

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

POSLIJEDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJA: KEMIJSKI SEMINAR 1

UPOTREBA DIFUZNIH GRADIJENATA U TANKOM FILMU ZA MJERENJA *IN-SITU*

PREGLED NAPRETKA U KEMIJSKOG FRAKCIONACIJI, SPECIJACIJI I BIORASPOLOŽIVOSTI METALA U VODI

A. A. Menegário, L. N. M. Yabuki, K. S. Luko, P. N. Williams, D. M. Blackburn, *Anal. Chim. Acta* **983** (2017) 54-66

OZREN GROZDANIĆ
Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija – smjer Analitička kemija

MENTOR: dr. sc. Dario Omanović, znanstveni savjetnik

SADRŽAJ

1. Uvod

2. Specijacija, specijacijska analiza i frakcionacija

3. Metoda DGT

Princip metode DGT, Građa uzorkivača DGT, Određivanje koncentracije analita, Vežući gelovi, Difuzijski gelovi, Membrane, Vrste uzorkivača DGT

4. Specijacija i frakcionacija primjenom metode DGT i modeliranje

Specijacija i specijacijska analiza, Frakcionacija, Modeliranje specijacije, Otopljeni sadržaj metala i frakcije DGT, Usporedba s drugim instrumentnim metodama

5. Praktična primjena uzorkivača DGT

Modeli za procese ograničene brzinom prolaska kroz membranu, Procesi ograničeni brzinom difuzije, Predviđanje toksičnosti

6. Zaključak

7. Bibliografija

1. UVOD



(1) UVOD

▶ metali se nalaze u svakom odjeljku okoliša – iz prirodnih i antropogenih izvora

▶ TOKSIČNOST (ekotoksičnost)

= svaka pojava štetnih učinaka tvari iz okoliša u bilo kojem živom organizmu u kojeg je tvar unesena

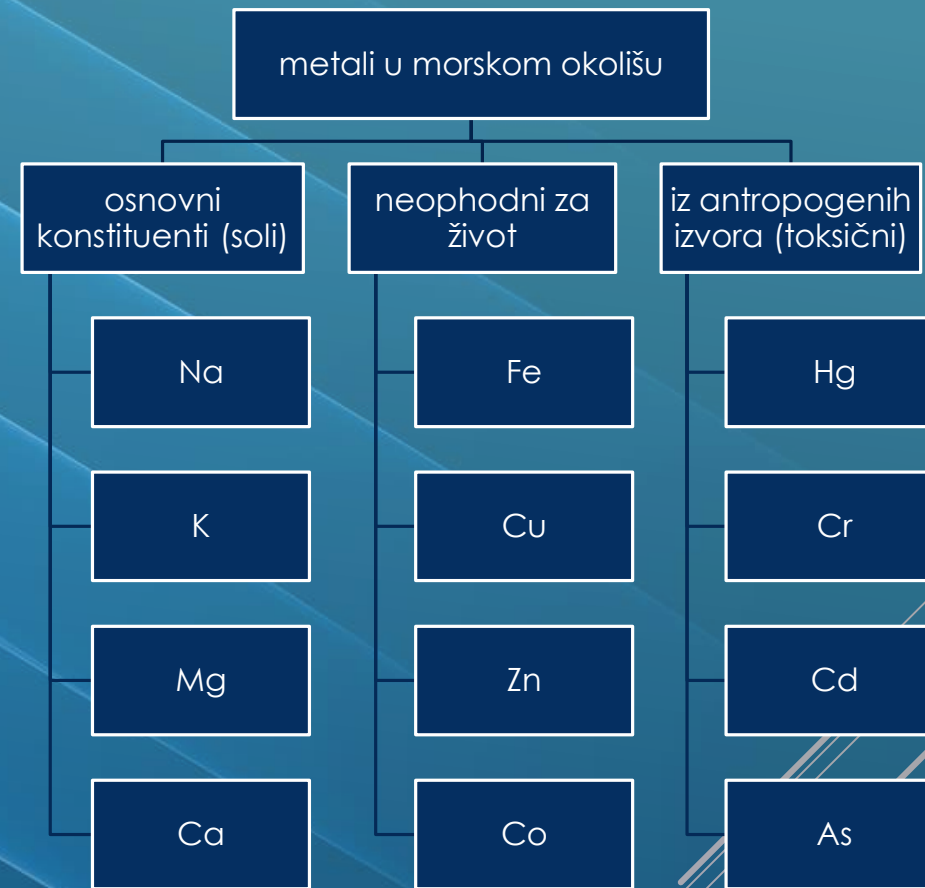
- može ovisiti o vrsti spoja (MeHg, TBT), o tome je li metal u obliku slobodnog iona ili u kompleksu (Cd, Pb, Cu, Al) i valenciji (Sb, As, Cr)

▶ BIORASPOLOŽIVOST

= udio tvari prisutne u okolišu koji može dospjeti u živi organizam u ukupnoj količini te tvari u okolišu u kojem se organizam nalazi

- što je čestica manja, bioraspoloživost je potencijalno viša

▶ UZORKOVANJE – problem konzerviranja, kontaminacije i promjene sastava uzorka od trenutka uzorkovanja do analize



Slika 1. Osnovni metali u morskom okolišu

DIFUZNI GRADIJENTI U TANKOM FILMU

diffusive gradients in thin films (DGT)

