

TEMA 3: TRACTAMENT DE LA MOSTRA

OBJECTIUS:

1. **Preparació de la combinació mostra/anàlit per a la mesura.** Ex: solubilització de l'anàlit
2. **Eliminació d'interferències: *clean up*** Neteja de la matriu. Interferència: compostos que es troben a la matriu de la mostra que en les condicions de mesura també donen resposta.
3. **Separació:** aïllar l'anàlit de la matriu, i/o **preconcentració:** augmentar la seva concentració

EXEMPLES DE (PRE)TRACTAMENT:

- **Anàlits: sòlid-líquid-gas**, en qualsevol estat físic de la mostra.

Rarament trobarem la mostra en estat supercrític.

<u>Estat físic de mostra</u>	<u>Tractament</u>	<u>Estat físic de mostra</u>	<u>Tractament</u>
<u>Sòlid</u>	Assecatge	<u>Líquid</u>	Filtració
	Rentat		Centrifugació
	Trituració/molturació		Destil·lació
	Tamisatge		Destrucció de la matèria orgànica
	Destrucció de la matèria orgànica		Extracció líquid-líquid
	Atac, digestió		Extracció sòlid-sòlid
<u>Gas</u>	Extracció (lixiviació)	Evaporació del dissolvent	
	(Ad)sorció	Bescanvi iònic	
	Desorció	Diàlisi	
	Captura criogènica	Destil·lació	Filtració

TRACTAMENT DE MOSTRES SÒLIDES

ASSECATGE:

- **Estufa** (85-110°C): anàlits tèrmicament estables. Mostra seca: assecada a 105°C perquè l'aigua s'evapori. Dependrà de com estable és el meu anàlit: poden no resistir a 105°C. Puc eliminar H₂O però no assecar la mostra, necessitem un tractament addicional no tan agressiu.
- **Làmpada IR**
- **Dessecador de buit**: elimina la humitat amb agents deshidratants quan la mostra té molta aigua. Intentem descartar el dessecador: és un procés lent i no eficient. Agents deshidratants: CaCl₂ anhidre; SiO₂·xH₂O; P₂O₅)
- **Liofilització**: per a mostres amb anàlits no estables tèrmicament (degradables) amb un contingut determinat d'aigua. També es fa per conservar mostres biològiques/alimentàries. És una congelació per sota del punt triple amb posterior sublimació de l'aigua, en augmentar la temperatura a baixa pressió. Si baixem la pressió, l'aigua es pot sublimar (s → g). Pressions molt pròximes al buit.

TAMISATGE:

Tamisar: em diu si el procés de molturació ha estat eficient. Mai rebutjar cap particular i si rebutjo explicar-ho perquè estic modificant la representativitat de la mostra. Ex: rebutjar partícules més grans de 5 cm. Es pot TAMISAR en sec o en moll.

Objectius:

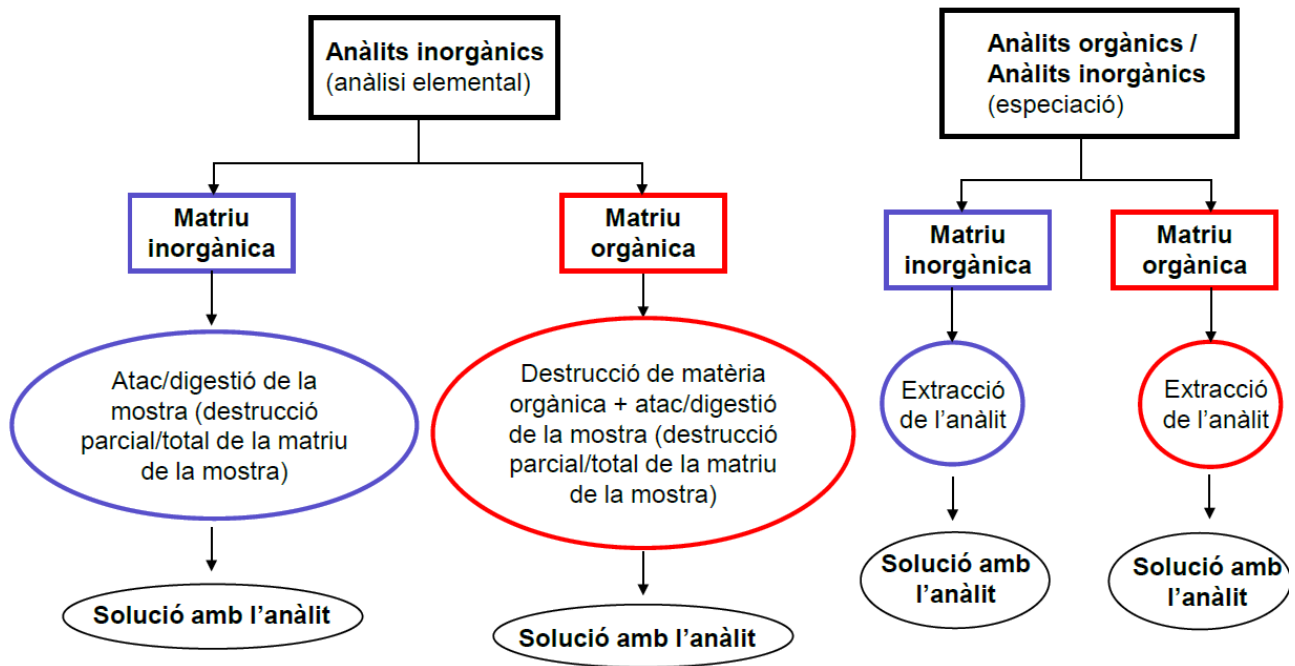
- **Caracterització granulomètrica** del material
- **Selecció de material d'una mida determinada** (ex. > 5 cm)
- **Comprovació de la qualitat de l'etapa prèvia de molturació**

Però:

- **Hi ha un risc de perdre la representativitat de la mostra.**

SOLUBILITZACIÓ DE L'ANÀLIT DE LA MOSTRA:

Moltes tècniques de mesura exigeixen que l'anàlit estigui en solució.



