

UDK: 661.42:541.13:631.413(045)=163.41

ORIGINALAN STRUČAN RAD

Oblast: Hemija

**ODREĐIVANJE HLORIDA U ZEMLJIŠTU JONSKOM
HROMATOGRAFIJOM**

**DETERMINATION OF CHLORIDE IN SOIL BY IONIC
CHROMATOGRAPHY**

Zorica Sovrlić, Danijela Urošević, Miomir Mikić, Marija Milivojević,
Vesna Krstić, Marina Udilanović, Sanela Vasiljević
Institut za rudarstvo i metalurgiju, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

Izvod

Za određivanje hlorida u zemljištu ispitivani su različiti postupci pripreme uzorka sertifikovanog referentnog materijala zemljišta Sigma Aldrich "Anions in Soil" SQC013-30G. Vršena je ekstrakcija sa ultra čistom vodom, a menjani su sledeći parametri: količina uzorka (0,5 g-1 g); količina vode za ekstrakciju (10-50 ml); vreme ekstrakcije (1-3 h). Dobijeni rezultati obrađeni su statistički u SPSS programu uz korišćenje One Way analysis of Variance i One sample T-test. Na osnovu dobijenih rezultata za nivo značajnosti zaključuje se da je najbolji metod za određivanje hlorida u zemljištu metoda 3.

Ključne reči: Anjoni, zemljište, jonska hromatografija

Abstract

Certified soil material Sigma Aldrich "Anions in Soil" SQC013-30G were examined for the determination of chlorides in soil by various procedures for the preparation of a samples. Extraction was performed with ultra pure water and the following parameters were changed: sample amount (0.5 g-1 g); amount of water for extraction (10-50 ml); extraction time (1-3 h). The obtained results were processed statistically in the SPSS program using One Way analysis of Variance and One sample T-test. Based on the obtained results for the level of significance, it is concluded that the best method for determining chloride in soil is the method 3.

Keywords: Anions, soil, ion chromatography

1. UVOD

Značaj zemljišta u prirodi prvenstveno je određen činjenicom da ono predstavlja izvor biogenih elemenata. Ti elementi (C, N, P, S, Ca i dr.) se u zemljištu zadržavaju i vezani su sa raznim organskim i neorganskim jedinjenjima i adsorbovani (u obliku jona) na površinama zemljišnih koloida. Zahvaljujući svom najvažnijem svojstvu-plodnosti, tj. sposobnosti da obezbedi (zemljišne) uslove za porast i razvoj biljaka, zemljište predstavlja značajnu kariku u lancu kruženja materije i energije u prirodi.[1]

Sadržaj neorganskih anjona i mineralnih materija u zemljištu su rezultat različitih bioloških, fizičko-hemijskih, hemijskih i fizičkih procesa, koji su i sami rezultat uticaja pedogenetskih faktora. Važni neorganski anjoni u zemljištu su NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} i F^- . Oni iako su sastavni deo zemljišta i nastaju prirodnim procesima mogu da deluju kao zagađivači, kao u slučaju povećane koncentracije sulfata zbog taloženja iz atmosfere u razvijenim industrijskim područjima. Treba istaći da su anjoni i njihove koncentracije posebno značajne za poljoprivredu, ne samo kao komponente u ishrani biljaka, već i kao restriktivni faktor u proizvodnji povrća u slučaju povećanih koncentracija karbonata, sulfata i hlorida u prirodno slanim zemljištima. Sve ovo ukazuje na značajan uticaj koncentracije anjona u zemljištu, što je važno i vezano za veliki broj naučnih i praktičnih oblasti, poput upravljanje sistemima za navodnjavanje, monitoring i praćenje hemijskih supstanci i zagađivača u zemljištu, praćenje i monitoring industrijskih i rudarskih područja, poboljšanje useva, očuvanje šumskih ekosistema i monitoringa životne sredine.[2]