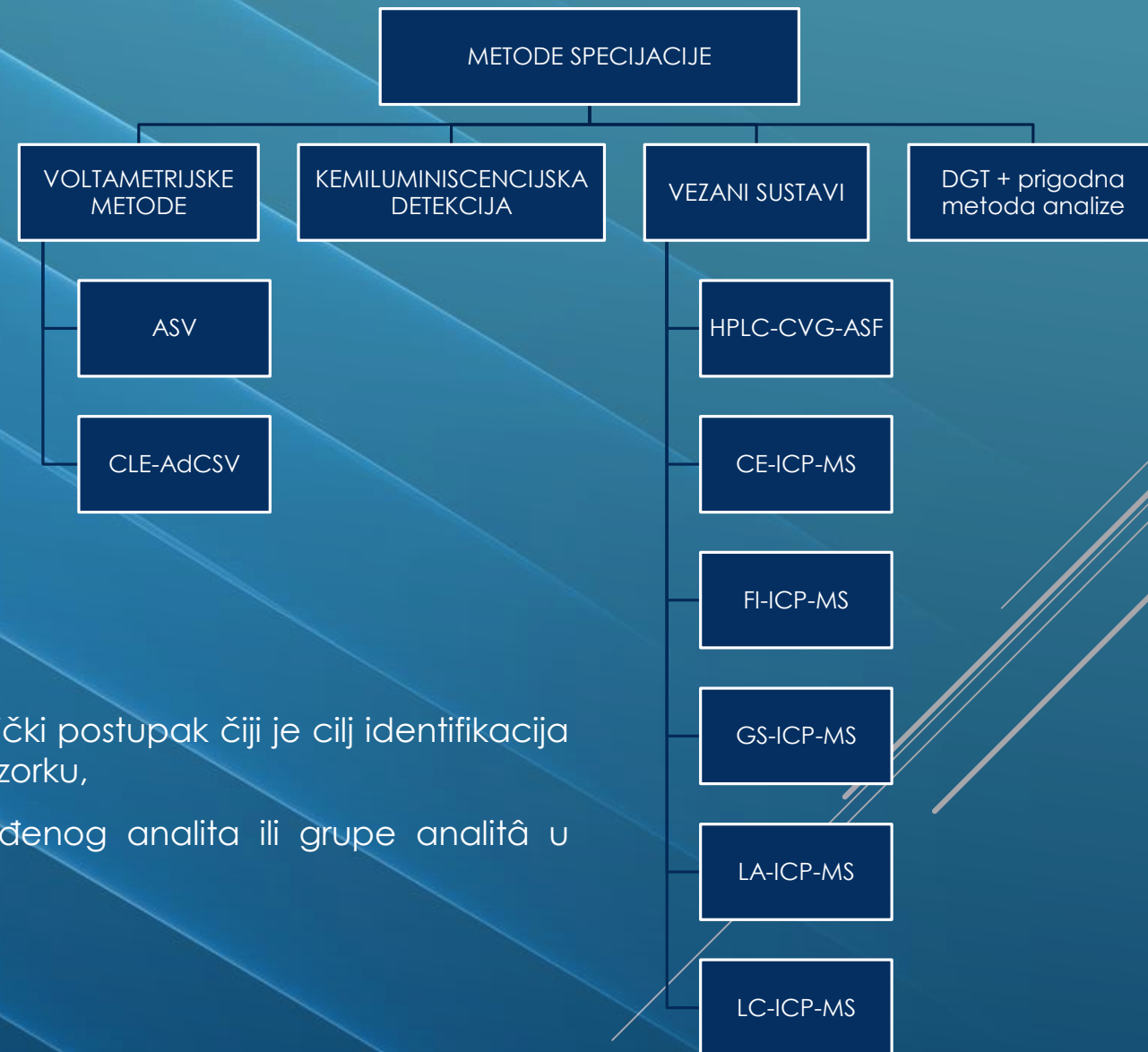
uzorkovanje *in situ* pasivnim uzorkivačima → uvid u specijaciju i bioraspoloživost metala, promjenu koncentracije s vremenom; stabilizacija i prekoncentracija analita; nizak utjecaj na okoliš; ekonomski prihvatljivo i vremenski nezahjevno rješenje

2. SPECIJACIJA, SPECIJACIJSKA ANALIZA I FRAKCIONACIJA

(2) SPECIJACIJA, SPECIJACIJSKA ANALIZA I FRAKCIONACIJA

► Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) predlaže razlikovanje četiri izraza vezana uz kemijske vrste (specije):

- **Kemijska specija** (engl. *chemical species*) – određen oblik elementa, definiran izotopnim sastavom, elektronskim i oksidacijskim stanjem i/ili kompleksnošću molekulske strukture,
- **Specijacija** (engl. *speciation*) – distribucija određenog elementa između određenih kemijskih vrsta u određenom sustavu,
- **Specijacijska analiza** (engl. *speciation analysis*) – analitički postupak čiji je cilj identifikacija i/ili kvantitativno mjerenje jedne ili više kemijskih vrsta u uzorku,
- **Frakcionacija** (engl. *fractionation*) – klasifikacija određenog analita ili grupe analitâ u uzorku prema fizikalnim i kemijskim svojstvima.