1. **Anàlisi elemental:** trobar la concertació total d'un compost inorgànic. Hi ha un risc que la matèria orgànica m'afecti → eliminaré primer la matèria orgànica, sempre i quan l'anàlit no sigui orgànic. Digerir, atacar... La mostra/matriu → **destrucció total/parcial**. Parcial: després de l'atac encara veig matriu de mostra sòlida. (99,9% d'anàlit en solució).

Matriu orgànica: lixiviació: tipus d'extracció on poso en contacte la fase líquida i la fase sòlida.

2. **Especiació:** no vull destruir ni el balanç d'espècies químiques ni anàlisis orgànics. Necessitem tècniques d'extracció de l'anàlit per posar-lo en solució. Extracció: suficientment suau per no destruir fase orgànica ni espècies químiques. L'orgànic i l'inorgànic no es perd. Risc: extracció de l'anàlit no quantitativa. Hauré de buscar alguna cosa per quantificar-ho: factor de recuperació (quantitat d'anàlit que estic extraient).

ATAC/DIGESTIÓ DE LA MOSTRA

Estratègia: Treballar per via humida: sovint digestió en medi àcid i escalfar. Puntualment amb dissolvents orgànics. Sempre l'haurem de buscar.

- **Processos per via humida:** us de solucions àcides i solvents orgànics
- **Processos per via seca:** calcinació
- **Disgregació** (aprox. Via seca) fondre la mostra lentament, si ens ho podem estalviar millor: última opció.

VIA HUMIDA:

Reactius utilitzats. Ex: sal no ho diluiré amb una barreja d'àcids si ho puc fer amb aigua.

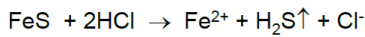
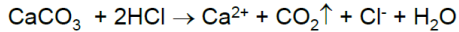
1. Aigua
2. Àcids diluïts.
3. Àcids concentrats
4. Mescles d'àcids
5. Agents disgregants (fusions a alta temperatura) última opció

- ✓ L'augment de temperatura i/o pressió augmenta el poder d'acció dels reactius.
- ✓ Cal seleccionar el tractament més suau que dissolgui la mostra.

Mecanisme d'atac dels àcids, es basa en reaccions àcid-base, redox o de complexació:

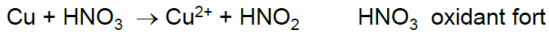
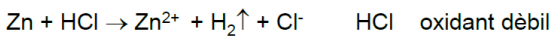
Àcid -Base

Sals d'àcids febles



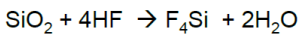
Oxidació-Reducció

Metalls, òxids, matèria orgànica



Complexació

Metalls i compostos de metalls que formin complexos.



Au amb aigua regia (3HCl:1HNO₃)

Parell redox	E ⁰ (25°C)
Au ³⁺ →Au	+1.50
Pt ²⁺ →Pt	+1.12
NO ₃ ⁻ →NO ₂ ⁻	+0.96
Ag ⁺ →Ag	+0.80
Cu ²⁺ →Cu	+0.34
H ⁺ →H ₂	0.00
Pb ²⁺ →Pb	-0.13
Sn ²⁺ →Sn	-0.14
Ni ²⁺ →Ni	-0.26
Fe ³⁺ →Fe	-0.45
Zn ²⁺ →Zn	-0.76
Mn ²⁺ →Mn	-1.19
Al ³⁺ →Al	-1.66
Na ⁺ →Na	-2.71

Capacitat d'atac d'àcid forts:

	T ebullició	Poder oxidant	Capacitat complexant	Compostos insolubles	Aplicacions
HCl conc. (12M)	109 °C (6M)	-	+ Au ³⁺ , Hg ²⁺ Fe ³⁺ , Sn ²⁺	Ag ⁺ Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Tl ⁺ , ↓clorurs	Metalls E ⁰ < 0. Metalls que formen complexos. Sals àcids febles (fosfats, borats, carbonats, sulfurs). Alguns silicats (ciments). Acers.
HNO₃ conc. (65-70%)	121°C (68%)	+	-	Al, Cr, Ti: passivació SnO ₂ , Sb ₂ O ₅ , WO ₃ ↓	Metalls, excepte nobles (Au, Pt, Pd). Aliatges (llautons, bronzes, acers inoxidable...). Òxids. Destrucció de matèria orgànica
H₂SO₄ conc. (98%)	330°C	+	-	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ₂ ²⁺ (Ca ²⁺) ↓sulfats	Metalls excepte nobles, aliatges, minerals (òxids, sulfurs) Destrucció de matèria orgànica
HClO₄ conc. (70%)	203°C (28%)	++	-	K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ ↓perclorats	Compostos difícilment oxidables. Aliatges insolubles pels àcids anteriors
HF conc (50%)	111°C (36%)	-	++		Silicats (sòls)

Mescles d'àcids

Suma de propietats diferenciades de cada àcid, p.ex.

