





Novi trendovi u pripremi uzoraka za analizu neorganskih parametara

Đurđa Kerkez, Ms

Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju i
zaštitu životne sredine

Water Workshop 2011, Novi Sad,

- 
- Priprema uzorka je kritičan korak u svakom analitičkom postupku.
 - Priprema uzorka – “najprljaviji” korak analize (zahteva upotrebu kiselina, organskih rastvarača i sl.).
 - Analiza neorganskih parametara u životnoj sredini predstavlja problem zbog kompleksnosti matriksa i veoma malih prisutnih koncentracija.

- 
- Za pripremu uzorka koriste se dve tehnike:
 - Suvo spaljivanje
 - Mokra digestija

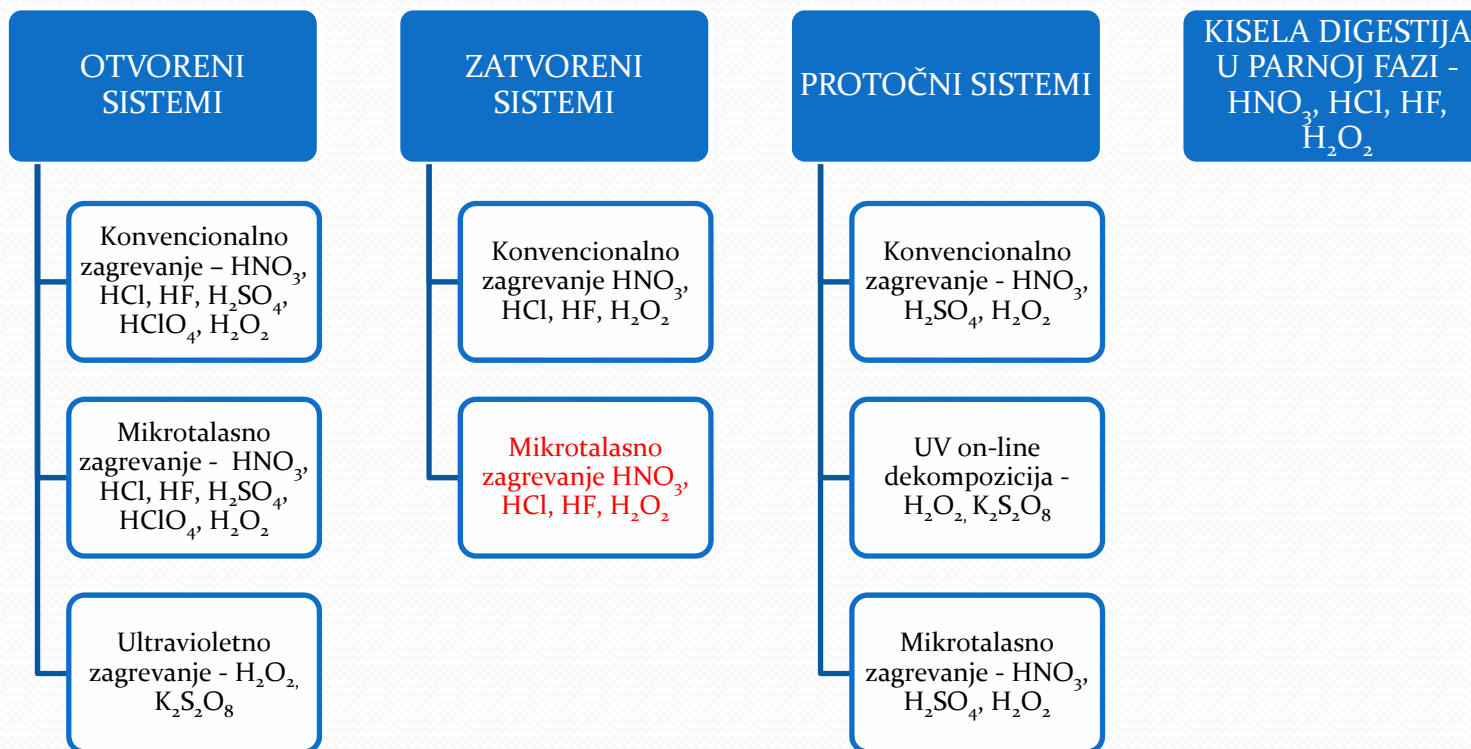
Suvo spaljivanje uzorka

- Primenuje se za uzorke koji sadrže veliku količinu organske materije i analiziraju se na nevolatilne komponente (biljni, biološki materijali i dr.)
- Metoda podrazumeva spaljivanje uzorka na temperaturama od 450-500°C
- Spaljivanje se najčešće izvodi u posudama od platine, a u nekim slučajevima se može koristiti i grafit.
- Veličina uzorka se kreće od nekoliko grama do 100 g.

