
UNIVERZITET U BEOGRADU

FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Žaklina N. Todorović

**MULTIVARIJANTNA ANALIZA U
RAZDVAJANJIMA NEORGANSKIH JONA I
JONA NISKOMOLEKULARNIH ORGANSKIH
KISELINA JONSKOM HROMATOGRFIJOM**

doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Žaklina N. Todorović

**MULTIVARIATE ANALYSIS IN SEPARATIONS
OF INORGANIC IONS AND LOW MOLECULAR
WEIGHT ORGANIC ACIDS BY ION
CHROMATOGRAPHY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

MENTORI

Dr Ljubiša Ignjatović, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju

Dr Antonije Onjia, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog Fakulteta

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Ljubiša Ignjatović, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju

Dr Antonije Onjia, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog Fakulteta

Dr Maja Milojević-Rakić, docent Fakulteta za fizičku hemiju

KANDIDAT

Žaklina N. Todorović

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Zahvaljujem se mentoru prof dr Ljubiši Ignjatović, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju na takođe nesebičnoj pomoći u izradi ove doktorske disertacije, na savetima i nesebično pruženoj podršci koji su mi omogućili brži i lakši završetak doktorske disertacije.

Zahvaljujem se mentoru prof dr Antoniju Onjia, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta na nesebičnoj pomoći u svim fazama izrade ove doktorske disertacije. Takođe mu se zahvaljujem na svom znanju koje sam od njega dobila za sve ove godine zajedničkog rada.

Zahvaljujem se i članu komisije dr Maji Milojević-Rakić, docentu Fakulteta za fizičku hemiju na konstruktivnim savetima i sugestijama.

Zahvaljujem se kolegama iz Anahem laboratorije koji su mi pomogli u izradi eksperimentalnog dela ovog rada.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici na neizmernom strpljenju, razumevanju i beskonačnoj podršci za sve vreme izrade ove doktorske disertacije.

Žaklina Todorović

Multivarijantna analiza u razdvajanjima neorganskih jona i jona niskomolekularnih organskih kiselina jonskom hromatografijom

IZVOD

Jonska hromatografija (IC) i danas predstavlja vodeću tehniku u analizi kako neorganskih anjona i katjona tako i u analizi organskih kiselina male molekulske mase. Velika selektivnost i izuzetno niski detekcioni limiti za sve analizirane parametre, čine ovu tehniku nezaobilaznom u svim oblastima istraživanja, pogotovo u ispitivanjima uzoraka životne sredine. Intenzivna industrijalizacija i urbanizacija savremenog društva dovodi do sve veće potrebe za praćenjem stanja životne sredine, a samim tim i za sve većom potrebom za primenom jonske hromatografije. Ravnoteža, koja igra glavnu ulogu u jonskoj hromatografiji, može da se menja kao funkcija prirode analita, stacionarne faze i eluenta. Zbog toga je primena hemometrijskih metoda u hromatografskim razdvajanjima postala neizostavni deo savremenog analitičkog procesa.

U ovoj doktorskoj disertaciji optimizacija razdvajanja smeše devet anjona, kao što su joni mravlje kiseline, fluoridi, hloridi, nitriti, bromidi, nitrati, fosfati, sulfati i oksalati, urađena je primenom interpretativnog retencionog modela. Razdvajanje je vršeno primenom jonske hromatografije i to izokratskim eluiranjem. Kao eluent korišćena je smeša karbonat/bikarbonat. Korišćena je Dionex AS14 na kojoj je praćeno razdvajanje anjona. Retenciono ponašanje proučavane smeše anjona je praćeno uz promenu sastava mobilne faze i to: promena ukupne koncentracije koja je menjana u opsegu od 2 mM do 6 mM i promena odnosa karbonat/bikarbonat od 1:9 do 9:1, odnosno promenu pH mobilne faze od 9,35 do 11,27 (2^3 eksperimentalni dizajn). Interpretativni optimizacioni model primenjen u ovom radu je model multikompeticijskog eluensa. Slaganje između teorijskih i eksperimentalnih koeficijenata retencije je potvrđena njihovom linearnom zavisnošću sa nagibom prave oko jedan i odsečkom oko nule.

Za numeričku kvantifikaciju hromatograma korišćen je normalizovani rezolucioni produkt. Kao najoptimalniji sastav mobilne faze dobijen je onaj sa ukupnom koncentracijom karbonat/bikarbonat od 1,5 mM i 70% karbonata. Pri ovim uslovima dobijeno je dovoljno kratko retenciono vreme sa dobrom rezolucijom pikova. Eksperimentalno dobijeni hromatogram pri ovim uslovima ima odlično slaganje sa teorijski dobijenim hromatogramom.

U drugom delu rada, interpretativni optimizacioni modeli su upoređivani sa veštačkim neuronskim mrežama (ANN) u predviđanju retencionog ponašanja katjona. Korišćeni su model linearne jačine rastvarača (LSS) zajedno sa kvadratnim modelom. Posmatrano je retenciono ponašanje šest najčešćih katjona (Li, Na, NH_4 , K, Mg i Ca). Kao metoda korišćena je izokratska jonska hromatografija a kao eluent korišćena je metansulfonska kiselina (MSA). Za opseg od devet različitih koncentracija MSA (5,0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 i 45 mM), kvadratni model je dao zadovoljavajuće rezultate sa velikom moći retencionog predviđanja. Dobijena je linearna zavisnost između teorijskih i eksperimentalnih retencionih koeficijenata. Normalizovani rezolucioni produkt je korišćen da bi se pronašli optimalni uslovi eksperimentalnog dizajna. Razdvajanje je vršeno na Dionex CS12 koloni. Najoptimalnija koncentracija MSA u eluentu je 18 mM. Ukupno vreme analize, dobijeno pod ovim uslovima, je manje od deset minuta. Dobijeni teorijski i eksperimentalni hromatogrami imaju isto retenciono vreme, profil i rezoluciju. Primenom ANN retencija katjona je proučavana pri koncentraciji MSA od 18 mM koja je primenom prethodnog modela ustanovljena kao najoptimalnija. Poređenjem ova dva modela (LSS i ANN), dobijena

su bolja retenciona vremena primenom LSS modela za sve proučavane katjone, dok su kod ANN dobijeni lošiji rezultati za jone sa dužim zadržavanjem na koloni.

U trećem delu ove disertacije rezultati optimizacije jonsko hromatografskog razdvajanja su primenjeni na analizu uzoraka atmosferskih aerosola. Koncentracije sedamnaest vodorastvornih supstanci (natrijum, amonijum, kalijum, magnezijum, kalcijum, joni mravlje kiseline, metansulfonati, glioksilati, hloridi, nitriti, nitrati, glutarati, sukcinati, joni jabučne kiseline, joni ćilibarne kiseline, malonati, sulfati i oksalati) je određena u 94 uzoraka atmosferskih aerosola. Proučavanje ovih vodorastvornih jona u česticama atmosferskih aerosola predstavlja važan izvor informacija o ovim česticama.

Analiza pet katjona prisutnih u atmosferskim aerosolima analizirana je izokratskom jonskom hromatografijom, dok je analiza dvanaest anjona urađena pomoću gradijentne jonske hromatografije. Uzorci su prikupljeni na periferiji Beograda u periodu od deset meseci. U obradi dobijenih podataka korišćene su multivarijantne tehnike.

Faktorska analiza zajedno sa analizom glavnih komponenti korišćene su da bi se identifikovali izvori zagađenja vazduha. Pomoću njih identifikovana su tri značajna faktora. U okviru svakog faktora identifikovani su joni sa najvećim opterećenjem koji su direktni izvori informacija o poreklu zagađenja vazduha. Tako su identifikovani kao izvori zagađenja proces sagorevanja iz stacionarnih izvora (oksalati, malonati, malati), emisije sa deponije i sekundarni neorganski aerosol (amonijum, nitrati i sulfati) i mineralna prašina iz prirodnih i antropogenih izvora (magnezijum, kalcijum, hloridi). Primenom hijerarhijske analize klastera dobijene su pet glavnih grupa izvora zagađenja.

Proučavajući vremenski trend dobijenih koncentracija analiziranih uzoraka dobijeno je da je emisija iz saobraćaja najviše zastupljena u zimskom periodu.

Ključne reči: jonska hromatografija, anjoni, katjoni, organske kiseline male molekulske mase, interpretativna optimizacija, multivarijaciona analiza

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Kontrola i zaštita životne sredine

Multivariate analysis in separations of inorganic ions and low molecular weight organic acids by ion chromatography

ABSTRACT

Ion chromatography (IC) is still the leading technique in analyzing inorganic anion, cation, and low molecular weight (LMV) organic acids. High selectivity and low detection limits for all parameters analyzed make this technique unavoidable in all research fields, particularly in testing environmental samples. Intensive industrialization and urbanization of modern society lead to a growing need for monitoring the state of the environment, and therefore for increasing demand for the use of ion chromatography. The equilibria, which play a major role in ion chromatography, can be varied as a function of the nature of the analyte, stationary phase and eluent. Therefore, the application of chemometric methods in chromatographic separations has become an indispensable part of the modern analytical process.

In this doctoral dissertation, the optimization of the separation of a mixture of nine anions, such as formate, fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate, phosphate, sulfate, and oxalate, was performed using an interpretive retention model. The separation was performed using ion chromatography by isocratic elution. A carbonate/bicarbonate mixture was used as eluent. Dionex AS14 column was used to monitor anion separation. The retention behavior of the studied mixture of anions was monitored with a change in the composition of the mobile phase, namely: a change in the total concentration that changed in the range from 2 mM to 6 mM and a change in the carbonate/bicarbonate ratio from 1: 9 to 9: 1, which match to pH of the mobile phase from 9.35 to 11.27 (23 experimental design). The interpretive optimization model applied in this paper is the multiple species analyte/eluent model. The agreement between the theoretical and experimental retention coefficients is confirmed by their linear dependence with a slope of the line about one and an intercept around zero.

A normalized resolution product was used for the numerical quantification of the chromatogram. The most optimal composition of the mobile phase was obtained with the total carbonate/bicarbonate concentration of 1.5 mM and 70% carbonate. Under these conditions, a sufficiently short retention time with good peak resolution was obtained. The experimentally obtained chromatogram under these conditions has an excellent agreement with the theoretically obtained chromatogram.

In the second part of this thesis, interpretive optimization models were compared with artificial neural networks (ANN) in their competence to foreknow cation retention behavior. The linear solvent strength model (LSS) with a quadratic relationship was used. The chromatographic separation of the six most common cations (Li, Na, NH₄, K, Mg, and Ca) was studied. Isocratic ion chromatography with methanesulfonic acid (MSA) as eluent was used as the method. The quadratic model gave satisfactory results with high retention prediction capability for a range of nine different MSA concentrations (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, and 45 mM). A linear dependence between theoretical and experimental retention coefficients is obtained. A normalized resolution product was used to locate the optimal conditions for the experimental design. The separation was performed on a Dionex CS12 column. The most optimal concentration of MSA in the eluent is 18 mM. The total analysis time obtained under these conditions is less than 10 minutes. The obtained theoretical and experimental chromatograms have the same retention time, profile, and resolution. Using ANN, cation retention was studied at an MSA concentration of 18 mM, which was found to be the most optimal concentration using the previous model. By comparing these two models (LSS and ANN), better retention times were obtained by applying the

LSS model for all studied cations, while with ANN, worse results were obtained for ions with longer retention on the column.

In the third part of this dissertation, the results of the optimization of ion chromatographic separation were applied to the analysis of atmospheric aerosol samples. Concentrations of seventeen cations, anions and ions of low molecular weight organic acids (sodium, ammonium, potassium, magnesium, calcium, formate, methanesulfonate, glyoxylate, chloride, nitrite, nitrate, glutarate, succinate, malate, malonate, sulfate, and oxalate) are determined in 94 samples of atmospheric aerosols. Important information about atmospheric aerosol particles can be obtained by studying water-soluble ions in them.

Analysis of the five cations present in atmospheric aerosols was done by isocratic ion chromatography, while analysis of twelve anions was performed using gradient ion chromatography. Samples were collected on the outskirts of Belgrade over a period of ten months. Multivariate techniques were used in the processing of the obtained data.

Factor analysis, together with the analysis of the main components, was used to identify the sources of air pollution. They identified three significant factors. Within each factor, the ions with the highest loadings were identified, which are direct sources of information on the origin of air pollution. Thus, combustion processes from stationary sources (oxalates, malonates, malates), landfill emissions and secondary inorganic aerosols (ammonium, nitrates, and sulfates), and mineral dust from natural and anthropogenic sources (magnesium, calcium, chlorides) were identified as sources of pollution. By applying a hierarchical cluster analysis, five main groups of pollution sources were obtained.

By studying the time trend of the obtained concentrations of the analyzed samples, it was obtained that the emission from traffic is most represented in the winter period.

Keywords: ion chromatography, anions, cations, low molecular weight organic acids, interpretative optimization, multivariate analysis

Scientific field: Physical Chemistry

Field of Academic Expertise: Environmental Physical Chemistry

Verifikacija rezultata u časopisima:

Rad u časopisu međunarodnog značaja M23

1. Ž. N. Todorović, J. M. Radulović, I. D. Sredović Ignjatović, Lj. M. Ignjatović, A. E. Onjia, Ambient air particles: the use of ion chromatography and multivariate techniques in analysis of water-soluble ions, *J. Serb. Chem. Soc.* 85 (0) (2020) 1-13, doi: 10.2298/JSC200826077T
2. Ž. N. Todorović, Lj. V. Rajaković, A. E. Onjia, Interpretative optimization of the isocratic ion chromatographic separation of anions, *J. Serb. Chem. Soc.* 81 (6) (2016) 661–672, doi: 10.2298/JSC150927022T
3. Ž. N. Todorović, Lj. V. Rajaković, A. E. Onjia, Modelling of cations retention in ion chromatography with methanesulfonic acid as eluent, *Hemijska industrija* 71 (1) (2017) 27-33, doi: 10.2298/HEMIND151107014T

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini M33:

1. Ž.N. Todorović, Lj.V. Rajaković, A.E. Onjia, Retention modelling of ion chromatography for cations in atmospheric aerosols, *WeBIOPATR2015, The fifth international WeBIOPATR workshop&conference Particulate matter: research and management*, 14.-16. October 2015.
2. Žaklina Todorović, Ljubiša Ignjatović, Antonije Onjia, Determination of low molecular weight organic acids in atmospheric aerosols by ion chromatography, *WeBIOPATR2017, The sixth international WeBIOPATR workshop&conference Particulate matter: research and management*, 6.-8. September, 2017, Belgrade, Serbia, Abstracts of keynote, invited lectures and contributed papers, p. 19

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu M34:

1. Žaklina Todorović, Ljubiša Ignjatović, Antonije Onjia, Seasonal variations of concentrations of low-molecular weight organic acids in atmospheric aerosols, *WeBIOPATR2019, The seventh international WeBIOPATR workshop&conference Particulate matter: research and management*, 1.-3. October, 2019, Belgrade, Serbia, Abstracts of keynote, invited lectures and contributed papers, p. 73
2. Žaklina Todorović, Ljubiša Ignjatović, Antonije Onjia, Health risk assessment of SO₂ air pollution: a case study, *WeBIOPATR2019, The seventh international WeBIOPATR*

workshop&conference Particulate matter: research and management, 1.-3. October, 2019, Belgrade, Serbia, Abstracts of keynote, invited lectures and contributed papers, p. 22

3. Žaklina Todorović , Ivana Sredović Ignjatović, Ljubiša Ignjatović, Antonije Onjia, Sezonske varijacije koncentracija neorganskih anjona u atmosferskim aerosolima, ENVIROCHEM2018, 8. Simpozijum hemija i zaštita životne sredine, 30.05.-01.06.2018., Kruševac, Srbija

Sadržaj

I UVOD	1
II TEORIJSKI DEO	3
1. JONSKA HROMATOGRAFIJA U RAZDVAJANJU NEORGANSKIH JONA I NISKO MOLEKULARNIH ORGANSKIH KISELINA (LMWOC)	3
1.1. Hromatografske metode razdvajanja.....	3
1.2. Jonska hromatografija	3
1.2.1 Osnovni principi jonske hromatografije	3
1.2.2. Instrumentacija.....	6
1.2.3. Mobilna faza	7
1.2.4. Kolone za jonsku hromatografiju.....	9
1.2.5. Detekcija u jonskoj hromatografiji	13
1.2.6. Primena jonske hromatografije	13
2. HEMOMETRIJSKE METODE ZA OPTIMIZACIJU IC RAZDVAJANJA I OBRADU REZULTATA	14
2.1. Interpretativni optimizacioni modeli.....	14
2.1.1. Model linearne jačine rastvarača.....	15
2.1.2. Model multikompeticijskog eluensa	16
2.1.3. Kvadratni model.....	21
2.2. Multivarijantna analiza.....	22
2.2.1. Faktorska analiza (FA).....	24
2.2.2. Analiza glavnih komponenti (PCA).....	26
2.2.3. Klusterska analiza (CA)	27
2.2.4. Diskriminaciona analiza (DA)	28
2.2.5. Metoda najbližeg suseda (KNN).....	30
2.2.6. Veštačke neuronske mreže (ANN)	30
3. PRIMENA MULTIVARIJANTNE IC ANALIZE ČESTICA U AMBIJENTALNOM VAZDUHU	33
3.2. Osobine čestica aerosola	35
3.3. Efekat atmosferskih aerosola na kvalitet vazduha i ljudsko zdravlje	35
3.4. Sastav atmosferskih aerosola	36
III EKSPERIMENTALNI DEO	38
4. POSTAVKA EKSPERIMENTALNOG RADA	38
4.1. Analizirani uzorci i hemikalije	38
4.2. Primenjena eksperimentalna tehnika i postupci	39

4.3. Obrada podataka i primenjene hemometrijske metode	41
IV REZULTATI I DISKUSIJA	43
5. HEMOMETRIJSKI PRISTUP OPTIMIZACIJE RAZDVAJANJA SMEŠE ANJONA, KATJONA I ORGANSKIH KISELINA	43
5.1. Interpretativna optimizacija izokratskog razdvajanja anjona jonskom hromatografijom	43
5.1.1. Poređenje eksperimentalnih dizajna	43
5.1.2. Distribucija jona u eluentu	44
5.1.3. Dobijene i izračunate konstante	45
5.1.4. Dijagram površine odgovora sistema (<i>Response surface</i>)	49
5.1.5. Eksperimentalni i teorijski hromatogrami anjona	50
5.2. Retenciono modelovanje katjona jonskom hromatografijom	52
5.2.1. Interpretativna optimizacija primenom kvadratnog modela	52
5.2.2. Dijagram površine odgovora sistema	55
5.2.3. Eksperimentalni i teorijski hromatogrami katjona	56
5.2.4. Veštačke neuronske mreže	58
5.3. Karakterizacija atmosferskih aerosola jonskom hromatografijom	59
5.3.1. Multivarijantna analiza uzoraka atmosferski aerosola	60
5.3.2. Analiza glavnih komponenti/faktorska analiza (PCA/FA)	69
5.3.3. Analiza grupisanja (Klaster analiza)	71
5.3.4. Linearna diskriminaciona analiza (LDA)/metoda najbližeg suseda (KNN)/nezavisno modelovanje slaganjem grupa (SIMCA)	73
5.3.5. Vremenski trend promene koncentracije	74
V ZAKLJUČAK	76
VI LITERATURA	78

I UVOD

Jonska hromatografija (IC) je postala neizostavna analitička tehnika kako u razdvajanju neorganskih jona tako i u razdvajanju organskih molekula. Zbog toga jonska hromatografija ima veliku primenu u mnogim oblastima kako istraživačkim tako i u rutinskim analizama. Visoka selektivnost IC u direktnoj je vezi sa vrstom korišćene mobilne faze, prirodom analita i stacionarne faze na kojoj se razdvajanja vrše. Parametar koji se najčešće koristi za manipulaciju retencije i detekcije rastvorenih jona je sastav mobilne faze.

Do najoptimalnijeg sastava mobilne faze najlakše se može doći primenom kompjuterskih modela u hromatografskim razdvajanjima. Bolji kvalitet dobijenih rezultata kao i kraće vreme analize su glavni razlozi za sve veću primenu velikog broja kompjuterskih optimizacionih modela u optimizaciji hromatografskih razdvajanja. Sposobnost predikcije korišćenog modela je ključ uspešnog optimizacionog postupka.

Razdvajanje anjona IC može se izvesti izokraski ili gradijentnim eluiranjem. Gradijentno eluiranje ima prednost kod razdvajanja složenih smeša sa dugim vremenom zadržavanja na koloni, dok se kod izokraskog razdvajanja mora naći kompromis koji dovodi do dobrog razdvajanja u prihvatljivom vremenu. Upotreba izokraskog razdvajanja ima nekoliko prednosti: potrebna je relativno jednostavna oprema, stabilna bazna linije tokom čitavog eksperimenta, relativno malo parametara treba optimizovati. Najčešće korišćena mobilna faza u izokraskoj IC analizi je korišćenje $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ pufera, dok se kod gradijentnog IC razdvajanja koriste OH^- joni.

U primeni IC razdvajanja pronalaženje najoptimalnijeg sastava mobilne faze je najteži zadatak i najčešće zahteva najviše vremena. Tradicionalni pristup ovom zadatku je izvođenje eksperimenta metodom "pokušaja i greške" ili promenom jedne kontrolne promenljive istovremeno zadržavajući ostale konstantnim. Takve metode često mogu zahtevati veoma veliki broj eksperimenata za utvrđivanje optimalnih uslova. Međutim, primenom različitih kompjuterskih modela za optimizaciju IC razdvajanja, ovaj problem je rešen.

U ovom radu primenjeni su različiti optimizacioni modeli u IC razdvajanju kako anjona tako i katjona a sve u svrhu njihovog bržeg, lakšeg i boljeg razdvajanja. Najpre je korišćen interpretativni optimizacioni model u optimizaciji izokraskog razdvajanja devet anjona i to: fluorida, hlorida, nitrita, bromida, nitrata, fosfata, sulfata, oksalata i jona mravlje kiseline. Optimizacija razdvajanja je vršena na karbonat/bikarbonat mobilnoj fazi i to na Dionex AS14 jonoizmenjivačkoj koloni. Praćen je kombinovani uticaj dva faktora na IC razdvajanje i to ukupna koncentracija eluenta i odnos karbonat/bikarbonat. U radu je korišćena teorija multikompeticijskog eluenta koja uzima u obzir jonoizmenjivačku ravnotežu između eluenta i analiziranog anjona.

Takodje, retencioni modeli, model linearne jačine rastvarača (LSS) i kvadratni model, uz poređenje sa veštačkim neuronskim mrežama (ANN) su korišćeni kako bi se poredili u njihovoj mogućnosti i kompetentnosti da predvide razdvajanje smeše katjona (Li, Na, NH_4 , K, Mg i Ca) u jonskoj hromatografiji sa izokraskim razdvajanjem uz korišćenje metansulfonske kiseline (MSA) kao eluenta. Analiziran je uticaj promene koncentracije MSA na efikasnost razdvajanja smeše katjona na Dionex CS12 koloni.

Tokom poslednjih nekoliko decenija analizi čestica ambijentalnog vazduha pomoću različitih analitičkih tehnika i različitih metoda modelovanja poklanja se sve veća pažnja. Upotreba induktivno

spregnute plazme sa masenim detektorom za analizu tragava elemenata kao i gasne hromatografije sa masenim detektorom za analizu isparljivih i poluisparljivih organskih zagađivača u ambijentalnom vazduhu je tradicionalni pristup analizi uzoraka ambijentalnog vazduha. Od mnogih drugih analitičkih tehnika koje se koriste tečna hromatografija visokih performansi u kombinaciji sa masenom spektrometrijom zbog svoje dobre osetljivosti i moći rezolucije postaje sve popularnija u kvantifikaciji organskih tragova. Sa druge strane, jonska hromatografija dobila je važnu ulogu kao tehnika izbora za analizu vodorastvornih jona u česticama atmosferskog vazduha.

Budući da vodorastvorni joni čine trećinu i više mase čestica vazduha, ovi joni se intenzivno proučavaju poslednjih godina. Ta ispitivanja su pružila osnovne informacije o fizičko-hemijskim svojstvima čestica u vazduhu, mehanizmima formacija i izvorima zagađenja. Ove čestice u ambijentalnom vazduhu uglavnom se sastoje od neorganskih jona. Pored pomenutih neorganskih jona, značajna količina organskih kiselina male molekulske mase je prisutna u vazduhu ambijenta i to u vodorastvornom delu.

Zato je predmet rada ove doktorske teze bio i određivanje sadržaja 17 supstanci rastvorljivih u vodi (natrijum, amonijum, kalijum, magnezijum, kalcijum, format, metansulfonat, glioksilat, hlorid, nitrit, nitrat, glutarat, sukcinat, malat, malonat, sulfat i oksalat) u ukupno 94 uzorka čestica u ambijentalnom vazduhu primenom IC. Da bi se odredili izvori zagađenja vazduha uzorkovani su uzorci tokom deset meseci u predgrađu Beograda. Dobijeni rezultati su analizirani primenom multivarijantnih tehnika: analiza glavnih komponenti (PCA), faktorska analiza (FA) i hijerarhijska analiza klastera (HCA). Uradjena je i analiza vremenskih serija dobijenih rezultata.

Doprinos ove doktorske disertacije je razrada i utvrđivanje hemometrijskih metoda i postupaka za najoptimalnije razdvajanje složenih smeša u jonskoj hromatografiji kao i primena hemometrijskih metoda u identifikaciji izvora zagađenja ambijentalnog vazduha kroz proučavanje samo vodorastvornih jona iz čestica ambijentalnog vazduha.

II TEORIJSKI DEO

1. JONSKA HROMATOGRAFIJA U RAZDVAJANJU NEORGANSKIH JONA I NISKO MOLEKULARNIH ORGANSKIH KISELINA (LMWOC)

1.1. Hromatografske metode razdvajanja

Razdvajanje i analiziranje smeša raznih supstancija, radi dobijanja jako čistih supstanci, nailazilo je na teškoće kada su supstance u smeši imale slične osobine i kada su se nalazile u jednoj fazi. Pri rešavanju ovih problema pošlo se od ideje da se promeni agregatno stanje jedne komponente u smeši, ili da se promeni fazna ravnoteža, ili kinetika proces¹. Ovo je dovelo do razvoja i unapređivanja separacionih metoda. Neke od njih su destilacija, taloženje, ekstrakcija tečnim organskim ekstragensima i hromatografija. Hromatografske metode koje se danas široko primenjuju za razdvajanje supstancija prvi je otkrio i napisao ruski naučnik Cvet 1906. godine. Ove metode se zasnivaju na raspodeli komponenata smeše između dve faze, pokretne i nepokretne, prema fizičko-hemijskim osobinama sistema.

Dva osnovna tipa hromatografije su gasna i tečna hromatografija. Iako su mehanizmi retencije za različite tipove hromatografije različiti, svi su bazirani na uspostavljanju ravnoteže između stacionarne i mobilne faze.

U slučaju gasne hromatografije, pokretna (mobilna) faza je gas dok nepokretna (stacionarna) faza može biti čvrsta ili tečna faza (u obliku tankog filma nanetog na čvrsti nosač). Kod ove tehnike mobilna faza (gas) stalno teče iznad stacionarne faze, a uzorak koji se analizira unosi se u struju gasa i u toku procesa razdvajanja komponente smeše se različito raspoređuju između mobilne i stacionarne faze. Komponente koje se analiziraju moraju biti isparljive ili bar sa znatnim naponom parena temperature na kojoj se izvodi analiza.

Tečna hromatografija je tehnika kod koje se tečnost proteruje kroz kolonu pod visokim pritiskom od 400 bar ili višim. Stacionarna faza može biti tečna ili čvrsta i neophodno je da ima veliku površinu. U slučaju čvrste stacionarne faze, tehnika se naziva adsorpcionom hromatografijom, u slučaju tečne radi se o tečno-tečnoj ili podeonoj hromatografiji a u slučaju veoma polarne stacionarne faze, radi se o jonoizmenjivačkoj hromatografiji. Tečna hromatografija koja se zasniva na razlici u veličini molekula ispitivanih jedinjenja naziva se ekskluziona hromatografija.

1.2. Jonska hromatografija

1.2.1 Osnovni principi jonske hromatografije

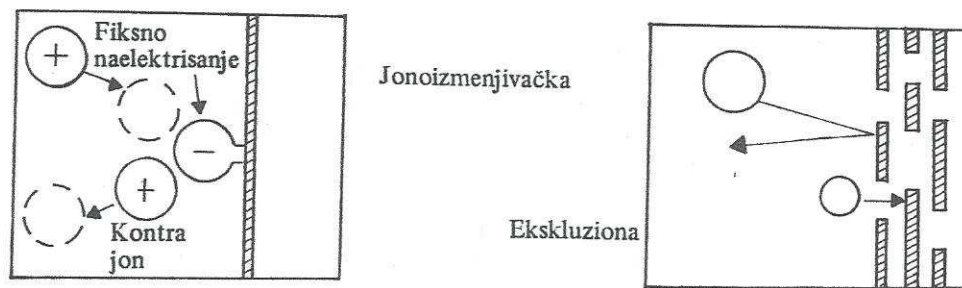
Primena visoko efikasne tečne hromatografije (HPLC) na jonoizmenjivačku hromatografiju postala je poznata kao jonska hromatografija (IC)². Ova tehnika je poslednjih 20 godina postala dominantna u određivanju neorganskih jona i organskih kiselina male molekulske mase³.

Prvo hromatografsko određivanje neorganskih jona bilo je 1937. godine kada su Schwab i Jockers uspeli da izdvoje metalne katjone ovom tehnikom⁴. Kasnije, 1975. godine Small i saradnici⁵ su predstavili jonsku hromatografiju kao novu analitičku tehniku za brzo i simultano određivanje smeše jona⁶. Razvojem novih stacionarnih faza, primenom novih mobilnih faza a pogotovo razvojem novih detektora, jonska hromatografija je postala moderna analitička tehnika i sastavni deo moderne neorganske i organske analize.

Jonska hromatografija obuhvata sve hromatografske metode koje razdvajaju jonske supstance i supstance koje lako disosuju. Ove metode su:

- jonoizmenjivačka hromatografija
- jon ekskluziona hromatografija
- jon-par hromatografija
- helatna jonska hromatografija

Jonska izmena je najvažniji mehanizam razdvajanja u jonskoj hromatografiji. Mehanizam jonoizmenjivačkog razdvajanja je baziran na elektrostatičkoj interakciji između hidratiranih jona uzorka i naelektrisanih funkcionalnih grupa jonoizmenjivača ili stacionarne faze smeštene unutar hromatografske kolone⁷. Tečna faza sadrži jon (kontra jon) suprotnog naelektrisanja u odnosu na površinsku jonsku grupu sa kojom formira jonski par. Prisustvo jona rastvorene supstance koji je istog naelektrisanja kao i kontra jon, dovodi do uspostavljanja ravnoteže (slika 1.1).

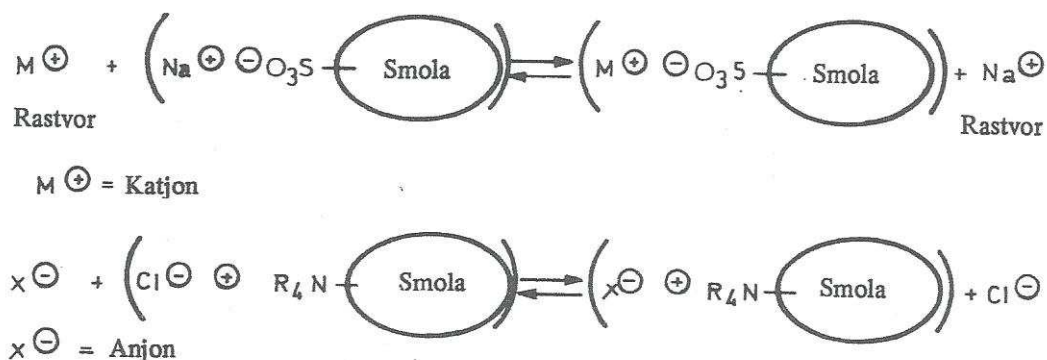


Slika 1.1. Šematski prikaz osnovnih principa jonoizmenjivačke i ekskluzivne jonske hromatografije¹

Na slici 1.2 predstavljena je jonska ravnoteža za slučaj kada je kontra jon Na^+ ili Cl^- jon. Koeficijent raspodele K_d u tom slučaju se može predstaviti kao:

$$K_d = \frac{\left[\text{NR}_4^+ \text{X}^- \right] \left[\text{Cl}^- \right]}{\left[\text{NR}_4^+ \text{Cl}^- \right] \left[\text{X}^- \right]} = K' \left(\frac{V_m}{V_s} \right) \quad (1.1)$$

gde je K' kapacitet kolone (retencioni factor), V_m zapremina mobilne faze i V_s zapremina stacionarne faze. Što je koeficijent raspodele veći, to je interakcija rastvorene supstance u jonskom obliku i jonoizmenjivačke smole jača. K_d zavisi od pH, naelektrisanja jona, jonskih radijusa, poroynosti smole, temperature, prirode rastvarača i td. Prisustvo pufera u sistemu povećava vreme zadržavanja ispitivanog jedinjenja pri nižoj koncentraciji, a pri većoj koncentraciji smanjuje.



