

Magdalena JABŁOŃSKA, Sebastian SZOPA, Katarzyna NOCOŃ

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

ICP-MS i ASA jako użyteczne narzędzie w tworzeniu materiałów referencyjnych stosowanych w technice EDXRF

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono wnikliwą ocenę technik analitycznych, takich jak: ICP-MS, ASA oraz EDXRF, pod kątem ich przydatności do oznaczania metali ciężkich w próbkach o silnie obciążonej matrycy. Próbki silnie zanieczyszczonych gleb badano za pomocą trzech wyżej wymienionych technik. Pomiar próbek gleb z terenów otaczających byłą Hutę Bobrek za pomocą ICP-MS oraz ASA pozwolił na stworzenie 10 LRM (laboratory reference materials), które następnie zostały dołączone do pozostałych wzorców zastosowanych do klasycznej kalibracji spektrometru EDXRF. Zostało to podyktowane potrzebą rozwinięcia i uzupełnienia posiadanej kalibracji. Przeprowadzono optymalizację mineralizacji gleb, stosując różne mieszaniny roztwarzające oraz dwa różne mineralizatory.

Techniki ICP-MS, ASA oraz EDXRF różnią się pod wieloma względami. ICP-MS oraz ASA należą do metod wymagających rozтворzenia badanej próbki, natomiast EDXRF nie wymaga przeprowadzenia metali ciężkich do roztworu, tylko pozwala na analizę substancji w stanie stałym. Jedyne co łączy ww. techniki to fakt, że należą one do spektroskopowych metod atomowych (absorpcyjnych - ASA, emisyjnych - EDXRF czy też wykorzystujących wzbudzenie w plazmie ICP-MS).

Słowa kluczowe: metale ciężkie, ASA, ICP-MS, EDXRF, mineralizacja, gleba

Wstęp

W wielu miastach Górnego Śląska o wysokim stopniu urbanizacji i industrializacji brak jest dokumentacji zarówno stanu zdewastowania powierzchni ziemi, dynamiki rozwoju negatywnych zjawisk, jak i oceny rozmiarów przemian gruntów w warunkach silnej antropopresji. Tematyka związana z określeniem wpływu zmian w środowisku w wyniku jego eksploatacji jest ciągle ważna i aktualna, szczególnie jeśli dotyczy terenów tak zdegradowanych, z jakimi mamy do czynienia na Śląsku [1]. Głównymi zanieczyszczeniami gleb są metale ciężkie. Istnieje tylko jeden metal toksyczny - glin - który nie wyrządza szkody roślinom ani bakteriom, które są niezbędne do rozkładu materii organicznej i produkcji składników odżywczych dla roślin [2]. Zwiększona zawartość metali ciężkich może wpływać szkodliwie na właściwości biologiczne gleby, skażenie wód gruntowych i podziemnych oraz działać toksycznie na rośliny. Rośliny, zwierzęta i ludzie niejednakowo reagują na poszczególne metale ciężkie [3]. Optymalizacja procesu oznaczania metali ciężkich w glebach wciąż jest ważnym tematem,

zwłaszcza gdy pochodzi ona z terenów silnie zdewastowanych i przez wielu gleboznawców tak silnie zanieczyszczona gleba jest wręcz nazywana materiałem glebopodobnym [4, 5].

Techniki ICP-MS, ASA oraz EDXRF różnią się pod wieloma względami. ICP-MS oraz ASA należą do metod wymagających rozтворzenia badanej próbki, natomiast EDXRF nie wymaga przeprowadzenia metali ciężkich do roztworu, tylko pozwala na analizę substancji w stanie stałym. Jedyne co łączy ww. techniki to fakt, że należą do spektroskopowych metod atomowych (absorpcyjnych - ASA, emisyjnych - EDXRF czy też wykorzystujących wzbudzenie w plazmie ICP-MS) [6, 7].

Niniejsza praca miała na celu wykorzystanie spektrometrycznych technik analitycznych, tj. ICP-MS, EDXRF i ASA, do stworzenia laboratoryjnych materiałów referencyjnych gleb z terenów uprzemysłowionych, charakteryzujących się wysoką zawartością pierwiastków, w tym metali ciężkich.

W ramach pracy oceniono przydatność technik ICP-MS i ASA w tworzeniu laboratoryjnych materiałów odniesienia (LRM) gleb, głównie na podstawie badań odzysku wybranych certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) gleb, wykonanych w ustalonych warunkach analitycznych. Użyteczność wyników badań zawartości wybranych pierwiastków oznaczonych ww. technikami analitycznymi w tworzeniu wzorców laboratoryjnych gleb sprawdzono w procesie wielopunktowej kalibracji EDXRF z wykorzystaniem 46 CRM gleb.

Większość spektrometrycznych technik pomiarowych, a wśród nich ICP i ASA, wymaga przeprowadzenia pierwiastków związanych z matrycą, w tym przypadku gleby, do roztworu kwasów mineralnych. W związku z tym zakres badań objął również dobór sposobu i warunków (optymalizację) mineralizacji próbek tychże gleb.