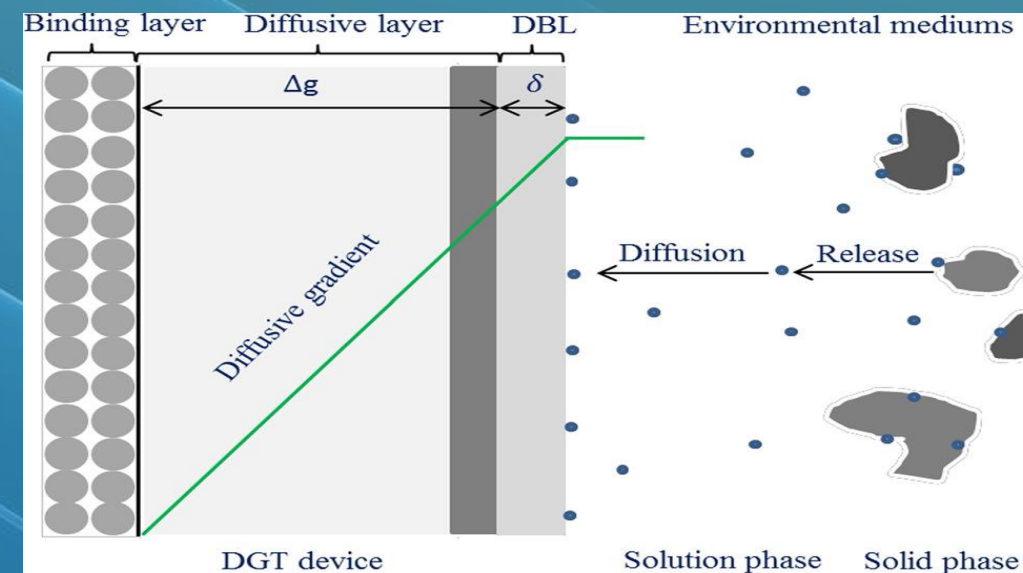


Slika 2. Shematski prikaz metoda za specijaciju metala

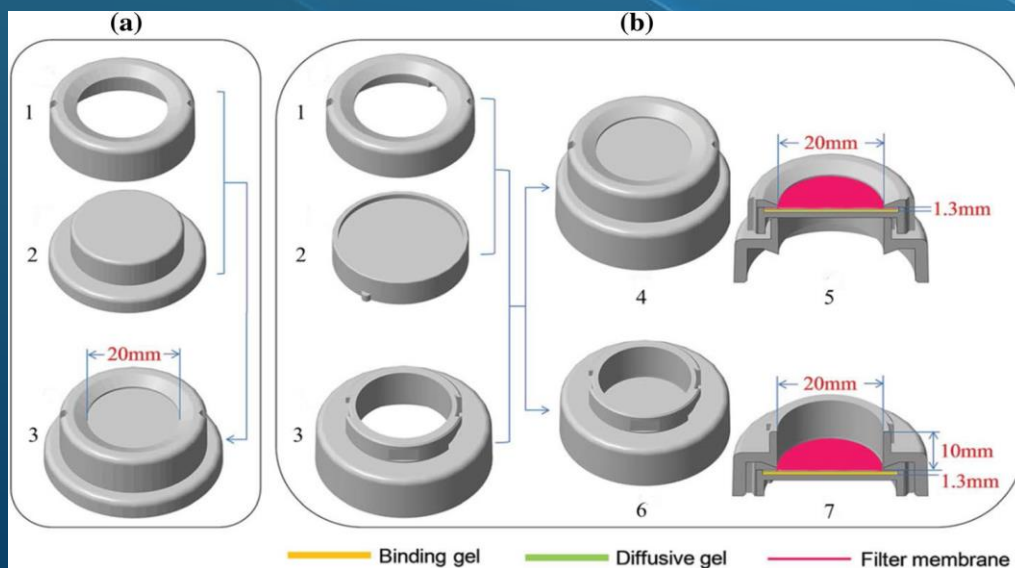
3. METODA DGT

(3.1) PRINCIP METODE DGT, (3.2) GRAĐA UZORKIVAČA DGT

- ▶ dva, polipropilenska dijela uzorkivača: KLIP i POKLOPAC
- ▶ na klip se nanose:
 1. vežući gel (*binding layer*)
 2. difuzijski gel (*diffusive layer*)
 3. membrana
- ▶ difuzija analita iz okoliša kroz membranu uzorkivača i difuzijski gel do vežućeg gela
- ▶ na površini membrane se stvara difuzijski granični sloj (*DBL*), a difuzijski gradijent se proteže kroz membranu i difuzijski gel uzorkivača do vežućeg sloja



Slika 3. Shema uzorkivača i mehanizam uzorkovanja



Slika 4. Građa difuznog gradijenta u tankom filmu (a) i dualne izvedbe uzorkivača (b)

- ▶ analiti difundiraju kroz otvor na poklopcu (geometrijska površina), neki autori ostavljaju mogućnost difundiranja zakrivljenom putanjom ispod poklopca (efektivna površina, A_e)
- ▶ uzorkovanje → otapanje gela (uobičajeno u 1M HNO_3 ili 1M NaOH) → analiza prikladnom metodom
- ▶ rezultat = FLUKS = prosječna koncentracija tijekom vremena izlaganja
- ▶ akumulirana masa = suma svih metalnih vrsta koje mogu difundirati i disocirati za vrijeme difuzije

(1) VRIJEDI ZA:

- ▶ za stacionarno stanje
- ▶ izlaganje dulje od 4h
- ▶ niski DOC
- ▶ ionsku jakost višu od 1 nM

* δ se može zanemariti u dobro miješanim otopinama i prirodnim vodama

$$(1) \quad c_{DGT} = \frac{M(\Delta g + \delta)}{DtA}$$

(2) VRIJEDI ZA:

- ▶ izračun δ pri niskim brzinama miješanja uz poznatu koncentraciju analita u otopini
- ▶ otopine bez prisustva organske tvari

$$(2) \quad \frac{1}{M} = \frac{1}{tc_{DGT}A_e} \left(\frac{g}{D^g} + \frac{f}{D^f} + \frac{\delta}{D^w} \right)$$

