

**Mikrohullámú módszer nehézfémek meghatározására referencia-
mintákban elektrotermikus atomizáció atomabszorpciós
spektrometria (ETAAS) és atomabszorpciós spektrometria (AAS)
alkalmazásával**

K. Z. SROGI

Institute for Chemical Processing of Coal, Zabrze (Lengyelország)

A mikroelemek atomabszorpciós spektrometriával (AAS) történő meghatározása előtt szükséges a minták feltárása. Ez az eljárás általában nagyon időigényes és hibákkal terhelt, gyakran a legkritikusabb lépése az analízisnek (KUBRAKOVA, 1997). Az AAS, de különösen az ETAAS a leggyakrabban alkalmazott módszerek a növényminták, a talaj széntartalma, valamint a szén kezeléséből képződő melléktermékek analízisekor (MINGORANCE et al., 1993; FAGIOLI et al., 1986), valamint az atomabszorpciós lángfotometria, a röntgenabszorpciós finomstruktúra analitika (XAFS) (HUFMAN et al., 1994), és a neutronaktivációs analízis (NAA). A módszer újonnan módosított verziója kadmium meghatározására biológiai anyagok mintáiban (pl. dohánylevél) a radiokémiai NAA alkalmazásával, amely a kadmium szelektív besugárzás utáni szétválasztásán alapul, Retardion 11A8 ioncserélő gyanta alkalmazásával, melyet SAMCZYNSKI és DYBCZYNSKI (1993) ismertettek. Az utóbbi időben plazma alkalmazásán alapuló műszereket vezettek be mind a plazma-emissziós atomabszorpciós spektrometria (ICP-AES), mind a plazma-emissziós tömegspektrometria (ICP-MS) (LACHAS et al., 1999) széleskörű fejlesztése során. Az ICP-MS alkalmazása általában speciális körülményeket kíván meg a szennyvíz-analízishez – mint pl. a minta bevezetése elektrotermikus párologtatóval (ETV) –, ahogy ezt a szén-, szállóhamu-, növényminták, geológiai referenciaanyagok és talajminták mikroelem-meghatározásához javasolták (MARIA et al., 2003). RIBEIRO és munkatársai (2004) javasoltak egy módszert környezetvédelmi célú analízisek (As, Sb, Hg, Sc és Sn) és geológiai referenciaminták (mint pl. a savanyított szennyvíziszapok) esetében áramló injektálással (FI) hidrid-generáló rendszerrel (HG) és ICP-MS segítségével történő meghatározással.

A mikrohullámú roncsoló alkalmazását a minták feltárására elsőként 1975-ben írták le (ABU-SAMARA et al., 1975). KINGSTON és JASSIE (1988) ismertették a mikrohullámmal történő feltárás alapelveinek elméleti és gyakorlati oldalát. Az utóbbi néhány évben a mikrohullámmal történő feltárás egyre népszerűbbé vált (PIZZARO et al., 2003; VASSILEVA et al., 2001), részben a rövidebb időigénye miatt.

BETTINELLI és munkatársai (1988, 1989) bizonyították, hogy a mikrohullámmal történő roncsolás gyors és pontos módszer különböző típusú környezeti és biológiai eredetű anyagok, szállóhamu referenciaminták (NIST 1633 és 1633a) feltárására, királyvíz és HF elegyével, zárt csövekben, bórsav hozzáadásával, és az azt követő ICP-OES analízissel. Az érzékeny analitikai módszerek alkalmazásához – mint pl. az ICP-MS (RICHAUD et al., 2000), az ICP-AES (GALAS & KITA, 1997) vagy a váltakozó pulzálású polarográfia (DPP) (BARANOWSKA & SROGI, 1999; SOMER & CAKIR, 1984) és a váltakozó pulzálású anód stripping voltammetria (DPASV) (KOWALSKA et al., 1999) – rendszerint a minták roncsolása szükséges.

A mikrohullámú roncsoláson alapuló eljárások alkalmazását számos szerző írta le, geológiai (KEMP & BROWN, 1990; SCHLEMMER & WELZ, 1987; ŚLACZKA et al., 1998; KARAYIGHT et al., 2000) és biológiai eredetű mintáknál (SIEBERT et al., 1996; STRYJEWSKA et al., 1994, 1996; WESOŁOWSKI et al., 2001; FERDYN & STRZYSZCZ, 2002; BARANOWSKA et al., 2002), vagy talajoknál (LOPEZ-GARCIA et al., 2003; CAPOTA et al., 1996; MCGRATH, 1998).

Az 1980-as években a mikrohullámú kemencék használata nagymértékben megnőtt. MATUSIEWICZ és STURGEON (1989) részletes áttekintést ad a különböző eredetű minták analízisekor alkalmazható mikrohullámú roncsolás széleskörű alkalmazási lehetőségeiről. Az előbbiekből leírt különböző meghatározási és roncsolási módszereket számos közlemény ismerteti (LAITINEN et al., 1996; TORIGAI et al., 1997; HUSAIN et al., 1990; HUBERT & CANDELARIA, 1980; IKÄVALKO et al., 1990).

A környezetszennyezés monitoringja számos módon megvalósítható, ez nagyon különböző minták – mint pl. talaj-, növény- és egyéb biológiai eredetűek – vizsgálatát igényli. Az egyes mintákhoz a mintavétel és a meghatározás egyaránt specifikus (LACHAS et al., 2000).

A pontosság fontos kérdés, a mikroelem-analízisek konstans hibája lehet a sokféle módon megnyilvánuló hibák egyike: az elhelyezkedés, elucidálás, meghatározás, valamint a hiba alábecsülése. A környezetvédelmi analitika minőségellenőrzésében fontos szerepet játszanak a hitelesített referenciaminták (CRM). A minőségellenőrzés eljárása a referenciaminták analízisének alapul, az ellenőrzésre kerülő analitikai módszer alkalmazásával, valamint a referenciaminták eredményeihez történő összehasonlítással.

Jelen tanulmány a különböző mikroelemek és toxikus nehézfémek (Cd, Pb, Ni, Mo és Zn) meghatározási módszereinek validálását ismerteti, a szénkezelés folyamatában létrejövő anyagok és melléktermékekben, talaj- és biológiai mintákban, különböző referenciaminták (CRM) segítségével.

Kísérleti anyag és módszer

Műszerek. – A minták előkészítéséhez alkalmazott mikrohullámú eszközök:

1. Milestone mikrohullámú berendezés (MLS-1200 MEGA, Sorisole, Olaszország) teflon csővel (MRD 1000/6/100/110), 11×10^6 Pa nyomásig alkalmazható.
2. Microdigest mikrohullámú roncsoló berendezés (3.6 modell, PROLABO, Franciaország), nyílt rendszerű, maximális teljesítmény 250.

Az atomabszorpció-spektroszkópiás meghatározásokat Carl Zeiss Jena AAS 3 (Németország) és UNICAM 939 SOLAR (Nagy-Britannia) készülékekkel végezték, pneumatikus nebulizációval és az atomabszorpciós lángfotomertria analízisekhez (FAAS) készült Photron és Narva típusú egyelemes vájt-katód lámpákkal.

A grafitkemencés atomabszorpciós analízisekhez (GFAAS) EA-30 típusú grafitkemencével és egy MPE automata mintaváltóval felszerelt Carl Zeiss Jena AAS 30 készüléket alkalmaztak.

A vájt-katód lámpákat az analízisek során D₂-háttér-korrekcióval alkalmazták.

Az eredmények megbízhatósága érdekében a vizsgált ionok oldatait az 1000 mg/l standardoldatok hígításával állították elő.

