Raščinjavanje uzoraka tla dušičnom kiselinom u mikrovalnom sustavu pri različitim maksimalnim temperaturama digestije

Kostelac, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:943757

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

ŠUMARSKI FAKULTET

ZAVOD ZA EKOLOGIJU I UZGAJANJE ŠUMA

PREDIPLOMSKI STUDIJ

ŠUMARSTVO

IVAN KOSTELAC

RAŠČINJAVANJE UZORAKA TLA DUŠIČNOM KISELINOM U MIKROVALNOM SUSTAVU PRI RAZLIČITIM MAKSIMALNIM TEMPERATURAMA DIGESTIJE

ZAVRŠNI RAD

ZAGREB, SRPANJ, 2015.

Zavod:	Zavod za ekologiju i uzgajanje šuma
Predmet:	Kemija s biokemijom
Mentor:	doc. dr. sc. Vibor Roje
Asistent - znanstveni novak:	–
JMBAG:	0068215138
Student:	Ivan Kostelac
Akad. godina:	2014./15.
Mjesto, datum obrane:	Zagreb, 10. srpnja 2015.
Sadržaj rada:	Slika: 11 Tablica: 9 Navoda literature: 10
Sažetak:	Prisutnost teških metala u tlima ponegdje u svijetu postaje sve veći problem. Prevelike količine tih elemenata u tlima mogu značiti onečišćenje okoliša, koje može imati poguban utjecaj po živi svijet. U ovom radu prikazana je razrada metode za analizu nekih metala i metaloida u tlima. Metoda se sastoji od razgradnje uzoraka tla dušičnom kiselinom u jednom koraku u mikrovalnom sustavu te susljednog određivanja tehnikom ICP-AES. Kao modelni uzorak tla korišten je certificirani referentni materijal GBW-07425 (GSS-11), Institute Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang, Kina. Postupak razgradnje uzoraka CRM-a proveden je pri različitim maksimalnim temperaturama te su uspoređeni rezultati određivanja odabranih metala i polumetala u otopinama dobivenih pri različitim uvjetima digestije. Rezultati ukazuju na zaključak da se, pri analizi opisanom metodologijom, primjenom maksimalne temperature digestije od 200 °C većina ovdje analiziranih kemijskih elemenata iz tla ekstrahira u mjeri zadovoljavajućoj za kasnije određivanje tehnikom ICP-AES, a s obzirom na detekcijske granice instrumenta, odnosno metode.

SADRŽAJ

1. UVOD.....2
1.1. Općenito o ″teškim metalima″ u prirodi.....2
1.2. Raščinjavanje krutih tvari u mikrovalnim sustavima.....3
1.3. Razaranje uzoraka tla u mikrovalnom sustavu u svrhu analize metala.....4
1.4. Atomski emisijski spektrometar uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES).....6
1.5. Upotreba dušične kiseline u istraživanjima tla u mikrovalnim sustavima.....7
2. CILJ RADA.....9
3. MATERIJALI I METODE.....10
3.1. Kemikalije.....10
3.1.1. Certificirani referentni materijal (CRM).....10
3.1.2. Kiselina za razaranje uzoraka.....10
3.1.3. Standardne otopine.....10
3.1.4. Ultračista voda.....11
3.2. Instrumenti.....11
3.2.1. Mikrovalni sustav.....11
3.2.2. Centrifuga.....12
3.2.3. Vaga.....12
3.2.4. Spektrometar ICP-AES.....13
3.2.5. Ostali korišteni pribor.....14
4. REZULTATI I RASPRAVA.....15
4.1. Detekcijska granica.....15
4.2. Rezultati analize CRM-a.....16
5. ZAKLJUČAK.....20
6. POPIS LITERATURE.....21
7. PRILOZI.....22
7.1. Popis kratica.....22
7.2. Tablice i slike.....23

1. UVOD

1.1. Općenito o ″teškim metalima″ u prirodi

Pod pojmom ″teški metali″ podrazumijevaju se kemijski elementi čija je gustoća veća od 5 g/cm^3. U teške metale tako se ubrajaju: bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), molibden (Mo), nikal (Ni), kadmij (Cd), krom (Cr), olovo (Pb), živa (Hg) i arsen (As). Teški metali se dijele 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).

