

BARBARA GWOREK, DANUTA MACIASZEK,
URSZULA PIENKOWSKA, EDWARD POLUBIEC

ZASTOSOWANIE TECHNIKI MIKROFALOWEJ DO OZNACZANIA PIERWIASTKÓW W MATERIALE GLEBOWYM – BADANIA PORÓWNAWCZE

Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa

WSTĘP

Zależnie od celu badań materiału glebowego stosuje się całkowite lub tylko częściowe przeprowadzenie składników z próbki do roztworu. Roztworzenie całkowite umożliwia pełne określenie składu próbki i jest połączone z użyciem kwasu fluorowodorowego. Wynik analizy jest w tym przypadku odtwarzalny, o ile stosowane metody analityczne są rzetelne.

Roztworzenie częściowe ma na celu oznaczenie składników rozpuszczalnych, luźniej związanych ze strukturami trwałymi analizowanego materiału. Ten sposób przygotowania próbki stosuje się między innymi w badaniach środowiskowych, np. przy określaniu stopnia zanieczyszczenia gleby. Znane są metody traktowania badanego materiału roztworem kwasu solnego, azotowego, ich mieszaniną np. wodą królewską itp. Wynik analizy zależy w tym przypadku od warunków prowadzenia roztwarzania i cech indywidualnych próbki.

Niezależnie od sposobu przygotowania próbki coraz częściej w praktyce laboratoryjnej stosuje się techniki mikrofalowe. W porównaniu z wcześniej stosowanymi metodami skracają one wydajnie czas roztwarzania i zmniejszają ilość używanych kwasów, co znacznie zmniejsza zanieczyszczenie ślepej próby. Ma to szczególne znaczenie przy analizie pierwiastków śladowych. Stosowanie naczyń zamkniętych obniża ryzyko kontaminacji analizowanej próbki, jak również jest bezpieczne dla osób wykonujących analizy.

Celem pracy było porównanie mineralizacji próbek glebowych trawionych w 20% kwasie solnym, po uprzednim spaleniu substancji organicznej, z całkowitym i częściowym mikrofalowym roztwarzaniem oraz wybór optymalnej metody, która mogłaby być wykorzystana w badaniach porównawczych. Podstawę porównania stanowiły wyniki analizy zawartości wybranych pierwiastków, oznaczonych metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Obiektem badań były glebowe materiały referencyjne oraz próby rzeczywiste.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiałem referencyjnym do badań były certyfikowane wzorce glebowe:

- SRM 2711 Montana Soil – National Institut of Standards & Technology USA,
- S-1 Gleba – Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej AGH Kraków,
- GP-2 Gleba – Polskie Towarzystwo Gleboznawcze

oraz rzeczywiste próby glebowe, które dobrano kierując się zróżnicowaniem pod względem ich właściwości genetycznych, uziarnienia, sposobu użytkowania, a także zawartości badanych pierwiastków. Rzeczywiste próbki glebowe pobrano z poziomów genetycznych profilów glebowych usytuowanych w północno-wschodniej części Polski w rejonie Stacji Kompleksowego Monitoringu Środowiska, Puszcza Borecka oraz Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Pozwoliło to na porównanie metod w szerokim zakresie stężeń oznaczanych składników.

Metody

Przeprowadzenie składników do roztworu wykonano metodą klasyczną (K), usuwając matrycę organiczną podczas spalania, a następnie trawiąc pozostałość kwasem solnym. Całkowite roztwarzanie mikrofalowe (M*) przeprowadzono stosując mieszaninę kwasów: azotowy + solny + fluorowodorowy. Wykonano także częściowe mikrofalowe roztwarzanie (M) z użyciem kwasu azotowego.