Dobivena koncentracija (c_{DGT}) je:

1. usrednjena obzirom na vrijeme izlaganja (engl. *time-weighted average*, TWA)
2. operativno određena koncentracija

Tablica 1. Simboli korišteni u jednadžbama (1) i (2)

c_{DGT}	koncentracija analita
M	akumulirana masa analita u vežućem gelu
Δg	debljina difuzijskog sloja (debljina gela + debljina membrane)
δ	debljina graničnog difuzijskog sloja
D	difuzijski koeficijent analita
t	trajanje uzorkovanja
A	površina izloženog dijela membrane uzorkivača DGT
M	akumulirana masa analita u vežućem gelu
t	trajanje uzorkovanja
A_e	efektivna površina izloženog dijela membrane uzorkivača DGT (ukoliko se uzima u obzir mogućnost difundiranja analita i ispod poklopca uzorkivača)
g	debljina difuzijskog gela
D^g	difuzijski koeficijent analita u difuzijskom gelu
f	debljina membrane
D^f	difuzijski koeficijent analita kroz membranu
δ	debljina graničnog difuzijskog sloja
D^w	difuzijski koeficijent analita u mediju kojem je uzorkivač izložen

$$(3) \quad t = \frac{0,5(\delta)^2}{D}$$

(3) EINSTEN-SMOLUCHOWSKIJEV IZRAZ za vrijeme potrebno za prolaz čestice kroz difuzijski sloj (t je reda veličine 10 min)

Tablica 3. Simboli korišteni u jednadžbi (3)

t	vrijeme difundiranja
δ	ukupna debljina difuzijskog sloja
D	difuzijski koeficijent tvari

VRIJEME IZLAGANJA:

- ▶ mora biti dovoljno dugo da period postizanja konstantnog fluksa ne bude značajan u odnosu na ukupno vrijeme izlaganja
- ▶ ovisi o:
 - ▶ prisutnosti organskih liganada
 - ▶ stupnju labilnosti spojeva
 - ▶ eventualnom vezanju analita za membranu/difuzijski gel
- ▶ u prirodnim vodama: od 3 dana do nekoliko tjedana
- ▶ na završetak izlaganja može utjecati:
 - ▶ pojava obraštaja
 - ▶ kompeticija iona kalcija i magnezija u okolišu visokog saliniteta

- ▶ pri niskoj ionskoj jakosti otopine (<1 nM) dolazi do uspostave Donnanovog potencijala (ψ) **(4)**

$$(4) \quad \psi = \left(\frac{RT}{zF} \right) \operatorname{asinh} \left(\frac{\rho}{2zFc_{otop}} \right)$$

- ▶ uz poznat ψ može se dobiti odnos c_{gel}/c_{otop} **(5)**

$$(5) \quad \frac{c_{gel}}{c_{otop}} = e^{-\frac{zF\psi}{RT}}$$

- ▶ ako je gel pozitivno nabijen, kationi se odbijaju, $c_{gel}/c_{otop} < 1$ i obrnuto, **(6)** i **(7)**

- ▶ na odnos c_{gel}/c_{otop} mogu utjecati i specifična vezanja za pojedine vrste gelova

$$(6) \quad \frac{c_{gel}}{c_{otop}} > 1 \quad \text{negativno nabijen gel, kationi ulaze}$$

$$(7) \quad \frac{c_{gel}}{c_{otop}} < 1 \quad \text{pozitivno nabijen gel, kationi se odbijaju}$$

Tablica 4. Simboli korišteni u jednadžbama (4)-(7)

ψ	Donnanov potencijal
R	opća plinska konstanta: 8,314 J/(molK)
T	temperatura
ρ	gustoća naboja u gelu
z	naboj metalnog iona (analita)
F	Faradayjeva konstanta: 96485 C/mol
c_{otop}	koncentracija analita u otopini
c_{gel}	koncentracija analita u gelu

- ▶ organski kompleksi otežavaju uzorkovanje metala metodom DGT radi svoje veličine i različitih labilnosti

(8) VRIJEDI ZA:

- ▶ masu akumuliranog analita u uzorku s visokom razinom parametra DOC
- ▶ zanemarene razlike u difuzijskim koeficijentima metala i kompleksa u vodi i gelu te zanemaren difuzijski sloj na površini membrane

$$(8) \quad M = \frac{(D_M c_M + D_{ML} c_{ML}) t A_e}{\Delta g}$$

- ▶ ako se svi difuzijski koeficijenti uzimaju u obzir, vrijedi izraz (9)

$$(9) \quad \frac{1}{M} = \frac{\delta}{D_M^w c_M + D_{ML}^w c_{ML}} + \frac{\Delta g}{D_M^g c_M + D_{ML}^g c_{ML} t A_e}$$

Tablica 5. Simboli korišteni u jednadžbama (8) i (9)

M	akumulirana masa analita u vežućem gelu
D_M	difuzijski koeficijent metala
c_M	koncentracija metala
D_{ML}	difuzijski koeficijent metalnog kompleksa
c_{ML}	koncentracija metalnog kompleksa
t	vrijeme (trajanje) uzorkovanja
A_e	efektivna površina izloženog dijela membrane uzorkivača DGT
Δg	debljina difuzijskog sloja (debljina gela + debljina membrane)
δ	debljina graničnog difuzijskog sloja
D_M^w	difuzijski koeficijent metala u vodi (otopini)
D_{ML}^w	difuzijski koeficijent metalnog kompleksa u vodi (otopini)
D_M^g	difuzijski koeficijent metala u gelu
D_{ML}^g	difuzijski koeficijent metalnog kompleksa u gelu