Mokra digestija

- 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 koja se koristi zavisi od matriksa uzorka.
- Za digestiju se najčešće koriste kombinacije oksidujućih 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.

Procedure mokre digestije



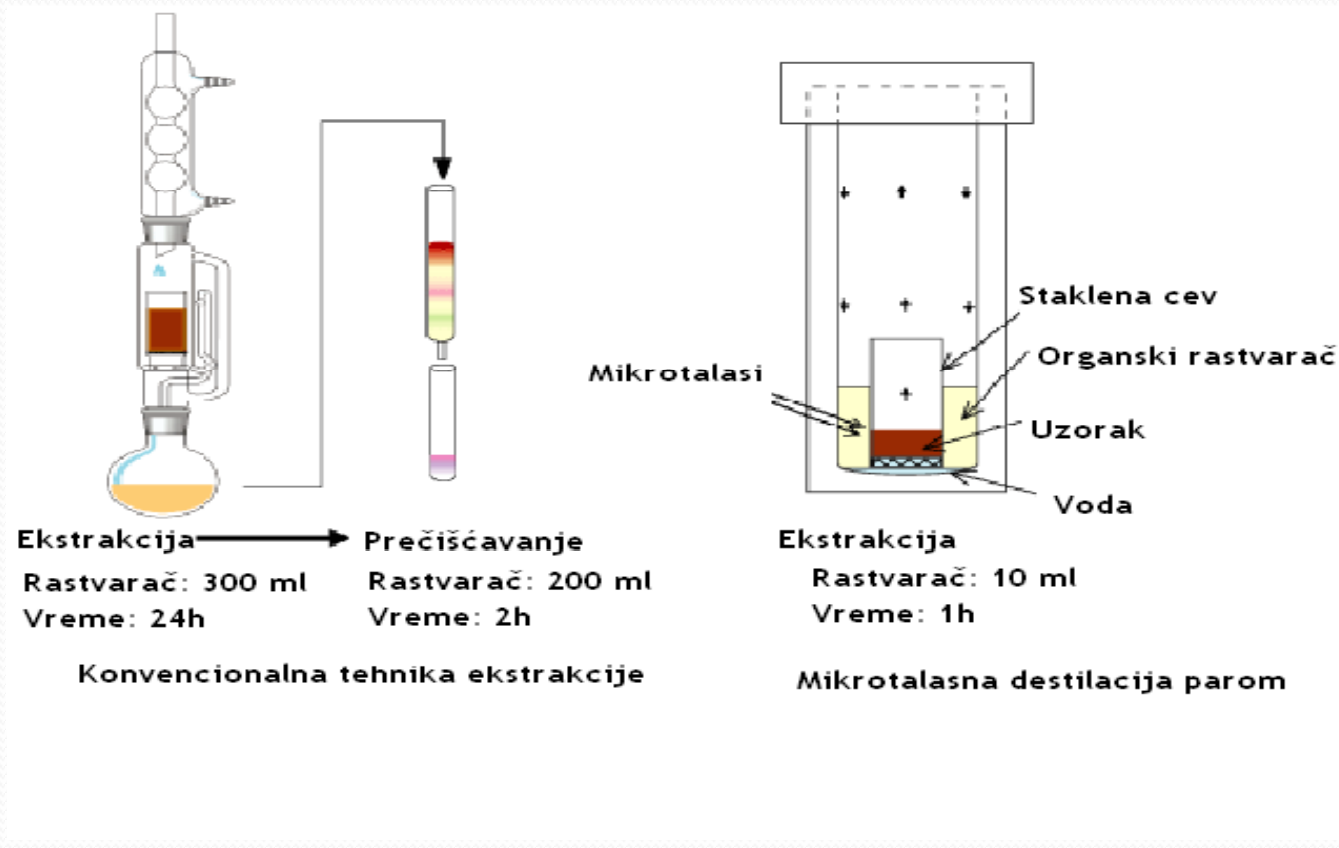
Mikrotalasno zagrevanje (mikrotalasno-podpomognuta mokra digestija pod pritiskom)



- Smatra se jednim od najboljih rešenja digestione tehnologije za primenu u "čistoj hemiji".
- Kivete za uzorke su izrađene 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
- Mikrotalasi zagrevaju samo tečnu fazu dok para ne apsorbuje mikrotalasnu energiju.
- Ova termalna neravnoteža je ključna prednost mikrotalasne tehnologije, pošto se visoke temperature mogu postići pri relativno niskom pritisku.