- HCl (complexant) + HNO₃ (oxidant) **3:1 (aigua règia)**. Útil per a metalls nobles (Au, Pt)

Moderació d'alguna propietat d'un àcid, p.ex.

- HNO₃ (oxidant) i després HClO₄ (oxidant molt fort, amb risc d'explosió)

Àcids amb altres reactius

- **Agents oxidants:** HNO₃ + H₂O₂ (*anàlisi d'acers*)
- **Electròlits inerts** (per tal d'augmentar la temperatura d'ebullició): K₂SO₄, Na₂SO₄ o (NH₄)₂SO₄ mesclats amb H₂SO₄ Na₂SO₄
- **Agents complexants:** tartrat, citrat
- **Catalitzadors** (per tal d'accelerar les reaccions d'oxidació per part de l'àcid): Cu₂⁺ o Hg₂⁺ en l'oxidació de matèria orgànica amb H₂SO₄

Tècniques per a la digestió àcida de les mostres

Atac en recipients oberts

- La digestió té lloc a pressió atmosfèrica.
- Ús de vasos de precipitats, tubs de digestió o càpsules de porcellana, en banys de sorra, plaques calefactores o blocs d'alumini.
- Tècnica simple, però amb risc de pèrdua d'anàlits volàtils. (**Hg, hidrurs de As, Pb, clorur de Pb**)
- Llargs temps de pretractament.

Ex: Bany de sorra / Digestor amb bloc d'Al: aigua regia

Atac en recipients tancats

- Bombes d'acer o plàstic (amb recipients interns de tefló), amb sistemes d'autoescalfament, o en banys de sorra, estufes, microones...
- La pèrdua d'anàlits es minimitza: dècimes de gram i mil·lilitres d'àcid
- L'alta pressió accelera l'atac. Amb la bomba es triguen minuts, en canvi, en obert es triguen hores.

Ex: Bombes d'acer per a atacs en bany de sorra/Bombes de plàstic (**tefló**, PEEK) per a atacs en microones

Forn de microones: el camp magnètic que es genera ens interessa que estigui focalitzat cap a la mostra àcida.

- Microones:** radiació electromagnètica entre l'IR ($\lambda = 1 \text{ mm}$) i les radioones ($\lambda = 1 \text{ m}$).
- Ús de microones focalitzades, tant amb recipients oberts com tancats. Rampa de temperatura.
- Baixa quantitat de mostra i de reactius, amb curts temps de digestió.
- Ús de mescles d'àcids (ex., $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$).

DISGREGACIONS: mètode d'anàlisi clàssic, reaccions inorgàniques senzilles on treballem a la temperatura de



Gresol



Gresol

Metàl·lics: Pt, Ni, (Ag, Cu, Zr)

Porcellana



fusió dels sòlids a la **mufla**. Fusió de la mostra sòlida amb un fundent en un gresol.

D'aquesta manera podem dissoldre un sòlid a unes T molt altes ja que a Tambient no succeiria. Mesquem la mostra amb un fundent en excés. Solució aquosa: que m'asseguri que el compost es solubilitzi.

Característiques del gresol: estable a la temperatura de treball i inert a la reacció. Pt i porcellana.

Tipus de disgregacions: reaccions químiques dins de les disgregacions: àcides o bàsiques

Fundent	Punt de fusió	Tipus gresol	Reacció	Aplicacions
Na_2CO_3 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ alcalina	850°C 750°C	Pt o Ni	$\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	Silicats, sulfats i fosfats insolubles, halurs de Ag, òxids amfòters (Al_2O_3 , BeO, ZrO_2 ,...)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$ alcalina oxidant		porcellana, Ni, Ag, Cu Zr	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{KNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NO} + \text{CO}_2$	Elements que, oxidats, donen anions solubles Cr (CrO_4^{2-}), Mn (MnO_4^-), As (AsO_4^{3-}), S (SO_4^{2-}), S^{2-} (SO_4^{2-}),
KHSO_4 àcida	500°C	porcellana, Pt	$\text{KHSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{SO}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Dissol òxids metàl·lics no atacables per àcids: TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ,...

No porcellana. Silicats! Bases febles.

Nitrats i peròxids formen l'oxoanió corresponent d'un element que es pugui oxidar. Cr, Mn, As!

Sulfats. Per a òxids difícils d'atacar. TiO_2

Altres disgregacions:

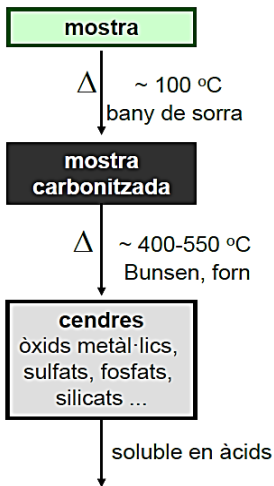
- Alcalina amb NaOH o KOH (silicats; AgX): gresols Au, Ni o Zn
- Alcalina amb **bòrax** (Al_2O_3 ; ZrO_2 ; minerals de terres rares)
- Alcalina sulfurant ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$) Formació de tiosals de As, Sb, Sn, Mo. Gresol: porcellana.
- Àcida amb KHF_2 : silicats, òxids de Be, Nb, Zr
- Àcida amb B_2O_3 : metalls alcalins
- Reducció alcalina ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KCN}$) (SnO_2)

DESTRUCCIÓ DE LA MATÈRIA ORGÀNICA

- Digestió/mineralització necessària per a mostres amb un elevat contingut de matèria orgànica. Elimina la interferència de la matèria orgànica en la determinació d'anàlits inorgànics.
- La destrucció de la matèria orgànica es basa en processos d'oxidació:** passem a CO_2 i H_2O .
- Pot fer-se per via humida (ex., ús d'àcids oxidants; radiació UV) o per via seca (ex., calcinació; ús d' O_2), tant en recipients oberts com tancats.

