



MINERALIZACJA W SYSTEMACH OTWARTYCH

mgr Ewelina Siwek
16-17.10.2013r

Wprowadzenie



- Przygotowanie próbek jest etapem niezwykle ważnym w całej procedurze analitycznej i niesie ze sobą ryzyko popełnienia błędu.

- W zależności od rodzaju badanej matrycy przygotowanie próbki może obejmować m.in.:
 1. sączenie
 2. mielenie, homogenizację
 3. ekstrakcję
 4. mineralizację (rozkład)

Definicje:



MINERALIZACJA- to całkowity rozkład substancji do prostych, stałych związków nieorganicznych, poprzez ostrożne utlenianie lub odparowanie.

Na skutek tego procesu, z próbki jest całkowicie usuwany wodór, węgiel, siarka i azot, które odparowują w postaci pary wodnej i odpowiednich gazowych tlenków, zaś pozostałość to tlenki i sole innych pierwiastków obecnych w analizowanej substancji.

MINERALIZACJA

OTWARTA

- MOKRA:**
- Rozpuszczanie w wodzie
 - Roztworzenie w kwasach z użyciem przewodnictwa cieplnego**
 - roztwarzanie w kwasach z użyciem energii mikrofalowej
 - Mineralizacja UV
 - Roztworzenie ultradźwiękowe

SUCHA:

-spopielanie

- mineralizacja niskotemperaturowa w plazmie tlenowej

ZAMKNIĘTA

MOKRA:

- roztwarzanie z wykorzystaniem przewodnictwa cieplnego
- Roztworzenie z wykorzystaniem energii mikrofalowej

SUCHA:

- metoda Schönigera
- spalanie w tlenie
- W systemie dynamicznym
- Mikrofalowo indukowane spalanie w tlenie

Mineralizacja mokra w systemach otwartych

Rys historyczny:

- Początek wieku XIX, Berzelius przeprowadza przemianę SiO_2 w SiF_4 przy użyciu HF
- W 1844r Duflos opisał zastosowanie $\text{HCl}+\text{KClO}_3$ jako pierwsze odczynniki użyte do rozkładu na mokro
- Klasyczna mieszanina utleniająca- $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$, stosowana w mineralizacji mokrej do rozkładu próbek organicznych, była badana od 1841r przez Dangera i Flandina
- Kjeldahl w 1883 r przy pomocy wrzącego stężonego kwasu siarkowego przeprowadził rozkład materiału biologicznego
- Lata siedemdziesiąte XX w. intensywny rozwój metod mineralizacji, które stosujemy do dzisiaj

Mineralizacja mokra w systemach otwartych

- Jest to najstarsza i powszechnie stosowana metoda rozkładu próbek.
- Polega na zamianie składników matrycy na proste związki nieorganiczne. Próbkę przeprowadzona jest do kwaśnego roztworu przy użyciu stężonych kwasów oraz energii cieplnej dostarczanej z zewnątrz (płyta grzewcza, palnik itp).
- Technika niedroga, wszystkie istotne parametry (czas, temperatura, wprowadzanie odczynników rozkładu) mogą być kontrolowane w sposób bezpośredni.
- Główną zaletą rozkładu na mokro, nad rozkładem na sucho jest szybkość tego procesu.

Mineralizacja mokra w systemach otwartych

- Proces przeprowadzania próbki do roztworu jest niezwykle ważny i niesie ze sobą możliwość zanieczyszczenia.
- Istotną rolę odgrywają naczynia do mineralizacji. Są one częstą przyczyną wystąpienia zawyżonych próbek ślepych. Bezwzględnie podczas każdej mineralizacji należy przygotować próbkę ślepą.
- Pierwiastki mogą być rozpuszczane z materiału naczyń lub ulegać desorpcji ze ścian naczyń, dlatego dobierając parametry stosowanych naczyń należy uwzględnić: odporność na kwasy i zasady, wytrzymałość na wysoką temperaturę (zakres temperatury!!!!), właściwości powierzchni, reaktywność z innymi związkami, zanieczyszczenia itp.
- Stosując naczynia wielorazowe bezwzględnie należy pamiętać o właściwym sposobie mycia, tak aby wyeliminować tzw. efekt pamięci. Gotowanie w stężonym kwasie azotowym!!

Przeprowadzenie próbek do roztworu- warunki konieczne

- Przebiegać szybko
- Przebiegać ilościowo
- Łatwe do przeprowadzenia
- Maksymalnie ograniczać możliwość zanieczyszczeń i strat analitu
- Dobrane optymalnie do oznaczania danego analitu, np. oznaczanie Pb metodą FAAS- roztwarzanie próbek w wodzie królewskiej jest właściwe natomiast nie jest optymalne dla oznaczenia Pb metodą GFAAS i ICP-MS (interferencje CI)

Przeprowadzenie próbek do roztworu- warunki konieczne

- Używane odczynniki o wysokim stopniu czystości
- Czystość oraz trwałość naczyń używanych do mineralizacji
- Odpowiednie mycie naczyń
- Właściwy sprzęt do roztwarzania próbek

Mineralizacja mokra w systemach otwartych

- Stosowanie standardowych płyt grzejnych, kuchenek przez długi czas, doprowadza do zewnętrznego zanieczyszczenia próbek. Dlatego niezwykle ważne jest posiadanie odpowiedniego sprzętu tj. coraz częściej w handlu dostępne są systemy grzewcze grafitowe.
- Systemy te pozbawione są wad charakterystycznych dla tradycyjnych systemów ze stali nierdzewnej lub aluminium, ponieważ wykonane są z grafitu lub pokryte warstwą fluoropolimeru, w celu uniknięcia możliwości wprowadzenia zanieczyszczeń metalami podczas pracy z próbkami.

Mineralizacja mokra w systemach otwartych

- W większości metod rozkładu na mokro używane są mieszaniny stężonych kwasów: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HF , H_2O_2
- W zależności od mineralizowanej matrycy oraz wykonywanych analiz stosujemy odpowiednią do tego celu mieszaninę kwasów. Zazwyczaj stosujemy mieszaniny dwóch lub trzech kwasów.
- Metoda rozkładu próbek na mokro charakteryzuje się dużą efektywnością w odniesieniu, zarówno do materiałów nieorganicznych, jak i organicznych.

Przygotowanie próbek do analiz instrumentalnych

1. **Rozkład pełny** zachodzi przy użyciu mieszaniny kwasów: HF, HNO₃, HCl, HClO₄.
2. **Rozkład częściowy** -trawienie kwasami
 - woda królewska 3:1 (HCl+HNO₃)
 - HNO₃+ H₂O₂
 - roztworzenie enzymatyczne
 - odwrócona woda królewska 1:3
 - woda królewska rozcieńczona
HCl+HNO₃+H₂O(3:2:1)
HCl+HNO₃+H₂O(2:2:2),
HCl+HNO₃+HClO₄(2:2:2)

Przygotowanie próbek do analiz instrumentalnych



3. Spopielanie w piecach i rozkład popiołu w kwasach. Stosowane piece mufłowe
4. Ekstrakcja próbek w roztworze wodnym
5. Ekstrakcja próbek rozpuszczalnikami
6. Stapianie z topnikami
7. Spiekanie

Charakterystyka kwasów stosowanych w roztwarzaniu próbek

Rodzaj kwasu	Charakterystyka	Zastosowanie
HCl (kwas solny)	Jeden z najmocniejszych kwasów nieorganicznych .Ze względu na małą zdolność utleniania stosowany jest najczęściej w połączeniu z innymi kwasami. Rozkłada węglany, fosforany, borany, siarczany	Stosowany do ekstrakcji zanieczyszczeń antropogenicznych z próbek środowiskowych . Roztwarza lepiej tlenki żelaza i manganu niż kwas azotowy, jednak jest źródłem dużych interferencji w met. GFAAS i ICP-MS
HNO₃	Stężony, gorący kwas azotowy jest silnym utleniaczem . Jako reagent używany jest samodzielnie, jednak w systemach otwartych ma ograniczone właściwości utleniające, dlatego występuje w połączeniu z HCL, HF, H ₂ O ₂	Stosowany do rozkładu związków organicznych, próbek biologicznych, botanicznych. Jest kwasem o wysokiej czystości , doskonałe zastosowanie w technikach GFAAS, ICP-MS
HF	Jest to kwas nieutleniający, najbardziej niebezpieczny kwas mineralny w laboratorium. Stosowany w mieszaninach kwasów pozwala na całkowity rozkład złożonych matryc organiczno-nieorganicznych	Jest to kwas działający najefektywniej na połączenia Si-O. Dlatego największe zastosowanie odnosi się do roztwarzania materiałów krzemianowych gdzie zastosowanie ma mieszanina HF z HClO ₄ . Przy stosowaniu HF w naczyniach otwartych może występować częściowa utrata fluorków: As, B, Ti, Sb

Rodzaj kwasu	Charakterystyka	Zastosowanie
<p>Woda królewska(<i>aqua regia</i>) $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1)</p>	<p>Mieszanina silnie utleniająca. Silnie żrąca. Rozkłada złoto, platynę, pallad, siarczki, arsenki, selenki oraz niektóre minerały Mo, W. Kwasy łatwo dostępne o wysokim stopniu czystości. Woda królewska powinna być używana zaraz po przygotowaniu, ponieważ stojąc traci swoją moc.</p>	<p>Rozkład metali szlachetnych.</p> <p>Rozkład prób środowiskowych: gleby, osady, odpady</p> <p>Interferencje w met. GFAAS, ICP-MS w systemach otwartych utlenia As, Sb, Ge może również utleniać Pb</p>
<p>Mieszanina Leforta odwrócona woda królewska $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (1:3)</p>		<p>Daje dobre efekty roztwarzania próbek środowiskowych w przypadku oznaczania Pb znacznie skuteczniejsza.</p>

Mineralizacja mokra w systemach otwartych



- Rutynowo w laboratorium stosujemy mineralizacje otwartą mokrą do przygotowania próbek:

**wód technologicznych, powierzchniowych, ścieków,
gleb, osadów, odpadów, popiołów, żużli,
szlamów.**

Sprzęt i materiały pomocnicze



- Blok grzewczy.

Oferowane bloki DigiPrep przez firmę MS Spektrum posiadają grafitową płytę grzewczą, która dodatkowo pokryta jest PFA/FEP. Zastosowanie takiego rozwiązania, umożliwia długotrwałe użytkowanie sprzętu oraz zabezpiecza przed korozją, która głównie wpływa na zanieczyszczenie próbki.

Wyposażenie DigiPrep

□ Oferowane bloki grzewcze posiadają:

1. Sterowniki wraz z portem USB umożliwiającym przesyłanie parametrów mineralizacji do komputera. Istnieje możliwość zapisu 12 ustawionych metod
2. Termoparę(DigiProbe)- umożliwiająca kontrolę temperatury próbki. Gwarancja utrzymania temperatury zadanej w programie (Standardowo temp. próbki jest ok. 10°C niższa od temperatury bloku). Termopara pokryta jest powłoką fluoropolimerową, zapobiegającą korozji, a tym samym zanieczyszczeniu próbki.

Wyposażenie DigiPrep

- 
3. System DigiSet, kontrolujący poziom odparowywanej próbki i wyłączający blok przy odpowiednim jej poziomie.

Zastosowanie: zatężanie próbek, odparowanie, praca ciągła

4. Wyciąg, który jest rewelacyjnym rozwiązaniem podczas mineralizacji próbek przeznaczonych do oznaczania metali śladowych. Wykonany jest z odpornego na kwasy tworzywa. Nie ma możliwości zanieczyszczenia próbki z korodujących dygestoriów czy zanieczyszczonego powietrza.

Bloki grzewcze DigiPrep



Bloki grzewcze DigiPrep



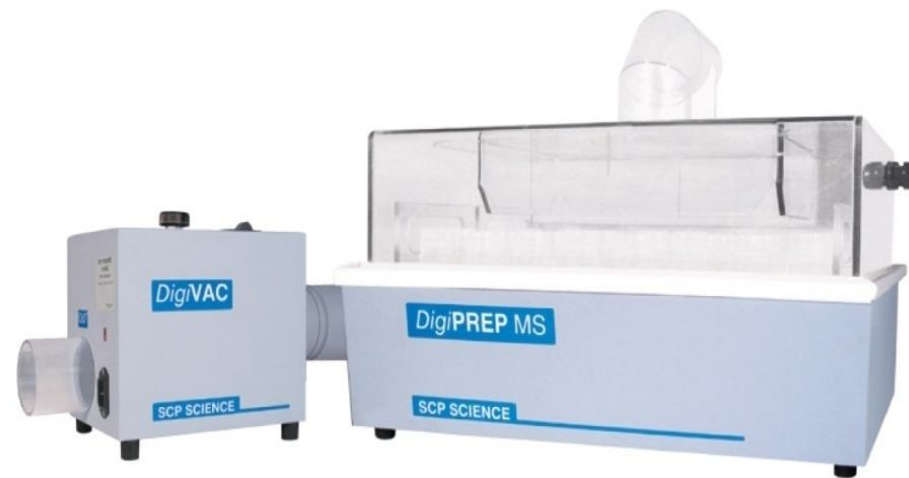
Zestaw DigiSet



Wyciąg



Pokrywa, wentylator




Termopara- DigiProbe



DigiTube

1. Naczynia dostosowane do bloków grzewczych serii DigiPrep o poj. 15ml, 50 ml oraz 100ml
2. Naczynia jednorazowego użytku
3. Posiadające Certyfikat jakości. Spełniają wymagania naczyń klasy A. Certyfikowana poj. 25 ml, 50 ml, 100 ml
4. Naczynia z polipropylenu i polietylenu, zapewniające pracę w temperaturze max do 160 °C, nie reagujące z używanymi odczynnikami itp. Posiadające w zestawie szkiełka zegarkowe.

- 
1. Mogą spełniać funkcje:
 - ✓ naczyń do mineralizacji,
 - ✓ cylindrów miarowych,
 - ✓ kolb miarowych,
 - ✓ naczyń do przechowywania próbek,
 - ✓ naczyń do podajnika próbek,
 2. Różne kolory zakrętek, umożliwiające łatwą organizację pracy

Naczynka DigiTube



Dodatkowe akcesoria do naczyń

- Zestaw do filtracji próbek

W skład tego zestawu wchodzi: statyw, filtry oraz pompa.



Mineralizacja otwarta próbek środowiskowych

- W Laboratorium wykorzystujemy roztwarzanie próbek środowiskowych metodą mineralizacji mokrej, otwartej przy użyciu bloku grzewczego DigiPrep Mini
- Roztworzenie próbek następuje w wodzie królewskiej (mieszanka kwasów HCl i HNO₃ w stosunku 3:1)
- Czas mineralizacji 120 °C, 90 min.

Poniżej przedstawiono uzyskane wyniki metali ciężkich po mineralizacji w bloku grzewczym w różnych temperaturach i w różnym czasie.

Doświadczenia przeprowadzono na Certyfikowanych Materiałach Odniesienia osadu ściekowego oraz gleby.

Mineralizacja otwarta próbek środowiskowych .
Zestawienie wyników Certyfikowanego Materiału Odniesienia
Sewage Sludge BE-1

Badany pierwiastek	WARUNKI MINERALIZACJI			Wartość Certyfikowana (mg/kg)
	120°, 60' / %R	120°, 90' / %R	150°, 60' / %R	
Pb	51,8/ 91,0	52,3/ 91,7	67,8/ 119	57
Cd	1,15/ 78,9	1,74/ 91,6	1,6/ 83,7	1,9
Ni	16,3/ 116	14,4/ 103	15,7/ 112	14
Zn	429/ 113	396/ 104	421,7/ 111	381
Cu	406/ 99,6	412/ 101	387/ 95	408
Cr	34,0/ 100	33,3/ 97,9	37,6/ 111	34
Hg	1,0/ 80,0	1,1/ 85	1,5/ 115	1,3
Ca	27699/ 96,7	28059/ 98	27917/ 97,5	28636
Mg	3705/ 97,3	3781/ 99	3765/ 98	3808

Mineralizacja otwarta próbek środowiskowych .
 Zestawienie wyników Certyfikowanego Materiału odniesienia EnviroMAT
 Contaminated Soil (SS-1)

Badany parametr	Warunki mineralizacji			Wartość Certyfikowana (mg/kg)
	120°, 60'/R%	120°, 90'/R%	150°, 60'/R%	
Cd	3,0/ 93, 8	3,1/96,9%	3,2/100 %	3,2
Ni	54,6/ 92,2	60,0/101,4	58,9/99,5	59,2
Zn	1198/108	1149/103	1146/102,8	1114
Cu	394/97,8	409/101	398/98,8	403
Cr	95,4/92,6	110/107	104/101	103
Hg	0,31/75,6	0,37/90,2	0,40/97.6	0,41
Pb	816/107	824/108	830/108,6	764

Porównanie mineralizacji mokrej, otwartej z mineralizacją mokrą, zamkniętą z wykorzystaniem energii mikrofalowej. Przedmiotem doświadczenia był Certyfikowany Materiał odniesienia Sewage Sludge BE-1

Badany parametr	Mineralizacja mikrofalowa zamknięta/R%	Mineralizacja otwarta/ blok grzewczy /R%	RPD%	Wartość Odniesienia CRM(mg/kg)
Pb	56,2/ 98,6	52,3/ 91,8	3,59	57
Hg	1,4/ 107	1,1/ 85	12	1,3
Zn	390/ 102,4	396/ 104	0,80	381
Cr	35,1/ 103	33,3/ 98	2,63	34

MINERALIZACJA MIKROFALOWA ZAMKNIĘTA

- NACZYNIA TEFLONOWE (efekt pamięci- odpowiednie mycie naczyń)
- CZAS MINERALIZACJI: uwzględniając czas rozkładu i chłodzenia oraz rodzaj matrycy od 30 do 60 min
- KONTROLA PARAMETRÓW MINERALIZACJI (wykres temp., ciśnienia)
- NIE MA MOŻLIWOSCI UTRATY LOTNYCH PIERWIASTKÓW
- NAWAŻKA OD 0,1-3 g badanej próbki
- PO MINERALIZACJI ROZTWORY KLAROWNE, BEZBARWNE LUB LEKKO ŻÓŁTE
- ZDECYDOWANIE LEPSZE ZASTOSOWANIE PRZY ROZTWARZANIU PRÓBEK ŻYWNOŚCI (Oznaczanie Pb, Cd)
- NIE STOSUJE SIĘ DO ROZTWARZANIA PRÓBEK, KTÓRE W REAKCJI Z KWASAMI WYTWARZAJĄ DUŻE ILOŚCI PRODUKTÓW GAZOWYCH

MINERALIZACJA OTWARTA W BLOKU GRZEW CZY

- NACZYNIA JEDNORAZOWE (DigiTube)
- CZAS MINERALIZACJI: w zależności od matrycy, nie krócej niż 60 min.
- KONTROLA PARAMETRÓW MINERALIZACJI
- MOŻLIWA STRATA LOTNYCH PIERWIASTKÓW (zmniejszenie lotności poprzez stosowanie szkiełka zegarkowego)
- NAWAŻKA: 0,5- 10 g badanej próbki
- PO MINERALIZACJI ROZTWORY KLAROWNE, ŻÓŁTE, LEKKO ŻÓŁTE LUB BEZBARWNE
- ZASTOSOWANIE DO WIĘKSZOŚCI MATRYC. Należy brać pod uwagę możliwości strat analitów przy niektórych matrycach (żywność Pb, Cd, Zn). PRÓBY PRZEMYSŁOWE, ŚRODOWISKOWE UZYSKUJĄ DOBRE REZULTATY ROZTWARZANIA

MIERALIZACJA PROBEK OSADU ŚCIEKOWEGO



WNIOSKI

- Przy założeniach sterowania jakością badań, gdzie wynik R% dla metali oznaczanych techniką FAAS powinien mieścić się w granicach 80-120% i CVAAS 75-125%, wszystkie trzy metody mogą być stosowane.
- Analizując jednak poszczególne wyniki przyjęto jeden sposób roztwarzania próbek zarówno dla osadów ściekowych jak i gleb.
Woda królewska HCl+HNO₃ 3:1, 120 °, 90'
- W porównaniu mineralizacji mokrej zamkniętej z zastosowaniem pieca mikrofalowego i mineralizacji otwartej z zastosowaniem bloku grzewczego, nie stwierdzono różnic, które mogłyby znacząco wpłynąć na jakość wyników. Obliczono RPD%, który nie przekroczył 10 %, poza oznaczeniem Hg, dla którego parametr ten wyniósł 12%. Oba wyniki mieściły się w granicach przyjętych dla wartości certyfikowanych.
- Właściwym jest stosowanie w rutynowej pracy laboratorium zamiennie mineralizatorów mikrofalowych, jak i bloków grzewczych przy oznaczaniu metali w próbach środowiskowych.

Pozostałe zastosowanie bloków grzewczych DigiPrep

1. **Oznaczenie ChZT metodą testową zgodnie z normą PN-ISO 15705:2005**
 - Gotowe testy kuwetowe firmy SCP w zakresie oznaczenia 0-150 mg/l, 0-1500 mg/l, 0-15 000 mg/l
 - Wzorzec ChZT dostępny w handlu w różnych stężeniach od 100 mg/l O₂ do 10 000 mg/l O₂
 - Certyfikowany Materiał Odniesienia COD (ChzT) o stężeniu 201 mg/l O₂

Przygotowanie próbki:

- blok grzewczy DigiPrep z programem temperaturowym 150 °C, 120'
- nakładki grafitowe o średnicy odpowiadającej testom kuwetowym (16 mm)

Oznaczenie:

- Spektrofotometr UV-VIS

Zestawienie wyników

Sterowanie jakością	Oznaczenie ChZT wg PN-ISO 15705:2005. Zakres metody: 5-10 000 mg/l		
Obliczona niepewność pomiaru	± 15 - 25% (w zależności o zakresu pomiarowego)		
RPD% pomiędzy próbami powtórzonymi*	Dla ścieku oczyszczonego: 8,25% Dla ścieku surowego: 11,5%		
R%(w odniesieniu do CRM)**	R= 97,5 % (średnia z 10 wyników uzyskanych w różnym czasie)		
Z-score ***	Ściek oczyszczony: P1: z-score: -0,87 P2: z-score: 1,00	Wody: P1: z-score: 0,56 P2: z-score: 1,3	Pobór próbek ściek oczyszczony: z-score: - 0,13
<p>•Obliczony rozstęp procentowy dla wyników uzyskanych przez porównanie z wiodącym zagranicznym Laboratorium (ALS), posiadającym certyfikat akredytacji dla danej metody</p> <p>** Wartość Certyfikowana 201 mg/l</p> <p>*** wyniki uzyskane w PT/ILC Gdańska Fundacja Wody, Politechnika Krakowska</p>			

Porównanie uzyskanych wyników dla testów firmy SCP z testami obecnymi na rynku

CRM COD/Próby powtórzone	Testy COD firmy SCP mg/l	Testy COD firmy X mg/l
Wartość Certyfikowana 201±9	199	200
Próbka rzeczywista ścieku oczyszczonego. Wynik uzyskany w zagranicznym Laboratorium(ALS) 56 ± 6 mg/l	57	54
Próbka rzeczywista ścieku surowego. Wynik uzyskany w zagranicznym Laboratorium (ALS) 1212 ± 242mg/l	1189	1197

Przygotowanie próbek do oznaczenia ChZT



Pozostałe zastosowanie bloków grzewczych DigiPrep

- Przygotowanie próbek do klasycznych metod używanych w laboratorium
Np. Oznaczanie fosforu ogólnego metodą spektrofotometryczną wg PN-EN ISO 6878
- Oznaczenie żelaza metodą spektrofotometryczną wg PN-ISO 6332:2001

Uzyskane wyniki oznaczenia P i Fe.

Przygotowanie próbki w bloku grzewczym DigiPrep Mini.
Badany materiał EnviroMat Ground Water, Hight (ES-H2)-
Certyfikowany Materiał Odniesienia

Badany parametr	Uzyskane wyniki	Wartość certyfikowana	R%
P	0,452	0,448	101
Fe	1,21	1,17	103

**Dla metod spektrofotometrycznych zakres
uzyskanych wartości R% to 90-110**

Mineralizacja sucha otwarta

- Jednym ze sposobów mineralizacji suchej jest spopielanie. Jest to metoda o wiele częściej stosowane niż mineralizacja w plazmie tlenowej.
- Polega na spaleniu próbki w temperaturze najczęściej od 400 do 600 °C, a następnie otrzymany popiół rozpuszcza się w odpowiednim kwasie.
- Zastosowanie: rozkład materii organicznej.
- Nie należy stosować podczas oznaczania pierwiastków lotnych.

Spopielanie-piec muflowy



KONTROLA WYPOSAŻENIA



- Sprawdzenie bieżące.
Blok grzewczy, piec mufłowy- sprawdzenie temperatury bloku przed przystąpieniem do pracy. Wyniki zapisywane w książce przyrzędu.
- Sprawdzenie okresowe- ww. sprzęt sprawdzany okresowo (częstotliwość określona przez laboratorium) za pomocą termopary wzorcowej. Obowiązkowo należy prowadzić karty analizy trendu danego sprzętu.
- Termopara wzorcowana przed włączeniem oraz w trakcie użytkowania.
- Piec mufłowy wzorcowany przed włączeniem do użytku.
- Sprawdzenie pojemności naczyń (zalecane 10% z każdej partii)

Przykładowe metodyki EPA

- Roztworzenie w kwasach Ground Water

□ EPA Method 3005 A.

Roztworzenie próbek wody zanieczyszczonej w celu oznaczenia pierwiastków: Pb, Cd, Ni, Zn, Cu, Cr, Hg, Fe, Mn, Mo, Na, K

Sprzęt i materiały:

1. Płyta grzejna lub inny równoważny sprzęt utrzymujący temp. 90-95°C
2. Naczynka do roztwarzania
3. Cylinder miarowy
4. Kolby miarowe
5. Filtry
6. Okulary ochronne



Odczynniki:

1. Woda destylowana
2. Stężony kwas HNO_3 o wysokim stopniu czystości, w którym zawartość pierwiastków jest $<\text{MDL}$
3. Stężony kwas HCl o wysokim stopniu czystości, w którym zawartość pierwiastków jest $<\text{MDL}$

Procedura:

1. Zakwaszoną i przefiltrowaną próbkę, mieszamy i przenosimy 100 ml do zlewki
2. Do naczyń dodajemy 2 ml HNO_3 i 5 ml HCl , ogrzewamy w temp. $95\text{ }^\circ\text{C}$ do uzyskania obj. 20 ml
3. Ostygniętą próbkę sputujemy wodą i uzupełniamy do objętości 100ml. Jeżeli jest taka potrzeba próbkę sączymy.

Roztwarzanie próbek osadów dennych i gleb

□ **EPA Method 3050B.**

Roztwarzanie próbek osadów dennych i gleb w celu oznaczenia pierwiastków: Pb, Cd, Ni, Zn, Cu, Cr, Hg, Fe, Mn, Mo, Na, K.

Przedstawione są dwie procedury roztwarzania próbek:

1. Roztwarzanie próbek w celu oznaczenia metali metodą FAAS i ICP-AES
2. Roztwarzanie próbek w celu oznaczenia metali metodą GFAAS i ICP-MS

Sprzęt i materiały:

1. Płyta grzejna, blok grzewczy, urządzenie mikrofalowe lub inny równoważny sprzęt utrzymujący temp. 90-95°C
2. Naczynka do roztwarzania
3. Termometr, termopara
4. Cylinder miarowy
5. Kolby miarowe
6. Filtry
7. Okulary ochronne

Roztwarzanie próbek osadów dennych i gleb

Odczynniki:

1. Woda destylowana
2. Stężony kwas HNO_3 o wysokim stopniu czystości, w którym zawartość pierwiastków jest $<\text{MDL}$
3. Stężony kwas HCl o wysokim stopniu czystości, w którym zawartość pierwiastków jest $<\text{MDL}$
4. Woda utleniona 30% o wysokim stopniu czystości, w którym zawartość pierwiastków jest $<\text{MDL}$

Procedura:

1. Próbkę należy odpowiedni zhomogenizować, wysuszyć i naważyć od 0,5 do 1,0 g
2. W zależności od metody oznaczania pierwiastków należy wybrać odpowiednie kwasy do roztwarzania.

Metoda oznaczania	Oznaczane pierwiastki	Użyte reagenty	Procedura
GFAAS, ICP-MS	As, Be, Cd, Cr, Co, Fe, Pb, Ag, Mo, Se, T	HNO ₃ + H ₂ O ₂ . Próbka uzupełniana do obj. 100ml	Ogrzewanie w bloku przez ok. 2h w temp. 95 st. C lub użycie mineralizatora mikrofalowego, który skraca czas mineralizacji do ok. 30 min. Przy zastosowaniu tej metody uzyskuje się znacznie niższe granice oznaczalności
FAAS, ICP-AES	Al, Sb, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, V, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Na, T, V, Zn	HNO ₃ +HCl (2,5 ml+ 10 ml) Próbka uzupełniana do obj. 100ml	Ogrzewanie w bloku grzewczym w temp. 95 st. C ok. 2h Granice oznaczalności: Cd 1,000,000 mg/kg Cr 1,000,000 mg/kg Cu 1,000,000 mg/kg Ni 1,000,000 mg/kg Pb 200,000 mg/kg Zn 1,000,000 mg/kg

PODSUMOWANIE



1. Wszystkie analizowane próbki wymagają wstępnego przygotowania.
2. Przygotowanie próbek niesie ze sobą ryzyko popełnienia dużego błędu, a co za tym idzie uzyskanie niewłaściwego wyniku. Należy zapewnić odpowiednią kontrolę tj. Analiza CRM, RM, HM, próbka ślepa odczynnikowa, próbki powtórzone z odpowiednią częstotliwością
3. Nie istnieją uniwersalne metody roztwarzania próbek.

- 
4. Do każdej nowej matrycy należy podejść ostrożnie i indywidualnie dobrać sposób roztwarzania, bazując na dostępnych materiałach aplikacyjnych, normach oraz własnej wiedzy i doświadczeniu.

**DOŚWIADCZENIE W PRACY LABORATORYJNEJ
JEST NAJCENNIJSZYM KAPITAŁEM KAŻDEGO
ANALITYKA.**

**PAMIĘTAJMY JEDNAK, ŻE RUTYNA MOŻE ZGUBIĆ!
DLATEGO NALEŻY PROWADZIC SYSTEMATYCZNĄ KONTROLĘ
WYKONYWANYCH CZYNNOŚCI.**



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