Prisutnost teških metala u tlima može biti prirodna, odnosno nastati putem geoloških procesa trošenja stijena. Osim toga, teški metali u tla mogu dospjeti umjetnim putem, tj. čovjekovim djelovanjem (npr. industrija, korištenje umjetnih gnojiva, sredstva za zaštitu bilja, itd.) te tada predstavljaju zagađenje tla, odnosno okoliša.

U tlu se teški metali mogu vezati na adsorpcijski kompleks tla ili se nalaziti u otopini tla u ionskom obliku. Za biljke je puno štetnije ako se metali nalaze u ionskom obliku, jer su tada mobilni i biljka ih vrlo lako uzima otopljene s vodom i ostalim otopljenim tvarima.

1.2. Raščinjavanje krutih tvari u mikrovalnim sustavima

Uvođenjem moderne instrumentacije u istraživanja, dolazi do poboljšanja preciznosti rezultata istraživanja, ali i do smanjenja trajanja pojedinih istraživanja. Tako je uvođenjem visoko sofisticiranih mikrovalnih sustava došlo do značajnog unapređenja u istraživanjima koja zahtijevaju raščinjavanje određenih uzoraka.

Mikrovalni sustavi rade na principu da se djelovanjem mikrovalnog zračenja izazivaju rotacije molekula u reagensu za raščinjavanje, pri čemu se uslijed trenja među molekulama povećava temperatura sustava. Uslijed tog povećanja temperature, dolazi do isparavanja reagensa te se tlak unutar posebnih zatvorenih posuda u kojima se nalaze uzorci povećava. Zbog takvog povišenja tlaka, povisuje se i temperatura vrenja reagensa, zbog čega se proces razgradnje uzorka odvija pri temperaturama višim od temperature vrenja koja bi bila pri atmosferskom tlaku. Uzorci se mogu raščinjavati i pri atmosferskom tlaku, odnosno u otvorenim posudama. Dakako, mogućnost raščinjavanja uzoraka u zatvorenim posudicama pod tlakovima višim od atmosferskog je bitno bolja, jer pruža mogućnost razgradnje pri višim temperaturama te omogućuje manju potrošnju kemikalija koje se koriste u procesima razgradnje uzoraka. Također, primjenom tih zatvorenih sustava za razgradnju, dobiju se bolji i točniji rezultati, jer je onemogućeno reagiranje sa stranim tvarima iz atmosfere (V. Roje, 2010). *Slika 1.* prikazuje mikrovalni sustav za raščinjavanje uzoraka Anton Paar Multiwave 3000 koji je korišten za razaranje uzoraka.



Slika 1. Mikrovalni sustav Anton Paar Multiwave 3000

Materijali od kojih su napravljeni dijelovi u koje dolaze uzorci u mikrovalnom sustavu moraju biti napravljeni od tvari koje neće reagirati s uzorcima pri procesima raščinjavanja. Tako se za dijelove u koje se direktno stavljaju uzorci rade od posebnog teflona zbog njegove otpornosti na reagiranje s uzorcima i otpornosti na visoke tlakove i temperature.

Kontrola temperature, tlaka, trajanja pojedinog procesa, te energije primijenjenog mikrovalnog zračenja u procesu obavlja se na računalu koje može biti već ugrađeno u samu jedinicu mikrovalnog sustava ili izvan te priključeno priključcima.

Najčešće krute tvari koje su u dosadašnjim istraživanjima raščinjavane u mikrovalnim sustavima su: tla, muljevi, poboljšivači tala, hranjivi supstrati, otpadi, sedimenti, no također se mogu razarati i tekuće tvari, pa tako valja spomenuti još i vodene otopine, vodu, ulja, te neke druge tvari. Pri raščinjavanju se uz uzorak u posude dodaju još i neke kiseline ili mješavine kiselina. Kiseline koje se koriste su: dušična kiselina, solna kiselina, fluorovodična kiselina, fosforna kiselina, fluoroborna kiselina, sumporna kiselina, perklorna kiselina, te smjese kiselina: dušične i fluorovodične, dušične i klorovodične i drugih. Dodavanjem kiselina u proces raščinjavanja poboljšava se razgradnja uzoraka te dolazi do stvaranja većih tlakova prilikom procesa razgradnje (Kingston & Jassie, 1988).