Slika 1.2. Jonska ravnoteža za katjonsku i anjonsku izmenu (M^+ katjon, A^- anjon)¹

Jon ekskluziona hromatografija je tehnika koja se najčešće koristi za separaciju slabih kiselina, posebno karbonske kiseline, ali je takođe bila primenljiva i na razdvajanje karboksihidrata, fenola i amino kiselina, a takođe može biti korišćena za separaciju slabih baza. Kod jon ekskluzione hromatografije dodavanjem H^+ jona stacionarna faza se transformiše u nejonsku ali polarnu Donanovu membranu. Samo nedisosovani molekuli mogu da uđu u ovu membranu. Ako disosuju oni se istiskuju iz stacionarne faze. Razdvajanje komponenti vrši se na osnovu razlike konstanti disosijacija ispitivanih molekula.

Ravnoteža koja nastaje u ekskluzionoj hromatografiji data je sledećom jednačinom:

$$X_m \Leftrightarrow X_s \quad (1.2)$$

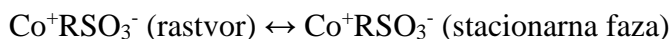
gde je X_m količina rastvorene supstance u mobilnoj fazi i X_s količina rastvorene supstance u stacionarnoj fazi. Odgovarajući koeficijent raspodele je:

$$K_d = \frac{[X_s]}{[X_m]} \quad (1.3)$$

Kod **jon-par hromatografije** katjoni i anjoni reaguju sa dodatnim lipofilnim kontraionom stvarajući nejonski molekul. Rezultujući nepolarni molekul se onda odvaja u RP-modu. Tetraalkil amonijumova so sa neorganskim Co-jonom ($R_4N^+Co^-$) se često koristi kao jon-par reagens za anjonske analite i alkan sulfonatna so sa alkalnim metalnim Co-jonom ($Co^+RSO_3^-$) za katjonske analite. Za vreme kondicioniranja, jon-par reagens je u dinamičkoj ravnoteži između mobilne faze i hidrofobne stacionarne faze u koloni.



ili



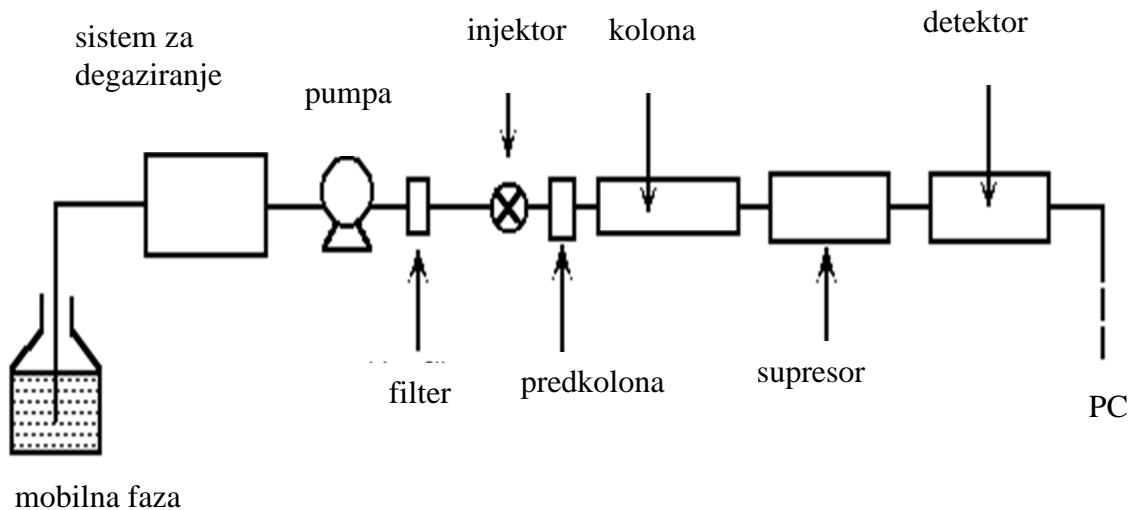
Ova ravnoteža se kontroliše varijacijom tipa i koncentracije jon-par reagensa i odnosom organskog rastvarača u mobilnoj fazi. Nakon kondicioniranja uzorak se uvodi u mobilnu fazu gde organski jonski par zauzima primarni sloj na stacionarnoj fazi dok drugi joni iz sistema zauzimaju drugi sloj (model dvostrukog sloja). Anjoni ili katjoni uzorka razdvajaju se na osnovu razlika u njihovom afinitetu za vezivanje za mesta jonskog para na stacionarnoj fazi⁸.

Helatna jonska hromatografija koristi stacionarne faze koje ne samo da interaguju sa jonima rastvorene supstance jonoizmenjivačkim mehanizmom, nego ima i potencijal da gradi helatne komplekse sa jonima rastvorene supstance.

1.2.2. Instrumentacija

Na slici 1.3 prikana je šema osnovnih delova jonskog hromatografa. Uređaj za jonsku hromatografiju sastoji se iz rezervoara za mobilnu fazu, pumpe, injektora, kolone, supresora, detektora i uređaja za registrovanje i obradu podataka. Mobilna faza iz rezervoara se pomoću pumpe pod visokim pritiscima potiskuje kroz sistem. Sistem može da sadrži i uređaj za automatsko degaziranje čime se uklanjaju potencijalno prisutni gasovi iz mobilne faze. Kroz injektor se uvodi uzorak u tok mobilne faze i odvodi prvo u predkolonu, a zatim u kolonu unutar kojih dolazi do razdvajanja sastojaka uzorka. Na izlazu iz

kolone nalazi se elektrohemijski supresor koji omogućava smanjenje pozadinskog šuma, a samim tim i povećanje signala analita.



Slika 1.3. Šematski prikaz osnovnih delova jonskog hromatografa

Direktna analiza uzorka nije moguća jer je koncentracija elektrolita u mobilnoj fazi suviše visoka da bi se mogao detektovati slab analitički signal analiziranih jona (visoka pozadinska provodljivost). Zato se analitička kolona spreže sa supresorom koji uklanja jone eluenta i omogućava detekciju veoma niskih koncentracija anjona i katjona. Detektor služi za merenje odziva. Signal detektora se skuplja i obrađuje u kompjuteru.

1.2.3. Mobilna faza

Velika većina mobilne faze koja se koristi za razdvajanje anjona je bazirana na vodenim rastvorima. U nekim specifičnim slučajevima veoma mali procenat organskog rastvarača može biti dodat radi limitiranja neželjenih hidrofobnih interakcija. Širok spektar mobilnih faza koje se primenjuju za razdvajanje anjona kreće se od razblaženih elektrolitnih rastvora do kompleksnih multikomponentnih puferskih rastvora, i mogu biti neorganske ili organske prirode. Izbor mobilne faze umnogome zavisi i od izbora detektora. U tabeli 1.1 date su mobilne faze koje se najčešće koriste za razdvajanje anjona zajedno sa tipovima detekcije.

Dva najčešća tipa mobilnih faza koja se koriste za razdvajanje neorganskih i organskih katjona su slabe neorganske i organske kiseline. Najpopularnije mobilne faze za standardno IC razdvajanje monovalentnih i divalentnih alkalnih i zemnoalkalnih katjona su razblažena azotna ili metan sulfonska

kiselina (MSA). U oba slučaja, H_3O^+ joni su kontra joni mobilne faze, pa je samim tim razdvajanje katjona direktno povezano sa pH mobilne faze.

Tabela 1.1. Tipovi mobilnih faza za razdvajanje anjona⁷

Mobilna faza	Detektor	Komentar
Hidroksid (Na ili K)	Konduktometrijski sa supresorom ili indirektna konduktometrija	Najslabiji eluent sa visokim ekvivalentom jonske provodljivosti. Veoma pogodan za slabo razdvojene anjone
Karbonat/bikarbonat (Na ili K)	Konduktometrijski sa supresorom	Jači eluent od hidroksidnog. Veća kontrola selektivnosti kontrolom odnosa karbonat/bikarbonat
Alifatične karboksilne kiseline (limunska, sirćetna, mravlja)	Direktna i indirektna provodljivost	Slab eluent/relativno visoka provodljivost/sa slabom do umerenom UV apsorpcijom/pogodan za eluiranje anjona sa slabim zadržavanjem
Aromatične ili alifatične sulfonske kiseline	Aromatične sulfonske kiseline: direktna i indirektna provodljivost, indirektna UV apsorbanca. Alifatične sulfonske kiseline: direktna UV apsorbanca	Aromatične sulfonske kiseline su jak eluent sa relativno niskom do umerenom provodljivošću. Alifatične sulfonske kiseline imaju umerenu jonoizmenjivačku selektivnost i slabu UV apsorpciju
Aromatične karbonske kiseline	Direktna provodljivost ili indirektna UV apsorpcija	Primeri uključuju benzoate/benzojeve kis., ftalate/ftalne kis. puferske sisteme koji su najčešće uključeni u nanosupresovanoj IC. Imaju nisku jonsku provodljivost i snažnu UV apsorpciju.
Neorganske soli	Direktna UV apsorpcija, elektrohemijaska detekcija	Jak neorganski eluent koji se priprema od soli hlorida, sulfata i fosfata. Ne kompatibilan sa konduktometrijskim detektorom

1.2.4. Kolone za jonsku hromatografiju

Stacionarnu (nepokretnu) fazu jonskog hromatografa čine kolone koje su jedan od najbitnijih delova ovog sistema. Kolona određuje mehanizme razdvajanja komponenti smeše što utiče na izbor mobilne faze. Nepokretnu fazu najčešće čine jonoizmenjivači. Svaki jonoizmenjivač sastoji se od čvrstog i nerastvorljivog dela za koga su vezane funkcionalne grupe sa kontra jonima (joni suprotnog naelektrisanja od naelektrisanja funkcionalnih grupa) radi neutralizacije naelektrisanja izmenjivača. Ovi joni (kontra joni) imaju sposobnost izmene sa jonima istog ili sličnog naelektrisanja u rastvoru oko njih. Jonoizmenjivači moraju da budu stabilni unutar širokog opsega pH vrednosti, da imaju sposobnost brze izmene jona i da su otporni na visoke pritiske.

Stacionarna faza može biti napravljena od različitih materijala a najčešći su oni bazirani na silikatima (polimerni silikati, funkcionalizirani silikati), mada mogu biti napravljeni i od drugih kako organskih (celuloza, dekstrani, sintetske polimerne smole) tako i neorganskih materijala (alumosilikati, gline, nerastvorljive soli, heteropolimerne kiseline).

Tri tipa organskih polimera (poli-metakrilati, poli-stiren-di-vinil benzen i poli-vinil alkohol) su dugi niz godina bili osnova polimernih jonoizmenjivača u IC. Međutim, danas se koriste i drugi polimerni materijali sa poboljšanom mehaničkom i hidrolitičkom stabilnošću, kao što su hiper umreženi polistireni^{9,10} ili polietileni. Značajnu selektivnost za izmenu katjona pokazuju i mehanički i hemijski stabilni mikro dispergovani sinterovani mono djamanti¹¹.

Potrebne su komplikovane sinteze za stvaranje visoko selektivnih jonoizmenjivačkih smola sa dve ili tri različite funkcionalne grupe za razdvajanje specifičnih jona. Najčešće primenjujane kolone u IC kao i njihove osobine prikazane su u tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Osobine i primena anjonskih i katjonskih kolona u IC⁷

Kolona	Grupe vezane za čvrstu fazu	Osobine kolone				Primena	Lit.
		Dijametar, μm	Dimenzije kolone, mm	Kapacitet, $\mu\text{eq/kol}$	Punjenje		
IonPac HC	AS9- $-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}'\text{OH}$	9	250 x 4,0	190	200 nm pore; EVB-DVB, 55%; 90 nm lateks sa 15 % unakrsnih veza	Određivanje tragova anjona u koncentrovanoj hidrofluornoj i glikolnoj kiselini sa jon-ekskluzionim predtretmanom, organski rastvarači	12
IonPac HC	AS11- $-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}'\text{OH}$	9	250 x 4,0	290	200 nm pore; EVB-DVB, 55%; 70 nm lateks sa 6 % unakrsnih veza	Određivanje tragova anjona u metansulfonskoj i fosfornoj kiselini sa jon-ekskluzionim predtretmanom	12, 13
IonPac AS14A	$-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}'\text{OH}$	9	250 x 4,0	65	EVB-DVB, 55 %; 10 nm pore	Određivanje produkata hidrolize u heksafluorofosfatnim solima	14
IonPac	AS15 $-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}'\text{OH}$	8,5	250 x 2,0	56	EVB-DVB, 55 %; 10 nm pore	Određivanje slobodnih cijanida u vodi za piće	15
IonPac	AS16 $-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}'\text{OH}$	9	250 x 4,0	170	EVB-DVB, 55 %; 80nm lateks sa 1% unakrsnih veza	Određivanje oksihalogenida i halosirćetnih kiselina u void za piće	16,17
IonPac	AS17 $-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}'\text{OH}$	10,5	250 x 4,0	30	EVB-DVB, 55 %; 75nm lateks sa 6% unakrsnih veza	Određivanja niskih koncentracija fosfora u prečišćenom kvarcu, tragovi anjona u bornoj kiselini	18

IonPac AS19	$-N^+R_2R'OH$	7,5	250 x 4,0	160	EVB-DVB, 55 %	Određivanje tragova bromate u void za piće	19
Metrosep A Supp 1	$-N^+R_3$	7,0	250 x 4,6	64	PS-DVB	Specijacija Se	20
Metrosep A Supp 4	$-N^+R_3$	9	250 x 4,0	46	Polivinilalkohol	Sve rutinske analize vode	21
Metrosep A Supp 5	$-N^+R_3$	5	100 x 4,0	39	Polivinilalkohol	Određivanje bromide u psećoj plazmi	22
Metrosep Anion Dual 1	$-N^+R_3$	10	150 x 3,1	9	Polihidroksi metakrilat, 20-60 m ² /g	Određivanje neorganskih anjona u uljima	23
Metrosep Anion Dual 2	$-N^+R_3$	6	75 x 4,6	34	Polimetakrilat	Određivanje hlorida u metalu magnezijuma	24
IonPac Cryptand A1	2,2,1 cryptand	5	150 x 3,0	73	10nm pore, EVB-DVB, 55 %	Određivanje polivalentnih anjona uključujući polifosfate i polisulfonate	25,26
IonPac AS18	$-N^+R_2R'OH$	7,5	250 x 4,0	285	200 nm pore; EVB-DVB, 55 %; 65nm lateks sa 8% unakrsnih veza	Određivanje anjona u pasti za zube	27
IonPac AS20	$-N^+R_2R'OH$	7,5	250 x 4,0	310	200 nm pore; EVB-DVB, 55 %	Određivanje perhlorata u kompleksnim uzorcima	28
IonPacCS5A	$-SO_3H$	9	250 x 4,0		EVB-DVB, 55 %	Specijacija aluminijumskih kompleksa	29

IonPacCS12A	-COOH -PO ₃ H ₂	8,5	250 x 4,0	2800	EVB-DVB, 55 %; 15nm pore; 450m ² /g	Određivanje Mg i Ca u 30% NaCl turšiji	30
IonPacCS15	-COOH -PO ₃ H ₂	8,5	250 x 4,0	2800	EVB-DVB, 55 %; 15nm pore; 450m ² /g	Određivanje tragova Na ⁺ i NH ₄ ⁺	31
IonPacCS16	-COOH	5,5	250 x 5,0	8400	EVB-DVB, 55 %; 15nm pore; 450m ² /g	Određivanje tragova NH ₄ ⁺ pri velikim konc. Na i obrnuto, amina, anjona alkalnih i zemnoalkalnih metala u kiselim rastvorima	32
IonPacCS17	-COOH	7	250 x 4,0	1450	EVB-DVB, 55 %; 15nm pore; 450m ² /g	Simultano razdvajanje alkalnih i zemnoalkalnih katjona	33
IonPacCS18	-COOH	6	250 x 4,0	1160	EVB-DVB, 55 %; 15nm pore; 450m ² /g	Određivanje biogenih amina u alkoholnim pićima	34

1.2.5. Detekcija u jonskoj hromatografiji

U jonskoj hromatografiji koristi se više vrsta detektora. Bez obzira na način detekcije, svi oni moraju se odlikovati visokom osetljivošću, niskim šumom i širokim područjem linearnosti.

Najčešći vid detekcije u IC su elektrohemijske metode detekcije. Kod konduktometrijske detekcije, provodljivost se definiše kao mogućnost rastvora elektrolita da u električnom polju, između dve electrode, provodi struju migracijom jona. U modernoj IC koristi se u kombinaciji sa supresorom koji redukuje pozadinsku provodljivost. Hemijska supresija se zasniva na upotrebi soli slabo disosovanih kiselina kao mobilne faze (na pr. NaHCO_3). Zadatak supresora je poboljšanje detekcije analita.

Amperometrijska detekcija se koristi za analize rastvora jedinjenja sa K vrednostima iznad 7 koje se zahvaljujući maloj disocijaciji teško ili nikako ne detektuju primenom konduktometrije sa supresorom. Ovi detektori se koriste za analizu velikog broja neorganskih i organskih jona kao što su sulfidi, cijanidi, As(III) , oksihalidi, nitriti, tiosulfati, hidrazini i fenoli i td.

Spektrofotometrijske metode detekcije (UV/VIS) se zasnivaju na merenju apsorpcije elektromagnetnog zračenja. Slabije su zastupljene u IC. Neki od organskih katjona i anjona se mogu detektovati na ovaj način kao što su organske kiseline, jodidi, bromidi, bromate, jodati, hlorati, perhlorati i td.

1.2.6. Primena jonske hromatografije

IC je danas jedna od vodećih tehnika u analizi anjona, katjona i organskih kiselina male molekulske mase. Najveća primena je u oblasti životne sredine ali isto tako se primenjuje i u industriji. Visoka osetljivost, tačnost, preciznost, brzina i robusnost su osobine koje izdvajaju ovu tehniku kao nezamenljivu pre svega u analizi anjona i, katjona

u uzorcima vode i to površinske, podzemne, otpadne, pijaće kao i ultra čiste³⁵. IC je našla primenu i u analizi ekstrakata zemljišta, sedimenata, otpada i vazduha.

Jedna od velikih primena IC je i u industriji hrane³⁶ i sokova³⁷. Jedna od dosta dokumentovanih primena u oblasti hrane je analiza hrane za bebe u oblasti analize nitrata i nitrita. Monitoring konzervanasa u hrani i pićima, kao što su sulfiti, takođe obuhvata i IC. U industriji vrenja IC se takođe koristi za određivanje i monitoring šećera kao što su glukoza, fruktoza, saharoza i maltoza. Velika primena IC je i u oblasti analize organskih kiselina prisutnih u vinu, pivu i sokovima. Sadržaj amonijuma, kao indikatora kvaliteta hrane takođe može biti određena simultano korišćenjem IC.

Mnogo kompleksniji analitički izazov predstavlja primena IC u određivanju specija nekih teških metala kuplovanjem najčešće sa induktivno spregnutom plazmom sa masenim detektorom (ICP-MS).

2. HEMOMETRIJSKE METODE ZA OPTIMIZACIJU IC RAZDVAJANJA I OBRADU REZULTATA

Primenom IC u razdvajanju kompleksnih smeša dovela je do sve veće potrebe za optimizacijom procesa razdvajanja. Iz tog razloga, sve je veća potreba za korišćenjem kompjuterskih alata za simulaciju IC razdvajanja. Sve veća je potreba, ali i trend, za razvojem novih retencionih modela. Glavni ciljevi primene ovih modela su: potpuno razdvajanje svih komponenata analiziranog uzorka, kraće vreme analize, povećana osetljivost metode, smanjenje količine analiziranog uzorka, povećanje preciznosti kvantitativne analize i dobijanje što većeg broja korisnih kvalitativnih informacija o izdvojenom analitu.

Kada se smeša analita injektuje u IC system, analiti interaguju sa stacionarnom fazom do određenog stepena koji zavisi od fizičko-hemijskih osobina analita (veličina, polarnost, hidrofobnost i naelektrisanje), koncentracije mobilne faze, temperature, protoka i morfologije stacionarne faze³⁸. Koncentracija mobilne faze i priroda stacionarne faze imaju najveći uticaj na razdvajanje analita. Razvoj metode uključuje dve glavne faze pre svega izbor kolone, a zatim manipulaciju sastava mobilne faze tokom vremena³⁹.

Razdvajanje jona jonskom hromatografijom može biti izvedeno izokratski ili gradijentnim eluiranjem. Optimizacija gradijentnog IC razdvajanja se više koristi za razdvajanje kompleksnih smeša sa širokim opsegom retencije^{40,41}, dok se sa izokratskim razdvajanjem mora pronaći kompromis koji će dovesti do dobrog razdvajanja u prihvatljivom vremenskom roku⁴². Postoje nekoliko prednosti u korišćenju izokratskog eluiranja, potrebna je relativno jednostavna oprema, bez potrebe za uravnotežavanjem kolone posle svakog rana, nizak šum bazne linije i samo nekoliko parametara je potrebno optimizovati⁴³.

Jedna od najčešće korišćenih mobilnih faza u IC analizi je $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ pufer. Iako se čini da sa skorašnjim korišćenjem generator eluenta⁴⁴ OH^- -joni su postali standardni eluent kod gradijentnog eluiranja, još uvek se masovno koriste izokratske analize korišćenjem $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ eluenta. Snaga eluiranja i selektivnost ovog eluenta mogu se podesiti u širokom opsegu isključivo odnosom koncentracije CO_3^{2-} i HCO_3^- -jona.

U praktičnoj primeni IC razdvajanja najteži korak, a ujedno i onaj koji zahteva najviše vremena je nalaženje optimalnog sastava mobilne faze. Najčešće se rešavanju ovog problema pristupa izvođenjem velikog broja eksperimenata, korišćenjem tzv. metode probe i greške ("trial-and error") ili promenom jedne kontrolne promenljive istovremeno zadržavajući ostale konstantnim. Međutim, ovo vodi u gomilanje velikog broja eksperimenata i produžavanju vremena analize za utvrđivanje optimalnih uslova⁴⁵. Ovaj problem je rešen primenom hemometrijskih metoda u IC razdvajanju, korišćenjem faktorskog dizajna (FD)⁴⁶⁻⁴⁸, simplex metode⁴⁰ ili neuronskih mreža^{49,50}. Neuronske mreže (NN) imaju sposobnost da predvide razdvajanje bez prethodnog poznavanja retencionog modela. Međutim, bez unosa preliminarnih podataka, NN će pružiti malo informacija korisnih za poboljšanje kvaliteta razdvajanja. Sa druge strane, interpretativni optimizacioni model korišćenjem faktorskih dizajna zahteva jasno razumevanje retencionog mehanizma⁵¹⁻⁵³.

2.1. Interpretativni optimizacioni modeli

Da bi se proučilo IC razdvajanje smeše anjona, potrebno je ispitati retenciono ponašanje svakog anjona u smeši. Prvi korak u interpretativnoj optimizaciji je izbor odgovarajućeg retencionog modela.

Izabrani model treba da obezbedi adekvatnu preciznost sa minimalnim brojem eksperimenata. Generalno, trebalo bi da ima više eksperimenata nego promenljivih (varijabli)⁵⁴.

U nedavnim istraživanjima^{41,55-57} nekoliko retencionih modela je korišćeno u predviđanju razdvajanja anjona korišćenjem CO₃²⁻/HCO₃⁻ ili OH⁻ eluenta. Madden i Haddad⁵⁸ upoređivali su sedam retencionih modela. Ovi modeli obuhvatali su model linearne jačine rastvarača, model dvokompeticijskog eluensa (*dual eluent species*), produženi model dvokompeticijskog eluensa (*extended dual eluent species*), Kuwamoto model, Hoover model i model multikompeticijskog eluensa (*multiple species eluent/analyte*), zajedno sa empirijskim modelom krajnih tačaka.

2.1.1. Model linearne jačine rastvarača

Model linearne jačine rastvarača (*linear solvent strength model*, LSS) je prvi i najjednostavniji teorijski model predviđanja vremena zadržavanja koji se može primeniti na monokompeticijske eluense^{59,60}. Jonoizmenjivačka ravnoteža između jona analita vezanih za stacionarnu fazu i kompeticijskih jona (jona suprotnog naelektrisanja), E^{x-}, u eluensu (mobilnoj fazi) predstavljena je sledećom ravnotežom⁶¹:



gde je R stacionarna faza. Konstanta ravnoteže ove reakcije predstavljena je jednačinom (1.5), u kojoj zagrade i uglaste zagrade predstavljaju koncentracije u stacionarnoj i mobilnoj fazi:

$$K_{A/E} = \frac{\left(A^{y-1} \right)^x \left[E^{x-1} \right]^y}{\left[A^{y-1} \right]^x \left(E^{x-1} \right)^y} \quad (1.5)$$

U IC ova konstanta naziva se koeficijent selektivnosti. Uzimajući u obzir da se koncentracija jona vezanih za jonoizmenjivač kolone može smatrati konstantnom i jednakom jonoizmenjivačkom kapacitetu kolone, Q, i naelektrisanju kompeticijskog jona, x, zapreminski distribicioni koeficijent analita (A^{y-1}) može se predstaviti preko K_{A/E} i Q i dobijeni faktor zadržavanja (retencioni factor), D_A, je:

$$D_A = \frac{(A^{y^-})}{[A^{y^-}]} = K_{A/E}^{1/x} \left(\frac{(E^{x^-})}{[E^{x^-}]} \right)^{y/x} = K_{A/E}^{1/x} \left(\frac{Q}{x} \right)^{y/x} [E^{x^-}]^{-y/x} \quad (1.6)$$

Logaritmovanjem gornjeg izraza i uzimajući u obzir da je jedini promenljivi deo koncentracija kompeticijskog jona u mobilnoj fazi, jednačina 1.6 se može uprostiti:

$$\log D_A = C_1 - \frac{y}{x} \log [E^{x^-}] \quad (1.7)$$

Ova jednačina predviđa linearnu zavisnost između logaritma retencionog faktora i logaritma koncentracije eluenta. Nagib ove prave jednak je negativnom odnosu naelektrisanja analita i eluenta.

2.1.2. Model multikompeticijskog eluensa

Najkomplikovanija od svih teorija je teorija multikompeticijskog eluensa (*multiple species eluent/analyte*), MSEA. Prema ovoj teoriji uzima se u obzir međusobna interakcije svih prisutnih komponentata u eluentu sa svim prisutnim komponentama analita.

S obzirom da u alkalnom karbonatnom eluentu HCO_3^- , CO_3^{2-} i OH^- svi deluju kao kompeticijski joni, svaki od njih može biti uzet u jednačini (1.6) za monovalentne ($D_{\text{H}_2\text{A}}$), dvovalentne (D_{HA}) i trivalentne (D_{A}) jone:

$$\begin{aligned} D_{\text{H}_2\text{A}} &= K_{\text{H}_2\text{A}/\text{HCO}_3} \left(X_{\text{HCO}_3} Q \right) [\text{HCO}_3^-]^{-1} \\ &= K_{\text{H}_2\text{A}/\text{CO}_3}^{1/2} \left(1/2 X_{\text{CO}_3} Q \right)^{1/2} [\text{CO}_3^{2-}]^{-1/2} \\ &= K_{\text{H}_2\text{A}/\text{OH}} \left(X_{\text{OH}} Q \right) [\text{OH}^-]^{-1} \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned}
D_{HA} &= K_{HA/HCO_3} \left(X_{HCO_3} Q \right)^2 \left[HCO_3^- \right]^{-2} \\
&= K_{HA/CO_3}^{1/2} \left(1/2 X_{CO_3} Q \right) \left[CO_3^{2-} \right]^{-1} \\
&= K_{HA/OH} \left(X_{OH} Q \right)^2 \left[OH^- \right]^{-2}
\end{aligned} \tag{1.9}$$

$$\begin{aligned}
D_A &= K_{A/HCO_3} \left(X_{HCO_3} Q \right)^3 \left[HCO_3^- \right]^{-3} \\
&= K_{A/CO_3}^{1/2} \left(1/2 X_{CO_3} Q \right)^{3/2} \left[CO_3^{2-} \right]^{-3/2} \\
&= K_{A/OH} \left(X_{OH} Q \right)^3 \left[OH^- \right]^{-3}
\end{aligned} \tag{1.10}$$

Simbol X_E ($E = HCO_3^-$, CO_3^{2-} i OH^-) predstavlja molarnu frakciju jona eluenta na stacionarnoj fazi.

Jonoizmenjivački process za A^{3-} , HA^{2-} i H_2A^- jone analita predstavljen je sledećim jednačinama:



sa konstantama ravnoteže:

$$K_{A/E} = \frac{\left(A^{3-} \right) \left[E^- \right]^3}{\left[A^{3-} \right] \left(E^- \right)^3} \tag{1.14}$$

$$K_{HA/E} = \frac{([HA^{2-}][E^-])^2}{[HA^{2-}][E^-]^2} \quad (1.15)$$

$$K_{H_2A/E} = \frac{([H_2A^-][E^-])}{[H_2A^-][E^-]} \quad (1.16)$$

Zapreminski distribicioni koeficijent se sada može predstaviti:

$$D_{A+HA+H_2A} = \frac{K_{A/E} \frac{[A^{3-}][E^-]^3}{[E^-]^3} + K_{HA/E} \frac{[HA^{2-}][E^-]^2}{[E^-]^2} + K_{H_2A/E} \frac{[H_2A^-][E^-]}{[E^-]}}{[A^{3-}] + [HA^{2-}] + [H_2A^-] + [H_3A]} \quad (1.17)$$

Zamenom jednačina (1.14), (1.15) i (1.16) u jednačinu (1.17) dobijamo:

$$D_{A+HA+H_2A} = \frac{([A^{3-}] + [HA^{2-}] + [H_2A^-])}{[A^{3-}] + [HA^{2-}] + [H_2A^-] + [H_3A]} \quad (1.18)$$

što se može napisati kao

$$D_{A+HA+H_2A} = K_{A/E} \left(\frac{[E^-]}{[E^-]} \right)^3 \Phi_A + K_{HA/E} \left(\frac{[E^-]}{[E^-]} \right)^2 \Phi_{HA} + K_{H_2A/E} \left(\frac{[E^-]}{[E^-]} \right) \Phi_{H_2A} \quad (1.19)$$

Φ_A , Φ_{HA} i Φ_{H_2A} označavaju parcijalne molarne frakcije deprotonizovanih i delimično protonizovanih oblika jona analita. One se mogu izračunati iz tri konstanti protonizacije A^{3-} na pH mobilne faze. Jednačina (1.19) se može primeniti na dvovalentne anjone koji su delimično protonizovani.

Jonoizmenjivačka ravnoteža jona eluenta.

Ako odaberemo HCO_3^- jone kao osnovnu komponentu eluenta, doći će do sledeće jonoizmenjivačke ravnoteže:



Za ovaj proces, jonoizmenjivačka konstanta ravnoteže je:

$$K_{CO_3/HCO_3} = \frac{(CO_3^{2-})(HCO_3^-)^2}{[CO_3^{2-}][HCO_3^-]^2} \quad (1.22)$$

$$K_{OH/HCO_3} = \frac{(OH^-)(HCO_3^-)}{[OH^-][HCO_3^-]} \quad (1.23)$$

Jonoizmenjivački kapacitet kolone je:

$$Q = 2(CO_3^{2-}) + (HCO_3^-) + (OH^-) \quad (1.24)$$

Ako uvrstimo jednačine (1.22) i (1.23) u jednačinu (1.24) dobijamo kvadratnu zavisnost:

$$Q = \frac{2K_{\text{CO}_3/\text{HCO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} (\text{HCO}_3^-)^2 + \left(1 + \frac{K_{\text{OH}/\text{HCO}_3} [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \right) (\text{HCO}_3^-) \quad (1.25)$$

Rešavanjem jednačine (1.25) dobijamo:

$$(\text{HCO}_3^-) = \frac{\sqrt{b^2 + 4aQ} - b}{2a} \quad (1.26)$$

gde je

$$a = \frac{2K_{\text{CO}_3/\text{HCO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} \quad (1.27)$$

i

$$b = 1 + \frac{K_{\text{OH}/\text{HCO}_3} [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (1.28)$$

Zamenom jednačine za (HCO_3^-) u jednačinu (1.19) dobijamo konačnu jednačinu modela:

$$\begin{aligned} D_{\text{A}+\text{HA}+\text{H}_2\text{A}} &= D_{\text{A}} \Phi_{\text{A}} + D_{\text{HA}} \Phi_{\text{HA}} + D_{\text{H}_2\text{A}} \Phi_{\text{H}_2\text{A}} = \\ &K_{\text{A}/\text{HCO}_3} \left(\frac{\sqrt{p^2 + q} - p}{4K_{\text{CO}_3/\text{HCO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]} \right)^3 \Phi_{\text{A}} + \\ &K_{\text{HA}/\text{HCO}_3} \left(\frac{\sqrt{p^2 + q} - p}{4K_{\text{CO}_3/\text{HCO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]} \right)^2 \Phi_{\text{HA}} + \\ &K_{\text{H}_2\text{A}/\text{HCO}_3} \left(\frac{\sqrt{p^2 + q} - p}{4K_{\text{CO}_3/\text{HCO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]} \right) \Phi_{\text{H}_2\text{A}} \end{aligned} \quad (1.29)$$

gde je $p = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-] + K_{\text{OH}/\text{HCO}_3}[\text{OH}^-]}$ a $q = 8K_{\text{CO}_3/\text{HCO}_3}Q$. Molarna koncentracija tri kompeticijska anjona u eluentu može lako da se izračuna iz dve konstante protonizacije CO_3^{2-} na pH mobilne faze.

