



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Tehnike priprema uzoraka za analizu metala

Maletić Snežana

Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju

- Priprema uzorka je kritičan korak u svakom analitičkom postupku
- Priprema uzorka podrazumeva dekompoziciju i rastvaranje organskih i neorganskih uzoraka, u zatvorenim ili otvorenim sistemima primenom termalne ili energije zračenja (UV ili mikrotalasa)
- Za pripremu uzorka koriste se dve tehnike:
 - Suvo spaljivanje
 - Mokra digestija



Suvo spljivanje uzorka

- Primjenjuje se za uzorke koji sadrže veliku količinu organske materije i analiziraju se na nevolatilne komponente
- Najčešće su to uzorci hrane (nutritivni elementi u hrani), biljni materijali, biološki materijali i dr.
- Metoda podrazumeva spaljivanje uzorka na temperaturama od 450-500°C
- Spljivanje se najčešće izvodi u posudama od platine, u nekim slučajevima se može koristiti i grafit
- Veličina uzorka se kreće od nekoliko grama do 100 g



Prednosti i nedostaci suvog spaljivanja uzorka

Prednosti

- Mogućnost spaljivanja velike količine uzorka
- Mala potreba za reagensima
- Tehnika je relativno bezbedna
- Mogućnost pripreme uzoraka koji sadrže volatilne sagorljive elemente kao što su sumpor, fluor i hlor
- Tehnika je pogodna za pripremu velikog broja uzoraka

Nedostaci

- Gubici usled zaostajanja na zidovima suda
- Gubici usled volatalizacije
- Kontaminacija od suda za spaljivanje
- Kontaminacija od peći za žarenje
- Gubitak pepela male gustine usled strujanja vazduha (otvorena vrata peći za žarenje)
- Teškoće pri rastvaranju određenih metalnih oksida
- Formiranje toksičnih gasova u prostoru sa malom ventilacijom

Mokra digestiju

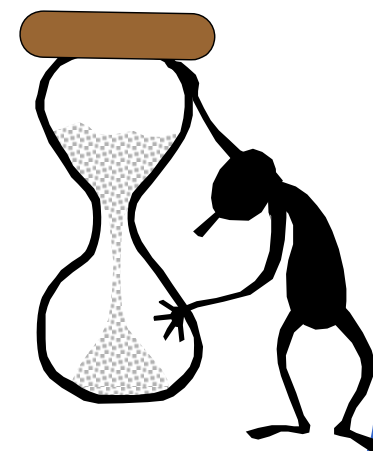
- Mokra digestija uzoraka je metod za prevođenje komponenata iz kompleksnog matriksa u jednostavne hemijske forme
- Digestija se izvodi dovođenjem energije kao što je toplota; primenom hemijskih reagenasa, kao što su kiseline; ili kombinacijom ova dva metoda
- Priroda reagensa koi se koristi zavisi od matriksa uzorka
- Za digestiju se najčešće koriste kombinacije oksiduućih agenasa (HNO_3 , topla HClO_4 , topla H_2SO_4) i ne-oksidujućih kiselina (HCl , HF , H_3PO_4 , razblažena H_2SO_4 , razblažena HClO_4)
- Prednost mokre digestije je što je efikasna i za neorganske i za organske materijale
- Četo dolazi do potpunog razaranja matriksa uzorka što pomaže u redukovanju ili eliminisanju nekih vrsta interferenci

Materijali u mokroj digestiji

- Većina procedura mokre digestije se izvodi u uslovima koji se u pogledu temperature ili primenjenih reagenasa mogu smatrati ekstremnim
- Zbog toga materijal u kome se izvodi digestija mora biti pažljivo odabran
- Materijal opreme za digestiju često može biti izvor povišene slepe probe
- Elementi se ili mogu rastvarati sa zidova suda ili se mogu zadržavati na površini suda
- Kriterijum za odabir materijala je sledeći:
 - Otpornost na temperaturu i konduktivitet
 - Mehanička jačina
 - Rezistencija na kiseline i alkalije
 - Površinske osobine
 - Reaktivnost
 - Kontaminacija
- Najčešće primenjivani materijali:
 - Borsilikatno staklo (<800°C)
 - Kvarc (<1200°C)
 - Grafit (<500°C)
 - Polietilen (PE) (<60°C)
 - Polipropilen (PP) (<130°C)
 - Politetrafluoroetilen (PTFE) (<250°C)
 - Perfluoroalkoksi (PFA) (<240°C)
 - Tetrafluoroperetilen (FEP) (<200°C)
 - Tetrafluorometoksil (TFM)