Jednym z najlepszych sposobów mineralizacji jest mineralizacja ciśnieniowa z wykorzystaniem energii mikrofalowej. Jest to najczęściej połączenie trzech technik mineralizacji: mineralizacji z zastosowaniem kwasu(ów) i innych substancji mineralizujących, w układzie zamkniętym - ciśnieniowym w tzw. „bombie teflonowej” oraz z zastosowaniem energii mikrofalowej. Podczas gdy rozkład próbki przez trawienie w kwasach bądź też stapianie z solami metali alkalicznych jest oparty na zastosowaniu energii chemicznej i energii cieplnej, mineralizacja mikrofalowa zachodzi w wyniku działania promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości 2450 MHz co powoduje wytworzenie ciepła wzmagającego reakcje chemiczne prowadzące do rozkładu próbki [8-10].

1. Materiały i metodyka badań

Materiał badawczy stanowiła gleba, pobrana w 2008 roku, z terenów otaczających hutę stali na terenie miasta Bytom (nazywana dalej glebą „Bytom”). W badaniach wykorzystano ponadto glebowe certyfikowane materiały odniesienia (LOAM 7001-7004, NIST 2709, NIST 2711).

1.1. Przygotowanie próbek gleb do analizy

Próbki gleb o masie około 2 kg pobrano z 10 punktów z warstwy gleby od 0 do 30 cm. Próbki pobierano łopatką stalową zgodnie z Polską Normą [4], następnie umieszczano w płóciennych woreczkach i transportowano do laboratorium, gdzie poddane zostały kolejnym etapom procedury analitycznej. Laboratoryjne próbki gleb po wysuszeniu w suszarce elektrycznej w temperaturze 105°C przesiano przez sito nylonowe o średnicy oczek 2 mm.

W ten sposób usunięto z próbek duże obiekty, jak liście, patyki czy kamyki, a uzyskany materiał wykazywał dużą jednorodność. Następnie próbki gleby ponownie suszono w suszarce do uzyskania stałej masy. Wysuszone próbki gleby mielono w ciągu 3 minut w młynku wibracyjnym z misą korundową firmy Testchem. Zmielone próbki przechowywano w szczelnych plastikowych opakowaniach. Następnie próbki gleb przeznaczone do analizy na ICP i ASA poddano mineralizacji, a próbki przeznaczone do kalibracji EDXRF uformowano mechanicznie/fizycznie, nadając im formę/kształt pastylek.

Przygotowanie gleb „Bytom” oraz certyfikowanych wzorców gleb do analizy techniką EDXRF polegało na zmieszaniu dokładnie odważonej ilości próbki gleby w ilości 7,2 gramów z 0,8 gramami lepiszcza, jakim w tym przypadku był wosk syntetyczny (STW wax batch 64) firmy Panalytical. Mieszaninę taką prasowano następnie za pomocą ręcznej prasy hydraulicznej (20 t nacisku) w czasie 2 minut.

Próbki gleb „Bytom” oraz certyfikowane wzorce gleb mineralizowano na 3 sposoby: (i) w mieszaninie kwasów HNO₃ i HCl zgodnie z normą PN-EN 13657 [11], (ii) w mieszaninie kwasów HF, HNO₃ i HCl zgodnie z normą PN-EN 13656 [12], (iii) w mieszaninie kwasów H₂O₂, HF, HNO₃ wg procedury własnej, opracowanej w ramach niniejszych badań. Mineralizację prowadzono w naczyniach teflonowych z wykorzystaniem energii promieniowania mikrofalowego.

Zastosowano dwa mineralizatory mikrofalowe: z pulsacyjnym sposobem dostarczania energii (Mars X firmy CEM) i niepulsacyjnym sposobem dostarczania energii mikrofalowej (Multiwave 3000 firmy Anton-Paar). Naważki gleb mineralizowanych w mineralizatorze Mars X wynosiły 0,5 g, natomiast w przypadku mineralizacji w mineralizatorze Multiwave 3000 0,1 i 0,2 g. Zastosowano różne warianty mineralizacji: ze względu na warunki i sposób mineralizacji. W tabeli 1 zestawiono parametry (programy stosowane podczas mineralizacji) dla poszczególnych wariantów mineralizacji.

Uzyskane mineralizaty gleb przesączano przez twardy sączek do kolb o pojemności 50 lub 100 ml i dopełniano do kreski.

1.2. Warunki analityczne pomiaru zawartości metali w glebach

Ilościową analizę pierwiastków śladowych w próbkach zmineralizowanych gleb „Bytom” i wzorców certyfikowanych przeprowadzono za pomocą spektrometru ICP-MS Elan 6100 DRC-e Perkin Elmer oraz spektrometru absorpcji atomowej 1100 B firmy Perkin Elmer.

Tabela 1

Warianty mineralizacji gleb „Bytom” i gleb CRM

Etap	Moc	Ciśnienie	Temperatura	Czas
Mars X / HNO ₃ i HCl				
Krok 1	300 W	10,3 Ba	200°C	narost 15 min, przez 5 min
Krok 2	600 W	16,5 Ba	200°C	narost 10 min, przez 5 min
Krok 3	1200 W	20,7 Ba	200°C	narost 10 min, przez 15 min
Multiwave 3000 / HNO ₃ i HCl				
Krok 1	do 1400 W	Narost do 0,3 Ba/s aż do 60 Ba	260°C	Ogrzewanie przez 45 minut, chłodzenie 25 minut
Mars X / HF, HNO ₃ oraz HCl				
Krok 1	300 W	10,3 Ba	200°C	narost 10 min, przez 15 min
Krok 2	600 W	16,5 Ba	200°C	narost 10 min, przez 5 min
Krok 3	1200 W	20,7 Ba	200°C	narost 10 min, przez 30 min
Krok 4*	300 W	10,3 Ba	200°C	narost 10 min, przez 15 min
Multiwave 3000 / HF, HNO ₃ oraz HCl				
Krok 1	do 1400 W	Narost do 0,2 Ba/s aż do 60 Ba	260°C	Ogrzewanie przez 35 minut, chłodzenie 25 minut
Krok 2*	do 1200 W	Narost do 0,2 Ba/s aż do 60 Ba	260°C	Przez 15 minut
Multiwave 3000 / H ₂ O ₂ , HF, HNO ₃				
Krok 1	do 1400 W	Narost do 0,3 Ba/s aż do 60 Ba	260°C	Ogrzewanie przez 45 minut, chłodzenie 25 minut
Krok 2*	do 1200 W	Narost do 0,3 Ba/s aż do 60 Ba	260°C	Przez 15 minut

