



Minta előkészítési módszerfejlesztés üledékek és közetek elemenaltitikai vizsgálatához

Készítette:

Harangi Sándor

Vegyész MSc II. évf

Debreceni Egyetem, Természettudományos és Technológiai Kar

Témavezető:

dr. Braun Mihály

adjunktus

Debreceni Egyetem, Természettudományos és Technológiai Kar

2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Szakirodalmi áttekintés.....	4
2.1 A szervesanyag eltávolítása	4
2.2 Izzítási veszteség módszer	5
2.3 Minták oldatba vitele	5
2.4 Elemanalízis.....	6
3. Anyag és módszer	7
3.1 A szervesanyag eltávolítása	7
3.2 Kémcsövek vizsgálata	9
3.3 ICP-OES technika.....	9
3.4 AAS technika	10
3.5 A vizsgálatokhoz használt vegyszerek és referencia anyagok	10
4. Eredmények és értékelésük	11
4.1 Kémcsövek vizsgálata	11
4.2 Tömegváltozás a hevítés hatására	11
4.3 Geológiai és környezeti minták bemérése.....	13
4.4 A módszer alkalmazhatósága	14
4.4.1 Spektrális zavarás vizsgálata	17
4.4.2 A kalibráló oldatsorozatok vizsgálata különböző mátrixban.....	18
4.4.3 A vas lehetséges zavaró hatásai	18
5. Összefoglalás	20
6. Köszönetnyilvánítás.....	21
7. Irodalomjegyzék	22

1. Bevezetés

Bizonyos esetekben szükség lehet a környezeti minták fő alkotóinak (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , TiO_2 , MnO és Na_2O) meghatározására. Geológiai minták (pl. kőzetek, üledékek, talajok) esetében jól bevált módszerek állnak rendelkezésre az analízishez. A leggyakrabban alkalmazott atomspektrometriás módszerek (pl. ICP-OES, ICP-MS) esetében a meghatározás oldat formájában történik. Ehhez a vizsgálati minták teljes mennyiségét oldatba kell vinni.

A klasszikus analitikában jól bevált módszerek állnak rendelkezésre az analízishez (pl. magas hőmérsékletű ömlesztés nátrium-karbonáttal, vagy lítium-metaboráttal) ezek azonban, viszonylag sok vegyszert, drága eszközöket (platina tégelyeket) és jelentős időt igényelnek. Találunk laboratóriumokat (pl. Magyar Állami Földtani Intézet), melyek megfelelő infrastruktúrát alakítottak ki ezekkel a módszerekkel a sorozatminták előkészítésére.

A nagynyomású mikrohullámú mintaelőkészítő rendszerek is (pl. Milestone, Anton-Paar, CEM) lehetőséget adnak a geológiai minták gyors, egyszerű előkészítésére. A teljes analízishez hidrogén-fluoridot és salétromsavat vagy sósavat, perklórsavat, esetleg királyvizet használnak. A feltárás általában két lépést foglal magában, a hidrogén-fluoridot a feltárás második szakaszában adagolják a mintákhoz. Rendszerint 6-12 minta egyidejű előkészítése lehetséges. Egy-egy sorozat előkészítésének időtartama 1-1,5 óra.

Az induktív csatolású plazma optikai emissziós mérések időigénye mintánként maximum 2 perc, ami lehetővé teszi napi 200-300 minta meghatározását. A rendelkezésünkre álló eszközökkel, klasszikus lúgos ömlesztéssel naponta 5-10, mikrohullámú feltárással 18-24 minta előkészítését tudnánk elvégezni. Az analízis szűk keresztmetszete egyértelműen a minta előkészítés.

Kutatócsoportunk a Retyezát-hegység (Románia) tavainak öskörnyezeti változásait feltáró vizsgálatokban vesz részt. Ennek keretében több, 1700-2000 m tszf. magasságban található tóból vettünk fúrásmintákat. A fúrások 4-6 méter hosszúságú magmintákat eredményeztek. Az utolsó 10-15 ezer év környezeti eseményeinek rekonstrukciójához ezeket a magmintákat 1 cm-es felbontással kell vizsgálnunk, tehát egy-egy tóhoz 400-600 minta elemzését kell elvégeznünk. Ezért fontos a mintaelőkészítés teljesítőképességének fokozása.

Egy olyan minta-előkészítési módszert szerettem volna kifejleszteni a kutatócsoportunk számára, ami alkalmas a különböző tavakból vett fúrásmagok több száz részmintáinak, valamint kőzetek gyors feltárására, kis minta- és vegyszerigényű. Az elemanalízishez a minták feltárását, olyan műanyag edényben szerettem volna végrehajtani,

ami bírja a feltárás körülményeit és közvetlenül kivitelezhető belőle az ICP-s mérés, és lehetőleg olcsó.

2. Szakirodalmi áttekintés

A mintaelőkészítés a kémiai analízis egyik legfontosabb lépése. A mintát, legyen az szilárd, folyadék vagy gáz, olyan formára kell alakítani, hogy az előre kiválasztott analitikai meghatározáshoz alkalmas legyen.

Sok esetben szükség van a környezeti minták fő alkotóinak (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , TiO_2 , MnO és Na_2O) meghatározására. Geológiai minták (pl. kőzetek, üledékek, talajok) esetében jól bevált módszerek állnak rendelkezésre az analízishez. A szilárd minták elemanalízisét kétféleképpen valósíthatjuk meg. Az első esetben a mintát szilárd formában közvetlenül elemezzük. Erre alkalmas az ív vagy szikra emissziós spektrográfia, a lézer ablációs és elektrotermikus elpárologtatásos módszerek, energia diszperzív fluoreszcens technikák (EDXRF). A második esetben a meghatározás oldat formájában történik. Ehhez a vizsgálati minták teljes mennyiségét oldatba kell vinni. Az oldatba vitel történhet oldással vagy feltárással.^{1,2}

2.1 A szervesanyag eltávolítása

A szervesanyag-tartalom mennyiséget elterjedten használják, többek között talajok, üledékek, hulladékok jellemzésére. A szervesanyag-tartalom fontos, a humusztartalomra, komposztálhatóságra, éghetőségre jellemző adat. A talajok sűrűségének meghatározására is alkalmazzák. A szervesanyag meghatározása, annak eltávolításával valósítható meg.³

A minták oldásához, feltáráshoz is először a szervesanyagot el kell távolítani a mintából, hogy az, a feltárást ne zavarja. A szervesanyag eltávolítása többféle módszerrel lehetséges⁴:

- Száraz roncsolás vagy izzítás (hamvasztással izzítókemencében).
- Zárt rendszerben oxigén jelenlétében, ilyen például az oxigénbomba, vagy a Schöniger-féle módszer, utóbbi hátránya, az hogy csak kis tömegű minták roncsolására alkalmas.⁵
- Nagyhőmérsékletű feltárás hagyományos hő közléssel.
- Mikrohullámú sugárzással támogatott feltárás.
- Hidegplazmás hamvasztó berendezéssel.⁵
- Infravörös hamvasztó berendezéssel.