Procedure mokre digestije

- Otvoreni sistemi
 - Konvencionalno zagrevanje – HNO_3 , HCl , HF , H_2SO_4 , HClO_4 , H_2O_2
 - Mikrotalasno zagrevanje - HNO_3 , HCl , HF , H_2SO_4 , HClO_4 , H_2O_2
 - Ultravioletno zagrevanje - H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
- Zatvoreni sistemi
 - Konvencionalno zagrevanje HNO_3 , HCl , HF , H_2O_2
 - Mikrotalasno zagrevanje HNO_3 , HCl , HF , H_2O_2
- Protočni sistemi
 - Konvencionalno zagrevanje - HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2
 - UV on-line dekompozicija - H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
 - Mikrotalasno zagrevanje - HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2
- Kisela digestija u parnoj fazi - HNO_3 , HCl , HF , H_2O_2



Otvoreni sistemi

- Najstarija i najprimenjivanija tehnika
- Stotine varijacija ove metode sa minimalnim razlikama su opisane u literaturi

Prednost:

- Veoma jeftina tehnika (primenjuje se oprema koja se koristi u rutinskoj analizi)
- Može se lako automatizovati
- Bezbednost (rad pri atmosferskom pritisku)

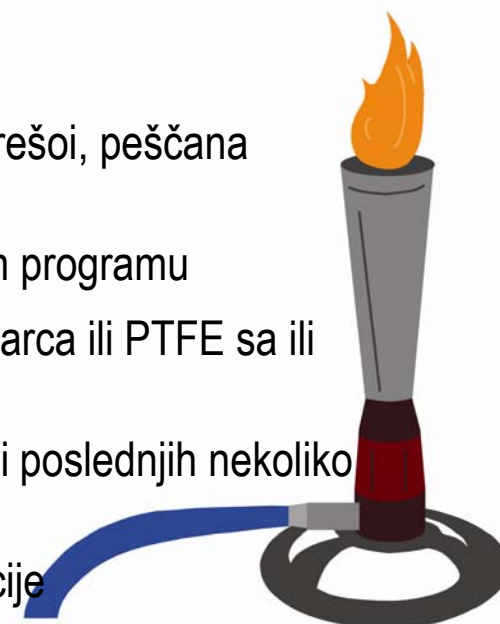


Nedostatak:

- Niska maksimalna temperatura digestije (max temperatura - tačka ključanja odgovarajuće kiseline ili smeša kiselina na atmosferskom pritisku)
 - Uzorci koji sadrže velike količine masti i proteina se generalno ne degradiraju potpuno pri atmosferskom pritisku
 - Rizik od kontaminacije iz laboratorijskog vazduha
 - Potrebne velike količine reagenasa
 - Veliki gubici elemenata u tragovima
- Gubici elemenata se mogu izbeći dodatkom viška kiseline kombinovane sa refluksom i optimizacijom temperature i trajanja digestije

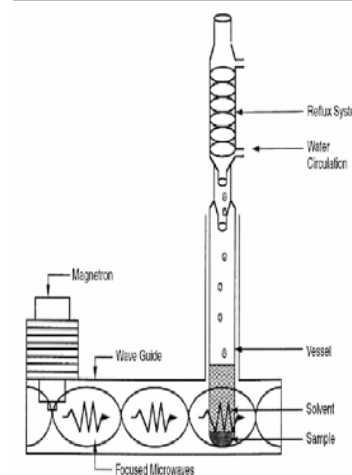
Konvencionalno zagrevanje

- Konvencionalni izvori zagrevanja: Bunsenov plamenik, električni rešoi, pešćana kupatila itd.
- Izvode se pri fiksnoj temperaturi illi po određenom temperaturnom programu
- Kisela digestija se izvodi u sudovima (čāšice ili erlenmajeri) od kvarca ili PTFE sa ili bez refluksa
- Ovakvi otvoreni blok digestioni sistemi su se najčešće primenjivali poslednjih nekoliko dekada
- Međutim ovi sistemi su osetljivi na koroziju i na izvore kontaminacije
- Grafitni blok sistemi – prevencija od moguće kontaminacije metalima iz sa površine sistema tokom obrade uzorka
- Digestija nije pogodna za pripremu uzoraka koji sadrže tragove i ultratragove elemenata
- Najčešće se primenjuje za digestiju: vodenih ili organskih matriksa, kao što su površinske vode, otpadne vode, biološki i klinički uzorci, uzorci hrane, kao i uzorci sedimenta, zemljišta, mulja, visokočistih materijala i različitih tehničkih materijala