Aparatura

- **Mikrofalowy system przygotowania próbek MDS 2000** f-my CEM o mocy generatora mikrofalowego 630 W 50, wyposażony w niskociśnieniowe naczynia typu ACV-13,8 bar oraz system kontroli przeznaczony do monitorowania i regulacji warunków ciśnienia wewnątrz naczynia;
- **Spektrometr absorpcji atomowej AAS-30** f-my C. Zeiss-Jenoptik wyposażony w:
 - lampy pierwiastkowe z katodą wnątkową HCL (Hollow Cathode Lamp) NA-RVA i PHOTRON SUPER,
 - atomizer płomieniowy UNICAM SP 9 z mechanizmem śrubowym UNICAM SABA do regulowania odległości kulki rozpryskowej od wylotu nebulizera, palniki: 5, 10 i 5 cm powlekany,
 - nasadkę kwarcową szczelinową STAT (Slotted Tube Atom Trap) do zagęszczenia populacji atomów w strefie pomiarowej,
 - układ dwu rurek kapilarnych polietylenowych połączonych łącznikiem w kształcie "Y" do podawania buforu spektralnego jednocześnie z roztworem badanym oraz
 - deuterowy korektor tła.

Stosowano wyłącznie polietylenowe naczynia laboratoryjne.

Warunki przebiegu mineralizacji

Mineralizację materiału glebowego metodą klasyczną (K) wykonano w następujący sposób: 1 g próbki powietrznie suchej (uprzednio roztartej w moździerz agatowym) spalano w temp. 500°C przez 5 godz., następnie pozostałość trawiono z 15 ml 20% kwasu solnego przez 30 min. Całość przenoszono na sączki i przemywano wodą do objętości 50 ml.

Całkowite roztwarzanie mikrofalowe (M*) próbek glebowych wykonano stosując 0,5 g odważkę oraz 10 ml H₂O, 5 ml HNO₃, 4 ml HF i 1 ml HCl. Proces prowadzono według jednofazowego programu:

moc [%]	100
ciśnienie [ps]	120
czas [min]	30:00
czas utrzymywania [min]	20:00
wydajność wentylatora [%]	100

Po zakończonym procesie do każdego naczynia dodawano około 2 g H₃BO₃ w postaci krystalicznej lub rozpuszczonej w celu usunięcia nadmiaru HF. Roztwory przenoszono do kolb miarowych o objętości 50 ml.

Oprócz całkowitego roztwarzania materiału glebowego wykonano mikrofalowe roztwarzanie częściowe z użyciem kwasu azotowego (dodawano po 7 ml H₂O i stęż. HNO₃), stosując taką samą odważkę jak w całkowitym roztwarzaniu i taki sam program.

W roztworach oznaczono zawartość żelaza, magnezu, manganu, cynku, miedzi i ołowiu techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Parametry stosowane w pomiarach zestawiono w tabeli 1. Wartości dwuliczbowe w wierszu zawierającym natężenie prądu lamp pierwiastkowych dotyczą źródeł promieniowania HCL SUPER PHOTRON, zaś jednoliczbowe odnoszą się do lamp NARVA. Przy oznaczaniu miedzi, ołowiu i kadmu zastosowano nasadkę szczelinową STAT.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Metody porównano na podstawie zawartości sześciu pierwiastków: żelaza, magnezu, manganu, cynku, miedzi i ołowiu w przygotowanych roztworach. Otrzymane rezultaty podano w tabeli 2. Całkowite przeprowadzenie pierwiastków do roztworu uzyskano w metodzie mikrofalowej (M*).

