

A BCR FRAKCIONÁLÁSI MÓDSZER KRITIKAI VIZSGÁLATA A BCR-701 TANÚSÍTOTT ANYAGMINTA SEGÍTSÉGÉVEL

KRUPPINÉ FEKETE ILONA – HELTAI GYÖRGY – BEZÚR LÁSZLÓ – HORVÁTH MÁRK

Összefoglalás

Kutatásunkban a potenciálisan toxikus elemzennyezés által okozott környezeti kockázat becslésére alkalmazott, az EU Community Bureau of Reference (BCR) által 1993-ban ajánlott 3+1 lépéses extrakcióval végzett frakcionálás kritikai értékelésével foglalkoztunk, az elemdetektálásra korábban optimalizált multielemes ICP-OES kalibrációt alkalmazva. Munkánk fő célja a HNO₃/H₂O₂ eleggyel végzett mikrohullámú feltárás, továbbá a királyvízzel végzett mikrohullámú feltárás és a királyvízzel visszafolyós hűtős extraktorral végzett feltárás alkalmazhatóságának összehasonlítása a reziduális és pszeidototal frakciók meghatározása során. Vizsgálataink eredményei alapján azt tapasztaltuk, hogy mind a BCR1-4 frakció összegénél, mind az összes kioldásnál a koncentrációk a visszafolyós hűtős királyvizes extrakció esetében a legnagyobbak, a mikrohullámmal támogatott királyvíz és a mikrohullámmal támogatott salétromsav/hidrogén-peroxid kivonás közel azonos hatásfokú. Tehát a salétromsav/hidrogén-peroxid mikrohullámú feltárás továbbra is alkalmazható, s különösen javasolt abban az esetben, ha a királyvíz a mátrix zavaró hatásának felerősödését okozná a mérés során.

Kulcsszavak: BCR extrakció, HNO₃/H₂O₂ mikrohullámú feltárás, királyvizes mikrohullámú feltárás, királyvizes feltárás visszafolyós hűtős extraktorban, ICP-OES

JEL kód: Y80

CRITICAL INVESTIGATION OF THE BCR FRACTIONATION METHOD USING THE BCR-701 CERTIFIED MATERIAL SAMPLE

Summary

In our research, the fractionation performed with 3+1 step extraction recommended by the EU Community Bureau of Reference (BCR) in 1993, used to estimate the environmental risk caused by potentially toxic element pollution, was critically evaluated, using the previously optimized multi-element ICP-OES calibration for element detection. The main goal of our work is to compare the applicability of microwave extraction with HNO₃/H₂O₂ mixture, as well as microwave extraction with aqua regia and extraction with a reflux cooling extractor with aqua regia in the determination of residual and pseudototal fractions. Based on the results of our tests, we found that both for the sum of the BCR1-4 fractions and for all the extractions, the concentrations are the highest in the case of the recirculation cooled aqua regia extraction, the microwave-assisted aqua regia and the microwave-assisted nitric acid/hydrogen peroxide extraction are almost equally effective. Therefore, the nitric acid/hydrogen peroxide microwave analysis can still be used, and is especially recommended in the event that aqua regia would cause an increase in the disturbing effect of the matrix during the measurement.

Keywords: BCR extraction, HNO₃/H₂O₂ microwave extraction, aqua regia microwave extraction, aqua regia extraction in reflux cooling extractor, ICP-OES

Bevezetés

Üledékek potenciálisan toxikus elemtartalmának meghatározására számos extrakciós eljárás ismeretes. Környezeti kockázatelemzés szempontjából a mobilitás szerinti frakcionálási eljárások terjedtek el, ezek közül is legismertebb az EU Community Bureau of Reference (BCR) által 1993-ban ajánlott 3+1 lépéses extrakció (URE et al., 1993), amelynek minőségbiztosítási ellenőrzéséhez hozták forgalomba a CRM-601 tanúsított anyagmintát (QUEVAUVILLER et al., 1997). Az extrahálható elemtartalmakat az első három extrakciós lépéshez tanúsították. Az utolsó, +1 lépéshez az ún. reziduális frakció meghatározásához, továbbá a minta összes oldható elemtartalmának meghatározásához az eredeti BCR-ajánlás nem tartalmaz előírást, így erre még tájékoztató értékeket sem ad meg a BCR-601 tanúsítványa (EUROPEAN COMMISSION, 1997).

A BCR szekvens extrakció alkalmazását már a 90-es évek közepén megkezdtek a Gödöllő-Isaszeg közötti tórendszer üledékének vizsgálatára. Az akkor rendelkezésre álló módszerek és szabványok szerint a minták teljesen feltárható elemtartalmát $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ mikrohullámú feltárással határoztuk meg (MSZ 318/10-23:1985; MSZ 21470-50: 1998; HELTAI et al., 1998). Az eredmények összehasonlíthatósága végett a BCR extrakció során a reziduális és az összes oldható elemtartalmak meghatározására szintén ezt a feltárási módszert alkalmaztuk. Az elemek meghatározására ICP-OES módszert alkalmaztunk, a méréseket Jobin Yvon 24 szekvens készülékkel végeztük elemenként optimált mátrixillesztéses kalibrációval (HELTAI et al., 2000). 2001-ben a BCR eljárást módosították, s a módosítással egyidejűleg adták ki az eljárás validálásához alkalmas CRM-701 új tanúsított anyagmintát. Míg a reziduális és a pszeidototal elem-tartalom feltáráására korábban nem volt ajánlott módszer, az új protokoll egyértelműen a királyvizes extrakciót javasolja, és a BCR-701 referencia mintához erre indikatív értékeket is megadnak minőségbiztosítási célú felhasználásra ajánlva (EUROPEAN COMMISSION, 2001).