Mikrotalasno zagrevanje

- Mnogo efikasnije i brže od konvencionalnog zagrevanja – zagrevanje se vrši unutar uzorka
- Moguća automatizacija postupka
- Primenom mikrotalasa poboljšana je efikasnost i brzina digestije za uzorke koji se teško solubilizuju
- Primenju je se za digestiju uzoraka kao što su: geološki, biološki, klinički, botanički, uzorci hrane, uzorci životne sredine, mulj, uglj i pepeo, metalne i sintetičke materijale
- Reproductivnost se postiže samo ako se posmatraju specifično definisani parametri
- Može doći do gubitaka žive i organometalnih jedinjenja (koja sadrže arsen, antimon)
- Dodatak sumporne kiseline je esencijalan u cilju postizanja visoke temperature digestije pri atmosferskom pritisku



UV digestija (fotoliza)

- Primjenjuje se za nezagađene ili salbo zagađene prirodne vodene matrikse, kao što je morska, površinska, izvorska, podzemna, rečna i jezerska voda
- UV digestija se izvodi uz mali dodatak vodonik peroksida, kiseline (uglavnom azotne) ili peroksodisulfata)
- U fotolizi digestioni mehanizam karakteriše formiranje $\text{OH}\cdot$ radikala iz vode i vodonik peroksida uz pomoć UV zračenja
- Potpuna oksidacija organske materije je moguća samo u veoma jednostavnim matriksima ili kombinacijom fotolize sa drugim digestionim tehnikama
- Metod ne oksiduje u potpunosti organske komponente kao što su: hlorovani fenoli, nitrofenoli, heksahlorobenzen i slična jedinjenja
- Efektivno hlađenje sistema je neophodno zbog mogućeg gubitka volatilnih komponenti
- Vodonik peroksid se mora dodavati nekoliko puta u toku digestije da bi se dobio čist rastvor

Zatvoreni sistemi



- ◆ Digestija je izolovana od laboratorijske atmosfere
- ◆ Digestija se izvodi pod sinergističkim efektima povišene temperature i pritiska
- ◆ Ove tehnike su generalno efikasnije od digestije u otvorenom sistemu
- ◆ Izbegnut je gubitak volatilnih komponenti
- ◆ Zatvoreni sistemi su pogodni za pripremu elemenata koji se nalaze u tragovima ili ultratragovima
- ◆ Ove metode se mogu podeliti u dve grupe:
 - ◆ Digestija pri niskom pritisku (< 20 bar) – maksimalna temperatura 180°C
 - ◆ Digestija pri visokom pritisku (> 70 bar) – maksimalna temperatura 300°C

Konvencionalno zagrevanje (konvektivna termalna mokra digestija pod pritiskom)

- Digestija organskih i neorganskih uzoraka u zatopljenim kivetama je prvi put primenjeno u 19-tom veku
- Poznata je pod nazivom Carius Tehnika
- Prva tehnika je izvedena sa cHNO_3 na $250\text{-}300^\circ\text{C}$ u staklenoj zatopljenoj ampuli koji je zatim zagrevana najčešće u laboratorijskoj sušnici ili peći za žarenje
- Danas je ova tehnika unapređena - za potrebe digestije velikog broja uzorka razvijeni mehnizovani sistemi za digestiju velikog broja uzoraka iste vrste
- Osim staklenih kiveta koriste se i metalne, kao i kivete izrađene od Pt-Ir legure, PTFE, PFA
- Konvektivna termalna mokra digestija pod pritiskom se pokazala kao validan sistem za skoro kompletnu digestiju čvrstih uzoraka (zbog visoke temperature digestije ($200\text{-}230^\circ\text{C}$))



Mikrotalasno zagrevanje (mikrotalasno-podpomognuta mokra digestija pod pritiskom)