- ▶ najčešće hidrogelovi s funkcionalnim skupinama
- ▶ najčešće korišten: *Chelex-100*[®] (*BioRad*) – uzorkovanje do 24 različita elementa
- ▶ gel *Metsorb*[®] – na bazi TiO₂
- ▶ za Hg: funkcionalna 3-merkaptopropilna skupina (MeHg), tiolna skupina, ion-izmjenjivačke smole
- ▶ za anionske vrste: *Metsorb*[®], ferihidrit (željezov oksihidroksid), gelovi na bazi cirkonijevog oksida

<i>Chelex-100</i> [®]	<i>Metsorb</i> [®]	<i>Duolite GT73</i> [®] , <i>Ambersep GT74</i> [®]	N-metil-D-glukamin (NMDG)
Zn	Sb	Hg	Cr(VI)
Cd	V		
Co	As		
Ni	Mo		
Cu	W		
Al	Se		
Pb	P		
Cr	U		
Mn			
Fe			
As			
Hg			
U			

Slika 5. Najčešće korišteni vežujući gelovi i neki od analita koje uzorkuju

DIFUZIJSKI GELOVI:

- ▶ najčešće hidrogelovi od poliakrilamida ili agaroze
- ▶ dva sustava pora:
 1. OTVORENI:
 - ▶ veličina pora ~10 nm
 - ▶ omogućava ulazak i većim, organometalnim kompleksima
 2. RESTRIKTIVNI:
 - ▶ veličina pora ~1 nm
 - ▶ omogućava ulazak anorganskim spojevima i slobodnim ionima



Slika 6. DGT uzorkivač.

MEMBRANE:

- ▶ primarna uloga = filtracija
- ▶ veličina pora 0,45 μm
- ▶ sprječavaju kontaminaciju i oštećenje gela
- ▶ najčešći materijali:
 - ▶ poliviniliden fluorid (PVDF)
 - ▶ celulozni nitrat
 - ▶ celulozni acetat
 - ▶ hidrofilni polietersulfon (PES)

4. SPECIJACIJA I FRAKCIONACIJA PRIMJENOM METODE DGT I MODELIRANJE

(4) SPECIJACIJA I FRAKCIONACIJA PRIMJENOM METODE DGT I MODELIRANJE

- ▶ metali i njihovi spojevi u vodi se obzirom na mogućnost detekcije metodom DGT mogu razlikovati prema najmanje tri razine labilnosti:

1. LABILNE VRSTE

- ▶ mogu se mjeriti uzorkivačima DGT sa standardnom konfiguracijom difuzijskog gela (debljina sloja od 0,8 mm)
- ▶ slobodni ioni i spojevi koji lako i potpuno disociraju

2. RELATIVNO LABILNI, KOMPLEKSNI SPOJEVI

- ▶ mogu se detektirati određenim modifikacijama konfiguracije gela
- ▶ variranje debljine → veća točnost mjerenja (labilnosti kompleksiranih metala i otopljenih metala se razlikuju, pa se mjere obje frakcije)
- ▶ ako se mjeri samo koncentracija otopljenih metala, disocijacija kompleksnih spojeva se može promovirati upotrebom difuzijskog gela jače moći adsorpcije

3. INERTNE VRSTE

- ▶ nisu podložne disocijaciji
- ▶ radi svoje veličine, molekule ne difundiraju u difuzijski gel

(4.1) SPECIJACIJA I SPECIJACIJSKA ANALIZA

(4.1.1) DGT-LABILNE VRSTE METALA I MODELIRANJE

(4) SPECIJACIJA I FRAKCIONACIJA PRIMJENOM METODE DGT I MODELIRANJE

Primjer 1. **Mn** – softversko predviđanje specija

GEL: Chelex-100®

MODEL: iz softvera CHEAQS

SPECIJE: Mn²⁺, Mn(SO₄)_(aq), Mn(OH)⁺

► posebne membrane za anionske vrste

IZVOR: A. A. Menegário, L. N. M. Yabuki, K. S. Luko, P. N. Williams, D. M. Blackburn, *Anal. Chim. Acta* **983** (2017) 54-66

Primjer 2. **Cd, Ni, Zn, Pb, Cu, Co** – softversko predviđanje koncentracija frakcija DGT

GEL: Chelex-100®

MODEL: iz softvera vMINTEQ

SPECIJE: dobro slaganje rezultata za Cd, Ni, Zn; niže vrijednosti predviđene za Pb i Cu, više vrijednosti za Co

► mogući razlozi neslaganja: difuzija organskih kompleksa, upotreba difuzijskih koeficijenata za kiseline (huminska – HA, fulvična – FA) umjesto za spojeve kiselina i metala, softverski modeli razvijeni za slatke vode, istraživanje provedeno na morskoj vodi

IZVOR: A.-M. Cindrić, N. Cukrov, G. Durrieu, I. Pižeta, D. Omanović, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017)

Primjer 3. **Cd, Ni, Zn, Pb, Cu, Co** – softversko predviđanje koncentracija frakcija DGT

GEL: Chelex-100®

MODEL: $C_{dyn} = C_{inorg} + \frac{C_{FA}D_{FA}}{D_{eff}} + \frac{C_{HA}D_{HA}}{D_{eff}}$ za predviđanje frakcija DGT

i softver vMINTEQ (specijacija)