- Oldatban történő nedves roncsolással

- Székely-féle szervesanyag-tartalom meghatározás (a szerves anyagot 1: 2 arányú 5 %-os $K_2Cr_2O_7$ + 98 %(m/m)-os H_2SO_4 keverékével való roncsolás).
- 30%-os hidrogén-peroxiddal és 65 %-os salétromsavval

- Olvadékban történő roncsolással

2.2 Izzítási veszteség módszer

Az izzítási veszteség módszert üledékek szervesanyag-tartalom mennyiségének a vizsgálatára dolgozták ki. Ha nagy hőmérsékleten hevítjük az üledékeket, akkor, abból a szervesanyag-tartalom oxigén jelenlétében kiég, így a víz, szén-dioxid, kén-dioxid, nitrogén-oxidok eltávoznak, és tömegcsökkenést okoznak. Az izzítási veszteség meghatározására egy egyszerű egyenletet adtak meg:

$$LOI_{550^{\circ}C} = \left(\frac{DW_{105^{\circ}C} - DW_{550^{\circ}C}}{DW_{105^{\circ}C}} \right) * 100$$

,ahol a $DW_{105^{\circ}C}$ a száraz anyag tömege, a $DW_{550^{\circ}C}$ az $550^{\circ}C$ -os hamvasztás utáni tömeg⁶. A mérési körülmények (hamvasztás ideje, hőmérséklete stb.) nagyban befolyásolják a mért eredményeket, ezért fontos a kontrolálásuk, illetve a ténylegesen lejátszódó folyamatok ismerete.

2.3 Minták oldatba vitele

A klasszikus analitikában jól bevált bázisos feltárási módszerek (pl. magas hőmérsékletű ömlesztés nátrium-karbonáttal, vagy lítium-metaboráttal) a receptek megfelelő módosításával alkalmazhatók oldatba vitelre a műszeres módszerekhez is, de ezek viszonylag sok vegyszert, drága eszközöket (platina tégelyeket) és jelentős időt igényelnek. Ezeket általában szilikátok feltáráására használják. Savas jellegű anyagok, ércek, fémoxidok feltáráására alkalmaznak savas feltáró szereket, mint például az alkáli piroszulfátok, tömény kénsav (kvarc vagy platina tégelyben). Redukáló komponenseket tartalmazó minták (pl. szulfidos ércek) feltáráására lúgos oxidációs ömlesztést (Na_2CO_3 és Na_2O_2 , vas, vagy nikkel tégely), oxidáló komponenseket tartalmazó mintáknál (pl. arzén- és antimontartalmú anyagok) lúgos redukációs ömlesztést alkalmaznak (pl. alkáli-karbonát és szén vagy vaspor, kvarc vagy porcelán tégelyben). Amennyiben a szilikátok fémtartalmát kell meghatározni akkor tömény kénsav és hidrogén-fluorid elegyet, használnak a feltáráshoz. Találunk laboratóriumokat (pl. Magyar Állami Földtani Intézet), melyek megfelelő infrastruktúrát alakítottak ki ezekkel, a módszerekkel a sorozatminták előkészítésére.²

A nagynyomású mikrohullámú mintaelőkészítő rendszerek is (pl. Milestone, Anton-Paar, CEM) lehetőséget adnak a geológiai minták gyors, egyszerű előkészítésére. A teljes analízishez hidrogén-fluoridot és salétromsavat vagy sósavat, perklórsavat, esetleg királyvizet használnak. A feltárás általában két lépést foglal magában, a hidrogén-fluoridot a feltárás második szakaszában adagolják a mintákhoz. Rendszerint 6-12 minta egyidejű előkészítése lehetséges. Egy sorozat előkészítésének időtartama 1-1,5 óra.

2.4 Elemanalízis

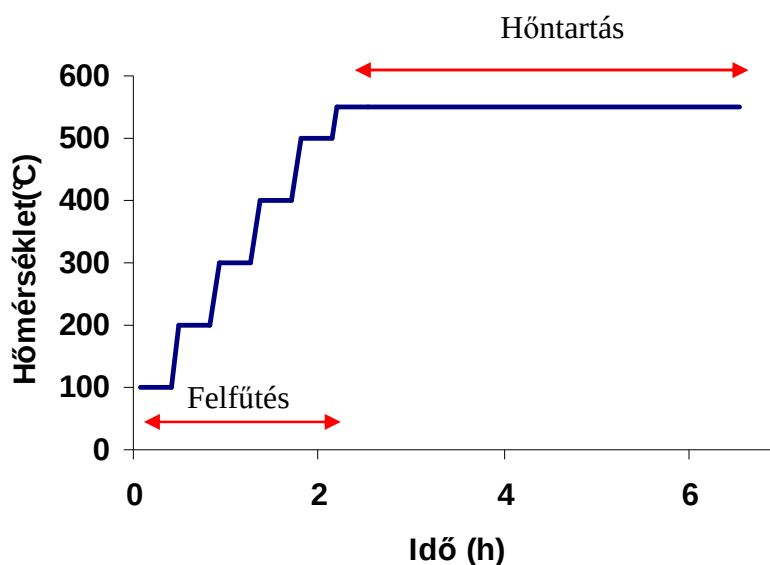
Az oldatok elemanalízisét leggyakrabban atomabszorpciós spektrometriával (FAAS, GFAAS), lángfotometriával (FES), induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával, valamint tömegspektrometriával (ICP-OES, ICP-MS) végzik.

Az általam vizsgált mintákból a makro elemek (Si, Al, K, Fe, Mg, Ca, Ti) mennyiségét határoztam meg. Az elemzést leggyorsabban ICP-technikával lehet kivitelezni, ez a módszer ugyanis alkalmas akár 70-80 elem párhuzamos elemzésére 3-5 cm³ mintaoldatból. A kimutatási határ 0,01-0,001 µg/cm³. Az induktív csatolású plazma optikai emissziós mérések időigénye mintánként maximum 2 perc, ami, így nagyszámú minta elemösszetételének meghatározására is alkalmas.⁷