- Smatra se jednim od najboljih rešenja digestione tehnologije za primenu u “čistoj hemiji”
- Kivete za uzorke su izrađeni od teflona ili drugog jakog materijala koji je transparentan za mikrotalasne zrake
- Praktična radna temperatura je do 260°C (tačka omekšavanja teflona) i pritisak od 60 – 100 bara.
- Ovaj sistem je idealan za uzorke koji se rastvaraju u HNO_3 i/ili HCl
- Nije pogodan za uzorke za koje je potrebno koristiti H_2SO_4 kao što su naftni produkti (330°C)
- Mikrotalasi zagrevaju samo tečnu fazu dok para ne apsorbuje mikrotalasnu energiju
- Ova termalna ne ravnoteža je ključna prednost mikrotalasne tehnologije, pošto se visoke temperature mogu postići pri relativno niskom pritisku



Protočni sistemi

- Sistem je dizajniran u cilju prevazilaženja ograničenja otvorenih i zatvorenih sistema u pogledu velike manipulacije sa uzorcima
- Digestija se izvodi propumpavanjem uzorka kroz kolonu koja sadrži matriks za digestiju i koja se zagreva termalno, UV ili mikrotalasnim zracima
- Noseći fluid takođe služi i za čišćenje sistema tako da je izbegnuta procedura čišćenja kiveta
- U ovom sistemu mogu da se izvode reakcije koje mogu da proizvedu nagli porast temperature ili pritiska – nestabilni uzorci



Konvencionalno zagrevanje

Technicon sietm

- Digestija se izvodi u dugačkoj spiralnoj koloni koja se zagreva eksterno
- Uzorak i reagensi za digestiju se kontinualno pumpaju u kolonu u jednom smeru
- Rotiranjem kolone smeša se kreće kroz zagrevenu kolonu nekoliko minuta
- Digestirani uzorci se ispumavaju na drugom kraju kolone
- Ovaj sistem ima dva velika nedostatka: mogu se pripremati samo tečni uzorci i “memory effect” kolone je veoma veliki

Sistem predložen od strane Gluodenis i Tyson

- Kolon za digestiju je izrađena od PTFE
- Maksimalna temperatura 210°C
- Zbog mehaničkih ograničenja materijala radni pritisak je ograničen na 35 bara (10-20 bara)

Sistem po Brendt-u

- Sistem radi pri visokim temperaturama i pritiscima (do 260°C i 300 bara)
- Pogodan je za uzorke žvota sredine i biološke uzorke
- Kao digestiona kapilara se koristi HPLC kolona obložena teflonom (50 µm prečnika i 10 cm dužine)
- Ako se koristi Pt/Ir kapilarne kolone radna temperatura se kreće između 320 – 360°C

UV on-line dekompozicija

- UV digestija je pogodan metod pošto ne zahteva dodatak velike količine oksidanata
- Uzorak u prisustvu H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ili HNO_3 teče kroz kolonu (PTFE, kvarc) koja je obmotana oko fiksne UV lampe
- UV protočni sistemi postaju sve popularniji u analizi zbog:
 - Lake automatizacije
 - Brzine
 - Potrebna je mala količina uzorka



Mikrotalasno zagrevanje (mikrotalasno-podpomognuta protočna digestija pod pritiskom)

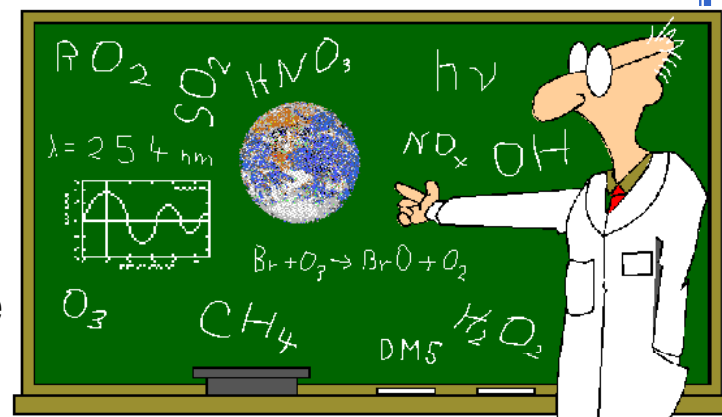
- Prvi radovi objavljeni su od strane Burgera i sar. koji je primenio protočni injekcioni sistem za analizu metala plamenom AAS
- Ovaj pristup omogućio je kontinualnu pripremu uzorka i znatno redukovao vreme za obradu uzorka
- Postoje dva tipa ove digestije koja su opisana u literaturi:
 - Digestiona jedinica smeštena pre injekcionog sistema – samo deo uzoraka se odvodi na analizu
 - Digestiona jedinica smeštena posle injekcionog sistema – uzorak se zajedno sa reagensima injektuje u mikrotalasnu jedinicu, a nakon hlađenja se odvodi na detektor
- Čvrsti uzorci zahtevaju sofisticiraniji sistem za digestiju – zbog potrebe digestije u prisustvu visoko koncentrovanih kiselina
- Od čvrstih uzoraka najčešće se na ovaj način pripremaju uzorci hrane i muljeva
- Za potpunu oksidaciju organske materije potrebno je postići temperaturu preko 200°C pa se zbog toga koriste PTFE kolone