* Etap mineralizacji związany z usuwaniem resztek HF polegający na dodaniu 11 ml 4% kwasu borowego na 1 ml HF

Spektrometr ICP-MS zaopatrzony był w standardowy kwarcowy palnik ICP, nebulizer krzyżowy, stożki niklowe, próbki i wzorce podawane za pomocą pompy perystaltycznej. Parametry spektrometru przedstawiono w tabeli 2. Spektrometr poddawano codziennej optymalizacji, stosując roztwór 10 µg/l (Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Ce, Pb, U) w 1% HNO₃ Elan 6100 Setup/Stab./Masscal. Solution firmy Perkin Elmer. Przygotowano aplikację, która pozwoliła na pomiar izotopów ⁵²Cr, ⁵⁶Fe w trybie komory DRC-e (tzw. DRC-e mode) oraz ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁷⁵As, ¹¹¹Cd, ¹³⁸Ba, ²⁰⁸Pb w trybie standardowym (tzw. standard mode). W celu ilościowego oznaczania ołowiu stosowano równanie korekcyjne: Pb208=Pb208+Pb206+Pb207. Analizy przeprowadzono z zastosowaniem metody standardu wewnętrznego, którym był roztwór 10 ppb Rh, wprowadzanego „on line”.

W przypadku spektrometru absorpcji atomowej jako źródło promieniowania stosowano lampy z katodą wnątkową jedno- i wielopierwiastkowe. Dysocjację termiczną próbki prowadzono w płomieniu acetylenowo-powietrznym. Jako korektor tła zastosowano lampę deuterową. Warunki analityczne dla spektrometru przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 2

Parametry spektrometru ICP-MS

Moc generatora RF, W	1325
Przepływ argonu-plazma, l/min	15
Przepływ argonu-nebulizer, l/min	0,87±0,92
Przepływ argonu-gaz pomocniczy, l/min	1,27
Nebulizer	krzyżowy
Palnik	kwarcowy
Przepływ próbki, ml/min	1
Tryb analizy	Peak hopping
Czas pomiaru, ms	50
Liczba skanów	20
Liczba powtórzeń	3
Gaz w komorze DRC-e	CH ₄
Przepływ gazu w komorze DRC-e	0,7
RPq (parametr q)	0,65 Fe; 0,25 Cr

Tabela 3

Warunki analityczne płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Rodzaj płomienia	powietrze/acetylen
Przepływ gazu utleniającego, l/min	8
Przepływ gazu palnego, l/min	2,5
Przepływ próbki, l/min	8
Szerokość szczeliny, nm	0,3
Długość fali, nm: Cd-228,8; Co-240,7; Cu-324,8; Pb-283,3; Ni-232,0; Zn-213,9; Cr-357,9; Fe-248,3; Mn-279,5	

1.3. Warunki analityczne podczas tworzenia LRM gleb

Stworzone laboratoryjne wzorce gleb (LRM) ostatecznie wykorzystano do poszerzenia klasycznej kalibracji aplikacji analitycznej „GLEBY”. W badaniach zastosowano spektrometr EDXRF „Epsilon” firmy Panalytical. Metoda klasycznej krzywej kalibracyjnej wymaga zastosowania jak największej ilości wzorców o składzie jak najbardziej zbliżonym do analizowanych następnie próbek rzeczywistych. Do utworzenia linii kalibracyjnych użyto 46 certyfikowanych materiałów odniesienia, a dwóch innych (NIST 2709, NIST 2711) do sprawdzenia kalibracji, wyznaczenia takich współczynników, jak powtarzalność, precyzja pośrednia czy odzysk.

W kolejnym etapie badań przygotowane wcześniej pastylki gleb „Bytom” poddano analogicznej procedurze kalibracyjnej jak pastylki przygotowane z 46 certyfikowanych materiałów referencyjnych gleb.

Podczas kalibracji stworzono nowy program analityczny, w którym wybrano odpowiednie warunki, w jakich próbka była analizowana. Program taki zawiera wszelkie informacje uzyskane podczas kalibracji, co pozwala na późniejszy po-

miar próbek rzeczywistych. W tabeli 4 podano parametry lampy rentgenowskiej i detektora oraz rodzaj anody wtórnej dla poszczególnych warunków wzbudzenia programu analitycznego służącego do analizy gleby, natomiast w tabeli 5 przedstawiono warunki wzbudzenia poszczególnych grup pierwiastków.