3. Anyag és módszer

3.1 A szervesanyag eltávolítása

A minták feltárásához először a szervesanyag tartalmat kell eltávolítani, ez történhet hidrogén-peroxid hozzáadásával a mintához, illetve a minták előzetes hamvasztásával. Mivel a műanyag kémcsövek, melyekben szeretném a feltárást elvégezni, nem nyomásállóak, ezért a szervesanyag eltávolítását, roncsolását, hamvasztással valósítottam meg izzítókemencében. A szakirodalomban ajánlottak szerint, a kemence felfűtését lépcsőzetesen végeztem, azaz 100°C-onként növeltem a hőmérsékletet, majd miután elérte a kívánt hőfokot 20 percen keresztül ezen a hőmérsékleten tartottam (1. ábra). Ennek az a célja, hogy a minta ne egyből, viszonylag gyorsan érje el a hamvasztási hőmérsékletet, mert előfordulhat, hogy a minta szervesanyag-tartalma hirtelen elbomlana, szétfröccsenne, illetve korom valamint füstképződés lépne fel, melynek következtében ismeretlen mennyiségű anyag veszteséggel kellene számolni, és mivel a hamvasztott mintát tovább kívánom vizsgálni az anyagvesztesség (nyomelemek távozása) problémát okoz.¹



1. ábra A kemence felfűtése és hőn tartása

A minták hamvasztására egy magyar, „Kalória” Hőtechnikai GMK gyártmányú KMM5/1200 típusú kemencét használtam, melyhez egy ugyanilyen gyártmányú LT-S/1200 típusú hőmérséklet-szabályzó tartozik. Maximális hőmérséklete 1200°C. Belső tere 37X17 cm (2. ábra).



2. ábra. Az izzítókemence és belső tere.

A hőfokszabályzó és a belső tér hőmérője között jelentős eltéréseket tapasztaltam a kemence felfűtése során, ezért az 1. táblázatban lévő beállításokat használtam egy-egy hőmérséklet eléréséhez.

1. táblázat A felfűtési profil

Mért hőmérséklet (°C)	Hőfokszabályzó (°C)	Felfűtési idő (perc)
100	30	~4
200	150	~4, 5
300	265	~6
400	380	~6
500	470	~6
550	520	~3
950	940	~15

A felfűtés után a kemencét 4 órán keresztül 550°C-on tartottam. Az izzítási hőmérsékletet a szakirodalom szerint választottam meg, kutatóktól függően 350-750°C-on izzítottak, 1-24 órás hőntartással (legtöbbször 550°C-on, 4-6 órás hőntartással).⁸ Magasabb hőmérsékletet nem javasol az irodalom, ugyanis ennél magasabb hőmérsékleten jelentős nyomelem veszteség léphet fel, amely a további elemanalitikai vizsgálatoknál problémát jelent. Kőzetminták elemzésénél, azonban szükséges a minták 950°C-on való izzítása, amely málláshoz hasonló folyamatokat indít be a minta belső szerkezetében, így a feltárás jobban megvalósítható.

A mintákat 3,5 centiméteres átmérőjű porcelántégelyekben hamvasztottam, így a vizsgálatok során 40 mintát tudtam egyszerre vizsgálni.

A tömegméréseket a Precisa 240 A típusú analitikai mérlegen végeztem (2. táblázat).

2. táblázat A Precisa 240 A analitikai mérleg fontosabb paraméterei

Terhelhetőség	244 g
Kimutatási határ	0,1 mg
Reprodukálhatóság	$\leq \pm 0,1$ mg
Linearitás	$\leq \pm 0,2$ mg
Reagálási idő	~ 5 sec
Stabilitás	3 lépés

3.2 Kémcsövek vizsgálata

Elsősorban mikrobiológiai területen merült fel az igény a sterilizálható műanyag eszközökre, melyek 120°C körüli hőmérsékleten még nem lágyulnak meg. Több gyártótól származó, csavaros, polipropilénből készült műanyag edényt teszteltem. Az edényekbe 37%-os sósavat, 38%-os hidrogén-fluoridot, 65%-os salétromsavat töltöttem, és a lezárt edényeket 105°C hőmérsékletű szárítószekrényben 2 órán keresztül hevítettem.

3.3 ICP-OES technika

Az indukzív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES) technika, az analitikai módszerek között elterjedt, nagy érzékenységgű nyomelem-analitikai módszer. Atom emissziós módszer, azaz az analitikai információt a nagyhőmérsékletű argonplazmába porlasztással bejuttatott oldat elemeinek gerjesztett atomjai által kibocsátott fény hordozza. Minden elem a rá jellemző hullámhosszúságú fényt bocsát ki, a plazma fényét spektrálisan felbontva az elemek színeképe rögzíthető, a jellemző színképvonalak azonosíthatók az adott elemre. A fény intenzitása, pedig arányos az elem koncentrációjával, ezért alkalmas mennyiségi és minőségi elemzésre is.

Az ICP-OES módszer automatizálható és gyors, a mérési ideje mintánként maximum 2 perc. Az oldat mintából (2-5 cm³) 70-80 elem koncentrációja határozható meg párhuzamosan. A kimutatási határ 0,01-0,001 µg/cm³.⁷

Az oldatbevitel perisztaltikus pumpával történt. A készülék porlasztója fluorid rezisztens, a Scott kamra üveg (ezért is szükséges a maradék hidrogén-fluorid semlegesítése). Az optika elrendezése Paschen-Runge rendszerű, a készülék radiális elrendezésű. Az integrálási idő 10 szekundum volt a vonalon és a háttéren is, a hűtőgáz áramlási sebessége 15 l/perc a plazmagázé 4 l/perc, a mintagázé pedig 1 l/perc.

3. táblázat A vizsgált elemek meghatározásához használt hullámhosszak.

elem	vonal (nm)
Al	396,152
Ca	317,933
Fe	259,940
K	766,490
Mg	279,806
Ti	334,941

3.4 AAS technika

A vas zavarás felderítésekor, a minták vas tartalmát FAAS készülékkel is mértem, hogy egy független mérési módszer is alátámassza a mérési adataimat. Ezekhez a mérésekhez egy PYE Unicam SP 1900 típusú lángatomabszorpciós/emissziós spektrométert használtam. A lángatomabszorpciós mérések során réses acetilén-levegő égőt alkalmaztam. A mintabevitel pneumatikus porlasztással történt. Az alkalmazott hullámhossz 249 nm volt, 0,20-as rést használtam. A levegőáram 5 l/perc, az acetilén áramlási sebessége, pedig 1,9 l/perc volt.

3.5 A vizsgálatokhoz használt vegyszerek és referencia anyagok

A standard oldatokat Merck cég által gyártott 10 000 mg/l-es ICP standardoldatokból készítettem. A 38%-os hidrogén fluorid a.r. (Spektrum 3D), a 37%-os sósav a.r. (VWR), a bórsav a.r. szilárd (Spektrum 3D). A 4%-os bórsav oldatok készítésénél ~40 g bórsavat oldottam 1 liter desztillált vízben, nehezen oldódik, ezért ultrahangos fürdő segítségével oldottam fel. A vizsgált referencia anyagok kódjait, fajtáit és összetételüket a 4. táblázatban foglaltam össze. Ezek az adatok nem hitelesített adatok (nem certifikált), csak tájékoztató jellegűek (assigned).