Kisela digestija u parnoj fazi

- Alternativni pristup kiseloj digestiji koji sprečava unošenje nečistoća – reakcije se odvija u gasnoj fazi
- Digestija je pogodna za određivanje tragova elemenata
- Sistemi za pripremu uzoraka mogu biti otvoreni, semi-zatvorni i zatvoreni
- Kombinacija para HF i HNO₃ se pokazala efektivno za pripremu uzoraka za spektrografsko određivanje nečistoća u otvorenom sistemu
- Semi zatvoreni sistemi su se dobro pokazali za analizu tragova nečistoća u ultra čistom silikonu, kvarcu i staklu
- Zatvoreni sistemi rade ili pri niskom ili pri visokom pritisku
- Prvi zatvoreni sistem predložen je od strane Woolley – sistemi pri niskoj (do 110°C) i pri visokoj (do 250°C) temperaturi
- Marinescu je prilagodio ovaj sistem za digestiju više uzoraka istovremeno
- U literaturi se danas sreću različiti oblici ove digestije u pogledu primenjenih materijala za izradu posuđa i primenjivanih digestionih agenasa u zavisnosti od tipa uzoraka koji se pripremaju
- Najčešće se primenjuju zatvoreni sistemi – smanjeni gubici usled volatilizacije, izuzetno niske vrednosti slepe probe

Efikasnost mokre digestije

- Kontrola kvaliteta postaje sve značajnija u analitičkoj hemiji
- Za kontrolu kvaliteta digestije neophodno je pratiti određene parametre da bi se mogao pratiti tok procesa digestije
- Kompletna dekompozicija uzorka je potrebna da bi se dobili reproduktivni i precizni rezultati
- Temperatura i vreme digestije određuju efikasnost digestije
- Efikasnost digestije ne treba ocenjivati sa vizuelne tačke gledišta – čisti bezbojni rastvori koji se ne razlikuju od vode često sadrže značajnu količinu organske materije
- U zatvorenim sistemima pritisak ne zavisi samo od temperature već i od tipa i količine samog uzorka, veličine suda za digestiju i prirode i količine dekompozicionog agensa
- Efikasnost zavisi i od tipa digestionog agensa najčešće je potrebno primeniti nekoliko agenasa za kompletnu digestiju



Poređenje tehnika mokre digestije

Tehnika digestije	Mogući načini gubitaka	Izvor kontaminacije slepe probe	Veličina uzorka g		Maksimum		Vreme digestije	Stepen digestije
			Organski	Neorganski	Temp °C	Pritisak bar		
Otvoreni sistem								
Konvencionalno zagrevanje	Volatalizacija	Kiseline, Sudovi, Vazduh	<5	<10	<400		Nekoliko sati	Nekompletan
Mikrotalasno zagrevanje	Volatalizacija	Kiseline, Sudovi, Vazduh	<5	<10	<400		<1 h	Nekompletan
UV digestija	Nema		Tečni		<90		Nekoliko sati	Visok
Zatvoren sistem								
Konvencionalno zagrevane	Zadržavanje	Kiseline	<0,5	<3	<320	<150	Nekoliko sati	Visok
Mikrotalasno zagrevanje	Zadržavanje	Kiseline	<0,5	<3	<300	<200	<1 h	Visok
Protočni sistem								
Konvencionalno zagrevanje	Nekompletna digestija	Kiseline	<0,1 (mulj)	<0,1	<320	>300	Nekoliko minuta	Visok
UV on-line digestija	Nekompletna digestija	Nema	Tečni		<90		Nekoliko minuta	Visok
Mikrotalasno zagrevanje	Nekompletna digestija	Kiseline	<0,1 (mulj)	<0,3 (mulj)	<250	<40	Nekoliko minuta	Visok
Kisela digestija u parnoj fazi	Nema	Nema	<0,1	<0,1	<200	<20	<1 h	Visok