Tabela 4

Parametry ustawień lampy rentgenowskiej i detektora oraz rodzaj anody wtórnej dla poszczególnych warunków wzbudzenia

Nazwa warunku wzbudzenia	kV	mA	Anoda wtórna	Ustawienia detektora
Al ₂ O ₃	100	6	Al ₂ O ₃	Standardowa rozdzielczość
Zr	100	6	Zr	Standardowa rozdzielczość
Ge	75	8	Ge	Standardowa rozdzielczość
Fe	40	15	Fe	Wysoka rozdzielczość
Ti	40	15	Ti	Ultrawysoka rozdzielczość

Tabela 5

Parametry warunków pomiaru dla poszczególnych grup pierwiastków

Pierwiastek	Czas pomiaru s	Jednostka wyniku	Nazwa warunku wzbudzenia	Mierzona linia użyta do pomiaru
Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca	300	%	Ti	K α
Sc, Ti, V, Cr	200	ppm, % - Ti	Fe	K α
Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	200	ppm, % - Fe	Ge	K α
Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, W, Pb, Bi, Th, U	300	ppm	Zr	K α , L α -W, Bi, Th, U, L β -Pb
Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, La	600	ppm	Al ₂ O ₃	K α

Pomiar próbek CRM i gleb „Bytom” pozwolił na uzyskanie ich widm spektralnych. Każda próbka była badana z zastosowaniem różnych anod wtórnych. Dla każdej anody uzyskano inne widmo emisyjne. Kolejnym krokiem metodycznym była analiza uzyskanych widm emisyjnych. Widma te służą do dekonwolucji wzorców oraz matematycznego rozdzielania nakładających się pików w próbkach rzeczywistych. Mając do dyspozycji zdekonwolowane widma, algorytm programu sterującego spektrometrem przeprowadza odpowiednie obliczenia pozwalające na wyznaczenie nowych krzywych kalibracyjnych.

2. Wyniki badań

Wyniki odzysków wzorców certyfikowanych materiałów referencyjnych gleb z zastosowaniem technik ICP-MS oraz ASA z uwzględnieniem sposobu mineralizacji przedstawiono w tabelach 6 oraz 7.

Tabela 6

Wyniki odzysków wzorców gleb, technika ICP-MS, n = 6

Pierwiastek	Odzysk [%] LOAM 7001			Odzysk [%] LOAM 7002			Odzysk [%] LOAM 7003			Odzysk [%] LOAM 7004		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Cr52	94,25	102,57	104,51	92,48	109,92	107,62	82,45	94,27	96,07	89,74	98,69	96,06
Ba138	82,75	107,54	101,55	89,34	105,73	98,65	91,65	95,50	101,61	91,83	98,31	94,57
Co59	83,65	96,89	99,68	87,91	106,33	101,85	95,64	100,86	101,99	91,87	100,70	106,57
Ni60	90,24	96,99	108,73	93,54	105,05	98,34	77,24	103,46	102,50	89,54	100,95	109,31
Cu63	79,57	98,15	97,69	82,31	100,03	106,01	83,33	104,64	102,16	83,99	90,12	101,93
Zn66	92,31	97,27	105,63	88,67	96,08	99,23	79,23	98,63	104,75	81,03	99,12	94,34
As75	84,36	102,61	104,60	75,32	101,53	107,15	89,64	99,08	105,65	83,45	98,36	102,54
Cd111	91,28	103,41	107,51	86,3	104,45	96,94	80,96	101,25	103,01	87,49	90,00	108,39
Pb208	72,36	98,14	97,90	73,54	92,58	102,21	77,11	98,62	103,42	75,63	106,31	105,19
Fe57	88,37	94,15	104,37	91,75	112,05	98,25	80,88	106,87	111,09	90,56	100,17	110,82
Mn55	94,25	107,46	102,27	92,48	95,71	101,73	82,45	99,13	99,85	89,74	99,50	100,81

1 - mineralizacja wodą królewską za pomocą mineralizatora Mars X

2 - mineralizacja wodą królewską za pomocą mineralizatora Anton-Paar Microwave 3000

3 - mineralizacja mieszaniną HF, HNO₃, HCl, mineralizator Anton-Paar Microwave 3000

Tabela 7

Wyniki odzysków wzorców gleb, technika ASA, n = 6

Pierwiastek	Odzysk [%] LOAM 7001			Odzysk [%] LOAM 7002			Odzysk [%] LOAM 7003			Odzysk [%] LOAM 7004		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Cr	92,74	91,95	98,15	88,17	92,37	93,45	101,23	101,80	102,48	114,38	100,98	101,17
Co	98,98	119,92	94,23	96,11	104,82	97,47	96,91	124,56	<	101,06	104,98	95,59
Ni	97,02	<	<	93,24	<	98,08	95,31	<	<	98,61	<	96,23
Cu	99,87	99,36	99,17	98,61	96,24	97,80	99,03	103,52	97,76	101,83	98,19	100,19
Zn	106,53	93,12	106,60	97,52	97,30	101,64	102,70	93,58	109,08	104,97	97,44	101,02
Cd	102,95	<	<	106,82	<	<	106,95	<	<	104,08	<	<
Pb	103,24	100,33	99,94	105,32	111,41	104,61	108,93	132,68	104,80	105,81	98,81	106,13
Fe	102,76	102,84	102,31	96,22	105,64	100,12	104,04	108,32	108,63	102,95	105,14	94,71
Mn	101,81	100,45	102,07	102,52	103,70	103,03	106,05	106,66	101,20	105,45	100,41	101,59