4. táblázat A vizsgált referencia anyagok összetétele

minta	típus	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
BCR141	meszes agyag	10,56	-	3,74	1,56	1,18
BCR142	homokos talaj	9,48	4,94	2,80	2,41	1,09
BCR143	szennyvíziszap	10,13	9,35	3,75	1,62	4,90
BCR176	szemétiégető hamu	19,20	12,32	3,05	5,42	3,60

4. Eredmények és értékelésük

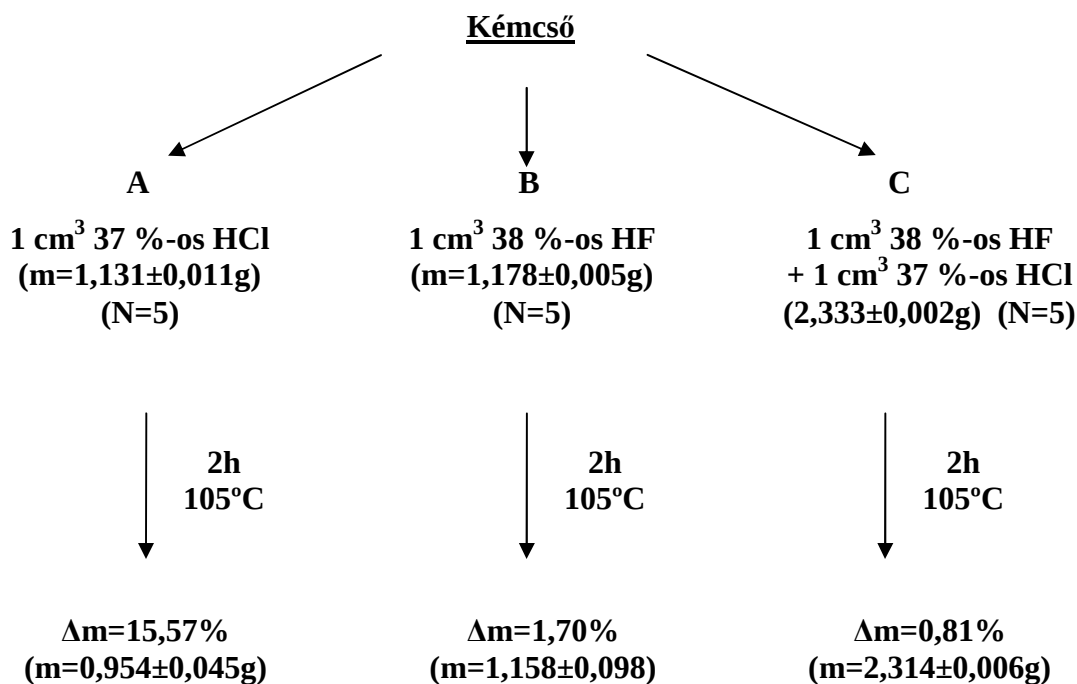
4.1 Kémcsövek vizsgálata

Elsősorban mikrobiológiai területen merült fel az igény a sterilizálható műanyag eszközökre, melyek 120°C körüli hőmérsékleten még nem lágyulnak meg. Több gyártótól származó, csavaros, polipropilénből készült műanyag edényt teszteltem. Az edényekbe 37%-os sósavat, 38%-os hidrogén-fluoridot, 65%-os salétromsavat töltöttem, és a lezárt edényeket 105°C hőmérsékletű szárítószekrényben 2 órán keresztül hevítettem. A Kartell cég által forgalmazott, 16 mm átmérőjű, 10 cm³ minta befogadására alkalmas kémcsövek a sósav, ill. a hidrogén-fluorid hatására nem mutattak szemmel látható változást. A salétromsav viszont az összes vizsgált edényt tönkre tette.

4.2 Tömegváltozás a hevítés hatására

A kémcsövek precízen megmunkáltak, tömegeik igen kis ingadozást mutattak (RSD 1,34%), az átlagos tömeg $5,46 \pm 0,02$ g (N=86). A kísérleteknél 5 db kémcsövet 2 órán keresztül hevítettem 105°C-on. A kémcsövek tömege 0,0476%-os csökkenést mutatott, ez átlagosan 0,0026 g-nak felel meg. Ez még jól észlelhető, de csekély változás.

A kémcsöveket abból a szempontból is vizsgáltam, hogy jól zárnak-e a csavaros kupakok, nem lazulnak-e ki a melegedés hatására. Háromféle kísérletet végeztem el, a kémcsövekbe (A) 1 cm³ 37%-os sósavat, (B) 1 cm³ 38%-os hidrogén-fluoridot, (C) 1 cm³ 37%-os sósavat és 1 cm³ 38%-os hidrogén-fluoridot mértem. Minden esetben 5 párhuzamos kísérletet végeztem el, az edényeket 2 órán keresztül hevítettem 105°C-on. A sósav esetében a tömeg csökkenése 15,57%, a hidrogén-fluoridnál 1,70%, míg a két sav 1:1 arányú elegyénél csupán 0,81% volt.



3. ábra Kémcsövek vizsgálata

Felmerült a kérdés, hogy mi okozza a tömegváltozást, ezért a kémcsövekben maradt oldatok savtartalmát alkalimetricus titrálással határoztam meg. Az oldatokat 100 cm³-es mérőlombikba mostam 2x ioncserélt vízzel. A titráláshoz az így kapott törzsoldat 10 cm³-es részleteit használtam fel. A titrálást 0,1 mol/dm³ nátrium-hidroxid oldattal végeztem fenolftalein indikátor mellett. A nátrium-hidroxid pontos koncentrációját oxálsavval határoztam meg. Ezzel a módszerrel a kiindulási savkoncentrációkat is meghatároztam. A hidrogén-fluoridos mintáknál minden esetben műanyag eszközöket használtam.^{9,10}

Az első kísérletben a sósav kezdeti 11,69 mol/dm³-es koncentrációja 8,42 mol/dm³-ra csökkent. A hidrogén-fluorid koncentrációja 22,94 mol/dm³ volt, ami a hevítés után 22,92 mol/dm³-re csökkent. A sósav és hidrogén-fluorid 1:1 arányú elegye esetében a kiindulási savkoncentráció 17,65 mol/dm³ volt, ez a hevítést követően nem változott meg.