Rastvori koji se mogu naći u zemljištu sadrže širok spektar anjona, katjona i nenaelektrisanih jedinjenja u različitim koncentracijama u zavisnosti od kiselosti zemljišta, sadržaju organskih jedinjenja i korišćenju zemljišta. Uopšteno, hloridi, nitrati i sulfati su najzastupljeniji neorganski anjoni. Anjoni u zemljišnim rastvorima obično se određuju jonskom hromatografijom (IC), ali mogu se koristiti i druge tehnike poput kapilarne elektroforeze. [3]

Jonska hromatografija (IC) odlična je metoda za istovremeno određivanje nekoliko neorganskih anjona u jednostavnim matriksima kao što su voda za piće i kišnica. U složenim uzorcima koji sadrže nepoznate komponente, otpadna voda ili eluat zemljišta, potrebno je osigurati da se ne pojave pikovi drugih jedinjenja. Jedna od mogućnosti je primena spojenog jonskog hromatografa sa dva hromatografska sistema međusobno povezanih automatskim column-switching ventilom [4].

Nekoliko karakteristika jonske hromatografije (IC), poput brzine, jednostavnog rada i lako dostupnih reagensa, zajedno sa svojom svestranošću i velikom osetljivošću, čine ovu metodu privlačnim za analizu uzoraka iz životne sredine. IC je postala brza i osetljiva tehnika za analizu mešavine jona. To je analitička tehnika koja može razdvojiti jonske vrste, u odnosu na njihova retenciona vremena, a propustanjem mobilne faze kroz različite tipove kolona. Osim toga, ona je relativno jeftina tehnika, jer je u mnogim slučajevima potrebna minimalna priprema uzorka. IC se uspešno primenjuje u određivanju jona u različitim tipovima ekološkog uzoraka i to je široko prihvaćeno i preporučeno od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine (EPA) i Američke asocijacije za javno zdravlje (APHA) [5].



Sl. 1. Instrument jonski hromatograf sa sistemom za analizu anjona

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Priprema uzorka

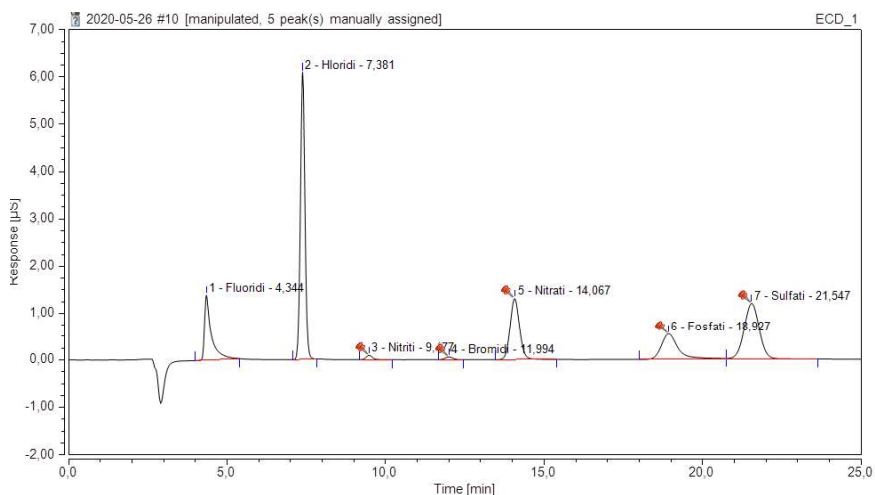
Standard zemljišta Sigma Aldrich "Anions in Soil" SQC013-30G prepreman je vodenom ekstrakcijom sa ultra čistom vodom. Uslovi koji su menjani su:

- masa uzorka koja se kretala od 0,5 g i 1 g,
- zapremina ultra čiste vode za ekstrakciju od 10 ml do 40 ml, i
- vreme trajanja ekstrakcije na šejkeru od 1 h do 3 h.

Nakon ekstrakcije uzorci su centrifirani 20 min na 3000 obrtaja/min i na posletku bistri deo iznad taloga je filtriran. Tako pripremljen filtrat je sa određenim razblaženjem injektovan i sniman na jonskom hromatografu.

2.2. Instrument

Thermo Scientific Dionex™ ICS-1600 Ion Chromatography System „Dionex ICS-1600“ (slika 1) izvodi analizu jona sa supresovanom konduktometrijskom detekcijom. Hromatografski sistem standardno sadrži mobilnu fazu, visoko-pritisnu pumpu, injekcioni ventil, kolonu sa predkolonom, supresor, konduktometrijski detektor. Uz pomoć softvera svaki dobijeni odgovor na konduktometrijskom detektoru se konvertuje u odgovarajuću koncentraciju dajući pik za svaki anjon pojedinačno. [6]



Sl. 2. Jonski hromatogram

Jonski hromatograf ICS1600 sadrži Eluent rezervoar 2l u kojem se nalazi Eluent (Karbonati/Bikarbonati za određivanje anjona i metansulfonska kiselina-MSA za određivanje katjona) određene koncentracije koristeći sveže pripremljenu dejonizovanu vodu provodljivosti 0,055 mS/cm.

2.3. Hemikalije i reagensi

Hemikalije i reagenski koji su korišćeni su:

- Mobilna faza za anjone Dionex AS23 Eluent Concentrate
- Standard anjona Dionex Seven Anion Standard II, od kojeg je pravljen kalibraciona kriva
- CRM - *Sigma Aldrich "Anions in Soil" SQC013-30G*
- Ultra čista voda provodljivosti 0,055 mS/cm

2.4. Statistička obrada podataka za upoređivanje metoda

Za analizu dobijenih rezultata tj. koncentracije hlorida korišćen je SPSS statistički program, One Way analysis of Variance i One sample T-test.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Zbog jednostavnosti obrade podataka sva ispitivanja za hloride podjeljena su u 6 grupa – 6 metoda:

- Metoda 1. obuhvata ekstrakciju radenu sa 0,5 g uzorka i vreme ekstrakcije od 1 h

- Metoda 2. 0,5 g uzorka i ekstrakcija 2 h
- Metoda 3. 0,5 g uzorka i ekstrakcija 3 h
- Metoda 4. 1 g uzorka i ekstrakcija 1 h
- Metoda 5. 1 g uzorka i ekstrakcija 2 h
- Metoda 6. 1 g uzorka i ekstrakcija 3 h

U tabeli 1 prikazani su statistički podaci dobijeni SPSS obradom pojedinačnih koncentracija za svih 6 metoda.

U tabeli 2 test „Homogeneity of Variances“ su predstavljeni rezultati testiranja nulte hipoteze. Nivo značajnosti (Sig.) 0,192; 0,671; 0,672; 0,204 je veći od $>0,05$ pa se test ANOVA može koristiti za testiranje nulte hipoteze o jednakosti prosečno dobijenih vrednosti za ovih 6 metoda.

Tabela 1. Statistički podaci dobijeni SPSS obradom pojedinačnih koncentracija za svih 6 metoda

	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum
					Lower Bound	Upper Bound		
0.5g ekstrakcija 1h	5	678,6000	18,92881	8,46522	655,0968	702,1032	655,00	698,00
0.5g ekstrakcija 2h	5	667,8000	34,02499	15,21644	625,5524	710,0476	625,00	703,00
0.5g ekstrakcija 3h	5	758,2000	30,22747	13,51814	720,6676	795,7324	723,00	789,00
1g ekstrakcija 1h	5	772,0000	27,13853	12,13672	738,3031	805,6969	732,00	796,00
1g ekstrakcija 2h	5	728,8000	26,24309	11,73627	696,2149	761,3851	699,00	756,00
1g ekstrakcija 3h	5	740,6000	44,74707	20,01150	685,0392	796,1608	693,00	799,00
Total	30	724,3333	48,56019	8,86584	706,2007	742,4660	625,00	799,00