A mérési pontosságot standard mennyiségek hozzáadásával és a kalibrációs görbével ellenőrizték. A Ni analízisének palládium-nitrát, Pd(NO₃)₂, a Cd és Pb analízisekhez pedig NH₄H₂PO₄, valamint Pd+Mg(NO₃)₂ mátrix módosítót alkalmaztak, mivel jelentősen javította a csúcs megjelenését és a jelerősséget. A többi fém mérésénél erre nem volt szükség. A GFAAS méréseknél a minta térfogata 20 µl volt, az elemek meghatározása az abszorpciós csúcs közelében történt.

A vizsgálatokhoz alkalmazott reagensek. – Merck gyártmányú Suprapur hidrogén-peroxid (30% v/v), Suprapur salétromsav (Zakłady Azotowe Tarnów-Mościce) 68%-os, Suprapur perklórsav 70%-os, (VEB Laborchemie Apolda-Germany). 38%-os sósav, 40%-os folyosav, és 98%-os kénsav (J.T. Baker B.V. Deventer, Hollandia). A HF használatakor 99%-os telített bórsavat (POCH, Gliwice) adtunk a mintához a meghatározás előtt a feleslegben levő HF reagáltatása céljából, a műszer károsodásának megelőzésére.

A reagensek előkészítése és hígítása kvarcon kétszer desztillált vízzel történt. Az üveg és műanyag eszközöket alaposan átmostuk salétromsavval (68%). A vegyszerek ultratiszták voltak, az ellenállás 18 MΩ cm volt (Millipore Co., Bedford, MA, USA).

Hitelesített referencia mintaanyagok. – A módszer hitelesítése referenciamintákkal történt. Összesen 6 különböző mintát használtunk a mikrohullámú roncsoláshoz: BCR No. 40. sz. *szénminta* a Közösségi Referencia Hivatalból (BCR, Brüsszel); NIST No. 1577a *marhamáj*minta az Országos Standard és Technológiai Intézetből (NIST, USA); három minta a Nukleáris Kémia és Technológiai Intézetből (Varsó): *finom szállópor* (CTA-FF-1), *apatit koncentrátum* (CTA-AC-1), és *Oriental dohány* (CTA-OTL-1). Ezen kívül, a Wageningen-i Mezőgazdasági Egyetemről származó *talajminta* (RTH-912) ellenőrzése is megtörtént.

A minták előkészítése. – A minták feltárásánál a mikrohullámú kemence esetén általánosan alkalmazandó eljárást követtük. Analizáltuk a hamu és az erőművi hulladék, szén, kőzet és Felső-Szilézia egyik szénbányájából származó flotációs maradványmintákat. Felső Szilézia területéről – Gliwice, Opole, Ozimek – moha-, növény- és talajmintákat is begyűjtöttünk. Növényi mintákat Ausztráliából, Cairns térségéből is gyűjtöttünk. A mohaminták szétválasztott zöld és barna részeit az irodalomban található módszerek alapján készítettük elő a vizsgálatra (STRY-JEWSKA et al., 1994; MARKERT et al., 1994).

A szénfeldolgozás termékei és hulladékai. – A Felső-Sziléziából származó, fentiekben felsorolt mintákat elemeztük. A részmintákat keverővel homogenizáltuk, 24 órán keresztül légszárzóra szárítottuk és 0,2–0,1 mm-es szitán átszitáltuk a meghatározás előtt.

Növénytípusok. – Minden mintaanyagból kiválogattuk a többi növényt vagy mohafajokat és polietilén zacskókban tároltuk. A laboratóriumban először csapvízzel, majd kétszer ioncserélt desztillált vízzel átmostuk, a homok és por eltávolítására. Ezt követően 6 órán keresztül 90–102 °C-on tömegállandóságig szárítottuk. A feltárás előtt polietilén ollóval feldaraboltuk és őröltük.

Talajminták. – A talajmintákat 90 °C-on kiszárítottuk, majd 2 mm-es rostán átszitáltuk. A részmintákat keverővel homogenizáltuk, majd 1,6 mm-es rostán átszitáltuk és 24 órán keresztül tömegállandóságig szárítottuk.

Mikrohullámú roncsolás

I. módszer (szénfeldolgozás termékei és hulladékai) (BARANOWSKA et al., 2001; SROGI, 2002)

I. eljárás: salétromsav – perklórsav – folyosav és hidrogén-peroxid

– Mintatömeg: 200 mg, ehhez 3,0 ml 68%-os salétromsavat, 3,0 ml 70%-os perklórsavat mérünk a mikrohullámú roncsoló politetrafluoretilén (PTFE) csövébe. A rendszert lezárjuk és bekapcsoljuk a négy lépésből álló I. programot: 250 W 8 min, 400 W 4 min, 500 W 4 min, 250 W 4 min. A program lejárta után kivesszük a csöveket és kb. 40 percig vízfürdőn lehűtjük. A mintákat szűrjük, a maradékot vízzel átöblítjük és 50 ml térfogatra feltöltjük.

– Mintatömeg: 200 mg, ehhez 3,0 ml 68%-os salétromsavat, 2,0 ml 30%-os hidrogén-peroxidot mérünk a mikrohullámú roncsoló politetrafluoretilén (PTFE) csövébe. Az I. program lejárta után kivesszük a csöveket és lehűtjük. A mintákat szűrjük, a maradékot vízzel átöblítjük és 50 ml térfogatra feltöltjük.

– Mintatömeg: 200 mg, 3,0 ml 40%-os folyosavat és 2,0 ml 70%-os perklórsavat adunk hozzá a PTFE csőbe. Az I. program befejeződése után lehűtjük a csöveket. Ezután 10,0 ml H₃BO₃-at adunk hozzá (a BF₃ eltávolítása céljából) és feltárjuk a fentiek szerinti módon. A mintákat ezután szűrjük és 50 ml térfogatra hígítjuk.

II. eljárás: salétromsav – perklórsav – kénsav

– Mintatömeg: 200 mg, ehhez 3,0 ml 68%-os salétromsavat, 3,0 ml 70%-os perklórsavat mérünk a mikrohullámú roncsoló politetrafluoretilén (PTFE) csövébe. A rendszert lezárjuk és bekapcsoljuk a négy lépésből álló II. programot: 350 W 10 min, 500 W 10 min, 500 W 8 min, 350 W 5 min. A program lejárta után kivesszük a csöveket és kb. 40 percig vízfürdőn lehűtjük. A mintákat szűrjük, a maradékot vízzel átöblítjük és 50 ml térfogatra feltöltjük.

Ezen túlmenően a mintákat az alábbi savelegekkel tárjuk fel: HNO₃-HCl (5 + 2, 1,5 + 5,5), HNO₃-H₂SO₄ (4 + 3), HNO₃ – HCl – HClO₄ (2 + 3 + 2) a Milestone mikrohullámú rendszer alkalmazásával, a fent ismertetett II. program szerint.

A szénmintákat a kétfokozatú program szerint tártuk fel. Az első fokozatban a szénmintát a PTFE csőbe tesszük és 3,0 ml 68%-os salétromsavat adunk hozzá. A II. program szerint járunk el. A második fokozatnál, a program lejárta után a csöveget 1 órán át hagyjuk hűlni és hozzáadunk 3,0 ml 70%-os perklórsavat, majd folytatjuk a feltárást azonos körülményeknél. A program befejeződésekor a csöveget kb. 40 percig vízfürdőben hűlni hagyjuk. Ezt követően leszűrjük és 50 ml térfogatra töltjük.

II. módszer (Biológiai minták)

I. eljárás: salétromsav – hidrogén-peroxid (Ennél a módszernél két verzió javasolható a mikrohullámú kemence típusától függően.)

– Mintatömeg: 100 mg, ehhez 5,0 ml 68%-os salétromsavat, 1,0 ml 30%-os hidrogén-peroxidot adunk és a Microdigest típusú kemencében tárjuk fel az alábbi paraméterek mellett: 70% 1 min, 0% 2 min, 50% 4 min, 0% 1 min, 30% 8 min, 0% 1 min és 60% 2 min (IA jelű program) (SROGI, 2004). A program befejeződése után a csöveget kb. 40 percig vízfürdőn hűlni hagyjuk, majd szűrjük és 25 ml-re töltjük fel.

– A második verzió szerint 100 mg mintát tárunk fel az alábbi eleggyel: $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 2:1,4:1 a Milestone mikrohullámú rendszerben az alábbi programozással: 252 W 2 min, 0 W 2 min, 250 W 6 min, 400 W 5 min, 650 W 5 min (IIA jelű program).

Ezen kívül, a mintákat 2,0 ml 68%-os salétromsavval és 1,0 ml 30%-os hidrogén-peroxiddal tárjuk fel a Milestone mikrohullámú rendszerben az alábbi programozással: 400 W 6 min, 225 W 7 min, 0 W 2 min, 550 W 6 min, 650 W 6 min (IIIA jelű program).

II. eljárás: salétromsav – perklórsav – sósav

– Mintatömeg: 100 mg, ehhez 4,0 ml 68%-os salétromsavat és 2,0 ml 70%-os perklórsavat adunk, majd a kemencébe helyezzük a PTFE csöveget. A hétfokozatú fűtőprogram az alábbi: 350 W 6 min, 200 W 6 min, 0 W 1 min, 350 W 7 min, 0 W 1 min, 450 W 7 min és 650 W 6 min (IVA jelű program). Ezt követően kb. 40 percig vízfürdőn lehűtjük, majd a mintákat leszűrjük és 25 ml térfogatra töltjük. Ezen kívül a mintákat a fentiekben már ismertetett IIA jelű, kétlépcsős program szerint tárjuk fel, először 4,0 ml 68%-os salétromsavval 2 órás intervallumokban. Másodszor, a mintákat 2,0 ml 70%-os perklórsavval roncsoljuk el, a IVA jelű program szerint. Ezután kb. 40 percig vízfürdőn hűtjük, majd szűrjük és 25 ml térfogatra töltjük.

III. módszer (talajminták)

I. eljárás: salétromsav – sósav – folyosav – bórsav

– Mintatömeg: 200 mg, hozzáadunk 1,0 ml 68%-os salétromsavat, 3,0 ml 38%-os sósavat és 2,0 ml 40%-os folyosavat és a PTFE csövekben a kemencébe helyezzük (SiF_4 eltávolítása). A rendszert lezárjuk, és az IB jelű program szerint tárjuk fel a mintákat: 250 W 3 min 20 sec, 400 W 3 min 20 sec, 650 W 3 min 20 sec, 250 W 3 min, 20 sec (az IB jelű program I. fokozata). Ezután a csöveget kb. 60 percig

vízfürdőn hűtjük. Ezután a mintákat 10,0 ml H_3BO_3 -al bepároljuk (BF_3 eltávolítása) az alábbi program szerint: 250 W 30 sec, 0 W 30 sec, 250 W 3 min, 400 W 3 min, 600 W 3 min és 0 W 20 min (az IB jelű program II. fokozata). A program lejárta után a csöveket vízfürdőn hűtjük kb. 40 percig majd a mintákat 50 ml-re töltjük.

II. eljárás: salétromsav – sósav – folyosav – kénsav és hidrogén-peroxid

– Mintatömeg: 500 mg, hozzáadunk 5,0 ml ionmentes vizet, 3,0 ml 68%-os salétromsavat, 9,0 ml 38%-os sósavat és behelyezzük a platina olvasztótégelybe. Kb. 30 percig pároljuk, majdnem teljes kiszáradásig és hagyjuk kihűlni, majd hozzáadunk 5,0 ml 30%-os H_2O_2 -ot és kb. 15 percig pároljuk, ismét majdnem teljes kiszáradásig. Lehűlés után hozzáadunk további 2,0 ml H_2O_2 -ot a nitrogén-oxidok eltávolítására, majd a lehűlt oldatot puha szűrőpapíron átszűrjük (N 388 Φ). Ezután a szűrőpapíron maradt részt vízzel átmoszuk és a platina tégelybe tesszük, 250 °C-on kiszáritjuk és szárazon kb. 400 °C-on elhamvasztjuk kemencében. Hozzáadunk H_2SO_4 (1:1) és HF (0,3:2) arányú elegyét és fűtőlemezen melegítjük. A SO_3 eltávolítása céljából hozzáadunk 2,0 ml HNO_3 -ot. A lehűlt oldathoz adunk 20,0 ml HCl-ot (1:1 v/v) és melegítjük ismét 30 percig, majd áttöltjük 100 ml-es polietilén mérőlombikba és jelig töltjük desztillált vízzel. A vak oldatokat ugyanígy készítjük el.

A 6 mintát egyenletesen elhelyezzük a mikrohullámú roncsolóba és a következő program szerint tárjuk fel: 250 W 30 s, 0 W 30 s, 250 W 3 min, 400 W 3 min, 600 W 3 min, 0 W 20 min.

Jelen tanulmányban a kadmium, cink, ólom, nikkel és molibdén közvetlen meghatározásához a javasolt (CARRION et al., 1988; SROGI, 2004; OPYDO, 1997; VIEIRA et al., 2002; HOENIG & DE KERSABICC, 1996) tömegsúcsot alkalmaztuk a legnagyobb pontosság eléréséhez.

Eredmények és értékelésük

A feltárás és leroncsolás optimális paramétereinek (a savtérfogatok és arányaik) az analízisre kerülő szerves és szervetlen anyagokhoz megfelelőnek kell lennie. Másrészt, a feltárási idő, az alkalmazott mikrohullámú energia és a fűtési periódusok száma a kemencében levő minták számától függ, amely kísérletileg állapítható meg. Jelen tanulmányunkban hat referenciamintát használtunk a vizsgálatokhoz.

A biológiai minták analízisének eredményei

A fűtőprogramok optimalizálása – nyitott rendszerben. – A kissé savas mintaanyag a folyékony közegben oldódás után biztosítja a problémák kiküszöbölését az AAS analízis folyamán. A növényminták feltárásához az alábbi reagenseket használtuk: HCl, HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 és H_2O_2 . A sokféle oxidálóanyag ellenére ugyanakkor a viszonylag univerzális oxidálóanyag megtalálása nehéznek bizonyult. Az ólom meghatározás szempontjából pl. a kénsav alkalmazása nem kívánatos (a Pb együttes kicsapódása a CaSO_4 -tal), de a HClO_4 alkalmazását sem javasolják. Abban az esetben, ha csak HNO_3 -tal tárjuk fel a mintákat, az oldatok színe azt mutatta,

hogy a feltárás nem volt tökéletes. A korábbi vizsgálatok a moha és különböző növényi minták feltárásakor a $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ jó hatékonyságát igazolták (SROGI, 2002, 2004) a nyitott rendszerekben. Jelen dolgozatunkban ezeket a reagenseket alkalmaztuk a mikrohullámú feltáráshoz alacsony nyomású csövekben, a feltárási idő meghosszabbításával (IA jelű program). A különböző minták (moha, növények, és CRM: Oriental dohány és marhamáj) feltárása átlátszó és szintelen oldat eléréséig történt. A nagyobb mennyiségű szilikátot tartalmazó mintáknál azonban kisebb mennyiségű fehér csapadék megengedhető volt, amely az analízis előtt leülepedett. A kapott eredmények összhangban voltak a referenciaminták adott értékeivel. A mintákból ólom meghatározást végeztünk, salétromsav alkalmazásával. A salétromsav alkalmazása azért volt szükséges, mert a tapasztalatok szerint a szulfát zavarja az ólom atomabszorpciós meghatározásakor a létrejövő jelet (ANDERSON, 1976) (1. táblázat).

A fűtőprogram optimalizálása – zárt rendszerben. – A 200 mg tömegű Oriental dohány- (CTA–OTL-1) és marhamáj- (1577a) mintákat az alábbi elegy segítségével tártuk fel a PTFE zárt csövekben: 2,0 ml 68%-os salétromsav, 1,0 ml 30%-os hidrogén-peroxid (IIA jelű program) és a mikrohullámú feltárás idejének meghosszabbításával (IIIA jelű program). Egy másik kísérletben 4,0 ml 68%-os salétromsav és 2,0 ml 70%-os perklórsav alkalmazásával (kétlépcsős program) és $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{HCl}$ (2+1+1, IVA jelű program) végeztük a feltárást. A hidrogén-peroxid helyett a fenti elegyeket alkalmaztuk. A roncsolás vizuális megfigyelése szerint a H_2O_2 vagy HClO_4 oxidatív reagenseket tartalmazó elegyek szintelen roncsolatokat eredményeztek, szilárd halmazállapotú szerves maradványok nélkül. Az oxidatív anyagok nélkül, sósavval feltárt minták színe sárga maradt és szilárd részecskék maradtak az oldatban.

A mikrohullámú feltárási módszerek ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$, ill. $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$, III. és IV. program) összehasonlítására teszteltük a programokat (lásd 1. táblázat). Az összehasonlítás a kapott értékek között jó volt.

Az AAS segítségével meghatározott elemek közti relatív standard eltérés (RSD) általában kisebb volt 5%-nál. Ez a feltárt minták homogenitásának biztonságát jelzi. A GFAAS segítségével meghatározott mintáknál az RSD kissé magasabb volt, különösen a molibdén esetében. A GFAAS meghatározásnál fellépő nehézségek részben e problémák előidézői. A FAAS és GRAAS módszerrel kapott eredmények ezzel összhangban vannak. Ez azt mutatja, hogy a mátrix nem zavarja a fémek meghatározását és ennél fogva a kalibrációt.

A CRM Oriental dohány analízisének eredményei a Milestone eljárásban javasoltak szerinti paraméterekkel (II. jelű program) kielégítőek voltak (1. táblázat), a pontosság és a reprodukálhatóság az új paraméterekkel jelentősen tovább javult (III. jelű program).

A salétromsavas–perklórsavas–sósavas feltárási módszernél jelentősen alacsonyabb (Pb, Ni, Zn), ill. magasabb (Cd, Mo) értékeket is megfigyeltünk. Ez a módszer nem kellően megbízható a felsorolt mikroelemek meghatározására.

A fentiekén kívül CRM marhamájmintát is vizsgáltunk. Mindegyik módszerrel elvégeztük az analízist és az adatok statisztikai elemzését. A hat módszerrel kapott

1. táblázat

A hitelesített Oriental dohány- (CTA-OYL-1) analitikai eredményei atomabszorpciós lángfotometriával (FAAS), ill. a hitelesített marhamáj (CRM 1577a) minta analitikai eredményei grafitekmenecés atomabszorpciós spektrometriával (GFAAS)
[Az átlageredmények (mg/kg) mellett feltüntettük a \pm konfidencia intervallumokat]

(1) Elem	(2) Hitelesített érték	(3) HNO ₃ +H ₂ O ₂ (5+1) Feltárás nyitott csövekben, IA program	(4) HNO ₃ +H ₂ O ₂ (2+1) Feltárás zárt csövekben, IIA program	(5) HNO ₃ +H ₂ O ₂ (2+1) Feltárás zárt csövekben, IIIA program	(6) HNO ₃ +HClO ₄ (4+2) Feltárás zárt csövekben, IVA ^a program	(7) HNO ₃ +HClO ₄ +HCl (2+1+1) Feltárás zárt csövekben, IVA program
A. Oriental dohányminta						
Pb	4,91±0,8	4,65±1,89	5,91±1,09	4,73±0,15	4,83±0,89	2,28±1,08
Cd	1,12±0,12	1,14±0,32	1,71±0,41	1,17±0,13	1,14±0,11	1,54±0,56
Ni	6,32±0,65	6,41±1,23	7,58±2,59	6,48±0,47	6,31±0,23	5,81±1,19
Mo	0,26*	0,30±0,10	1,34±0,71	0,31±0,11	0,29±0,12	1,45±0,87
Zn	49,9±2,4	50,21±2,29	54,01±1,88	49,49±0,87	51,11±0,59	45,02±1,02
B. Marhamáj minta						
Pb	0,135±0,015	0,12±0,09	0,18±0,07	0,13±0,02	0,13±0,03	0,19±0,07
Cd	0,44±0,06	0,45±0,08	0,56±0,09	0,43±0,06	0,44±0,05	0,33±0,09
Ni	-	1,85±0,82	3,01±1,25	2,25±0,61	2,89±0,59	3,04±1,48
Mo	-	1,01±0,91	1,89±0,83	1,36±0,09	1,35±0,17	2,01±1,58
Zn	123±8	126,17±5,28	127,01±2,91	122,18±1,57	125,04±1,29	128,44±2,07

* Nem hiteles, az értéket informatív céllal adják meg.; ^a kétfokozatú program

2. táblázat

A Pb, Cd, Ni, Zn and Mo átlagos koncentrációja (mg/kg) moha-, gyógynövény- és marhamáj-mintákban, referenciaminták (CRM) alkalmazásával (n = 6)

(1) Minta és származási helye	Pb	Cd	Ni	Zn	Mo
<i>Dandelion (Taraxacum officinale Web)</i>					
– gyorsforgalmi út	8,75	0,78	1,29	41,3	1,49
– vasútállomás	21,6	1,21	1,2	94,16	1,56
– folyópart	8,12	0,34	0,30	32,15	0,49
– szennyezetlen területek	4,87	1,47	2,27	49,12	1,09
<i>Folium Urticae dioica</i>					
– gyorsforgalmi út	15,26	0,61	0,61	38,16	1,32
– hegyvidék (Dél-Lengyelország)	7,14	0,28	0,28	32,44	0,55
– hegyvidék	5,01	0,24	0,24	16,65	1,01
<i>Folium menthae piperitae</i>					
– gyorsforgalmi út	32,75	1,03	1,03	100,5	2,42
– városi út	46,15	1,28	1,28	89,16	1,01
– vasútállomás	26,15	0,97	0,97	90,12	0,99
– veteményeskert	7,13	0,2	0,3	21,6	0,21
– veteményeskert	51,18	0,88	0,88	120,76	0,71
<i>Folium menthae piperitae FP V</i>					
– szennyezetlen terület, Ausztrália	39,96	1,42	1,42	92,34	0,58
– park, Cairns, Ausztrália	51,02	1,14	1,14	72,36	0,21
– park	32,89	0,40	0,41	212,05	1,57
<i>Rosa canina</i>					
– vasútállomás	4,12	0,05	0,05	28,32	0,97
– városi út	7,23	0,27	0,27	285,21	1,18
– városi út	6,43	0,34	0,34	232,14	1,01
– vasútállomás	73,56	1,16	1,16	43,16	1,38
– városi út	6,45	0,22	2,82	10,23	1,29
<i>Folium Ocimum basilicum</i>					
– erdő	16,18	0,82	0,82	38,44	1,54
– veteményeskert	66,42	0,73	0,73	115,12	1,74
– szennyezetlen terület, Cairns	8,08	0,30	0,34	169,27	0,93
– szennyezetlen terület, Cairns	10,21	0,75	0,75	10,34	0,95
<i>Thea folium</i>					
– szennyezetlen területek	1,51	0,06	2,01	15,87	0,069
– szennyezetlen területek, Cairns	3,89	0,89	1,75	15,89	0,18
<i>Flos chamomillae</i>					
– veteményeskert	3,11	0,09	1,89	10,89	0,08
– veteményeskert	1,89	0,08	1,89	9,89	0,11
<i>Solidaginis herba</i>					
– szennyezetlen területek	2,01	0,19	1,01	12,23	0,12
<i>Mix herbs – szennyezetlen területek</i>	4,42	0,45	1,62	31,17	0,11
<i>Plagiothecium loteum</i>					
– park	26,14	0,74	0,74	63,15	1,54
– park	28,26	0,82	0,82	18,21	1,63
– városi út	281,11	4,09	35,11	644,81	1,20
– park	120,10	4,32	14,47	223,41	1,25

2. táblázat folytatása

(1) Minta és származási helye	Pb	Cd	Ni	Zn	Mo
<i>Plagiothecium loteum</i>					
– városi út	401,28	4,58	36,89	722,58	6,61
– park	99,02	9,45	35,78	320,19	0,56
<i>Orthodicranum montanum</i>					
– park	40,13	1,07	1,08	90,26	3,62
– város	251,48	6,81	54,02	289,12	5,38
– park	103,11	3,20	30,11	489,10	0,98
– gyorsforgalmi út	740,12	21,10	74,17	1103,22	3,71
– erdő	101,11	1,87	23,51	203,14	2,81
– városi út	527,71	10,12	66,10	552,23	9,07
– gyorsforgalmi út	601,58	25,01	67,80	828,37	5,38
<i>Pohlianutans</i> – park	68,13	1,21	1,12	65,72	2,55
<i>Salvia pratensis</i> – veteményeskert	2,89	0,50	0,89	7,29	0,99
<i>Hypnum cupressiforme</i> fo. <i>filiforme</i>					
– park	268,60	2,61	32,11	337,17	1,11
– gyorsforgalmi út	823,25	17,23	81,20	826,70	5,17
– szennyezetlen területek , park	151,77	2,05	7,27	199,40	1,29
– szennyezetlen területek	44,76	1,24	3,34	90,01	1,32
– szennyezetlen területek	30,11	1,99	2,99	67,89	1,45
– szennyezetlen területek	30,87	1,76	4,01	88,76	2,12
<i>Entodon schreberi</i>					
– erdő	2,50	3,2	2,5	11,88	0,97
– park	114,40	27,02	51,50	728,19	3,89
<i>Pohlianutans</i>					
– városi út	451,11	12,10	99,23	627,81	6,20
– város	359,12	6,02	65,17	484,55	3,15
<i>Polytrichum formosum</i>					
– park	64,17	4,23	28,27	369,31	0,15
– park	102,70	1,89	18,20	115,28	1,09
<i>Pinus sylvestris</i>					
– szennyezetlen területek	7,09	0,67	1,90	67,78	0,45
– szennyezetlen területek	9,87	0,78	1,76	59,98	0,65
– szennyezetlen területek	5,48	0,89	1,65	68,93	0,67
<i>Hypogymnia tubulos</i>	14,36	1,35	2,45	72,42	0,99
– szennyezetlen területek					
<i>Hypogymnia physodes</i>					
– szennyezetlen területek	18,41	1,11	2,94	69,96	0,94
– szennyezetlen területek	11,19	0,99	2,65	78,9	0,78
Marhamáj	0,25	0,49	2,58	136,45	1,45
Marhamáj	0,98	0,09	1,89	120,36	1,87
Marhamáj	1,02	0,08	2,01	145,19	2,11
Marhamáj	1,05	0,08	2,04	123,58	2,01
Marhamáj	1,07	0,09	1,58	120,96	2,91

eredményeket és az értékelést az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az értékek a hitelesített minták értékhatárain belül voltak. A variációs koefficiensek átlagai a GFAAS esetében magasabbak voltak, mint a FAAS-nél.

A hitelesített referenciamintákkal (CRM) végzett mérések alapján a mintákban meghatároztuk a vizsgált ionok optimális mérési körülményeit. Az egyes ionokra kapott eredményeket a 2. táblázatban összesítettük. A Gliwice, Opole és Ozimek térségében elvégzett mérések azt mutatják, hogy a mohák és az orvosi gyógynövények hasznos bioindikátorai a nehézfémekkel történő környezetszennyezésnek. A mintákat annak alapján választották ki, hogy a vizsgált területen gyakori az előfordulásuk, az ipari körzetekben ugyanúgy megtalálhatók, mint a szennyezetlen területeken, ami lehetővé tette a fémtartalmuk szerinti összehasonlításukat.

A geológiai minták analízisének eredményei

A geológiai minták mikrohullámú feltárásánál az optimális körülmények megállapítására három hitelesített referenciamintát alkalmaztunk: finom szállópor (CTA-FF-1), apatit koncentrátum (CTA-AC-1), valamint BRC No. 40 jelzésű szénminta. A kiinduláskor a szénmintával végeztük el a vizsgálatokat: két mikrohullámú feltárási módot (I. és II. jelű programok) alkalmaztunk, a fentiekben leírt savelegyek segítségével (kísérleteink egy része). A $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (3+3), valamint a $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (2+3) alkalmazásakor (I. jelű program), alacsony értékeket kaptunk az alábbi elemekre: Zn, Pb, Ni, Cd és Mo (lásd 3. táblázat). Az eredmények pontatlansága azonban azt jelzi, hogy a fenti eljárás nem elfogadható. A szénminták mikroelem-tartalmának meghatározásánál tapasztalt rossz hatásfok oka az lehet, hogy a feltárás nem volt tökéletes. A 3,0 ml HF (40%) és a 2,0 ml HClO_4 (70%) alkalmazása HNO_3 helyett bizonyos mértékig magasabb értékeket eredményezett minden elemnél (3. táblázat). Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a HClO_4 és a HF keveréke jobb feltáródást biztosít, így alkalmasabb a fenti 5 mikroelem meghatározására.

A feltárást követően bórsavoldatot adtunk a mintákhoz, a szabad HF semlegesítésére. E lépés nélkül az AAS analízis nem végezhető el, mivel károsítja a készülék kvarc égőfejét. A következőkben a mikrohullámú feltárási idő és a mikrohullámú erő megnövelésének tesztelését végeztük el. A II. jelű program – nagyobb erő és hosszabb idő – $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (3+3) olyan értékeket eredményezett, melyek összhangban voltak a referenciaminták eredményeivel (3. táblázat). A szénminták analízisének eredményei nagyon jók voltak.

A II. jelű programot alkalmazták a másik két referenciaminta feltárásánál. A kapott eredmények szintén kielégítőek voltak (lásd 3. táblázat). Az eredmények összehasonlítása céljából ezeket a mintákat különböző savelegyekkel tárták fel: $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (5+2, 1,5+5,5), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (4+3), $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HClO}_4$ (2+3+2) a Milestone mikrohullámú rendszer segítségével. A feltárás nem volt tökéletes.

A referenciaminták eredményeivel történő összehasonlítás az alábbi következtésekre adott lehetőséget:

– A HNO_3 és HClO_4 elegyével végzett feltárás általában jobb eredményt adott a II. jelű program alkalmazásával, mint az I. program esetében, ahol a Zn, Cd, Ni, Mo és Pb meghatározáskor az értékek túl alacsonyak voltak. A hiba legvalószínűbb oka

3. táblázat

A hitelesített szén- (BRC-40), szállóhamu (CTA-FF-1) és apatit koncentrációját (CTA-AC-1) minták analitikai eredményei atomabszorpciós lángfotometriával (FAAS) [Az átlageredmények (mg/kg) mellett feltüntetjük a \pm konfidencia intervallumokat] (n = 6)

(1) Elem	(2) Hitelesített érték	(3) HNO ₃ +HClO ₄ (3+3) Feltárás zárt csövekben, I program	(4) HNO ₃ +H ₂ O ₂ (3+2) Feltárás zárt csövekben, I program	(5) HF+ HClO ₄ (3+2) Feltárás zárt csövekben, I program	(3) HNO ₃ +HClO ₄ (3+3) Feltárás zárt csövekben, II program	(3) HNO ₃ +HClO ₄ (3+3) Feltárás zárt csövekben, II program ^a	(3) HNO ₃ +HClO ₄ (4+3) Feltárás zárt csövekben, II program
A. Szénminta (BRC-40)							
Pb	24,2±1,7	21,12±1,89	20,89±2,12	24,89±0,78	25,02±0,64	25,07±0,91	18,01±5,08
Cd	0,11±0,02	0,19±0,22	0,14±0,12	0,12±0,02	0,11±0,02	0,12±0,02	0,18±0,09
Ni	25,4±1,6	22,29±2,07	20,58±3,81	25,81±0,89	24,99±1,28	25,81±0,97	19,81±3,08
Mo	–	–	–	–	–	–	–
Zn	30,2±1,9	28,81±3,45	27,80±2,59	30,89±0,97	29,99±1,01	30,81±0,96	27,99±2,91
B. Szállóhamu (CTA-FF-1)							
Pb	369±46	345,41±8,47	325,11±4,11	370,01±2,07	384,18±5,04	389,08±3,48	295,11±10,19
Cd	2,8*	2,18±0,88	2,11±0,87	2,78±0,12	2,79±0,18	2,80±1,05	3,77±1,28
Ni	99±5,8	94,21±5,78	93,01±4,04	99,21±1,21	100,01±2,18	101,09±2,29	90,11±5,20
Mo	17*	16,57±1,89	15,29±2,08	17,57±1,19	17,07±1,23	17,25±2,09	15,47±1,59
Zn	569±58	522,18±11,23	510,22±5,06	562,11±2,73	589,19±4,11	590,03±3,81	510,17±9,72
C. Apatit koncentrációját (CTA-AC-1)							
Pb	–	–	–	–	–	–	–
Cd	–	–	–	–	–	–	–
Ni	9*	8,03±2,34	7,82±2,90	9,11±0,13	9,33±0,82	9,77±0,82	10,28±2,94
Mo	–	–	–	–	–	–	–
Zn	38,0±7,6	28,11±3,18	26,18±5,07	37,99±1,02	39,09±0,72	39,80±0,42	23,17±6,22

* Nem hiteles, az értéket informatív céllal adták meg.; ^a kétfokozatú program

az adszorpció vagy a hevítéskor képződő elillanó vegyületek miatti veszteség (BARANOWSKA et al., 1999, DITTRICH, 1988). A FAAS vagy a GFAAS mérések során fellépő interferencia lehetőségét standardmennyiség alkalmazásával kizártuk. A mátrix erősen befolyásolta az analitikai reakciókat, ezért ítéltük szükségesnek a standardmennyiség kalibrálását. Mintánkénti alkalmazása azonban eléggé munkaigényesnek bizonyult.

– A mikrohullámú feltárás ($\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$) után a kapott eredmények hibahatára néhány százalék volt (általában 5,5% alatt).

Ezek az eredmények világosan mutatják, hogy a II. jelű program megfelelő feltárási módszerként javasolható a geológiai minták nehézfém-tartalmának meghatározására. A HClO_4+HF és $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ elegye alkalmas a geológiai eredetű minták roncsolására az ismertetett módszereknél.

A szállópor, apatit koncentrátum és szén referenciaminták (CRM) analízisének eredményeit saját mintáinkkal összehasonlítva, a kapott eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat

Az ólom, kadmium, nikkel, cink és molibdén átlagos koncentrációi (mg/kg) a szénfeldolgozás során keletkező anyagokban referenciaminta (CRM) alkalmazásával (n = 6)

(1) Minta	Pb	Cd	Ni	Zn	Mo
a) Szén szállóhamu	270,23	11,23	100,23	189,23	12,37
	302,23	7,25	123,89	170,22	15,36
b) Apatit koncentrátum	66,25	8,02	10,23	66,23	42,36
	57,23	3,26	15,59	70,12	71,23
	78,29	4,59	11,23	39,28	48,96
c) Salak	50,98	3,23	55,69	133,68	12,36
	48,89	4,59	33,69	55,18	55,89
	52,19	1,23	56,98	49,23	70,88
d) Kő	139,28	2,59	67,89	255,89	66,39
	100,32	4,69	58,96	200,58	70,12
	98,17	3,69	45,32	78,12	77,09
e) Szén	86,21	1,99	20,36	88,23	55,29
	71,09	1,28	23,36	35,12	50,71
	100,98	0,99	21,28	50,18	49,89
	128,39	0,78	45,69	66,09	44,09
f) Borsó méretű szén	44,23	3,59	60,23	67,11	55,12
g) Darabos szén	58,96	2,28	100,36	44,02	50,19
h) Diószén	99,08	1,99	89,36	111,28	91,08
i) Flotációs rész	55,12	1,52	57,23	65,23	59,32
	59,21	2,01	49,58	57,12	51,15
	44,36	2,09	67,69	44,02	49,07
j) Hulladék	189,32	1,87	46,36	120,23	79,18
	110,21	3,98	76,36	65,33	70,12
	89,23	4,59	49,32	74,08	69,11

A talajminták analízisének eredményei

A vizsgált talajminták optimális mikrohullámú feltárási körülményeinek megállapításához az RTH-912 jelzésű referenciamintát két párhuzamos módszerrel roncsoltuk:

1. *Mikrohullámú kemence.* $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$ (a SiF_4 eltávolítására) – V. jelű program, I. fokozat. Ezt követően a mintákat 10,0 ml 99%-os bórsavval kezeltük és az V. jelű program II. fokozat szerint tártuk fel.

2. Nedves feltárási platina csövekben, hagyományos feltárási módszerrel: $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}$, H_2O_2 , H_2SO_4 , HF.

A megbízhatóságot referenciamintával ellenőriztük, a feltárási teljesen végbe ment. Az RTH-912 minta analízisének eredményei az 5 táblázatban láthatók. A mért nehézfém-tartalom a mintákban azonos volt a referenciaminták értékeivel. Ebből azt a következtetést lehet levonni, hogy nem lépett fel veszteség egyik feltárási módnál sem. Továbbá, nem fordult elő mátrix interferencia az atomizáció során. A

5. táblázat

A hitelesített talajminta (RTH-912) analitikai eredményei atomabszorpciós lángfotometriával (FAAS) (n = 6)

[Az átlageredmények (mg/kg) mellett feltüntettük a \pm konfidencia intervallumokat]

(1) Elem	(2) Hitelesített érték	I.	II.	III.	IV. ^a	V.
		program				
Pb	77,46±6,86	70,12±3,08	89,18±4,07	77,16±2,06	78,11±2,66	89,29±3,09
Cd	1,26±0,15	1,13±0,10	1,56±1,55	1,26±0,12	1,25±0,17	1,46±0,25
Ni	55,99±3,90	52,09±1,90	59,97±2,70	55,09±1,97	56,13±1,99	60,92±2,96
Mo	1,98±0,23	1,76±0,40	2,77±2,08	1,98±0,53	1,97±0,93	2,38±1,03
Zn	410,01±16,70	395,11±3,15	431,01±4,77	410,11±3,60	411,08±2,77	477,15±7,08

Megjegyzés: I. program: $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ (5+1) – feltárási nyitott csövekben; II.: $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ (2+1) – feltárási zárt csövekben; III.: $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ (2+1) – feltárási zárt csövekben; IV.: $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ (4+2) – feltárási zárt csövekben; V.: $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{HCl}$ (2+1+1) – feltárási zárt csövekben. ^a: kétfokozatú program

6. táblázat

A talajmintákban mért átlagos Pb-, Cd-, Ni-, Zn- és Mo-koncentrációk, (mg/kg) referenciaminta (CRM) alkalmazásával (n=6)

(1) Mintavétel helye	Pb	Cd	Ni	Zn	Mo
a) Vasútállomás	148,15	5,78	7,29	156,30	9,55
b) Szennyezetlen terület	7,68	1,21	2,21	64,26	4,86
c) Veteményeskert	28,32	2,34	3,99	33,25	5,49
d) Gyorsforgalmi út	111,26	4,61	8,01	139,46	6,89
e) Szennyezetlen terület	7,14	2,28	4,55	29,43	2,99
f) Szennyezetlen terület	5,01	3,24	4,56	16,12	3,01

kapott eredményeket a 6. táblázatban foglaltuk össze. Eredményeink összhangban vannak a KABATA-PENDIAS és PENDIAS (1999), valamint TERELAK és munkatársai (2000) által közölt adatokkal.

A nehézfémek atomabszorpciós spektrometriával történő meghatározásánál a mikrohullámú roncsolás hatékony eszköznek bizonyult a szerves anyag feltárására.

Következtetések

A hitelesített referenciaminták (CRM) alkalmazása a nehézfémek meghatározásánál nélkülözhetetlen, a kalibráció megbízhatóságának ellenőrzésekor, valamint az analitikai rendszer működésének biztosításához, a minta jellegétől függően. Az AAS módszer alkalmazásánál, amely a mintától független, az analízist végző tudása és képessége a megfelelő referenciaminta kiválasztásánál szintén fontos. A megfelelő ellenőrzés más módon nem lehetséges.

A savelegyet alkalmazó mikrohullámú roncsolás megbízható és gyors módszernek bizonyult különböző biológiai és geológiai eredetű minták feltárására az atomabszorpciós spektrofotometriával történő analíziseknél. A feltárási idő és a hőmérséklet azonban a minta tulajdonságaitól és térfogatától függ.

Kulcsszavak: mikrohullámú feltárás, nehézfémek, referenciaminták, elektrotermikus atomizáció atomabszorpciós spektrometria (ETAAS), atomabszorpciós spektrometria (AAS)

Irodalom

- ABU-SAMARA, A., STEVEN MORRIS, J. & KOIRTYOHANN, S. R., 1975. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. *Anal. Chem.* **47**. 1475–1477.
- BARANOWSKA, I. & SROGI, K., 1999. Determination of heavy metals in bioindicators by voltammetry using certified reference material. *Proc. XXI. Conf. on Developments in Analytical chemistry for Metallurgy, Ustron-Zawodzie*, 10–14 Oct, 1999, 25 s.
- BARANOWSKA, I., SLACZKA, A. & SROGI, K., 1999. AAS and DPV in the analysis of products from coal treatment. *Electroanalytical and spectroscopic methods in the chemical analysis*, Warsaw, 24–25 May, 1999, 189 s.
- BARANOWSKA, I., SLACZKA, A. & SROGI, K., 2001. Differential pulse polarography in the analysis of products from coal treatment. *P. J. Environ. Stud.* **10**. 57–61.
- BARANOWSKA, I. et al., 2002. Determination of heavy metal contents in samples of medicinal herbs. *P. J. Environ. Stud.* **11**. 467–471.
- BETTINELLI, M., BARONI, U. & PASTORELLI, N., 1988. Determination of arsenic, cadmium, lead, antimony, selenium and thallium in coal fly ash using the stabilised temperature platform furnace and Zeeman-effect background correction. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **3**. 1005–1011.

- BETTINELLI, M., BARONI, U. & PASTORELLI, N., 1989. Microwave oven sample dissolution for the analysis of environmental and biological materials. *Anal. Chim. Acta.* **225**. 159–174.
- CAPOTA, P., BAIULESCU, G. E. & CONSTANTIN, M., 1996. The analysis of environmental samples by ICP-AES. *Chem. Anal. (Warsaw)*. **41**. 419–427.
- CARRION, N. et al., 1988. Determination of copper, chromium, iron and lead in pine needles by Electrothermal Atomisation atomic absorption Spectrometry with slurry sample introduction. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **3**. 479–483.
- DITTRICH, K., 1988. *Atomic Absorption Spectrometry*. PWN. Warsaw.
- FAGIOLI, F. et al., 1986. Determination of lead and cadmium in small amounts of biological material by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy with sampling of carbonaceous slurry. *Atom. Spectrosc.* **7**. 49–51.
- FERDYN, M. & STRZYSCZ, Z., 2002. Heavy metal content in tree species and metallurgical slag from non-ferrous „Orzel Biały” plant in Piekary Śląskie. *Archive Environ. Protect.* **28**. 121–131.
- GALAS, W. & KITA, A., 1997. Determination of ten elements in the spice samples using an Inductively-coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. *Chem. Anal. (Warsaw)* **42**. 403–409.
- HOENIG, M. & DE KERSABICC, A. M., 1996. Sample preparation steps for analysis by Atomic Spectroscopy methods: present status. *Spectrochim. Acta.* **51B**. 1297–1307.
- HUBERT, J. & CANDELARIA, R. M., 1980. Determination of lead, zinc, cadmium and arsenic in environmental samples. *Atom. Spectrosc.* **1**. 90–93.
- HUFFMANN, G. P. et al., 1994. Speciation of arsenic and chromium in coal and comustion ash by XAFS spectroscopy. *Fuel Process. Technol.* **39**. 47–62.
- HUSAIN, S., PRASAD, P. R. & HADAN, S. J., 1990. Quantitative determination of trace elements in Indian coals by differential pulse polarography. *Fuel.* **69**. 130–131.
- IKÄVALKO, E., LAITINEN, T. & REVKITZER, H., 1990. Optimised method of coal digestion for trace metal determination by atomic absorption spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* **363**. 314–316.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H., 1999. *Biogeochemistry of Trace Elements*. PWN. Warsaw.
- KARAYIGHT, A. I. et al., 2000. Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants. *I. J. Coal Geology.* **44**. 169–184.
- KEMP, A. J. & BROWN, C. J., 1990. Microwave digestion of carbonate rock samples for chemical analysis. *Analyst.* **115**. 1197–1199.
- KINGSTON, K. M. & JASSIE, L. B. (Eds.) 1988. *Introduction to Microwave Sample Preparation*. Americal Chemical Society. Washington, D. C.
- KOWALSKA, A., MIGDALSKI, J. & KUBIAK, W., 1999. A rapid and simple method for the determination of heavy metals content in hydroxyapatite by Atomic Absorption Spectrometry and Anodic Stripping Voltammetry. *Chem. Anal. (Warsaw)* **44**. 83–88.
- KUBRAKOVA, I., 1997. Microwave-assisted sample preparation and preconcentration for ETAAS. *Spectrochim. Acta.* **52B**. 1469–1481.
- LACHAS, H. et al., 1999. Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applies to milligram sample size. *Analyst.* **124**. 177–184.

- LAITINEN, T., REVITZER, H. & TOLVANEN, M., 1996. Trace metal analysis of coal fly ash collected plain and on a quartz fibre filter. *Fresenius J. Anal. Chem.* **354**. 436–441.
- LIPPO, H. & SÄRKELÄ, A., 1995. Microwave dissolution method for the determination of heavy metals in biomonitors using GFAAS and Flame AAS. *Atom. Spectrosc.* July/Aug. 154–157.
- LÓPEZ-GARCIA, I. et al., 2003. Slurry sampling for the determination of silver and gold in soils and sediments using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta.* **58B**. 1715–1721.
- MAIA, S. M., POZEBON, D. & CUTIUS, A. J., 2003. Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **18**. 330–337.
- MARKERT, B., REUS, U. & HERPIN, U., 1994. The application of TXRT in instrumental multielement analysis of plants, demonstrated with species of moss. *Sci. Total Environ.* **152**. 213–220.
- MATUSIEWICZ, H. & STURGEON, R. E., 1989. Present status of microwave sample dissolution and decomposition for elemental analysis. *Prog. Anal. Spectrosc.* **12**. 12–39.
- MCGRATH, D., 1998. Use of microwave digestion for estimation of heavy metal content of soils in geochemical survey. *Talanta.* **46**. 439–448.
- MINGORANCE, M. D., PÉREZ-VAZQUEZ, M. L. & LACHICA, M. J., 1993. Microwave digestion methods for the atomic spectrometric determination of some elements in biological samples. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**. 853–858.
- OPYDO, J., 1997. Voltammetric analysis of biological samples and soil after wet digestion using microwave irradiation. *Chem. Anal. (Warsaw)* **42**. 123–128.
- PIZZARO, I. et al., 2003. Arsenic speciation in environmental and biological samples. Extraction and stability studies. *Anal. Chim. Acta.* **495**. 85–98.
- RIBEIRO, A. S., VIEIRA, M. A. & CURTIUS, A., 2004. Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta.* **59B**. 243–253.
- RICHAUD, R. et al., 2000. Trace element analysis of gasification plant samples by ICP-MS: Validation by comparison of results from two laboratories. *Fuel.* **79**. 1077–1087.
- SAMCZYNSKI, Z. & DYBCZYNSKI, R., 1996. Ion exchange behaviour of cadmium on amphoteric ion exchange resin Retardion 11A8 and its application for the determination of cadmium in biological materials by neutron activation analysis. *Chem. Anal. (Warsaw)* **41**. 873–876.
- SCHLEMMER, G. & WELCZ, B., 1987. Determination of heavy metals in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace AAS. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **328**. 405–409.
- SIEBERT, A. et al., 1996. The use of aquatic moss *Fontinalias antipyretica* L. Ex Hedw. As a bioindicator for heavy metals. *Sci. Total Environ.* **177**. 137–144.
- SLACZKA, A. et al., 1998. Distribution of harmful trace elements among coal preparation products. Part I. Elaboration of analytical methods and procedures. *P. J. Environ. Stud.* **7**. 185–188.

- SOMER, G. & ÇAKIR, O., 1984. Differential-pulse Polarographic determination of heavy elements in coal samples. *Analyst*. **109**. 135–137.
- SROGI, K., 2002. Atomic absorption spectrometry and differential pulse polarography in the analysis products and waste from coal treatments and mosses. PhD Thesis. Gliwice.
- SROGI, K., 2004. Internal Report. IChN. Gliwice.
- STRYJEWSKA, E., RUBEL, S. & SUYLARCZUK, I., 1996. Microwave digestion of biological material for voltammetric trace element analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* **354**. 128–130.
- STRYJEWSKA, E. et al., 1994. Heavy metal determination in moss samples from the Kampinos National Park. *Chem. Anal. (Warsaw)* **39**. 483–490.
- TERELAK, H. et al., 2000. Trace Elements (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Agricultural Soils of Poland. IOS. Warsaw.
- TORIGAI, M. et al., 1997. Studies on microwave digestion procedures for the simultaneous multielement determination of arsenic, antimony, chromium, cadmium, nickel and lead in municipal waste incineration fly ash by ICP-AES. *Bunseki Kagaku*. **46**. 401–406.
- VASSILEVA, E. et al., 2001. Revisitation of mineralization modes for arsenic and selenium determinations in environmental samples. *Talanta*. **54**. 187–196.
- VIEIRA, M. A., WELZ, B. & CURTIUS, A. J., 2002. Determination of arsenic in sediments, coal fly ash slurries after treatment by hydride generation atomic absorption spectrometry and trapping in an iridium-treated graphite tube. *Spectrochim. Acta*. **57B**. 2057–2067.
- WESOŁOWSKI, M., KONIECZYŃSKI, P. & MEDRZYCKA, V., 2001. Content and distribution of non-metals in flowers and inflorescences of medicinal plants. *Chem. Anal. (Warsaw)* **46**. 697–706.

Érkezett: 2005. május 15.

Microwave Dissolution Method for the Determination of Heavy Metals in Certified Reference Materials using ETAAS and Flame AAS

K. SROGI

Institute for Chemical Processing of Coal, Zabrze (Poland)

Summary

Simple and rapid analytical procedures for the AAS (Atomic Absorption Spectrometry) determination of Zn, Cd, Ni, Mo and Pb in biological, geological and soil samples are described.

Special attention was paid to sample preparation, which is the step, most vulnerable to contaminants. Optimal conditions are presented for the wet digestion of plant matrices, products and waste for the coal treatment and soil matrices with different acids including: nitric, perchloric, hydrochloric, hydrofluoric, sulfuric and hydrogen peroxide along with optimal temperature programmes for subsequent electrothermal (ET)-AAS and flame (F)-AAS determination of Zn, Cd, Ni, Mo and Pb. Results of the analysis of all samples are discussed.

The proposed method allows obviating the organic matrix (soil and plant) destruction stage, shortening the analyte dissolution time, reducing cost, and minimizing hazards of loss and contamination.

The validity and versatility of the methods developed were verified by the analysis of certified reference materials.

Table 1. Results of analysis of certified material Oriental tobacco (CTA-OTL-1) by FAAS, and certified material Bovine liver (CRM 1577a) by GFAAS. [Results (mg/kg) are expressed as mean \pm confidence intervals]. (1) Element. (2) Certified value. (3) HNO₃+H₂O₂ (5+1) Open vessel digestion, Programme IA. (4) HNO₃+H₂O₂ (2+1) Closed vessel digestion, Programme IIA. (5) HNO₃+H₂O₂ (2+1) Closed vessel digestion, Programme IIIA. (6) HNO₃+ HClO₄ (4+2) Closed vessel digestion, Programme IVA*. (7) HNO₃+ HClO₄ + HCl (2+1+1) Closed vessel digestion, Programme IVA. Remarks: *Not certified. The supplier gives value for informative purposes. * Double-stage programme.

Table 2. Average concentration (mg/kg) of Pb, Cd, Ni, Zn and Mo in moss, medicinal herb and bovine liver samples determined with the application of certified reference materials (CRM) (n = 6). (1) Sample and place of origin.

Table 3. Results of analysis of certified material Coal (BCR-40), Fine fly ash (CTA-FF-1) and Apatite concentrate (CTA-AC-1) by FAAS. [Results (mg/kg) are expressed as mean \pm confidence intervals]. (1)–(2) and Remarks: See Table 1. (3) HNO₃+ HClO₄ (3+3) Closed vessel digestion, Programme I. (4) HNO₃+H₂O₂ (3+2) Closed vessel digestion, Programme I. (5) HF + HClO₄ (3+2) Closed vessel digestion, Programme I. (6) HNO₃+ HClO₄ (3+3) Closed vessel digestion, Programme II. (7) HNO₃+ HClO₄ (3+3) Closed vessel digestion, Programme II. (8) HNO₃+ HClO₄ (4+3) Closed vessel digestion, Programme II.

Table 4. Average concentration (mg/kg) of Pb, Cd, Ni, Zn and Mo in products from coal treatment determined with the application of certified reference materials (CRM)

(n = 6). (1) Sample. a) coal fly ash; b) apatite concentration; c) slag; d) stone; e) coal; f) pea-size coal; g) cobble-size coal; h) nut-size coal; i) flotation tailings; j) waste.

Table 5. Results of analysis of certified material Soil (RTH-912) by FAAS. (n = 6). [Results (mg/kg) are expressed as mean \pm confidence intervals]. (1) Element. (2) Certified value. Remarks: Program I.: $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ (5+1) – open vessel digestion; II.: $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ (2+1) – closed vessel digestion; III.: $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ (2+1) – closed vessel digestion; IV.: $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ (4+2) – closed vessel digestion; V.: $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{HCl}$ (2+1+1) – closed vessel digestion. ^a: double-stage programme.

Table 6. Average concentration of Pb, Cd, Ni, Zn and Mo in soil samples determined with the application of certified reference material (CRM) (n = 6). (1) Place of sampling. a) railway station; b) clean area; c) allotment; d) motorway.