HCl 11,69 mol/dm ³	HF 22,94 mol/dm ³	HCl + HF 17,65 mol/dm ³
↓ 2h 105°C	↓ 2h 105°C	↓ 2h 105°C
8,42 mol/dm ³	22,92 mol/dm ³	17,65 mol/dm ³

4. ábra Koncentrációváltozás, hevítés hatására

Ha sósavat hevítünk a hidrogén-klorid gáz, átdiffundál a kémcső falán. Ez kedvezőtlen, mert a savgőzök a szárítószekrényt idővel tönkre teszik. Valamint térfogati hibát is okoz, ugyanis az eredeti oldat térfogatának 88,26%-a maradt a kémcsőben. A hidrogén-fluoridnál a veszteség lényegesen kisebb volt. Szerencsére a sósav hidrogén-fluorid jelenlétében teljesen eltérő viselkedést mutatott, és nem tapasztaltam koncentrációváltozást. Ez valószínű, azzal magyarázható, hogy, ha híg sósav oldatot melegítünk, egészen addig, amíg a 20,2 %-os töménységet el nem ér, vízgőz távozik az elegyből, és csak utána hidrogén-klorid gáz. Az egy köbcentiméter hidrogén-fluorid hozzáadásával, pedig pont a felére hígítottam a tömény sósavat (18,5 %) így nem távozott hidrogén-klorid gáz a kémcsőből.

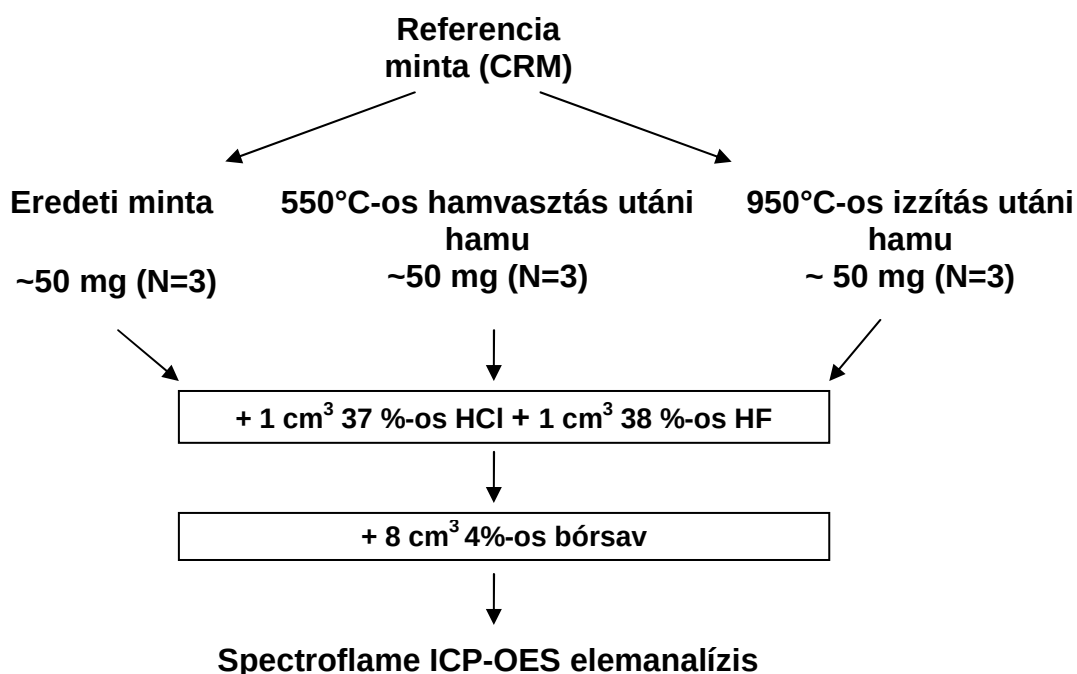
Megállapítható, hogy a műanyag kémcsövekben 1 cm³ 37%-os sósav és 1 cm³ 38% hidrogén-fluorid elegyével, 105°C-on 2 órán keresztül végezhetünk feltárást.

4.3 Geológiai és környezeti minták bemérése

Finoman porított kvarchomok, ill. kőzet minták különböző tömegeit tártam fel az előzőekben beállított módszerrel. Azt tapasztaltam, hogy 50 mg feletti tömegnél már nem volt minden esetben teljes az oldódás. A mintákat olyan analitikai mérlegen mértem be, melynek pontossága ±0,02 mg, ezért a bemérési hiba csekély (0,04%) volt. A csekély mintatömeg miatt fontos, hogy a mintákat megfelelő módon homogenizáljuk, és finom porrá őröljük, hogy a feltárást még pontosabb legyen, és nagyobb hatásfokkal menjen végbe. Ehhez, minden esetben achát mozsarat használtam.

4.4 A módszer alkalmazhatósága

A mintaelőkészítést több referencia anyagon (4. táblázat.) teszteltem. Ezeknek a mintáknak a szervesanyag tartalma 5-20% közötti. Szervesanyagot tartalmazó minták mikrohullámú feltárásánál oxidálószerként hidrogén-peroxidot és salétromsavat alkalmaznak leggyakrabban. Mivel edényeink nem nyomásállóak és a salétromsavat nem viselik el, más módszert választottam. A mintákat 550°C és 950°C-on hevítettem. Az 550°C-on történő hevítést tavi üledékek szervesanyag tartalmának, a 950°C-os izzítást, pedig karbonátos üledékek karbonát-tartalmának meghatározására elterjedten használják.



5. ábra Mintaelőkészítés

A referencia minták elemanalízisét az eredeti minták feltárásával (1), ill. az 550°C-on hevített (2) és a 950°C-on hevített (3) mintákból nyert hamu feltárásával végeztem el. Minden kísérletnél 3 párhuzamos vizsgálat történt.

Az elemanalízist Spectroflame ICP-OES készülékkel végeztem. A kalibrációhoz használt standard oldatok elkészítésekor a bórsav koncentrációját a mintákhoz hasonlóan 4%-ra állítottam be a szakirodalomban ajánlottak szerint, a hidrogén-fluorid közömbösítése végett, amelyek a készülék üvegeszközeit és a kvarcból készült plazmaégető károsíthatják.

5. táblázat. A hamvasztás nélkül (1), az 550°C-os (2) és 950°C-os (3) hamvasztással nyert hamu feltárásával kapott eredmények, és a CRM anyagok kibocsátója által közölt koncentrációk.

