monitoring okoliša za tragove onečišćenja industrijskih otpadnih voda, oceana, rijeka i jezera metalima, važan je za uspostavljanje sigurnosti vode za piće i komercijalnu upotrebu. Važno je utvrditi jesu li takvi uzorci unutar sigurnosnih ograničenja koja su postavila regulatorna tijela. Nadzor okoliša također igra značajnu ulogu u procjeni i izvedivosti mjesta za postavljanje komercijalnih projekata.

Razvoj materijala - na uobičajena svojstva materijala poput tvrdoće, krhkosti, veličine zrna, kristalnosti i amorfne prirode značajno utječu sastav i metali u tragovima. Analiza tragova metala može pružiti korisne informacije o svojstvima takvih materijala.

Farmaceutski proizvodi - analiza tragova metala igra važnu ulogu u razvoju formulacija, učinkovitosti katalizatora i ograničenjima doziranja. Većina elemenata ima korisnu ulogu do određenih propisanih granica, ali izvan takvih ograničenja učinci su štetni.

Hrana i piće – u prerađenoj hrani dolazi do preuzimanja metala zbog kontakta s opremom za preradu i katalitičkih pretvorbi. Svijest potrošača o sigurnosti hrane povećava se iz dana u dan, tako da proizvođači moraju osigurati da metali u tragovima ne prelaze dopuštene granice, a to zahtijeva rigoroznu kontrolu kvalitete putem atomske apsorpcijske spektroskopije i drugih sofisticiranih instrumenata.

Ulje i nafta - i jestiva i mineralna ulja prije upotrebe trebaju pročišćavanje. Takav postupak rafiniranja može uključivati destilaciju kao i katalitičko rafiniranje. Unos metala tijekom takvih

postupaka može dovesti do pogoršanja performansi ili opasnosti za potrošače. Analiza tragova metala motornog ulja daje korisne dijagnostičke informacije o istrošenosti dijelova motora.

Poljoprivreda – kvalitativni i kvantitativni sastav elemenata u tragovima u tlu, uz kiselost i bazičnost neophodno je za utvrđivanje njegove produktivnosti i hranjivih vrijednosti.

Forenzika - analiza tragova metala daje dragocjene informacije o uzorcima poput želučanog sadržaja zbog trovanja hranom, čipsa od boja, vlakana i pramenova kose prikupljenih s mjesta zločina (Uses of Atomic Absorption Spectrometry, 2021.).

5. Zaključak

Atomska apsorpcijska spektrometrija pruža isplativa i održiva rješenja za određivanje niskih koncentracija metala u uzorku s vrlo visokom točnošću u cijelom nizu prirodnih i umjetnih materijala kao što su geološki uzorci, uzorci tla, otpadnih voda, biološki uzorci, poljoprivredni i farmaceutski proizvodi, uzorci hrane i voda za piće. Ovom metodom se može analizirati oko 70 metala u različitim tipovima uzoraka. Tehnici daje prednost brzina, osjetljivost i preciznost u odnosu na klasične gravimetrijske metode. Uvođenje dodataka poput grafitne peći, analize ubrizgavanja protoka i poboljšanja u suzbijanju smetnji matrice dodatno su pospješili osjetljivost i selektivnost analita u složenim matricama. Nedostatci atomske apsorpcijske spektrometrije su nemogućnost istovremene analize većega broja metala zbog specifične temperature atomizacije svakog elementa i potreba za šupljom katodom karakteristične valne duljine za ispitivani metal. Stoga je tek nakon završene analize jednog metala potrebno ponovno postaviti zasebne uvjete za analizu drugog metala. Atomska apsorpcijska spektrometrija je univerzalno priznata metoda analize širom svijeta i važan je alat u znanstvenim istraživanjima. Od početka komercijalne primjene do danas, kontinuirani razvoj i uvođenje novih tehnologija, uključujući automatizaciju i informatizaciju, omogućuje da atomska apsorpcijska spektrometrija postane visoko pouzdana i referentna analitička tehnika.

LITERATURA

1. Bačurin, Ana (2020). Određivanje koncentracije teških metala u dodacima prehrani atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Medicinski fakultet.

2. Beatty, Richard D.; Kerber, Jack D. (1993). Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. Norwalk USA, The Perkin - Elmer Corporation.
3. Dawson, John B. (1978). Analytical Atomic Spectroscopy, Scientific Foundations of Clinical Biochemistry, Vol. 1, London, William Heinemann Medical Books, 95-120
4. García R.; Báez A. (2012). Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Mexico City Mexico
5. Golubić, Ivana (2017). Atomska apsorpcijska spektroskopija u analizi uzorka vode, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet
6. Harnly, James M. (1998). The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*
7. Harvey, David (2000). Modern Analytical Chemistry, McGraw-Hill Higher Education
8. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy.
http://www1.lasalle.edu/~prushan/Instrumental%20Analysis_files/AAPerkin%20Elmer%20guide%20to%20all!.pdf, (5.3.2021.)
9. Irgolic, Kurt J. (1992). Hazardous Metals in the Environment, Vol. 12, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry
10. Jukić, Tihana (2019). Atomska apsorpcijska spektrometrija, instrumentacija i razvoj metode, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet.
11. Kozlović, Marko (2018). Usporedba rezultatasadržaja cinka u urinu s dvije analitičke metode, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet.
12. Lewen, Nancy (2011). The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the determination of trace elements in pharmaceuticals, vol 55, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*
13. Lewinson, Ralph (2001). More Modern Chemical Techniques, Roy Soc Chem, str. 1-25.
14. Milas, Iva (2016). Primjena atomske apsorpcijske spektrometrije u analitici lijekova, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet.
15. pmf.unizg.hr. https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/8_AK2_atom_spektr.pdf (7. travnja 2021.)

16. Researchgate. https://www.researchgate.net/figure/Figure-S1-The-AAS-calibration-curve-for-Pd-using-aqueous-standard-solution_fig1_233409322

17. Shimadzu Brochure.

<https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/Products/literature/AAS/AA-7000-Brochure-C122-E058M.pdf> (7.travnja 2021.)

18. Skoog, Douglas A.; West, Donald M.; Holler, James F.; Crouch, Stanley R. (2013). Fundamentals of Analytical Chemistry, Vol. 9, Boston USA, Cengage Learning.

19. Uses of Atomic Absorption Spectrometry. <https://lab-training.com/aas/> (7.4.2021.)