SPECIJE: najbolje slaganje stvarnih i predviđenih koncentracija su pokazali rezultati za Cd, za Pb i Cu predviđene su niže koncentracije, a za Ni i Co više; Zn isključen radi kontaminacije slijepe probe

IZVOR: A.-M. Cindrić, S. Marcinek, C. Garnier, P. Salaün, N. Cukrov, B. Oursel, V. Lenoble, D. Omanović, *Sci. Total Environ.* **721** (2020)

Primjer 4. **Pb** – softversko predviđanje kemijskih specija

GEL: *Saccharomyces cerevisiae* u agaroznom gelu

MODEL: iz softvera CHEAQS

SPECIJE: Pb²⁺, Pb(NO₃)⁺ i Pb(OH)⁺

IZVOR: A. A. Menegário, L. N. M. Yabuki, K. S. Luko, P. N. Williams, D. M. Blackburn, *Anal. Chim. Acta* **983** (2017) 54-66

Primjer 1. **Cr**

- ▶ od interesa je odvajanje vrsta trovalentnog i šesterovalentnog Cr
- ▶ mogu se detektirati anionske i kationske vrste
- ▶ mogućnosti:
 - ▶ gelovi koji zadržavaju samo kationske (*Chelex-100*[®]) ili samo anionske vrste (ferihidrit)
 - ▶ gelovi selektivni za pojedina oksidacijska stanja (NMDG zadržava Cr(VI))
 - ▶ separacija prilikom elucije (NaOH eluira samo Cr(VI))

Primjer 2. **As**

- ▶ najviše istraživana redoks specijacija radi izražene toksičnosti As
- ▶ princip: paralelno uzorkovanje s gelovima koji vežu ukupan anorganski As (*Metsorb*[®]) i gelovima koji vežu As određenog oksidacijskog stanja

Primjer 3. **Hg**

- ▶ 3-merkaptopropilna skupina veže MeHg – od posebnog interesa
- ▶ difuzijski sloj utječe na specijaciju iona → potrebne dodatne metode specijacije (npr. GC-MS)
- ▶ kombinacijom metode DGT* i dodatne metode (LC, CV-AFS, IC-ICP-MS): Hg²⁺, CH₃Hg⁺, C₂H₅Hg⁺ i C₆H₅Hg⁺

*DGT s ion-izmjenjivačkom smolom i funkcionalnom tiolnom skupinom, *Duolite GT73*[®] i *Ambersep GT74*[®]

URAN:

- ▶ specijacija bazirana na anionskim oblicima koji kompleksiraju s ionima $(\text{CO}_3)^{2-}$
- ▶ smole *DE81*[®] i *Chelex-100*[®] se mogu koristiti u alkalnim, prirodnim, slatkim vodama
- ▶ smola *Dowex resin*[®] se može koristiti za određivanje ukupnog U

RADIONUKLIDI:

- ▶ gel *Chelex-100*[®] određuje i ione Eu^{3+} , UO_2^{2+} , NpO^{2+}
- ▶ određivanje u točno određenih područjima pH vrijednosti

(4.2) FRAKCIONACIJA

ANORGANSKE I ORGANSKE FRAKCIJE:

- ▶ anorganske vrste su manje → brža i lakša difuzija
- ▶ frakcionacija se vrši paralelnim uzorkovanjem – korištenjem uzorkivača s otvorenim i restriktivnim sustavima pora
- ▶ posebno se računaju koncentracije anorganske **(10)** i organske frakcije **(11)**

$$(10) \quad c_{anorg} = \frac{\frac{{}^oM}{{}^oD_{org}} - \frac{rM}{rD_{org}}}{k\left(\frac{{}^oD_{anorg}}{{}^oD_{org}} - \frac{rD_{anorg}}{rD_{org}}\right)}$$

$$(11) \quad c_{org} = \frac{\frac{{}^oM}{{}^oD_{anorg}} - \frac{rM}{rD_{anorg}}}{k\left(\frac{{}^oD_{org}}{{}^oD_{anorg}} - \frac{rD_{org}}{rD_{anorg}}\right)}$$

Tablica 6. Simboli korišteni u jednadžbama (10) i (11)

c_{anorg}	koncentracija anorganskih vrsta
c_{org}	koncentracija organskih vrsta
oM	akumulirana masa u uzorkivaču otvorenih pora
rM	akumulirana masa u uzorkivaču restriktivnih pora
${}^oD_{org}$	difuzijski koeficijent organskih vrsta u uzorkivaču otvorenih pora
rD_{org}	difuzijski koeficijent organskih vrsta u uzorkivaču restriktivnih pora
${}^oD_{anorg}$	difuzijski koeficijent anorganskih vrsta u uzorkivaču otvorenih pora
rD_{anorg}	difuzijski koeficijent anorganskih vrsta u uzorkivaču restriktivnih pora
k	konstanta ovisna o parametrima samog uzorkivača: površini i debljini gela te vremenu izlaganja

NANOČESTICE:

- ▶ teoretski se mogu detektirati
- ▶ njihov udio se dobiva usporedbom s rezultatima analize filtrata nakon ultrafiltracije

- ▶ na temelju poznatih, ulaznih podataka o okolišu (npr. pH, ionska jakost, podaci o ukupnim koncentracijama metala i organske tvari) može se simulirati specijacija pojedinog metala
- ▶ najčešći softveri: WHAM, vMINTEQ, CHEAQS
- ▶ usporedbe voltometrije i modela WHAM pokazale su jako vezanje Cu za DOC i dobro slaganje podataka za Zn
- ▶ usporedbom rezultata metode DGT i modelnih podataka (softveri WHAM i vMINTEQ) uočava se da su predviđene koncentracije za:
 - ▶ **Cu** su niže od stvarnih (niže od frakcija DGT) radi vezanja za organsku tvari,
 - ▶ **Pb** niže od stvarnih radi dominacije inertnih vrsta na koje se Pb veže,
 - ▶ **Ni** niže od stvarnih radi spore disocijacije kompleksnih spojeva s Ni,
 - ▶ **Cd** realne (usporedive) radi preferencije stvaranja anorganskih spojeva,
 - ▶ **Fe** i **Al** niže od stvarnih radi tendencije stvaranja organskih kompleksa ili pojave u koloidnom obliku.