W tabeli 3 umieszczono zawartości pierwiastków dla trzech metod w stosunku do materiału referencyjnego, przyjmując go za 100% (odzysku). Oprócz wartości dla próbek certyfikowanych zawarto w niej dane dla materiału rzeczywistego, przyjmując za 100% wartości otrzymane w metodzie mikrofalowej z kwasem fluorowodorowym (M*). Takie podejście było uzasadnione z uwagi na dobrą zgodność uzyskanych tą metodą wyników z wartościami referencyjnymi użytych w pracy materiałów odniesienia. Otrzymane odzyski wynoszą dla nich od 94% do 107%. Jedyne odzysk dla miedzi w glebie S-1 jest znacznie wyższy i wynosi 117%. Wartość odniesienia ma jednak w tym przypadku znaczenie jedynie informacyjne i nie może być uznana za dokładną. Równie zadowalające wyniki otrzymano w metodzie częściowego mikrofalowego roztwarzania z kwasem azotowym (M) dla cynku, miedzi i ołowiu. Przechodzą one w tych warunkach do roztworu z wydajnością od 94% do 109%. Dla pozostałych trzech pierwiastków, tj. magnezu, żelaza i manganu uzyskano nieco niższe rezultaty, wynoszące od 76 do 93%.

Metoda klasyczna (K) jest najmniej efektywna i daje wyraźnie zaniżone wyniki w stosunku do obu metod mikrofalowych. Poza dwiema wysokimi wartościami dla cynku i ołowiu w materiale referencyjnym Montana Soil, wynoszącymi odpowiednio 96 i 100%, otrzymano wartości od 69 do 89%, przy czym najniższe

TABELA 1. Wartość liczbowa, rodzaj lub status parametrów pomiarowych spektrometru
 TABLE 1. Value, type or status of instrumental parameters of spectrometer

Parametr pomiarowy Instrumental parameter	Oznaczone pierwiastki – Investigated elements						
	Fe	Mg	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd
Długość fali Wavelength [nm]	248,3	285,2	279,5	213,9	324,8	217,0/ 283,3	228,8
Szer. szczeliny Width of slit [mm]	0,2	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2/1	0,5P
Prąd lampy Lamp current [mA]	8/15	2,5	5	3	7/12	6/4	5/4
Palnik – Burner [cm]	10	5	10	10	5 STAT	5 STAT	5 STAT
Rodzaj płomienia Flame type	C ₂ H ₂ Air	C ₂ H ₂ N ₂ O	C ₂ H ₂ Air	C ₂ H ₂ Air	C ₂ H ₂ Air	C ₂ H ₂ Air	C ₂ H ₂ Air
Stechiometria płomienia Flame stoichiometry	zuboż. lean	stech. stoich.	stech. stoich.	zuboż. lean	zuboż. lean	zuboż. lean	zuboż. lean
Korekcja tła Correction of background	+-	-	+-	+-	+-	+-	+-
Bufor spektralny Spectral buffer	+-	+-	+-	+-	-	-	-

rezultaty otrzymano dla magnezu. Stanowią one $69 \pm 72\%$ wartości certyfikowanych.

Na podstawie wyników otrzymanych dla prób rzeczywistych obliczono współczynniki M/K oraz M*/K (tab. 4). Charakteryzują się one wysokim rozrzutem. Na ich podstawie oraz rezultatów uzyskanych dla materiałów referencyjnych stwierdzono brak wyraźnych korelacji między metodą konwencjonalną a metodami mikrofalowymi.

DYSKUSJA

W trakcie badań opracowano optymalną metodę roztwarzania materiału glebowego. Polega ona na zastosowaniu systemu mikrofalowego w układzie zamkniętym i użyciu mieszaniny kwasów: azotowego, solnego i fluorowodorowego. Nadmiar HF neutralizuje się kwasem bornym. Metoda ta pozwoliła na całkowite przeprowadzenie składników do roztworu, niezależnie od właściwości materiału glebowego. W pracy wykorzystano noty aplikacyjne producenta roztwarzacza mikrofalowego CEM oraz zalecenia normy ASTM D5513-94 (*American Society for Testing and Materials*), dotyczącej roztwarzania mikrofalowego materiałów konstrukcyjnych, popiołów z palenisk, osadów dennych i utworów geologicznych. W normie tej proponuje się trzyetapowy proces roztwarzania tych materiałów z użyciem kwasów: azotowego, fluorowodorowego oraz solnego. Czas roztwarzania wynosi 70 minut. W mineralizatach można oznaczać: Mg, As, Ba, Be, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb i Ti.