1.3. Razaranje uzoraka tla u mikrovalnom sustavu u svrhu analize metala

Metali u tlima se većinom nalaze u vrlo malim količinama te je potrebno uzorak tla prethodno pripremiti za daljnja ispitivanja, a priprema uzroka se izvodi u mikrovalnim sustavima. Razaranjem tla u mikrovalnim sustavima uz dodatak kiseline želi se postići da elementi iz tla prijeđu i zadrže se u kiselini u tekućem stanju. Dobivanje uzorka u tekućem stanju važno je zbog daljnjeg istraživanja kada se koristi spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu. Mokra digestija mikrovalnim sustavima u kiselini također ima i mnoge prednosti od ostalih metoda; brza je, lako se izvodi i onečišćenje uzoraka tijekom rada iz okolne atmosfere je svedeno na minimum. U praksi (literaturi) su prisutne različite metode digestije tala u mikrovalnim sustavima. Metode razgradnje se razlikuju u parametrima kao što su masa uzorka tla, volumen reagensa za raščinjavanje, primjena različitih reagensa, predobrada uzorka, trajanje pojedinog dijela procesa digestije, snaga mikrovalnog zračenja i maksimalne temperature digestije, tlakovi (Kirsten & Kisser, 2004).

Tako, primjerice, Florian i sur. (Florian *et al.* 1998) primjenjuju metodu US EPA 3051 čiji je kratki opis prikazan u tablici 1. Ta metoda podrazumijeva primjenu smjese koncentrirane dušične kiseline (69,5%) i koncentrirane klorovodične kiseline (37,5%). Certificirane referentne materijale CRM 142, CRM 144R, CRM 277 i CRM 320 sušili su 48 sati prije digestije u sušioniku na temperaturi od 60 °C. Digestija u mikrovalnom sustavu odvijala se na oko 250 °C pri tlaku od 72×10^5 Pa, no radili su i pri drugim temperaturama (155 °C, 175 °C, 195 °C i 230 °C) te su ispitivali ovisnost maksimalne temperature digestije o iscrpku elemenata iz tla. Zatim, *cca* 250 mg certificiranog referentnog materijala su prelili s 5 mL dušične kiseline. Nakon digestije u mikrovalnom sustavu, dobivene suspenzije prebačene su u kivete od 10 mL te su uzorci centifugirani 3 min na 5000 okr/min. Uzorci su zatim premješteni u posude od 50 mL i razrijeđeni su deioniziranom vodom.

Sastre i sur. (Sastre *et al.* 2002) ispitivali su uzorke iz prirode, no uz njih i 8 CRM-a i 2 RM-a. S obzirom na korištene reagense, provedene su tri vrste digestije uzoraka: totalna digestija, ekstrakcija zlatotopkom te ekstrakcija dušičnom kiselinom. U metodi s totalnom digestijom upotrebljavan je *cca* 1 g uzorka te smjesa reagensa; 70 %-tna HNO_3, 40 %-tna HF, $HClO_4$ i 30 %-tni H_2O_2. Otopine su filtrirane filterom Whatman 42, razrijeđene na 50 mL pomoću HNO_3 (ψ = 2 %) i uskladištene u polietilenskim bočicama na 4 °C. Ekstrakcija zlatotopkom bazirana je na proceduri preporučenoj od International Organization for Standardisation (ISO). U ovoj proceduri korišteno je ~3 g uzorka koji su stavljeni u posude od Pyrex stakla volumena 250 mL. Priprema uzoraka prije digestije izvršena je na sobnoj temperaturi u trajanju od 16 sati, sa 28 mL kiselinske smjese (konc. HCl i konc. HNO_3, u omjeru 3:1). Pripremljena suspenzija je raščinjavana u mikrovalnom sustavu 2 sata na 130 °C. Nakon digestije suspenzija je filtrirana filterom Whatman 41, razrijeđena je s 0,5 mol l^{-1} HNO_3 i uskladištena u polietilenskim bočicama na 4 °C. Digestija dušičnom kiselinom rađena je s uzorkom od *cca* 1 g u Pyrex posudama volumena 250 ml. Priprema uzorka prije digestije napravljena je na sobnoj temperaturi u trajanju od 16 sati s 15 mL konc. HNO_3. Nakon toga suspenzija je raščinjavana u mikrovalnom sustavu 2,5 h, pri temperaturi od 140 °C. Nakon toga, suspenzija je filtrirana u posude od 50 mL kroz filter Whatman 41 te razrijeđena dvostruko deioniziranom vodom i čuvana na 4 °C.