2013-tól újabb üledék mintavételezést hajtottunk végre a mintaterületen a potenciálisan toxikus elemtartalom hosszútávú átalakulásának nyomon követése céljából (HELTAI et al., 2015). Időközben 2006-tól új szabvány lépett hatályba az összes toxikus elem meghatározására (MSZ 21470-50 2006), melyben a királyvizes feltárást írják elő. Az újabb vizsgálatok során felmerült az igény, hogy a BCR extrakcióval nyert oldatokat más elemekre is megvizsgáljuk a 6 bizonylatolt elem kivételével, és ehhez a flexibilis elemválasztást lehetővé tevő Horiba Jobin Yvon ACTIVIA-M ICP-OES készüléket választottuk, mint robusztus analitikai eszközt. Ehhez viszont el kellett végeznünk a teljes eljárást a műszer által adott lehetőségeket kihasználva. Ezt a folyamatot a több évtizedes adatok összehasonlíthatóságának biztosítása érdekében végeztük el a CRM-701-es referencia anyagminta segítségével (EUROPEAN COMMISSION, 2001).

A BCR szekvenciális extrakció műveleti lépéseit a továbbiakban a következőképpen jelöljük: BCR1, BCR2, BCR3.

Jelen vizsgálataink célkitűzései a következők voltak:

- A BCR-701 tanúsított anyagmintával a szekvenciális extrakcióra tanúsított BCR1, BCR2, és BCR3 extrakciós lépés kilenc ismétlésben (I-IX.) való elvégzése.
- A BCR3 lépés szilárd maradékát három csoportra osztva ezekből a reziduális frakció háromféleképpen végzett meghatározása:
- Az I-III. minták maradékának az eredeti BCR protokoll szerint királyvízzel történő feltárása visszafolyós hűtős extraktorban,
- A IV-VI. minták maradékának királyvízzel történő feltárása Milestone MLS MEGA 1200 mikrohullámú roncsoló készülékben,
- A VII-IX. minták maradékának salétromsav/hidrogén-peroxid elegyben történő feltárása CEM MARS 5 hőmérséklet és nyomás vezérelt mikrohullámú roncsoló készülékben.

- A pszeidototál frakció meghatározása a BCR-701-es minta direkt bemérésével 3-3 ismétlésben, a (2) pontban megadott háromféle feltárással.
- A fenti módon készített kivonatokból a Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn meghatározása HORIBA Jobin Yvon ACTIVA-M induktív csatolású plazma optikai emissziós, szekvenciális, CCD képalkotó detektorral felszerelt spektrométerrel, multielemes, mátrixillesztéses kalibrációval.
- Az BCR1-BCR3 lépés eredményeinek összehasonlítása a bizonylatolt értékekkel a következő hat elemre: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.
- Az BCR1, BCR2, BCR3 és reziduális lépésben kioldott elemtartalmak összegének összehasonlítása a direkt meghatározás értékeivel.

Anyag és módszer

A kísérleti munka dokumentációja

Extrakciók

A BCR szekvens extrakcióhoz csak műanyag (polipropilén) eszközök használhatók, melyeket a protokoll (EUROPEAN COMMISSION, 2001) szerint használat előtt 4 M salétromsavval elmosni, és reagens vízzel öblíteni szükséges. Az extrakcióhoz BCR 701 hitelesített üledék anyagmintából 1,0000 g került bemérésre analitikai mérlegben az 50 cm³-es polipropilén Falcon típusú talpas centrifuga csövekbe 9 párhuzamos ismétlésben. A BCR 701 mintából a szárazanyagtartalom meghatározáshoz 1,000 g-ot szárítószekrényben 105±2°C-on tömegállandóságig szárítottunk, mivel később a mérési eredményeket mg/kg szárazanyagra vonatkoztatva adjuk meg.

BCR frakcionálás

BCR1: Ebben a lépésben az ecetsav a könnyen oldható és kicserélhető, valamint a savoldékony karbonátokhoz kötött elemeket viszi oldatba.

Minden mintához 40 cm³ 0,11 M-os ecetsav oldatot adtunk. Az oldatot az alábbiak szerint készítettük: 25 cm³ jégcetet beletöltöttünk 500 cm³ reagens vízbe, majd 1000 cm³-re egészítettük ki, így 0,43 M-os oldatot kaptunk. Ebből kivettünk 250 cm³-t, és 1000 cm³-re egészítettük ki. A BCR protokoll szerint vak oldatok is készültek a következők szerint (EUROPEAN COMMISSION, 2001):

Reagens vak: a reagens oldatból elemzés céljára félretett adag. Célja az esetleges vegyszer-szennyezés megállapítása.

Edényzet vak: a reagenst a mosogatási fázison átesett edénybe mérjük, és az extrakció első lépésének folyamatát elvégezzük. Célja a mosogatás után visszamaradt esetleges szennyezés megállapítása. Csak az első lépésnél kell elvégezni. 3 ismétlésben készült.

Eljárási vak: ezt minden extrakciós lépésnél elvégezzük. A reagenst az üres centrifugacsőbe mérve ugyanúgy elvégzünk mindent (rázatás, centrifugálás), mint a mintával. Célja a mérés során használt eszközökből az esetlegesen előforduló kioldási szennyezettség megállapítása. Eljárási vakot 3 ismétlésben készítettem.

Ezután a 9 db mintát (I-IX.), és a 6 db vakot a 0,11 M-os ecetsav oldattal 16 órán át rázattunk körkörös síkrázógépen 240 fordulat/perc sebességgel.