Oprócz metody całkowitego przeprowadzania do roztworu przebadano także efektywność częściowego mikrofalowego roztwarzania z użyciem kwasu azotowego. Ten sposób postępowania dla prób glebowych i osadów rzecznych proponuje norma ASTM D5258-92. W ekstraktach można oznaczać: As, Cd, Cu, Pb,

TABELA 2. Zawartość Mg i Fe [%] oraz Mn, Zn, Cu i Pb [$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$ s.m.] po mineralizacji metodą klasyczną (K), mikrofalową (M) oraz (M*) certyfikowanych materiałów glebowych
TABLE 2. Contents of Mg and Fe [%] and Mn, Zn, Cu and Pb [$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$ of d.w.] after classic (K), microwave (M) and (M*) mineralization of soil standard reference materials

Metal Element	Wartość certyfikowana Reference value	Metoda Method	Liczba powtórzeń n No of parallel samples	Średnia Average	Rozrzut wyników Scatter of results	M/K	M*/K
SRM 2711 – Motana Soil							
Mg	1,05±0,03	K	12	0,761	0,759–0,763	1,0	1,4
		M	12	0,798	0,790–0,806		
		M*	12	1,040	1,020–1,047		
Fe	2,89±0,06	K	12	2,40	2,37–2,42	0,9	1,2
		M	12	2,26	2,23–2,28		
		M*	12	2,88	2,87–2,89		
Mn	638±28	K	12	512	509–514	1,0	1,2
		M	12	525	513–535		
		M*	12	626	621–633		
Zn	350,4±4,8	K	12	349	345–352	1,1	1,0
		M	12	330	328–333		
		M*	12	354	352–357		
Cu	114±2	K	12	101	100–102	1,0	1,1
		M	12	109	107–110		
		M*	12	112	108–109		
Pb	1162±31	K	12	1115	1100–1130	1,0	1,1
		M	12	1138	1129–1180		
		M*	12	1160	1155–1167		
S-1 Soil							
Mg	Inf. 0,155	K	12	0,108	0,105–0,112	1,2	1,5
		M	12	0,127	0,126–0,128		
		M*	12	0,163	0,160–0,167		
Fe	0,988±0,045	K	12	0,751	0,745–0,751	1,2	1,3
		M	12	0,892	0,791–0,811		
		M*	12	0,985	0,983–0,987		
Mn	266±18	K	12	200	196–203	1,1	1,4
		M	12	220	217–221		
		M*	12	273	271–275		
Zn	35±3,3	K	12	28,4	28,0–28,7	1,1	1,3
		M	12	31,4	30,9–32,1		
		M*	12	35,6	34,1–37,8		
Cu	Inf. 6,3	K	12	5,2	5,1–5,2	1,3	1,4
		M	12	6,9	6,5–7,4		
		M*	12	7,4	7,2–7,6		
Pb	15±3,6	K	12	11,0	10,6–11,8	1,1	1,5
		M	12	12,2	11,4–12,8		
		M*	12	16,0	15,0–16,0		

TABELA 2. cd. – TABLE 2 continued

Metal Element	Wartość certyfikowana Reference value	Metoda Method	Liczba powtórzeń No of parallel samples	Średnia Average	Rozrzut wyników Scatter of results	M/K	M*/K
GP-2 Soil							
Mg	0,21	K	12	0,145	0,142–0,152	1,2	1,5
		M	12	0,179	0,177–0,181		
		M*	12	0,221	0,201–0,226		
Fe	1,09	K	12	0,873	0,852–0,887	1,1	1,2
		M	12	0,926	0,917–0,943		
		M*	12	1,020	0,989–1,024		
Mn	413	K	12	370	360–375	1,0	1,1
		M	12	386	377–391		
		M*	12	399	382–415		
Zn	35,2	K	12	29,6	29,1–30,1	1,1	1,2
		M	12	33,4	32,5–34,8		
		M*	12	35,1	32,0–39,1		
Cu	20,3	K	12	17,4	16,8–17,8	1,2	1,1
		M	12	20,4	20,3–20,6		
		M*	12	19,9	19,4–21,6		
Pb	12,3±0,9	K	12	9,5	9,1–9,8	1,3	1,3
		M	12	12,1	11,4–12,8		
		M*	12	12,0	11,0–13,0		