VIA SECA:

Via seca



- **Contenidors tancats:** Útil per a l'anàlisi d'elements volàtils (ex., As, Ge, Sb, Hg, Se, I)
- **Mètode de Schöniger:** combustió amb O₂ en matràs tancat. Atmosfera enriquida d'oxigen. Erlenmeyer tancat que acaba en una xarxa de Pt on posem les mostres que han de ser molt orgàniques (+70%). Solució absorbent: **HNO₃** (metalls), **NaOH** (elements no metàl·lics); oxidants / reductors... Addicionem solució àcida bàsica per dissoldre l'analit calcina la mostra i dissol l'analit.
- **Bombes d'oxigen:** Treballen a altes pressions Els recipients interns solen ser de quars. No cal fer servir reactiu àcid perquè l'atmosfera està enriquida amb oxigen (via seca).
- **Combustió en recipient obert** Ús de gresols o càpsules (porcellana, quars, platí...)
Inconvenient: pèrdues per volatilització d'anàlits (ex., Sb, Zn, Pb, com a clorurs; S, Se, P, As, Sb, Ge, Tl, Hg). Cloro complexos de metalls pesants volàtils.

Durant la combustió es pot afegir:

- HNO₃, Ca(NO₃)₂ o Mg(NO₃)₂ (oxidants que acceleren la mineralització)
- H₂SO₄ (forma sulfats de baixa volatilitat)
- Òxids o hidròxids metàl·lics (per evitar pèrdues d'elements no metàl·lics)

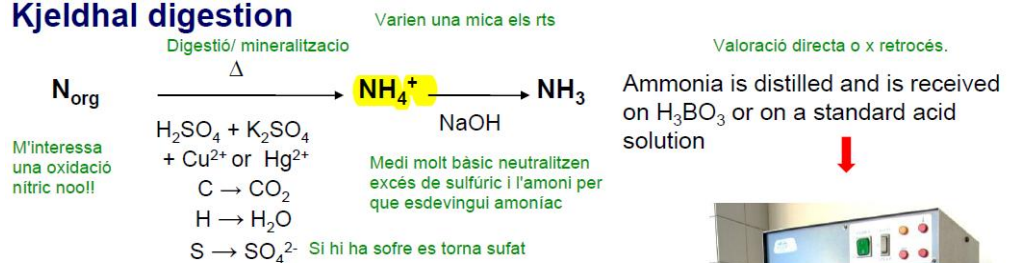
Mostra amb major o menor contingut orgànic deixa cendres minerals, inorgàniques que es poden dissoldre amb barreja HCl i HNO₃.

VIA HUMIDA: Ús d'atac àcid.

- H₂SO₄ (pinsos, fertilitzants, llets, farines, teixits animals...).
- HNO₃ (aplicació a plantes). Després del H₂SO₄.
- HClO₄. Pot formar esters explosius amb compostos polihidroxilats. Es mescla malament amb greixos i cers, i pot formar alcohol en la interfase.
- H₂O₂. S'empra amb mescles dels anteriors àcids, especialment amb H₂SO₄.

Digestió Kjeldhal

Kjeldhal digestion



Tebullició sulfúric es molt mes gran que nítric, a sobre per efecte dío comú afegim sulfat de potassi, que augmenta mes k₂so₄. Fem servir sulfat de coure augmentem la cinetica de la reacció.



300 graus i 2h

Si posem àcid perfectament conegut el que esta en excés el valoro i tinc volumètria per retrocés



EXTRACCIÓ DE L'ANÀLIT DE LA MATRIU DE LA MOSTRA SÒLIDA

- **Extracció:** s'usa quan la mostra sòlida no es pot dissoldre/mineralitzar, perquè es produiria la degradació de l'anàlit (ex., compostos orgànics, organometàl·lics, espècies fàcilment oxidables,...).
- El solvent extractant ha de tenir polaritat similar a la de l'anàlit.
- L'optimització dels mecanismes d'agitació i el treball a T i P elevades milloren el rendiment de l'extracció.
 - ✓ Extracció amb sonicació / agitació mecànica
 - ✓ Extracció a T elevada: **Soxhlet**
 - ✓ Extracció a $T > T_{eb}$ i P elevada: **extracció amb fluids pressuritzats ASE**
 - ✓ Extracció a T i P > punt crític: **extracció amb fluids supercrítics, SFE**

Extracció a P i T ambient: sonicació / agitació

Extracció d'anàlits inorgànics/orgànics per ultrasons (Acceleren el procés de dissolució)

- ✓ Ús de banys amb ultrasons (a diferents temperatures) i/o agitadors (rotatoris; orbitals; horitzontals..).
- ✓ En cas d'anàlits orgànics, permeten extreure l'anàlit amb volums de solvent menors que en l'extracció Soxhlet.
- ✓ Els ultrasons permeten extraccions més curtes (min) que l'agitació (hores).