1 - mineralizacja wodą królewską za pomocą mineralizatora Mars X

2 - mineralizacja wodą królewską za pomocą mineralizatora Anton-Paar Microwave 3000

3 - mineralizacja mieszaniną HF, HNO₃, HCl, mineralizator Anton-Paar Microwave 3000

Wykorzystanie obu technik mineralizacji pozwoliło stwierdzić, iż zdecydowanie lepszym aparatem jest mineralizator Microwave 3000 aniżeli mineralizator Mars X. Dane zamieszczone w tabeli 8 sugerują, że zastosowanie tegoż mineralizatora oraz mieszaniny reagentów HF, HNO₃, H₂O₂ jest najbardziej odpowiednim warunkiem przygotowywania mineralizatów niezbędnych do oznaczenia wybranych analitów. Optymalizacja sposobu mineralizacji (wybór najbardziej optymalnych warunków oraz mineralizatora) pozwoliła na wyznaczenie stężenia wybranych analitów (tabele 9 i 10). Na rysunku 1 przedstawiono porównanie odzysków certyfikowanego materiału odniesienia LOAM 7004 uzyskanych w zależności od sposobu mineralizacji. Na rysunku 2 natomiast porównano odzyski CRM LOAM 7001, 7002, 7003, 7004 w zależności od mineralizatora mikrofalowego dla miedzi oraz niklu. Na rysunku 3 zaprezentowano wynik oznaczenia zawartości pierwiastka w próbkach rzeczywistych w zależności od sposobu mineralizacji na przykładzie ołowiu.

Tabela 8

Porównanie odzysków wzorców gleb, techniką ICP-MS i ASA, mineralizacja mieszaniną HF, HNO₃, H₂O₂, mineralizator Anton-Paar Microwave 3000

Pierwiastek	Odzysk [%] NIST 2709, n = 6		Odzysk [%] LOAM 7004, n = 6		Odzysk [%] NIST 2711, n = 6	
	ICP-MS	ASA	ICP-MS	ASA	ICP-MS	ASA
	Cr	99,71	83,64	104,50	99,08	101,16
Ba	127,66	nd	104,92	nd	101,78	nd
Co	106,14	149,12	99,08	97,78	109,37	130,98
Ni	106,63	<	99,47	<	101,28	<
Cu	104,30	80,58	97,65	94,64	107,09	94,19
Zn	99,76	91,62	106,54	94,61	106,33	92,18
As	104,11	nd	107,78	nd	108,62	nd
Cd	103,21	<	105,08	<	102,37	<
Pb	105,28	<	108,01	96,36	105,36	98,14
Fe	98,50	109,03	107,44	106,83	115,79	100,81
Mn	103,30	101,57	98,18	99,46	102,21	99,67

Analiza ilościowa pozwoliła na uzyskanie wyników zawierających się w następujących przedziałach: Cr 60,86÷240,49 mg/kg; Ba 431,99÷683,22 mg/kg; Co 7,11÷23,94 mg/kg; Ni 16,02÷95,58 mg/kg; Cu 44,21÷162,00 mg/kg; Zn 764,93÷3123,13 mg/kg; As 10,17÷51,54 mg/kg; Cd 3,66÷9,11 mg/kg; Pb 378,47÷1165,73 mg/kg; Mn 1050,78÷6060,71 mg/kg; Fe 7,02÷32,99 dag/kg. Zgodnie z wytycznymi zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU Nr 165, poz. 1359), gleby te można zakwalifikować jako silnie zanieczyszczone. W większości przypadków można je zakwalifikować do gleb o klasie czystości C, a w przypadku cynku, ołowiu, manganu oraz żelaza stężenia analitów w glebach wielokrotnie przekraczały graniczne wartości gleb o klasie czystości C.

Tabela 9

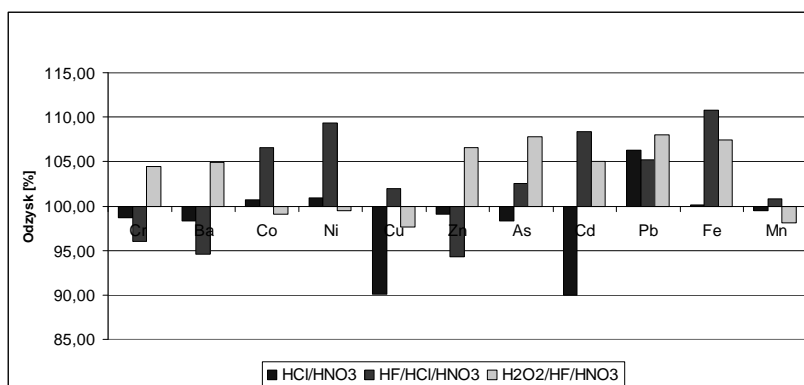
Wyniki analiz „Bobrek”, analiza ICP-MS, mineralizacja mieszaniną HF, HNO₃, HCl, Mars X