TABELA 3. Odzyski pierwiastków w materiale glebowym [%]

TABLE 3. Recovery of elements in standard reference soil [%]

Metoda mineralizacji Method of mineralization	Rodzaj próbki Sample type	Nazwa próbki Sample name	Pierwiastek – Element					
			Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb
Klasyczna (K) Classic (K)	Referencyjna Reference	Motana Soil	72	83	80	100	89	96
		S-1 Soil	70	77	75	81	83	73
		GP-2 Soil	69	80	90	84	86	77
	Rzeczywista Real soil		31±68*	56±87	15±91	75±110	22±72	67±104
Mikrofalowa z HNO ₃ (M) Microwave with HNO ₃ (M)	Referencyjna Reference	Motana Soil	76	78	82	94	96	98
		S-1 Soil	82	81	83	90	109	81
		GP-2 Soil	85	85	933	95	101	98
	Rzeczywista Real soil		63±86	59±96	38±94	83±108	57±100	73±104
Mikrofalowa z HF (M*) Microwave with HF (M*)	Referencyjna Reference	Motana Soil	99	100	98	101	96	100
		S-1	105	100	103	102	117	107
		GP-2	101	94	97	100	98	100

Odzyski zostały obliczone względem wartości otrzymanej dla metody mikrofalowej z HF (M);

Element recovery was calculated with reference total value obtained using microwave with HF method (M)

Mg, Mn, Ni i Zn. Otrzymane wyniki zarówno w przypadku całkowitego, jak i częściowego mikrofalowego roztwarzania wykazują znaczną przewagę tych dwóch metod nad metodą klasyczną, co można prześledzić na przykładzie otrzymanych danych. Również Fotyma, Mercik i Faber [1987] badając efektywność przeprowadzania do roztworu magnezu metodą klasyczną otrzymali znaczne zaniżenie wyników w stosunku do wartości całkowitej. Stwierdzili oni, że wydajność ekstrakcji zależy od składu granulometrycznego gleby. Do tego samego wniosku doszli również Ostrowska, Gawliński i Szczubiałka [1991].

Na obecnym etapie badań nie jest możliwe ustalenie ścisłych zależności pomiędzy metodami mikrofalowymi a klasyczną. Niemożliwe jest również ustalenie współczynników przeliczeniowych dla poszczególnych metod. Otrzymano szeroki przedział wartości współczynników M*/K i M/K i zróżnicowane zawartości dla poszczególnych pierwiastków w obrębie tej samej metody.

Otrzymane wyniki badań wskazują, że w analizach rutynowych metoda klasyczna zostanie wyparta przez metody z zastosowaniem techniki mikrofalowej, a szczególnie trawienie mikrofalowe. Całkowite roztwarzanie jest bowiem uciążliwe ze względu na stosowanie HF i konieczność jego odparowania.

WNIOSKI

1. W metodzie, w której zastosowano technikę całkowitego mikrofalowego roztwarzania materiału glebowego z kwasem fluorowodorowym, uzyskano wyniki zgodne z wartościami referencyjnymi.
2. W efekcie mikrofalowego roztwarzania częściowego z kwasem azotowym otrzymano wyniki na ogół zaniżone: do 10% dla cynku oraz do ok. 20% dla magnezu, żelaza i manganu. Wyjątkiem była miedź, dla której wyniki tylko nieznacznie odbiegały od wartości referencyjnych.
3. Sposób mineralizacji w 20% kwasie solnym po uprzednim spaleniu substancji organicznej był najmniej efektywny. Otrzymano obniżenie zawartości analizowanych pierwiastków do 31% w przypadku materiałów referencyjnych i nawet do 80% w próbach rzeczywistych.
4. Wartości dla poszczególnych pierwiastków w obrębie tej samej metody były znacznie zróżnicowane. Rozrzut otrzymanych wyników dla prób rzeczywistych był znacznie większy niż dla referencyjnych.