Roje (2010) raščinjavao je certificirani referentni materijal NCS DC 77302 dušičnom kiselinom (HNO_3, 65 %), odnosno s nekoliko različitih kiselinskih smjesa (HNO_3/HCl, ψ = 9:1; HNO_3/HCl, ψ = 1:3, i HNO_3/HCl/HF, ψ = 8:1:1). Certificirani referentni materijal uziman je u količini od *cca* 0,10 g. Digestija u mikrovalnom sustavu odvijala se pri maksimalnoj temperaturi od 230 °C, pri maksimalnoj snazi od 1400 W i u ukupnom trajanju od 1h. Dinamika razgradnje u mikrovalnom sustavu bila je postavljena tako da je 20 min trajalo postupno zagrijavanje uzoraka, 20 min digestija pri maksimalnoj temperaturi (230 °C), dok je hlađenje trajalo 20 min. Nakon digestije otopine su prelivene u polipropilenske tikvice od 100 mL te razrijeđene deioniziranom vodom do istog volumena. Alikvotni dijelovi otopina (*cca* 10 mL) su centrifugirani pri 3000 okr/min, u trajanju od 20 min. Nakon centrifugiranja, bistra otopina je razrijeđena još 10 puta (1 mL na 10 mL otopine koja je izmjerena tehnikom HR-ICP-MS).

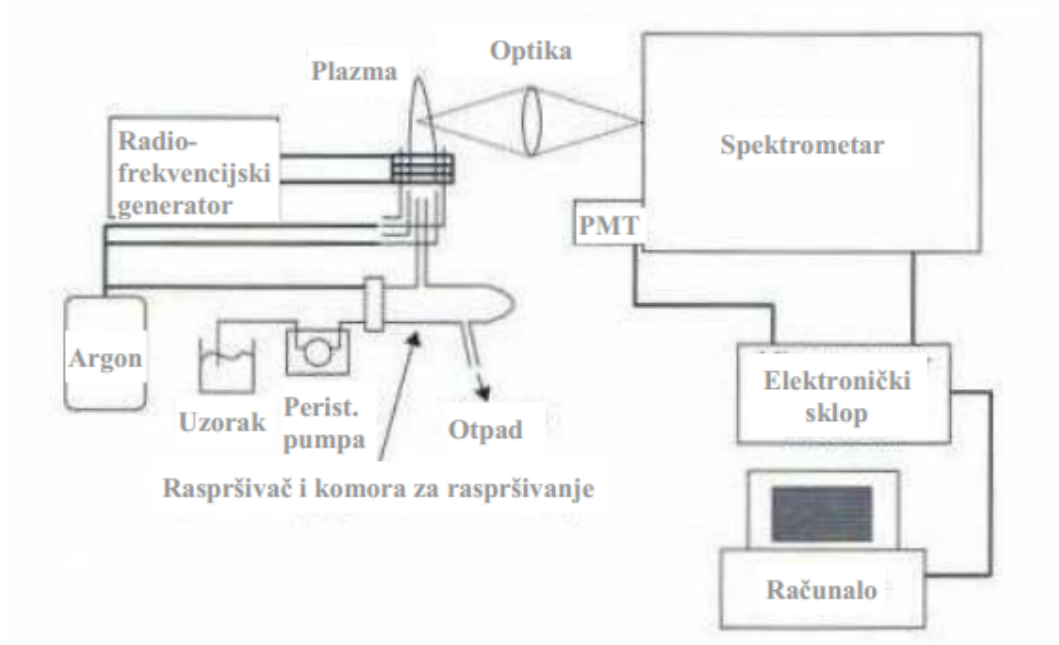
1.4. Atomski emisijski spektrometar uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