Metode određivanja teških metala u sedimentu

- Metode za određivanje ukupnog sadržaja metala u sedimentu
- Metode za određivanje “pseudo”-ukupnog sadržaja teških metala u sedimentu
- Metode sekvencijalne ekstrakcije metala iz sedimenta



Ukupan sadržaj metala u sedimentu

- Priprema uzoraka za određivanje sadržaja ukupnih teških metala sastoji se iz dva koraka:
 - Digestija uzoraka sa HF – razaranje silikata, izdvaja se SiF_4
 - Digestija sa: ccHNO_3 i/ili HClO_4 i/ili ccHNO_3 i/ili HCl – potpuna oksidacija organske materije

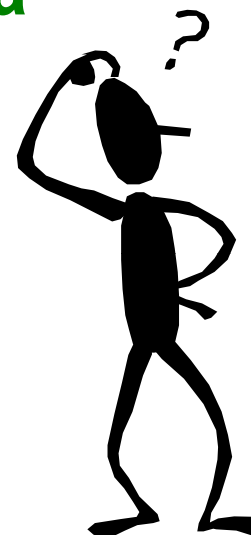


“Pseudo” ukupni sadržaj metala u sedimentu

- Za digestiju se koriste sledeće mineralne kiseline ili njihove kombinacije: HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 i HCl
- U rastvor prelaze
 - vodorastvorni metali,
 - metali specifično adsorbovani na koloidima,
 - metali vezani za organsku materiju i
 - metali vezani za druga jedinjenja kao što su: karbonati, fosfati, oksidi i sulfidi
- U rastvor ne prelaze metali vezani u kristalnoj rešetci silikata

Najčešće korišćene metode za pripremu uzoraka sedimenta za analizu metala

- USEPA 3050 – HNO_3 + HCl
- USEPA 3051 – HNO_3 + mikrotalasna digestija
- USEPA 3051a – HNO_3 + HCl + mikrotalasna digestija
- Digestija uzoraka sa ccHNO_3 uz dodatak HClO_4 ili H_2O_2
- ISO 11466:1995 – digestija uzoraka sa carskom vodom (HCl : HNO_3 = 3 : 1)



- Podaci o ukupnom sadržaju teških metala ne pružaju jasnu sliku o njihovoj biodostupnosti i toksičnosti u životnoj sredini
- Biljkama i životinjama su najdostupnije one frakcije teških metala koje su najpokretljivije (metali rastvorni u vodi, izmenljiva frakcija i lako rastvorni organo-metalni kompleksi)
- Potencijalno pristupačne frakcije metala: specifično adsorbovani i metali vezani za karbonate, metali okludovani na oksidima gvožđa i mangana i vezani za organsku materiju
- Pri promeni pH, oksidacionih i redukcionih uslova ovi metali mogu preći u vodenu fazu
- Iz ovog razloga se često koristi sekvencijalna ekstrakcija teških metala iz sedimenta – sukcesivna primena ekstrakcionih sredstava rastuće ekstrakcione moći



Sekvencijalna ekstrakcija metala

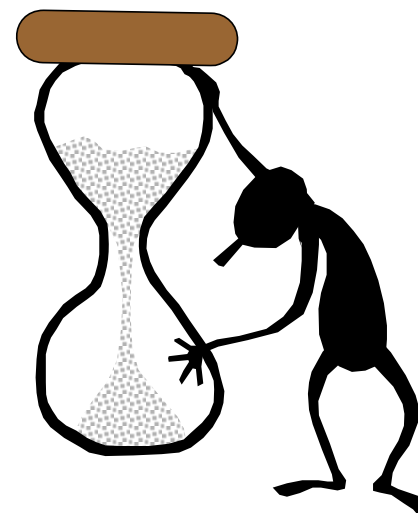
- Princip sekvencijalne ekstrakcije – metali formiraju veze različite jačine sa sedimentom
- Ove veze mogu biti raskinute dodavanjem reagenasa rastuće jačine
- Prednost ove metode – sagledavanje različitih oblika metala u sedimentu
- Detaljnije informacije o poreklu, oblicima pojavljivanja, obilnosti i biološkoj i fizičko-hemijskoj pristupačnosti teških metala u sedimentu
- Ne postoji jedinstvena procedura sekvencijalne ekstrakcije
- European Communitu Bureau of Reference (BCR) je formirala standardizovanu proceduru sekvencijalne ekstrakcije