2.1.3. Kvadratni model

Nekoliko kvadratnih modela je je takođe veoma primenjivano⁶²⁻⁶⁴:

$$\log k' = A + B \log[E^y] + C (\log[E^y])^2 \quad (1.30)$$

Parametri A, B i C se mogu numerički izračunati pomoću seta simultanih jednačina:

$$A = (V_i / RT)(\delta_o - \delta_w)^2 \quad (1.31)$$

$$B = -(2V_i / RT)(\delta_w - \delta_o)(\delta_w - \delta_i) \quad (1.32)$$

$$C = (V_i / RT) \left[(\delta_w - \delta_i)^2 - (\delta_s - \delta_i)^2 \right] + \ln(n_s / n_m) \quad (1.33)$$

gde je δ parameter rastvorljivosti, i, s, o i w označavaju rastvorenu supstancu, stacionarnu fazu, organski modifikator i vodu. V_i je molarna zapremina rastvorene supstance, R je gasna konstanta, T je apsolutna temperatura i n_m i n_s su brojevi molova rastvorene supstance u mobilnoj (m) i stacionarnoj (s) fazi.

2.2. Multivarijantna analiza

Razvoj kompjuterske i softverske tehnike omogućio je primenu metoda multivarijantne analize (*multivariate analysis*, MA) u skoro svim naučnim oblastima. Primenom ovih metoda, dobijena je mogućnost analize simultane međuzavisnosti između tri ili više promenljivih (varijabli) pri čemu se mogu identifikovati sličnosti u odnosima između varijabli i na osnovu toga objasniti ili predvideti njihov odnos. Multivarijantna analiza služi se podacima istog uzorka prikupljenih u nekoliko dimenzija⁶⁵.

Multivarijantne analitičke metode su one metode u kojima se istovremeno analiziraju više promenljivih.

Moderne metode automatske analize daju mogućnost generisanja velikog broja podataka. Na primer, brojne hromatografske ili spektroskopske metode daju analitičke podatke velikog broja komponenata pojedinačnog uzorka. U takvim situacijama, kada je mereno nekoliko varijabli za svaki uzorak, dovodi do generisanja velikog broja podataka. Da bi smo uporedili svaki uzorak moramo uzeti u obzir svaku varijablu pojedinačno. Moderne kompjuterske tehnike omogućavaju sofisticirane metode obrade podataka kod kojih se sve varijable posmatraju istovremeno⁶⁶.

Na osnovu različitih kriterijuma mogu se klasifikovati metode multivarijantne analize i to na:

- tehnike koje se bave analizom zavisnosti i
- tehnike koje se bave analizom međuzavisnosti.

Kod tehnika koje se bave analizom zavisnosti postoji specifičan odnos između varijabli tako što na jednoj strani imamo zavisne varijable na koje uticaj vrše nezavisne varijable. Sa druge strane, analize međuzavisnosti svih varijabli su podjednako važne i sve se posmatraju kao nezavisne, a zadatak je da se utvrdi odnos između njih, odnosno, koje su varijable međusobno slične a koje nisu.

Metode zavisnosti⁶⁷:

1. *Multivarijaciona regresija*. Kod multivarijacione regresije postoje dva slučaja i to: analiza zavisnosti jedne promenljive (zavisna promenljiva) od skupa drugih promenljivih (nezavisne promenljive)-*metod višestruke regresije* i slučaj da skup zavisnih promenljivih ima više od jednog člana-*opšti model multivarijacione regresije*. Zadatak oba modela je da na osnovu poznatih vrednosti nezavisnih promenljivih predvide srednje vrednosti zavisnih promenljivih.
2. *Kanonička korelaciona analiza*. Njome želimo uspostaviti linearnu zavisnost i to među skupovima nezavisnih i zavisnih promenljivih. Formiranjem dve kombinacije (linearne), za skup nezavisnih i za skup zavisnih promenljivih izračunavamo kanoničku korelaciju. Određivanje koeficijenta linearnih kombinacija vrši se u pravcu dobijanja maksimalnog koeficijenta korelacije među njima.
3. *Diskriminaciona analiza*. Ova analiza se koristi za odvajanje dve ili više grupa proučavanja na osnovu promenljivih registrovane na svakoj eksperimentalnoj jedinici i pronalaženje doprinosa svake promenljive u razdvajanju grupa.
4. *Multivarijaciona analiza varijanse (MANOVA)*. Ova metoda je produžetak jednodimenzionalne analize varijanse (ANOVA). ANOVA istražuje statističke razlike na jednoj kontinuiranoj zavisnoj promenljivoj pomoću nezavisne promenljive grupisanja. MANOVA ovo proširuje uzimajući u obzir više kontinuiranih zavisnih promenljivih i spaja ih u ponderisanu linearnu

kombinaciju. Ona će uporediti da li se novostvorena kombinacija razlikuje po različitim grupama ili nivoima nezavisne promenljive.

5. *Logit analiza.* Logistička regresija je regresiona analiza koja se primenjuje kada je zavisna promenljiva dihotomnog tipa. Koristi se za opisivanje podataka i objašnjavanje odnosa između jedne zavisne binarne promenljive i jedne ili više nominalnih promenljivih. Zavisna promenljiva je logaritamska vrednost količnika verovatnoće da zavisna promenljiva može imati jednu ili neku drugu vrednost.

Metode međusobne zavisnosti⁶⁷

1. *Analiza glavnih komponenti.* Analiza glavnih komponentata (PCA) je multivarijantna tehnika koja analizira tabelu podataka u kojoj su zapažanja opisana sa nekoliko međusobno koreliranih kvantitativnih zavisnih promenljivih. Glavni cilj je da iz tabele izvuče važne informacije, da ih predstavi kao manji skup novih ortogonalnih promenljivih koji se nazivaju glavnim komponentama i da prikaže obrazac sličnosti zapažanja i promenljivih kao tačke na mapama. U principu, PCA proizvodi linearne kombinacije originalnih kolona u matrici podataka. Ove linearne kombinacije predstavljaju neku vrstu apstraktnih merenja ili faktora koji su bolji opisi strukture ili obrasca u podacima od originalnih merenja.
2. *Faktorska analiza.* Kada imamo veliku grupu promenljivih a obrazac korelacije među njima složen, primenom faktorske analize možemo smanjiti broj promenljivih (faktora). Pri tome, originalna promenljiva je linearna kombinacija faktora. Odnos svake promenljive prema osnovnom faktoru izražava se tzv. opterećenjem faktora. Faktorska analiza izdvaja faktore na osnovu varijanse koju faktori dele. Celokupna korelacija predstavljena je preko zajedničkih faktora, a ostatak se pripisuje grešci.
3. *Analiza grupisanja.* Ovo je metoda za smanjenje broja podataka orijentisana ka objektima matrice podataka. Rezultat ovoga je stvaranje različitih grupa podataka pri čemu su obeležja koja su deo grupe što sličnija a među grupama su što različitija. Cilj je identifikovanje manjeg broja grupa sa ovim karakteristikama.
4. *Višedimenziono proporcionalno prikazivanje.* Metoda koja je usmerena ka objektima. Uzima u obzir sličnost odnosno razliku između ovih objekata. Njihovo prostorno prikazivanje ima geometrijski raspored tačaka na mapi gde je svaki objekt reprezentovan jednom tačkom.
5. *Loglinearni modeli.* Ovi modeli se obično koriste za analizu odnosa koji uključuju diskretne promenljive. Jedinstveni tretman loglinearnih modela može se postići opisom podataka koji se odnose na diskretne promenljive u smislu tabela frekvencija. U loglinearnom modelu svaka frekvencija je slučajna promenljiva sa konačnim i pozitivnim očekivanjem, a pretpostavlja se da logaritmi očekivanja frekvencija zadovoljavaju linearni model. Pretpostavlja se da su frekvencije ili nezavisne Poissonove slučajne promenljive ili jedna ili više nezavisnih multinomnih slučajnih promenljivih. U loglinearnim modelima dostupni su tačni testovi i intervali poverenja, mada je takve postupke često teško primeniti. Obično se koriste pristupi velikih uzoraka zasnovani na maksimalnoj verovatnoći, a analize zasnovane na ponderisanoj regresionoj analizi susreću se u mnogim važnim posebnim slučajevima.

2.2.1. Faktorska analiza (FA)

Metoda multivarijantne analize, faktorska analiza (*Factor Analysis*, FA) se koristi za opis međusobne zavisnosti velikog broja promenljivih korišćenjem manjeg broja promenljivih tzv. faktora. To je statistički pristup za analizu strukture međusobnih odnosa većeg broja varijabli definisanjem seta zajedničkih skrivenih dimenzija tj. faktora.

Charles Spearman je 1904. godine publikovao rad sa studentskim ocenama na testovima iz različitih predmeta, verujući da postoji korelacija između ocean i opšte inteligencije studenata^{68,69}. Ovo se smatra početkom multivarijacione analize. Garnett⁷⁰ je 1919. godine prvi primenio ovaj model pri kome u svakoj posmatranoj aktivnosti učestvuje nekoliko faktora.

Faktorska analiza je bazirana na statističkom modelu po kome, bilo koji set podataka zasniva se na brojnim faktorima. Tako, set od p varijabli može biti definisan manjim brojem faktora pri čemu je glavni cilj identifikacija faktora i određivanje stepena do kojeg su varijable objašnjene svakim faktorom.

Postoje dva tipa faktora: zajednički (*common*) faktori i jedinstveni- originalni ili specifični (*unique*) faktori.

Zajednički (*common*) faktor je hipotetička varijabla koja doprinosi varijansi iz najmanje dve izvorne varijable, dok specifični (*unique*) faktor (takođe hipotetička varijabla) doprinosi varijansi u samo jednoj izvornoj varijabli⁷¹. Svaka varijabla u skupu podataka sastoji se od kombinacije zajedničkih faktora i jednog specifičnog faktora povezanih sa tom varijablom. Tako, za bilo koju varijablu X_i u P -dimenzionalnom skupu podataka možemo napisati:

$$X_i = a_{i1}F_1 + a_{i2}F_2 + \dots + a_{ip}F_p + E_i \quad (2.1)$$

gde je a_i faktorsko opterećenje varijable X_i za faktorski rezultat F , E_i je rezidualna varijansa specifična za varijablu X_i ⁷². Jednostavne veze između bilo koje izvorne varijable i faktora su faktorska opterećenja (*factor loadings*). Kvadrat faktorski opterećenja je komunalitet (*communality*). On predstavlja udeo varijanse izvorne varijable u ukupnoj varijansi koji je objašnjen uvrštenim faktorom. Onaj deo koji nije objašnjen uvrštenim faktorom je specifična varijansa (jedinstven za svaku pojedinačnu varijablu).

Dva faktorska skora mogu biti jako povezana ako imaju visoko opterećenje za iste faktore. S obzirom da komunalitet ne može da bude veći od 1, treba da bude zadovoljen uslov $-1 \leq a_{ij} \leq 1$.

Prvi korak u faktorskoj analizi je izračunavanje koeficijenata korelacije i to tako što se izračunju ukupne tabele svih koeficijenata svih originalnih varijabli.

Da bi se našao obrazac veza između dobijenog velikog broja varijabli, analizu treba početi sa posmatranjem korelacionih odnosa između originalnih varijabli. Uglavnom se koristi Pirsonov koeficijent proste korelacije. Ovaj koeficijent pokazuje kolika je između dve varijable jačina i smer veze. Faktorska analiza ima smisla samo ukoliko u korelacionoj matrici ima dovoljno visokih koeficijenata korelacije.

Još jedan način analize korelacione matrice je Bartlett-ov test sferičnosti⁷³. Na osnovu ovog testa može se utvrditi da li postoji korelacija barem između nekih varijabli.

Stepen korelacije između varijabli kvantifikuje se preko MSA (*measure of sampling adequacy*). Ukoliko je MSA preko 0,8 postoji vrlo jaka korelacija, ako je između 0,7 i 0,8 korelacija je jaka, ako je između 0,6 i 0,7 korelacija je srednja, ako je između 0,5 i 0,6 korelacija je slaba i ako je ispod 0,5 korelacija je neprihvatljiva.

Sledeći korak u faktorskoj analizi je izračunavanje faktorskog opterećenja (*factor loading*) iz matrice koeficijenata korelacije. Za izvlačenje zajedničkih faktora iz tabele koeficijenata korelacije, obično se primenjuje analiza glavnih komponenti. Uz pomoć ove analize, pronalaze se varijable i to grupe koje imaju u okviru grupe visoke koeficijente, a male u odnosu na druge grupe. Nekoliko glavnih komponenti sa najvećim uticajem (sa najvećim faktorskim opterećenjem) predstavljaju faktore. Cilj je da faktorsko opterećenje ili bude blizu nule (nije povezano sa atom varijablom) ili daleko od nule (varijabla znatno povezana sa faktorom).

Nakon ovog koraka sledi rotacija faktora u cilju definicije i pojašnjenja svakog faktora. Rotacija faktora daje mogućnost promene odnosa vrednosti faktorskih opterećenja, što pojednostavljuje interpretaciju modela.⁷⁴ Postoje sledeće vrste ortogonalnih rotacija:

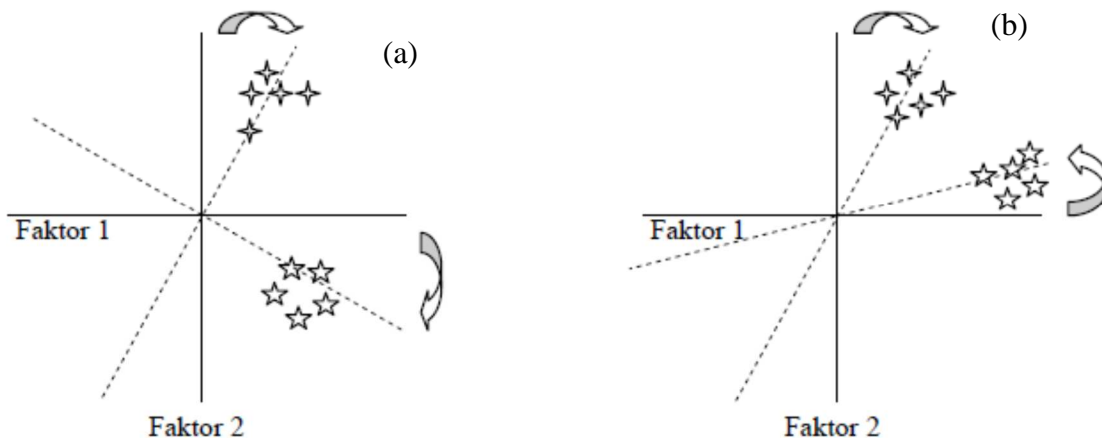
- *varimax* (Maksimizira zbir kvadratnih opterećenja faktora na kolonama. To teži da svaka promenljiva optereti što manje faktora što je više moguće. Idealno bi bilo da svaka promenljiva optereti samo jedan faktor. Za svaku kolonu računa se opterećenje te se dobija više zajedničkih faktora),
- *quartimax* (Dok se *varimax* fokusira na kolone, *quartimax* se fokusira na redove. Ima tendenciju da sve promenljive jako opterećuju jedan faktor pri čemu je opterećenje promenljive veliko na jednom faktoru i najniže moguće na ostalim faktorima),
- *equamax* (retko se koristi)

Postoje i kose rotacije koje ne zadržavaju nezavisnost između faktora:

- *direct oblimin*
- *promax*
- *orthoblique*

Na slici 2.1 predstavljena je grafička reprezentacija rotacije faktora. Postupak se zasniva na tome da dolazi do preraspodele uticaja faktora. Ova preraspodela se vrši sa prve glavne komponente na sve ostale. Na taj način je ukupna varijansa (objašnjena preko faktora) ravnomerno raspoređena između komponentata. Glavne komponente predstavljene su preko pravih linija u koordinatnom sistemu. One prolaze između varijabli. Ove varijable su u obliku tačaka u prostoru. Ukoliko je jača korelaciona veza između varijabli one su bliže. Prave linije su glavne komponente i one idu kroz grupu bliskih varijabli i to su ustvari faktori koje se tražimo. Prave linije su pod uglom od 90° jer su komponente međusobno nezavisne. Najčešća rotacija je “varimax” koja maksimizira sumu varijansi kvadrata faktorskih opterećenja.

Kod ortogonalne rotacije ose koje predstavljaju faktore ostaju pod pravim uglom i pre i posle rotacije tako da su faktori uvek u potpunosti nepovezani. Kasnije su neki analitičari zauzeli stav da se ne uzima u obzir ograničenje u ortogonalnosti faktora tako da ose same izaberu najbolju poziciju ne uzimajući u obzir položaj ostalih. Ovde se radi o kosoj rotaciji jer nema između linija faktora pravouglog odnosa.



Slika 2.1. Grafička reprezentacija rotacije faktora⁷⁰

Sledeći korak predstavlja evaluaciju dobijenih rešenja. Ukoliko rešenje nije zadovoljavajuće, može se redefinisati ceo model i to: isključivanjem jedne ili više varijabli iz analize; upotreba drugog modela za rotaciju faktora zbog bolje interpretacije; izvlačenje drugačijeg broja faktora u analizi; korišćenje modela deljenja varijanse za definisanje faktora.

Kod finalne faze posmatraju se faktorska opterećenja nakon rotacije i eventualnog ponovnog definisanja modela. Za davanje adekvatnih imena faktorima gledaju se opterećenja faktora svake varijable da bi se utvrdila uloga i doprinos u definisanju strukture faktora.

Jednom kada redukujemo broj originalnih varijabli do manjeg broja faktora moguće je izračunati factor skorove. Oni označavaju rezultate svake jedinice posmatranja za pojedine faktore. Skup factor skorova čini novi, redukovani set podataka.

2.2.2. Analiza glavnih komponenti (PCA)

Analiza glavnih komponentata (*Principal Component Analysis*, PCA) je tehnika formiranja novih varijabli koje su linearna kombinacija izvornih varijabli. Maksimalan broj novih varijabli koje se mogu formirati jednak je broju izvornih, a nove varijable nisu međusobno korelirane⁷⁵. PCA se koristi za redukciju dimenzionalnosti skupa podataka koji sadrže veliki broj međusobno povezanih promenljivih tako da bude obuhvaćena što veća količina varijanse podataka^{76,77}. Kao rezultat redukcije podataka, dobija se različit broj novih promenljivih, tzv. glavne komponente (PC). PC je linearna kombinacija

originalnih promenljivih⁷⁸. U praktičnom radu obično je dovoljno zadržati samo nekoliko glavnih komponenti čiji zbir obuhvata veliki procenat ukupne promenljive⁷⁹.

Ovu tehniku u statistiku prvi je uveo Karl Pearson 1901. godine⁸⁰ ali je opis proračuna došao kasnije i dao ga je Hotelling, 1933. godine.⁸¹

Neka na prostoru od k dimenzija imamo p varijabli ($k < p$). Cilj analize je da se uzme p varijabli (X_1, X_2, \dots, X_p) i da se pronađe kombinacija istih da bi se izračunale nove varijable (Z_1, Z_2, \dots, Z_p) koje međusobno nisu u korelaciji i koje će opisivati varijacije podataka. Promenljive Z su glavne komponente. Prva glavna komponenta može se predstaviti kao linearna kombinacija originalnih varijabli (X_1, X_2, \dots, X_p) preko sledeće jednačine⁶⁶:

$$Z_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1p}X_p \quad (2.2)$$

pri čemu je postavljen uslov: $a_{11}^2 + a_{12}^2 + \dots + a_{1p}^2 = 1$ zbog čega je varijansa Z_1 maksimalna. Isto važi i za drugu glavnu komponentu. Dodatni uslov je da izvedene varijable Z_1 i Z_2 imaju korelaciju nula. Sve naredne glavne komponente definišu se na isti način. Glavne komponente su izabrane tako da prva glavna komponenta (PC1), Z_1 , čini najveći deo varijacija u skupu podataka, druga (PC2), Z_2 , čini sledeću najveću varijaciju i td. Stoga, kada postoji značajna korelacija broj korisnih PC je mnogo manji od broja originalnih varijabli. Konstante a nazivaju se svojstveni ili latentni vektori (*eigenvectors*), a transformisane vrednosti izvornih varijabli pomoću gornje jednačine predstavljaju **skorove glavnih komponenata** (*principal component scores*). Suma varijansi svih izvornih varijabli je ukupna varijansa. Deo te ukupne varijanse objašnjen jednom glavnom komponentom naziva se svojstvena vrednost ili latentni korijen (*eigenvalue*)⁷¹.

Analiza glavnih komponenti podrazumeva pronalaženje ajgenvrednosti matrice kovarijansi uzorka. Bitna osobina ajgenvrednosti je ta da je zbir ovih vrednosti jednak zbiru elemenata sa dijagonale matrice. Kodiranje varijabli se radi da bi se sprečilo da neka originalna varijabla ne utiče previše na glavne komponente. Nakon toga aritmetička sredina im je nula i varijansa jedan. Tako dobijamo iz originalnih vrednosti standardizovane vrednosti.

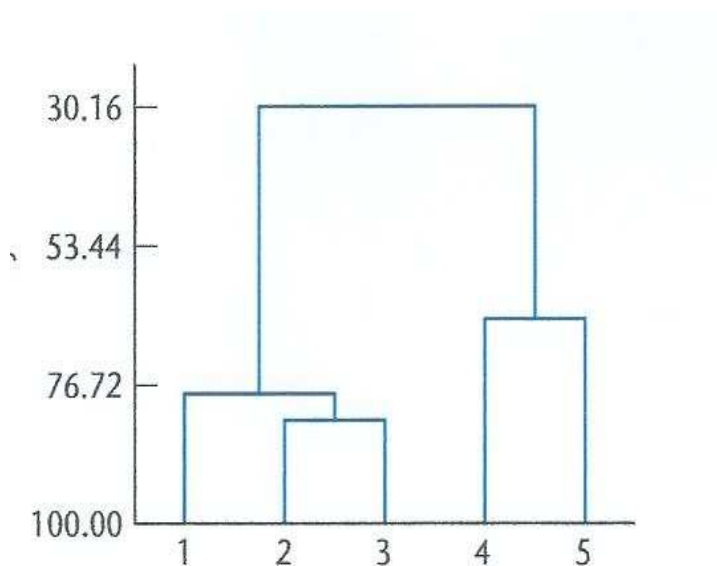
Dakle, postupak analize PCA sastoji se od sledećih koraka: standardizacija originalnih podataka tako da originalne varijable imaju aritmetičku sredinu jednaku nuli i varijansu jedinicu; izračunavanje matrice kovarijansi; izračunavanje ajgenvrednosti i ajgenvektora; eliminacija komponenata koje se u modelu odnose na malu proporciju varijacije podataka, obično prvih nekoliko nose 80-90% ukupne varijase.

2.2.3. Klusterska analiza (CA)

Analiza grupisanja ili klusterska analiza (*Cluster analysis*, CA) je metoda za podelu grupe objekata u klase tako da su slični objekti u sličnoj klasi. Kao i kod PCA grupe nisu poznate pre matematičke analize i nema pretpostavki o distribuciji varijabli. Klusterska analiza traga za objektima koji su blizu jedan drugome u prostoru varijabli. Udaljenost, d , između dve tačke u n -dimenzionalnom prostoru sa koordinatama (x_1, x_2, \dots, x_n) i (y_1, y_2, \dots, y_n) obično se uzima kao euklidska udaljenost koja je definisana sledećom jednačinom⁶⁶:

$$d = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2} \quad (2.3)$$

Postoje dva tipa klsterske analize. Prvi je hijerarhijski metod koji kao rezultat daje dendogram⁸², tj. grafički prikaz klstera u obliku stable povezivanja (slika 2.2).



Slika 2.2. Grafički prikaz klstera (dendogram)⁶⁶

Postoje dva tipa ove metode: aglomerativna ili rastuća gde svaki objekat započinje kao zasebni klster, čije sledeći korak uzrokuje njegovu redukciju dok se na kraju svi ne grupišu u jedan veliki klster; kod divizionog ili opadajućeg tipa kod koga od početnog jednog velikog klstera u sledećem krugu dobijamo dva i td. dok se svaka jedinica ne posmatra posebno.

Postoje nekoliko metoda za razvoj klstera i to: metoda centroida, najbližeg suseda, najdaljeg suseda, prosečna vezanost i Wardova metoda.

Nehijerarhijske metode (*Partition Clustering*) ne daju dendogram kao grafički prikaz podataka. Kod ovih metoda vrši se raščlanjivanje tako da jedinice mogu da se kreću iz jedne u drugu grupu u različitim fazama analize. Prvo se pronade tačka grupisanja oko koje se nalaze jedinice, a zatim se izračunavaju nove tačke grupisanja na osnovu prosečne vrednosti jedinica. Posmatrana jedinica se tada pomera iz jedne u drugu grupu ukoliko je bliža novoizračunatoj tački grupisanja. Proces se dešava sa ponavljanjima, sve dok se ne postigne stabilnost za već zadani broj grupa.

2.2.4. Diskriminaciona analiza (DA)

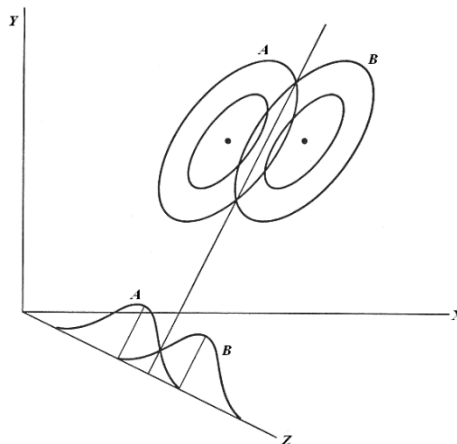
Diskriminaciona analiza (*Discriminant analysis*, DA) se koristi za klasifikaciju objekata u jednu, dve ili više grupa na osnovu niza merenja kao i pronalaženju one varijable koja najviše pridonosi klasifikaciji. Zahteva prethodna saznanja o pripadanju objekata nekim određenim grupama. Ovom metodom formira se diskriminaciona funkcija za svaku grupu varijabli⁸³.

Cilj diskriminacione analize je da se dobije manji broj novih varijabli dovoljnih da opišu razlike među grupama. Te nove varijable nazivamo diskriminativnim varijablama. One se dobijaju kao linearna kombinacija originalnih varijabli, ako te varijable maksimalno razlikuju grupe.

Kod linearne diskriminacione analize (LDA), početna tačka je da se nađe linearna diskriminaciona funkcija (LDF), Y , koja je linearna kombinacija originalnih varijabli, X_1, X_2, \dots i td.^{66,84}:

$$Y = a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n \quad (2.4)$$

Y je tzv. diskriminacioni skor, a_n diskriminacioni koeficijent varijable n . Grafički prikaz diskriminacione analize je dat na slici 2.3.



Slika 2.3. Grafička ilustracija dve grupe diskriminacione analize⁸⁵

Originalna n merenja za svaki objekat su kombinovana u jednu vrednost Y , tako da su podaci redukovani iz n dimenzionalnosti u jednu dimenziju. Koeficijenti su izabrani na taj način da Y reflektuje razliku između grupa što je više moguće: objekti u istoj grupi imaju slične vrednosti Y i objekti u različitim grupama imaju veoma različite vrednosti Y . Tako LDF obezbeđuje način diskriminacije među grupama.

Maksimalan broj diskriminacionih funkcija koje se mogu izvesti je ili jedna manje od broja grupa ili jedna manje od broja diskriminacionih varijabli.

Alternativni metod za više od dve grupe koji ih iskreno analizira simultano je kanonička diskriminaciona analiza (*Canonical DA*, CDA). To je proširena LDA koja daje broj kanoničkih varijabli Y_1, Y_2, \dots (koje su opet linearna kombinacija originalnih varijabli). Kao kod LDA, Y_1 je izabran na taj način da reflektuje razliku između grupa što je više moguće. Zatim, Y_2 je izabran tako da reflektuje što je više moguće ostalu razliku između grupa, ali tako da nema korelacije između Y_1 i Y_2 td.

2.2.5. Metoda najbližeg suseda (KNN)

Metoda najbližeg suseda (*k-nearest neighbour*, KNN) je konceptualno jednostavna metoda za odluku o klasifikaciji nepoznatog objekta kada postoje dve ili više grupa objekata poznatih klasa⁶⁶. Kod ove metode pronalazi se k -najbližih suseda uzorka koji se klasifikuje i utvrđuje kojoj klasi uzorak pripada. Za svaki ulazni vektor obeležja koji se klasifikuje pronalaze se klase k najbližih vektora suseda iz trening skupa. Ulazni vektor se svrstava u klasu koja ima najviše članova. Kao mera klase najbližih suseda koristi se najčešće Euklidova distanca^{86,76}. Euklidska distanca predstavljena je jednačinom 2.5:

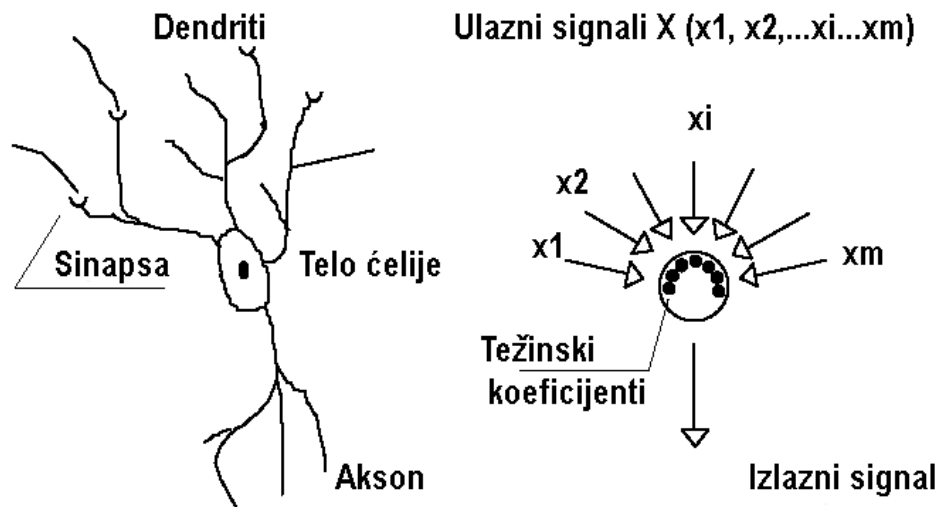
$$d(x_i, x_j) = \sqrt{\sum_{r=1}^n (a_r(x_i) - a_r(x_j))^2} \quad (2.5)$$

gde su x_i i x_j uzorci čija se udaljenost računa, a a_1, \dots, a_n su vektori atributa (features).

2.2.6. Veštačke neuronske mreže (ANN)

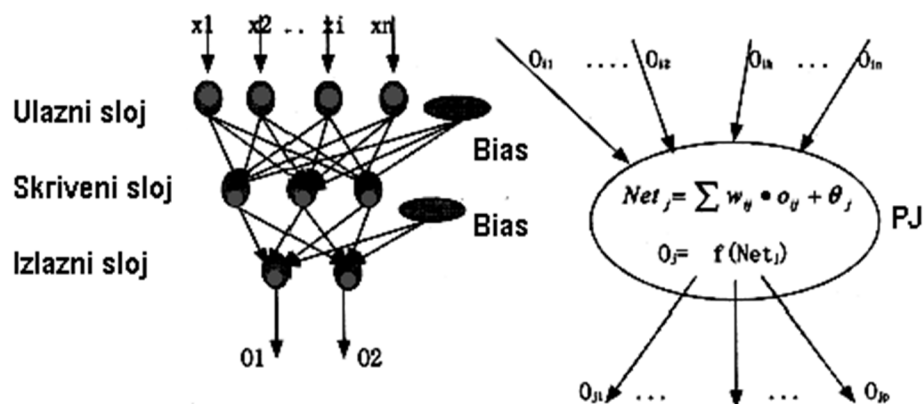
Postoje dve kategorije neuronskih mreža: biološke i veštačke neuronske mreže. Nervni sistem živih bića je predstavnik bioloških neuronskih mreža. Upravo veštačke neuronske mreže (VNM) predstavljaju kompjutersku simulaciju ovih bioloških neuronskih mreža. One oponašaju proces obrade informacija koji se dešava u ljudskom mozgu^{87,88,89} što je i bila glavna ideja prilikom njihovog nastanka. Jedna od najvažnijih osobina VNM je njihova sposobnost da uče na ograničenom skupu primera.

VNM se sastoji od velikog broja procesnih jedinica (PJ) koje su međusobno povezane i identične neuronima u biološkim mrežama. Primer jedne od takvih procesorskih jedinica je dat na slici 2.4.



