

Optimizarea preconcentrării multielementale *ex-situ* folosind cartușe μ -SPE pe bază de C18 funcționalizată cu ditizonă în vederea determinării metalelor prin spectrometria de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv și evaporare electrotermică de pe un filament de Rh (SSETV- μ CCP-OES) din probe de alimente și suplimente alimentare

(Activitatea 1.2, CO-UBB)

Scopul acestui studiu a fost testarea și optimizarea unei proceduri *ex-situ* (în laborator) de preconcentrare monoelementală sau multielementală în vederea determinării Cu, Zn, Cd și Pb prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES. În acest scop s-a optat pentru preconcentrarea pe cartușe de microextracție pe fază solidă (μ -SPE) C18 funcționalizate cu ditizonă, urmată de eluția ionilor metalici reținuți cu o soluție de HNO₃ diluat în prezență de tiouree. Au fost utilizate cartușe SPE HyperSep (40–60 μ m), cu volum de 1 mL și 100 mg material adsorbant (Thermo Scientific, Massachusetts, SUA), ditizonă (p.a., ACS, $\geq 98.0\%$, Sigma Aldrich, Massachusetts, SUA), tiouree GR pentru analiză, acid acetic glacial 100% Suprapur, amoniac 25% Suprapur și HNO₃ 65% suprapur (Merck, Darmstadt, Germania). Etapele procedurii au fost următoarele: (i) funcționalizarea cartușului C18 cu ditizonă; (ii) preconcentrarea ionilor metalici pe coloană; și (iii) eluția ionilor metalici. Optimizarea preconcentrării a avut în vedere studiul eficienței reținerii ionilor metalici în funcție de pH-ul probei de testare, respectiv studiul eluției ionilor metalici în funcție de tipul și concentrația eluentului și volumului acestuia. Determinările experimentale au constat în măsurarea concentrației ionilor de Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ și Zn²⁺ în eluat prin SSETV- μ CCP-OES în condițiile prezentate la Activitatea 1.1.

Pregătirea coloanelor μ -SPE a constat în condiționarea fazei staționare C18 cu 2 mL etanol și 2 mL apă ultrapură, urmată de funcționalizarea cu ditizonă prin trecerea unui volum de 2 mL de 0.5 mg mL⁻¹, preparată în soluție tampon de acetat de amoniu 1 mol L⁻¹ (pH 8,6). Coloana a fost apoi spălată cu 2 mL HNO₃ 1 mol L⁻¹ și apoi condiționată prin trecerea unei soluții tampon cu pH = 2–9. Coloana astfel condiționată a fost utilizată pentru preconcentrarea metalelor din soluția test cu pH identic cu cea a coloanei condiționate. Soluțiile tampon de 50 mmol L⁻¹ acetat de amoniu s-au preparat din acid acetic glacial și amoniac 25% și ajutate la un pH în intervalul 3–9. Soluția de pH 2 a fost preparată prin diluția acidului acetic glacial cu apă ultrapură.

Testele preconcentrării au fost efectuate pe soluții sintetice multielement de concentrație 0,25 mg L⁻¹ Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ și Pb²⁺ cu pH-uri în domeniul 2-9, obținute prin amestecarea în rapoarte corespunzătoare a acidului acetic cu amoniac. Eluția ionilor metalici reținuți pe coloana C18 funcționalizată s-a testat folosind soluții de 1 mol L⁻¹ HCl, 1 mol L⁻¹ HNO₃, în absență sau prezență unor concentrații de tiouree de 0,1; 0,2; 0,5 și 1 mol L⁻¹. Rezultatele testului au indicat faptul că eluția în HCl nu a fost adecvată pentru Pb, iar eluția doar în HNO₃ 1 mol L⁻¹ nu a fost adecvată pentru Cu (Figura 1). Astfel, s-a optat pentru optimizarea concentrației de tiouree în soluția de 1 mol L⁻¹ HNO₃. Influența pH-ului soluțiilor test și a concentrației tioureei în eluentul de 1 mol L⁻¹ HNO₃ sunt prezentate în Figura 2. Eficiența reținerii și eluției a fost exprimată ca raportul dintre concentrația elementelor calculată în soluția supusă extracției, pe baza concentrațiilor determinate prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES în eluent și concentrația analitică în soluția test (C_{SPE} / C_{Sol}).