Sekvencijalna ekstrakcija teških metala iz sedimenta - BCR

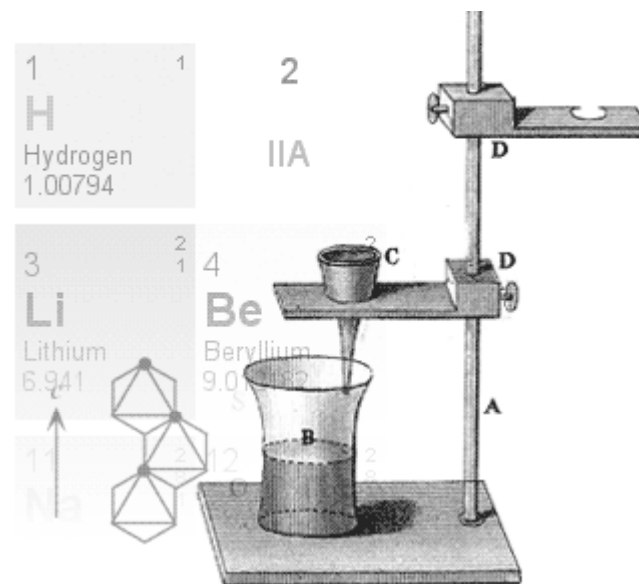
Standardizovana procedura sekvencijalne ekstrakcije prema
European Community Bureau of Reference (BCR)

- Frakcija koja se ekstrahuje sirćetnom kiselinom (izmenljiva, vodorastvorna i kiseolorastvorna faza)
- Reducibilna frakcija
- Oksidabilna frakcija
- Rezidualna frakcija



Sekvencijalna ekstrakcija teških metala iz sedimenta – prema Tessier i saradnicima (1979)

- Izmenljiva ili sorptivna (adsorptivno i jonoizmenjivački vezana) frakcija
- Specifično adsorbovani i metali vezani za karbonate
- Metali okludovani na oksidima gvožđa i mangana
- Metali vezani za organsku materiju
- Metali strukturno vezani u silikatima (rezidualna faza)



Izmenljiva ili sorptivna frkcija

- Količina metala u ovoj frakciji određena procesima adsorpcije i desorpcije
- Definiše maksimalnu količinu adsorbovanih jona koji geološki uzorak može da otpusti a da pri tom ne dođe do razgradnje njegovih mineralnih faza
- Za ekstrakciju se koriste rastvori neutralnih soli dovoljno velikih koncentracija - potpunija jonska izmena i desorpcija supstrata

Specifično adsorbovani metali i metali vezani za karbonate

- Sadržaj metala u velikoj meri zvisi od pH sdimenta
- Ekstrakcija sa 1 M NaOAc, pH 5,0 – rastvraju se karbonati
- U rastvor prelaze i sve jonske vrste koprecipitovane sa karbonatima

Metali okludovani na oksidima na oksidima gožđa i mangana

- Frakcija pod uticajem redoks potencijala – u anaerobnim uslovima nestabilna
- Ekstrakcija se izvodi sa rastvorom 0,04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ u 25% HOAc
- Dolazi do selektivne redukcije oksida mangana ili najmobilnije frakcije amorfnih oksida gvožđa
- Takođe dolazi do ekstrakcije mikroelemenata koji su koprecipitovani ili okludovani na oksidima

Metali vzani za organsku materiju

- U oksidacionim uslovima dolazi do pojačane mineralizacije organske materije
- Ekstrakcija se izvodi kiselim rastvorom H_2O_2 na povišenoj temperaturi
- U rastvor prelaze svi kompleksirani metalni joni
- Takođe dolazi do razaranja sulfidnih minerala

Metali strukturno vezani u silikatima

- Najmanje interesantna frakcija – najimobilnija
- Obuhvata siliktna i oksidna minerala i u njih strukturno inkorporirane jone
- Za ekstrakciju se prema originalnoj metodi koristi smeša HF i HClO_4
- U literaturi se koriste i druge smeše mineralnih kiselina
 - HNO_3
 - $\text{HNO}_3 / \text{HClO}_4$
 - $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF}$
 - HCl-HNO_3