Minta	Előkészítés	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	MgO %	TiO ₂ %
BCR 141	Várt érték	10,56	-	3,74	1,56	1,18	0,47
	(1)	8,57 ± 0,93	3,69 ± 2,36	3,19 ± 0,12	2,35 ± 0,04	0,88 ± 0,12	0,47 ± 0,01
	(2)	9,86 ± 0,32	17,26 ± 0,83	4,70 ± 0,23	1,39 ± 0,09	1,02 ± 0,04	0,36 ± 0,02
	(3)	9,78 ± 0,19	16,01 ± 0,41	4,42 ± 0,10	1,36 ± 0,09	1,07 ± 0,04	0,38 ± 0,01
BCR 142	Várt érték	9,48	4,94	2,80	2,41	1,09	0,62
	(1)	8,92 ± 0,38	3,44 ± 0,06	3,14 ± 0,10	2,31 ± 0,09	0,85 ± 0,05	0,48 ± 0,03
	(2)	8,54 ± 0,25	4,06 ± 0,12	3,57 ± 0,12	2,07 ± 0,12	0,91 ± 0,04	0,41 ± 0,01
	(3)	8,25 ± 0,13	3,59 ± 0,06	3,33 ± 0,10	2,14 ± 0,10	0,89 ± 0,01	0,43 ± 0,01
BCR 143	Várt érték	10,13	9,35	3,75	1,62	4,90	0,67
	(1)	6,85 ± 0,29	5,65 ± 0,57	4,20 ± 0,03	1,45 ± 0,07	2,68 ± 0,20	0,63 ± 0,01
	(2)	9,10 ± 0,18	8,28 ± 0,17	5,01 ± 0,16	1,39 ± 0,04	5,20 ± 0,15	0,50 ± 0,01
	(3)	8,53 ± 0,04	7,49 ± 0,04	4,46 ± 0,03	1,35 ± 0,06	4,97 ± 0,02	0,49 ± 0,01
BCR 176	Várt érték	19,20	12,32	3,06	5,42	3,60	-
	(1)	13,51 ± 0,94	9,02 ± 1,58	3,53 ± 0,02	4,83 ± 0,08	1,94 ± 0,21	1,78 ± 0,03
	(2)	16,25 ± 0,13	10,90 ± 0,11	4,13 ± 0,02	4,53 ± 0,05	3,30 ± 0,02	1,33 ± 0,01
	(3)	15,41 ± 0,26	9,99 ± 0,15	3,64 ± 0,06	3,72 ± 0,02	3,22 ± 0,03	1,27 ± 0,03

Az első kísérletben (1), a mintában lévő szerves anyagok a feltárást követően visszamaradtak a kémcső alján. A mért elemkoncentrációk jelentősen kisebbek, a várt értékeknél, a minta nem táródott fel megfelelően. A (2) és (3) kísérletek lényegesen jobb eredményeket mutattak (5. táblázat), az alumínium, kalcium, kálium, magnézium titán esetében alámérést tapasztaltam, a vasnál, pedig felülmérést.

6. táblázat. A hamvasztás nélkül (1), az 550°C-os (2) és 950°C-os (3) hamvasztással nyert hamu feltárásával kapott eredmények relatív szórásai (N=3)

Minta	Előkészítés	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	MgO %	TiO ₂ %
BCR 141	(1)	9,62	56,41	3,23	1,39	12,47	2,77
	(2)	2,83	4,25	4,36	5,42	3,46	4,02
	(3)	1,68	2,25	1,93	5,77	3,11	2,33
BCR 142	(1)	3,80	1,61	2,93	3,48	5,25	5,42
	(2)	2,58	2,57	2,87	5,29	4,22	1,44
	(3)	1,34	1,54	2,62	4,31	1,17	1,18
BCR 143	(1)	3,78	8,96	0,62	4,32	6,45	1,90
	(2)	1,77	1,81	2,80	2,69	2,59	2,10
	(3)	0,39	0,46	3,15	4,04	0,41	0,55
BCR 176	(1)	6,15	15,51	0,46	1,52	9,47	1,43
	(2)	0,69	0,92	0,44	0,90	0,62	0,68
	(3)	1,51	1,36	1,40	0,45	0,71	2,34

A relatív szórások átlaga (1) esetben 0,5-56% közötti, a (2) mintaelőkészítést követően 0,4-5,4% (egyedül a káliumnál volt nagyobb, mint 5 %) a (3) mintaelőkészítés után, pedig 0,4-5,8% (6. táblázat). Megállapíthatjuk, hogy az 550°C-os és 950°C-os módszer reprodukálhatósága igen jó.

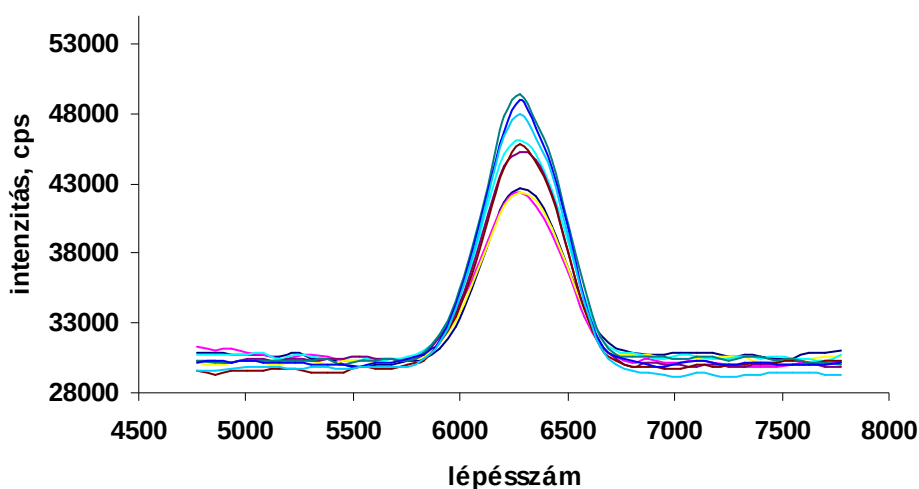
7. táblázat. A hamvasztás nélkül (1), az 550°C-os (2) és 950°C-os (3) hamvasztással nyert hamu feltárásával kapott eredményekből számított átlagos visszanyerések (N=3)

Minta	Előkészítés	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	MgO %	TiO ₂ %
BCR 141	(1)	81,2	-	85,3	150,5	74,3	100,8
	(2)	93,4	-	125,7	89,0	86,1	76,4
	(3)	92,6	-	118,3	87,3	90,7	79,9
BCR 142	(1)	94,1	69,7	112,0	95,8	78,0	77,8
	(2)	90,1	82,2	127,5	85,9	83,2	65,3
	(3)	87,0	72,6	118,8	88,8	81,5	69,8
BCR 143	(1)	67,7	60,5	112,1	89,2	54,7	93,5
	(2)	89,8	88,5	133,6	86,0	106,1	74,3
	(3)	84,2	80,1	118,9	83,4	101,5	73,6
BCR 176	(1)	70,4	73,3	115,8	89,1	53,7	-
	(2)	84,6	88,5	135,7	83,6	91,5	-
	(3)	80,3	81,1	119,5	68,6	89,5	-

A visszanyerések (recovery), a vas kivételével jelentősen alatta maradtak a várt értékeknek.