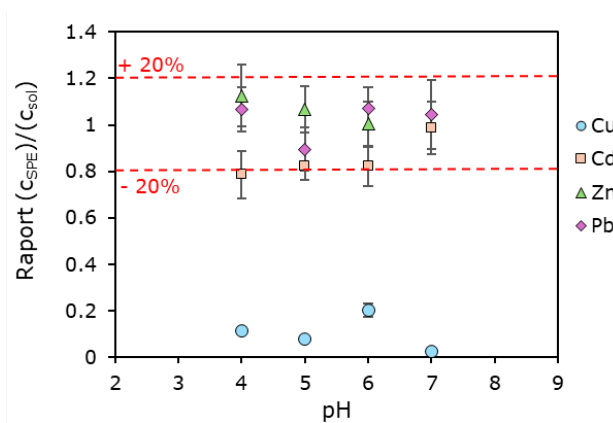


Figura 1. Influența pH-ului asupra reținerii Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} pe cartușe SPE cu C18 funcționalizate cu ditizonă și eluție cu HNO_3 1 mol L^{-1} . Barele de eroare corespund incertitudinii extinse ($k = 2$, $n = 3$ măsurători repetate)

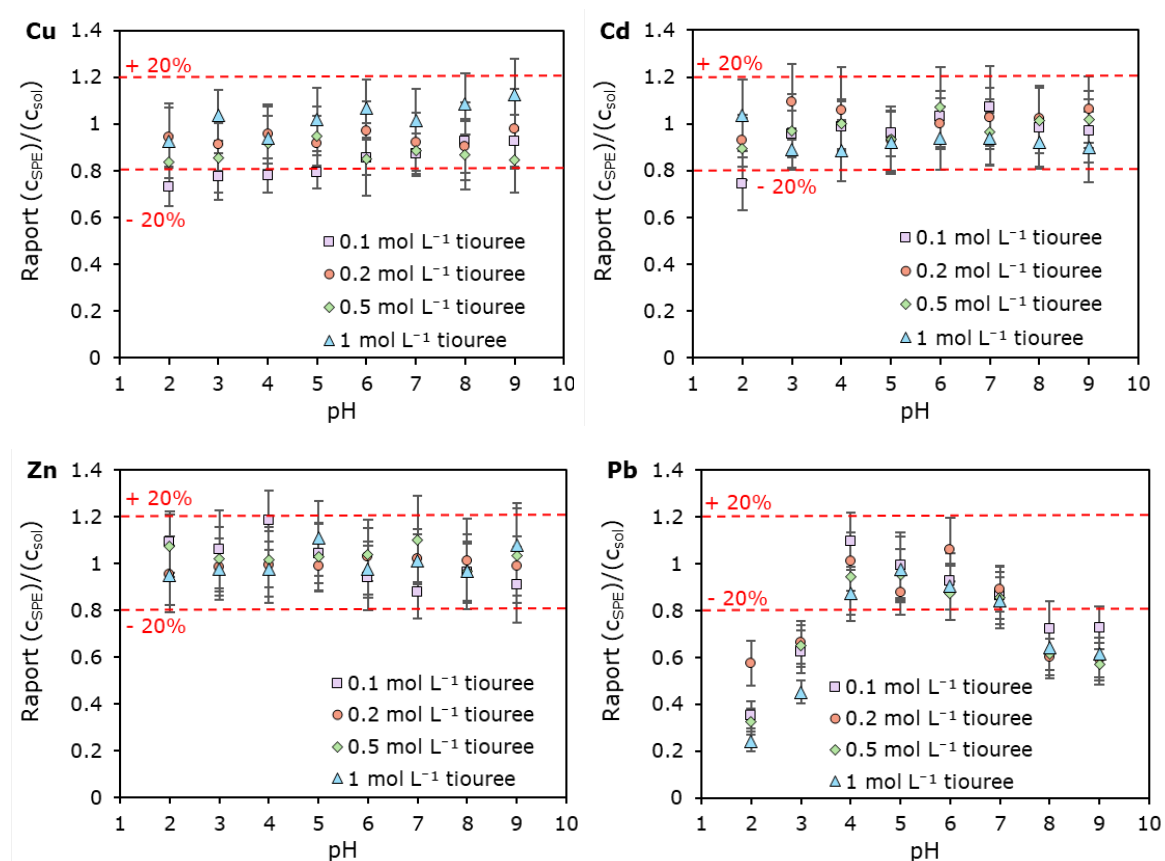


Figura 2. Influența pH-ului soluțiilor test și a concentrației de tiouree în 1 mol L^{-1} HNO_3 asupra reținerii și eluției Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} de pe cartușele SPE cu C18 funcționalizate cu ditizonă. Barele de eroare corespund incertitudinii extinse ($k = 2$, $n = 3$ măsurători repetate).