A rázatás után a mintákat és az eljárási vakokat 10 percig 4000 fordulat/perc fordulaton centrifugáltuk. Ezután a felülúszó részt leöntöttük és 389-es Munktell szűrőpapíron szűrtük, majd elemzésig hűtőszekrényben tároltuk.

Ezután következett a mosási fázis, melynek célja a vegyszermaradványok eltávolítása a mintáról. A visszamaradt részre (maradék minta, ill. vakoknál az üres centrifugacső) 20 cm³ reagens vizet töltöttünk, majd egy villanyborotva vibrátora segítségével óvatosan fellazítottuk a mintát. Ezután 15 perc rázatás és 10 perc centrifugálás következett. A felülúszó részt előtöttük.

BCR2: Ebben a lépésben a hidroxilamin a vas- és mangán-oxidokhoz és hidroxidokhoz kötött redukálható elemeket viszi oldatba.

A fellazított maradékokhoz (9 db minta) és az eljárási vakokhoz (3 db) 40 cm³ 0,5 M-os hidroxilamin-hidroklorid oldatot adtunk. Az oldat a BCR protokoll (EUROPEAN COMMISSION, 2001) szerint az alábbiak szerint készült: 34,75 g hidroxilamin-hidrokloridot feloldottunk 400 cm³ reagens vízben. 1000 cm³-es mérőlombikba töltöttük, hozzáadtunk 25 cm³ 2 M salétromsavat, majd reagens vízzel jelre töltöttük. Ezt az oldatot mindig frissen kell készíteni. Az oldatból reagens vakot tettünk félre.

Ezután a BCR1. lépéshez hasonlóan 16 óra rázatás, centrifugálás, mosás és ismét centrifugálás következett. A leöntött és szűrt extraktumokat elemzésig hűtőszekrényben tároltuk.

BCR3: Ez a lépés két részből áll. Először a fellazított mintákhoz 10 cm³ 30% hidrogén-peroxidot adtunk. A hidrogén-peroxid a minta szervesanyag- és szulfidtartalmát roncsolja el. 1 órán át szobahőmérsékleten pihentettük, hogy a szerves anyag bomlása miatt keletkező gázok távozzanak. Ezt követően vízfürdőben 85±2°C-on majdnem szárazra pároltuk, majd ismét hozzáadtunk 10 cm³ 30 %-os hidrogén-peroxidot, és vízfürdőn addig pároltuk, míg kb. 1 cm³ folyadék maradt a mintákon. Nem szabad megvárni, hogy teljesen kiszáradjon. Az elpárolás folyamata kb. 8 órát vesz igénybe, és folyamatos felügyeletet igényel.

Ezután 50 cm³ 0,1 M ammónium-acetát oldatot adtunk a mintákhoz. Az ammónium-acetát a szerves anyagból és szulfidokból felszabadult elemeket oldja ki. A reagens oldat az alábbiak szerint készült: 77,08 g ammónium-acetátot feloldottunk 800 cm³ reagens vízben. Az oldat pH-ját tömény salétromsavval 2-re állítottuk be, majd 1000 cm³-re jelre töltöttük. A reagensből elemzéshez reagens vakot tettünk félre.

Ezután 16 óra rázatás, centrifugálás, mosás és ismét centrifugálás következett. A leöntött és szűrt oldatokat elemzésig hűtőszekrényben tároltuk.

BCR3+1. lépés a reziduális frakció

A reziduális mintákat a centrifugacsövekben szárítószekrényben 105±2°C kiszárítottuk, maradéktalanul kikapartuk és achát mocsárban porítottuk. A reziduális minták tömegét analitikai mérlegen lemértük.

A reziduális frakció elemtartalmának feltárásához a BCR protokoll (EUROPEAN COMMISSION, 2001) eredetileg királyvizes feltárást ír elő kondenzációs visszafolyós hűtős extraktorban.

Tanszékünkön korábban nem alkalmaztunk királyvizes feltárást, mivel a talaj és üledékvizsgálatokra vonatkozó hazai szabványok a pszeidototál extrakcióhoz a salétromsav/hidrogén-peroxid mikrohullámú feltárást is megengedték (MSZ 318/10-23:1985, MSZ 21470-50 1998). Az újabb magyar szabványok viszont már királyvizes feltárást írnak elő (MSZ 21470-50 2006). Annak érdekében, hogy a korábbi vizsgálataink eredményeit az újakkal össze tudjuk hasonlítani, a reziduális frakció és az eredeti mintából mért összes (pszeidototál) frakció feltárásához elvégeztük a salétromsav-hidrogén-peroxid mikrohullámú feltárást, valamint a királyvizes feltárást mikrohullámmal támogatva és visszafolyó hűtős extraktorban is.

A kilenc párhuzamos minta (I-IX.) maradékát három részre osztottuk:

Az I-III. minták maradékát az eredeti BCR protokoll (EUROPEAN COMMISSION, 2001) szerint királyvízzel tártuk fel visszafolyós hűtős extraktorban (7. ábra). Ehhez az összes szárított reziduális mintát beletettük az extraktor 250 cm³-es gömblombikjába. 1 cm³ reagens vízzel nedvesítettük. Erre ráértünk 7,2 cm³ 37% hidrogén-kloridot és 2,4 cm³ tömény salétromsavat. A gömblombikra ráhelyeztük a golyós hűtőt, arra pedig az abszorpciós edényt (csapdát), melyet

5 cm³ 0,5 M salétromsavval töltöttünk fel. A fűtő egység és a gömblombik közé az egyenletebb hőeloszlás végett kvarchomokot töltöttünk. A fűtési program a következő volt: 1. fokozat 15 perc; 1,5 fokozat: 15 perc; 2. fokozat: 15 perc; 2,5 fokozat: 15 perc; 3. fokozat: megkezdődik a forrás. Az egyenletes forrástól számítva 2 óra. Forrás közben a kondenzációs zóna a golyós hűtő 1/3 részéig ért fel, ahogy azt a BCR protokoll előírja, végül kikapcsolás, lehűlés következett.