- Mikrotalasna digestija – Microwave-assisted extraction MAE
- Prednosti MAE nad ostalim tehnikama ekstrakcije:
 - smanjenje zapremine korišćenih rastvarača,
 - redukcija generisanog otpada,
 - skraćivanje vremena potrebnog za ekstrakciju,
 - potrebna je manja količina uzorka za analizu.





- Optimizacija uslova MAE je dosta laka zbog malog broja parametara koji utiču na proces (sadržaj vode u matriksu, priroda rastvarača, temperatura u zatvorenim kivetama i vreme).



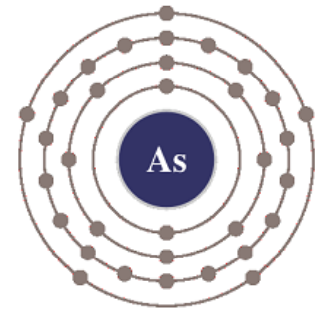
Sekvencijalna ekstrakcija teških metala iz sedimenta - BCR


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

- Omogućava određivanje metala po frakcijama u analiziranom uzorku upotrebom agenasa različite jačine.
 - Frakcija koja se ekstrahuje sirćetnom kiselinom (izmenljiva, vodorastvorna i kiseolorastvorna faza).
 - Reducibilna frakcija – metali okludovani na oksidima gvožđa i mangana.
 - Oksidabilna frakcija – metali vezani za organsku materiju.
 - Rezidualna frakcija – metali strukturno vezani u silikatima.

Simultano odvajanje i određivanje neorganskog As(III)/As(V) i Cr(III)/Cr(VI) u prirodnim vodama korišćenjem kapilarne mikroekstrakcije, (Hu et al., 2007)

- Kapilarna mikroekstrakcija (CME) – novi pravac u tehnici pripreme uzorka gde se izbegava upotreba rastvarača.
- Ova tehnika koristi otvorenu cevastu kapilarnu kolonu kao uređaj za ekstrakciju, a kao ekstrakcioni medijum koristi sorptivni premaz na unutrašnjem zidu kapilare u kome se analiti iz vodenog uzorka direktno ekstrahuju i koncentruju.
- Ova tehnika je popularna zbog svoje jednostavnosti, brzine, odsustva rastvarača kao i niske cene.
- Sistem kapilarne mikroekstrakcije kuplovan je između ostalog i sa ICP-MS (mogućnost određivanja izotopa).