Extracció a T elevada: Soxhlet Mètode per extreure compostos orgànics de matriu sòlida. Extreure i posar en solució els greixos per exemple. Buscar dissolvent orgànic amb afinitat per l'anàlit.

- ✓ Muntatge senzill i barat, i fàcil d'automatitzar.
- ✓ Extreure anàlits estables a la T_{eb} del solvent.
- ✓ Pot requerir grans volums de solvent per cada mostra (~300 ml) (preu / toxicitat).

Solvents És el mecanisme que controla la solubilitat de l'anàlit en el dissolvent

- No polars (èter, pentà, hexà, toluè...)
- Polaritat intermitja (acetat d'etil, clorur de metilè...)
- Polars (metanol, acetonitril, àcid acètic...)

Es compensa augmentant el nombre d'extraccions que faig, soxhlet es una extracció en continu o l'aturo quan vull. L'ús de dissolvents menys eficients es pot compensar parcialment augmentant el nombre de cicles d'extraccions. Anàlit no es degradi en aquesta temperatura. A p ATM, dissolvent entra en ebullició forma la fase gas i puja i el refrigerant el condensa i cau gota a gota sobre el cartutx i l'extracció es fa en tambent!!! Cartutx de cel·lulosa on va la mostra

Problema: hi ha dissolvents excel·lents per dissoldre analits per amb els anys les condicions de la feina, cancerígens, reaccions atòpiques, explosius,... S'empren dissolvents menys eficients per dissoldre l'anàlit però de poca toxicitat etc.



EXTRACCIONS A ALTES T I P

1. **Extraccions amb solvents pressuritzats (1)ASE:** sense arribar a fluid supercrítics.
 - Extracció amb solvents accelerada, ASE (extracció amb líquids pressuritzats, PLE)
 - La P elevada manté el solvent en estat líquid a $T > T_{eb}$ líquid eficient per extreure un gas.
 - Temps d'extracció més curts (ex., Soxhlet 8 h vs. ASE 15 min)
 - Disminueix el volum requerit de solvent (cel·les d'uns **10 ml**). 1-100mL
 - La instrumentació té més cost i és més complexa que l'extracció Soxhlet.

2. **Extraccions amb fluids supercrítics (2).SPF**

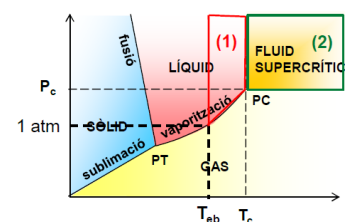
Fluid supercrític: P i T superiors al punt crític

- Densitat i poder de solvatació similars als d'un líquid
- Viscositat i coeficient de difusió similars als d'un gas
- Solvent, P i T: variables a optimitzar

CO2. Extracció d'espècies poc polars. Ús de modificadors (ex., MeOH; àcid fòrmic) per augmentar polaritat. **NO2, NH3.** Solvents més polars.

Inconvenients: Difícil optimització de paràmetres; elevat cost; limitació de fluids accessibles

Exemples: Cafeïna en grans de cafè (CO2/H2O), Nicotina en tabac; colesterol en rovell d'ou; olis essencials de plantes; lípids de teixits biològics; pesticides en sòls i sediments (CO2), Lignina de fusta (alcohols)



TÈCNiques DE SEPARACIÓ PER A PRECONCENTRACIÓ I CLEAN-UP DE MOSTRES LÍQUIDES

1. **Extracció líquid-líquid**
2. **Extracció en fase sòlida (SPE)**
3. **Microextracció en fase sòlida (SPME)**

- ✓ Les diferents fases de l'extracció separen anàlits i interferències.
- ✓ L'anàlit s'extrau en forma neutra.
- ✓ L'anàlit es troba més concentrat en la fase en què s'extrau

EFICÀCIA D'UNA EXTRACCIÓ. DEFINICIONS GENERALS

FACTOR DE RECUPERACIÓ (R): parla de quantitat

$$R_A = \frac{q_A}{(q_A)_0}$$

q_A = quantitat d'anàlit A extreta en la nova fase (normalment, solvent orgànic)

$(q_A)_0$ = quantitat d'anàlit A inicial a la mostra (normalment, solució aquosa)

Objectiu: $R_A > 0,9$. Determinat experimentalment, a partir de materials de referència certificats o bé a partir de mostres fortificades (amb contingut d'anàlit afegit conegut).

Càlcul teòric a priori és difícil de calcular perquè necessites constants d'equilibri... Experimental OK.

FACTOR DE PRECONCENTRACIÓ (f): parla de concentracions (depèn volum)

$$f = \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{q/V}{q_0/V_0} = R_A \frac{V_0}{V}$$

$[A]$ = concentració d'anàlit A en la nova fase

$[A]_0$ = concentració d'anàlit A inicial a la mostra

Com més petit sigui el volum final respecte l'inicial major preconcentració. Però si és molt petit R_A pot disminuir.

EXTRACCIÓ LÍQUID-LÍQUID

Distribució de l'anàlit en dues fases **immiscibles**, de les quals una sol ser aquosa i l'altra orgànica.

El dissolvent té afinitat preferent o selectivitat cap un compost de la solució inicial.

