

Universitatea de Nord Baia Mare

Facultatea de Stiinte

Catedra de Chimie Biologie

Denumirea disciplinei: **Metode de separare si analiza de urme**

Profilul: Chimie

Specializarea: Chimie

An de studiu: 3

Semestrul: 6

Tipul de evaluare: C

Numar de credite: 3

Titular disciplinei: Sef lucrari dr. ing. Leonard Mihaly Cozmuta

Obiectivele disciplinei:

Cursul are ca obiectiv principal analiza si evaluarea principalelor metode analitice si tehnici de lucru in determinarile chimice la nivel de urme. Se va urmari analiza pasilor implicati in analiza chimica: recoltarea si pregatirea probei, extractia si preconcentrarea analitului, separarea si detectia. In etapa de pregatire a probei pentru analiza prin speciere se va pune accent pe principalele tehnici de separare cromatografica si de spectrometrie atomica.

Tipul activitatii	Continutul	Ore alocate
Curs		
	1. Recoltarea si pregatirea probelor in vederea efectuarii analizei chimice 1.1. Introducere 1.2. Localizarea punctelor de prelevare 1.3. Tehnici de recoltare a probelor 1.4. Transportul si conservarea probelor	2
	2. Pregatirea probelor pentru analiza de urme 2.1. Metode de dezagregare uscata a probelor 2.2. Metode de dezagregare umeda 2.3. Metode de speciere si analiza rationala 2.4. Tehnici de extractie si preconcentrare in analiza de urme	6
	3. Metode de separare 3.1. Cromatografia pe coloana 3.2. Cromatografia de gaze 3.3. Cromatografia prin schimb ionic 3.4. Extractia cu solventi	8
	4. Tehnici de detectie 4.1. Spectrometria de absorbtie moleculara UV – VIS 4.2. Spectrometria de absorbtie atomica. Tehnica de absorbtie cu excitare in flacara si tehnica de absorbtie utilizand cuptorul electrotermal de grafit 4.3. Spectrometria de emisie	12
	TOTAL	28

Laborator		
	1. Protectia muncii. Introducere in tehnicile de analiza a urmelor	1
	2. Pregatirea etaloanelor pentru analiza urmelor de metale grele prin absorbtie atomica	2
	3. Pregatirea probelor lichide pentru analiza in urme a continutului de metale si determinarea acestora prin absorbtie atomica utilizand tehnica de atomizare in flaca	2
	4. Dezagregarea probelor solide de natura anorganica in vederea determinarii metalelor grele prin tehnica AAS in flacara si utilizand cuptorul de grafit	3
	5. Demineralizarea probelor de natura organica. Analiza chimice a urmelor de metale.	4
	6. Analiza rationala a probelor. Specierea continutului de metale grele	2
	TOTAL	14

Bibliografie

1. J. D. WINEFORDNER - Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, 2003 by John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-32845-6
2. Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology, *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology* R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso and K. Heumann, 2003 John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49214-0
3. Perkin Elmer – Analytical methods for Atomic Absorption Spectrometry, 2000,
4. Jose A. C. Broekaert - Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBNs: 3-527-60062-0 (Electronic)
5. Michael D. Cole -THE ANALYSIS OF CONTROLLED SUBSTANCES, *The Analysis of Controlled Substances*. Michael D. Cole, Copyright © 2003 John Wiley & Sons, Ltd. ISBNs: 0-471-49252-3 (HB); 0-471-49253-1 (PB)
6. 1. FOO-TIM CHAU, YI-ZENG LIANG, JUNBIN GAO, XUE-GUANG SHAO - Chemometrics From Basics to Wavelet , Transform, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, ISBN 0-471-20242-8

1 RECOLTAREA PROBELOR PENTRU ANALIZA

1. METODE DE RECOLTARE A PROBELOR DE GAZE

In cazul recoltarii probelor de aer sau gaze trebuie avute in vedere urmatoarele considerente:

1. Locul de recoltare trebuie astfel stabilit astfel incat proba sa fie reprezentativa
2. In timpul recoltarii se vor nota conditiile meteorologice (temperatura, presiune, miscarea aerului, prezenta sau absenta norilor)
3. Durata de recoltare recomandata este de 30 de minute pentru concentratia momentana si 24 de ore pentru concentratia medie zilnica
4. Volumul de aer recoltat variaza functie de concentratia presupusa si sensibilitatea metodei de analiza
5. Dupa recoltare dispozitivele se vor transporta in laborator in conditii in care sa nu sufere modificari pe durata transportului
6. Pentru determinarea pulberilor dispozitivul de recoltare va fi ambalat pe durata transportului pentru a fi ferit de contaminare (prafuire)

1.1. RECOLTAREA PROBELOR DE GAZE IN FLACOANE INCHISE

Recoltarea in flacoane inchise se recomanda pentru gazele aflate in concentratie mare, deoarece prin aceasta metoda nu este posibila o concentrare a poluantului.

Vasele de recoltare sunt confectionate din sticla sau materiale plastice cu o capacitate de 1 – 5 litri inchise ermetic cu robinete sau dopuri de cauciuc.

Recoltarea se poate realiza prin trei metode:

1. **Recoltarea prin golire** (flacoanele dupa ce au fost spalate sunt umplute cu apa distilata si transportate la locul de recoltare. Aici prin scurgerea apei aerul va patrunde in flacon, dupa care se va inchide ermetic.
2. **Recoltarea prin inlocuirea aerului** (flaconul spalat si uscat se adapteaza la un sistem de aspiratie si se recolteaza un volum de 10 ori mai mare decat volumul flaconului pentru a ne asigura ca intreaga cantitate de aer din flacon a fost inlocuita cu gazul ce urmeaza a fi aspirat)
3. **Recoltarea cu ajutorul vidului** (cu ajutorul unei pompe de vid prevazute cu manometru se scoate aerul din flacon (de volum V_0) pana la atingerea unui vid maxim P_0 , iar la locul de recoltare se deschide flaconul si datorita vidului aerul va patrunde in interiorul flaconului. Se va nota presiunea aerului la locul recoltarii P_R . Pentru calcularea volumul de aer recoltat (V) se va folosi formula:

$$V = \frac{V_0 \cdot (P_R - P_0)}{P_R}$$

1.2. RECOLTAREA PRIN ASPIRATIE

Se utilizeaza atunci cand gazul urmarit a fi analizat are o concentratie redusa. Are avantajul realizarii recoltarii pe durata de timp indelungata.

Pentru recoltarea aerului prin aspiratie se utilizeaza un dispozitiv de masurare a volumului de aer si un dispozitiv de retinere a substantelor sau suspensiilor ce urmeaza a fi analizate. Cele mai importante dispozitive de aspiratie sunt trompa de apa si aspiratoarele mecanice.

Pentru masurarea volumul de aer se folosesc reometre, rotametre si gazometre.

Dispozitivele de retinere au o varietate constructiva. Constructia lor trebuie sa asigure absorbtia completa a substantei analizate din aerul recoltat. Daca se utilizeaza adsorbante solide dispozitivul trebuie sa fie construit astfel incat aerul sa strabata un drum cat mai lung prin stratul adosorbant pentru retinerea completa a substantei urmarite. Daca se folosesc adsorbanti lichizi vasul de adsorbție trebuie sa asigure o barbotare lenta, realizarea unor bule cu dimensiuni reduse pentru a se asigura un contact interfazic maxim si sa nu permita antrenarea lui.

2. METODE DE RECOLTARE A PROBELOR DE LICHIDE

In analiza apelor pentru obtinerea unor rezultate cat mai apropiate de realitate trebuiesc avute in vedere urmatoarele aspecte:

1. Datorita faptului ca valorile rezultatelor depind de modul de recoltare este de recomandat ca recoltarea sa fie efectuata de chimistul analist.
2. Probele recoltate trebuie sa fie reprezentative. Datorita faptului ca pe lungimea si adancimea unui rau sau lac continutul apelor variaza, probele recoltate sunt momentane, iar pentru obtinerea unui rezultat cat mai real este necesar ca numarul probelor sa fie cat mai mare.
3. Modul de recoltare este dependent de elementul avut in vedere pentru analiza. Pentru determinarea unor gaze dizolvate in apa, recoltarea se va face prin sifonare, evitandu-se pe cat posibil contactul cu aerul atmosferic.
4. Trebuie avut in vedere degradarea unor elemente urmarite a fi analizate. In acest sens este important a se realiza conservarea probelor. Conservarea probei este specifica elementului urmarit a fi dozat din proba lichida. Unele elemente nu pot fi conservate, din aceasta cauza intre momentul recoltarii si analizei trebuie sa treaca un timp minim.
5. Continutul unor elemente din probele de apa depind de conditiile atmosferice, din aceasta cauza este necesar inregistrarea acestora la momentul recoltarii.
6. O atentie deosebita trebuie acordata depozitarii probelor recoltate. Este necesar utilizarea unor recipiente curate pentru a evita impurificarea si compromiterea probei. Trebuie avut in vedere si materialul din care este confectionat recipientul in care se face recoltare (unele elemente pot interactiona cu acesta denaturand rezultatul – de exemplu Cr, Cd, Ag, Na pot fi adsorbiti pe peretii sticlei).

2.1. Pregătirea recipientelor pentru recoltare

Recoltarea probelor de apă se face în recipiente din sticlă sau polietilena prevăzute cu dopuri rodante sau din cauciuc cu închidere ermetică. Curățarea vaselor din sticlă se face cu amestec sulfocromic iar pentru cele din polietilena se folosesc detergenți. Apoi se clătesc cu apă uzuală, apă distilată și în final se usucă.

2.2. Recoltarea probelor de apă

La recoltare recipientul se clătește de 2 – 3 ori cu apă care urmează să fie recoltată, se aruncă, apoi se face recoltarea propriu-zisă. Aceasta se face până la refuz astfel încât sub dop să nu rămână bule de aer.

Pentru obținerea unor probe reprezentative trebuie avute în vedere:

1. Din apele de suprafață recoltarea se face pe firul apei corespunzător adâncimii maxime și în aval de efluent. Pentru recoltarea apelor la adâncime se folosește batometrul care permite coborârea recipientului la adâncimea dorită și apoi se face deschiderea, colectarea probei de apă și închiderea dispozitivului de recoltare.
2. Din fantani, recoltarea se face în funcție de tipul fantanii. Pentru cele prevăzute cu galeată, recoltarea se face la 30 cm sub oglinda apei, iar în cazul în care fantana este prevăzută cu pompă, recoltarea se va face după o pompă de minim 10 minute. Din rețeaua de distribuție recoltarea se face după un timp de curgere de 5 minute. Din rezervoare, recoltarea se face din punctul de evacuare după un timp de curgere necesar evacuării apei staționare pe conducte. Din apele reziduale recoltarea se face din efluentul general sau din efluenții diferitelor secții.

Probele recoltate pot fi unice, medii sau medii proportionale. Probele medii se realizează prin amestecarea probelor unice recoltate la intervale egale de timp, iar cele medii proportionale se face amestecând probe recoltate la intervale egale cu volume proportionale cu debitele evacuate.

2.3. Conservarea probelor de apa

La recoltare se vor asigura conditii in care sa nu apara modificari in compozitie intre momentul recoltarii si efectuarii analizei. Functie de elementul urmarit a fi dozat se recomanda un anumit adaos pentru conservare, o anumita temperatura de pastrare si un timp mai lung sau mai scurt pana in momentul analizei.

Pentru analiza gazelor dizolvate se recomanda ca determinarile sa se faca pe cat posibil la locul de recoltare. Schimbarile de temperatura si presiune afecteaza solubilitatea gazelor in apa de analiza. Daca nu este posibila analizarea la locul de recoltare este necesar utilizarea unor reactivi in scopul conservarii.

Pentru fixarea ionilor metalelor grele se realizeaza acidifierea la pH de 3 – 3,5. Pentru conservarea balantei amoniac – nitriti – nitriti se recomanda adaugarea de 2 ml acid sulfuric 1:3 la un litru de proba.

Nu se conserva:

- aciditatea
- alcalinitatea
- duritatea
- substantele dizolvate
- suspensiile
- CBO (consumul biologic de oxigen)
- clor
- oxigen
- calciu
- sodiu
- potasiu
- magneziu

Metode de conservare a probelor de apa:

1. Sulfuri – se conserva prin adaugarea a 10 ml acetat de cadmiu sau zinc 10% la un litru de apa
2. Hidrogen sulfurat – se conserva prin adaugarea unei solutii de acetat de cadmiu in mediu de hidroxid de sodiu
3. Cr, Cu, Cd, Mn, Ni, Pb, Ag – se conserva prin adaugarea a 5 ml acid azotic concentrat la un litru de apa
4. As – se conserva prin adaugarea de 5 ml acid clorhidric concentrat la un litru de apa
5. Cianuri – se conserva prin aducerea pH – ului la minim 11 prin adaos de hidroxid de sodiu sau potasiu

Probele conservate se vor pastra la temperaturi cuprinse intre 4 si 10°C, si vor fi luate in lucru dupa cum urmeaza:

1. Apele curate se vor pastra maxim 72 de ore
2. Apele cu poluare medie maxim 48 de ore
3. Apele puternic poluate se vor lua in lucru dupa maxim 12 ore din momentul recoltarii.

Probele de apa vor fi insotite de o **FISA DE RECOLTARE** care trebuie sa contina:

INFORMATII GENERALE:

1. Numele persoanei care face recoltarea
2. Denumirea localitatii si sursei de apa
3. Utilizarea apei
4. Scopul efectuării analizei
5. data, ora si locul recoltarii

INFORMATII SPECIFICE:

1. Pentru apa de suprafata:
 - distanta da la mal la locul de recoltare
 - adancimea apei in punctul de recoltare
 - natura geologica a terenului
 - conditiile meteo in momentul recoltarii
 - prezenta in aval sau amonte a unui efluent

2. Pentru apa recoltata din fantani:

- caracterul fantanii (publice sau particulara)
- adancimea pana la oglinda de apa si adancimea totala a apei din fantana
- felul constructiei si natura peretilor
- modul de extragere al apei
- distanta pana la eventuale surse de impurificare
- daca apa se tulbura dupa ploi

3. Pentru ape reziduale:

- felul probei (unice, momentane sau medii proportionale)
- denumirea locului de recoltare (sectiei)
- sistemul de canalizare in care se deverseaza

3. METODE DE RECOLTARE A PROBELOR DE SOL

Frecvența prelevărilor de sol este în funcție de scopul cercetării (dacă se urmărește autopurificarea solului și igienizarea unui sol contaminat sunt necesare etape multiple de recoltare). Etapele se fixează la momente de timp în funcție de viteza proceselor care au loc în soluri. Probarea se poate face în trei variante:

1. Probarea sistematică se efectuează după o delimitare a parcelei după o rețea regulată pe care se fixează punctele de recoltare (amplasate în ochiurile rețelei).
2. Probarea concentrată are punctele de prelevare concentrate pe o zonă critică (considerată a fi afectată de poluare). Acest tip caracterizează mai exact zona afectată dar nu duce la obținerea de informații în afara zonei cercetate.
3. Probarea aleatorie. Nu permite o caracterizare reală a sitului decât în situația omogenității acestuia (lucru rar întâlnit).

Numărul probelor trebuie să fie în concordanță cu dimensiunea suprafeței investigate pentru obținerea unei imagini reale a fenomenului investigat.

Pentru recoltarea probelor de sol, se utilizează sonde manuale și mecanice, harlet, tărnaș și lopată. Cantitatea de probă depinde de numărul elementelor a fi dozate și este de 0,5 – 2 Kg pentru probe omogene și de mai multe Kg pentru un mediu eterogen. Se recoltează în recipiente de sticlă sau polietilenă cu gatul larg sau în pungi de polietilenă. Similar recoltării probelor de apă și cele de sol trebuie însoțite de o fișă de recoltare. Probele de sol vor fi ferite de acțiunea razelor solare pe durata transportului și vor fi păstrate în frigider (cel mult 24 de ore când se urmărește analizarea unor indicatori care se modifică în timp – amoniac, nitriți, nitrați, umiditate). În general pentru poluanții persistenți analizele se vor efectua pe probe uscate la temperatura camerei.

3.1. Metode de luare a probelor

Greutatea unei probe colectate depinde de scopul urmarit (de numarul si tipul analizelor efectuate) si de greutatea minima care sa asigure reprezentativitatea acesteia. Functie de natura analizelor si de incercarile tehnologice greutatea probei poate varia de la cateva grame la ordinul tonelor. Spre exemplu pentru determinarea curbei granulometrice pentru dimensiuni sub 1 mm sunt necesare 100 grame de proba dar in cazul in care particulele au dimensiuni peste 2,5 mm este necesara o greutate a probei de 20 Kg. Pentru efectuarea analizelor chimice greutatea variaza intre 10 grame si 1 Kg.

Greutatea minima a probei este influentata de:

- omogenitatea materialului
- dimensiunile particulelor
- continutul in elementele analizate
- diferentele dintre greutatile specifice si duritatile componentelor minerale ale solului.

Metodele de prelevare a probelor depind de locul de prelevare si de starea de miscare a materialului (in cazul proceselor de prelucrare a mineralelor). Se folosesc metode manuale sau mecanice de prelevare. Astfel se pot intalni urmatoarele cazuri specifice:

1. Luarea probelor dintr-un zacamant
2. Luarea probelor dintr-un material stationar
3. Luarea probelor dintr-un material in miscare
4. Luarea probelor pentru controlul proceselor de la uzinele de preparare

3.2. Pregatirea probelor si formarea mostrelor pentru laborator

In vederea realizarii analizelor de laborator, asupra probelor recoltate trebuiesc executate o serie de operatii preliminare. Cantitatile mari de probe, neomogenitatea lor dimensionala le face inutilizabile pentru realizarea analizelor urmarite. La pregatirea probelor se urmareaste sfaramarea, omogenizarea si reducerea probei.

Sfaramarea materialului se face prin utilizarea de concasoare, granulatoare, valturi, mori (cu bile sau bare), dezintegratoare, mojar. Fiecare aparat este capabil sa realizeze o anumita granulatie a materialului. In final pentru analiza chimica probele solide trebuie sa aibe o dimensiune a particulelor sub 0.074 mm.

Dupa macinare si omogenizare proba este supusa reducerii, care poate fi realizata prin:

1. Metoda sferturilor
2. Metoda impartirii in patrate
3. Metoda divizoarelor

DETERMINAREA PROPRIETATILOR FIZICE ALE SOLULUI

Pregatirea probelor de sol in vederea determinarii proprietatilor fizico-chimice si mecanice se efectueaza fie pe solul ca atare, fie uscat la temperatura camerei, functie de scopul analizei.

1. Determinarea marimii granulelor de sol prin metoda sitelor
2. Determinarea capilaritatii solului
3. Determinarea permeabilitatii solului
4. Determinarea umiditatii solului
5. Determinarea temperaturii solului
6. Determinarea pH-ului solului
7. Determinarea potentialului redox al solului