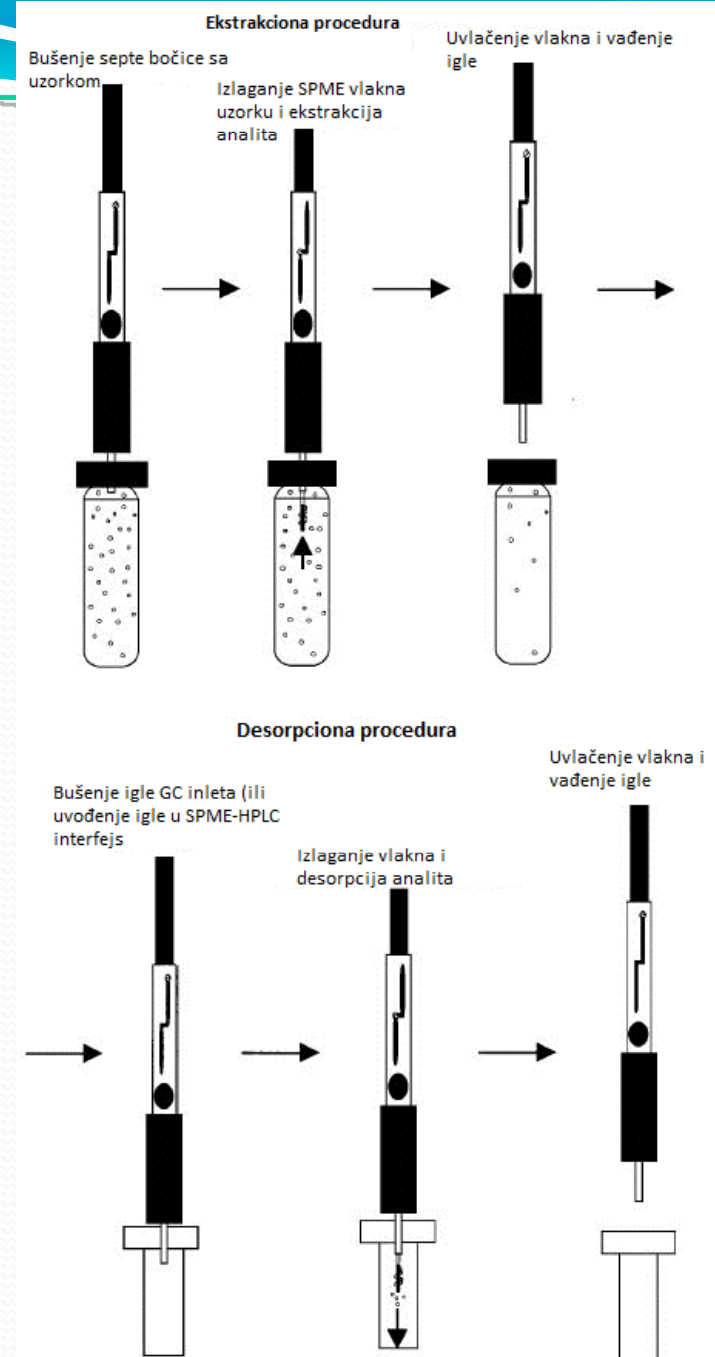
- 
- Kao ekstrakciono sredstvo u određivanju As i Cr korišćen je mezoporozni Al_2O_3 koji se priprema sol- gel tehnologijom i nanosi na unutrašnje zidove kapilare.
 - Ovaj materijal je pokazao odličnu termalnu stabilnost i može se koristiti više od 30 puta bez smanjivanja ekstrakcione efikasnosti.
 - Analitički metod se zasniva na različitom sorbovanju As(III), Cr(III) i As(V) i Cr(VI).
 - As(III) i Cr(III) prolaze kroz kapilaru, bez zadržavanja, i direktno se uvode u sistem za određivanje (ICP-MS).
 - As(V) i Cr(VI) se sorbuju na mezoporoznom sloju, i tek nakon eluiranja se mogu kvantifikovati.

- Mehanizam adsorpcije As(V) i Cr(VI) na Al_2O_3 pripisuje se elektrostatičkom naboju.
- U kiselom medijumu površina sloja je pozitivno naelektrisana pa zadržava As(V) i Cr(VI) koji su u obliku negativnih jona AsO_4^{3-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^-$.
- As(III) i Cr(III) u obliku katjona $\text{As}(\text{OH})_3$ i Cr^{3+} prolaze kroz kapilaru bez zadržavanja.

Određivanje metala generacijom hidrida i headspace mikroekstrakcijom na čvrstoj fazi, (Tyburska et al., 2011)


- Mikroekstrakcija na čvrstoj fazi se dosta upotrebljava za odvajanje i prekoncentraciju analita zbog jednostavnosti, efikasnosti i ekološke opravdanosti.
- Prednosti:
- Mala potrošnja uzoraka i reagensa
- Dugotrajnost ekstrakcionih vlakana u poređenju sa ketrizima
- Visoka moć koncentrisanja analita

- Može se koristiti u kombinaciji sa različitim hromatografskim i optičkim tehnikama određivanja.
- Generacija hidrida vrši se u zatvorenim vijalima zapremine - 10 ml.
- Analiti se postepeno sakupljaju iz gasne faze rastvora na vlaknima za mikroekstrakciju na čvrstoj fazi (pr. sastav – polidimetilksiloksan/Karboksen).
- Nakon završene sorpcije, vlakno se uvodi u termalnu desorpcionu jedinicu i analiti se isparavaju i direktno uvode u sistem za detekciju.




- Trenutno, najveći deo primene mikroekstrakcije na čvrstoj fazi pri analizi metala sastoji se u alkilaciji analita i ekstrakciji iz čvrste faze, praćene gasno hromatografskom analizom dobijenih molekula.
- Ovom metodom određuju se Sn, Pb i Hg
- Kuplovanjem sa ICP-MS-om određuje se ukupan As a takođe se vrši i detekcija Se, Sb, Sn i Ge

Tečno-tečno ekstrakcija	Ekstrakcija na čvrstoj fazi	Mikroekstrakcija na čvrstoj fazi
Dodavanje organskih rastvarača uzorku	Kondicioniranje ketridža ili membrana	Izlaganje SPME vlakna uzorku
Mućkanje u sudu za odvajanje	Eluiranje uzorka	Desorpcija analita u analitički instrument
Odvajanje vodene i organske faze	Eluiranje rastvaračima radi uklanjanja interferenci i desorpcija analita	
Uklanjanje organske faze		
Uparavanje/koncentrisanje organske faze	Uparavanje/koncentrisanje organske faze	
Injektiranje u analitički sistem	Injektiranje u analitički sistem	



Određivanje neorganskih vrsta selena u vodi i bioti upotrebom on-line disperzivne mikroekstrakcije sa jonskim tečnostima i elektrotermalne atomske apsorpcione spektrometrije, (Martinis et al., 2011)

- Jonske tečnosti su tečne soli sa tačkama topljenja blizu ili niže od sobne temperature.
- Smatraju se boljim po životnu sredinu od većine organskih rastvarača i imaju jedinstvene karakteristike (npr. nema efektivnog pritiska pare, imaju podesivu viskoznost i mešanje u vodenoj fazi.)
- Tečno-tečno mikroekstrakcija jonskim tečnostima je relativno nova tehnika čije su glavne prednosti veoma mala potrošnja rastvarača i niska cena.
- Disperzivna mikroekstrakcija sa jonskim tečnostima pokazala se kao efektivna jer postiže odličnu efikasnosti ekstrakcije uz upotrebu minimalne količine rastvarača.

- 
- U poređenju sa ostalim mikroekstrakcijama u tečnoj fazi, disperzivna tehnika ima najkraće vreme ekstrakcije.
 - Ovo se objašnjava stvaranjem veoma velike površine između ekstraktanta i vodene faze.
 - Odvajanje i prekoncentracija neorganskog selena vršena je stvaranjem helata sa amonijum pirolidin ditiokarbamatom a zatim je podvrgnut disperzivnoj tečno-tečno mikroekstrakciji korišćenjem jonske tečnosti CYPHOS[®]
 - Zadržavanje i odvajanje faze jonske tečnosti, koja sadrži analit - postignuto je na mikrokoloni pakovanoj sa Florisil-om nakon disperzivne tečno-tečno ekstrakcije.
 - Ovom metodom postignuto je zasebno određivanje Se(IV) i Se (VI), zahvaljujući selektivnoj helaciji Se(IV) sa amonijum pirolidin ditiokarbamatom.

Zaključak

- Sve veći broj novih i savremenih tehnika za pripremu uzorka za analizu.
- Ciljevi:
 - Jednostavnija manipulacija uzorcima,
 - Skraćivanje vremena analize ,
 - Smanjenje troškova,
 - Potreba za manjom količinom uzorka i manjom potrošnjom hemikalija – **ekološka opravdanost.**



Literatura:

- Hu W., Fei Z., Hu B., (2007), *Simultaneous separation and speciation of inorganic As(III)/As(V) and Cr(III)/Cr(VI) in natural waters utilizing capillary microextraction on ordered mesoporous Al₂O₃ prior to their on-line determination by ICP-MS*, Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 58–64
- Tyburska A., Jankowski K., Rodzik A., (2011), *Determination of arsenic and selenium by hydride generation and headspace solid phase microextraction coupled with optical emission spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B 66 (2011) 517–521
- Martinisa E., Escuderoa L., Bertona P., Monasterioa R., Filippini M., Wuillouda R., (2011), *Determination of inorganic selenium species in water and garlic samples with on-line ionic liquid dispersive microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry*, Talanta 85 (2011) 2182– 2188



HVALA NA PAŽNJI