Nakon pripreme uzoraka u mikrovalnim sustavima pristupa se određivanju koncentracija analiziranih elemenata u otopini dobivenoj nakon digestije uzoraka tla i razdvajanja otopine od krutog ostatka tla. Analiza uzoraka najčešće se izvodi optičkom emisijskom spektometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-OES). Unutar uređaja za optičku spektrometriju nalazi se plazma - ionizirani plin ili jako vrući plin zagrijan na nekoliko tisuća °C, a najčešće korišteni plin je argon. Na *slici 2.* dan je shematski prikaz uređaja ICP-AES.

Visoke temperature plazme izazivaju atomizaciju, ionizaciju i pobuđivanje atoma kemijskih elemenata prisutnih u raspršenoj vodenoj otopini. (Vodena otopina se, prije no što dospije u plazmu, raspršu u fine kapljice, a to se događa pomoću raspršivača, u komori za raspršivanje.)

U tako visokim temperaturama valentni elektroni u atomima se pobuđuju te pri relaksaciji emitiraju svjetlost, te se intenzitet emitirane svjetlosti mjeri na detektoru uređaja. Energija pobuđivanja argona je 15,76 eV, a energija pobuđivanja mnogih metala je 7-8 eV, tako da ostaje još dovoljno energije za pobuđivanje iona.

Atomi različitih kemijskih elemenata emitiraju svjetlost pri različitim valnim duljinama, a ovom metodom u vrlo kratkom vremenu može se izmjeriti mnogo valnih duljina, stoga je ova metoda razmjerno brza (Nölte, 2003).



Slika 2. Shematski prikaz uređaja ICP-AES

1.5. Upotreba dušične kiseline u istraživanjima tla u mikrovalnim sustavima

Dušična kiselina se često koristi za digestiju krutih uzoraka iz okoliša (sedimenata, tala, muljeva, organskih ostataka, itd.), za ispitivanje metala, a posebno je pogodna za razgradnju organskih tvari. Dušična kiselina, posebice ona označena kao *pro analysi*, je vrlo čista i sadržava relativno malo elemenata u tragovima. Osim toga dobra je za metode u kojima su detekcijske granice elemenata koji se istražuju vrlo niske, pa ju to čini pogodnom za analitičku kemiju. U slučaju digestije uzoraka tala, dušična kiselina ne razara tlo u potpunosti, već omogućuje ekstrakciju metalâ i polumetalâ iz organske faze tla.

Nekada se digestija dušičnom kiselinom provodila u otvorenim posudama (s ili bez povratnog hladila), u autoklavu zagrijavanjem na 120 °C uz tlak od 200 kPa (u zatvorenim posudama), no u novije vrijeme digestiju je postalo uobičajeno provoditi u mikrovalnim sustavima.

Standardi po kojima se rade digestije tla s dušičnom kiselinom su najčešće EN ISO 15587-2 koji se najviše koristi u Nordijskim zemljama i US EPA 3051 koji se koristi u Sjedinjenim Američkim Državama. Metoda US EPA 3051 je vrlo precizna i dobro je objašnjena za uzorke sedimenata, muljeva, tala i ulja. U ovoj metodi dušičnoj kiselini je moguće dodati i klorovodičnu kiselinu zbog stabilizacije nekih elemenata u otopini. Standard daje precizne upute za kalibraciju mikrovalnog sustava. U *tablici 1.* je dan kratak opis metode US EPA 3051 (Kirsten J. A. & M. I. Kisser, 2004).