Miután az extraktum szobahőmérsékletűre hűlt, 50 cm³-es mérőlombikba szűrtük. Hozzáadtuk az adszorpciós edény (csapda) tartalmát. A golyós hűtőt és a gömblombikot először 10 cm³ 0,5 M salétromsav oldattal, majd kevés reagens vízzel átmostuk, és azt az extraktumhoz adtuk. Végül az oldatot 50 cm³-re jelre állítottuk. Parafilmmel alaposan lezárva hűtőben elemzésig tároltuk.

A IV-VI. minták maradékát királyvízzel tártuk fel Milestone MLS MEGA 1200 mikrohullámú roncsoló készülékben. A kiszáritott reziduális mintából 0,400 g-ot mértünk be a teflonbombákba, majd 3,6 cm³ 37% hidrogén-kloridot és 1,2 cm³ 65% salétromsavat adtunk hozzá, majd mikrohullámú energiaközléssel az alábbi program szerint roncsoltuk: 5 min 250 W, 5 min 0 W, 5 min 400 W, 5 min 650 W, 5 min 250 W, 5 min szellőzés.

Az extraktumokat 25 cm³-es mérőlombikba szűrtük. A teflonbombát reagens vízzel öblítettük, és szintén szűrtük. A mérőlombikot reagens vízzel jelre töltöttük. Parafilmmel alaposan lezárva hűtőben elemzésig tároltuk.

A VII-IX. minták maradékát salétromsav/hidrogén-peroxid elegyben tártuk fel CEM MARS 5 hőmérséklet és nyomás vezérelt mikrohullámú roncsoló készülékben.

Az Easy-Prep teflon edényekbe 0,4000 g mintát mértünk be a száraz reziduális mintákból, majd 2 cm³ 30%-os hidrogén-peroxidot és 5 cm³ 65%-os salétromsavat adtunk hozzá, és mikrohullámú energiaközléssel az alábbi program szerint roncsoltuk:

RAMP Time: 20 perc, 800 W, maximum 450 PSI, maximum 170°C

HOLD Time: 18 perc, 800 W, 450 PSI, 170°C

HOLD Time: 5 perc, 0 W, 450 PSI, 170°C

HOLD Time: 12 perc, 800 W, 450 PSI, 170°C

COOLING Down

Az extraktumokat 25 cm³-es mérőlombikba szűrtük. A teflonbombát reagens vízzel öblítettük, és szintén szűrtük. A mérőlombikot reagens vízzel jelre töltöttük. Parafilmmel alaposan lezárva homogenizáltuk. Falcon típusú polipropilén centrifugacsövekbe áttöltve hűtőben elemzésig tároltuk.

Pszeidototál elemtartalom meghatározása a BCR-701-es minta direkt bemérésével:

Az eredeti BCR 701-es referencia anyagmintából az összes (pszeidototál) elemtartalmat a reziduális frakcióval azonos körülmények között háromféleképpen tártuk fel: salétromsav-hidrogén-peroxid elegyben mikrohullámú feltárással, valamint a királyvizes feltárással, mikrohullámmal támogatva és királyvízzel visszafolyó hűtős extraktorban.

Mindhárom esetben három párhuzamos mérést végeztünk, a reziduális mintával azonos bemért tömegekkel és módon. Mindhárom feltárási módhoz vak mintát is készítettünk.

Felhasznált anyagok és vegyszerek

- BCR 701 (Certified Reference Material) tanúsított üledék anyagminta
- Acetic acid ACS ISO Reag Ph Eur, Merck, 1.00063.1011
- Ammonium acetate ACS Reag. Ph Eur, Merck, 1.01116.1000
- Hydroxylammonium chloride ACS ISO Reag.Ph Eur, Merck, 1.04616.0250
- Hidrogén-peroxid 30 % ISO 1.07209.1000
- Hidrogén-klorid 37 % Proanal, Ph Eur, Thomasker 11378
- Salétromsav ISO Ph Eur, Honeywell, 10315740
- ICP multi-element standard solution IV. CertiPur 1.11355.0100

- Yttrium standard solution CertiPur 1.19809.0100
- Titanium Précis TI2281010
- Reagens víz (MILLI-Q DIRECT 16)

Felhasznált eszközök

- 50 ml-es Falcon típusú polipropilén talpas centrifugacsövek
- Analitikai mérleg Shimadzu ATX224
- Automata pipetták, pipettahegyek
- Polipropilén főzőpoharak (250 cm³), mérőhengerek (250 és 1000 cm³), mérőlombikok (1000 cm³) a BCR szekvens extrakció BCR1-3. lépéshez szükséges oldatok készítéséhez
- Üveg mérőlombikok (25 és 50 cm³) a királyvizes és salétromsav/hidrogén-peroxidos feltárásokhoz
- Yellow line körkörös síkrázógép 240 fordulat/perc
- ORTOALRESA DIGICEN 21R hűtő centrifuga, RT143 kilendülő rotor,
- Fordulat 4000/perc, 20 °C, 10 perc centrifugálás (az elért fordulattól számítva)
- Munktoll 389 típusú cellulóz szűrőpapír 84 g/m², 90 mm Ø
- Milestone MLS MEGA 1200 mikrohullámú roncsoló készülék
- Teflon edény
- CEM MARS 5 hőmérséklet és nyomás vezérelt mikrohullámú roncsoló készülék
- Easy-Prep teflon edény
- Memmert 7 literes, inkubációra alkalmas vízfürdő
- pH mérő WTW 340i pH/cond, pH elektród VWR
- achát mozsár
- szárítószekrény Binder FD53
- hűtőszekrény
- Behr visszafolyó hűtős királyvizes extraktor
- Horiba Jobin-Yvon Activa-M induktív csatolású plazma – optikai emissziós spektrométer képalkotó CCD-detektálással, ciklon típusú ködkamra

Elemanalitikai meghatározás

A multieleemes meghatározásokat HORIBA Jobin Yvon ACTIVA-M induktív csatolású plazma optikai emissziós, szekvenciális, CCD képalkotó detektorral felszerelt spektrométerrel végeztük.