- ✓ Tècnica ràpida i senzilla
- ✓ Utilatge molt simple i barat. Si aïllo l'anàlit de la fase inicial, puc preconcentrar.
- ✓ Dissolvents orgànics, tòxics i cars

$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_w}$$

Equilibri. Constant de distribució Relació entre

$[A]_{org}$ = concentració d'anàlit A a la fase orgànica

$[A]_w$ = concentració d'anàlit A a la fase aquosa

Si $K_D \uparrow$, $R_A \uparrow$. Si $(V_w/V_{org}) \uparrow$ millora la preconcentració F_A però empitjora R_A . Quan K_D és més gran que 10^3 no e té en compte la relació de volums.

$$R_A = \frac{K_D}{K_D + \frac{V_w}{V_{org}}}$$

KD i RA

Si les concentracions prou baixes d'anàlit, les concentracions soluts-solvents i solut-solut són iguals en les dues fases i els coeficients d'activitats són bastant iguals. Esdevé una constant no termodinàmica que només depèn de concentracions.

Separació entre dues substàncies Quantifiquen la diferència d'afinitat de dos compostos per un mateix solvent. Com majors són, més bé se separen els compostos.

$$\alpha_{A,B} = \frac{K_{D,A}}{K_{D,B}}$$

Factor de separació: hem de poder estar segurs de poder separar l'anàlit de les interferències.

Com més gran sigui, millor és la separació.

Factor d'enriquiment ($S_{A/B}$)

$$S_{A/B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{[A]_{org}}{[B]_{org}} \cdot \frac{[B]_{inicial}}{[A]_{inicial}} \rightarrow \frac{[A]_{org}}{[B]_{org}} = S_{A/B} \frac{[A]_{inicial}}{[B]_{inicial}}$$

Efecte de reaccions secundàries: anàlit involucrat en un equilibri addicional.

L'anàlit pot presentar-se en forma neutra (extret) o com a espècie carregada (no extret) associada a reaccions secundàries (àcid-base, complexació...). Treballar amb la K_D només és erroni.

Relació de distribució En absència de reaccions secundàries: $D = K_D$

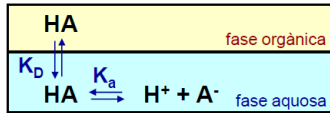
$$D = \frac{c_{A,org}}{c_{A,w}} \leftarrow \text{totes les espècies d'A a la fase orgànica}$$

\leftarrow totes les espècies d'A a la fase aquosa

$$R_A = \frac{D_A}{D_A + \frac{V_w}{V_{org}}}$$

$$\alpha_{A,B} = \frac{D_A}{D_B}$$

EX: EXTRACCIÓ D'UN ANÀLIT ÀCID MONOPRÒTIC

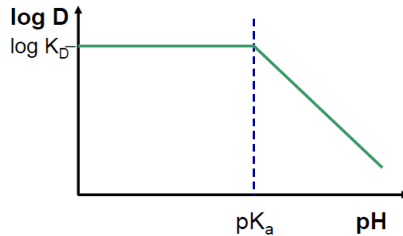


$$K_D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_w} \quad K_a = \frac{[H^+]_w [A^-]_w}{[HA]_w}$$

$$D = \frac{c_{HA,org}}{c_{HA,w}} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_w + [A^-]_w} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_w \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]_w} \right)} \rightarrow D = K_D \frac{[H^+]_w}{[H^+]_w + K_a}$$

Representació gràfica

$pH < pK_a \rightarrow \log D = \log K_D$
 $pH > pK_a \rightarrow \log D = \log K_D + pK_a - pH$

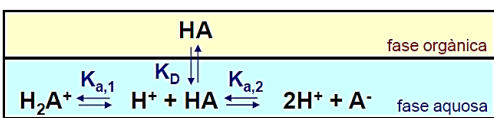


Hipòtesi: la part carregada no s'extreu.
 Deduir D: és molt inferior en equilibris AB

A pH més àcids que pKa: podríem menysprear la Ka: ja que $D=K_D$ perquè només tenim espècie àcida.

A $pH \gg pK_a \rightarrow K_a \gg [H^+]$
 3 unitats per sota del pKa el 99'9% és àcid protonat
 3 unitats per sobre del pKa el 99,9% és base desprotonada
 Si fem 2 unitats tenim el 99% això si l'àcid protonat és el neutre.

EX: EXTRACCIÓ D'UN ANÀLIT ÀCID DIPRÒTIC



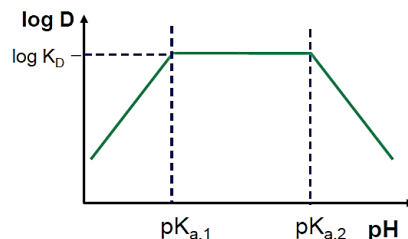
$$K_D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_w} \quad K_{a,1} = \frac{[H^+]_w [HA]_w}{[H_2A^+]_w} \quad K_{a,2} = \frac{[H^+]_w [A^-]_w}{[HA]_w}$$

$$D = \frac{c_{HA,org}}{c_{HA,w}} = \frac{[HA]_{org}}{[H_2A^+]_w + [HA]_w + [A^-]_w} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_w \left\{ \frac{[H^+]_w}{K_{a,1}} + 1 + \frac{K_{a,2}}{[H^+]_w} \right\}}$$

$$D = K_D \frac{K_{a,1} [H^+]_w}{[H^+]_w^2 + K_{a,1} [H^+]_w + K_{a,1} K_{a,2}}$$

Representació gràfica

$pK_{a,1} < pH < pK_{a,2} \rightarrow \log D = \log K_D$
 $pH < pK_{a,1} \rightarrow \log D = \log K_D - pK_{a,1} + pH$
 $pH > pK_{a,2} \rightarrow \log D = \log K_D + pK_{a,2} - pH$



La segona espècie és la neutra. Ex: aminoàcids.