Tablica 1. Kratak opis metode US EPA 3051

	Mikrovalna digestija sedimenata, muljeva, tala i ulja dušičnom kiselinom
Materijali/materije	Sedimenti, muljevi, tla i ulja
Predobrada	–
Količina uzorka	do 0,5 g
Reagensi	H_2O Koncentrirana HNO_3
Postupak	Odvagati uzorak u posudama, dodati 10 ml konc. HNO_3, zatvoriti i staviti poudu u mikrovalnu jedinicu. Zagrijavati do 175 °C unutar 5,5 min, održavati 175 °C daljnjih 10 min. Otvoriti i ventilirati, prenijeti uzorak u bocu koje je očišćena kiselinom i centrifugirati, pustiti da se slegne ili filtrirati, razrijediti s H_2O do poznatog volumena.
Modifikacije	–
Odobreni elementi	26 elemenata: Ag, Al, Sb, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, V i Zn
Metoda analiziranja	AAS (plamena i grafitna peć), ICP-AES i ICP-MS
Ostali komentari	Opcije za poboljšanje učinka za određene analite, kao što su antimon, željezo, aluminij i srebro: dodavanje klorovodične kiseline, kada je potrebno.

2. CILJ RADA

Tla su sastavljena od brojnih elemenata od kojih se neki nalaze u tlima u većim masenim udjelima, a neki u manjim. U ovom istraživanju pozornost je posvećena nekolicini metala i metaloida čiji se udjeli u tlima najčešće određuju.

Cilj ovog istraživanja bilo je utvrditi ima li maksimalna temperatura raščinjavanja uzoraka tla s dušičnom kiselinom u mikrovalnom sustavu utjecaj na iscrpak metala iz uzoraka tla.

Kao modelni uzorak tla korišten je certificirani referentni materijal GBW07425 (GSS-11), Institute Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang, Kina. Uporabom certificiranog referentnog materijala u kojem je poznat sastav otklonjena je mogućnost varijabilnosti između uzoraka.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Kemikalije

3.1.1. Certificirani referentni materijal (CRM)

Certificirani referentni materijal koji je korišten u istraživanju: GBW07425 (GSS-11), Institute Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang Kina.

3.1.2. Kiselina za razaranje uzoraka

Za razaranje uzoraka korištena je koncentrirana dušična kiselina (HNO_3), 65 %, *p.a.*, Carlo Erba Reagenti, Italija

3.1.3. 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 (Al, Ag, As, B, Ba,Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn; 5 % HNO_3) 100 mg/L, Carl Roth, Njemačka
- Multielement standard solution III for ICP (Ca, Mg, K, Na; 5 % HNO_3), Fluka, Švicarska.

3.1.4. Ultračista voda

Razrjeđivanja i pranja posuđa rađena su ultračistom vodom (0,055 µS/cm) priređenom uređajem Siemens Ultra clear. *Slika 3.* prikazuje uređaj za pripremu ultračiste vode Siemens Ultra clear.



Slika 3. Uređaj za pripravu ultračiste vode Siemens Ultra clear

3.2. Instrumenti

3.2.1. Mikrovalni sustav

Mokro razaranje uzoraka certificiranog referentnog materijala vršeno je dušičnom kiselinom u mikrovalnom sustavu *Anton Paar Multiwave 3000*, u teflonskim kivetama od 100 mL postavljenim u rotor XFS-100, *slika 1.*

Za razaranje je korišteno *cca* 0,1000 g certificiranog referentnog materijala za svaki uzorak i 10 mL dušične kiseline. U jednoj seriji digestije, paralelno je raščinjavano 6 uzoraka CRM-a i 2 slijepe probe (sâma dušična kiselina).

U *tablici 2* prikazani su instrumentni parametri primijenjeni za raščinjavanje uzoraka u mikrovalnom sustavu.

Na *slikama 7, 8, 9, 10. i 11.* (u prilogu) dani su ispisi instrumentne metode za razaranja uzoraka u mikrovalnom sustavu pri različitim temperaturama.

Tablica 2. Parametri koji su korišteni pri raščinjavanju uzoraka certificiranog referentnog materijala u mikrovalnom sustavu

Red. br.	P_{max}/W	p_{max}/bar	Θ_{max}/°C	trajanje		
				$t_{postupno}$/min	$t_{max\ temp}$/min	$t_{hlađenje}$/min
1.	1400	60	**160**	20	20	20
2.	1400	60	**180**	20	20	20
3.	1400	60	**200**	20	20	20
4.	1400	60	**220**	20	20	20
5.	1400	60	**240**	20	20	20

3.2.2. Centrifuga

Centrifugiranjem je razdvajan kruti ostatak uzorka tla od otopine dobivene raščinjavanjem uzoraka. Centrifugiranje je provođeno centrifugom *Tehtnica centric 322A* (3000 okr/min, 20 min). Uređaj za centrifugiranje koji je bio korišten prikazan je na *slici 4*.