Slika 2.4. Uporedni prikaz biološkog i veštačkog neurona⁹⁰.

Signali dolaze od drugih PJ do date PJ preko ulaznih veza (x_1, x_2, \dots). Svaka veza ima dodeljen težinski koeficijent (*weight*). PJ signale koji dolaze od drugih procesorskih jedinica sabira i množi sa odgovarajućim težinskim koeficijentima. Na taj način PJ pravi težinsku sumu nad ulazima i koristi nelinearnu prag (*threshold*) funkciju za izračunavanje izlaza.



Slika 2.5. Shematski prikaz veštačke neuronske mreže sa tri sloja⁹¹.

Rezultat izlaza se prosleđuje preko izlaznih veza (y_j) do drugih PJ. PJ su organizovane u niz slojeva, slika 2.5. Prvi sloj je ulazni sa po jednom PJ za svaku ulaznu promenljivu sistema (npr. sastav mobilne faze). Poslednji sloj je izlazni i u njemu su izlazne PJ (promenljive čiju veličinu želimo da predvidimo, npr. retencionna vremena analita). Između se nalazi jedan ili više skrivenih slojeva sa PJ za učenje mreže.

Broj PJ u skrivenim slojevima određuje se eksperimentalno. PJ iz svakog sloja su potpuno ili nasumice povezane sa PJ iz susjednih slojeva. Ulazni signal PJ j je:

$$net_j = \sum_j w_{ji} o_i \quad (2.6)$$

gde je i PJ iz prethodnog sloja, w_{ji} je težinski koeficijent veze između PJ i i PJ j , a o_i je izlazni signal PJ i . Izlazni signal PJ je određen ulaznim signalom PJ i prenosnom funkcijom. Najčešće korišćena prenosna funkcija je sigmodialna^{Error! Bookmark not defined.}⁹²:

$$f(net_j) = \frac{1}{1 + e^{-(net_j + \theta_j)}} \quad (2.7)$$

gde je θ_j bias (engl. *bias* što znači uticaj) jedinica. Ova jedinica ima konstantnu aktivacionu vrednost. Bias jedinice obezbeđuju konstantan član u težinskim sumama jedinica narednog sloja. Kao rezultat toga dobijaju se poboljšane konvergentne karakteristike mreže.

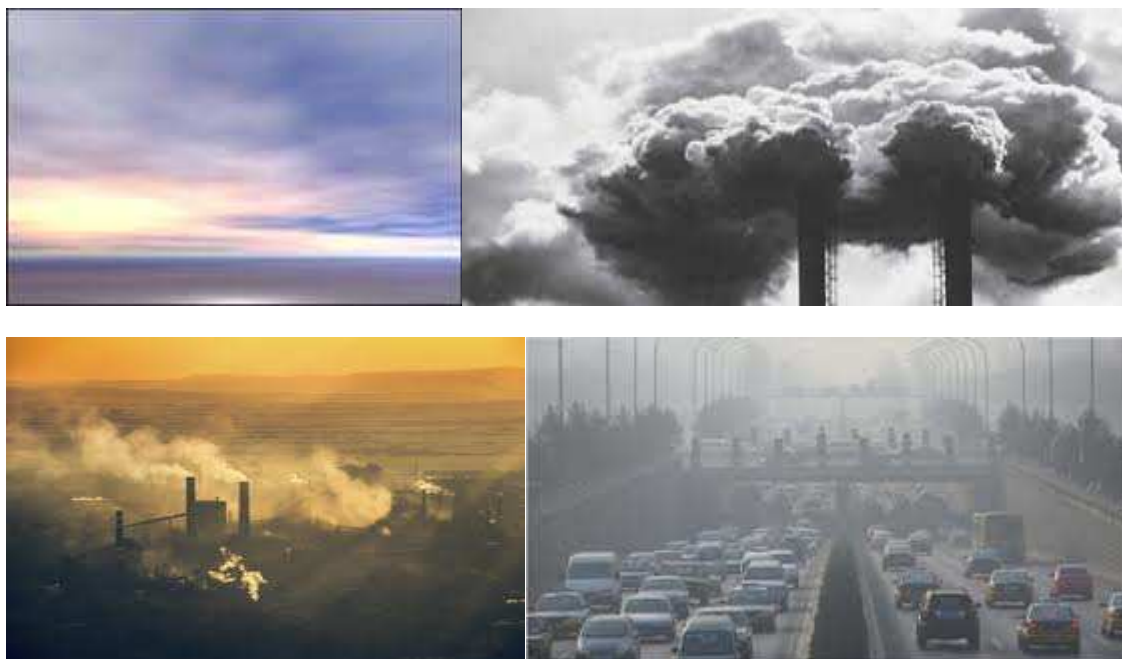
Za vreme procesa “učenja”, odnosno treniranja mreže, dolazi do podešavanja težinskih koeficijenata sve dok se ne dobije tačan izlaz. U tu svrhu se koriste različiti algoritmi, a najčešće se koristi propagacija greške unazad (*error back propagation algorithm*). Kod ovog algoritma za vreme treniranja mreže ubacuje se serija ulaznih parametara sa odgovarajućim očekivanim izlaznim vrednostima. Greška koja se dobija između očekivanih i ostvarenih izlaza se koristi za iterativno podešavanje težinskih koeficijenata. Proces treniranja sa zaustavlja kada se postigne unapred zadato željeno slaganje između očekivanog i ostvarenog izlaza.

VNM su odlično sredstvo za nelinearno modelovanje i optimizaciju složenih sistema. Korišćene su a i danas se koriste za rešavanje različitih problema u hemiji kao što su uspostavljanje odnosa između strukture i aktivnosti jedinjenja (*quantitative structure–activity relationship*, QSAR)⁹³, simulacija masenog spektra⁹⁴, predviđanje C-13 hemijskog pomeranja u nuklearnoj magnetnoj rezonanci⁹⁵, modelovanja u jon⁹⁶, jon-interakcionoj⁹⁷, gasnoj⁹⁸ i tečnoj⁹⁹ hromatografiji.

3. PRIMENA MULTIVARIJANTNE IC ANALIZE ČESTICA U AMBIJENTALNOM VAZDUHU

3.1. Definicija i izvor nastanka

Atmosferski aerosoli su sistemi čvrstih ili tečnih čestica, ili i jednih i drugih, suspendovani u gasnoj sredini tj. u vazduhu. To su multifazni sistemi sačinjeni od gasova, čvrstih čestica i tečnih kapi odgovorni za različite fizičko hemijske procese u atmosferi¹⁰⁰. Prečnik čestica aerosola kreće se od 0,002 μm do 100 μm . Aerosoli su stalno prisutni u vazduhu i često su uočljivi kao oblak prašine, dim, izmaglica, isparenja, magla (slika 3.1). Najevidentniji primer aerosol u atmosferi su oblaci koji se primarno sastoje od kondenzovane vode sa česticama prečnika približno 10 μm . U atmosferskim istraživanjima termin aerosol podrazumeva suspendovane čestice koje sadrže velike količine kondenzovane materije osim vode, dok se oblaci posmatraju kao poseban fenomen.



Slika 3.1. Čestice atmosferskih aerosola

Sa povećanjem industrijskog razvoja i industrijalizacije u svetu proteklih decenija, došlo je do povećanja praškastih materija u vazduhu koje imaju značajan uticaj na ljudsko zdravlje¹⁰¹. Ovo zagađenje vazduha najčešće potiče iz dva izvora a to su prirodni i antropogeni.

Zagađenja koja potiču iz prirodnih izvora su:

- Emitovanje prašine uglavnom sa površina na kojima nema vegetacije a koja zauzimaju velike površine tokom peščanih oluja,
- Emitovanje gasova kao što je metan iz različitih izvora,
- Emitovanje radona iz radioaktivnih oblasti,

-
- Emitovanje ugljen-monoksida (CO) najčešće iz dima nastao u šumskim požarima,
 - Sumpor, hlor i njihovi produkti kao i pepeo nastali tokom vulkanskih aktivnosti,
 - Prašina iz kosmosa
 - Okeanska isparenja.

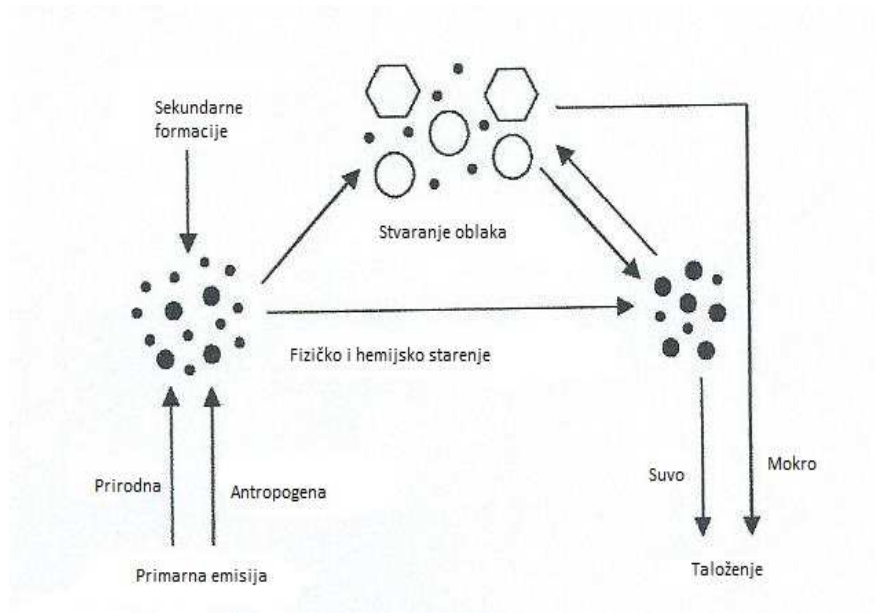
Zagađenja koja potiču iz antropogenih izvora su:

- Motorna vozila koja emituju otrovne gasove,
- Fabrička postrojenja iz kojih se svakodnevno emituju kako otrovni gasovi tako i prašina
- Korišćenje fosilnih goriva u termoelektranama,
- Spaljivanje poljoprivrednog zemljišta i šuma,
- Masovno korišćenje motornih vozila,
- Akcidentni požari,
- Veliki razvoj industrije uz slabo korišćenje filtera,
- Velika upotreba hemijskih sredstava u svim granama industrije i poljoprivrede,
- Masovna upotreba aerosola, rastvarča, boja i lakova,
- Veliki broj deponija,
- Razvoj nuklearnog i hemijskog oružja, raketnih sistema.
- Korišćenje freona u različitim uređajima

Primarne atmosferske čestice su one koje su direktno emitovane u atmosferu kao tečne ili čvrste čestice iz izvora kao što su spaljivanje biomase, nekompletno sagorevanje fosilnih goriva, vulkanska erupcija, mineralna prašina i drugi. Sa druge strane, sekundarne čestice se formiraju u atmosferi u toku procesa oksidacije prekursora gasova kao što su sumpor dioksid, azotni oksidi i isparljive organske komponente¹⁰². Dobijeni oksidacioni produkti su jezgra za formiranje novih čestica ili se kondenzuju na već postojećim.

Doprinos iz antropogenih izvora stvaranju aerosola značajno raste posebno iznad urbanih i industrijskih područja. Kao što je prikazano na slici 3.2, čestice u vazduhu podležu različitim fizičko hemijskim interakcijama i transformacijama (atmosfersko starenje), što rezultuje u promeni njihovih veličina, structure i sastava. Posebno efikasno starenje čestica se javlja u oblacima, koji se formiraju kondenzacijom vodene pare na postojećim česticama aerosola.

Većina oblaka ponovo uparava i modifikovane čestice aerosol se ponovo ispuštaju u vidu kapi ili ledenih kristala. Ako čestice oblaka formiraju padavine koje padaju na površinu i na taj način bivaju uklonjene iz atmosphere. Ovaj process naziva se mokro taloženje. Sa druge strane, suvo taloženje je manje važno na globalnom nivou, ali veoma utiče na kvalitet vazduha na lokalnom nivou i uticaj na zdravlje ljudi. U zavisnosti od osobina aerosol i vremenskih ulova, vreme života čestica aerosola u vazduhu kreće se od nekoliko sati do nekoliko nedelja¹⁰³.



Slika 3.2. Atmosfersko kruženje aerosola¹⁰³

3.2. Osobine čestica aerosola

Koncentracija, sastav i veličina čestica atmosferskih aerosola su prostorno i vremenski veoma različite. U nižim slojevima atmosfere (troposferi) ukupan broj čestica i njihova masena koncentracija variraju u opsegu od 10^2 - 10^5 cm^{-3} i 1 - 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. Najdominantnije hemijske komponente u praškastih materija (PM) u vazduhu su sulfati, nitrati, amonijum, morska so, mineralna prašina, organske komponente, ugljenik. Ukupni doprinos svake od ovih komponenata je od 10-30% od ukupnog masenog opterećenja.

Na različitim lokacijama, u različitim vremenima, pri različitim vremenskim uslovima i različitim frakcijama veličina čestica, relativno veliki i različiti broj hemijskih komponenata može varirati čak i za nekoliko redova veličine¹⁰⁷. U etmosferskim istraživanjima termin fine praškaste materije u vazduhu obično se odnose na čestice prečnika ≤ 1 μm tzv. PM1 ili $\leq 2,5$ μm tzv. PM2,5. Kontrola zagađenja vazduha ponekad uključuje i veće čestice sve do 10 μm (PM10).

3.3. Efekat atmosferskih aerosola na kvalitet vazduha i ljudsko zdravlje

Antropogene emisije su najveći izvor atmosferskih aerosola. Emisija čestica i prekursora gasova iz sagorevanja biomase i fosilnih goriva se značajno povećala i čini najveće frakcije praškastih materija u vazduhu kako u zagađenim urbanim sredinama tako i u globalnoj atmosferi¹⁰⁸⁻¹¹⁰. Brojna istraživanja

pokazuju da oba i prirodni i antropogeni aerosoli imaju snažan uticaj na klimu i ljudsko zdravlje. Zbog ograničenog poznavanja izvora aerosola, sastava, osobina i fizičko hemijskih procesa u njima, stvarni efekti njihovog uticaja na klimu i ljudsko zdravlje daleko su od potpunog razumevanja.

Uticaj aerosola na klimu generalno je klasifikovan kao direktan ili indirektan¹⁰³. Direktan uticaj je preko efekta staklene bašte, pogotovo ako čestice aerosola sadrže elementarni ugljenik i mineralnu prašinu što dovodi do globalnog zagrevanja. Indirektan uticaj na klimu je preko promena svojstva oblaka što rezultira u promeni njihovih osobina rasipanja zračenja i njihove dugovečnosti.

Brojne epidemiološke studije da su fine čestice aerosola kao i zagađivači iz saobraćaja odgovorni za efekat na ljudsko zdravlje izazivajući kardiovaskularne, respiratorne i alergijske probleme kod ljudi¹¹¹. Ultrafine čestice (dijametra manjeg od 100 nm) su štetne za ljudsko zdravlje zato što su dovoljno male da penetriraju u membrane respiratornog trakta u uđu u krv kojom se dalje prenose do mozga¹¹². Fizičko-hemijski procesi odgovorni za ove pojave, kako za ultrafine tako i za veće čestice aerosola, su veličina čestica, broj, struktura, masena koncentracija, rastvorljivost, hemijski sastav i td.

3.4. Sastav atmosferskih aerosola

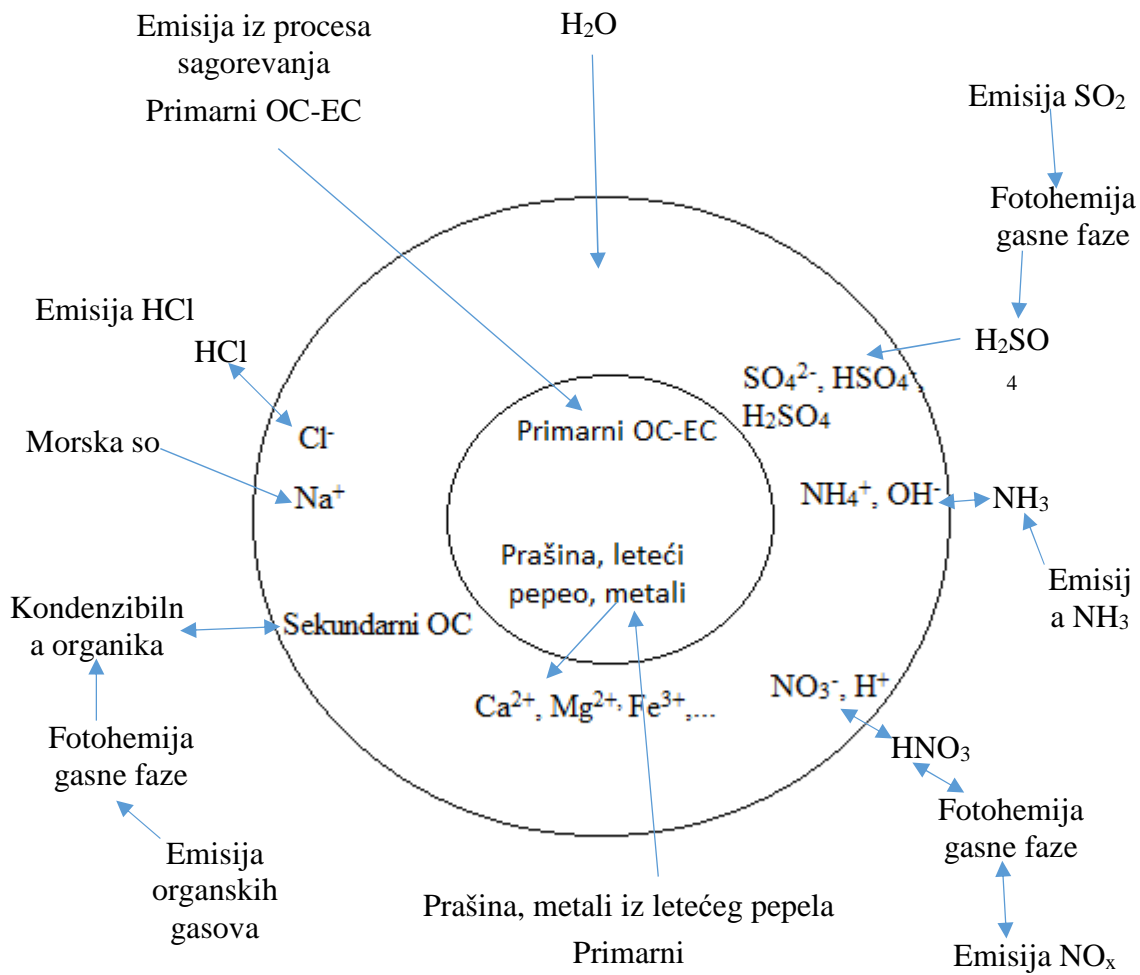
Mnogi efekti atmosferskih aerosola zavise od njihovog hemijskog sastava. Retko se sastoje od jedne komponente. Uglavnom su sastavljeni od smeše različitih hemijskih vrsta koje potiču iz različitih izvora. Na slici 3.3 predstavljeni su najčešći načini stvaranja aerosola i najveće komponente aerosola.

Oblik čestica aerosola je takođe njihova bitna osobina. Oblik može da utiče na njihovu specifičnu površinu, aerodinamičko ponašanje i optičke osobine. Atmosferski aerosoli u tečnom obliku skoro su uvek sfernog oblika, dok su čvrste čestice različitog oblika (kristali, agregati, fraktalne i amorfne)¹¹³.

Hemijski sastav ambijentalnih čestica aerosola još uvek nije u potpunosti okarakterisan, naročito njihova organska frakcija. U osnovi, atmosferski aerosoli su sastavljeni od promenljivih količina sulfata, amonijuma, nitrata, natrijuma, hlorida, tragova metala, vode i karbonatnih materijala. Sulfati potiču uglavnom od atmosferskih oksidacija antropogenih i prirodnih komponenata koje sadrže sumpor kao što su sumpor dioksid i dimetil sulfid. Nitrati se uglavnom formiraju iz oksidacije atmosfersko NO₂. Sulfati i nitrati se inicijelno formiraju kao sumporna i azotna kiselina, ali neutralizacijom atmosferskim amonijakom, formiraju se odgovarajuće amonijeve soli. Takođe, kao rezultat atmosferske neutralizacije amonijakom HCl stvaraju se hloridi. Oni mogu biti emitovani iz procesa sagorevanja ili elektrana. Ali glavni izvor hlorida je more.

U urbanim regionima vodorastvorni joni zauzimaju jednu trećinu ili više, mase čestica aerosola¹¹⁴. Ovi joni su najveće komponente atmosferskih aerosola i posmatranjem njihovog hemijskog sastava je od velikog značaja za razumevanje njihovih hemijskih i fizičkih karakteristika, porekla i ponašanja. Takođe, naučno je veoma važno ispitivanje karakteristika ovih vodorastvorljivih jona za razumevanje osobina aerosola, izvora, ponašanja i mehanizma formiranja¹¹⁵. Vodorastvorne komponente atmosferskih aerosola mogu da promene veličinu, sastav, broj i vreme života aerosola zbog svoje hidroskopne prirode. Ove komponente mogu da doprinesu rastvorljivosti toksičnih organskih komponenata i da povećaju njihovu toksičnost. Karakterizacija vodorastvornih katjona i anjona, kao najvećih komponenata atmosferskih aerosola, je predmet mnogih istraživanja proteklih godina. Koncentracija distribucija jona u atmosferskim česticama zavisi od lokalnih izvora, vremenskih i reakcionih uslova kao i transporta¹¹⁶.

U ovoj disertaciji akcenat će biti upravo na proučavanje ovih vodorastvornih komponenata atmosferskih aerosola, njihovu koncentraciju i poreklo nastanka u urbanoj sredini.



Slika 3.3. Šematski opis najčešćih načina nastanka aerosola i najvećih komponenata aerosola

III EKSPERIMENTALNI DEO

4. POSTAVKA EKSPERIMENTALNOG RADA

4.1. Analizirani uzorci i hemikalije

U optimizaciji hromatografskog razdvajanja smeše anjona i organskih kiselina korišćene su sledeće hemikalije:

- Na₂CO₃ Merck (Darmstadt, Nemačka)- korišćen je i za pripremu mobilne faze za jonska hromatografska razdvajanja
- NaHCO₃ Merck (Darmstadt, Nemačka)- korišćen je i za pripremu mobilne faze za jonska hromatografska razdvajanja
- Standardni rastvor smeše anjona (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻) proizvođač AccuStandard (New Haven, USA). Ovaj standardni rastvor smeše anjona je razblažen i korišćen je radni rastvor sledećih koncentracija anjona: fluoride i bromidi 0,5 mg/l, hloridi 5,0 mg/l, nitriti 0,25 mg/l, fosfati i nitrati 1,0 mg/l i sulfati 5,0 mg/l .
- Mravlja kiselina Merck (Darmstadt, Nemačka)-korišćen rastvor koncentracije 0,5 mg/l
- Oksalna kiselina Merck (Darmstadt, Nemačka)-korišćen rastvor koncentracije 1,0 mg/l
- Glioksilna kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Glutarna kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Sukcinska kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Jabučna kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Malonska kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Benzoeva kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Heksanska kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Pimelinska kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Fumarna kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Ftalna kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Sirćetna kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Mlečna kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Glikolna kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Piruvinska kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Vinska kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- Azelinska kiselina, Fluka, Sigma Aldrich
- KOH korišćen za mobilnu fazu u koncentraciji od 0,175 mM-10,175 mM
- CH₃OH korišćen za mobilnu fazu u koncentraciji od 5-17%
- Milli-Q voda (Millipore Co., Bedford, MA, USA), 18 MΩcm⁻¹

U optimizaciji hromatografskog razdvajanja smeše katjona korišćene su sledeće hemikalije:

-
- Metil sulfonska kiselina, Sigma-Aldrich, 20 mM
 - Standardni rastvor smeše katjona (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) proizvođač AccuStandard (New Haven, USA). Ovaj standardni rastvor smeše katjona je razblažen i korišćen je radni rastvor sledećih koncentracija: litijum 1,0 mg/l, natrijum, amonijum i kalijum 1,5 mg/l, magnezijum i kalcijum 2,0 mg/l.
 - Milli-Q voda (Millipore Co., Bedford, MA, USA), $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$

U radu su analizirana 94 uzoraka aerosola, uzorkovanih u dnevnom režimu. Uzorkovanje je izvršeno u period od 09.09. do 25.06. u naselju Mirijevo u Beogradu.

4.2. Primenjena eksperimentalna tehnika i postupci

Uzorci aerosola su uzorkovani uzorkivačem TCR Tecora (Echo Hi-Vol), proizvođača TCR TECORA, Italija, model Isostack HV, prikazanim na slici 4.1, korišćenjem filtera dijametra 102mm, kontinualno 24h, sa protokom od 225 l/min. Nakon uzorkovanja filteri su čuvani u zamrzivaču do analize.



Slika 4.1. Automatski uzorkivač TCR Tecora korišćen u radu

Deo svakog filtera, površine 1 cm^2 je korišćen za analizu i prebačen u polistirensku posudu od 15 ml. Ekstrahovan je sa 10 ml dejonizovane vode. Svi ekstrahovani filteri su mučkani u mehaničkom šejkeru 20 minuta i dobijeni ekstrakt je odmah analiziran na jonskom hromatografu.

U radu je korišćen jonski hromatograf, model DIONEX DX300, prikazan na slici 4.2.



Slika 4.2. Jonski hromatograf DIONEX DX300 korišćen u radu

Dionex DX-300 jonski hromatograf sastoji se od gradijentne pumpe, CDM-3 elektrohemijskog detektora (struja detektora 50 mA), injektora sa promenljivom zapreminom injektiranja (20, 50, 400 μ L), ASRS/ CSRS supresori. Kolone korišćene u ovom radu su:

- Dionex AS14 kolona, za optimizaciju razdvajanja smeše anjona i organskih kiselina;
- Dionex CS12, za optimizaciju razdvajanja smeše katjona i analizu katjona u uzorcima aerosola;
- Dionex AS11, za analizu anjona i organskih kiselina u analiziranim uzorcima aerosol. Razdvajanje je urađeno gradijentno i izokratski. Spectra-Physics model AS3500 autosampler je korišćen za direktno programirano injektovanje uzoraka. Za kontrolu rada instrumenta i obradu podataka korišćen je softver Peaknet 5.1.

4.3. Obrada podataka i primenjene hemometrijske metode

Za izokratsku optimizaciju smeše anjona, katjona i organskih kiselina primenom interpretativne optimizacione strategije korišćen je Mathcad 2000 softver (MathSoft Inc. USA), primenom Levenberg-Marquardt¹¹⁷ algoritma. Da bi ovaj metod bio efektivniji u aktuelnim proračunima, osnovni metod je

modifikovan prema J. More¹¹⁸. Za simulaciju hromatograma, za fitovanje prekrivenih (ne razdvojenih) i Gausovskih pikova primenjen je metod J.R. Tores-Lapasió¹¹⁹. Primenjeni interpretativni optimizacioni modeli: model linearne jačine rastvarača (linear solvent strength model, LSS), model multikompeticijskog eluensa (multiple species eluent/analyte, MSEA) i kvadratni model. ANN je korišćena radi poređenja sa interpretativnim optimizacionim modelom.

Statistička obrada podataka uzoraka aerosola izvršena je korišćenjem SPSS 20, Minitab 16 i Matlab softverskih paketa, koristeći logaritamski transformisane podatke koncentracije jona. Multivarijaciona analiza koncentracije analiziranih jona izvedena je primenom PCA/FA i CA na kompleksnu matricu varijabli podataka u setu dobijenom praćenjem izabranih parametara. Za klasifikaciju uzoraka aerosola korišćeni su LDA, KNN i SIMCA. Sve multivarijantne statističke metode koje su primenjene opisane su u teorijskom delu ove disertacije.

IV REZULTATI I DISKUSIJA

5. HEMOMETRIJSKI PRISTUP OPTIMIZACIJE RAZDVAJANJA SMEŠE ANJONA, KATJONA I ORGANSKIH KISELINA

5.1. Interpretativna optimizacija izokratskog razdvajanja anjona jonskom hromatografijom

IC je tehnika izbora u analizi kako neorganskih jona tako i organskih kiselina male molekulske mase. Razdvajanje jona može se izvoditi izokratski i gradijentno. Optimizacija gradijentnog IC eluiranja se češće koristi za razdvajanje kompleksnih smeša sa dugim retencionim vremenom, dok se sa izokratskim eluiranjem mora napraviti kompromis između dobrog razdvajanja i prihvatljivog vremena analize. Postoje nekoliko prednosti korišćenja izokratskog razdvajanja u odnosu na gradijentno: potrebna je relativno jednostavnija oprema, nije potrebno uravnotežavanje kolone posle svakog IC rana, manji šum bazne linije i relativno mali broj parametara treba biti optimizovan.

Jedna od najčešće korišćenih mobilnih faza u IC analizi je $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ pufer. Sa pojavom generatora eluenta OH^- joni su postali standardni eluent u gradijentnom eluiranju, ali i pored toga veliki broj izokratskih analiza još uvek se radi sa $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ mobilnom fazom. Snaga i selektivnost ove mobilne faze se mogu podešavati u širokom opsegu isključivo odnosom koncentracije CO_3^{2-} i HCO_3^- jona.

Kod IC razdvajanja, pronalaženje optimalnog sastava mobilne faze je najčešće najteži i najduži korak. Kod tradicionalnog pristupa, izvodi se eksperiment pomoću probe i greške ("trial-and error") ili promenom jedne kontrolne varijable sa vremenom držeći ostale konstantnom. Ovakav metod najčešće zahteva veliki broj eksperimenata da bi se došlo do optimalnih uslova⁴⁵. Od skora, IC razdvajanje u kombinaciji sa hemometrijskim pristupom može rešiti ovaj problem korišćenjem faktorskog dizajna (FD), Simplex ili ANN. ANN modelovanje ima mogućnost da predvidi razdvajanje bez prethodnog znanja o retencionom modelu. Međutim, bez imputa preliminarnih podataka, ANN će dati malo korisnih informacija za poboljšanje kvaliteta razdvajanja. Sa druge strane, interpretativna optimizaciona strategija sa korišćenjem faktorskog dizajna zahteva jasno poznavanje retencionih mehanizama.

U ovoj disertaciji biće prikazan pristup za procenu retencionog ponašanja devet najčešćih anjona (formati, fluoride, hloridi, nitriti, bromidi, nitrati, fosfati, sulfati i oksalati) kao i optimizacija njihovog izokratskog razdvajanja sa karbonat/bikarbonat mobilnom fazom.

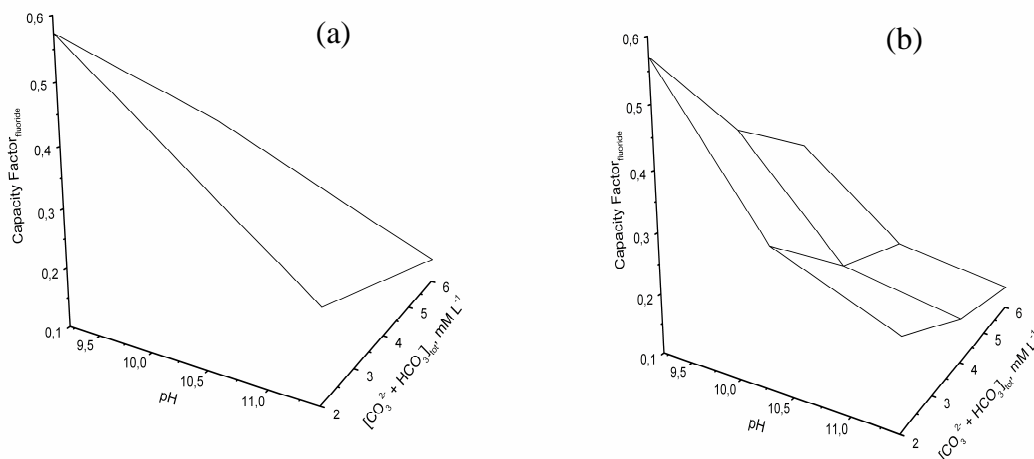
5.1.1. Poređenje eksperimentalnih dizajna

Na slici 5.1. predstavljeno je poređenje eksperimentalnih dizajna za modelovanje retencionog ponašanja kao funkcija pH vrednosti i koncentracije CO_3^{2-} i HCO_3^- . Pošto dizajn sa dva nivoa i tri faktora (Slika 3a) ima samo četiri eksperimentalne tačke, odgovor funkcije može se opisati pomoću ravne

površine i nije u stanju da objasni bilo koja zakrivljenja tako da se može izračunati samo jednačina prvog reda i uticaj jednog faktora.

“Star” dizajn, sa pet eksperimentalnih tačaka, uzima u obzir efekat zakrivljenja pojedinačnog faktora i može se koristiti da se proceni efekat drugog reda jednog faktora. Međutim, ovaj dizajn nije u mogućnosti da proceni interakciju između pH i ukupne količine eluenta.

Da bi se dobila ova interakcija, efekat jednog faktora treba da se odredi na dva ili više nivoa drugog faktora što se postiže pomoću tri nivoa dvo faktorskog dizajna (slika 5.1b).