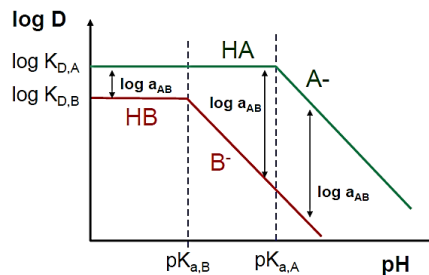
Optimització del pH de separació de dos anàlits

El coneixement de les reaccions secundàries dels compostos es pot usar per afavorir-ne la separació en un procés d'extracció.

Anàlit A amb candidat d'interferència B he de dissenyar a quin pH he de realitzar l'extracció.

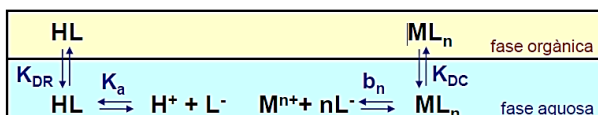
Zona pH on extracció de l'anàlit estigui afavorida tot i que serà una mica inferior a la K_{da} i on l'extracció de la interferència estigui desfavorida. \rightarrow **SEPARACIÓ ÒPTIMA**

Si volem extreure B ara com a analit, fem clean-up abans extraiem A i després B.



$$\alpha_{A,B} = \frac{D_A}{D_B} \rightarrow \log \alpha_{A,B} = \log D_A - \log D_B$$

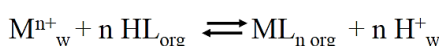
orgànica)



$$K_{DC} = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n]_w} \quad \beta_n = \frac{[ML_n]_w}{[M^{n+}]_w [L^-]_w^n} \quad K_{DR} = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_w} \quad K_a = \frac{[H^+]_w [L^-]_w}{[HL]_w}$$

$$D = \frac{c_{M,org}}{c_{M,w}} = \frac{[ML_n]_{org}}{[M^{n+}]_w + [ML^{(n-1)+}]_w + \dots + [ML_n]_w} \approx \frac{[ML_n]_{org}}{[M^{n+}]_w}$$

Aproximació: constant global d'extracció



$$K_{ext} = \frac{[ML_n]_{org} [H^+]_w^n}{[M^{n+}]_w [HL]_{org}^n}$$



EX3. EXTRACCIÓ DE QUELATS METÀL·LICS NEUTRES (EQUILIBRI DE COMPLEXACIÓ DE L'ANÀLIT, AMB UN LLIGAND ÀCID MONOPRÒTIC EN FASE ORGÀNICA)

No m'interessa que es formin quelats intermitjos β molt afavorida.

MODALITATS: A igual quantitat de solvent, el rendiment d'extracció és superior en l'extracció múltiple.

Extracció simple: l'anàlit es recupera en una única etapa d'extracció

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_w}{V_{org}}}$$

Extracció múltiple: l'anàlit es recupera en n etapes d'extracció per tal de tenir un factor de recuperació major. Òptim: fer 3 extraccions consecutives.

$$R_n = 1 - \left(\frac{V_w}{V_w + DV_{org}} \right)^n$$

$$q_n = \left(\frac{V_w}{V_w + DV_{org}} \right)^n q_{inicial}$$

EXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA, SPE

- L'anàlit, inicialment en solució, és retingut selectivament per una fase sòlida en un cartutx, disc, filtre...

Mecanismes de retenció de les fases sòlides

- ✓ Polaritat (fase normal: polar; fase invertida: no polar)
- ✓ Bescanvi iònic
- ✓ Exclusió per grandària
- ✓ Immunointeraccions (antigen-anticòs)
- ✓ Reconeixement d'estereoestructura dels compostos (polímers d'empremta molecular, MIP)

Volums petits de solvents orgànics
Fàcilment automatitzable
Admet connexió en línia amb cromatografia de líquids

Seqüència de funcionament.

Filosofia: tenir analit dissolt al dissolvent. Anàlit ha de tenir afinitat mínima necessària perquè sigui soluble ja que vull que tingui mes afinitat i es quedi retingut a la fase sòlida.

- 1. Selecció del cartutx SPE i solvents adients**
- 2. Condicionament de la columna:** cal preconditionar el cartutx.
- 3. Aplicació de la mostra (V1):** Conté anàlit i interferències
- 4. Rentat:** trobar un dissolvent que no tingui afinitat amb l'anàlit però sí amb les interferències
- 5. Elució de la mostra (V2 < V1):** Gradient d'elució amb diferents dissolvents. Fins l'últim dissolvent que trenqui afinitat fsòlida i analit o que tingui una afinitat mooolt gran amb l'analit. Tan gran que amb un volum molt petit ja se l'emporti. D'aquesta manera el preconcentrem.