Működési paraméterek:

Kicsatolt teljesítmény 1300 W
Plazma gázáram 16 l/perc argon
Burkoló gázáram 0,3 l/perc argon
Porlasztó mintafelvétel 0,76 l/perc
Ciklon típusú ködkamra

1. táblázat: A meghatározott elemek és a kiválasztott elemzővonalak / Table 1. The measured elements and the selected analytical lines

Elem	Hullámhossz	Elem	Hullámhossz
Cd	228,802 nm	Mn	257,610 nm
Co	228,615 nm	Ni	231,604 nm
Cr	205,571 nm	Pb	220,353 nm
Cu	324,754 nm	Ti	334,941 nm
Fe	259,940 nm	Zn	213,857 nm

Multielemes kalibrációt végeztünk mátrix illesztéssel az extrakciókhoz használt oldószerekben:

BCR1. lépés: 0,11 M ecetsav

BCR2. lépés 0,5 M hidroxilamin-hidroklorid

BCR3. lépés 1 M ammónium-acetát

Reziduális és pszeidototál extrakció: 13 m/m % salétromsav

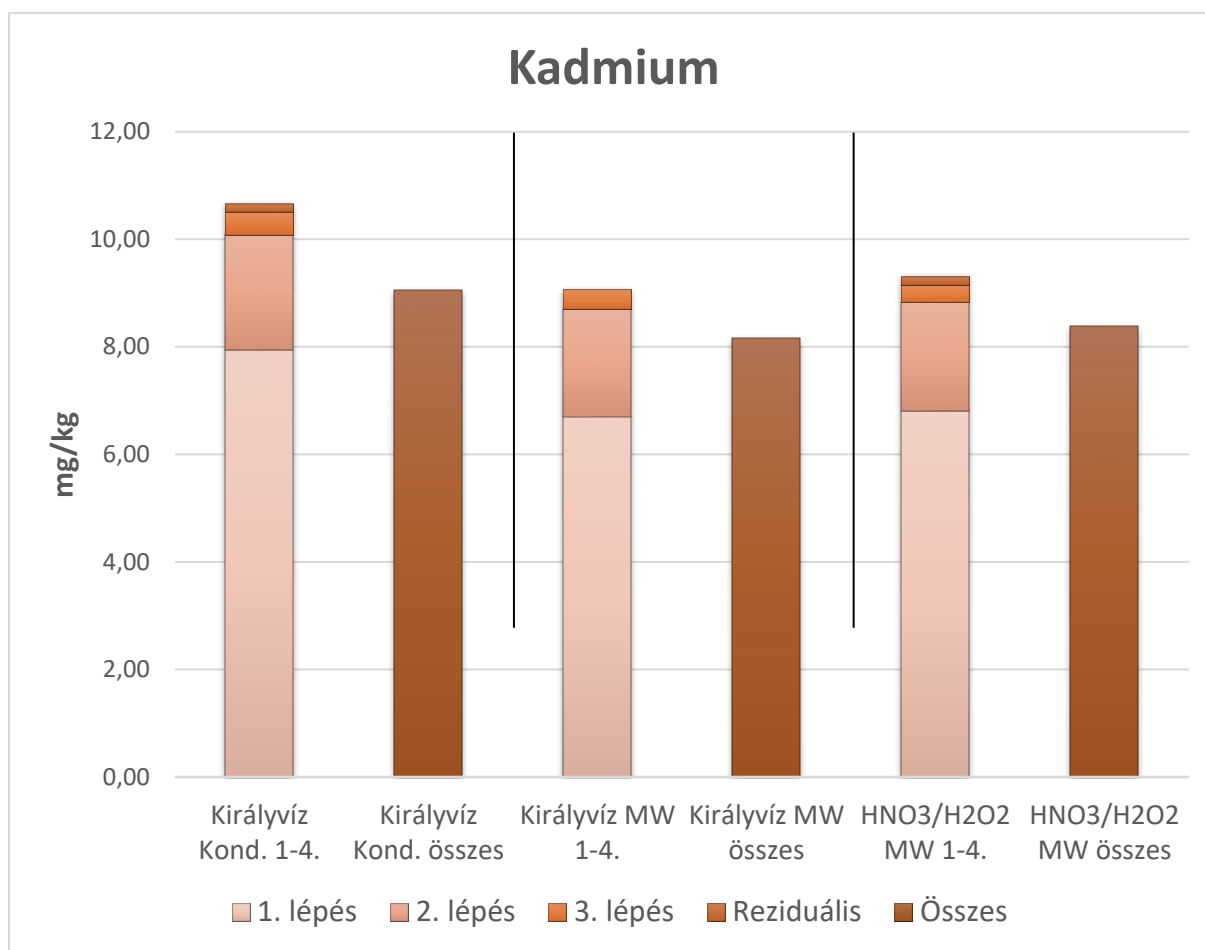
A kalibráló oldatok 0 mg/l; 5 mg/l és 10 mg/l koncentrációban tartalmazták az alábbi elemeket: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, Zn. A titánt egy elemes, a többi elemet multielemes sztenderdből készítettük. A kalibráló oldatokhoz és a kivonatokhoz itrium belső sztenderdet adtunk.