Pierwiastek	„Bobrek” 1 ppb	„Bobrek” 2 ppb	„Bobrek” 3 ppb	„Bobrek” 4 ppb	„Bobrek” 5 ppb	„Bobrek” 6 ppb	„Bobrek” 7 ppb	„Bobrek” 8 ppb	„Bobrek” 9 ppb	„Bobrek” 10 ppb
Cr52	170,29	197,89	157,66	61,55	118,76	163,00	79,37	28,47	176,02	77,67
Ba138	269,53	422,63	341,13	315,49	268,18	163,43	592,37	503,00	421,87	552,00
Co59	12,15	19,89	16,87	16,41	15,61	21,00	14,92	7,11	17,62	17,50
Ni60	66,19	95,02	61,44	48,38	42,90	46,91	53,56	28,81	73,14	75,00
Cu63	112,00	483,20	78,00	106,00	74,30	115,50	99,50	42,60	85,80	102,00
Zn66	703,00	2503,00	506,00	852,00	1079,84	1420,39	801,00	925,88	924,94	324,29
As75	17,12	32,97	26,73	20,21	31,22	25,57	26,62	16,68	23,00	13,86
Cd111	3,56	7,25	6,55	7,56	5,08	3,40	6,68	3,52	6,97	0,63
Pb208	262,88	935,13	451,06	593,60	255,50	362,32	641,27	549,13	339,35	140,74
Fe57	189495,86	183674,85	337945,92	88101,00	300204,00	250236,00	97488,37	29972,76	326571,62	47937,20
Mn55	3386,28	6102,50	5012,00	2422,07	4562,00	4852,00	2616,85	1178,18	5196,00	2896,00

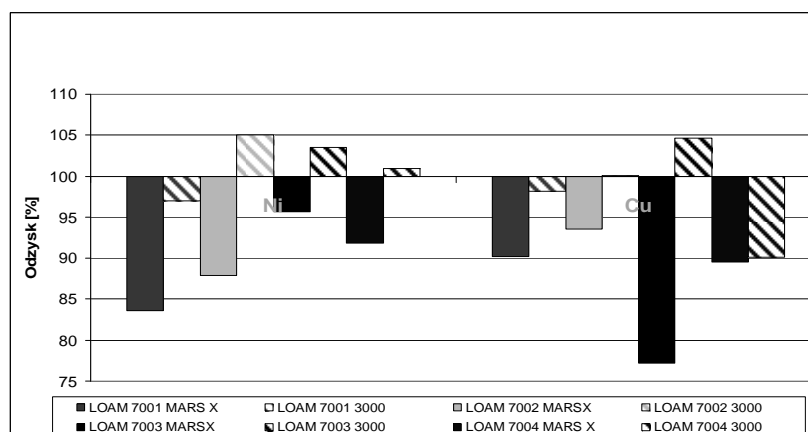
Tabela 10

Wyniki gleb „Bobrek”, technika ICP-MS, mineralizacja HF, HNO₃, H₂O₂ za pomocą mineralizatora Anton-Paar Microvawe 3000

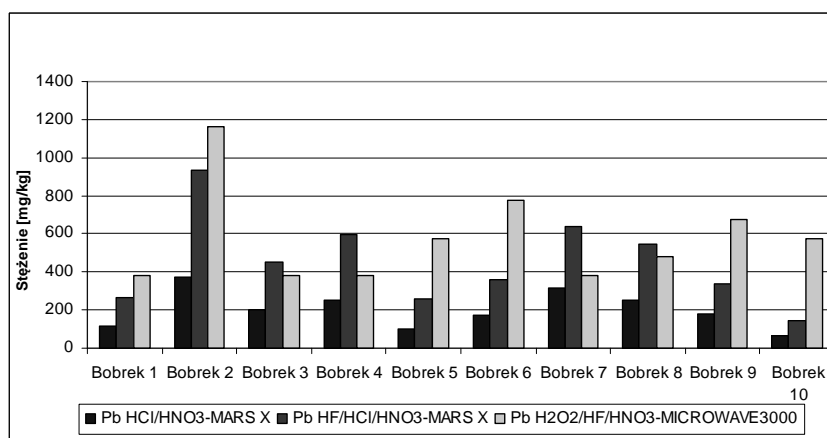
Pierwiastek	„Bobrek” 1 ppb	„Bobrek” 2 ppb	„Bobrek” 3 ppb	„Bobrek” 4 ppb	„Bobrek” 5 ppb	„Bobrek” 6 ppb	„Bobrek” 7 ppb	„Bobrek” 8 ppb	„Bobrek” 9 ppb	„Bobrek” 10 ppb
Cr 52	177,28	240,49	95,78	68,97	60,86	168,13	82,38	<LOD	114,50	125,25
Ba138	473,68	683,22	497,05	485,34	431,99	590,14	491,19	519,23	511,06	540,66
Co59	17,43	23,94	18,21	14,46	12,66	21,08	16,34	7,11	16,87	18,71
Ni60	74,08	95,58	59,98	67,12	58,44	77,78	63,55	16,02	68,11	70,67
Cu63	124,47	162,00	85,51	109,71	73,65	123,76	97,61	44,21	98,70	110,68
Zn66	877,57	3123,13	782,25	865,43	764,93	1952,69	823,84	825,22	1358,81	1388,29
As75	31,02	51,54	38,71	37,99	37,44	45,13	38,35	10,17	41,28	41,74
Cd111	4,53	9,11	7,54	6,42	7,57	8,32	6,98	3,66	7,95	7,65
Pb208	380,58	1165,73	379,07	377,85	574,14	772,39	378,47	482,42	673,27	575,43
Fe57	214636,4	281763	315228,7	70189,81	329885,4	298495,9	192709,3	29121,68	314190,6	245602,6
Mn55	3649,54	6060,71	4507,38	2308,93	5128,34	5284,05	3408,16	1050,78	5206,19	4346,10



