

Arh. hig. rada, 28 (1977) 347.

MOKRO SPALJIVANJE ORGANSKOG MATERIJALA FENTONOVIM REAGENSOM

ALICA BAUMAN

*Laboratorij za radioaktivnost biosfere, Institut za medicinska
istraživanja i medicinu rada, Zagreb*

(Primljeno 8. IX 1976)

Spaljivanje organske tvari oduzima najviše vremena tijekom analize uzoraka životne sredine, naročito kad se radi o velikim uzorcima do jednog kilograma. U ovom radu spaljivanje se provodi mokrim postupkom po Fentonu s H_2O_2/Fe^{2+} . Uzorak se razrjeđuje u destiliranoj vodi, a onda se tek dodaje H_2O_2 . Fe^{2+} prisutno u tragovima u uzorku služi kao katalizator. Spaljivanje se ne provodi do pepela nego se prekida nakon postizavanja bistre otopine.

Analiza radionuklida u organskom i biološkom materijalu sastoji se od koncentriranja uzoraka, odvajanja i pripreme preparata za mjerenje, što se obično provodi u vodenoj otopini. Kako pritom smeta organski i biološki materijal, mora se spaljivanjem ukloniti i uzorak koncentrirati. Do sada se i u ovom laboratoriju najčešće provodilo suho spaljivanje pri 400 do 800 °C (1). Pri tom mogu hlapiti pojedini sastojci. Osim suhog spaljivanja primjenjuje se i mokro spaljivanje, uporabom smjesa jakih oksidansa, kao što su anorganske kiseline, i to: HNO_3 , smjesa HNO_3/H_2SO_4 , $HNO_3/HClO_4$ i H_2O_2 (2). Potpuno spaljivanje nekoliko stotina grama do kilograma organskog materijala traje i do nekoliko dana, zbog prethodnog sušenja, potom spaljivanja.

Mokro spaljivanje Fentonovim reagensom

Vodikov superoksid stvara s katalitičkim količinama Fe (II) u vodenoj otopini hidrosil i druge radikale po shemi (3, 4):



Oni mogu u vodenim otopinama oksidirati organski materijal. Radikali koji nastaju iz H_2O_2 i Fe^{2+} kratka su vijeka, stoga mora materijal koji se spaljuje biti što bolje usitnjen, rasprostrt i mora se snažno miješati. Koncentracija iona Fe^{2+} ne treba prekoračiti 0,001 M, a može biti i niža. H_2O_2 se uvijek dodaje u suvišku. Kada je važna brzina razaranja, radi se barem s 30%-tnim H_2O_2 . Pri tom dolazi do snažne početne reakcije, pa prvih pola sata treba konstantno miješati i paziti na uzorak.

U ovom je radu umjesto katalizatora upotrijebljeno Fe^{2+} , koje se nalazi u biološkom materijalu u tragovima. Ta je količina dovoljna za reakciju. Ispitana su dva materijala koji se teško razaraju: faeces, gdje kod klasičnog spaljivanja ostaje nerazorena celuloza, i veće količine brašna, zbog karakteristično velike površine uzorka. Za razliku od *Sansonija* (2, 5) mokro spaljivanje rađeno je u otvorenom sustavu.

EKSPERIMENTALNI RAD

Potrebna materijala i kemikalije su vrlo jednostavne. Postupak se izvodi u visokim čašama od 3 ili 5 litara, prema količini uzorka. Potrebne kemikalije su 2 HNO_3 , 30% H_2O_2 .

Faeces

Dnevna količina uzorka (150—400 g) bez prethodnog sušenja, razmuti se s oko 300 cm^3 destilirane vode, dodaju se potrebni nosači, a pH otopine namjesti se s 2 N HNO_3 na 3. Na to se u smjesu ulije 300 cm^3 30%-tne H_2O_2 i zagrije. Reakcija počinje blizu vrelišta uz snažno pjenjenje. Početno razaranje uzorka traje barem jedan sat. Reakcija teče bez dodavanja željeza izvana. Na vrhu otopine skuplja se mast i nešto tkiva, na koje se izravno kapa H_2O_2 u nekoliko navrata i čeka da se uz zagrijavanje razori. Gdje nije došlo do potpunijeg razaranja, mast se s površine ukloni filtracijom preko kvalitetnog filtrir-papira, što ne smeta daljnjem toku analize. Potpuno spaljivanje zahtijeva mnogostruko dodavanje po 20—30 cm^3 H_2O_2 uz snažno miješanje, da se ostatak karboniziranog uzorka spali u pepeo (za jedan uzorak potrebno je 2—3 litre H_2O_2). Cijeli postupak traje oko šest sati, što je mnogo kraće nego klasični mokri postupak. Ako je potrebno brzo odvojiti radionuklide, dovoljno je osnovno razaranje materijala do bistre otopine. Dalje se nastavlja radiokemijskom analizom.