Az első három lépés extraktumait hígítás nélkül, a reziduális és pszeidototál kivonatokot kétszeres hígításban elemeztük.

Az elemkoncentrációkat mg/l oldatkoncentrációban kaptuk meg. Ebből szárazanyagra vonatkoztatott mg/kg elemtartalmakat számoltunk.

Eredmények

A saját mérési eredményeinket és a bizonylatolt vagy indikatív értékeket többféle módon is összehasonlítottuk. Először minden elemre kiszámoltuk a visszanyerési százalékokat. Ezután szignifikancia vizsgálatot végeztünk, melyben azt vizsgáltuk, hogy a mérési eredmények eltérnek-e a bizonylatolt értékektől, melyeket a különböző mintaszám és eltérő szórások miatt elméleti értékek vettünk (KEMÉNY – DEÁK, 1992, SVÁB, 1981). Végezetül a legszigorúbb szempont szerint azt vizsgáltuk, hogy a mért értékek beleesnek-e a bizonylatolt értékek bizonytalansági tartományába, a 95%-os konfidencia intervallumba. A reziduális értékek, a BCR1-4. lépés összegei, valamint az összes (pszeidototál) értékek százalékos visszanyerései szerint a királyvíz kondenzációs módszer bizonyult a leghatékonyabbnak, ezt követi a királyvíz mikro-hullámú feltárás, végül a salétromsav/hidrogén-peroxid mikro-hullámú feltárás.



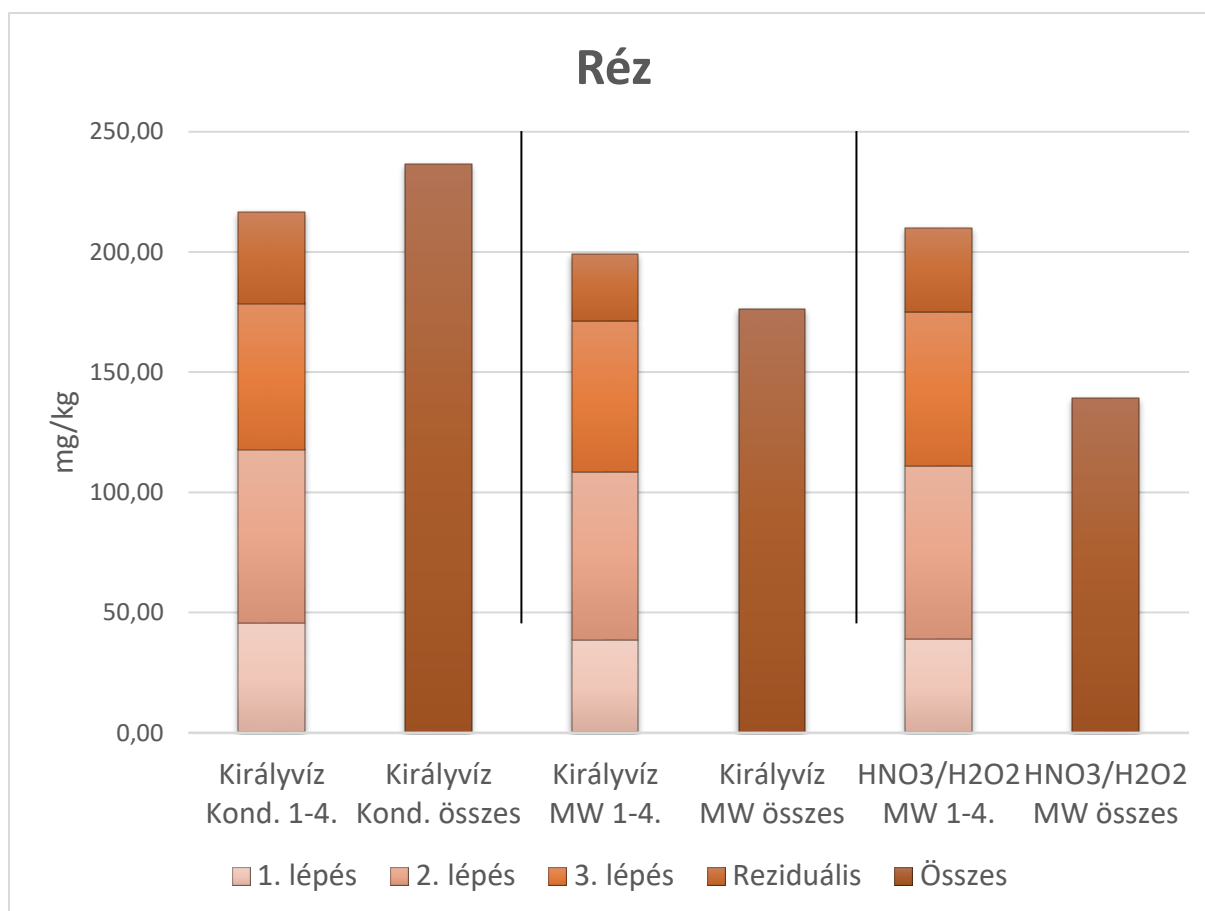
1. ábra: A kadmium koncentrációja a BCR1-4. frakcióiban és a pszeidototálban
Figure 1. Cadmium concentrations in BCR1-4. fractions and in pseudotal