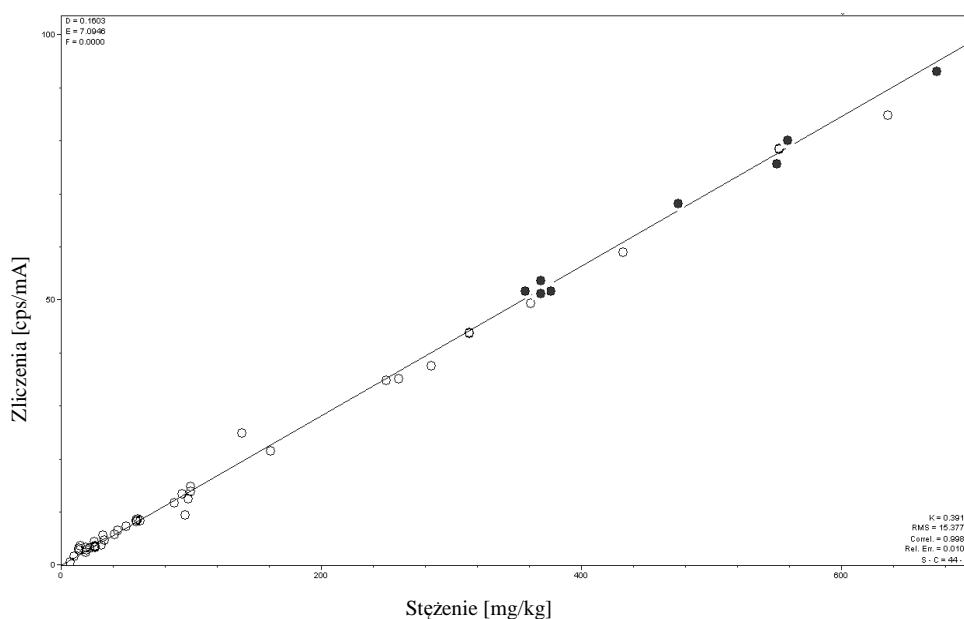
Rys. 1. Porównanie odzysków certyfikowanego materiału odniesienia LOAM 7004 uzyskanych w zależności od sposobu mineralizacji - mineralizator mikrofalowy Anton-Paar Microwave 3000



Rys. 2. Porównanie odzysków CRM LOAM 7001, 7002, 7003, 7004 w zależności od mineralizatora mikrofalowego dla miedzi oraz niklu



Rys. 3. Zawartość ołowiu w próbkach rzeczywistych w zależności od sposobu mineralizacji



Rys. 4. Krzywa kalibracyjna wyznaczona dla ołowiu

Podsumowanie

Stworzenie 10 laboratoryjnych wzorców gleb jest procesem czaso- oraz energochłonnym. Jednak z ekonomicznego punktu widzenia bardziej opłacalne jest samodzielne wykonywanie wzorców próbek środowiskowych pod warunkiem posiadania odpowiedniej klasy sprzętu służącego do analizy instrumentalnej oraz doskonale przeszkolonej kadry pracowniczej.

Stworzone w opisanej wyżej procedurze wzorce laboratoryjne gleb posłużyły do poszerzenia krzywych kalibracyjnych klasycznej kalibracji stosowanej do analizy próbek materiałów glebowych i glebopodobnych spektrometru EDXRF. Na rysunku 4 przedstawiono taką krzywą z zaznaczonymi punktami kalibracyjnymi „Bytom” dla ołowiu. Pewne odchylenie punktów od krzywych kalibracyjnych dla niektórych próbek „Bytom” jest najprawdopodobniej spowodowane silnym efektem matrycowym, na który największy wpływ ma wspomniana wcześniej anomalnie wysoka zawartość metali ciężkich. Efekt ten polega na wpływie zmian składu chemicznego matrycy próbek na natężenie promieniowania fluorescencyjnego oznaczanego pierwiastka. Przyczyną tego jest różna absorpcja promieniowania pierwotnego i fluorescencyjnego oznaczanego pierwiastka w matrycy o różnym składzie chemicznym [13].

Badania te dostarczyły również istotnych informacji na temat postępowania zmierzającego do roztworzenia próbek środowiskowych, takich jak gleby. Dowiedziono, że w przypadku próbek gleb można z powodzeniem stosować mineralizację całkowitą zarówno przy użyciu HF/HCl/HNO₃, jak i H₂O₂/HF/HNO₃.

Jednakże gdy mamy do czynienia z ekstremalnie zanieczyszczonymi próbkami gleb (jak w przypadku gleb „Bytom”), wówczas najlepszym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie całkowitego rozkładu z użyciem mieszaniny $H_2O_2/HF/HNO_3$.

Porównując stosowane mieszaniny roztwarzające służące do całkowitej mineralizacji, takie jak: $HF/HCl/HNO_3$ oraz $H_2O_2/HF/HNO_3$, można stwierdzić, że często brak jest zdecydowanych różnic w uzyskanych wynikach ilościowej analizy za pomocą ICP-MS czy ASA dla Co, Mn bądź Cu. Są też przypadki, w których występują znaczne różnice w uzyskanych wynikach w zależności od sposobu mineralizacji, jak dla As, Cd czy Zn. W przypadku analiz ilościowych arsenu z zastosowaniem techniki ICP-MS należy nadmienić, iż główną interferencją podczas oznaczania As jest jon $ArCl^+$ i najprawdopodobniej z tego też powodu najlepsze wyniki analiz próbek rzeczywistych uzyskano podczas mineralizacji całkowitej z zastosowaniem mieszaniny roztwarzającej $H_2O_2/HF/HNO_3$.