LITERATURA

- ASTM D5513. 1994: Standard Practice for Microwave Degestion of Industrial Furnance Feed-streams for Trace Element Analysis; American Society for Testing and Materials.

TABELA 4. Porównanie (n=60) efektów mineralizacji klasycznej (K) z roztwarzaniem mikrofalowym częściowym (M) i całkowitym (M*)
 TABLE 4. Comparison of results (n=60) obtained using classic (K) and microwave mineralization (M) and (M*)

Pierwiastek Element	M/K	M*/K
Mg	1,0–2,3	1,0–2,9
Fe	1,0–1,2	1,1–1,5
Mn	0,9–2,5	1,1–4,0
Zn	0,9–1,5	0,9–1,6
Cu	1,2–2,9	1,4–2,9
Pb	0,8–1,3	1,0–1,5

- ASTM D5258. 1992: Standard Practice for Acid-Extraction of Elements from Sediments using Closed Vessel Microwave Heating; American Society for Testing and Materials.
- FOTYMA M., MERCIK S., FABER A. 1987: Chemiczne Podstawy Żyzności Gleb i Nawożenia, PWRL Warszawa, ss 320.
- KINGSTON H.M., JASSIE L.B. 1988: Introduction to Microwave Sample Preparation, Theory and Practice, Washington, 1–30.
- KINGSTON H.M., JASSIE L.B. 1986: Microwave Energy for acid decomposition at Elevated Temperatures and Pressures Using Biological Samples. *Anal. Chem.*, Gaithersburg, 58, 2543–2541.
- KOWALEWSKA Z. 1996: Determination of Metal Contents in Sewage Sludges and Ashes of Refinery – Petrochemical Origin Using Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Chem. Anal. Warszawa*, 41, 809–820.
- OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. IOŚ ss 334.
- PINTA M. 1977: Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowania w analizie chemicznej. PWN Warszawa, ss 657.
- SZABLEWSKI L. 1996: Niepublikowane materiały wykładowe. UMK - Toruń.
- SZABLEWSKI L., JASTRZĘBSKA A., BUSZEWSKI B. 1997: Microwave methods of sample preparation purposes of environmental analysis. *Pol. J. Environ. Stud.*, vol 6, nr 5.

B. Gworek, D. Maciaszek, U. Pieńkowska, E. Polubiec

APPLICATION OF MICROWAVE TECHNIQUES IN SOIL MATERIAL – A COMPARATIVE STUDY

Institute of Environment Protection

SUMMARY

In the paper a trial was made to examine the relationship between the classic method of soil preparation and method using total and partial microwave digestion. The comparison based upon the determination of contents of iron, magnesium, manganese, zinc, copper, lead and cadmium in three reference materials and in real soil samples. Chemical analyses were made by flame AAS technique.

It was found that the total dissolution of soil compounds occurs as result of microwave digestion with a mixture of nitric, hydrochloric and hydrofluoric acids. Microwave digestion of soil samples with nitric acid yielded mostly lowered results: down to 10% in case of zinc and to 20% for magnesium, iron and manganese. An exception was copper, in which case the results obtained were similar to the reference values. The classic mineralization method turned out to be the least effective one since it lowered the results down to 31% in case of reference materials and even down to 80% for real soil samples. A great variation of recoveries was found for individual elements within a given method applied.

Praca wpłynęła do redakcji w czerwcu 1998 r.

Dr hab. B. Gworek
Instytut Ochrony Środowiska
06-548 Warszawa, ul. Krucza 5/11 D