Az elemek frakciók szerinti eloszlásának értékelése és az egyes frakciók összehasonlítása végett az eredményeket a BCR protokollban (EUROPEAN COMMISSION, 2001) bizonylatolt 6 elem közül két kiválasztott elem, a kadmium és réz esetében diagramokon mutatjuk be (1-2. ábra). A BCR1-4 lépés egyre agresszívebb kioldását egyre sötétedő színárnyalatokkal szemléltetjük. Az eredményeket a reziduális és pszeidototál meghatározásoknál alkalmazott három különböző feltárási módszer szerint csoportosítottuk. Az oszlopokat az alábbiak szerint neveztük el:

- Visszafolyó hűtős királyvizes feltárás: Királyvíz kond.
- Mikrohullámmal támogatott királyvizes feltárás: Királyvíz MW
- Mikrohullámmal támogatott salétromsav/hidrogén-peroxid elegyben történő feltárás: HNO₃/H₂O₂ MW

Mindhárom csoportban egymás melletti oszlopon ábrázoltuk a

- BCR1-4. lépés összegét: „1-4”
- és a direkt bemérésből meghatározott pszeidototál feltárás eredményeit: „összes”.



2. ábra: A réz koncentrációja a BCR1-4. frakcióiban és a pseudototalban
Figure 2. Copper concentrations in BCR1-4. fractions and pseudototal

Következtetések

A többlépcsős extrakció során kapott különböző frakciók elnevezésénél a BCR által ajánlott elnevezéseket használjuk (RAURET et al., 1999). Eszerint az ecetsavval oldott (BCR1) elemeket a karbonáthoz kötött, a redukálható frakciót (BCR2) a vas és mangán oxidokhoz és hidroxidokhoz kötött, az oxidálható frakciót (BCR3) pedig a szerves anyagokhoz és szulfidokhoz kötött elemeknek felelnek meg. Az IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) az elemek speciációjával és frakcionálásával kapcsolatos definíciókra tett ajánlásában (TEMPLETON et al., 2000) szintén a fenti frakció elnevezéseket javasolja. Áttekintve BCR-701 tanúsított anyagmintában a hat vizsgált elem megoszlását az egyes frakciókban, s ezt összehasonlítva saját eredményeinkkel a gödöllői tavakon (HELTAI et al., 1998; HELTAI et al., 2005) továbbá a vonatkozó szakirodalommal, a következők állapíthatók meg:

A kadmium (1. ábra) leginkább a karbonátokhoz kötött frakcióban dúsul fel. Ez megerősíti az irodalmi adatokat, miszerint a kadmium és a cink a könnyen mobilizálható, felvehető fémek közé tartozik (FILEP, 1998; STEFANOVITS, 1999), könnyen vonható ki gyenge savakkal, és nagy affinitást mutat a karbonátokhoz való adszorpcióra (SAGER, 1992). Ezt követi a vas- és mangán-oxidokhoz kötött frakció kadmium koncentráció aránya, majd szerves anyagokhoz és szulfidokhoz kötött frakcióé. A kadmium a reziduális frakcióban csak kis mértékben jelenik meg.

Irodalmi adatok szerint a rézionok gyakran kötődnek meg szerves anyagokon (LÓPEZ-SÁNCHEZ et al., 1993; LÓPEZ-SÁNCHEZ et al. 1994; LÓPEZ-SÁNCHEZ et al., 1996, RAURET et

al., 1989). A szerves rézkomplexek stabilisak, és csak erős oxidáló szerek (pl. hidrogén-peroxid) hatására bomlanak le (SAGER, 1992). BÓDOG et al. (1997) nehézfémekkel szennyezett üledékben (Malom patak, Győr-Moson-Sopron megye) a réz jelentős részét (30-80 %) a szerves anyagokhoz és szulfidokhoz kötött fázisban azonosították. A Gödöllő-Isaszeg közötti tórendszer üledékvizsgálatai során munkacsoportunk azt tapasztalta, hogy a réz legnagyobb mértékben szerves anyagokhoz és szulfidokhoz kötött frakcióban és a maradékban fordul elő, ennek a két frakciónak az aránya egymás rovására változik. Míg az esetek többségében a felszíni üledékmintákban a réz elsősorban szerves anyagokhoz és szulfidokhoz kötött frakcióhoz kötődik, addig a mélyebb rétegekben a maradék frakcióban található meg leginkább (HELTAI et al., 1998, HELTAI et al., 2005).

A 2. ábra alapján azonban látható, hogy a BCR 701-es referencia üledékmintában a réz egyenletesen oszlik el a frakciók között. A BCR-701 mintát Olaszországban az ORTA tó üledékéből készítették (EUROPEAN COMMISSION, 2001). Ezen a területen a 90-es években nagyarányú meszeztést alkalmaztak (BAUDO – BELTRAMI, 2001). Ezzel magyarázható a réz „anomális” eloszlása, a karbonát formában való nagyobb arányú megjelenése.

Az ábrákon jól látszik, hogy mind a BCR1-4 frakció összegénél, mind az összes kioldásnál a koncentrációk a visszafolyós hűtős királyvizes extrakció esetében a legnagyobbak, a mikrohullámmal támogatott királyvíz és a mikrohullámmal támogatott salétromsav/hidrogén-peroxid kivonás közel azonos hatásfokú. Tehát a salétromsav/hidrogén-peroxid mikrohullámú feltárás továbbra is alkalmazható, s különösen javasolt abban az esetben, ha a királyvíz a mátrix zavaró hatásának felerősödését okozná a mérés során.

Hivatkozott források

BAUDO, R. – BELTRAMI, M. (2001): Chemical composition of Lake Orta sediments. *J. Limnol.*, 60(2), 213–236. DOI: <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2001.1.213>

BÓDOG, I. – POLYÁK, K. – HLAVAY, J. (1997): Determination of Heavy metals in lake and river sediments by selective leaching. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 66 (2), 79–94. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319708028353>

EUROPEAN COMMISSION (1997): The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure (CRM 601). Report EUR, EN 17554, ISBN 92-828-0127-6.