Slika 5.1. Poređenje eksperimentalnih dizajna za modelovanje retencionog ponašanja kao funkcija pH vrenosti i ukupne koncentracije CO_3^{2-} i HCO_3^- : (a) dva-nivoa dva-faktora; (b) tri-nivoa dva-faktora.

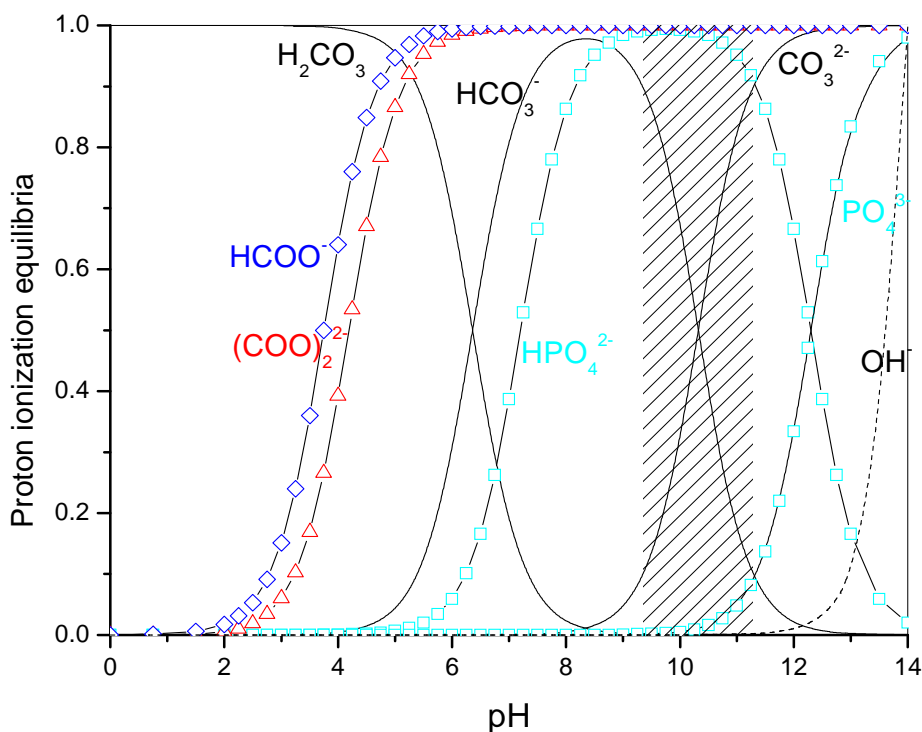
5.1.2. Distribucija jona u eluentu

Razdvajanje neorganskih jona, naročito u prisustvu organskih kiselina male molekulske mase (low molecular weight, LMW), može biti veoma teško pri izokraskom razdvajanju. Dobro razdvajanje fluoride i formata (jona mravlje kiseline), fosfata, sulfata i oksalata, zavisi kako od koncentracije karbonata i bikarbonata, tako i od pH vrednosti eluenta. Uticaj pH je veoma važan u razdvajanju anjona jer utiče na njihovu jonizaciju. Kada su joni slabih kiselina kao što su formati, fosfati, karbonati i oksalati prisutni u smeši sa drugim jonima na koje pH ne utiče, kontrola pH mobilne faze postaje važna promenljiva za manipulaciju u optimizaciji IC razdvajanja.

U ovom radu CO_3^{2-}/HCO_3^- je korišćen kao eluent i pH vrednost ovog eluenta je od 9,35 do 11,27. Kao što je pokazano na slici 5.2, na ovim pH vrednostima eluenta, fosfatni jona najčešće postoje u obliku HPO_4^{2-} u eluentu. To znači da će biti eluirani posle jednovalentnih jona i pre sulfatnih jona. Pri pH

vrednostima većim od 11,27 fosfatni joni postoje kao PO_4^{3-} joni i biće eluirani posle sulfata. Retenciono ponašanje anjona slabih kiselina je kontrolisano uglavnom pomoću retencije anjona sa većim naelektrisanjem (2^- i 3^-)¹²⁰.

Bikarbonati mogu da izmene retenciju anjona u zavisnosti od mehanizma jonske interakcije¹²¹ Tako, količina bikarbonata u eluentu utiče na interakciju karbonata sa stacionarnom fazom. Visok stepen interakcije između dva faktora, koncentracija karbonata i bikarbonata, može se opisati odgovarajućim modelom⁶¹. Parametri u jednačini 1.29 mogu biti dobijeni pomoću nelinearne “least squares” metode.



Slika 5.2. Protonska jonizaciona ravnoteža bikarbonat/karbonat eluenta i delimično protonizovanih anjona

5.1.3. Dobijene i izračunate konstante

Retenciona vremena smeše devet analiziranih anjona pri koncentraciji mobilne faze od 10, 50 i 90% karbonata i pH od 9,35, 10,35 i 11,27, predstavljena su u tabeli 5.1. Na osnovu dobijenih vrednosti retencionih vremena sa 3^2 eksperimentalnim dizajnom, primenom jednačine 1.29 (model multikompeticijskog eluensa) izračunate su konstante k i “sum of squares of deviation” (SSE) za svaki

anjon. U tabeli 5.2 predstavljene su eksperimentalno dobijene i izračunate vrednosti faktora kapaciteta za svaki analizirani anjon. Za dobijanje parametara primenjeno je ne linearno regresiono fitovanje. Poređenjem izračunatih i eksperimentalnih retencionih podataka dobijeno je dobro slaganje.

Tabela 5.1. Dobijena retencionna vremena smeše devet analiziranih anjona

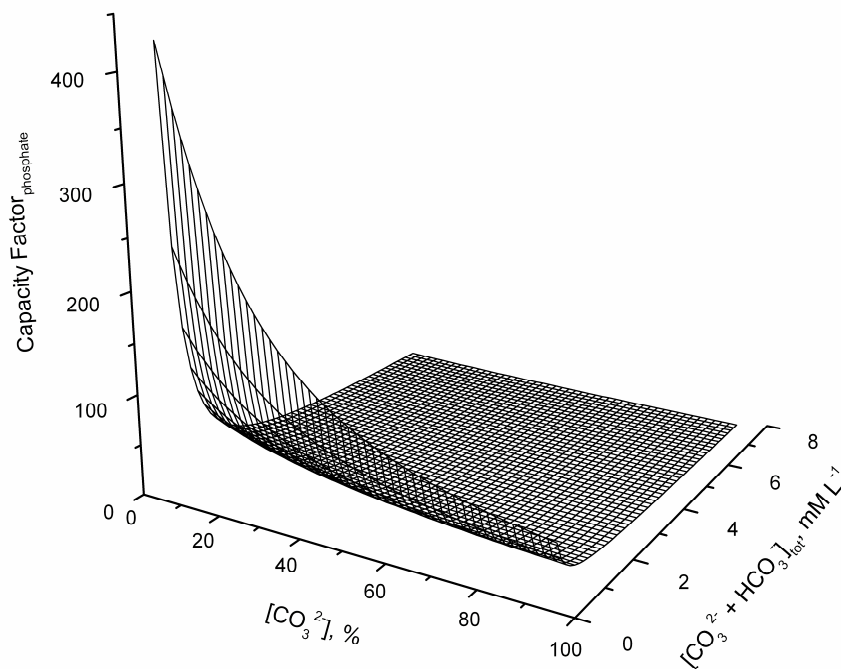
Analiti	t _R , min								
	Fluoridi	1,29	1,13	1,07	1,07	0,98	0,95	1,01	0,95
Formati	1,59	1,34	1,23	1,24	1,10	1,05	1,15	1,04	0,99
Hloridi	2,52	2,01	1,78	1,81	1,50	1,37	1,59	1,35	1,26
Nitriti	3,32	2,55	2,29	2,22	1,79	1,60	1,92	1,58	1,45
Bromidi	5,72	4,13	3,48	3,48	2,69	2,34	2,90	2,29	2,04
Nitrati	6,65	4,74	3,99	4,05	3,07	2,64	3,32	2,60	2,28
Fosfati	25,14	11,58	7,64	10,63	5,67	3,78	7,84	4,06	2,84
Sulfati	38,70	18,09	11,93	12,29	6,14	4,18	8,04	4,07	2,90
Oxalati	52,54	24,06	15,78	16,24	8,01	5,40	10,21	5,23	3,64
Karbonati, %	10			50			90		

Pseudo tri dimenzionalni dijagram dobijenih faktora kapaciteta za fosfate u zavisnosti od ukupne koncentracije bikarbonata/karbonata i procenta karbonata predstavljen je na slici 5.3. Kao što se sa dijagrama može videti, efekat pH je veći duž ivice za niske koncentracije karbonata, dok se taj uticaj smanjuje kod visokih koncentracija karbonata.

Tabela 5.2. Eksperimentalno dobijene i izračunate vrednosti k za analizirane anjone

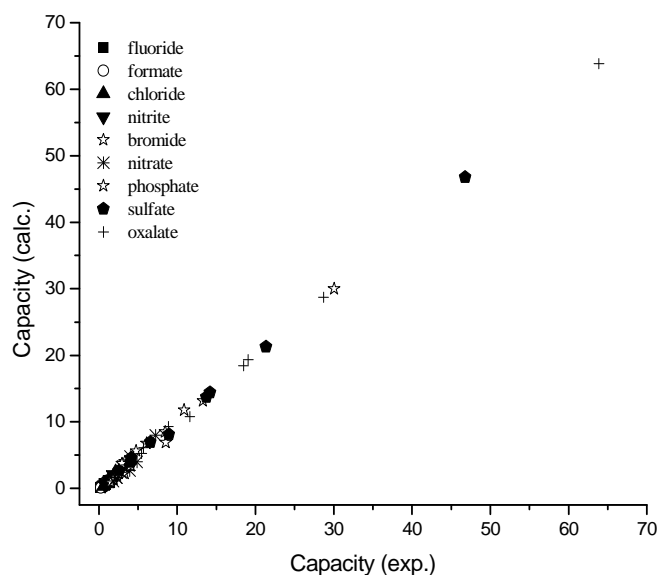
Analiti	<i>k</i>										SSE
Fluoridi	a	0.593	0.395	0.321	0.321	0.210	0.173	0.247	0.173	0.136	0.055
	b	0.714	0.357	0.238	0.285	0.143	0.095	0.168	0.084	0.056	
Formati	a	0.963	0.654	0.519	0.531	0.358	0.296	0.420	0.284	0.222	0.105
	b	1.132	0.566	0.377	0.557	0.278	0.186	0.345	0.173	0.115	
Hloridi	a	2.111	1.481	1.198	1.235	0.852	0.691	0.963	0.667	0.556	0.581
	b	2.491	1.245	0.830	1.338	0.669	0.446	0.855	0.428	0.285	
Nitriti	a	3.099	2.148	1.827	1.741	1.210	0.975	1.370	0.951	0.790	1.161
	b	3.533	1.767	1.178	2.052	1.026	0.684	1.354	0.677	0.451	
Bromidi	a	6.062	4.099	3.296	3.296	2.321	1.889	2.580	1.827	1.519	1.096
	b	5.942	4.227	3.097	3.937	2.226	1.541	2.633	1.411	0.962	
Nitriti	a	7.210	4.852	3.926	4.000	2.790	2.259	3.099	2.210	1.815	1.503
	b	7.060	4.996	3.656	4.752	2.695	1.867	3.206	1.722	1.174	
Fosfati	a	30.037	13.296	8.432	12.123	6.000	3.667	8.679	4.012	2.506	1.729
	b	30.024	13.156	8.525	12.781	6.155	4.070	7.667	3.772	2.505	
Sulfati	a	46.778	21.333	13.728	14.173	6.580	4.160	8.926	4.025	2.580	1.104
	b	46.777	12.293	13.730	14.413	6.952	4.578	8.074	3.952	2.616	
Oxalati	a	63.864	28.704	18.481	19.049	8.889	5.667	11.605	5.457	3.494	1.136
	b	63.851	28.720	18.435	19.317	9.270	6.094	10.772	5.257	3.476	
Karbonati, %		10			50			90			

^aretencioni faktor iz eksperimentalno dobijenih hromatograma; ^bretencioni faktor dobijen iz izračunatog hromatograma.



Slika 5.3. Predviđeni factor kapaciteta za fosfatni jon kao funkcija odnosa karbonat/bikarbonat i ukupne koncentracije eluenta

Primenljivost ovog retencionog modela može se proveriti poređenjem razlike između izračunatih i izmerenih retencionih koeficijenata⁵⁶ kao što je prikazano na slici 5.4. Zavisnost između izračunatih i izmerenih retencionih koeficijenata je linearna sa nagibom i odsečkom bliskim jedinici odnosno nuli ($y = -0.1322x + 1.00395$). Ovo potvrđuje slaganje između teorijskih i eksperimentalnih vrednosti retencionih koeficijenata. Srednja vrednost apsolutne razlike između izračunatih i dobijenih vrednosti je ispod 5% što je veoma zadovoljavajuće.



Slika 5.4. Odnos između izmerenih i izračunatih k devet analiziranih anjona

5.1.4. Dijagram površine odgovora sistema (*Response surface*)

Sledeći korak u optimizaciji je selekcija odgovarajućeg dijagrama površine odgovora sistema. Izbor najrelevantnije funkcije zavisi od opšteg cilja separacije¹²². Najčešće korišćeni kriterijum za numeričku kvantifikaciju hromatograma je normalizovani rezolucioni produkt⁵⁰. Po ovom kriterijumu svi bitni pikovi su uzeti u obzir¹²³. Varira od 0 do 1, i jednak je 0 kada je jedan ili više pikova totalno koeluiraju i 1 kada svi parovi pikova imaju istu rezoluciju.

Radi boljeg razumevanja uticaja faktora na odgovor sistema često se vrši proračun i grafička prezentacija površine odgovora sistema¹²⁴. Proračun površine odgovora sistema obezbeđuje i potvrdu postojanja optimuma u oblasti ispitivanih vrednosti faktora.

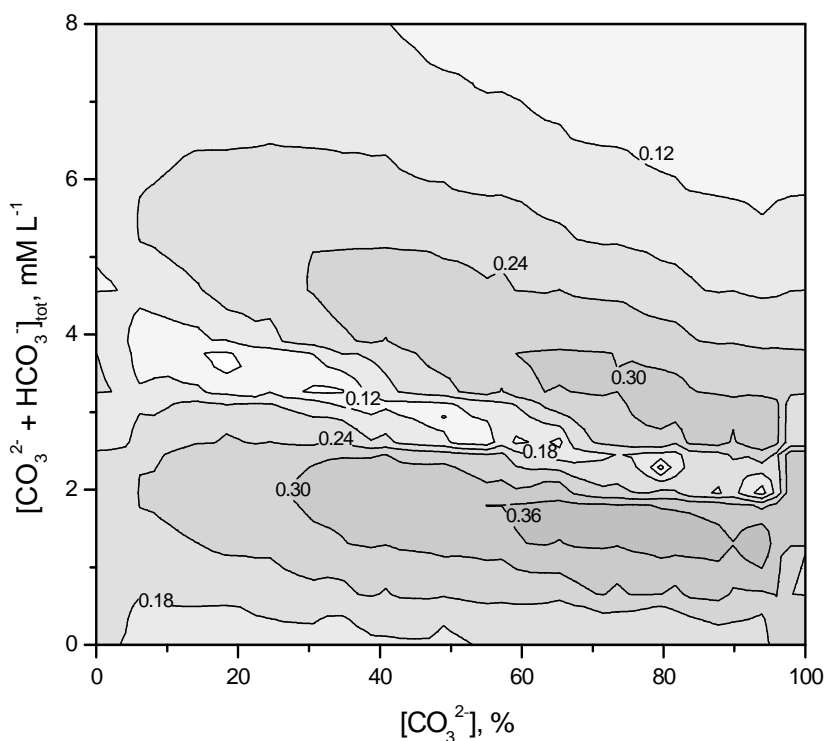
Normalizovani rezolucioni product (r) predstavljen je sledećom jednačinom:

$$r = \prod_{i=1}^{n-1} \{ R_{Si,i+1} / [(n-1)^{-1} \sum_{i=1}^{n-1} R_{Si,i+1}] \} \quad (5.1)$$

gde je n broj pikova i $R_{Si,i+1}$ je rezolucija između pikova i i $i+1$. Na slici 5.5 predstavljen je normalizovani rezolucioni produkt za razdvajanje devet anjona. Kao što se sa slike može videti, tačke odgovaraju ukupnom sadržaju bikarbonat/karbonat od 1.5 mM i 70 % karbonata i ova tačka je selektovana kao optimum. Vrednost od 0,36 za r je maksimum u faktorskom prostoru kao što je predstavljeno na

konturnom dijagramu. Pri ovim uslovima retenciono vreme još uvek nije isuviše dugo i rezolucija fluoride i formata prihvatljiva. Pri vrednosti r od 0,3 i 80% karbonata, odnosno 3,0 mM ukupne koncentracije bikarbonat/karbonat imamo alternativni optimum gde je brže eluiranje ali ne tako dobra rezolucija. Između ova dva optimum postoji čitava “dolina” (slika 5.5) sa veoma lošom rezolucijom.

Posmatranjem simuliranog hromatograma, može se zaključiti da dolazi do promene u rasporedu eluiranja fosfatnih jona. Naime, u proučavanom opsegu koncentracija karbonatnih jona, fosfati menjaju redosled eluiranja sa sulfatima. Razlog ovakvog ponašanja je činjenica da pH vrednost, koja je određena % karbonata u mobilnoj fazi, ima najveći uticaj na formiranje fosfatnih jona u eluentu. Kada nema PO_4^{3-} jona u eluentu, koji se inače javljaju pri nižim pH vrednostima, obojeni deo na slici 5.5, sulfatni joni se više zadržavaju na koloni. U slučaju prisustva značajnije koncentracije PO_4^{3-} jona, redosled eluiranja fosfata i sulfata je obrnut. Minimum totalne rezolucije odgovara preklapanju ovih pikova.

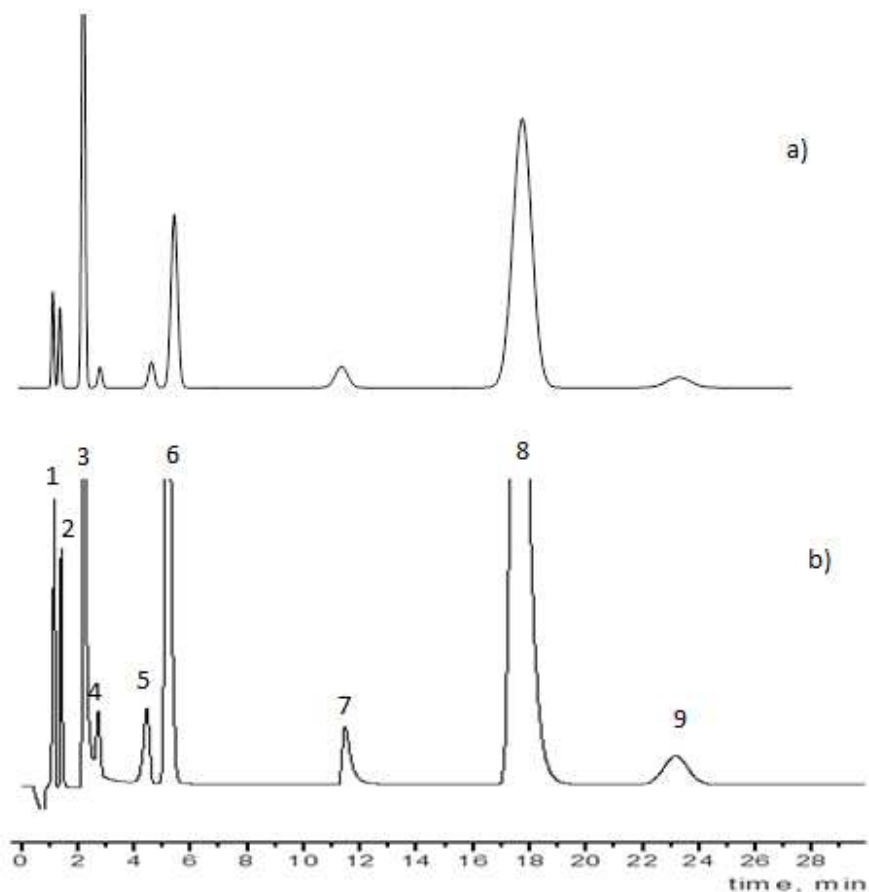


Slika 5.5. Normalizovani rezolucioni produkt za razdvajanje devet anjona

5.1.5. Eksperimentalni i teorijski hromatogrami anjona

Na osnovu dobijenih rezultata, simulacija hromatograma je sledeći korak u interpretativnoj optimizacionoj strategiji. Da bi smo dobili ovaj hromatogram, razdvajanje anjona je urađeno pri koncentraciji mobilne faze koja odgovara ukupnom sadržaju bikarbonat/karbonat od 1.5 mM i 70 % karbonata (kao što je dobijeno na slici 5.5). Dobijeni eksperimentalni i izračunati hromatogrami za svaku

tačku na dijagramu površine odgovore sistema, korišćenjem nekoliko matematičkih funkcija¹²⁵ predstavljeni sun a slici 5.6. Kao što se može videti sa slike, dobijena retencionna vremena i rezolucija pikova su skoro iste na oba hromatograma.



Slika 5.6. Izračunati (a) i eksperimentalno (b) dobijeni hromatogrami devet anjona za 70 % karbonata i 1.5 mM ukupne koncentracije bikarbonat/karbonat: (1) formati, (2) fluoridi, (3) hloridi, (4) nitriti, (5) bromidi, (6) nitrati, (7) fosfati, (8) sulfati i (9) oxalate.

U teorijski dobijenom hromatogramu, uzete su u obzir razlike u koncentraciji analiziranih jona. Međutim, oblik pikova nije uzet u obzir. To je razlog zašto je razdvajanje hlorida od nitrita različito kod simuliranog i eksperimentalno dobijenog hromatograma. U ovom retencionom modelovanju, pik par format/fluorid je taj koji određuje totalnu rezoluciju. Na prvi pogled može se steći utisak da je razdvajanje hlorida/nitrita to koje je naproblematičnije u ovom IC razdvajanju. Međutim, u mnogim uzorcima (pogotovo uzorci iz životne sredine-voda, vazduh, zemljište) postoje velike razlike u koncentraciji između hlorida i nitrita.

Naime, koncentracija hlorida je znatno veća od koncentracije nitrita, što otežava razdvajanje ova dva jona.

5.2. Retenciono modelovanje katjona jonskom hromatografijom

U sledećem delu ovog rada, proučavano je koji je to najoptimalniji sastav mobilne faze za razdvajanje smeša katjona primenom interpretativnih optimizacionih modela kao i veštačkih neuronskih mreža. Za ovo proučavanje korišćeni su model linearne jačine rastvarača i kvadratni model, zajedno sa veštačkim neuronskim mrežama. Proučavano je razdvajanje smeše najčešće korišćenih katjona (Li, Na, NH₄, K, Mg i Ca) primenom izokratske jonske hromatografije, a kao mobilna faza korišćena je metansulfonska kiselina (MSA). Praćen je uticaj promene koncentracije MSA na razdvajanje ove smeše katjona primenom Dionex CS12 kolone.

5.2.1. Interpretativna optimizacija primenom kvadratnog modela

Modelovanje retencionog ponašanja smeše šest katjona urađeno je merenjem retencionih podataka (retenciono vreme) na različitim koncentracijama MSA u opsegu od 5,0-45 mM MSA, tj. na tri nivoa 10, 25 and 40 mM. Zatim je svaki katjon proučavan eluiranjem na devet koncentracija eluenta (5,0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 and 45 mM) i dobijeno je devet retencionih seta podataka za svaki katjon. Eksperimentalno dobijene vrednosti t_R predstavljene su u tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Eksperimentalno dobijena retencionna vremena za eluiranje smeše šest katjona

MSA, mM	t_R , min					
	Litijum	Natrijum	Amonijum	Kalijum	Magnezijum	Kalcijum
5,0	7,29	9,67	12,15	17,69	81,37	111,49
10	4,49	5,61	6,81	9,48	19,69	26,24
15	3,63	4,37	5,15	6,90	9,55	12,24
20	3,35	3,92	4,54	5,84	6,38	7,84
25	3,03	3,46	3,95	5,00	4,85	5,78
30	2,88	3,29	3,71	4,68	4,18	4,88
35	2,77	3,12	3,49	4,27	3,65	4,18

40	2,57	2,92	3,22	4,01	3,24	3,64
45	2,50	2,80	3,10	3,75	3,05	3,35

Na osnovu dobijenih vrednosti retencionih podataka eksperimentalnim dizajnom, primenom kvadratnog modela (jednačina 1.33), izračunate su konstante k i SSE za svaki katjon. Naime, retenciona vremena za svaki katjon, u svakom ranu ubačena su u jednačinu 1.33. Za dobijanje parametara korišćeno je ne linearno regresiono fitovanje¹²⁶. Dobijeni podaci za eksperimentalne i izračunate retencione parametre za svaku koncentraciju eluenta i SSE dati su u tabeli 5.4. Dobijeno je dobro slaganje između eksperimentalnih i izračunatih retencionih podataka.

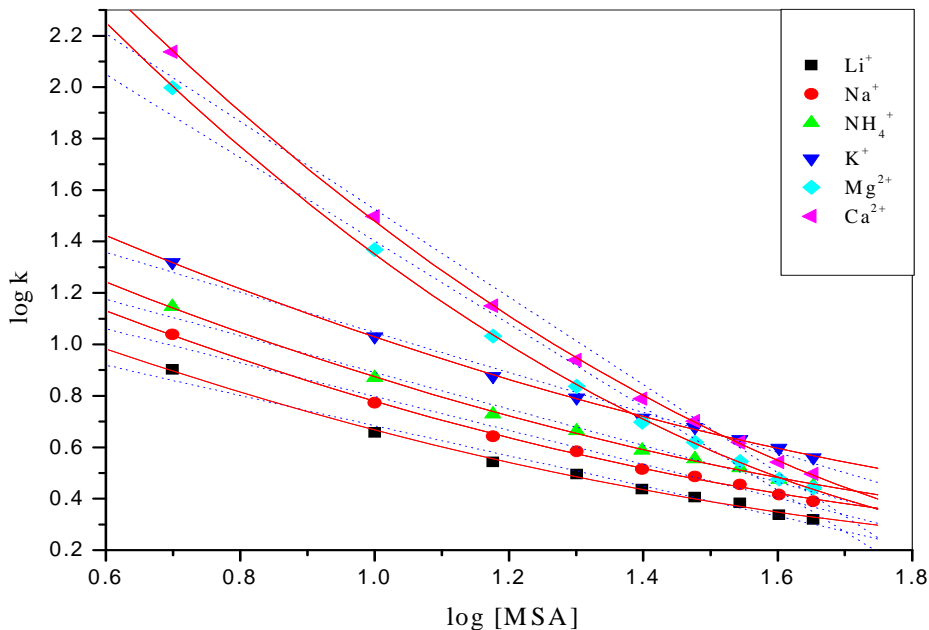
Tabela 5.4. Eksperimentalni i izračunati faktori kapaciteta za različite koncentracije eluenta i SSE

Analyte	k										SSE
Lithium	a	8,000	4,543	3,481	3,136	2,741	2,556	2,420	2,173	2,086	0,041
	b	7,985	4,613	3,547	3,022	2,708	2,501	2,353	2,244	2,160	
Sodium	a	10,938	5,926	4,395	3,840	3,272	3,062	2,852	2,605	2,457	0,034
	b	10,933	5,970	4,454	3,718	3,283	2,996	2,792	2,641	2,525	
Ammonium	a	14,000	7,407	5,358	4,605	3,877	3,580	3,309	2,975	2,827	0,042
	b	14,005	7,447	5,450	4,481	3,906	3,525	3,254	3,051	2,893	
Potassium	a	20,840	10,704	7,519	6,210	5,173	4,778	4,272	3,951	3,630	0,040
	b	20,819	10,666	7,602	6,121	5,244	4,663	4,247	3,935	3,692	
Magnesium	a	99,457	23,309	10,790	6,877	4,988	4,160	3,506	3,000	2,765	0,372
	b	99,450	23,028	11,168	7,091	5,156	4,063	3,373	2,903	2,566	
Calcium	a	136,642	31,395	14,111	8,679	6,136	5,025	4,160	3,494	3,136	0,678
	b	136,707	31,020	14,570	8,971	6,333	4,800	3,932	3,305	2,865	
MSA, mM		5,0	10	15	20	25	30	35	40	45	

a-retencioni faktori iz eksperimentalno dobijenih hromatograma; b-retencioni faktori dobijeni iz izračunatih hromatograma

Iz podataka datih u tabeli 5.4, izračunata je procentna razlika između izmerenih i predviđenih retencionih vremena za svaki pojedinačni katjon [$d = (t_{R,exp} - t_{R,pred}) / t_{R,exp}$]. Najveća vrednost za d dobijena je za katjone koji se kasnije eluiraju pri većim koncentracijama eluenta (Li-0,034; Na-0,101; NH₄-0,227; K-0,122; Mg-0,865; Ca-1,548). Sve dobijene vrednosti su manje od 2%.

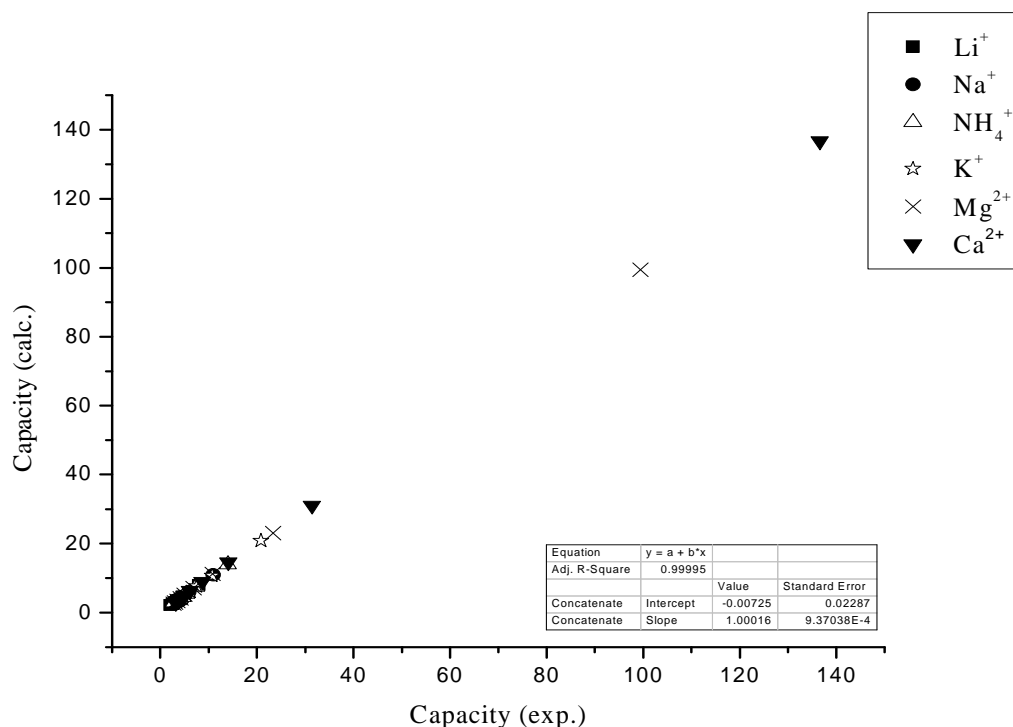
Jednačina 1.33 predviđa kvadratni odnos retencionih faktora i koncentracije eluenta. Na slici 5.7 prikazana je zavisnost eksperimentalno dobijenih podataka za sve analizirane katjone predstavljene kao log k, u zavisnosti od log [MSA] korišćenjem kvadratnog modela (pune linije) i LSS modela (isprekidane linije). Dobijeno je dobro slaganje retencionih podataka za sve analizirane katjone primenom kvadratnog modela, dok LSS model nije dao zadovoljavajuće rezultate. Međutim, u oba slučaja, fitovanje nije idealno za niže koncentracije MSA, 5,0 i 10 mM, pogotovo za magnezijum i kalcijum. Prema Tyteca⁴¹ i Madden¹²⁷ linearni model je aproksimativni model sa dobrom moći predviđanja retencionih podataka samo ukoliko se posmatraju ekstremne koncentracije eluenta u izokratskim eksperimentima. Ovi eksperimenti potvrđuju da LSS model nije model izbora za dvovalentne jone.



Slika 5.7. Retencioni odnos svih šest analiziranih katjona predstavljen kao funkcija log k i log [MSA] primenom kvadratnog modela (pune linije) i LSS modela (isprekidane linije).

Validnost primenjenog kvadratnog modela je dalje testirana i rezultati su prikazani na slici 5.7. Upoređivan je odnos između izračunatih i izmerenih retencionih koeficijenata grafičkim predstavljanjem k izračunato u funkciji k eksperimentalno dobijeno i dobijeno je dobro slaganje između ovih retencionih

koeficijenata. Dobijene visoke vrednosti retencionih koeficijenata za magnezijum i kalcijum potiču od dugih retencionih vremena za niske koncentracije MSA. Nagib dobijene krive je blizak jedinici (1.0002), a presek blizak nuli (-0.0073), dok je korelacioni koeficijent 0.9999. Ovako dobra linearna zavisnost označava da nema značajnijih razlika između vrednosti predviđenih i izmerenih retencionih koeficijenata i ne postoje sistematske greške u optimizovanom kvadratnom modelu za sve analizirane katjone⁵⁶.