- ▶ uobičajen je postupak filtracije uzoraka vode kroz filter veličine pora $0,45 \mu\text{m}$ → razdvajanje otopljenih i koloidnih čestica od neotopljeni
- ▶ Frakcije DGT su u većini realnih sustava nižih koncentracija u odnosu na ukupno dostupan metal u filtriranom uzorku jer:
 - ▶ metal s organskim (labilnim) ligandom dopijeva u frakciju DGT uz manji difuzijski koeficijent,
 - ▶ vrijeme izloženosti uzorkivača DGT se bitno razlikuje u odnosu na konvencionalnu metodu diskretnog uzorkovanja,
 - ▶ parametri uzorkivača (geometrija i difuzijski sloj) utječu na difuziju tvari,
 - ▶ moguća je pojava obraštaja na *vanjskoj* strani membrane u doticaju s vodenim okolišem.
- ▶ redoslijed metala prema jakosti njihove veze s ligandima, odnosno kapacitetu za vezanje liganada je:
$$Cu > Co \approx Ni \approx Pb > Cd$$
- ▶ u prikazanom nizu, Cu ima najviši afinitet prema organskim ligandima, a Cd prema anorganskima → za Cu je najslabije, a za Cd najbolje slaganje koncentracija otopljenih frakcija s koncentracijama frakcija DGT

- ▶ A.-M. Cindrić, S. Marcinek, C. Garnier, P. Salaün, N. Cukrov, B. Oursel, V. Lenoble, D. Omanović, *Sci. Total Environ.* **721** (2020): usporedba metode **DGT** (analize provedene na HR ICP-MS) i anodne voltametrije otapanja (**ASV**) za Cu
- ▶ obje metode mogu odrediti anorganske i slabo vezane, organske vrste Cu
- ▶ koncentracije dobivene metodom ASV u prosjeku 34% niže od koncentracija frakcija DGT
- ▶ razlike među metodama:
 - ▶ efektivno trajanje mjerenja (ASV: ~0,1s DGT: ~ 13,5 s)
 - ▶ razlika u debljini difuzijskog sloja (ASV: ~ 10 μ m, DGT ~ 0,9 μ m)

5. PRAKTIČNA PRIMJENA UZORKIVAČA DGT

(5) PRAKTIČNA PRIMJENA UZORKIVAČA DGT

- ▶ Direktive Europske unije 2000/60/EZ, 2008/105/EZ i 2013/39/EU definiraju tzv. *standarde kakvoće okoliša* (engl. *environmental quality standards, EQS*) - procjenu kemijskog statusa vodâ
- ▶ za metale je propisano i **ODREĐIVANJE BIORASPOLOŽIVOSTI** koja se može određivati i modelima
- ▶ ključna je uloga metode DGT u razvoju modela koji će moći opisati i predviđati stanje morskog okoliša na određenom području
- ▶ postoji i potencijal ove metode za *direktno* određivanje biorasploživih frakcija pojedinih metala jer se upravo potencijalno bioraspložive frakcije uzorkuju metodom DGT

- ▶ ulazak metala u živi organizam može biti ograničeno brzinom prolaska kroz staničnu membranu i brzinom difuzije metala iz okoliša do stanične membrane
- ▶ **OGRANIČENJE BRZINOM PROLASKA KROZ MEMBRANU** mogu opisati dva modela:
 1. FIAM:
 - ▶ *free ion activity model*
 - ▶ fenomen ulaska čestice u stanicu ovisi o aktivitetu iona
 - ▶ bioraspoloživost može ovisiti o sposobnosti konverzije u bioraspoložive oblike tijekom prolaska kroz membranu, tj. o brzini ulaska u stanicu
 2. BLM:
 - ▶ engl. *biotic ligand model*
 - ▶ dogradnja modela FIAM na pretpostavkama da: (1) postoji interakcija između iona metala i površine biološke membrane i (2) da su u zauzimanju vežućih mjesta na membrani određeni ioni kompetitivniji od drugih
 - ▶ primijenjen u SAD-u
- ▶ **OGRANIČENJE BRZINOM DIFUZIJE:**
 - ▶ slobodni ioni dolaze do vanjske površine biološke membrane
 - ▶ pojava značajnog koncentracijskog gradijenta
 - ▶ svi kemijski oblici kojima je vrijeme potrebno za difuziju kroz gradijent dovoljno za disocijaciju, postaju bioraspoloživi
 - ▶ mjerenja DGT se generalno dobro slažu s ovim modelom

- ▶ uglavnom vezano uz okoliše s visokom koncentracijom tvari
- ▶ dobro slaganje s mjerenjima pokazuje model BLM
- ▶ rezultati dobiveni metodom DGT pokazuju dobru korelaciju s rezultatima dobivenim modelom iako ne mogu u potpunosti stvoriti stvarne uvjete biološkog unosa, tj. kompeticiju iona u slučaju primjene modela BLM
- ▶ slaganje je opaženo i kod koncentracija metala pri kojima su vidljive reakcije nekih organizama na toksičan okoliš (npr. inhibicija rasta)