4.4.1 Spektrális zavarás vizsgálata

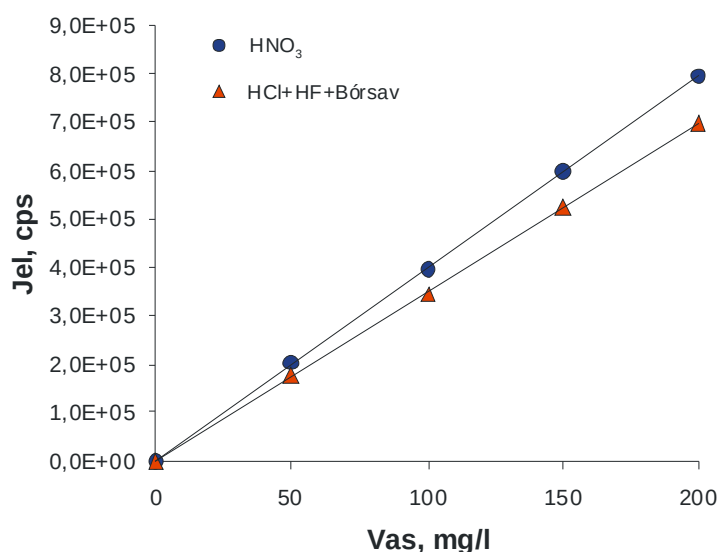
A mérőmódszer fejlesztése során, felvettem a feltárt mintákban a vizsgált elemek spektrumait. Mivel a vas esetén felülmérést tapasztaltam, így annak a példáján mutatom be a spektrumokat. Itt a különböző CRM minták oldatainak mértem az intenzitás értékeit a lépésszám függvényében. A 6-os ábrán látható hogy, a vas 259,940 nm-es vonalán a jelet nem zavarja semmi. Így megállapítható, hogy spektrális zavarás nincs. Egyik vizsgált makro elem esetében sem tapasztaltam ilyen zavaró hatást.



6. ábra. A vas színképe 259,940 nm-en

4.4.2 A kalibráló oldatsorozatok vizsgálata különböző mátrixban

Összehasonlítottam a salétromsavval készült és a hidrogén-fluoridos- bórsavas standardok intenzitás értékeit, a savak koncentrációját úgy állítottam be a standardokban, mint ahogyan, az a mintákban van. A kalibráló oldatsorozatok intenzitásait mértem a koncentráció függvényében. A vas példáján mutatom be a kapott eredményeket. A mintával azonos mátrixban lényegesen kisebb jelet mértem, a szokásos 1%-os salétromsavas mátrixhoz képest (7. ábra). Az összes vizsgált makro elem esetén hasonló tapasztaltam.



7. ábra. A különböző mátrixú standard sorok intenzitás értékei a koncentráció függvényében

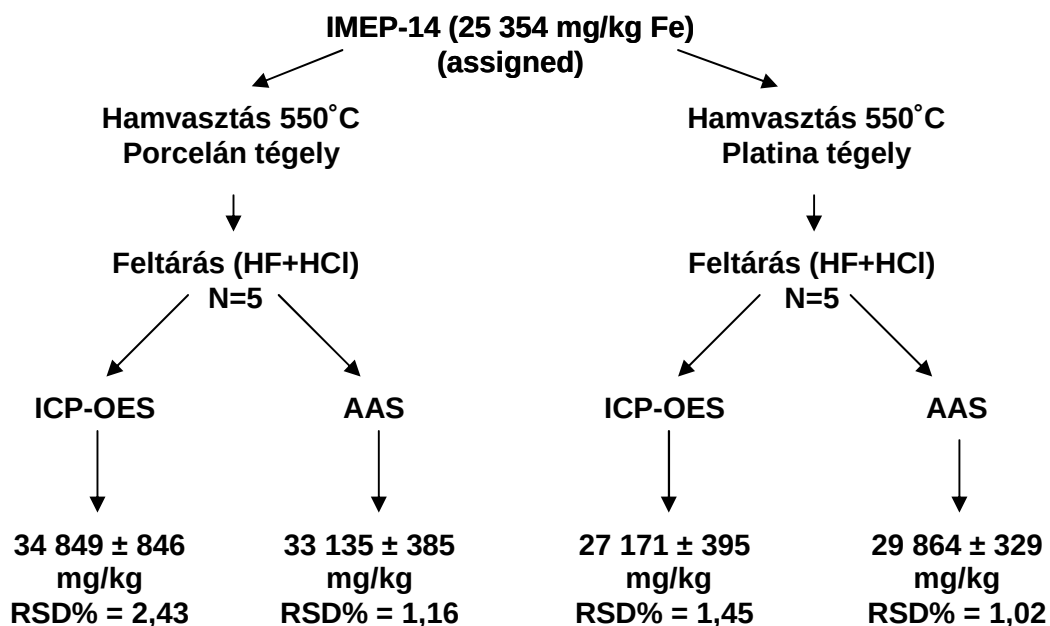
A bemutatott eredmények alapján, rendkívül fontos, hogy a standardban lévő savkoncentrációk, megegyezzenek a mintákban lévő savkoncentrációkkal.

4.4.3 A vas lehetséges zavaró hatásai

A vasra mért nagyobb elemkoncentrációk miatt, több kísérletet végeztem el, annak céljából, hogy kiderítsem ennek okát. A méréseknél az IMEP-14 referenciaanyagot vizsgáltam, melyben a vas koncentrációja 25354 mg/kg (assigned).

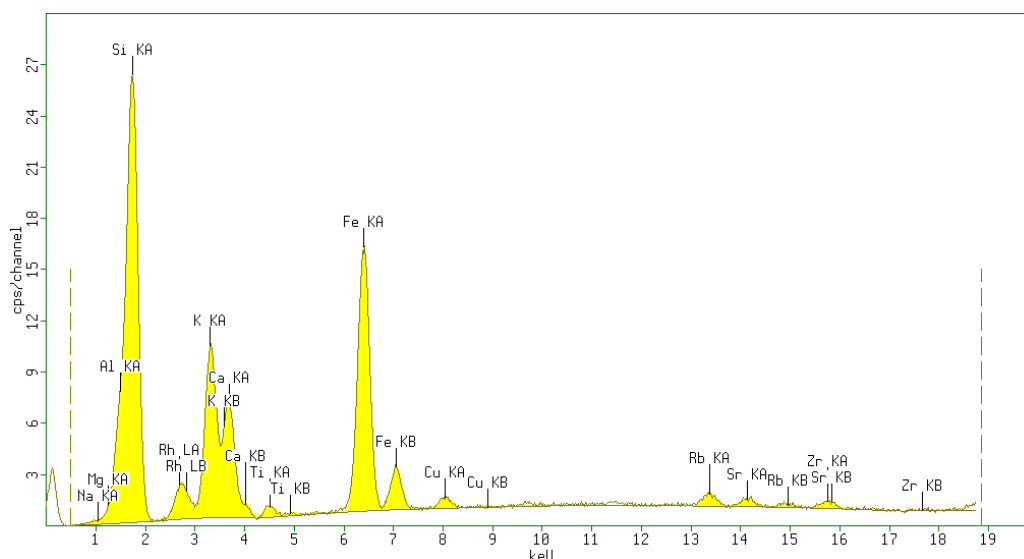
A vasra mért elemkoncentráció értékeket, valószínű nem a mátrixhatás torzítja, és spektrális zavarás sincs. Az atomabszorpciós mérések során (33135 ± 385 mg/kg RSD%=1,16) közel azonos vas koncentrációkat mértem, mint az ICP-OES mérésekkor (34849 ± 846 mg/kg RSD%=2,43). Tehát bizonyíthatóan több vas van a mintában. Az IMEP-14 referenciaanyagot feltártam, úgy is, hogy a hamvasztásnál platina tégelyt használtam. Az így kapott eredmények

az atomabszorpciós méréseknél 29864 ± 329 mg/kg (RSD%=1,02), az ICP-OES esetén pedig, 27171 ± 395 mg/kg (RSD%= 1,45) volt.



8. ábra Mintaelőkészítés hatása, a mért vas koncentrációra

Ezek alapján lehetséges, hogy a mintaelőkészítés, hamvasztás részénél többlet vas kerül a mintába. Felvettem egy olyan porcelán tégely röntgen spektrumát, amit a hamvasztásoknál használtam (9. ábra). A röntgen spektrum felvételét egy energia diszperzív fluoreszcens technikával (EDXRF) végeztem. A tégely fő alkotói a SiO_2 (62,8 %) és az Al_2O_3 (21,5 %) és Fe_2O_3 -ot (1,08 %) is tartalmaz. Lehetséges tehát, hogy a hamvasztásnál kerül vas a mintákba, ez jöhet a tégely anyagából, vagy a tégelyek memóriaeffektusa révén. Ennek kiderítése további vizsgálatokat igényel.



9. ábra. A porcelán tégely röntgen spektruma

5. Összefoglalás

Munkám során egy olyan technikát dolgoztam ki, amely jól alkalmazható környezeti minták feltárására, elemzésére. A kidolgozott eljárás egy gyors, pontos, kis mintaigényű és alacsony költségű módszer. Megállapítható, hogy az egyszer használatos polipropilén kémcsövekben lehetséges a kistömegű (50 mg) környezeti és geológiai minták (üledékek kőzetek) feltárása, ha azt 1 cm^3 37%-os sósav és 1 cm^3 38% hidrogén-fluorid elegyével, 105°C -on 2 órán keresztül végezzük. A kémcsövek bírják a feltárás körülményeit, nem roncsolódnak, belőlük a mérés közvetlenül kivitelezhető. A feltárás során nem lép fel anyagveszteség. Talaj és üledék minták esetében, szükséges a minták szervesanyagának eltávolítása a feltárás előtt, a minta szervesanyag-tartalma ugyanis kedvezőtlen hatással van a minta teljes tömegének feloldására. Kőzetminták elemzésénél is fontos a minták izzítása, ez ugyanis a málláshoz hasonló folyamatokat generál a minta belső szerkezetében, így a feltárás során pontosabb eredményeket kapunk a minta összetételére vonatkozóan.

Referencia minták elemzésekor eltérést tapasztaltam az elméletileg várt értéktől. A mért makro elem koncentrációk kisebbek a várt értékektől. A vasnál, viszont minden esetben nagyobbak, ezért további kísérleteket végeztem ezek kiderítése végett. A kapott eredmények alapján, rendkívül fontos, hogy a standardban lévő savkoncentrációk, megegyezzenek a mintákban lévő savkoncentrációkkal. Spektrális zavarást egyik elem vizsgálata során sem tapasztaltam. A vasnál, viszont így is nagyobb koncentrációkat mértem. Atomabszorpciós mérésekkel bizonyítottam, hogy a feltárt mintákban ténylegesen nagyobb a vas koncentrációja, mint a várt értékek. Lehetséges, hogy a mintaelőkészítés során többlet vas kerül mintákba. A platina tégelyes hamvasztást követően mért vas koncentrációk jobb egyezést mutatnak az elméletileg várt értékkel, viszont még így is nagyobbak. Ezek kiderítése végett további kísérleteket tervezek elvégezni, hogy miért mérek több vasat a mintákból, valamint a többi elem esetében mért alámérések miatt.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönet a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai tanszékének, hogy helyet biztosítottak a méréseim elvégzéséhez.

Köszönöm dr. Braun Mihály témavezetőmnek a szakdolgozatomhoz nyújtott szakmai segítségét és értékes tanácsait.

Köszönettel tartozom a Debreceni Egyetem Ásvány- és Földtani Tanszéknek az izzítókemence használatáért, valamint a rendelkezésemre bocsátott közetmintákért.

Köszönettel tartozom továbbá Hubay Katalin PhD hallgatónak, hogy értékes tanácsaival támogatta munkámat.

TÁMOP-4.2.2/B-10/-1-2010-0024

7. Irodalomjegyzék

1. Dr. Pap Lajos Környezeti minták analitikai kémiai vizsgálata Szervetlen rész DE Kossuth Egyetemi Kiadó, 2004
2. Burger Kálmán Az analitikai kémia alapjai Kémiai és műszeres elemzés Alliter Kiadói és Oktatásfejlesztő Alapítvány 2002
3. D. W. Jeffrey A Note on the use of Ignition Loss as a Means for the Approximate Estimation of Soil Bulk Density, *The Journal of Ecology*, Vol. 58, No. 1 (Mar., 1970), pp. 297-299
4. Záray Gyula Az elemanalitika korszerű módszerei Akadémia kiadó, Budapest 2006
5. <http://www.milestonesci.com/ashing.php>
6. Oliver Heiri, André F. Lotter, & Gerry Lemcke, Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results *Journal of Paleolimnology* 25: 101–110, 2001.
7. Dr. Kömives József Környezeti analitika Műegyetemi Kiadó 2002
8. Mark K. Matthiessen, Francis J. Larney, L. Brent Selinger, Andrew F. Olson Influence of Loss-on-Ignition Temperature and Heating Time on Ash Content of Compost and Manure *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36: 2561–2573, 2005 Heinrich D., Hergt M., SH atlasz, Ökológia, Springer Hungarica Kiadó Kft. (1995), 47-49
9. Dr. Barca Lajos, Dr. Buvári Ágnes A minőségi kémiai analízis alapjai, Medicina Könyvkiadó Rt. Budapest, 2001
10. Dr. Lengyel Béla Általános és szervetlen kémiai praktikum, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt. Budapest, 1999