SPE fa simultàniament l'eliminació de les interferències i la preconcentració

FASE INVERTIDA: mostra en solució aquosa **fsòlida no polar** **elució solvent orgànic**
FASE NORMAL: mostra en solvent apolar **fsòlida polar** **elució solvent polar**

Tipus de fase sòlida Mecanisme retenció	Tipus d'anàlit	Solvents de rentat	Solvents d'elució
Fase no polar (interaccions van der Waals, hidrofòbiques) Ex.: Polímers estirè-divinilbenzè; C ₁₈	No polar fins moderadament polar	Elevada ε (ex., solucions aquoses; MeOH o ACN/H ₂ O)	Solvents orgànics en funció de la polaritat de l'anàlit (ex., MeOH; hexà, cloroform)
Fase polar (interacció per ponts d'hidrogen) Ex.: SiO ₂ ; alquilsilíce amb grups polars (NH ₂ , diol, CN)	Moderadament polar fins polar	Baixa ε (ex., hexà, cloroform)	Elevada ε (ex., metanol)
Exclusió per grandària molecular Ex.: sephadex; poliacrilamida	Anàlits petits en mostres biològiques	Aigua o solució reguladora aquosa	Aigua o solució reguladora aquosa
Bescanvi aniònic (interacció electrostàtica) Ex.: amines; aminopropil	Anàlits aniònics o ionitzables (HA ↔ A ⁻)	Solució reguladora aquosa pH > pK _a +2	Solució reguladora aquosa pH < pK _a -2 i elevada força iònica
Bescanvi catiònic (interacció electrostàtica) Ex.: carboxilat; propilsulfònic	Anàlits catiònics o ionitzables (BH ⁺ ↔ B)	Solució reguladora aquosa pH < pK _a - 2	Solució reguladora aquosa pH > pK _a +2 i elevada força iònica
Immunoafinitat (interacció antigen-anticòs)	Anàlits orgànics	Solució reguladora aquosa	Solució reguladora aquosa

Solvents polars juguem amb assegurar solubilitat analit però amb mínima afinitat per fer l'elució. Anió amb resina carregada positivament per això vull que l'analit estigui en fase aniònica, el dissolvent ha de tenir un pH determinat.

PARÀMETRES I EFICÀCIA D'EXTRACCIÓ:

Capacitat del sorbent: Màxima quantitat d'anàlit que es pot retenir en una determinada quantitat de sorbent.

Volum de ruptura: Volum màxim de mostra que es pot fer passar a través del sorbent sense que es perdi l'anàlit retingut. Fins que l'anàlit travessi el cartutx sense sortir.

Es pot fer passar el líquid a través del cartutx mitjançant:

- ✓ Centrifugació: per gravetat
- ✓ Pressió externa: aplicar pressió positiva per succionar
- ✓ **Buit:** sistemes de buit més ràpids

Exemple de clean-up: anàlisi de pesticides en cromatogrames GC-MS d'extractes de marihuana, eliminació d'àcids grassos.

MICROEXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA (SPME)

Treballem fibra recoberta fase líquida fina com una agulla, aquest polímer líquid o solvent sòlid mostra afinitat amb l'anàlit (f líquid sòlid gas) s'acumula sobre la fibra.

- ✓ SPME fa ús de fibres recobertes d'una fase extractant.
- ✓ La **quantitat extreta d'anàlit és proporcional a la seva concentració a la mostra** (ús d'agitació per tal d'augmentar l'extracció amb un menor temps d'anàlisi).
- ✓ L'extracció és ràpida i pot dur-se a terme sense solvents.

A més temps, més anàlit no ens interessa que s'acumuli tot, sinó a proporció (%/unitat de temps).

MODALITATS:

Modalitats	Anàlits	Matrius
SPME directa	La major part dels compostos	Gasos i líquids
SPME headspace	Compostos volàtils i semivolàtils	Qualsevol matriu

Directa: fibra submergida dins mostra en estat líquid o gasos.

Headspace: Volum en contacte amb la mostra en equilibri, l'anàlit es va desorbint de la mostra perquè és volàtil i és igual l'estat físic de la mostra.

GC: injecció directa (desorció tèrmica **HPLC:** cambra de desorció prèvia i solvent adient.

ANÀLISI DE TRACES:

L'anàlisi de traces implica la determinació de components en **molt baixa proporció** en la mostra en presència de **molts interferents majoritaris**.

Problemàtica

- ✓ Risc de contaminació de la mostra (ambient, reactius, material utilitzat...)
- ✓ Risc de pèrdues d'anàlit (adsorció als recipients, volatilització, reaccions químiques...)

Possibles fonts de contaminació:

- ✓ Ambient (pols, personal)
- ✓ Recipients (contaminació amb material del recipient, neteja inadequada)
- ✓ Reactius addicionats

Possibles fonts de pèrdues:

- ✓ Recipients (adsorció a les parets)
- ✓ Volatilització
- ✓ Fotodescomposició
- ✓ Reaccions químiques i bioquímiques.

Control de contaminació

Reactius de qualitat adient (comercials o bé purificats)

Laboratori net (Cambra neta)

Material controlat i protocol de neteja

Control mitjançant anàlisi de blancs

Control de pèrdues d'anàlit

ADSORCIÓ Important a $c < 10^{-6}$ M

- ✓ Anàlit, estat d'oxidació, matriu
- ✓ Composició i pH de la solució
- ✓ Material, tractaments i rentats previs del recipient
- ✓ Temps i temperatura de contacte

VOLATILITZACIÓ (T ↓, recipients hermètics)

REACCIONS QUÍMIQUES, BIOQUÍMIQUES, FOTOQUÍMIQUES (additius, T ↓, recipients foscos)

ÚS DE TRAÇADORS: Compost de comportament anàleg a l'anàlit, però que no es troba present a la mostra.