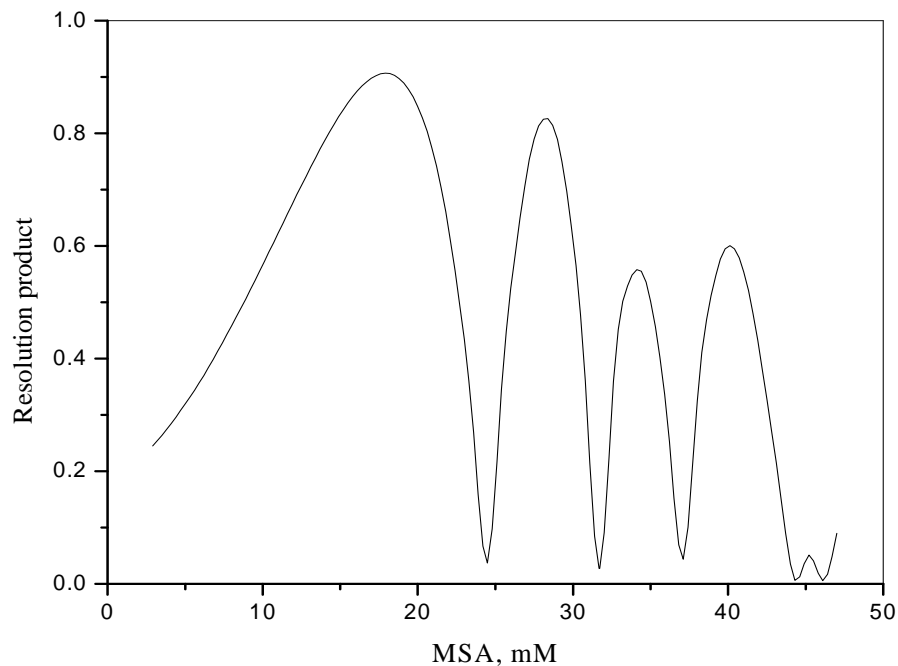


Slika 5.7. Sposobnost predviđanja kvadratnog modela za šest analiziranih katjonas

5.2.2. Dijagram površine odgovora sistema

Esencijalni deo proučavanja hromatografskog razdvajanja je selekcija odgovarajuće površine odgovora sistema što zahteva jasnu definiciju cilja procesa. Mnogo različitih kriterijuma je predloženo u literaturi za numeričku kvantifikaciju hromatograma¹²⁸⁻¹³⁰. U ovom radu je primenjen normalizovani rezolucioni produkt za pronalaženje optimalnih uslova eksperimentalnog dizajna, u ovom slučaju selekcija optimalne mobilne faze. Normalizovani rezolucioni produkt za separaciju šest katjona prikazan je na slici 5.8. Kao što se može videti sa ove slike, dobijeno je nekoliko maksimuma, a najveći maksimum odgovara koncentraciji eluenta od 18 mM MSA i on je selektovan kao optimum sa maksimalnom

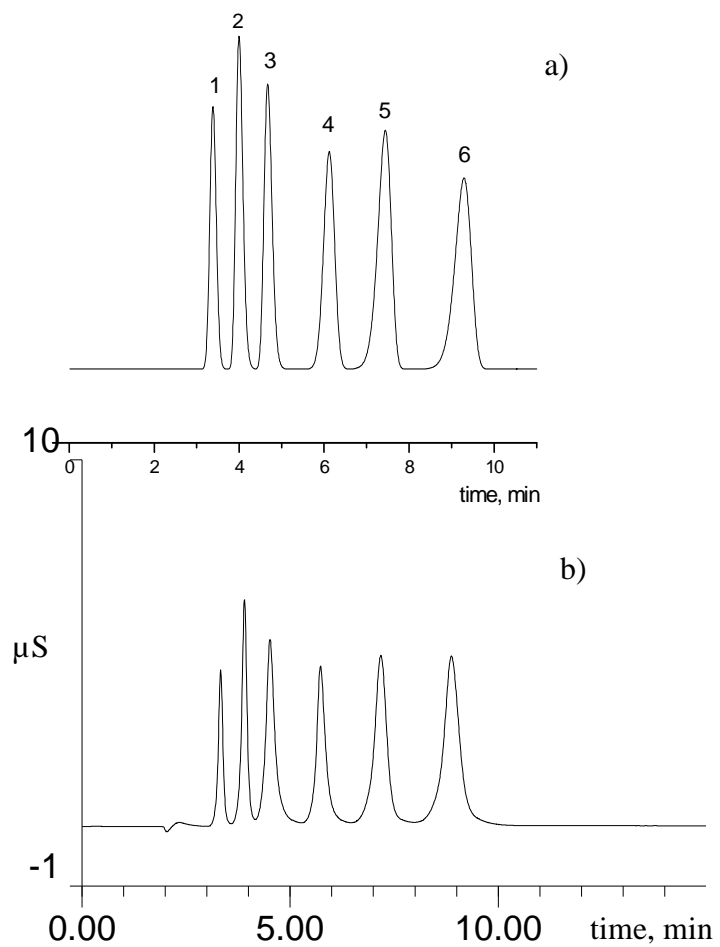
vrednošću rezolucionog produkta i veoma dobrim retencionim vremenom. Sa povećanjem koncentracije MSA rezolucija postaje gora, er jači eluent pomera komponente prema početku hromatograma.



Slika 5.8. Rezolucioni produkt za šest analiziranih katjona u funkciji koncentracije MSA

5.2.3. Eksperimentalni i teorijski hromatogrami katjona

Na osnovu gore dobijenih rezultata, sledeći korak u optimizaciji je izračunavanje hromatograma za svaku tačku krive na slici 5.8. Za izračunavanje je korišćena jednačina Exponentially Modified Gaussian (EMG) ¹²⁵. Takođe, za izabranu koncentraciju eluenta od 18 mM MSA, dobijen je hromatogram injektovanjem smeše analiziranih katjona. Na slici 5.9 predstavljeni su izračunati i izmereni hromatogrami smeše litijuma, natrijuma, amonijuma, kalijuma, magnezijuma i kalcijuma. Poređenjem ova dva dobijena hromatograma, može se videti da je dobijen visok stepen slaganja retencionih vremena, oblika pikova i rezolucije. Ovo potvrđuje visoku moć predviđanja primenjenog kvadratnog modela na analizirani sistem.



Slika 5.9. Hromatogrami (predviđeni (a) i dobijeni (b)) smeše šest katjona sa 18 mM MSA: (1) litijum, (2) natrijum, (3) amonijum, (4) kalijum, (5) magnezijum i (6) kalcijum

5.2.4. Veštačke neuronske mreže

U proučavanju efekta promene koncentracije MSA na retenciono vreme smeše šest katjona u izokratskoj jonskoj hromatografiji, primenjene su i veštačke neuronske mreže (ANN). Primenjeni ANN model sastoji se od ulaznih slojeva sa jednim nodom (koncentracija MSA), izlaznih slojeva sa šest nodova (retenciono vreme katjona) i skrivenih slojeva. Broj nodova u skrivenom sloju treba biti optimizovan. Ovde je korišćen pristup probe i greške.

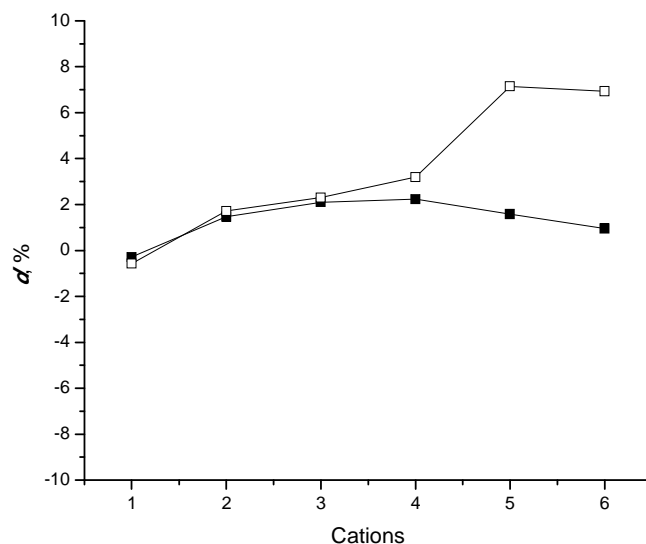
Eksperimenti su urađeni na optimalnoj koncentraciji MSA od 18 mM dobijena interpretativnim retencionim pristupom. Pošto moć predviđanja ANN zavisi od broja ulaznih eksperimenata, primenjen je isti eksperimentalni dizajn sa tri nivoa za ANN modelovanje. Izračunati i izmereni retencioni podaci su upoređeni u tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Izračunata i izmerena retenciona vremena (min) šest katjona pri optimalnoj koncentraciji MSA od 18mM za model sa jednom varijablom

Br.	Katjoni	Eksperimentalne vrednosti	Interpretativni model	ANN model
1.	Litijum	3.47	3.48	3.49
2.	Natrijum	4.08	4.02	4.01
3.	Amonijum	4.77	4.67	4.66
4.	Kalijum	6.26	6.12	6.06
5.	Magnezijum	7.56	7.44	7.02
6.	Kalcijum	9.38	9.29	8.73

Grafička prezentacija procentne razlike (d) između dobijenih i predviđenih retencija predstavljena je na slici 5.10. Interpretativni pristup daje bolje rezultate za sve analizirane katjone (d je ispod 2%), dok ANN model je lošiji za kasnije eluirane katjone (d je oko 7%).

Iako ANN model nema potrebe za matematičkim oblikom odnosa između ulaznih i izlaznih podataka, ANN modelu treba više eksperimentalnih ulaznih tačaka nego interpretativnom modelu.



Slika 5.10. Procentna razlika između izmerenih i predviđenih retencionih vremena za šest katjona za: (■) interpretativni model i (□) ANN model.

5.3. Karakterizacija atmosferskih aerosola jonskom hromatografijom

Karakterizacija atmosferskih aerosola praćenjem različitih analitičkih parametara uz primenu različitih metoda modelovanja odlična je kombinacija za temeljnu karakterizaciju atmosferskih aerosola. Za bilo koji izbor metoda, broj izmerenih hemijskih supstanci (varijabli) treba da bude što je moguće veći.

Tradicionalan pristup analize neorganskih hemijskih supstanci u atmosferskom aerosol podrazumeva primenu instrumentalne neutronske aktivacione analize (INAA) i PIXE (*particle-induced X-ray spectrometry*) u kombinaciji sa IC¹³¹⁻¹³³. Od drugih analitičkih tehnika koje se koriste u proučavanju uzoraka aerosol su atomska apsorpciona spektrometrija (AAS), energetski disperzivna x-ray fluorescentna spektrometrija (EDXRF), induktivno spregnuta plazma sa optičkom emisijom spektrometrijom (ICP-OES)¹³⁴, induktivno spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) zbog njihove dobre osetljivosti i velike moći rezolucije su sve više popularne u proučavanju tragova elemenata^{135,136}. Pored toga, kapilarna elektroforeza (CE) sve više zauzima mesto u analizi neorganskih i organskih jona male molekulske mase^{137,138}. Sa druge strane, gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC-MS) je tehnika izbora za isparljive i poluisparljive organske komponente u atmosferi¹³⁹.

Iako je početak primene IC u analizi aerosola pre dvadesetak godina, tek nedavno se IC ravnopravno i zajedno sa gore pomenutim tehnikama primenjuje u ove svrhe. Najčešća primena IC je u analizi katjona (natrijum, amonijum, kalijum, magnezijum i kalcijum) i anjona (najčešće hlorida, nitrata i sulfata). Nekoliko radova¹⁴⁰⁻¹⁴⁵ pokazalo je da je identifikacija izvora zagađenja vazduha moguća posmatranjem samo glavnih jona. Pored navedenih neorganskih jona, znatna količina organskih kiselina male

molekulske mase je prisutna u vodorastvornom delu atmosferskih aerosol čestica^{145,146}. Ovo je potvrđeno primenom GC-MS¹⁴⁷, međutim primena ove tehnike uključuje process derivatizacije da bi se dobile ove kiseline u svom isparljivom obliku. Proces derivatizacije može često da bude veoma problematičan^{148,149}, tako da primena IC u analizi ovih organskih kiselina male molekulske mase ima više prednosti^{145,150-152}.

Zato je sledeći korak u ovoj disertaciji analiza pet najčešćih katjona izokratskom jonskom hromatografijom i dvanaest anjona i organskih kiselina male molekulske mase gradijentnom jonskom hromatografijom u uzorcima atmosferskih aerosol. Da bi se dobio bolji uvid u analizu aerosola na proučavanom mestu, rezultati su statistički obrađeni.

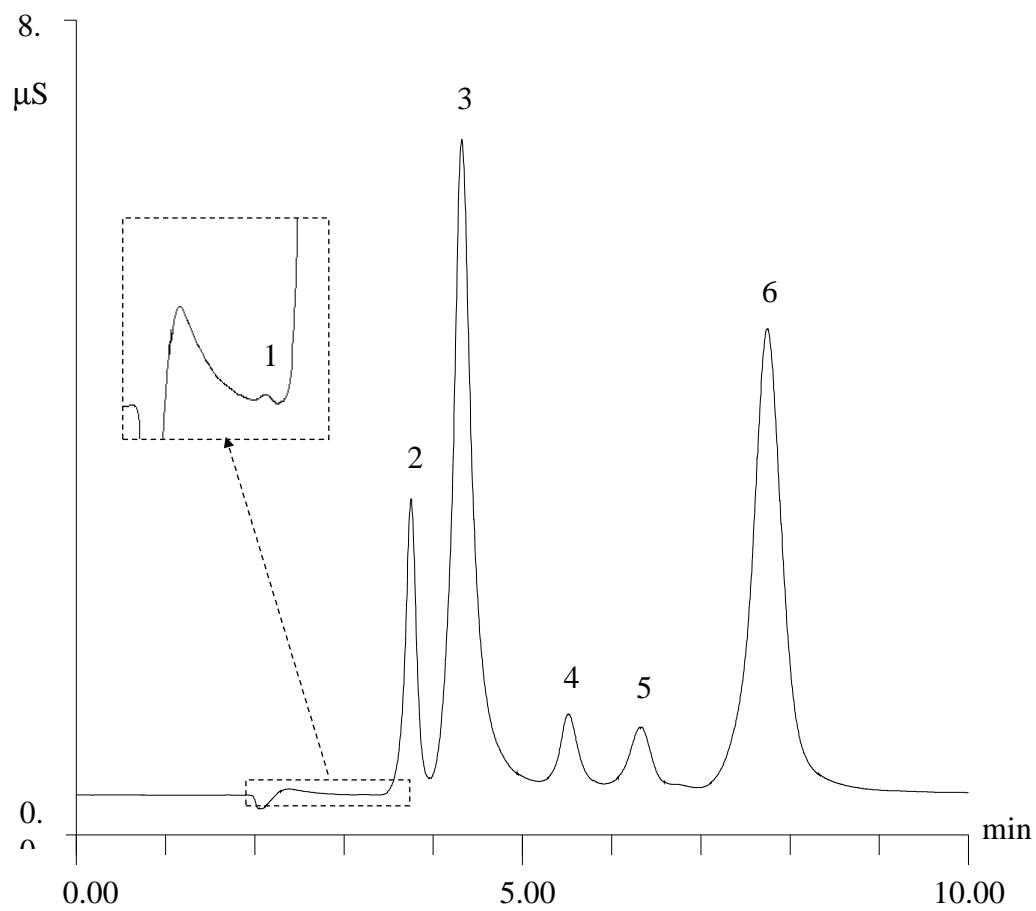
Mesto uzorkovanja se može okarakterisati sledećim okruženjem:

- prigradsko stambeno poslovna zona (u blizini poslovni objekti, maloprodajni objekti, kuće, restorani)
- u blizini gradske deponije
- u blizini toplane
- u blizini petrohemijske industrije
- u blizini rafinerije nafte

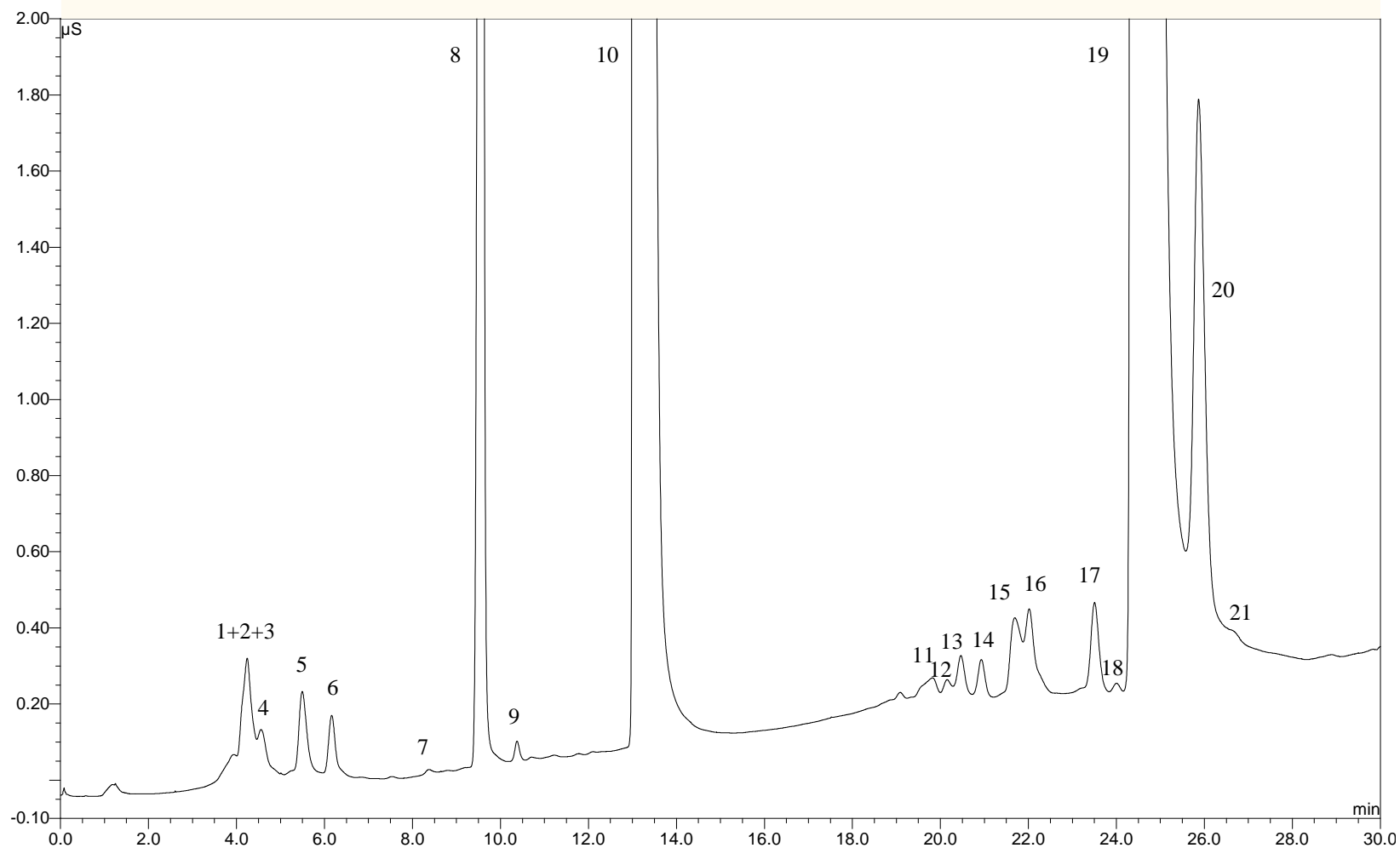
Na slici 5.11 i 5.12 prikazani su tipični IC hromatogrami ekstrakata čestica aerosol. U katjon jonoizmenjivačkom modu pet najčešćih katjona (natrijum, amonijum, kalijum, magnezijum i kalcijum) su veoma lako razdvojeni za manje od 10 min. U nekim uzorcima jon litijuma je detektovan u tragovima, tako da nije uključen u dalju analizu. Za razdvajanje anjona korišćeno je izokratsko eluiranje sa više koraka, tako da je izvedeno simultano razdvajanje i neorganskih jona (hloridi, nitriti, nitrati i sulfati) i jonskih oblika organskih kiselina male molekulske mase (formati, glioksilati, metansulfonati, glutarati, sukcinati, joni jabučne kiseline, malonate i oksalati). Nekoliko drugih anjona kao što su bromidi, fosfati, sulfiti, benzoate, heksanati, pimelati, fumarate, ftalati, acetate, laktati, joni mlečene kiseline, glikolati, piruvati, tartarati i azelati, detektovani su u nekim uzorcima ali nisu uključeni u statističku analizu. Razlog je nekompletnost podataka za većinu uzoraka. Osim toga, mnogi od ovih anjona su ispod kvantifikacionih limita primenjene metode (piruvat, tartarat, bromid, ftalat, heksanat, fumarate) ili nisu razdvojeni (fluorid/lactat/acetat, acetat/glycolat) ili su jako nestabilni (sulfiti, azelati). Sedamnaest jona je kvantifikovano u svim analiziranim uzorcima.

5.3.1. Multivarijantna analiza uzoraka atmosferski aerosola

Nakon IC merenja, formirana je finalna matrica podataka dimenzija 94 x 17, (observacija x varijable). Dobijene vrednosti analiziranih parametara u proučavanim uzorcima prikazane su u tabeli 5.6. Od početnog seta podataka, najpre je izračunata srednja vrednost za svaki analizirani parameter, minimalna vrednost, maksimalna vrednost i standardna devijacija. Ove vrednosti prikazane su u tabeli 5.7.



Slika 5.11. Tipični katjonski hromatogram ekstrakta uzoraka aerosola. Colona: Dionex CS12. Eluent: 20 mM metansulfonska kiselina, razdvajanje izokratsko. Pikovi: (1) litijum, (2) natrijum, (3) amonijum, (4) kalijum, (5) magnezijum, (6) kalcijum.



Slika 5.12. Anjonski hromatogram istog ekstrakta aerosola kao na slici 13. Kolona: Dionex AS11. Eluent: smeša hidroksid - metanol (gradijent). Pikovi: (1) fluorid, (2) lactat, (3) acetat, (4) glycolat, (5) format, (6) metansulfonat, (7) gliokslat, (8) hlorid, (9) nitrit, (10) nitrat, (11) glutarat, (12) pimelat, (13) sukinat, (14) malat, (15) karbonate, (16) malonat, (17) sulfit, (18) fumarat, (19) sulfat, (20) oksalat, (21) azelat.

Tabela 5.6. Dobijene vrednosti analiziranih jona (ng/m³) iz vodenih rastvora uzoraka atmosferskih aerosola

Br.	Na	NH ₄	K	Mg	Ca	For	MSA	Glioks.	Cl	NO ₂	NO ₃	Glut	Suc	Mali	Malo	SO ₄	Oxa
1	120.63	3770.12	128.77	54.04	668.40	28.33	26.80	14.13	200.17	40.16	5585.19	20.19	36.86	51.29	52.75	3777.56	192.88
2	387.54	5373.97	277.18	67.46	616.88	22.49	34.86	10.70	232.52	32.29	4793.58	20.69	47.30	62.06	85.65	7485.17	265.96
3	569.01	3716.65	154.17	95.50	624.85	5.16	40.89	7.77	526.57	18.27	4322.57	2.67	15.47	20.26	58.67	6191.89	138.84
4	165.46	14886.26	153.96	49.05	652.60	18.27	44.13	7.83	459.94	32.90	14777.36	33.99	78.12	48.99	85.35	15918.00	102.04
5	148.10	12419.81	104.15	26.59	292.95	16.56	47.33	8.66	752.33	31.60	13026.41	26.73	86.70	33.81	82.85	10695.00	166.83
6	182.97	3501.18	91.29	43.83	294.64	9.88	27.15	4.47	496.98	24.60	5447.15	8.70	16.28	12.05	10.81	3422.91	81.14
7	233.93	1298.57	87.18	65.28	523.24	12.50	24.24	6.33	322.42	15.85	3004.40	8.59	9.93	19.45	19.76	2114.12	114.49
8	848.37	720.43	152.91	116.21	279.44	10.19	22.57	4.27	819.01	13.03	1496.08	3.02	6.69	7.88	9.89	1797.96	43.18
9	869.43	531.22	97.36	140.99	369.50	8.87	15.46	4.14	1033.00	7.55	1590.06	3.42	6.59	3.78	2.22	1349.09	27.03
10	610.86	1784.83	212.52	105.97	520.16	6.20	29.43	4.53	1053.00	18.45	4017.55	4.69	9.94	5.65	8.35	2553.43	76.84
11	758.24	1171.92	137.25	96.80	228.85	9.32	23.94	3.70	805.83	14.84	1723.04	3.59	7.06	6.79	4.47	2392.71	61.13
12	1119.00	1783.20	167.41	128.45	496.76	10.84	28.54	9.06	1167.00	25.60	2634.74	7.47	10.23	7.72	14.57	2854.28	48.87
13	852.01	6978.93	176.62	171.50	865.80	13.84	38.88	18.47	1129.00	48.29	10734.02	6.50	20.89	10.10	22.55	6700.67	108.96
14	714.50	3807.64	126.15	126.79	432.95	12.95	26.46	7.34	1025.00	44.79	5937.63	5.31	20.91	8.88	12.71	4917.65	55.89
15	94.42	3161.13	204.88	78.01	610.10	29.74	14.60	12.17	202.73	50.36	5237.21	8.11	19.87	19.81	37.31	3508.30	113.63
16	235.77	2851.59	204.36	83.08	453.13	21.75	20.45	11.32	453.92	29.06	4773.91	8.66	21.63	17.74	33.24	3486.12	142.35
17	294.38	1293.90	134.14	72.47	353.51	15.55	11.12	3.65	866.62	23.86	2237.40	5.62	12.56	15.25	9.45	1565.46	105.29
18	927.65	303.96	105.04	153.58	651.77	12.61	10.59	3.98	932.43	14.26	1933.83	4.22	8.20	7.90	3.92	1674.36	64.58
19	330.54	4974.19	78.03	75.60	586.83	12.00	17.78	4.38	625.61	18.33	5995.08	11.27	32.70	10.60	14.25	6484.72	100.35
20	309.26	3238.34	242.28	123.06	1483.21	20.55	30.60	12.80	872.32	22.54	6739.27	6.56	25.92	18.99	34.41	4516.64	150.94
21	226.44	1574.91	169.27	65.07	798.73	16.38	19.84	6.12	260.05	17.42	4023.91	9.28	15.49	15.35	27.24	2891.21	134.51
22	581.45	2063.99	234.87	123.60	1222.44	17.83	19.05	15.02	775.59	31.56	7178.41	11.86	18.12	10.81	14.49	2934.92	101.64
23	1051.87	494.26	106.77	153.60	527.18	11.16	5.90	2.72	1130.00	10.41	1702.76	2.54	7.52	7.40	6.02	1517.62	73.40

24	793.86	970.16	72.51	116.25	418.07	8.42	7.75	6.86	873.99	15.13	2548.16	3.78	8.94	5.49	5.20	1663.72	45.58
25	1271.00	2833.67	246.33	142.35	960.61	17.13	17.38	13.25	1376.00	22.17	6937.25	9.56	12.73	5.49	7.56	3575.06	67.86
26	1893.00	705.15	165.36	255.74	519.75	8.93	5.67	9.60	1440.00	5.73	2322.48	1.57	4.04	2.35	0.18	1476.43	23.60
27	1397.00	404.23	85.68	143.58	345.57	7.78	3.64	10.01	1340.00	4.51	1146.59	1.58	4.02	2.45	0.16	1278.75	20.72
28	428.19	1297.33	85.10	95.61	439.15	8.74	7.05	6.31	499.67	13.51	2397.37	2.54	6.25	2.38	0.95	1828.11	26.71
29	1119.11	2673.89	285.93	136.45	581.39	17.33	12.70	18.83	1295.00	39.17	3848.61	5.13	17.27	7.45	3.38	3774.15	76.39
30	1051.98	3577.00	318.55	143.94	763.59	11.09	22.98	16.03	1158.00	20.56	4427.41	6.26	17.58	6.20	3.62	5649.97	83.28
31	445.50	3709.87	107.17	80.02	415.49	14.35	16.96	8.06	648.92	29.07	6155.82	9.81	25.20	9.27	3.76	4120.33	88.67
32	185.57	2260.84	98.29	42.39	389.95	15.06	10.75	9.15	368.47	37.09	3607.29	5.97	22.92	10.87	8.33	2763.98	110.74
33	989.07	2792.42	240.51	209.57	1382.06	26.77	24.27	15.37	1079.00	47.74	6174.49	14.56	27.80	20.74	28.83	4820.36	177.71
34	1305.00	998.38	161.05	183.64	403.80	10.94	5.60	5.85	1301.00	13.27	3054.05	3.27	5.85	2.52	0.57	1373.11	39.49
35	1899.00	470.82	182.42	406.26	666.08	13.66	4.62	5.31	1451.00	18.22	1989.60	3.04	9.68	4.36	1.27	1932.74	58.57
36	1577.00	307.77	115.25	233.47	351.77	7.57	2.77	3.00	1325.00	5.54	891.15	1.02	3.96	2.20	0.17	1105.11	30.97
37	525.01	1235.97	69.15	90.18	246.45	9.20	6.06	3.62	664.91	14.49	2201.18	1.90	7.90	3.38	0.42	2079.46	62.70
38	1261.14	478.16	86.91	179.64	265.83	6.81	4.66	2.39	1143.00	4.54	1492.66	1.55	5.02	2.03	0.12	1276.96	39.31
39	892.94	509.89	111.05	139.90	379.88	7.47	3.71	2.99	1080.00	8.35	1553.70	3.32	5.59	2.43	0.11	1598.24	50.46
40	1096.03	1062.69	123.97	161.65	316.31	6.39	2.79	5.70	1138.00	7.30	2427.76	1.60	5.13	1.77	0.11	1792.33	32.15
41	1905.00	974.82	205.79	171.36	461.33	9.53	7.72	20.74	1489.00	14.05	1780.94	3.25	6.19	4.38	1.45	2100.47	31.76
42	1433.00	2180.92	280.99	170.33	394.90	19.71	12.49	17.23	1342.00	29.60	3842.24	5.20	12.14	4.74	1.73	2847.74	55.27
43	1990.00	4305.28	431.23	273.27	1525.84	22.17	36.49	92.54	1502.00	24.66	9615.01	9.61	18.12	6.61	4.64	6754.97	63.44
44	264.74	3301.91	155.17	70.03	653.11	22.33	13.88	13.12	433.38	56.45	5651.57	8.08	27.09	7.22	4.09	3641.28	84.40
45	1237.75	6037.72	407.87	153.07	1031.15	36.56	35.37	58.40	1331.00	37.51	6611.39	13.53	35.13	8.31	6.17	8030.47	109.67
46	1009.19	7003.88	359.54	111.77	1152.87	34.22	23.94	25.81	1240.00	49.56	14080.16	4.30	15.33	7.11	1.87	4415.37	70.69
47	2005.00	4525.91	449.33	285.50	1602.28	30.77	45.40	35.94	1322.00	31.31	12109.16	9.60	18.72	10.21	10.28	3950.30	80.12
48	434.76	5940.13	254.79	75.71	703.26	41.68	27.76	23.90	1075.00	40.42	10769.67	10.06	39.44	19.76	6.92	3620.61	201.67