Brašno

Brašno je ispitano zbog velike dodirne površine. Prvi pokušaj da se reagensi dodaju izravno na brašno, bez dodavanja vode, prouzročio je eksploziju. Daljnji je postupak proveden tako da se 500 g brašna razmuti nakon dodavanja nosača, s 1100 cm^3 destilirane vode, a pH namjesti na 3. Snažno pjenjenje traje do dva sata i dulje, zbog velike ko-

ličine uzorka. Kada se brašno razori, uzorak se uparava i povremeno mu se dodaje po 100 cm³ 30%-tnog H₂O₂, do potpunog spaljivanja. Spaljivanje do pepela provodi se kao što je opisano kod stolice, ili se prekine kada se dobije bistra otopina. Za uzorak od 500 g brašna potrebno je 3—4 litre 30%-tnog H₂O₂.

REZULTATI

Radiokemijsko iskorištenje je ispitano dodavanjem 200 μg U₃O₈ i 500 pCi ²¹⁰Po uzorcima stolice i brašna. Dobivena su iskorištenja prikazana u tablici 1.

Tablica 1.

Rezultati ispitivanja mokrog spaljivanja pomoću H₂O₂/Fe²⁺

Vrsta uzorka	Mokro spaljivanje kiselinama	Mokro spaljivanje H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Radiokemijsko iskorištenje	
			²¹⁰ Po	U
Stolica	Nekoliko dana zaostaje celuloza	6 sati	96%	97%
Brašno	Nekoliko dana	10—12 sati	96%	95%

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Prednosti mokrog spaljivanja Fentonovim reagensom jesu: postupak je vrlo jednostavan, koncentriraju se veliki uzorci, primjenjuje se razrijeđena kiselina, temperatura nije veća od 110 °C, pa nema hlapljenja, kraće je vrijeme spaljivanja prema klasičnim postupcima, samo 4—10 sati, ovisno o količini i vrsti uzorka. Kao jedini produkt reakcije nastaju voda i kisik. Nema agresivnih para kiseline, niti uklanjanja njihova viška. Nema gubitaka pepela.

U ovaj su rad unesene ove izmjene: upotrebljava se Fe²⁺ prisutno u uzorku kao katalizator. Materijal u obradi se prije dodavanja H₂O₂ razmulji vodom, što onemogućuje eksplozije kod brašna. Reakcija se ne vodi do kraja, tj. do pepela, nego se prekida kada se dobije bistra tekućina. Radi se u otvorenim visokim čašama od 5 dm³ u digestoru, a ne u kompliciranom zatvorenom sustavu. Postupak se preporučuje za serijska razaranja organskog materijala kao što su stolica, mokraća i krv. Modifikacija ove metode je predložena kao jugoslavenski standard u veterini za primjenu u radijacijskoj higijeni živežnih namirnica, naročito mesa i mesnih proizvoda.

Literatura

1. *Gorsuch, T. T.*: *Analyst*, 84 (1959) 135.
2. *N. N.*: Reference Methods for Marine Radioactivity Studies. Technical Report Series No 118, IAEA, Vienna (1970).
3. *Sansoni, B., Kracke, W.*: Schnelle Bestimmung im biologischem Material sehr niedriger alpha u. beta Aktivität im biologischem Material nach Nasveraschung mit OH Radikalen GSF-Berischt S-139 (1971).
4. *Haber, F., Weiss, J.*: *Proc. Roy. Soc., A* 147 (1934) 312.
5. *N. N.*: Environmental contamination by radioactive materials: *Sansoni, B., Kracke, W., Winkler, R.*: Rapid Assay of Environmental Radioactive Contamination with Special Reference to a new Method of wet Ashing. SM-117/13, IAEA VIENNA (1969).

Summary

WET ASHING OF ORGANIC MATRIX WITH FENTON'S REAGENT

The ashing of the organic matrix is the most time-consuming and difficult step when environmental samples are analyzed. The ashing of environmental samples of organic and biological origin is performed by rapid dissolution with Fenton's reagent i. e. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Fe^{2+} present in each sample is used as a catalysing agent. Before dissolution the samples are mixed with water.

*Institute for Medical
Research and Occupational
Health, Zagreb*

*Received for
publication September 8, 1976.*