Slika 4. Centrifuga Tehtnica centric 322A

3.2.3. Vaga

Uzorci su vagani na vagi Mettler Toledo, NewClassic MF MS105 D4.

3.2.4. Spektrometar ICP-AES

Koncentracije istraživanih elemenata u priređenim otopinama 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. Spektrometar korišten za istraživanje *Thermo Fischer iCAP6300 Duo* prikazan je na *slici 5*. Osnovni podaci o atomskom emisijskom spektrometru uz induktivno spregnutu plazmu prikazani su u *tablici 3*.

Tablica 3. 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 (*Plasma view*)	Automatska (*Auto View*)		
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)	Al – 167,079 As – 189,042 Ba – 455,403 Be – 234,861 Ca – 393,366 Cd – 214,438 Co – 228,616 Cr – 205,552 Cu – 324,754	Fe – 238,204 K – 766,490 Li – 670,784 Mg – 279,553 Mn – 257,610 Mo – 202,030 Na – 589,592 Ni – 231,604	Pb – 220,353 Sb – 217,581 Se – 196,090 Sr – 407,771 Ti – 334,941 Tl – 190,856 V – 310,230 Zn – 213,856
Kalibracijske otopine	– 0 µg/L (svi elementi) – 1 µg/L (svi elementi, osim Na, K, Mg i Ca) – 10 µg/L (svi elementi, osim Na, K, Mg i Ca) – 100 µg/L (svi elementi, osim Na, K, Mg i Ca) – 1000 µg/L Na, 200 µg/L K, 400 µg/L Mg, 2000 µg/L Ca		
Otopina za ispiranje sustava	Dušična kiselina, HNO_3, *supra pur*, ψ = 1 %		



Slika 5. Spektrometar ICP-AES Thermo Fischer iCAP6300 Duo

3.2.5. Ostali korišteni pribor

Od ostalog korištenog laboratorijskog pribora valja spomenuti sljedeće:

- dispenzeri za kiseline tipa Poulten & Graf, Fortuna optifix, Njemačka; maks. vol. 10 mL
- mikropipete tipa LLG Micropipette maksimalnog volumena 1000 µL i 100 µL
- polipropilenske odmjerne tikvice, 100 mL, Nalgene, USA
- polipropilenske epruvete, ~10 mL, Kartell, Italija
- scintilacijske posudice, ~20 mL, Nerbe plus, Njemačka
- ormar za rad u atmosferi čistog zraka, Esco Laminar Flow Cabinet
- rukavice od latexa, bez pudera.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Detekcijska granica

Detekcijska granica, donja granica detekcija ili LOD je najniža količina neke tvari koja se može razlikovati od odsutnosti te tvari (*blank*) unutar propisanog raspona pouzdanosti, odnosno najniža koncentracija koja može biti utvrđena a da je statistički različita od slijepe probe (engl. *blank*).

U literaturi je dosad opisano više pristupa računanju detekcijske granice (Wayman *et al.*, 1999; Geiß, 2001; Currie, 1999). Ipak, najčešće se detekcijska granica određuje kao trostruka standardna devijacija mjerenjâ analita u slijepoj probi ($LOD = 3 \times \sigma$). Također, uobičajeno se razlikuju instrumentna granica detekcije (IDL) i metodska granica detekcije (MDL).

Instrumentna granica detekcije (IDL) predstavlja najmanju vrijednost koju pojedini instrument može pouzdano zabilježiti (izmjeriti).

Metodska granica detekcije (MDL) predstavlja najnižu koncentraciju analita koja pouzdano može biti detektirana u uzorku, koji je prošao različite faze obrade. Drugim riječima metodska granica detekcije podrazumijeva i doprinose različitih reagensa, razrjeđenja i sl. koja su bila provođena na uzorku.