Tabela 2. Test „Homogeneity of Variances“

		Levene Statistic	df1	df2	Sig.
Hloridi	Based on Mean	1,623	5	24	,192
	Based on Median	,640	5	24	,671
	Based on Median and with adjusted df	,640	5	16,753	,672
	Based on trimmed mean	1,578	5	24	,204

U tabeli 3 „Multiple Comparisons“ predstavljene su razlike u dobijenim rezultatima među pojedinačnim metodama. Da bi se testirale razlike između svake metode pojedinačno koristi se Post Hoc test.

Tabela 3. Multiple Comparisons

Dependent Variable: Hloridi

Scheffe

(I) masa 0.5g i ekstrakcija 1h	(J) masa 0.5g i ekstrakcija 1h	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
0.5g ekstrakcija 1h	0.5g ekstrakcija 2h	10,80000	19,76057	,997	-60,7302	82,3302
	0.5g ekstrakcija 3h	-79,60000*	19,76057	,022	-151,1302	-8,0698
	1g ekstrakcija 1h	-93,40000*	19,76057	,005	-164,9302	-21,8698
	1g ekstrakcija 2h	-50,20000	19,76057	,301	-121,7302	21,3302
	1g ekstrakcija 3h	-62,00000	19,76057	,120	-133,5302	9,5302
0.5g ekstrakcija 2h	0.5g ekstrakcija 1h	-10,80000	19,76057	,997	-82,3302	60,7302
	0.5g ekstrakcija 3h	-90,40000*	19,76057	,007	-161,9302	-18,8698
	1g ekstrakcija 1h	-104,20000*	19,76057	,002	-175,7302	-32,6698
	1g ekstrakcija 2h	-61,00000	19,76057	,131	-132,5302	10,5302
	1g ekstrakcija 3h	-72,80000*	19,76057	,044	-144,3302	-1,2698
0.5g ekstrakcija 3h	0.5g ekstrakcija 1h	79,60000*	19,76057	,022	8,0698	151,1302
	0.5g ekstrakcija 2h	90,40000*	19,76057	,007	18,8698	161,9302
	1g ekstrakcija 1h	-13,80000	19,76057	,992	-85,3302	57,7302
	1g ekstrakcija 2h	29,40000	19,76057	,814	-42,1302	100,9302
	1g ekstrakcija 3h	17,60000	19,76057	,975	-53,9302	89,1302
1g ekstrakcija 1h	0.5g ekstrakcija 1h	93,40000*	19,76057	,005	21,8698	164,9302
	0.5g ekstrakcija 2h	104,20000*	19,76057	,002	32,6698	175,7302
	0.5g ekstrakcija 3h	13,80000	19,76057	,992	-57,7302	85,3302
	1g ekstrakcija 2h	43,20000	19,76057	,464	-28,3302	114,7302
	1g ekstrakcija 3h	31,40000	19,76057	,770	-40,1302	102,9302
1g ekstrakcija 2h	0.5g ekstrakcija 1h	50,20000	19,76057	,301	-21,3302	121,7302
	0.5g ekstrakcija 2h	61,00000	19,76057	,131	-10,5302	132,5302
	0.5g ekstrakcija 3h	-29,40000	19,76057	,814	-100,9302	42,1302
	1g ekstrakcija 1h	-43,20000	19,76057	,464	-114,7302	28,3302
	1g ekstrakcija 3h	-11,80000	19,76057	,996	-83,3302	59,7302
1g ekstrakcija 3h	0.5g ekstrakcija 1h	62,00000	19,76057	,120	-9,5302	133,5302
	0.5g ekstrakcija 2h	72,80000*	19,76057	,044	1,2698	144,3302
	0.5g ekstrakcija 3h	-17,60000	19,76057	,975	-89,1302	53,9302
	1g ekstrakcija 1h	-31,40000	19,76057	,770	-102,9302	40,1302
	1g ekstrakcija 2h	11,80000	19,76057	,996	-59,7302	83,3302

Iz prikazanih rezultata u tabelama 4 i 5 za „One-Sample Test“ i upoređenjem srednjih vrednosti dobijenih za svaku metodu sa sertifikovanom vrednošću 753 mg/kg za Cl⁻ jone iz sertifikata jedino se za metodu 1 i metodu 2 ne može garantovati da su pouzdani rezultati, jer je vrednost za p tj. Sig. izračunati nivo značajnosti <0.05.