EUROPEAN COMMISSION (2001): The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure : BCR-701. Publications Office. available at: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/02c41803-8f6d-41f2-a73d-c47225ff8c6e>

FILEP, GY. (1998): Behaviour and fate of pollutants in soil. In: FILEP, GY., (Ed.) Soil Pollution, Soil, Water and Environment Relationships, DATE, Debrecen, 21–49.

HELTAI, GY. – FEKETE, I. – GÉMESI, Z. – PERCSICH, K. – FLÓRIÁN, K. – TARR, ZS. (1998): Environmental evaluation of a local lake chain affected by wastewater by means of spectrochemical analytical methods. *Microchem. J.*, 59 (1), 125–135. DOI: <https://doi.org/10.1006/mchj.1998.1574>

HELTAI, GY. – PERCSICH, K. – FEKETE, I. – BARABÁS, B. – JÓZSA, T. (2000): Speciation of waste water sediments. *Microchem. J.*, 67(1-3), 43–51. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00095-3](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00095-3)

- HELTAI, GY. – PERCSICH, K. – HALÁSZ, G. – JUNG, K. – FEKETE, I. (2005): Estimation of ecotoxicological potential of contaminated sediments based on a sequential extraction procedure with supercritical CO₂ and subcritical H₂O solvents. *Microchem. J.*, 79, 231–237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.05.007>
- HELTAI, GY. – FEKETE, I. – HALÁSZ, G. – KOVÁCS, K. – HORVÁTH, M. – TAKÁCS, A. – BOROS N. – GYŐRI Z. (2015): Multi-elemental inductively coupled plasma-optical emission spectroscopic calibration problems of the sequential extraction procedure for the fractionation of the heavy metal content from aquatic sediments, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 43, 7–13. DOI: <https://doi.org/10.1515/hjic-2015-0002>
- KEMÉNY, S. – DEÁK, A. (2002): Kísérletek tervezése és értékelése. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 492p.
- LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F. – RUBIO, R. – RAURET, G. (1993): Comparison of Two Sequential Extraction Procedures for Trace Metal Partitioning in Sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51 (1-4), 113–121. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319308027616>
- LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F. – RUBIO, R. – RAURET, G. (1994): Heavy metal partitioning in Sediments of a Highly Polluted Mediterranean River (Besos, Barcelona, NE Spain). *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 25 (4), 2047–2050. DOI: <https://doi.org/10.1080/03680770.1992.11900557>
- LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F. – RUBIO, R. – SAMITIER, C. – RAURET, G. (1996): Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona (Spain). *Wat. Res.*, 30 (1), 153–159. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00129-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00129-9)
- QUEVAUVILLER, P. – RAURET, G. – LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F. – RUBIO, R. – URE, A. – MUNTAU, H. (1997): Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.*, 205 (2-3), 223–234. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00205-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00205-2)
- RAURET, G. – RUBIO, R. – LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F. – CASASSAS, E. (1989): Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 35 (2), 89–100. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067318908028382>
- RAURET, G. – LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F. – SAHUQUILLO, A. – RUBIO, R. – DAVIDSON, C. – URE, A. – QUEVAUVILLER, P.H. (1999): Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, 1, 57–61. DOI: <https://doi.org/10.1039/A807854H>
- SAGER, M. (1992): Chemical speciation and environmental mobility of heavy metals in sediments and soils. 133-175. In: STOEPLER, M. (ed.): Hazardous Metals in the Environment, Elsevier Science Publishers, 548p.
- STEFANOVITS, P. – FILEP, GY. – FÜLEKY, GY. (1999): Talajtan, Mezőgazda Kiadó, Budapest 470p.
- SVÁB, J. (1981): Biometriai módszerek a kutatásban. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 557p.
- TEMPLETON, D.M. – ARIESE, F. – CORNELIS, R. – DANIELSSON, L.G. – MUNTAU, H. – Van LEEUWEN, H.P. – ŁOBIŃSKI, R. (2000): Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches, IUPAC Recommendations, *Pure Appl. Chem.*, 72 (8), 1453–1470. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200072081453>

MSZ 21470-50 1998 Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és oldható toxikuselem-, a nehézfém és a króm(VI) tartalom meghatározása (visszavont). Magyar Szabványügyi Testület. Budapest.

MSZ 21470-50 2006 Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és oldható toxikuselem-, a nehézfém és a króm(VI) tartalom meghatározása. Magyar Szabványügyi Testület. Budapest.

MSZ 318/10-23:1985 Szennyvíziszap vizsgálata (visszavont). Magyar Szabványügyi Testület. Budapest.

Szerzők

KRUPPINÉ Dr. FEKETE Ilona

levelező szerző

egyetemi adjunktus

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem, Környezettudományi Intézet

2100 Gödöllő, Páter K. u. 1.

kruppine.fekete.ilona@uni-mate.hu

Dr. HELTAI György, DSc

professor emeritus

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem, Környezettudományi Intézet

2100 Gödöllő, Páter K. u. 1.

heltai.gyorgy@uni-mate.hu

Dr. BEZÚR László

ny. egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar

1111 Budapest, Szt. Gellért tér 4.

bezur@mail.bme.hu

Dr. habil. HORVÁTH Márk, PhD

egyetemi docens

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem, Környezettudományi Intézet

2100 Gödöllő, Páter K. u. 1.

horvath.mark.kalman@uni-mate.hu

A műre a Creative Commons 4.0 standard licenc alábbi típusa vonatkozik: [CC-BY-NC-ND-4.0.](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