49	1675.00	1156.53	147.65	312.95	431.13	9.60	7.99	9.35	1344.00	15.17	2605.18	3.03	12.45	7.00	4.64	2728.37	89.74
50	261.32	3493.28	144.10	128.62	714.95	16.78	11.43	7.84	634.17	33.48	5260.41	7.25	42.71	13.33	11.21	4210.22	150.91
51	1887.00	1341.05	192.26	348.97	719.64	11.87	10.62	15.19	1445.00	11.19	4251.45	2.44	7.94	3.44	1.50	2290.83	44.37
52	1623.00	1781.08	249.68	284.01	1168.60	14.83	17.43	21.57	1392.00	19.57	5437.42	6.28	15.16	6.41	4.14	3224.38	88.43
53	858.61	2053.19	164.21	129.93	630.18	17.76	11.41	4.46	1013.00	23.77	4526.00	3.17	18.53	7.81	4.38	2554.33	111.11
54	2305.00	377.98	275.12	650.01	647.50	9.21	9.56	4.34	1524.00	4.98	1819.49	2.99	8.62	3.46	2.52	2217.24	48.49
55	1625.00	739.82	159.25	256.47	415.50	11.75	6.18	4.72	1340.00	10.38	1694.86	1.72	7.21	3.35	2.14	1133.76	36.89
56	1980.00	744.09	228.55	344.18	845.87	14.35	8.46	13.58	1491.00	8.11	2586.91	4.18	11.96	4.01	2.99	2129.91	45.86
57	727.09	3088.07	140.83	115.41	527.62	11.37	8.85	6.33	947.00	14.39	5103.76	3.53	14.61	4.75	1.58	3633.63	54.05
58	1881.00	496.87	130.38	264.75	572.35	9.62	5.25	5.49	1355.00	4.43	2410.36	1.65	5.25	2.95	1.30	1405.77	30.21
59	1645.00	771.17	149.42	253.44	398.65	9.57	4.46	7.96	1349.00	7.25	2220.09	0.89	4.87	2.02	0.77	1292.40	17.06
60	1268.00	1042.43	132.92	165.27	522.09	7.49	5.14	3.32	1311.00	4.47	3222.57	1.87	5.38	1.63	0.30	1405.30	18.92
61	1144.16	6678.62	228.36	141.56	1433.82	24.49	18.66	32.89	1310.00	34.95	13331.79	12.25	33.60	12.63	19.75	6602.00	136.77
62	530.63	3493.82	126.27	99.37	744.81	16.92	12.20	9.15	857.05	16.70	5660.76	5.66	18.73	7.91	2.25	3034.93	83.13
63	1212.00	898.66	120.09	159.34	427.10	8.45	5.77	6.17	1145.00	6.06	2350.14	1.69	6.64	3.79	1.22	1485.05	37.98
64	1880.00	992.99	177.78	284.54	1322.45	14.27	9.93	17.99	1407.00	13.22	3925.51	4.78	9.62	4.16	0.87	2607.02	44.74
65	1879.00	491.44	147.27	252.72	351.32	8.20	6.83	7.07	1370.00	6.41	1629.45	2.22	5.51	3.65	1.56	1349.84	39.94
66	1885.00	1214.65	301.42	323.16	972.37	14.79	21.18	20.15	1388.00	13.69	3516.98	4.81	13.63	11.26	14.61	3632.86	109.85
67	1892.00	1706.86	181.99	398.99	871.36	14.59	25.52	23.69	1432.00	15.24	5007.70	3.01	10.04	5.38	7.86	3440.73	59.61
68	1634.00	2907.86	184.63	328.00	901.09	9.51	26.41	6.44	1330.00	12.05	5806.77	4.23	17.91	10.28	13.83	4944.90	105.80
69	1024.81	4183.98	166.00	187.36	989.55	17.49	31.97	20.38	1164.00	16.76	9837.44	5.35	12.64	7.69	9.36	3591.96	76.69
70	1314.00	1848.57	113.73	198.47	701.69	13.08	38.60	5.77	1167.00	10.75	4532.13	2.65	7.25	2.59	2.75	2503.78	41.94
71	400.96	5294.87	100.83	128.03	646.82	16.24	37.22	39.75	602.20	17.98	7819.82	7.88	15.58	7.16	8.96	5847.13	80.82
72	430.27	11924.26	186.71	121.61	791.89	24.66	57.84	61.01	974.85	47.50	19522.68	11.86	26.48	12.62	22.90	8220.55	77.39
73	383.93	3017.97	169.70	87.83	710.24	18.14	25.85	8.23	571.10	16.75	5497.81	7.48	20.00	16.35	13.10	3580.49	106.19

74	417.19	2125.93	96.74	80.85	665.38	17.49	16.84	4.88	322.42	26.66	4288.80	4.68	14.56	9.69	15.41	2542.76	79.65
75	447.93	586.25	100.27	90.88	537.97	13.31	10.79	4.82	228.14	22.84	2266.32	3.12	7.07	13.64	19.17	1217.08	85.29
76	654.99	792.08	102.69	119.51	455.01	12.74	13.45	1.19	365.35	24.84	2075.65	2.11	8.41	9.44	10.25	1527.65	62.20
77	376.93	694.19	231.96	61.83	608.22	29.01	14.81	5.04	197.36	28.83	1852.61	5.40	9.89	17.54	31.13	1289.00	92.55
78	154.25	1219.55	122.87	59.70	598.35	15.82	11.39	5.43	137.06	28.16	2672.54	3.19	10.57	13.99	17.77	1418.38	87.77
79	368.18	6700.49	107.88	76.69	472.75	14.38	45.91	6.22	550.32	19.14	13434.69	8.57	25.89	16.97	22.84	3578.03	99.51
80	200.68	1483.00	127.55	62.59	528.82	14.90	27.66	8.24	157.63	26.99	2199.37	7.34	15.07	21.85	23.77	2629.13	101.62
81	603.31	4284.86	200.20	113.54	573.48	20.70	237.97	6.20	489.29	30.08	7643.48	9.74	22.51	27.63	59.65	4187.61	135.90
82	193.62	12455.85	91.72	37.08	402.35	17.67	155.77	10.46	298.06	28.68	21188.22	13.31	64.10	32.72	43.66	5303.16	162.26
83	191.60	12156.99	103.23	64.20	547.06	26.78	107.30	13.48	205.53	41.97	19015.23	18.15	40.98	53.56	81.78	7214.39	245.07
84	352.02	2609.25	272.18	66.38	783.56	32.39	51.27	19.89	398.11	47.08	3405.00	19.55	32.22	94.24	79.55	4637.01	273.41
85	396.74	1595.71	210.99	88.50	784.03	20.13	76.28	11.29	381.38	18.24	2556.34	14.45	34.74	57.80	63.09	3296.60	222.43
86	378.99	2106.16	119.62	66.34	441.49	16.40	75.10	4.87	255.67	18.91	4706.69	6.28	17.74	8.87	7.06	1682.16	53.99
87	215.60	4088.35	140.78	63.14	550.22	18.00	61.41	9.08	114.76	34.97	6185.40	8.92	14.84	22.97	19.73	4247.68	99.45
88	486.77	1507.90	154.01	86.08	365.20	13.73	147.48	3.75	279.69	18.08	2297.17	4.86	8.53	12.88	10.41	2441.41	63.55
89	485.56	1405.11	179.35	125.27	739.26	37.99	118.19	12.48	94.00	79.44	2015.16	9.48	15.87	40.22	55.40	3033.84	150.71
90	385.14	2697.32	170.32	97.72	772.62	34.50	86.12	11.09	232.38	34.58	3602.96	15.47	23.16	49.97	57.41	3677.25	189.94
91	447.85	1217.04	204.69	112.85	656.68	30.65	94.63	7.50	93.09	69.86	2304.84	6.29	10.25	25.81	34.04	2284.43	126.01
92	265.69	628.62	146.96	83.02	709.46	35.49	40.54	10.60	54.90	65.08	634.38	3.76	15.99	35.75	60.72	1561.32	175.40
93	285.56	1181.35	183.87	95.93	1351.48	35.71	37.28	16.24	72.75	58.17	1043.94	14.82	22.62	91.67	107.67	3627.68	279.35
94	291.33	2468.41	183.28	125.88	1553.51	34.27	64.86	10.43	147.07	54.43	2959.88	16.24	31.28	83.40	104.34	5125.72	280.89

Tabela 5.7. Dobijeni statistički podaci za vodorastvorne supstance u atmosferskim aerosolima (ng/m^3) uzorkovani na periferiji Beograda

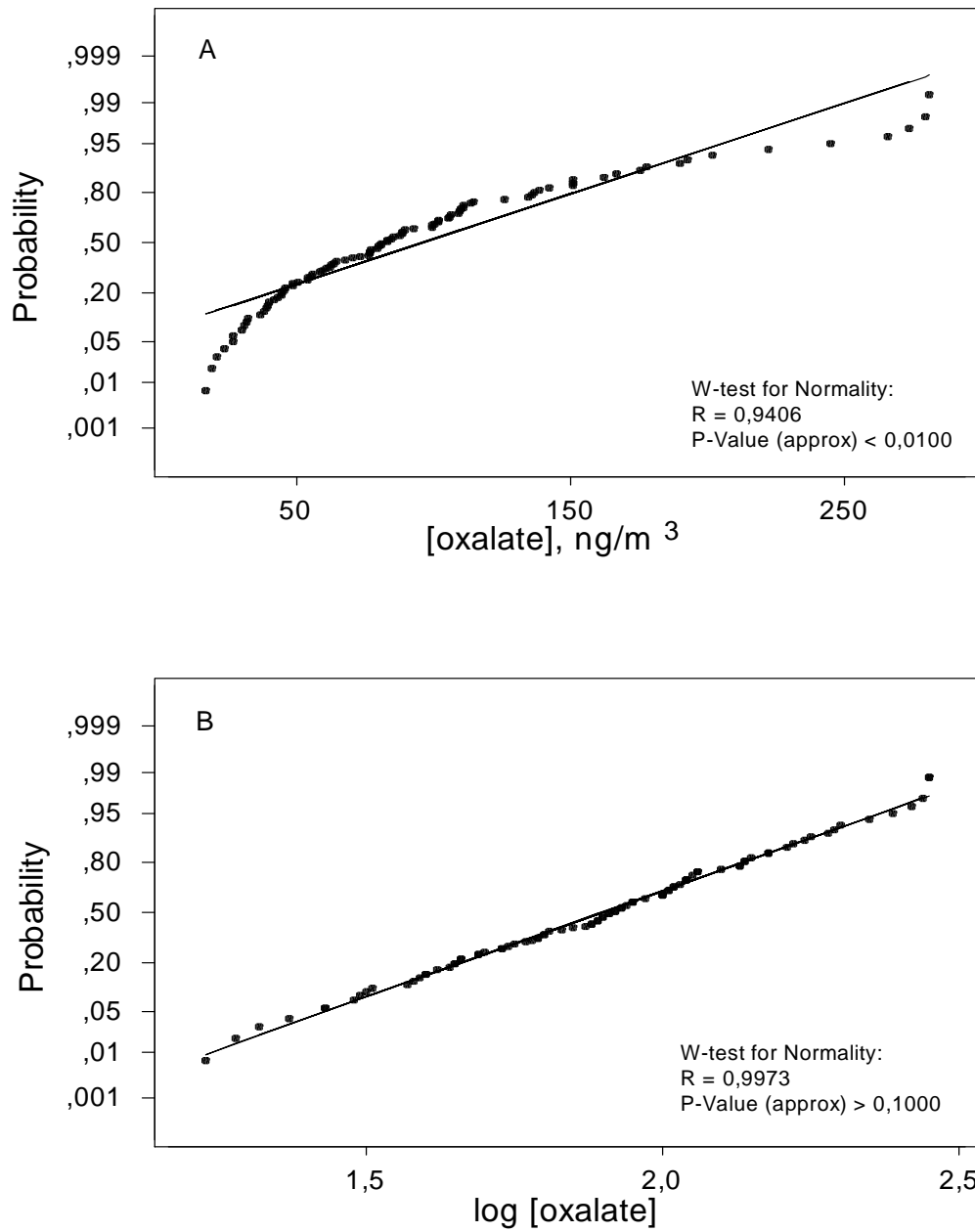
Varijable	Srednja vrednost	SD*	Min.**	Max.***
Sodium	861.6	609.2	94.42	2305
Ammonium	2851	2914	304.0	14886
Potassium	172.5	77.09	69.15	449.3
Magnesium	149.3	100.4	26.59	650.0
Calcium	664.7	320.4	228.8	1602
Formate	16.96	8.542	5.16	41.68
Methanesulfonate	30.46	36.46	2.77	238.0
Glyoxylate	12.34	13.20	1.19	92.54
Chloride	840.4	468.5	54.90	1524
Nitrite	24.87	15.92	4.43	79.44
Nitrate	5047	4186	634.4	21188
Glutarate	7.151	5.790	0.89	33.99
Succinate	18.04	14.62	3.96	86.70
Malate	15.83	18.99	1.63	94.24
Malonate	19.51	25.71	0.11	107.7
Sulphate	3445	2288	1105	15918
Oxalate	95.81	61.22	17.06	280.9

* - standardna devijacija, ** - minimalna vrednost, *** - maksimalna vrednost

Kao što se iz tabela 5.6 i 5.7 može videti, promenljive možemo podeliti u više grupa:

- glavni joni (nitrati, sulfati, amonijum, natrijum, hloridi i kalcijum)
- joni prisutni u tragovima (formati, glioksilati, metansulfonati, nitriti, glutarati, sukcinati, malati i malonate)
- joni sa srednje visokim koncentracijama (kalijum, magnezijum, oksalati).

Pošto većina tehnika multivarijantne analize koje će biti korićene zahteva da svi podaci treba da budu normalno distribuirani, pre početka statističke obrade, proverena je normalnost raspodele promenljivih. Za testiranje hipoteze normalne distribucije korišćen je Ryan-Joiner test¹⁵³ verovatnoće normalnosti raspodele da početni podaci variraju u odnosu na normalnu raspodelu u različitom stepenu. U svim statističkim testovima nivo značajnosti α je 0.05.



Slika 5.13. Verovatnoća normalna (A) and lognormalna (B) raspodele za distribuciju oksalata u uzorcima atmosferskih aerosola.

Kao što je na slici 5.13a prikazano za oksalate, tačke na grafiku ne daju pravu liniju, a odstupanja od linearnosti ukazuju da distribucija aktuelnih podataka odstupa od normalne raspodele. Suprotno tome,

logaritamska zavisnost (slika 5.13b) daje linearnu zavisnost na grafiku normalne raspodele sa R i p vrednostima oko 0,99 i 0,1. i ostale varijable imaju sličnu distribuciju. Za dalja statistička razmatranja uzete su log vrednosti.

Matrica podataka je dalje testirana na outlier-e primenom Rosner's testa¹⁵⁴. Kao outlier detektovan je uzorak br. 4 sa najvećom vrednošću sulfata od 15918 ng/m³. Ova vrednost je isključena iz dalje analize tako da je finalna eksplorativna multivarijaciona analiza urađena na 93 x 17 matrici podataka.

5.3.2. Analiza glavnih komponenti/faktorska analiza (PCA/FA)

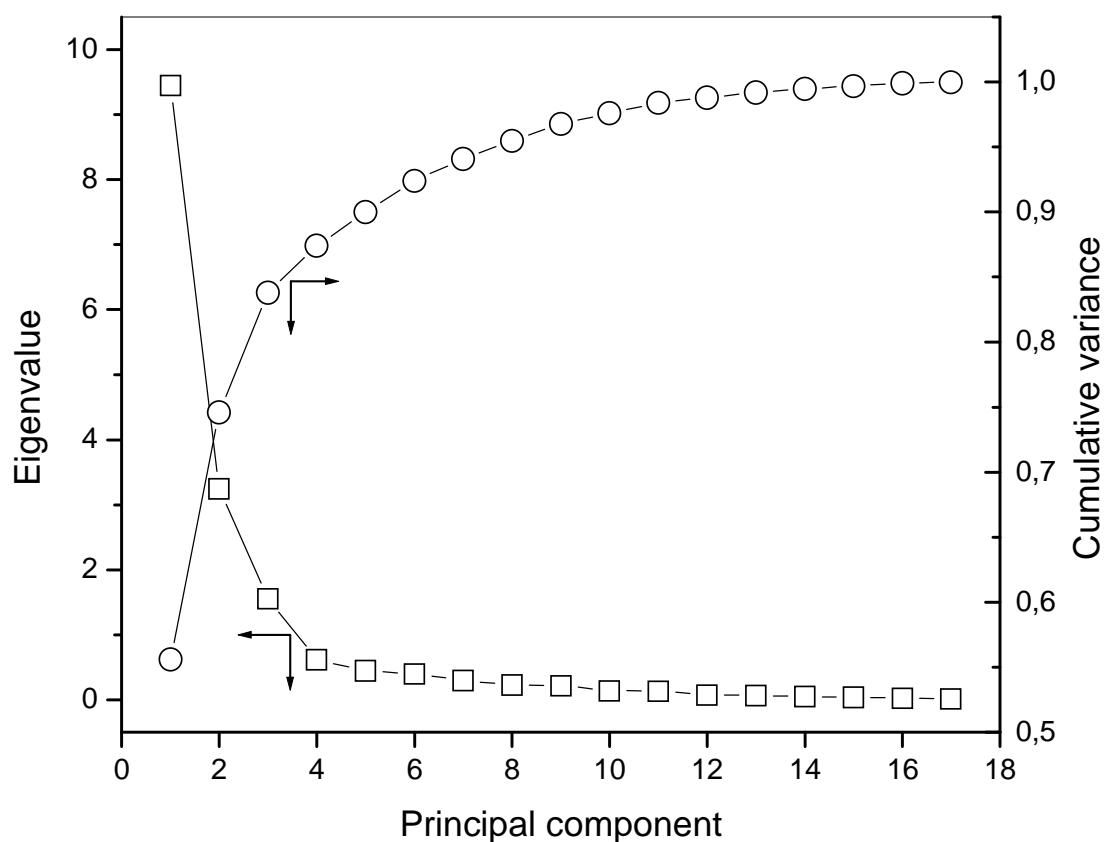
Matrica sa logaritmovanim podacima je analizirana metodom glavnih komponenta (PCA) da bi se utvrdili odnosi između elemenata. PCA je metoda za uklanjanje visoko inter-koreliranih priroda varijacija atmosferskih koncentracija. Primenom PCA, redukcija podataka je urađena transformacijom istih u ortogonalne komponente. One su linearna kombinacija originalnih promenljivih (varijabli). Dobijene su tri glavne komponente (PCs) koje čine 84% ukupne varijanse. Na slici 16 prikazana je svojstvena (*eigen*) vrednost i kumulativna varijansa kao funkcija broja PCs. Prema Kajzerovom kriterijumu¹⁵⁵ samo prva tri PCs su zadržana zato što su sledeće svojstvene vrednosti manje od jedan. Stoga, smanjena dimenzionalnost prostora deskriptora je tri.

Da bi se istakli odnosi između varijabli, set podataka izmerenih koncentracija je uključen u faktorsku analizu (FA). Ovaj metod je primenjen sa PCA ekstrakcijom korelacione matrice i varimax ortogonalnom rotacijom. FA metod nam daje tri značajna faktora (kao što je prikazano u tabeli 5.8): prvi (24,6 % varijanse) uključuje organske jone- oxalate, malonate, malate sa visokim opterećenjima i glutarate, sukcinat, metansulfonate, formate, nitrite i sulfate sa nižim opterećenjima. Svi organski joni osim sukcinata i glioksilata imaju veće opterećenje u ovom faktoru nego u drugom. Oksalati i malonate su markeri za emisiju saobraćaja^{146, 156,157}. Stoga, ovaj factor identifikuje izloženost emisiji motornih vozila.

Tabela 5.8. Varimax rotacija faktorskog opterećenja (boldirane su vrednosti >0.5)

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Sodium	-0.396	-0.183	0.853
Ammonium	0.225	0.909	-0.210
Potassium	0.140	0.146	0.288
Magnesium	-0.255	-0.217	0.871
Calcium	0.257	0.223	0.192
Formate	0.449	0.214	-0.234
Methanesulfonate	0.501	0.381	-0.199
Glyoxylate	0.092	0.431	0.138
Chloride	-0.453	0.195	0.687
Nitrite	0.493	0.323	-0.359
Nitrate	0.068	0.953	-0.029
Glutarate	0.585	0.491	-0.299

Succinate	0.596	0.650	-0.243
Malate	0.837	0.165	-0.396
Malonate	0.800	0.241	-0.302
Sulphate	0.396	0.791	-0.017
Oxalate	0.842	0.295	-0.295



Slika 5.14. Grafički prikazane svojstvene vektorske vrednosti (eigen) korelacione matrice

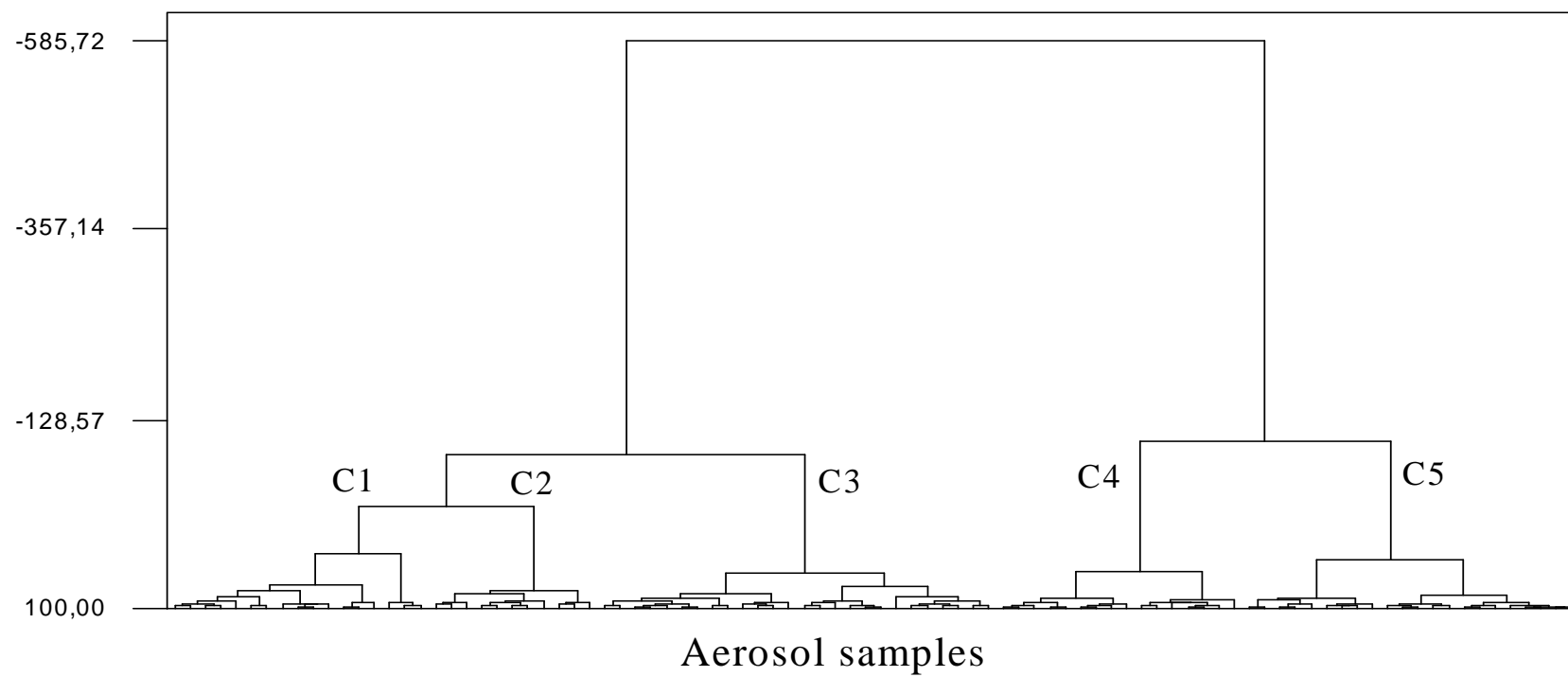
Mada, i drugi biogenic izvori takođe mogu da doprinesu stvaranju ove dve kiseline. Drugi factor koga čine amonijum, sulfati, nitrati i sukcinati iznosi 22,7 % ukupne varijanse. Asocijacija sulfata i nitrata ukazuje na antropogeno poreklo. Sagorevanje otpada na deponiji u blizini mesta uzorkovanja, može biti odgovorno za ovaj faktor. Treći factor, sa 16,8 % ukupne varijanse sastavljen je od magnezijuma, natrijuma, hlorida i sa nižim opterećenjem kalijuma. Ovaj profil jasno ukazuje da je njihova koncentracija posledica mineralne prašine iz prirodnih i antropogenih izvora. Osim za kalijum (čije je opterećenje 0,865) i kalcijum (čije je opterećenje 0,836) nije dobijena značajnija vrednost za opterećenje kod faktora 4 i 5, koji su odgovorni za 6,9 i 6,6 % ukupne varijanse. Relevantno je da neki joni kao što su metansulfonati, nitriti, glutarati, sulfati i sukcinati ukazuju da postoje više od jednog značajnog izvora emisije.

5.3.3. Analiza grupisanja (Klaster analiza)

Korišćena je hijerarhijska metoda grupisanja standardizovanih varijabli u klastere uz primenu *Ward* metode¹⁵⁸, i kvadrata euklidske razdaljine kao merilo bliskosti među uzorcima. Dobijen je dendrogram koji reprezentuje grupisanje analiziranih uzoraka u grupe tzv. Klastere. Dobijeni dendrogram predstavljen je na slici 5.15. Kao rezultat primene HCA, uzorci aerosola se mogu podeliti u dve glavne grupe. Dalje, svaka grupa se može podeliti na tri ili dve podgrupe. Postoje dakle pet klastera (C1, C2, C3, C4 i C5) čiji sastav zavisi od ulaznih varijabli. Klaster C1 se formira od uzoraka koje karakterišu visoke vrednosti za faktor emisije saobraćaja, dok druga grupa uzoraka (C2) ima visoke vrednosti u faktoru sagorevanja otpada.

Uzorci sa srednje niskim vrednostima oba faktora, emisije saobraćaja i sagorevanje otpada (C1 i C2) su grupisani u klaster C3. Ove tri grupe (C1, C2 i C3) formiraju jednu od dve glavne grupe gde se svi uzorci mogu podeliti. Četvrti klaster (C4) obuhvata uzorke sa najvišim nivoima varijabli (magnezijum, natrijum, hloridi) za faktor mineralne prašine, dok su srednje visoke vrednosti za prethodni faktor (C4) karakteristične za uzorke u C5.

Similarity



Slika 5.15. Dendrogram klusterske analize uzoraka aerosola

5.3.4. Linearna diskriminaciona analiza (LDA)/metoda najbližeg suseda (KNN)/nezavisno modelovanje slaganjem grupa (SIMCA)

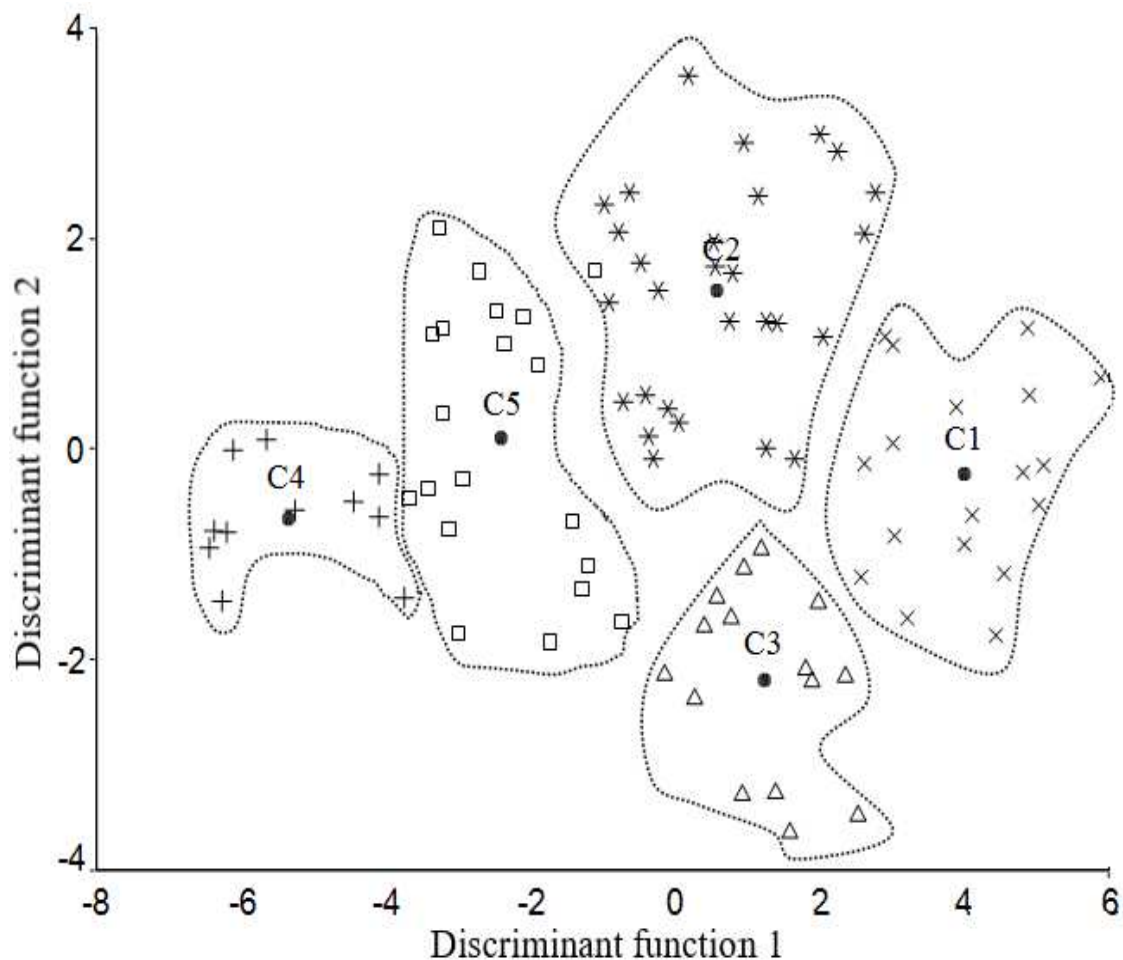
Da bi se ispitala mogućnost klasifikacije uzoraka aerosola u ovih pet grupa uključene su tri tehnike: linearna diskriminaciona analiza (LDA), metoda najbližeg suseda (KNN)¹⁵⁹ i nezavisno modelovanje slaganjem grupa (SIMCA)¹⁶⁰. Uzorci su klasifikovani korišćenjem svih varijabli. Devet varijabli sa prva tri najviša opterećenja u svakom faktoru u tabeli 5.8 su izabrani kao ključne karakteristike za klasifikaciju. U svim slučajevima korišćeni su „leave-one-out” i “cross”-validacija metode.

LDA daje uspešnost klasifikacije od 83,7 % za sve uzorke korišćenjem svih varijabli. Na slici 5.16 prikazano je razdvajanje uzoraka aerosol pomoću dve diskriminacione funkcije. Kada se primeni LDA sa redukovanim brojem varijabli, 87,0 % grupisanih uzoraka je ispravno klasifikovano. Kao i u slučaju LDA, KNN i SIMCA su izvođene korišćenjem svih i odabranih varijabli. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 5.9. Korišćenjem obe metode, sposobnost prepoznavanja pet klasa je zadovoljavajuća, sa dobijenim procentima klasifikacije od 93,5 do 100 %.

Drugi pristup koji može dati realniju stopu grešaka je da se podaci podele u dva dela, jedan deo da se stvori diskriminaciona funkcija ili model i drugi deo kao skup za testiranje. Nasumično razdvajanje od jednakog broja uzoraka (46 uzoraka) u ova dva seta, KNN daje dobru moć predviđanja (94,6 % i 92,4 %), dok LDA (52,8 % i 56,5 %) i SIMCA (78,3 % i 73,9 %) daju mnogo niži procenat ispravno klasifikovanih uzoraka nego prethodni za oba slučaja-sve varijable i devet varijabli.

Tabela 5.9. Sposobnost prepoznavanja i predviđanja metoda LDA, KNN i SIMCA u klasifikaciji uzoraka aerosola. (A) –sve varijable, (B) – devet selektovanih varijabli.