Tabela 4. *T-Test One-Sample Statistics*

	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
Cl- metoda1	5	678,6000	18,92881	8,46522
Cl- metoda2	5	667,8000	34,02499	15,21644
Cl- metoda3	5	758,2000	30,22747	13,51814
Cl- metoda4	5	772,0000	27,13853	12,13672
Cl- metoda5	5	728,8000	26,24309	11,73627
Cl- metoda6	5	740,6000	44,74707	20,01150

Tabela 5. *T-Test One-Sample Test*

	sertifikovana vrednost = 753					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
					Lower	Upper
Cl- metoda1	-8,789	4	,001	-74,40000	-97,9032	-50,8968
Cl- metoda2	-5,599	4	,005	-85,20000	-127,4476	-42,9524
Cl- metoda3	,385	4	,720	5,20000	-32,3324	42,7324
Cl- metoda4	1,565	4	,193	19,00000	-14,6969	52,6969
Cl- metoda5	-2,062	4	,108	-24,20000	-56,7851	8,3851
Cl- metoda6	-,620	4	,569	-12,40000	-67,9608	43,1608

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu analize dobijenih rezultata i njihovom statističkom obradom može se zaključiti da postoje razlike među metodama u pogledu dobijenih rezultata. Najveće razlike su kod metoda 1 g ekstrakcija 1 h (metoda 4) i 0.5 g ekstrakcija 2 h (metoda 2), kao i među 1 g ekstrakcija 3 h (metoda 6) i 0.5 g ekstrakcija 2 h (metoda 2). Najbolje slaganje je među metodama 0.5 g ekstrakcija 1 h (metoda 1) i 0.5 g ekstrakcija 2 h (metoda 2), i 1 g ekstrakcija 3 h (metoda 6) i 1 g ekstrakcija 2 h (metoda 5). Ukoliko se posmatranje vrši samo na osnovu dobijenih, srednjih vrednosti i sertifikovane vrednosti date u sertifikatu za hloridne jone zaključuje se da je metoda 3 (Sig. >0.05) najpogodnija za analizu hloridnih jona kao i metoda 6 (Sig. >0.05).

ZAHVALNOST

Autori su zahvalni Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj podršci za projekat TR34005 „Razvoj naprednih materijala i tehnologija za multifunkcionalnu primenu zasnovanih na ekološkom znanju“.

LITERATURA

- [1] A. Đorđević, Metodologija za sistematsko praćenje kvaliteta i stanja zemljišta u Republici Srbiji, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, 2011.
- [2] S. Stanišić, LJ. Ignjatović, M. Stević, A. Đorđević, A comparison of sample extraction procedures for the determination of inorganic anions in soil by ion chromatography, *J. Serb. Chem. Soc.*, 76 (5) (2011) 769–780.
- [3] B. Westergaard, H. C. B. Hansen, O. K. Borggaard, Determination of anions in soil solutions by capillary zone electrophoresis, *Analyst*, Vol. 123, (1998) 721-724.
- [4] R. Stahl, Routine determination of anions by capillary electrophoresis and ion chromatography, *Journal of Chromatography A.*, 686 (1994) 143-148.
- [5] M. E. Fernandez-Boy, F. Cabrera, F. Moreno, Analysis of inorganic anions in drainage water and soil solution by single-column ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, 823 (1998) 285–290.
- [6] ISO 10304-1 Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions, (2007) 3-6.