- Koncentracija pojedinih elemenata u različitim frakcijama zavisi od niza faktora:
 - Porekla i hemijskih osobina samog elementa
 - Osnovnih osobina sedimenta
 - Potrebnog vremena da se uspostavi ravnotža između određenih oblika vezivanja pojedinih elemenata u sedimentu
- Pokazano je da se teški metali u kontaminiranim sedimentima značajno akumuliraju u izmenljivoj, karbonatnoj i oksidnoj frakciji
- U nekontaminiranom sedimentu teški metali se obično nalaze u rezidualnoj frakciji

Primer: Intraborijsko poređenje rezultata analize sedimenta na sadržaj teških metala u sedimentu Begeja

- Upoređivan je sadržaj teških metala u realnim uzorcima sedimenta određen u dve nezavisne laboratorije, različitim analitičkim instrumentima i metodama digestije
- U sprovedenju su učestvovali dve laboratorije:
 - Laboratorija za zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad
 - Laboratorija za instrumentalnu analizu, Nacionalni istraživački i razvojni institut za industrijsku ekologiju, Bukurešt
- dobro slaganje dobijenih vrednosti sadržaja teških metala u sedimentu Begeja

		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Mn	Zn	Fe
Uzorak		mg/kg							
PMF	HNO ₃	79	900	220	160	320	480	770	31000
	HNO ₃ +HCl	77	950	230	160	320	460	760	33000
ECOIND	HNO ₃ +HCl	58,2	875	259	76,9	189	510	1327	32734

Primer: Poređenje tri metode digestije sa akva regijom za dvanaest tipova zemljišta u Floridi

Ming Chen i Lena Q. Ma

- Prikazani su rezultati digestije tri standardna referentna materijala
- Dobra slaganja su postignuta za skoro sve metale osim za Cd, As i Se
- Akva regija – 3:1 = HCl : HNO₃

Element	Konvencionalno zagrevanje + akva regija				Mikrotalasno zagrevanje + akva regija				Mikrotalasno zagrevanje + akva regija + HF			
	2704	2709	2711	Avg.†	2704	2709	2711	Avg.	2704	2709	2711	Avg.
	%											
Al	5.5	11	6.7	7.4	14	3.8	2.0	6.6	2.1	1.4	1.0	1.2
Ca	0.4	1.0	2.3	0.9	1.5	0.6	0.3	0.8	1.1	1.1	1.0	1.1
Fe	0.9	1.9	4.2	2.3	0.3	1.6	0.7	0.9	1.9	1.2	1.3	1.5
K	12	7.6	4.1	7.6	19	5.6	3.0	9.2	1.4	1.2	1.6	1.4
Mg	1.3	2.4	3.1	2.3	0.5	1.1	0.5	0.7	1.1	1.2	0.8	1.0
P	1.3	4.0	2.7	2.7	0.7	5.1	1.1	2.3	0.9	3.0	1.0	0.6
As	4.2	1.0	2.1	2.4	25	6.4	2.7	11	7.9	6.5	1.5	5.3
Ba	2.0	1.9	3.5	2.5	1.9	2.2	1.7	1.9	1.7	1.3	1.3	1.4
Cd	7.7	13	1.8	7.5	4.6	10	6.2	6.9	8.1	22	5.9	12
Cr	2.3	6.7	4.6	4.5	7.7	7.4	8.2	7.7	4.5	8.5	1.3	4.7
Cu	2.5	5.9	3.7	4.0	2.8	1.1	1.0	1.6	7.6	9.0	0.5	5.7
Mn	0.4	1.2	3.1	1.6	0.9	1.4	0.5	0.9	0.5	1.2	1.0	0.9
Ni	20	2.5	9.1	11	5.1	0.4	5.7	3.7	13	1.5	7.2	7.2
Pb	1.7	4.9	1.6	2.7	4.5	3.5	6.1	4.7	1.4	2.8	3.2	2.5
Se	22	8.3	4.1	11	31	11	6.4	16	14	4.2	7.5	8.6
Zn	0.5	2.6	3.2	2.1	3.4	0.8	0.5	1.6	4.0	2.0	0.7	2.3
Average‡	5.3	4.7	3.7	4.6	8.7	3.9	2.9	5.2	4.5	4.3	2.3	3.7

HVALA NA PAŽNJI