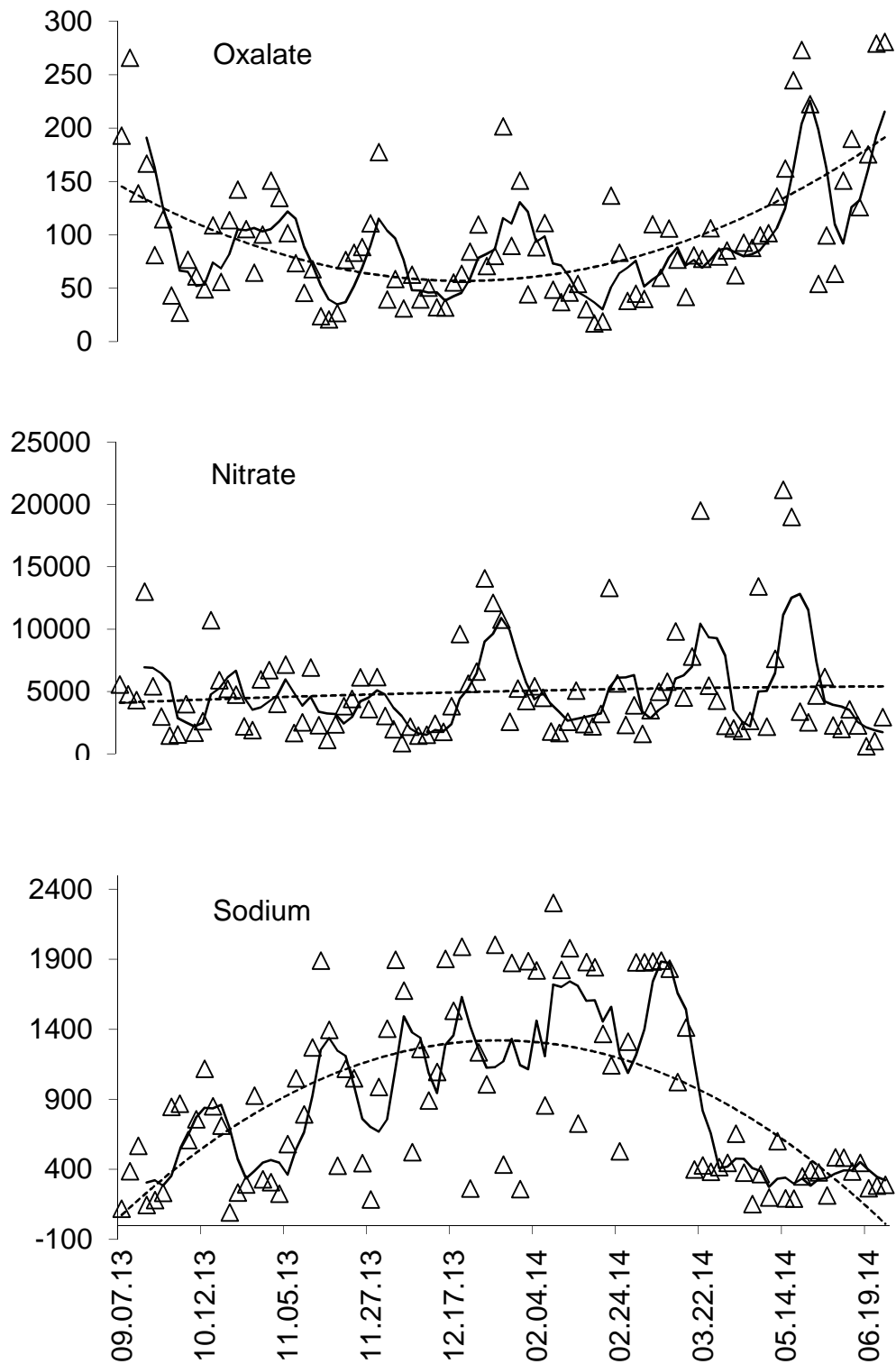
		LDA	KNN	SIMCA
		%	%	%
Prepoznavanje	(A)	83.7	93.5	100
	(B)	87.0	94.6	97.8
Predviđanje	(A)	52.8	94.6	78.3
	(B)	56.5	92.4	73.9



Slika 5.16. Diskriminaciona analiza uzoraka aerosola

5.3.5. Vremenski trend promene koncentracije

Da bi se ispitao trend promena koncentracija iz svakog emisionog izvora, za period od 10 meseci (jesen do leta), koncentracije jona indikatora (sa najvećim opterećenjem) za različite izvore emisije predstavljene su grafički na slici 5.17. Urađeno je i kvadratno fitovanje vremenskog trenda ovih promenljivih. Varijable u faktoru 1 pokazuju afinitet ka promeni sa vremenom, smanjenje sa visokih vrednosti u jesen do minimalnih vrednosti u zimu, a nakon toga blagi porast u proleće 2014. Ovaj trend se poklapa sa trendovima iz literature^{161,151}. Varijable u faktoru 3 pokazuju suprotni trend za isti vremenski period, dok one u faktoru 2 nemaju trend. Slično sezonsko ponašanje jona koji obuhvataju poslednja dva faktora dobijeno je u referenci 142. Značajnije fluktuacije su prisutne sa svim analiziranim varijablama. Nije dobijena mesečna periodičnost. Ovi rezultati mogu se objasniti pojavom atmosferskog transporta na lokalnom nivou.



Slika 5.17. Varijacije koncentracija (ng/m^3) atmosferskih aerosola za oksalate, nitrate i natrijum.

V ZAKLJUČAK

Multivarijantna analiza je korišćena u jonsko-hromatografskom razdvajanju kako neorganskih katjona tako i smeše neorganskih anjona i organskih kiselina male molekulske mase. Primenjeni su različiti optimizacioni modeli u optimizaciji razdvajanja ovih jona.

Najpre je uradjena optimizacija razdvajanja smeše devet anjona (mravlje kiseline, fluorida, hloriga, nitrita, bromida, nitrata, fosfata, sulfata i oksalata) i to primenom interpretativnog optimizacionog modela. Primenjena je izokratska jonska hromatografija kao tehnika izbora kao jednostavnija i brža metoda u odnosu na gradijentnu i ovim postupkom razdvojeni su neorganski anjoni od jona organskih kiselina male molekulske mase. Na Dionex AS14 koloni praćeno je razdvajanje smeše ovih jona a smeša karbonat/bikarbonat korišćena je kao mobilna faza. Uz kombinovanu promenu ukupne koncentracije mobilne faze od 2, 4, i 6 mM i koncentracije karbonata od 10, 50 i 90% praćeno je retenciono ponašanje analiziranih anjona. Primenjen je model multikompeticijskog eluensa koji je dao linearnu zavisnost između izračunatih i izmerenih retencionih koeficijenata.

Za najoptimalniji sastav mobilne faze utvrđena je koncentracija karbonat/bikarbonat od 1,5 mM i 70% karbonata primenom normalizovanog rezolucionog produkta. Dobijeno je odlično slaganje između eksperimentalnog i teorijskog hromatograma.

Interpretativni optimizacioni modeli, model linearne jaćine rastvaraća sa kvadratnim modelom su korišćeni u optimizaciji razdvajanja šest najćešćih katjona (Li, Na, NH₄, K, Mg i Ca). Razdvajanje je raćeno na Dionex CS12 koloni pri izokratskom režimu jonske hromatografije. Kao mobilna faza korišćena je metilsulfonska kiselina (MSA). Optimizacija razdvajanja ove smeše katjona uraćena je varijacijom koncentracije MSA od 5,0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 i 45 mM. Dobijeni su odlični rezultati primenom kvadratnog modela što potvrćuje i odlično slaganje između teorijskih i eksperimentalnih retencionih koeficijenata. Dobijena je njihova linearna zavisnost sa $r=0,9999$ i nagibom 1,00.

Prmenom normalizovanog rezolucionog produkta ustanovljena je najoptimalnija koncentracija MSA od 18 mM. Pri ovoj koncentraciji MSA, dobijeni su maksimalna rezolucija i dobra retencionna vremena, a vreme analize iznosilo je manje od deset minuta. Korišćenjem ovih uslova dobijen je teorijski hromatogram koji je imao odlično slaganje sa eksperimentalnim: ista retencionna vremena, dobra rezolucija i oblik pikova.

Pri koncentraciji MSA od 18 mM proućavano je razdvajanje smeše katjona (Li, Na, NH₄, K, Mg i Ca) primenom veštaćkih neuronskih mreža (ANN). Komparacijom ova dva primenjena modela na analiziranu smešu katjona interpretativni model daje odlične rezultate za sve analizirane jone sa procentnom razlikom između eksperimentalno dobijenih i predvićdenih retencija ispod 2%, dok je ANN model lošiji za kasnije eluirane katjone sa procentnom razlikom između eksperimentalno dobijenih i predvićdenih retencija oko 7%.

Multivarijantna analiza primenjena je u obradi rezultata analize uzoraka ambijentalnog vazduha u cilju identifikacije izvora zagaćdenja. U 94 uzorka ambijentalnog vazduha odrećden je sadržaj 17 vodorastvornih supstanci (natrijum, amonijum, kalijum, magnezijum, kalcijum, format, metansulfonat, glioksilat, hlorigid, nitrit, nitrat, glutarat, sukcinat, malat, malonat, sulfat i oksalat) metodom jonske hromatografije. Dobijene rezultate možemo podeliti u tri grupe: joni prisutni u veoma visokim koncentracijama kao što su nitrati, sulfati, amonijum, natrijum, kalcijum, hlorigidi; joni prisutni sa srednjim do visokim koncentracijama kao što su kalijum, magnezijum, oksalati; joni prisutni u tragovima kao što su format, glioksilat, metansulfonat, nitrit, glutarat, sukcinat, malat, malonat.

Primenom analize glavnih komponenti identifikovane su tri glavne komponente koje čine 84% varijanse podataka. Da bi se istakli odnosi između promjenljivih, skup podataka merenja koncentracije je podvrgnut faktorskoj analizi koja je dala tri značajna faktora. Identifikovani su joni sa najvećim opterećenjem u ovim faktorima i na osnovu njih identifikovana tri glavna izvora zagađenja vazduha.

Prvi faktor identifikuje izloženost emisijama od sagorevanja goriva. Drugi faktor ukazuje na antropogeno poreklo zagađenja za šta može biti uzrok emisija sa deponije u blizini mesta uzorkovanja. Treći faktor ukazuje na mineralnu prašinu iz kako prirodnih tako i antropogenih izvora.

Hijerarhijska klaster analiza identifikovala je pet grupa kao izvori zagađenja atmosferskog vazduha. Metoda linearne diskriminantne analize, metoda k-najbližih suseda i metoda mekog nezavisnog modelovanja analogne klase su takođe primenjene u klasifikaciji analiziranih uzoraka ambijentalnog vazduha i to korišćenjem devet odabranih jona. Sposobnost prepoznavanja iznosili su 87,0%, 94,6%, i 97,8%.

Analiza vremenskog trenda dobijenih koncentracija za analizirani desetomesečni period ukazuje na najveće opterećenje u zimskom periodu iz emisije iz saobraćaja suprotno od mineralne prašine, dok stacionarno sagorevanje ne daje jasan vremenski trend.

VI LITERATURA

- [1] V. Jovanović, M. Kopečni, S. Milonjić, A. Ruvarac, A. Spirić, V. Višacki, Hromatografija, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Centar za permanentno obrazovanje, Beograd, 1988
- [2] G.D. Christian, Analytical chemistry, sixth edition, University of Washington, John Wiley and Sons Inc., 2004
- [3] P.R. Haddad, P.N. Nesterenko, W. Buchberger, J. Chromatogr. A 1184 (2008) 456-473
- [4] G.M. Schwab, K. Jockers, Naturwissenschaften 25 (1937) 44
- [5] H. Small, T.S. Stevens, W.C. Bauman, Anal. Chem. 47 (1975) 1801-1809
- [6] C.A. Lucy, J. Chromatogr. A 739 (1996) 3-13
- [7] B. Paull, P.N. Nesterenko, Ion chromatography, Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation, Elsevier, S. Fanali, P.R. Haddad, C.F. Poole, P. Schoenmakers, D. Lloyd (ed), Massachusetts, USA, pp. 157-191. ISBN 978-0-12-415807-8 (2013)
- [8] J.S. Fritz, J. Chromatogr. A 1085 (2005) 8-17
- [9] N.A. Penner, P.N. Nesterenko, J. Chromatogr. A 884 (2000) 41-51
- [10] P.N. Nesterenko, P.A. Kebets, K.O. Sochilina, J. Anal. Chem. 58 (2003) 467-472
- [11] P.N. Nesterenko, O.N. Fedyanina, Y.V. Volgin, P. Jones, J. Chromatogr. A 1155 (2007) 2-7
- [12] E. Kaiser, J.S. Rohrer, K. Watanabe, J. Chromatogr. A 850 (1999) 167-176
- [13] F.S. Stover, J. Chromatogr. A 956 (2002) 121-128
- [14] L. Terborg, S. Nowak, S. Passerini, M. Winter, U. Karst, P.R. Haddad, P.N. Nesterenko, Anal. Chim. Acta 714 (2012) 121-126
- [15] T.T. Christison, J.S. Rohrer, J. Chromatogr. A 1155 (2007) 31-39
- [16] L. Barron, P.N. Nesterenko, B. Paull, J. Chromatogr. A 1072 (2005) 207-215
- [17] L. Barron, P.N. Nesterenko, B. Paull, Anal. Chim. Acta 567 (2006) 127-134
- [18] K. Dash, S. Thangavel, S.V. Rao, K. Chandrasekaran, S.C. Chaurasia, J. Arunachalam, J. Chromatogr. A 1036 (2004) 223-227
- [19] B.M. DeBorba, J.S. Rohrer, C.A. Pohl, C. Saini, J. Chromatogr. A 1085 (2005) 23-32
- [20] N. Miekeley, R.C. Pereira, E.A. Casartelli, A.C. Almeida, M.D. Carvalho, Spectrochim. Acta 60 (2005) 633-641
- [21] J. Qu, G. Zhou, J. Environ. Health 27 (2010) 520-521
- [22] S.K. Cox, A.M. Whiton, H.L. Bowman, J. Chromatogr. B 870 (2008) 255-258
- [23] G. Dugo, T.M. Pellicano, L. La Pera, V. Lo Turco, A. Tamborrino, M.L. Clodoveo, Food Chem. 102 (2007) 599-605
- [24] S.D. Kumar, V.S. Tripathi, N. Shenoy, B. Maiti, J. Chromatogr. A 1046 (2004) 155-158
- [25] A. Woodruff, C.A. Pohl, A. Bordunov, N. Avdalović, J. Chromatogr. A 956 (2002) 35-41
- [26] A. Woodruff, C.A. Pohl, A. Bordunov, N. Avdalović, J. Chromatogr. A 997 (2003) 33-39
- [27] Y.X. Chen, M.L. Ye, H.R. Cui, F.Y. Wu, Y. Zhu, J.S. Fritz, J. Chromatogr. A 1118 (2006) 155-159

-
- [28] R. Lin, B. De Borba, K. Srinivasan, A. Woodruff, C. Pohl, *Anal. Chim. Acta* 567 (2006) 135-142
- [29] M. Frankowski, A. Ziola-Frankowska, *Talanta* 82 (2010) 1763-1769
- [30] M. Laikhtman, J. Riviello, J.S. Rohrer, *J. Chromatogr. A* 816 (1998) 282-285
- [31] M.A. Rey, C.A. Pohl, J. Jagodzinski, E.Q. Kaiser, J.M. Riviello, *J. Chromatogr. A* 804 (1998) 201-209
- [32] M.A. Rey, *J. Chromatogr. A* 920 (2001) 61-68
- [33] M.A. Rey, C. Pohl, *J. Chromatogr. A* 997 (2003) 199-206
- [34] B.M. De Borba, J.S. Rohrer, *J. Chromatogr. A* 1155 (2007) 22-30
- [35] D.Z. Živojinović, Lj.V. Rajaković, *Desalination* 275 (2011) 17-25
- [36] P. Pohl, B. Prusisz, *Talanta* 69 (2006) 1227-1233
- [37] A. Trifiro, G. Saccani, A. Zanotti, S. Gherardi, S. Cavalli, C. Reschiotto, *J. Chromatogr. A* 739 (1996) 175-181
- [38] P. R. Haddad, P. E. Jackson, *Ion chromatography - principles and applications*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990, str. 652
- [39] B.K. Ng, T.T.Y. Tan, R.A. Shellie, G.W. Dicoski, P. R. Haddad, *Trac-Trend. Anal. Chem.* 80 (2016) 625-635
- [40] V. Drgan, D. Kotnik, M. Novič, *Anal. Chim. Acta.* 705 (2011) 315-321
- [41] E. Tyteca, S.H. Park, R.A. Shellie, P.R. Haddad, G. Desmet, *J. Chromatogr. A* 1381 (2015) 101-109
- [42] P. Zakaria, G.W. Dicoski, B.K. Ng, R.A. Shellie, M. Hanna-Brown, P.R. Haddad, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 6600-6610
- [43] A.P. Schellinger, P.W. Carr, *J. Chromatogr. A* 1109 (2006) 253-266
- [44] M. Novič, Y. Liu, N. Avdalovic, B. Pihlar, *J. Chromatogr. A* 957 (2002) 165-172
- [45] A. Onjia, T. Vasiljević, Dj. Čokeša, M. Laušević, *J. Serb. Chem. Soc.* 67 (11) (2002) 745-751
- [46] M. Achilli, L. Romele, *J. Chromatogr. A* 770 (1997) 29-37
- [47] Š. Ukič, T. Bolanča, M. Rogošić, *J. Sep. Sci.* 34 (2011) 780-788
- [48] J. Zirojevic, Z. Jovic, A. Djurdjevic, A. Ciric, P. Djurdjevic, *Acta Chromatogr.* 27 (2015) 215-237
- [49] J.E. Madden, N. Avdalović, P.R. Haddad, J. Havel, *J. Chromatogr. A* 910 (2001) 173-179
- [50] P.E. Morgan, D.J. Barlow, M. Hanna-Brown, R.J. Flanagan, *Chromatographia* 75 (2012) 693-700
- [51] J.R. Torres-Lapasio, M. Roses, E. Bosch, M.C. Garcia-Alvarez-Coque, *J. Chromatogr. A* 886 (2000) 31-46
- [52] M.C. Garcia-Alvarez-Coque, J.R. Torres-Lapasio, J.J. Baeza-Baeza, *Anal. Chim. Acta* 579 (2006) 125-145
- [53] S. Pous-Torres, J.R. Torres-Lapasio, M.J. Ruiz-Angel, M.C. Garcia-Alvarez-Coque, *J. Sep. Sci.* 32 (2009) 2793-2803
- [54] S. Sremac, A. Popović, Ž. Todorović, Dj. Čokeša, A. Onjia, *Talanta* 76 (2008) 66-71
- [55] V. Drgan, M. Novič, M. Novič, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 6502-6510
- [56] K. Horvath, M. Olajos, A. Felinger, P. Hajos, *J. Chromatogr. A* 1189 (2008) 42-51
- [57] V. Drgan, M. Novič, B. Pihlar, M. Novič, *J. Chromatogr. A* 1185 (2008) 109-116

-
- [58] J.E. Madden, P.R. Haddad, *J. Chromatogr. A* 829 (1998) 65-80
- [59] D.T. Gjerde, G. Schmuckler, J.S. Fritz, *J. Chromatogr.* 12 (1980) 35-46
- [60] P.R. Hadda, C.E. Cowie, *J. Chromatogr.* 303 (1984) 321-330
- [61] P. Hajos, O. Horvath, V. Denke, *Anal. Chem.* 67 (1995) 434-441
- [62] P.J. Schoenmakers, H.A.H. Billiet, L. De Galan, *J. Chromatogr.* 218 (1981) 261-284
- [63] P.J. Schoenmakers, H.A.H. Billiet, L. De Galan, *J. Chromatogr.* 282 (1983) 107-121
- [64] J. Ko, J. C. Ford, *J. Chromatogr. A* 913 (2001) 3-13
- [65] D.F. Morrison, *Multivariate statistical methods*, McGraw-Hill, New York, 1976
- [66] J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 5th ed., Pearson Education Limited, England, 2005
- [67] Z.J. Kovačić, *Multivarijaciona analiza*, Univerzitet u Beogradu, Ekonomski Fakultet, Beograd, 1994
- [68] C. Spearman, *General Intelligence, Objectively Determined and Measured*, *The American Journal of Psychology* 15 (1904) 201-292
- [69] B.F.J. Manly, *Multivariate Statistical Methods-A Primer*, Chapman and Hall Ltd. London, New York, 1986
- [70] J.C.M. Garnett, *General ability, cleverness and purpose*, *British Journal of Psychology* 9, (1919) 345-366
- [71] M. Pecina, *Metode multivarijantne analize*, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski Fakultet, Zagreb, 2006
- [72] D. Livingstone, *A Practical Guide to Scientific Data Analysis*, Wiley, UK (2009)
- [73] M.S. Bartlett, *A note on the multiplying factor for various chi square approximations*, *Journal of the Royal Statistical Society* 16 (Series B) (1954) 296-298
- [74] G.J. Kootstra, *Exploratory Factor Analysis, Theory and Application*, www.let.rug.nl (2004)
- [75] S. Sharma, *Applied Multivariate Techniques*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996
- [76] M.J. Adams, *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, 2nd Edition, RSC, UK, 2004
- [77] S. Wold, *Chem. Int. Lab. Systems* 2 (1987) 37-52
- [78] V. Simeonov, M. Kalina, S. Tsakovski, H. Puxbaum, *Talanta* 61 (2003) 519-528
- [79] B. Matijević, Đ. Vaštag, M. Bečelić-Tomin, S. Apostolov, B. Dalmacija, *Zaštita materijala* 55 (2014) 155-162
- [80] K. Pearson, *On lines and planes of closest fit to system of points in space*, *Phylosophy Magazine* (2th edn) 2 (1901) 559-572
- [81] H. Hotelling, *Analysis of a complex of statistical variables into principal components*, *Journal of Educational Psychology* 24 (1933) 417-441
- [82] J.E. Jr. McKenna, *Environ Model and Softw* 18 (2003) 205-220
- [83] A.R. Johnson, D.W. Wichern, *Applied Multivariate statistical analysis*, Prentice-Hall, London (2002)
- [84] J.F.JR. Hair, R.E. Anderson, R.L. Tatham, W.C. Black, *Multivariate Data Analysis (with Readings)*, Fourth Ed., Prentice-Hall International, Inc., USA, 1995
- [85] W.W. Cooley, P.R. Lohnes, *Multivariate Data Analysis*, Wiley, New York (1971)

-
- [86] J.C. Bezdek, S.K. Chuan, *Fuzzy Set. Syst.* 18 (1986) 237-256
- [87] S. Agatonović-Kuštrin, M. Zečević, Lj. Živanović, I. Tucker, *Anal. Chim. Acta* 364 (1998) 265-273
- [88] J. Gasteiger, J. Zupan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 503-527
- [89] L. Zheng, C. Zhaonian, X. Li, L. Tonghua, *Anal Chem.* 65 (1993) 393-396
- [90] J. Zupan, *Acta Chim. Slov.* 41 (1994) 327-352
- [91] R. H. Zhao, B. F. Yue, J. Y. Ni, H. F. Zhou, Y. K. Zhang, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 45 (1999) 163-170
- [92] A. Yan, G. Jiao, Z. Hu, B.T. Fan, *Comput. Chem.* 24 (2000) 171-179
- [93] M. Jalali-Heravi, F. Parastar, *J. Chromatogr. A* 903 (2000) 145-154
- [94] M. Jalali-Heravi, M.H. Fatemi, *Anal. Chim. Acta* 415 (2000) 95-103
- [95] S.L. Anker, P.C. Jurs, *Anal. Chem.* 64 (1992) 1157-1164
- [96] J.E. Madden, N. Avdalović, P.R. Haddad, J. Havel, *J. Chromatogr. A* 910 (2001) 173-179
- [97] E. Marengo, M.C. Gennaro, S. Angelino, *J. Chromatogr. A* 799 (1998) 47-55
- [98] R. Zhang, A. Yan, M. Liu, H. Liu, Z. Hu, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 45 (1999) 113-120
- [99] S. Agatonović-Kuštrin, M. Zečević, Lj. Živanović, I.G. Tucker, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 17 (1998) 69-76
- [100] J. Seinfeld, S.N. Pandis, *From Air Pollution to Climate Change. Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley, New York, 1998
- [101] Kumar, A., Mishra, M.K., Divkar, J.K., Rout, S., Narayanan, U., Hegde, A.G. *Atmos. Res.* 98 (2010) 406-415
- [102] Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Jr., *Science* 276(5315) (1997) 1045-1052
- [103] U. Poschl, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7520-7540
- [104] F. Raes, R. Van Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J.P. Putaud, J.H. Seinfeld, P. Adams, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 4215
- [105] J. Williams, M. De Reus, R. Krejci, H. Fisher, J. Strom, *Atmos. Chem. Phys.* 2 (2002) 133-145
- [106] R. Krejci, J. Strom, M. De Reus, J. Williams, H. Fischer, M.O. Andreae, H.C. Hansson, *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005) 1527-1543
- [107] J.P. Putaud, F. Raes, R. Van Dingenen, E. Brüggemann, M.C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. Ten Brink, K. Tørseth, A. Wiedensohler, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 2579-2595
- [108] J.S. Reid, R. Koppmann, T.F. Eck, D.P. Eleuterio, *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005) 827-849
- [109] T.C. Bond, D.G. Streets, K.F. Yarber, S.M. Nelson, J.H. Woo, Z. Klimont, *J. Geophys. Res.* 109 (2004) 2247
- [110] F. Cousin, C. Liousse, H. Cachier, B. Bessagnet, B. Guillaume, R. Rosset, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 1539-1550
- [111] J. Samet, R. Wassel, K.J. Holmes, E. Abt, K. Bakshi, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 209A-304A
- [112] A. Nemmar, P.H.M. Hoet, B. Vanquickenborne, D. Dinsdale, M. Thomeer, M.F. Hoylaerts, H. Vanbilloen, L. Mortelmans, B. Nemery, *Circulation* 105 (2002) 411-414

-
- [113] W.C. Hinds, *Aerosol Technology, Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*, Wiley, New York, 1999
- [114] Zhang, T., Cao, J.J., Tie, X.X., Shen, Z.X., Liu, S.X., Ding, H., Han, Y.M., Wang, G.H., Ho, K.F., Qiang, J., Li, W.T., *Atmos. Res.* 102 (2011) 110-119
- [115] H. Wang, B. Zhu, L. Shen, H. Xu, J. An, G. Xue, J. Cao, *Atmos. Environ.* 123 (2015) 370-379
- [116] J. Zhao, F. Zhang, Y. Xu, J. Chen, *Atmos. Res.* 99 (2011) 546-562
- [117] W. Press, W. Flannery, S. Teukolsky, B. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, Cambridge Univ. Press, New York, 1992, p. 683
- [118] J. More, B. Garbow, K. Hillstrom, *User's Guide to Minpack I*, Argonne National Lab. publ. ANL-1980, p. 80
- [119] J.R. Tores-Lapasió, J.J. Baeza-Baeza, M.C. Garcia-Alvarez-Coque, *Anal. Chem.* 69 (1997) 3822-3831
- [120] F. Houtun, L. Yaoping, X. Minjie, *J. Chromatogr. A* 945 (2002) 97-102
- [121] B.A. Bidlingmeyer, S.N. Deming, W.P. Price, B. Sachok, M. Petrussek, *J. Chromatogr. A* 186 (1979) 419-434
- [122] E. Klein, S. Rivera, *J. Liq. Chromatogr. Rel. Tech.* 23 (2000) 2097-2121
- [123] P. Haddad, A. Drouen, H. Billiet, L. De Galan, *J. Chromatogr.* 282 (1983) 71-81
- [124] M. Zečević, Lj. Živanović, D. Minić, S. Agatonović-Kuštrin, *Arh. farm.* 1 (1999) 17-22
- [125] V.B. Di Marco, G.G. Bombi, *J. Chromatogr. A* 931 (2001) 1-30
- [126] T. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, M. Luša, H. Regelja, S. Lončarić, *Chemometr. Intell. Lab.* 86 (2007) 95-101
- [127] J.E. Madden, M.J. Shaw, G.W. Dicoski, N. Avdalovic, P.R. Haddad, *Anal. Chem.* 74 (2002) 6023-6030
- [128] P.F. Vanbel, B.L. Tilquin, P.J. Schoenmakers, *Chemometr. Intell. Lab.* 35 (1996) 67-86
- [129] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, *Talanta* 76 (2008) 965-977
- [130] P.F. Vanbel, P.J. Schoenmakers, *Anal. Bioanal. Chem.* 394 (2009) 1283-1289.
- [131] W. Maenhaut, N. Raes, W. Wang, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 269 (2011) 2693-2698
- [132] K. Saitoh, K. Sera, T. Shirai, *Atmos. Res.* 89 (2008) 324-329
- [133] R. Miranda, E. Tomaz, *Atmos. Res.* 87 (2008) 147-157
- [134] EPA Method IO-3.2/3/4/5, *Determination of metals in ambient particulate matter using AAS/XRF/ICP-OES/ICP-MS*, 1999
- [135] T. Szigeti, V.G. Mihucz, M. Ovari, A. Baysal, S. Atilgan, S. Akman, G. Zaray, *Microchem. J.* 107 (2013) 86-94
- [136] V.L. Mateus, I.L.G. Monteiro, R.C.C. Rocha, T.D. Saint'Pierre, 'A. Gioda, *Spectrochim. Acta B* 86 (2013) 131-136
- [137] E. Dabek-Zlotorzynska, M. McGrath, *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 507-518
- [138] E. Dabek-Zlotorzynska, M. Piechowski, M. McGrath, E.P.C. Lai, *J. Chromatogr.* 910 (2001) 331-345
- [139] D.T. Suess, K.A. Prather, *Chem. Rev.* 99 (10) (1999) 3007-3035
- [140] P. Prendes, J.M. Andrade, P. López-Mahía, B. Prada, *Talanta* 49 (1999) 165-178

-
- [141] H. Wang, D. Shooter, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 6031-6040
- [142] B. Tuncer, B. Bayar, C. Yesilyurt, G. Tuncel, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 5989-6002
- [143] A. Arias, R.J.N. Bettencourt da Silva, M.F.G.F.C. Camoes, C.M.R.R. Oliveira, *Talanta* 104 (2013) 10-16
- [144] T. Zhang, J.J. Cao, X.X. Tie, Z.X. Shen, S.X. Liu, H. Ding, Y.M. Han, G.H. Wang, K.F. Ho, J. Qiang, W.T. Li, *Atmos. Res.* 102 (2011) 110-119
- [145] T. Fosco, M. Schmeling, *Environ. Monit. Assess.* 130 (2007) 187-199
- [146] A. Chebbi, P. Carlier, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 4233-4249
- [147] K. Kawamura, *Anal. Chem.* 65 (1993) 3505-3511
- [148] Z. Zdrahal, R. Vermeylen, M. Claeys, W. Maenhaut, P. Guyon, P. Artaxo, *J. Mass Spectrom.* 36(4) (2001) 403-416
- [149] K. Kawamura, L.A. Barrie, D. Toom-Saunty, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 5316-5319
- [150] S. Karthikeyan, R. Balasubramanian, *Microchem. J.* 82 (2006) 49-55
- [151] V.M. Kerminen, C. Ojanen, T. Pakkanen, R. Hillamo, M. Aurela, J. Merilainen, *J. Aerosol Sci.* 31(3) (2000) 349-362
- [152] A. Röhrl, G. Lammel, *Chemosphere* 46 (2002) 1195-1199
- [153] J.J. Filliben, *Technometrics* 17 (1975) 111-117
- [154] B. Rosner, *Technometrics* 17 (1975) 221-227
- [155] H. F. Kaiser, *Educ. Psychol. Meas.* 20 (1960) 141-151
- [156] Y.I. Tsai, L.Y. Hsieh, T.H. Weng, Y.C. Ma, S.C. Kuo, *Anal. Chim. Acta* 626 (2008) 78-88
- [157] S.R. Souza, P.C. Vasconcellos, L.R.F. Carvalho, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 2563-2574
- [158] J.H. Ward, *J. Am. Stat. Assoc.* 58 (1963) 236-244
- [159] B. Kowalski, C. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5632-5639
- [160] S. Wold, *Pattern recognition* 8 (1976) 127-139
- [161] M. Possanzini, V. Di Palo, A. Cecinato, C. Balducci, *Anal. Lett.* 34 (2001) 957-966

Biografija

Mr Žaklina N. Todorović, dipl. fizikohemičar, rođena je 04.10.1971. godine u Požarevcu. Nakon završene srednje škole u Beogradu upisala je Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 1998. god. Godine 1999. je upisala specijalističke studije na istom fakultetu i 2000. god. odbranila specijalistički rad pod nazivom „Razvoj metode za razdvajanje prehrambenih sintetičkih boja metodom reverzno fazne tečne hromatografije visoke efikasnosti sa jonskim parom“. Poslediplomske studije je upisala na istom fakultetu 2000. godine. 2005. godine odbranila je magistarski rad pod nazivom „Tačka nultog naelektrisanja aluminijum oksida određena metodom potenciometrijske titracije“.

Od 1999.-2019. godine bila je zaposlena u Institutu za nuklearne nauke Vinča u laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje. Od 2002.-2005. god. radila je na projektu „Separaciona hemija u višefaznim sistemima“ koji je finansiralo Ministarstvo za nauku i zaštitu životne sredine (program osnovnih istraživanja). Od 2005.-2008. god. radila je na projektu „Uvođenje sistema kontrole vodno-hemijskog režima termoenergetskih objekata“ u okviru programa tehnološkog razvoja kod Ministarstva za nauku. Od 2006.-2010. god. radila je na projektu (u okviru programa osnovnih ostraživanja) „Nove metode i tehnike za separaciju i specijaciju hemijskih elemenata u tragovima, organskih supstanci i radionuklida i identifikaciju njihovih izvora“ koji je finansiralo Ministarstvo za nauku i zaštitu životne sredine. Od 2011.-2019. godine radila je na projektu „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja“ koji je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

Od 2008. god. do danas radi i u Anahem laboratoriji u Beogradu na mestu rukovodioca laboratorije.

Koautor je tri rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), osam radova u međunarodnom časopisu (M23), sedam saopštenja sa međunarodnog skupa štampanih u celini (M33), sedam saopštenja sa skupova međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34), dva saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampana u celini (M63) i četiri saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampanih u izvodu (M64).

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Жаклина Годоровић

Број индекса 321/2019 —

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Мултиваријантна анализа у раздвајањима неорганских јона и јона нискомолекуларних органских киселина јонском хроматографијом

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

07.12.2020.
У Београду, _____

Потпис аутора

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Жаклина Тодоровић

Број индекса 321/2019

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Мултиваријантна анализа у раздвајањима неорганских јона и јона нискомолекуларних органских киселина јонском хроматографијом

Ментор Проф др Љубиша Игњатовић, проф др Антоније Оњиа

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 07.12.2020.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Мултиваријантна анализа у раздвајањима неорганских јона и јона нискомолекуларних органских киселина јонском хроматографијом

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

07.12.2020.
У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство - некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство - некомерцијално - без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство - без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство - делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.