Literatura

- [1] Magiera T., Strzyszczyński Z., Rachwał M., Mapping particulate pollution loads using soil magnetometry in urban forests in the Upper Silesia Industrial Region, Poland, *Forest Ecology and Management* 2007, 248, 36-42.
- [2] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, WN PWN, Warszawa 1999.
- [3] Seńczuk W., *Toksykologia*, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1990.
- [4] Moreno J.L., Bastida F., Ros M., Hernandez T., Garcia C., Soil organic carbon buffers heavy metal contamination on semiarid soils: Effects of different metal threshold levels on soil microbial activity, *European Journal of Soil Biology* 2009, 45, 220-228.
- [5] Lamb D.T., Ming H., Meghara M., Naidu R., Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 171, 1150-1158.
- [6] Jabłońska M., Szopa S., ICP-MS w analizie próbek środowiskowych, Zastosowanie spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie - cz. I, *Laboratorium* 2009, 11-12, 26.
- [7] Bułska E., Pyrzyńska K., *Spektrometria atomowa - możliwości analityczne*, MALATUT, Warszawa 2007.
- [8] Chattopadhyay P., Fischer A., Henon D.N., Hill S.J., Matrix digestion of soil and sediment samples for extraction of lead, cadmium and antimony and their direct determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry and atomic emission spectrometry, *Microchimica Acta* 2004, 144, 4, 277-283.
- [9] Gaudino S., Galas C., Belli M., Barbizzi S., Zorzi P. et al., The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results, *Accreditation and Quality Assurance* 2007, 12, 2, 84-93.
- [10] Melaku S., Dams R., Moens L., Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction, *Analytica Chimica Acta* 2005, 543, 1-2, 117-123.
- [11] PN-EN 13657 (2002) Charakteryzowanie odpadów - Roztworzenie dla dalszego oznaczania części pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie królewskiej.

- [12] PN-EN 13656 (2002) Charakteryzowanie odpadów - Wspomagane mikrofalowo roztwarzanie mieszaniną kwasów fluorowodorowego (HF), azotowego(V) (HNO_3) i solnego (HCl) dla dalszego oznaczania pierwiastków.
- [13] Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H., Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, Berlin 2006.

ICP-MS and AAS as a Useful Tool in the Preparation of Reference Materials used in the EDXRF Techniques

This study presents the results of a comparison of analytical techniques such as: ICP-MS, AAS and EDXRF in terms of their suitability for the determination of heavy metals in soil samples with complex matrix. Soil samples were tested using three techniques mentioned above. Measurement of soil samples from areas surrounding the former Steelworks "Bobrek" in Bytom, Poland, using ICP-MS and AAS allowed to acquire 10 laboratory reference materials. These LRM were then attached to the other standards used in classical calibration curves used in EDXRF spectrometer. This was dictated by the need to develop a calibration curve used for the analysis of soil samples.

Digestion procedure was optimized by using different acid mixtures and two different microwave ovens. It was proved that in the case of soil samples both acidic mixtures, HF/HCl/ HNO_3 and H_2O_2 /HF/ HNO_3 , can be successfully used for the total digestion. However, when we deal with the extremely contaminated soil sample, then the best solution seems to be complete decomposition using a mixture of H_2O_2 /HF/ HNO_3 .

ICPMS, AAS and EDXRF techniques differ in many ways. ICP-MS and AAS are among the methods that require digestion of the sample, while EDXRF allows analysis of the substance in the solid state. The only thing that connects the above techniques is the fact that they belong to atomic spectroscopic methods (absorption AAS, emissions EDXRF or excitation in plasma ICP MS).

Comparing the digestion mixture used for the complete digestion, such as HF/HCl/ HNO_3 and H_2O_2 /HF/ HNO_3 , can be stated that often there is no decisive difference in the results obtained using ICP-MS or AAS analysis in the case of Co, Mn and Cu. There are also cases in which there are significant differences in the obtained results, depending on the digestion procedure, as in the case of As, Cd and Zn. For quantitative analysis of arsenic it should be noted that using ICP-MS technique the main interference in the determination of As is ArCl^+ (isobaric interference). For this reason the best results of the analysis of real samples were obtained during the total digestion using a mixture of H_2O_2 /HF/ HNO_3 .

The quantitative analysis allowed to obtain results that are within the following ranges: Cr 60.86÷240.49 mg/kg; Ba 431.99÷683.22 mg/kg; Co 7.11÷23.94 mg/kg; Ni 16.02÷95.58 mg/kg; Cu 44.21÷162.00 mg/kg; Zn 764.93÷3123.13 mg/kg; As 10.17÷51.54 mg/kg; Cd 3.66÷9.11 mg/kg; Pb 378.47÷1165.73 mg/kg; Mn 1050.78÷6060.71 mg/kg; Fe 7.02÷32.99 dag/kg. Classification of those soils according to Regulation of the Minister of Environment (dated 9 September 2002) on standards for soil quality and earth quality standards (Journal of Laws No. 165, item. 1359) shows that they are heavily contaminated. In most cases you can qualify those soils for the soil purity class C, but in the case of zinc, lead, manganese and iron concentrations in soils repeatedly exceeded the limits of soils purity.

Keywords: heavy metals, AAS, ICP-MS, EDXRF, digestion, soil