6. ZAKLJUČAK

(6) ZAKLJUČAK

1. od ukupnog udjela metala u vodenom okolišu, samo je dio bioraspoloživ (toksičan)
2. u istraživanju bioraspoloživosti metala osnovne probleme predstavljaju specijacija i konzerviranje (transport) uzorka
3. jedno od rješenja oba problema su difuzni gradijenti u tankom sloju (uzorkivači DGT) – pasivni uzorkivači kojima se uzorkuju samo određene kemijske vrste i pritom ostaju nepromijenjene do trenutka analize
4. značajan napredak učinjen je u istraživanju specijacije i frakcionacije tvari upotrebom uzorkivača DGT
5. prednosti metode DGT su: prekoncentracija analita, smanjenje mogućnosti kontaminacije uzorka, smanjenje efekta matriksa, niske granice detekcije i stabilizacija uzorka
6. ograničenja kod uzorkovanja metala postoje u vremenu izlaganja i sastavu otopine koja se uzorkuje (niska ionska jakost i prisutnost organske tvari)
7. velika je uloga rezultata dobivenih metodom DGT u razvoju i validaciji modela specijacije i dobivanju informacija o bioraspoloživosti

7. BIBLIOGRAFIJA

(7) BIBLIOGRAFIJA

- ▶ A. Kot, J. Namiesnik, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **19** (2000) 69-79
- ▶ F. Plavšić, Z. Lovrić, A. Wolf Čoporda, I. Z. Ježić Vidović, D. Čepelak Dodig, D. Gretić, S. Đurašević, *Siguran rad s kemikalijama*, Zagreb: O-tisak d.o.o. (2014) 1-22
- ▶ A. A. Menegário, L. N. Marques Yabuki, K. S. Luko, P. N. Williams, D. M. Blackburn, *Anal. Chim. Acta* **983** (2017) 54-66
- ▶ C. Li, S. Ding, L. Yang, M. Ren, M. Chen, X. Fan, E. Lichtfouse, *Environ. Chem. Lett.* **17** (2019) 801-831
- ▶ D. M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.-G.G. Danielsson, H. Muntau, H. P. van Leeuwen, R. Lobinski, *Pure Appl. Chem.* **8** (2000) 1453-1470
- ▶ Y. Gao, C. Zhou, C. Gaulier, A. Bratkic, J. Galceran, J. Puy, H. Zhang, M. Leermakers, W. Baeyens, *Trends Anal. Chem.* **116** (2019) 92-101
- ▶ W. Davidson, H. Zhang, *Anal. Chem.* **67** (1995) 3391-3400
- ▶ D. Omanović, I. Pižeta, P. Vukosav, E. Kovács, S. Frančišković-Bilinski, J. Tamás, *Sci. Total Environ.* **511** (2015) 423-434.
- ▶ W. Davidson, H. Zhang, *Environ. Chem.* **9** (2012) 1-13
- ▶ A. Altier, M. Jiménez-Piedrahita, R. Uribe, C. Rey-Castro, J. Galceran, J. Puy, *Anal. Chim. Acta* **1060** (2019) 114-124
- ▶ H. Zhang, W. Davidson, *Environ. Chem.* **12** (2015) 85-101
- ▶ A.-M. Cindrić, S. Marcinek, C. Garnier, P. Salaün, N. Cukrov, B. Oursel, V. Lenoble, D. Omanović, *Sci. Total Environ.* **721** (2020)
- ▶ Y. Pan, D. X. Guan, D. Zhao, J. Luo, H. Zhang, W. Davison, L. Q. Ma, *Environ. Sci Technol.* **49** (2015) 14267-14273.
- ▶ A.-M. Cindrić, N. Cukrov, G. Durrieu, I. Pižeta, D. Omanović, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017)
- ▶ Y. Gao, S. De Craemer, W. Maeyens, *Talanta* **120** (2014) 470-474
- ▶ P. Pelcova, H. Docekalova, A. Kleckerova, *Anal. Chim. Acta* **866** (2015) 21-26
- ▶ Y. S. Hong, E. Rifkin, E. J. Bouwer, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 6429-6436
- ▶ J. Balch, C. Guéguen, *Chemosphere* **119** (2015) 498-503
- ▶ I. Gaabass, J. D. Murimboh, N. M. Hassan, *Water Air Soil Pollut.* **202** (2009) 131-140
- ▶ H. Fan, Y. Bian, D. Su, G. Tong, T. Sun, *Talanta* **79** (2009) 1228-1232
- ▶ C. Hong, D. Jia, N. Yong-xin, S. Ting, *Chem. Res. Chinese Univ.* **27** (2001) 703-707
- ▶ S. Meylan, N. Odzak, R. Behra, L. Sigg, *Anal. Chim. Acta.* **510** (2004) 91-100
- ▶ E.R. Unsworth, K.W. Warnken, H. Zhang, W. Davison, F. Black, J. Buffle, J. Cao, R. Cleven, J. Galceran, P. Gunkel, E. Kalis, D. Kistler, H.P. Van Leeuwen, M. Martín, S. Noël, Y. Nur, N. Odzak, J. Puy, W. Van Riemsdijk, L. Sigg, E. Temminghoff, M. Lou, Tercier-Waeber, S. Toepperwien, R.M. Town, L. Weng, H. Xue *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 1942-1949