Rezultatele optimizării pH-ului au evidențiat un domeniu optim de pH pentru reținerea simultană a metalelor pe un interval larg între 4–7, cu grade de regăsire între 92–102%. La pH-uri sub 4, respectiv peste 7, s-a observat o scădere semnificativă a eficienței de reținere pentru Pb^{2+} , fenomen asociat instabilității complexului Pb–ditizonă și formării de specii parțial hidroxilate, în timp ce pentru Cu^{2+} , Cd^{2+} și Zn^{2+} valorile obținute s-au menținut în limitele de eroare a exactității de $\pm 20\%$, considerate satisfăcătoare pentru o preconcentrare corectă. Acest fenomen poate fi explicat prin protonarea grupărilor tiol și azometinice din molecula de ditizonă, care reduce capacitatea de complexare și conduce la o reținere scăzută a metalelor prin μ -SPE, în special pentru Pb^{2+} , și într-o oarecare măsură pentru Cd^{2+} . Reținerea eficientă a ionilor pe domeniul de pH 4–7 este o descoperire importantă din punct de vedere aplicativ, deoarece metoda optimizată poate fi utilizată pe un domeniu larg de pH, incluzând și pH-ul natural al apelor de suprafață, pe care se dorește aplicarea metodei optimizate. Pe acest domeniu de pH ditizona se deprotează parțial, formând anioni capabili să stabilească legături coordinative puternice cu ionii metalici, rezultând într-o stabilitate ridicată, și astfel într-o retenție eficientă μ -SPE pe coloana C18. Peste un pH de 7–8 acuratețea metodei de preconcentrare prin microextracția SPE și eluție în $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în mediu de HNO_3 scade semnificativ, fenomen care poate fi asociat formării speciilor hidroxilate ($M(OH)_2$), sau chiar a precipitatelor metalice, care concurează cu reacția de complexare de către ditizonă.

Concentrația tioureei în eluent în intervalul $0,1$ – 1 mol L^{-1} în mediu de 1 mol L^{-1} HNO_3 nu a influențat în mod semnificativ eficiența eluției la concentrații mai mari de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree. Astfel, gradele medii de regăsire în domeniul de pH 4–7 au fost de $95 \pm 12\%$ pentru $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree, $98 \pm 5\%$ pentru $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $96 \pm 8\%$ pentru $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ și $96 \pm 7\%$ pentru 1 mol L^{-1} tiouree. În consecință, s-a optat pentru eluția simultană a elementelor cu soluția de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în HNO_3 1 mol L^{-1} . Influența volumului acestui eluent pe domeniul $0,25$ – 5 mL asupra eficienței de eliberare a ionilor metalici din cartușele funcționalizate pentru soluții test de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ la pH de $6,5$ este prezentată în Figura 3.

Rezultatele din Figura 3 indică o creștere rapidă a eluției până la 2 mL eluent, urmată de o stabilizare la volume mai mari de 2 mL , când raportul c_{SPE}/c_{sol} s-a stabilizat în intervalul de exactitate impus de $\pm 20\%$. Pentru volume mai mici de 1 mL , eluția a fost incompletă, în special pentru Cu^{2+} și Pb^{2+} , care poate fi explicată prin formarea unor complecși metal–ditizonă mai puțin solubili în eluent. Prin urmare, a fost concluzionat că volumul optim de eluent de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în 1 mol L^{-1} HNO_3 este de 1 – 2 mL , asigurând grade de regăsire de $94 \pm 11\%$ pentru 1 mL și $94 \pm 13\%$ pentru 2 mL , pentru toate elementele studiate. Metoda optimizată poate fi aplicată și pentru un singur element în funcție de natura probelor și concentrația acestuia.

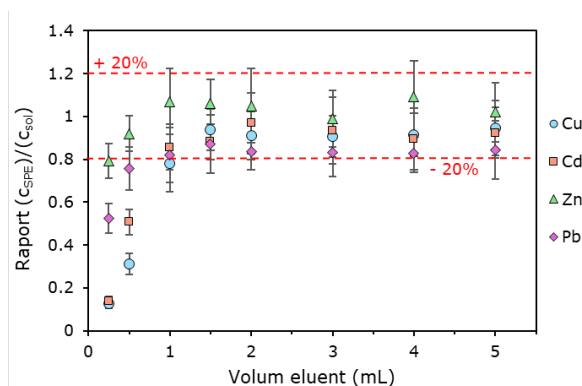


Figura 3. Influența volumului de eluent de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în 1 mol L^{-1} HNO_3 asupra raportului c_{SPE}/c_{sol} obținut prin preconcentrare μ -SPE a unei soluții sintetice multielement de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} . Barele de eroare corespund incertitudinii extinse ($k = 2$, $n = 3$ măsurători repetate)

Rezultate: Metodă optimizată *ex-situ* (în laborator) pentru preconcentrarea multielementală a Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} μ -SPE pe cartușe C18 funcționalizate cu ditizonă aplicabilă pentru determinarea prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES