

# Voda kao sredstvo za ekstrakciju metala i metaloida iz uzoraka tla

---

**Galinec, Filip**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Forestry / Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:108:013878>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-12**



*Repository / Repozitorij:*

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
ŠUMARSKI FAKULTET  
ŠUMARSKI ODSJEK**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ  
ŠUMARSTVO**

**Filip Galinec**

**VODA KAO SREDSTVO ZA EKSTRAKCIJU METALA I  
METALOIDA IZ UZORAKA TLA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2019.**

## PODACI O ZAVRŠNOM RADU

Zavod:	Zavod za ekologiju i uzgajanje šuma
Predmet:	Kemija s biokemijom
Mentor:	Doc.dr.sc. Vibor Roje
Asistent-znanstveni novak:	-
Student:	Filip Galinec
JMBAG:	0058200990
Akadska godina:	2018./2019.
Mjesto, datum obrane:	Zagreb, 20.9.2019.
Sadržaj rada:	Stranica: 20 Slika: 3 Navoda literature: 11
Sažetak:	<p>U analitici elemenata u tragovima i glavnih elemenata u uzorcima tla uvriježeno je prevođenje analita u vodenu otopinu, a u svrhu daljnjeg određivanja koncentracija traženih elemenata u priređenim otopinama. Najčešće primjenjivani reagens za raščinjavanje uzoraka tla je zlatotopka, čija je ekstrakcijska moć, prejaka u kontekstu procjene biorasploživosti teških metala prisutnih u tlima. Zbog toga se katkada pribjegava provođenju ekstrakcije metala u tragovima iz uzoraka tla blagim sredstvom. U okviru ovog rada razrađena je metoda za analizu 27 odabranih kemijskih elemenata (metala, polumetala i nemetala) u uzorcima tla. Kao modelni uzorci korištena su tri odabrana certificirana materijala za tlo. Određivanje analitâ u ekstraktima obavljeno je tehnikom ICP-AES.</p>

	<b>IZJAVA O IZVORNOSTI RADA</b>	<b>OB ŠF 05 07</b>
		Revizija: 1
		Datum: 28.6.2017.

„Izjavljujem da je moj *završni rad* izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

*Filip Galinec*

---

*Filip Galinec*

U Zagrebu, 20. rujna 2019.

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MATERIJALI I METODE .....</b>	<b>4</b>
2.1. Metode .....	4
2.2. Kemikalije .....	6
2.2.1. Certificirani referentni materijali (CRM) .....	6
2.2.2. Standardne otopine .....	7
2.2.3. Kiselina za zakiseljavanje uzoraka i standardnih otopina .....	7
2.2.4. Ultračista voda .....	7
2.3. Instrumenti i ostali pribor.....	8
2.3.1. Spektrometar ICP-AES .....	8
2.3.2. Ostali korišteni pribor.....	10
2.4. Metoda analize odabranih elemenata u uzorcima tla.....	10
<b>3. CILJEVI RADA .....</b>	<b>11</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>12</b>
4.1. Detekcijske granice metode .....	12
4.2. Rezultati kvantifikacije odabranih elemenata u vodenim ekstraktima certificiranih referentnih materijala.....	12
4.2.1. Certificirani referentni materijal NCS 77302 .....	13
4.2.2. Certificirani referentni materijal METRANAL™ 31 .....	15
4.2.3. Certificirani referentni materijal METRANAL™ 33 .....	17
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>19</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>20</b>

## 1. UVOD

Rast svjetske populacije i povećanje godišnje potrošnje metala po stanovniku neizbježno vodi do ekoloških problema zbog velike raširenosti različitih toksičnih tvari u okolišu, među kojima su i tzv. teški metali (Tiller, 1989).

„Teški metali“ predstavljaju kemijske elemente čija je gustoća veća od  $5 \text{ g/cm}^3$ . Tako se u teške metale ubrajaju: bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), molibden (Mo), nikal (Ni), kadmij (Cd), krom (Cr), olovo (Pb), živa (Hg) i arsen (As). Teške metale moguće je podijeliti na:

- (i) *esencijalne mikroelemente* (Cu, Fe, Mn, Zn, Mo, Ni) koji su potrebni za život i razvoj biljaka te ostalih živih bića ali u malim količinama; kada se koncentracija tih elemenata poveća, oni postaju toksični, i
- (ii) *neesencijalne elemente* ili *potencijalno toksične* (Cd, Cr, Pb, Hg, As) koji nisu potrebni za život i razvoj biljaka i drugih organizama, nego djeluju isključivo toksično (Wood, 1974).

U kontekstu studija okoliša, pojmovi „toksičan“ i „teški“, ili oba u kombinaciji, često se koriste pridjeveni uz pojam metala. Korištenje tih pojmova mnogo je manje zadovoljavajuće od pojmova „elementi u tragovima“ ili mikronutrijenti, jer je gotovo svaka supstanca, uključujući i vodu, toksična kod dovoljno visokih koncentracija. Teški metali, koji se javljaju prirodno u svim tlima, vodama i živim organizmima mogu imati znatan toksični utjecaj na žive sustave pri prekomjernim koncentracijama, ali zapravo su mnogi neophodni za zdrav život. Za one elemente za koje se zna da su esencijalni u animalnoj, biljnoj i ljudskoj prehrani, a u tlu ih nalazimo u vrlo niskim koncentracijama, rabi se se pojam mikronutrijenti. Mikronutrijenti važni za rast biljaka su Cu, Fe, Zn, Mn, Mo, Co, Na, B, Cl i moguće V. Mnogi od tih elemenata (oni podcrtani) esencijalni su za život biljaka i životinja, a smatraju se „teškim metalima“ (Tiller, 1989).

Transport metala u tlu nije samo ovisan o fizikalno-kemijskim svojstvima metala, nego uglavnom o fizikalnim i kemijskim svojstvima tla, kao na primjer: udio organske tvari u tlu, udio frakcije gline, mineraloški sastav, pH, udio vode, temperatura tla i dr. Tlo je vrlo složena komponenta ekosustava i visoko je izložena potencijalnom unosu toksičnih supstanci. Tlo je

vrlo snažan rezervoar takvih supstanci zbog njegove mogućnosti da veže različite kemikalije na površinu čestica tla (Dube et al., 2001).

Metali u tragovima i metaloidi su među tim supstancama. Potencijalne opasnosti povišene koncentracije toksičnih supstanci u tlu leži u činjenici da kemijski elementi, u svojim različitim kemijskim oblicima, mogu ući u hranidbeni lanac. Glavni oblik unosa toksičnih elemenata u hranidbeni lanac je putem njihovog crpljenja iz tla od strane biljaka (Chojnacka et al., 2005). Procjena mobilnosti i biodostupnosti elemenata u tragovima koji se nalaze u tlu zahtijeva određivanje tih elemenata u uzorcima tla pomoću odgovarajuće metodologije. Većina metoda za analizu metala i metaloida u uzorcima tla, koje su opisane u znanstvenoj literaturi i prisutne u širokoj profesionalnoj uporabi, sastoji se od prijenosa analita u otopinu te zatim kvantifikacijom elemenata u pripremljenim otopinama (ekstraktima ili digestatima) pomoću nekih od tehnika atomske spektrometrije. Nadalje, najčešće korištena metoda prijenosa metala i metaloida u otopine uključuje digestiju testiranih uzoraka tla zlatotopkom (*aquaregia*). Takav agresivan medij za raščinjavanje ne predstavlja prirodne uvjete u tlu i, prinos previsokih koncentracija elemenata u digestatu, ne dozvoljava uvijek donošenje pouzdanih zaključaka o mobilnosti analiziranih elemenata u tlu. Zbog toga su mnogi znanstvenici okupirani razvijanjem i opisivanjem metodologija koje bi bile bolje u smislu procjene biodostupnosti elemenata od ekološkog interesa. Naime, uporaba blagih ekstrakcijskih sredstava je puno prikladnija (Lebourg et al., 1996). U znanstvenoj literaturi zabilježeni su mnogi različiti ekstrakcijski reagensi i opisane brojne simultane metode blage ekstrakcije koje su razvijene u svrhu procjene mobilnosti i biodostupnosti metalnih, polumetalnih i nemetalnih iona iz tla. Detaljan pregled takvih metoda izvan je opsega ovog rada, ali treba spomenuti da su neke od najčešće opisanih metoda blagih ekstrakcija s ciljem opisivanja uzoraka tla redom: (i) deionizirana voda, (ii) nepuferirane otopine soli  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$ ,...), (iii) puferirane otopine soli ( $CH_3COONH_4$  /  $CH_3COOH$ ,...), (iv) kelatizirajuća sredstva (EDTA, DTPA,...), (v) razrijeđene ili slabe otopine kiselina (HCl,  $CH_3COOH$ ,  $HCOOH$ ,...) (Chojnacka et al., 2005; Houba et al., 1996; Labourg et al., 1996; Rauret, 1998; Sahuquillo 2003; Aydinalp, 2004).

Uz metode koje se temelje na simultanoj ekstrakciji, sekvencijalni (u više koraka) ekstrakcijski postupci također se koriste za opisivanje uzoraka tla. Sekvencijalni reakcijski

postupci omogućuju razlikovanje i kvantificiranje elemenata vezanih za različite geološke faze tla (ili sedimenata) (Sahuquillo 2003; Probst et al., 2003; Rao et al., 2008).

Ovaj rad opisuje analizu 27 odabranih kemijskih elemenata (Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, i Zn) u tri odabrana certificirana referentna materijala (CRM-a) za tlo. CRM-ovi upotrebljeni u ovom istraživanju bili su: NCS DC 77302, METRANAL<sup>TM</sup> 31 i METRANAL<sup>TM</sup> 33.



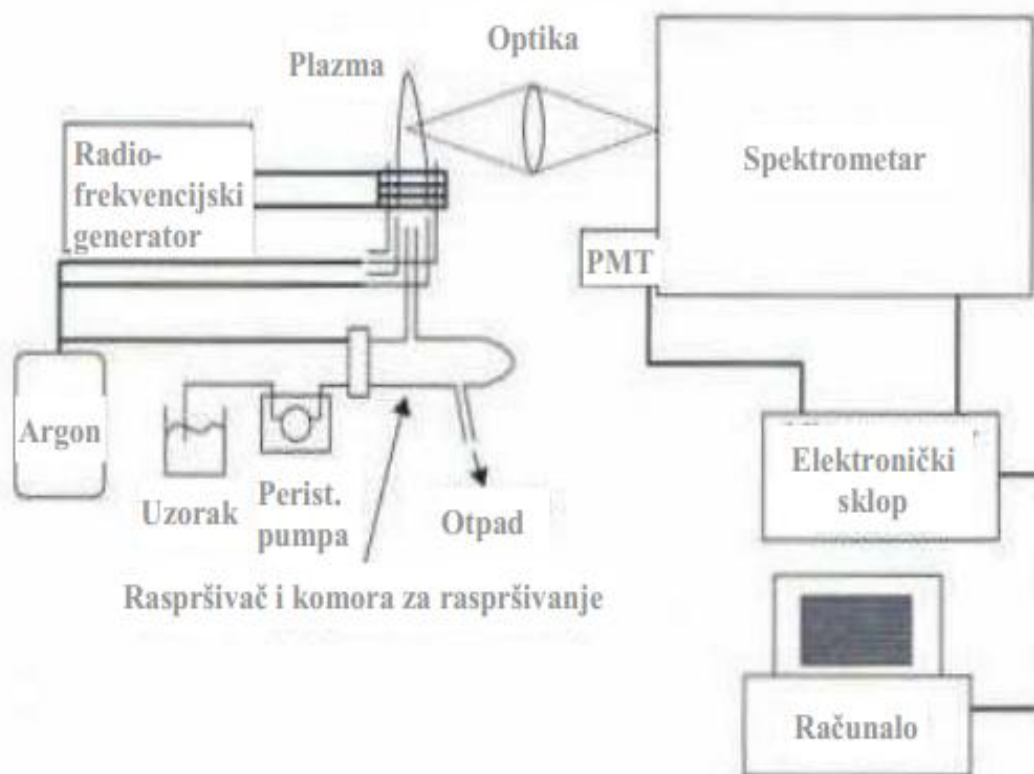
## 2. MATERIJALI I METODE

### 2.1. Metode

Ekstrakcija elemenata iz uzoraka CRM-a je izvedena pomoću deionizirane vode na sobnoj temperaturi. Reakcijskesmjese (~1 g uzorak tla / 10 mL H<sub>2</sub>O) bile su tresene na orbitalnoj tresilici u razdoblju od 24 sata. Uzorci su filtrirani (0.45 µm), zakiseljeni (HNO<sub>3</sub> *suprapur*,  $\psi = 1\%$ ) i koncentracije odabranih elemenata u pripremljenim ekstraktima su bile mjerene metodom atomske emisijske spektrometrije, uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES).

Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) jedna je od najvažnijih tehnika instrumentalne analize elemenata. Može se koristiti za analizu približno 70 elemenata u različitim sredstvima. „Srce“ ICP emisijske spektrometrije je plazma, ekstremno vrući „plin“ na temperaturi od nekoliko tisuća kelvina. Taj plin je najčešće argon. Energija koja je potrebna za održavanje temperature plazme prenosi se elektromagnetski preko induksijske zavojnice. Energija ionizacije mnogih metala je 7-8 eV, a energija ionizacije argona je 15,76 eV tako da ostaje još dovoljno energije za pobuđivanje iona. Visoka temperatura plazme potpuno raščinjava analite pa na rezultat obično ne utječe priroda kemijske veze elemenata koji se određuju. U plazmi su atomi i elektroni energijski aktivirani do te mjere da emitiraju elektromagnetsko zračenje (svjetlo) u ultraljubičastom i vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra. Emitirano svjetlo se zatim spektralno raščlani uz pomoć difrakcijskih optičkih uređaja te se količina svjetlosti (njen intenzitet) mjeri pomoću detektora. Tehnikom ICP-AES se valne duljine svjetlosti koriste za identifikaciju elemenata dok se utvrđivanje koncentracije vrši na temelju intenziteta svjetlosti. S obzirom da su svi elementi energijski aktivirani do mjere da emitiraju svjetlo istovremeno njihovo određivanje se također vrši istovremeno (simultano) ili vrlo brzo jedan nakon drugog (kvazi-simultano). Rezultati analiziranih elemenata se stoga dobiju vrlo brzo jer je vrijeme analize kratko. Na *slici 1.* vidljiv je shematski prikaz uređaja ICP-AES. ICP-AES metoda je brza, fleksibilna i vrlo širokog opsega (tipično do šest redova veličina odnosno od µg/L do g/L).

Osim ICP-AES postoje i neke druge tehnike za analizu metala i metaloida u uzorcima iz okoliša, npr. atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS), atomska fluorescencijska spektrometrija (AFS), ICP masena spektrometrija, mikrovalno inducirana plazma (MIP) i dr. (Nölte, 2003).



**Slika 1.** Shematski prikaz uređaja ICP- AES

## 2.2. Kemikalije

### 2.2.1. Certificirani referentni materijali (CRM)

NCS DC 77302 (GBW 07410) je certificirani referentni materijal čije su certificirane vrijednosti izračunate prema rezultatima analize četiri nezavisna laboratorija i pogodan je za različite metode analize.

METRANAL<sup>TM</sup> 31 je materijal dizajniran za kontrolu kvalitete pri determinaciji ukupne količine elemenata i količine frakcija elemenata koji se mogu ekstrahirati konvencionalnim metodama iz tla i materijala sličnih struktura.

Karakterizira ga veličina čestica manja od 100 µm, normalna količina analita, praškasta tekstura i predstavlja lagano pjeskovito tlo.

METRANAL<sup>TM</sup> 33 je materijal dizajniran za kontrolu kvalitete pri determinaciji ukupne količine elemenata i količine frakcija elemenata koji se mogu ekstrahirati konvencionalnim metodama iz tla i materijala sličnih struktura.

Karakterizira ga glinasto ilovastih tala, praškasti je materijal, normalnih količina analita te također, veličina čestica je manja od 100 µm.

U svrhu kontrole kvalitete mjerenja sâmog atomskog emisijskog spektrometra uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) korišteni su certificirani referentni materijali za vode:

- SLRS-6, National Research Council Canada, Kanada
- Multi-element Standard Solution QCCPAWater1.L1, CPAChem, Ltd., Bugarska.

Multi-element Standard Solution, CPAChem, Ltd., Bugarska je certificirani referentni materijal proizveden od početnih materijala visoke čistoće, kiselinom destiliranom na temperaturi ispod točke vrelišta i deioniziranom vodom (18 MΩ). Predstavlja otopinu fosfora P 0.5 mg/l i sumpora S 2 mg/l u vodi. Namijenjen je za kalibraciju ICP-OES, AAS spektrometara, potvrđivanje metoda analize, pripremu “radnih referentnih uzoraka“, određivanje limita detekcije i linearne studije (Stoyanov, 2016).

### 2.2.2. Standardne otopine

Eksterna kalibracija atomskog emisijskog spektrometra uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) provedena je serijom multielementnih standardnih otopina koje su priređene razrjeđivanjem komercijalnih standardnih otopina:

- Multi-element Standard Solution (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, U, Zn, Cs; 5 % HNO<sub>3</sub>) 100 mg/L, C.P.A. Chem, Bugarska
- Multielement standard solution III for ICP (Ca, Mg, K, Na; 5 % HNO<sub>3</sub>), Fluka, Švicarska.

### 2.2.3. Kiselina za zakiseljavanje uzoraka i standardnih otopina

Svi uzorci i priređene multielementne standardne otopine za kalibraciju spektrometra ICP-AES zakiseljeni su ultračistom dušičnom kiselinom, HNO<sub>3</sub>, *s.p.*, 65 % (v/v 1 %).

### 2.2.4. Ultračista voda

Razrjeđivanje standardnih otopina i uzoraka te pranje posuda rađeno je ultračistom vodom (0,055 μS/cm) priređenom uređajem Siemens Ultraclear. Na *slici 2.* vidljiv je uređaj za pripremu ultračiste vode Siemens Ultraclear.



**Slika 2.** Uređaj za pripremu ultračiste vode Siemens Ultraclear

## 2.3. Instrumenti i ostali pribor

### 2.3.1. Spektrometar ICP-AES

Koncentracije istraživanih elemenata u priređenim otopinama (ekstraktima) određivane su tehnikom atomske emisijske spektrometrije, uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Uređaj je podešen na stabilne uvjete rada te je obavljena vanjska kalibracija serijom standardnih otopina, koje su prikazane u *tablici 1*. Također, u *tablici 1*. vidljivi su osnovni podaci o atomskom emisijskom spektrometru uz induktivno spregnutu plazmu. Spektrometar korišten za istraživanje, *Thermo Fischer iCAP6300 Duo*, prikazan je na *slici 3*.



**Slika 3.** Spektrometar Thermo Fischer iCAP6300 Duo

**Tablica 1.** Osnovni podaci o atomskom emisijskom spektrometru uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

PARAMETAR	VRIJEDNOST																														
Instrument	Thermo Fischer iCAP6300 Duo																														
Snaga RF-a	1150 W																														
Protok rashladnog plina	12 L/min																														
Protok plina za uzorak	0,65 L/min																														
Protok pomoćnog plina	0,5 L/min																														
Sustav za uvođenje uzoraka	– automatski uzorkivač CETAC ASX-260 – koncentrični raspršivač s vrtložnom komorom za raspršivanje																														
Brzina peristaltičke pumpe	45 okr/min																														
Cjevčice peristaltičke pumpe	– uzorak: narančasto-bijela – ispiranje: bijelo-bijela																														
Vrijeme uvođenja uzorka	45 s																														
Vrijeme ispiranja	60 s																														
Analiza plazme ( <i>Plasmaview</i> )	Automatska ( <i>Auto View</i> )																														
Maksimalno vrijeme mjerenja	– niske valne duljina (160-230 nm): 15 s – visoke valne duljine (230-847 nm): 5 s																														
Mjereni elementi i valne duljine (nm)	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Al – 167,079</td> <td>Fe – 238,204</td> <td>S – 182,034</td> </tr> <tr> <td>As – 189,042</td> <td>K – 766,490</td> <td>Sb – 217,581</td> </tr> <tr> <td>B – 208,959</td> <td>Li – 670,784</td> <td>Se – 196,090</td> </tr> <tr> <td>Ba – 455,403</td> <td>Mg – 279,553</td> <td>Sr – 407,771</td> </tr> <tr> <td>Be – 234,861</td> <td>Mn – 257,610</td> <td>Ti – 334,941</td> </tr> <tr> <td>Ca – 393,366</td> <td>Mo – 202,030</td> <td>Tl – 190,856</td> </tr> <tr> <td>Cd – 226,502</td> <td>Na – 589,592</td> <td>V – 311,071</td> </tr> <tr> <td>Co – 228,616</td> <td>Ni – 231,604</td> <td>Zn – 202,548</td> </tr> <tr> <td>Cr – 205,552</td> <td>P – 177,495</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Cu – 224,700</td> <td>Pb – 220,353</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Al – 167,079	Fe – 238,204	S – 182,034	As – 189,042	K – 766,490	Sb – 217,581	B – 208,959	Li – 670,784	Se – 196,090	Ba – 455,403	Mg – 279,553	Sr – 407,771	Be – 234,861	Mn – 257,610	Ti – 334,941	Ca – 393,366	Mo – 202,030	Tl – 190,856	Cd – 226,502	Na – 589,592	V – 311,071	Co – 228,616	Ni – 231,604	Zn – 202,548	Cr – 205,552	P – 177,495		Cu – 224,700	Pb – 220,353	
Al – 167,079	Fe – 238,204	S – 182,034																													
As – 189,042	K – 766,490	Sb – 217,581																													
B – 208,959	Li – 670,784	Se – 196,090																													
Ba – 455,403	Mg – 279,553	Sr – 407,771																													
Be – 234,861	Mn – 257,610	Ti – 334,941																													
Ca – 393,366	Mo – 202,030	Tl – 190,856																													
Cd – 226,502	Na – 589,592	V – 311,071																													
Co – 228,616	Ni – 231,604	Zn – 202,548																													
Cr – 205,552	P – 177,495																														
Cu – 224,700	Pb – 220,353																														
Kalibracijske otopine	– 0 µg/L (svi elementi) – 1 µg/L (svi elementi, osim Ca, K, Mg, Na, P, i S) – 10 µg/L (svi elementi, osim Ca, K, Mg, Na, P, i S) – 100 µg/L (svi elementi, osim P i S) – 2000 µg/L Ca, 200 µg/L K, 400 µg/L Mg, 1000 µg/L Na –50 µg/L (P i S) –100 µg/L (P i S)																														
Otopina za ispiranje sustava	Dušična kiselina, HNO <sub>3</sub> , <i>suprapur</i> , $\psi = 1 \%$																														

### 2.3.2. Ostali korišteni pribor

Od ostalog korištenog laboratorijskog pribora valja spomenuti sljedeće:

- mikropipete tipa LLG Micropipette maksimalnog volumena 100  $\mu\text{L}$  i 1000  $\mu\text{L}$
- polipropilenske epruvete, ~10 mL, Kartell, Italija
- scintilacijske posudice, ~20 mL, Nerbe plus, Njemačka
- ormar za rad u atmosferi čistog zraka, EscoLaminarFlowCabinet
- rukavice od lateksa za jednokratnu upotrebu, bez pudera.

### 2.4. Metoda analize odabranih elemenata u uzorcima tla

Za svaki CRM pripremljeno je po deset uzoraka za analizu ( $N=10$ ). Svaki uzorak je vagan na analitičkoj vagi na masu od približno 1,00000 g i prelijevan sa 10 mL ultračiste  $\text{H}_2\text{O}$  u polipropilenskim epruvetama zapremine 20 mL i zatim su uzorci mučkani na orbitalnoj tresilici u razdoblju od 24 sata. Ekstrakti su odvojeni od krute tvari pomoću filtera Minisart (veličina pora: 0,45  $\mu\text{m}$ , promjer: 28 mm, hidrofilan, nesterilan, Sartorius, Njemačka) namijenjenog za uporabu s injekcijskom špricom. Dobiveni ekstrakti zakiseljeni su dušičnom kiselinom ( $\text{HNO}_3$ , *suprapur*,  $\psi = 1\%$ ).

### 3. CILJEVI RADA

S obzirom da je zlatotopka objektivno prejako ekstrakcijsko sredstvo u kontekstu procjene biorasploživosti metala u tlu, glavni cilj ovog istraživanja je razrada metode za analizu metala i metaloida u uzorcima tla, primjenom ultračiste vode kao blagog ekstrakcijskog sredstva i tehnike ICP-AES za kvantifikaciju analita u ekstraktima.

Kao glavni temelji istraživanja postavljeni su sljedeći zadaci:

1. prikupiti te proučiti dosadašnje spoznaje o navedenom problemu
2. pripremiti vodene ekstrakte za odabrane CRM-ove za tlo
3. odrediti odabrane elemente u ekstraktima uzoraka tla tehnikom ICP-AES
4. obraditi rezultate
5. dobivene rezultate interpretirati na osnovi do sada poznatih podataka te izvesti zaključke u skladu sa zadanim ciljevima.



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Detekcijske granice metode

Detekcijska granica, odnosno donja granica detekcije (skraćeno LOD, od engl. **l**imit-**o**f-**d**etection), je najniža količina neke tvari koja se može razlikovati od odsutnosti te tvari (slijepa proba) unutar propisanog raspona pouzdanosti, odnosno, to je najniža koncentracija koja može biti utvrđena, a da je statistički različita od slijepe probe (engl. blank). U literaturi je dosad opisano više načina računanja detekcijske granice (Wayman *etal.*, 1999; Geiß & Einax, 2001; Currie, 1999). Najčešće korištena metoda za određivanje detekcijske granice njeno računanje kao trostruka standardna devijacija mjerenjâ analita u slijepoj probi ( $LOD = 3 \times \sigma$ ).

Vrijednosti detekcijskih granica metode za određivanje teških metala u uzorcima tla navedeni su za NCS 77302 u *tablici 2*, za Metranal<sup>TM</sup> 31 u *tablici 3* te za Metranal<sup>TM</sup> 33 u *tablici 4*.

### 4.2. Rezultati kvantifikacije odabranih elemenata u vodenim ekstraktima certificiranih referentnih materijala

Na temelju rezultata vidljivo je da u tlima koja sadrže spomenute elemente u masenim udjelima koji se smatraju “normalnim“, pozadinskim vrijednostima, metodologija opisana u ovom radu može se primjeniti za točnu kvantifikaciju 18 (od spomenutih 27) analita u vodenim ekstraktima uzoraka tla.

#### 4.2.1. Certificirani referentni materijal NCS 77302

NCS DC 77302 (GBW 07410) je certificirani referentni materijal koji pruža podatke o certificiranim vrijednostima masenih udjela za velik broj elemenata, ali radi se o ukupnim masenim udjelima, koji su pridobiveni nakon raščinjavanja agresivnim reagensima u drastičnim uvjetima.

Očekivano, u ovom istraživanju vrijednosti masenih udjela ispitivanih elemenata koji su kvantificirani nakon ekstrakcije ultračistom vodom pri sobnoj temperaturi su mnogo niži što se izravno očituje u vrijednostima iscrpaka (engl. recovery). Tako se najmanji određeni iscrpak iz ovog CRM-a odnosi na Al te iznosi 0,002 %, a prate ga Ti i Fe s 0.004 %. Ovo su jedina tri elementa kojima je iscrpak manji od 0,01 %, a razlog tome je što su ovi elementi među glavnim sastavnicama jezgre čestice tla. U rasponu iscrpka od 0,01 do 0,1 % nalazi se Ba, Cr, te V. U rasponu iscrpka od 0,1 % do 1 % nalazi se najviše određivanih elemenata: Li ima iscrpak koji iznosi 0,105 %, a slijede ga Ni, Mn, K, Sr, Na, C i P. Iscrpak veći od 1 % dobiven je kod Ca – 1,28 %, Mg – 1,42 %, te relativno visok iscrpak u odnosu na ostale elemente dobiven je kod Mo – 7,14 %. Najviši postotak iscrpka dobiven pri analizi elemenata ovog CRM-a dobiven je za S – 24,1 %. Za elemente kojima je maseni udio u ovom CRM-u manji od MDL (As, Be, Cd, Co, Pb, Sb, Se, Tl, i Zn) ne mogu se izračunati iscrpci. Razina ekstrakcije odabranih elemenata iz ovog CRM-a za koje je moguće izračunati iscrpke redom prikazani su u Tablici 2: Mg>Ca>P>Cu>Na>K>Mn>Ni>V>Ba>Fe>Ti>Al.

**Tablica 2.** Rezultati određivanja odabranih elemenata u vodenim ekstraktima certificiranog referentnog materijala NCS 77302

	MDL	Certificirano		Određeno			
		Srednje vrijednosti	Standardna devijacija	Srednje vrijednosti	Standardna devijacija	RSD	Iscrpak
	mg/kg	mg/kg		mg/kg		%	%
<b>Al</b>	0,136	77003	953	1,52	0,254	17	0,002
<b>As</b>	0,146	10,5	0,8	< 0,146			
<b>Ba</b>	0,005	623	27	0,097	0,004	3,8	0,016
<b>Be</b>	0,004	2,6	0,3	<0,004			
<b>Ca</b>	0,036	10150	715	130	5	3,7	1,28
<b>Cd</b>	0,029	0,090	0,030	<0,029			
<b>Co</b>	0,033	12,8	1,1	<0,033			
<b>Cr</b>	0,020	66,0	4,5	0,020	0,005	24	0,031
<b>Cu</b>	0,021	23,2	2,2	0,171	0,011	6,7	0,736
<b>Fe</b>	0,075	32174	909	1,37	0,17	13	0,004
<b>K</b>	0,490	21501	581	37,8	1,7	4,5	0,176
<b>Li</b>	0,021	33,2	1,5	0,035	0,005	15	0,105
<b>Mg</b>	0,007	2955	241	41,9	1,6	3,9	1,42
<b>Mn</b>	0,007	706	33	1,24	0,05	4,1	0,176
<b>Mo</b>	0,022	0,84	0,12	0,060	0,009	16	7,14
<b>Na</b>	0,097	14095	668	56,8	2,2	3,8	0,403
<b>Ni</b>	0,015	27,6	2,8	0,044	0,007	15	0,160
<b>P</b>	0,098	439	16	3,75	0,21	5,7	0,855
<b>Pb</b>	3,40	29,2	3,2	<3,40			
<b>S</b>	0,198	174	–	42,0	1,6	3,8	24,1
<b>Sb</b>	0,093	0,93	0,32	<0,093			
<b>Se</b>	0,070	0,28	0,06	<0,070			
<b>Sr</b>	0,002	188	9	0,521	0,020	3,9	0,277
<b>Ti</b>	0,021	2500	200	0,105	0,010	9,2	0,004
<b>Tl</b>	0,234	0,62	0,16	<0,234			
<b>V</b>	0,037	82,7	3,7	0,063	0,016	26	0,076
<b>Zn</b>	0,013	72,8	4,5	<0,013			

#### 4.2.2. Certificirani referentni materijal METRANAL™ 31

METRANAL™ 31 je CRM koji karakterizira veličina čestica manja od 100µm, normalna količina analita, praškasta tekstura i predstavlja lagano pjeskovito tlo.

Postoci iscrpka dobiveni u ovom radu opisanim analitičkim postupcima ovog CRM-a prikazani su u tablici 3, a variraju od 0,003 do 1,87 %. Slično kao i kod prethodnog CRM-a iscrpki Al – 0,003 % i Ti te Fe – 0,006 % su i kod Metranala™ 31 najniži, a slijedi ih Ba i Ni s iscrpcima manjim od 0,1 %. U rasponu od 0,1 % do 1 % iscrpka nalaze se V, Mn, K, Na, Mg, P, te Cu. Iscrpak veći od 1 % kod ovog CRM-a imao je samo Ca – 1,87 %. Iscrpke je bilo moguće izračunati samo za 13 elemenata od ukupno 27 koji su analizirani. Elementi za koje se iscrpak nije mogao izračunati zbog preniskih koncentracija u ekstraktima su: As, Be, Cd, Co, Cr, Li, Pb, Sb, Se, Tl, i Zn. Iscrpki za Mo, S i Sr nisu se mogli izračunati jer nismo imali dostupne podatke o certificiranim vrijednostima ovih elemenata. Razina ekstrakcije odabranih elemenata iz ovog CRM-a za koje je moguće izračunati iscrpke redom: Ca>Cu>P>Mg>Na>K>Mn>V>Ni>Ba>Fe>Ti>Al.

**Tablica 3.** Rezultati određivanja odabranih elemenata u vodenim ekstraktima certificiranog referentnog materijala Metranal<sup>TM</sup>31

	MDL	Certificirano		Određeno			
		Srednje vrijednosti	Standardna devijacija	Srednje vrijednosti	Standardna devijacija	RSD	Iscrpak
	mg/kg	mg/kg		mg/kg		%	%
<b>Al</b>	0,136	81554		2,51	0,26	10	0,003
<b>As</b>	0,146	12,3		<0,146			
<b>Ba</b>	0,005	970		0,121	0,004	3,6	0,012
<b>Be</b>	0,004	3,32	0,26	<0,004			
<b>Ca</b>	0,036	10720		201	7	3,4	1,87
<b>Cd</b>	0,029	0,32	0,05	<0,029			
<b>Co</b>	0,033	9,66	0,61	<0,033			
<b>Cr</b>	0,020	89,6	4,2	<0,020			
<b>Cu</b>	0,021	30,8	0,9	0,293	0,014	4,7	0,952
<b>Fe</b>	0,075	33083		2,08	0,24	11	0,006
<b>K</b>	0,490	26233		65,3	2,2	3,3	0,249
<b>Li</b>	0,021			<0,021			
<b>Mg</b>	0,007	7659		27,7	1,2	4,4	0,362
<b>Mn</b>	0,007	540	20	0,613	0,030	4,8	0,114
<b>Mo</b>	0,022			0,064	0,008	13	
<b>Na</b>	0,097	17434		59,2	2,103	3,6	0,340
<b>Ni</b>	0,015	31,9	1,6	0,018	0,009	47	0,058
<b>P</b>	0,098	1484		9,50	0,34	3,6	0,640
<b>Pb</b>	3,40	43,8	3,7	<3,40			
<b>S</b>	0,198			30,9	1,3	4,1	
<b>Sb</b>	0,093			<0,093			
<b>Se</b>	0,070			<0,070			
<b>Sr</b>	0,002			0,492	0,016	3,3	
<b>Ti</b>	0,021	3117		0,185	0,020	11	0,006
<b>Tl</b>	0,234			<0,234			
<b>V</b>	0,037	58,7	6,3	0,059	0,010	17	0,100
<b>Zn</b>	0,013	120	7	<0,013			

### 4.2.3. Certificirani referentni materijal METRANAL™ 33

METRANAL™ 33 karaktera je glinasto ilovastih tala, praškasti je materijal, normalnih količina analita te također, veličina čestica je manjih od 100 µm.

Postoci iscrpka dobiveni analizom uzoraka ovog CRM-a prikazani su u tablici 4, a u rasponu su od 0,0004 do 3,48 %. Najmanji iscrpak kod CRM-a Metranal™ 33 također ima Al, ali je on manji za jedan red veličina u odnosu na druga dva CRM-a i iznosi 0,0004 %, a također kao i kod prethodna dva CRM-a slijede ga Fe i Ti. Iscrpak manji od 0,1 % imaju još samo Ba i V. U rasponu od 0,1 do 1 % iscrpka nalazi se najveći broj ispitivanih elemenata ovog CRM-a: Mn, K, Ni, Mg, Pb, Na, Cu i P. Jedini iscrpak veći od 1 % kod Metranala™ 33 imao je Ca – 3,48 %. Elementi za koje se iscrpak nije mogao izračunati zbog preniskih koncentracija u ekstraktima su: As, Be, Cd, Co, Cr, Li, Pb, Sb, Se, Tl, i Zn. Iscrpci za Li, Mo, S i Sr nisu se mogli izračunati jer nismo imali dostupne podatke proizvođača o certificiranim vrijednostima ovih elemenata. Razina ekstrakcije deioniziranom vodom odabranih elemenata iz ovog CRM-a za koje je moguće izračunati iscrpke redom: Ca>P>Cu>Na>Mg>Ni>K>Mn>V>Ba>Ti>Fe>Al.

**Tablica 4.** Rezultati određivanja odabranih elemenata u vodenim ekstraktima certificiranog referentnog materijala Metranal™ 33

	MDL	Certificirano		Određeno			
		Srednje vrijednosti	Standardna devijacija	Srednje vrijednosti	Standardna devijacija	RSD	Iscrpak
	mg/kg	mg/kg		mg/kg		%	%
<b>Al</b>	0,136	65095		0,275	0,030	11	0,0004
<b>As</b>	0,146			<0,146			
<b>Ba</b>	0,005	495		0,173	0,002	1,4	0,035
<b>Be</b>	0,004	2,18	0,16	<0,004			
<b>Ca</b>	0,036	9863		343	5	1,6	3,48
<b>Cd</b>	0,029	0,32	0,04	<0,029			
<b>Co</b>	0,033	11,5	0,7	<0,033			
<b>Cr</b>	0,020	79,8	6,7	<0,020			
<b>Cu</b>	0,021	29,1	0,8	0,280	0,009	3,3	0,963
<b>Fe</b>	0,075	29027		0,387	0,039	10	0,0013
<b>K</b>	0,490	18350		35,1	0,5	1,3	0,191
<b>Li</b>	0,021			0,047	0,005	9,8	
<b>Mg</b>	0,007	6151		19,8	0,3	1,7	0,322
<b>Mn</b>	0,007	600	37	1,01	0,02	2,3	0,168
<b>Mo</b>	0,022			0,057	0,005	8,0	
<b>Na</b>	0,097	5490		31,1	0,166	0,53	0,566
<b>Ni</b>	0,015	31,3	1,5	0,084	0,009	10	0,269
<b>P</b>	0,098	698		6,80	0,15	2,3	0,974
<b>Pb</b>	3,40	33,5	2,4	<3,40		20	0,394
<b>S</b>	0,198			41,9	0,4	0,85	
<b>Sb</b>	0,093			<0,093			
<b>Se</b>	0,070			<0,070			
<b>Sr</b>	0,002			0,805	0,014	1,7	
<b>Ti</b>	0,021	4076		0,109	0,008	7,6	0,003
<b>Tl</b>	0,234			<0,234			
<b>V</b>	0,037	76,2	6,4	0,045	0,015	34	0,060
<b>Zn</b>	0,013	81,0	7,6	<0,013			

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu je opisana metoda multielementne kvantitativne analize uzoraka tla uređajem ICP-AES ekstrakcijom u jednom koraku s deioniziranom vodom. Korištena su tri certificirana referentna materijala za tlo koji u ovom radu predstavljaju 'čista' tla odnosno ona koja sadrže analizirane elemente u pozadinskim masenim udjelima. Analizirano je 27 kemijskih elemenata: Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, i Zn. Za ekstrakciju je korišteno blago ekstrakcijsko sredstvo, voda. Na temelju rezultata može se zaključiti da je u vodenim ekstraktima uzoraka tla, koji nisu na neki način prezasićeni metalima i metaloidima, metodom ICP-AES moguće kvantificirati sljedeće elemente: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Sr, Ti, i V. Razlog nemogućnosti točne kvantifikacije nekih elemenata rezultat je njihove niske koncentracije u vodenim ekstraktima, koja je bila ispod odgovarajućih detekcijskih granica metode. Dobivene vrijednosti iscrpaka analita dobivenih metodom ekstrakcije deioniziranom vodom znatno su (tj. nekoliko redova veličina) niže od onih koje se dobiju uporabom jakih kiselih reagensa za digestiju. Dobiveni rezultati u ovom radu također će biti korisni za buduće studije u kojima će se koristiti opisani certificirani referentni materijali jer se vrijednosti masenih udjela utvrđenih u ovom istraživanju mogu koristiti kao informativne vrijednosti u slučajevima ekstrakcije analita deioniziranom vodom kao ekstrakcijskim sredstvom.



## 6. LITERATURA

Chojnacka K., Chojnacki A., Górecka H., Górecki, H., 2005: Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Sci. Total Environ.*, 337:175-182.

Dube A., Zbytniewski R., Kowalkowski T., Cukrowska E., Buszewski B., 2000: Adsorption and migration of heavy metals in soil, *Polish journal of environmental studies*, 10:1-10

Houba V. J. G., Lexmond Th. M., Novozamsky I., van der Lee J.J., *Sci. Total. Environ.*, 1996, 178, 21-28

Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix N. 1996: Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, 16:201-215.

Rauret G., *Talanta*, 1998, 46, 449-455

Sahuquillo A., Rigol A., Rauret G., *Trend Anal. Chem.*, 2003, 22, 152-159

Aydinalp C., Katkat A. V., *Plant Soil Environ.*, 2004, 50

Rao C. R. M., Sahuquillo A. , Lopez Sanchez J. F., *Water Air Soil Pollut.*, 2008, 189, 291-333

Nölte J., 2003: *ICP Emission Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim

Stoyanov T., 2016: *Certificate of analysis*, CPAchem Ltd, Bulgaria

Tiller K.G., 1989: Heavy metals in soils and their environmental significance, *Advances in soil science*, 9:113-150.