Često se u literaturi susreće i pojam granica kvantifikacije (LOQ), a ona predstavlja razinu iznad koje kvantitativni rezultati mogu biti dobiveni s određenim stupnjem pouzdanosti. Granica kvantifikacije određena je kao 10 standardnih devijacija ($LOQ = 10 \times \sigma$) određivanja analita u slijepoj probi.

U ovom radu metodske detekcijske granice određene su kao trostruka standardna devijacija ($LOD = 3 \times \sigma$) mjerenja proceduralne slijepe probe za svaki analizirani element. Vrijednosti za metodske detekcijske granice dane su za svaku maksimalnu temperaturu digestije zasebno u *tablicama 5, 6, 7, 8. i 9.*

4.2. Rezultati analize CRM-a

Cilj istraživanja je bio usporediti ima li maksimalna temperatura raščinjavanja uzoraka tla u dušičnoj kiselini utjecaja na njegovo rasčinjavanje. U *tablici 1.* prikazani su parametri metode raščinjavanja uzoraka. U *tablicama 5*, *6, 7, 8. i 9.* (u prilogu) prikazani su rezultati analize odabranih kemijskih elemenata u certificiranom referentnom materijalu GBW07425 (GSS-11). Analitički postupak je podrazumijevao mokru digestiju spomenutog CRM-a koncentriranom dušičnom kiselinom u mikrovalnom sustavu za razaranje uzoraka pri različitim maksimalnim temperaturama. Pri svakoj od odabranih maksimalnih temperatura digestije, raščinjavano je šest paralelnih uzoraka CRM-a. Određivanje elemenata u ekstraktima CRM-a obavljeno je tehnikom ICP-AES.

Slika 6. prikazuje iscrpke (%) analiziranih elemenata koji su određeni iznad razina detekcije; vrijednosti iscrpaka izračunate su na osnovi vrijednosti totalnih udjela elemenata navedenih u certifikatu

Istraživanjem utjecaja maksimalne temperature digestije na iscrpak pojedinih metala i metaloida iz uzoraka tla otkriva se da se pri različitim maksimalnim temperaturama digestije dušičnom kiselinom, vrijednosti iscrpaka za pojedine elemente mogu razlikovati. Rezultati analize podjeljeni su u 4 skupine:

(i) elementi čiji se iscrpak u ispitivanom temperaturnom rasponu raščinjavanja (160 °C – 240 °C) povećao za iznos veći od 10 %

(ii) elementi čiji se iscrpak u ispitivanom temperaturnom rasponu raščinjavanja (160 °C – 240 °C) povećao za iznos manji od 10 %

(iii) elementi kod kojih se iscrpak pri različitim temperaturama digestije ne mijenja značajno

(iv) elementi čiji je iscrpak bio ispod razine detekcije instrumenta ICP-AES koji je korišten u istraživanju.

Većini analiziranih elemenata porastom maksimalne temperature digestije došlo je do povećanja vrijednosti iscrpka iz tla u otopinu. U prvu skupinu, u koju spadaju elementi kod kojih je došlo do povećanja iscrpka mijenjanjem temperatura digestija od najniže (160 °C) do najviše (240 °C) za više od 10 % su: Al, Ca, Cr , K, Sr i V.

Elementi koji spadaju u drugu skupinu, tj. elementi kod kojih je, povećanjem maksimalne temperature digestije, došlo do povećanja iscrpka za manje od 10 % su: Ba, Fe, Mg, Mn i Na.

U treću skupinu zapadaju elementi kod kojih nije došlo do značajnije promjene u iscrpcima povećanjem temperature digestije, a to su: Co, Ni, Pb i Zn

Elementi svrstani u četvrtu skupinu su oni čije su koncentracije i pri najvišim odabranim temperaturama digestije ostale ispod metodske detekcijske granice: Be, Cd, Cu, Mo, Sb, Se i Tl. U ovu skupinu moguće je uvrstiti također As i Li, jer za dio rezultata analize dobivenih za ta dva elementa vrijedi da su < MDL. U *tablici 4.* navedene su vrijednosti iscrpaka pojedinih elemenata.

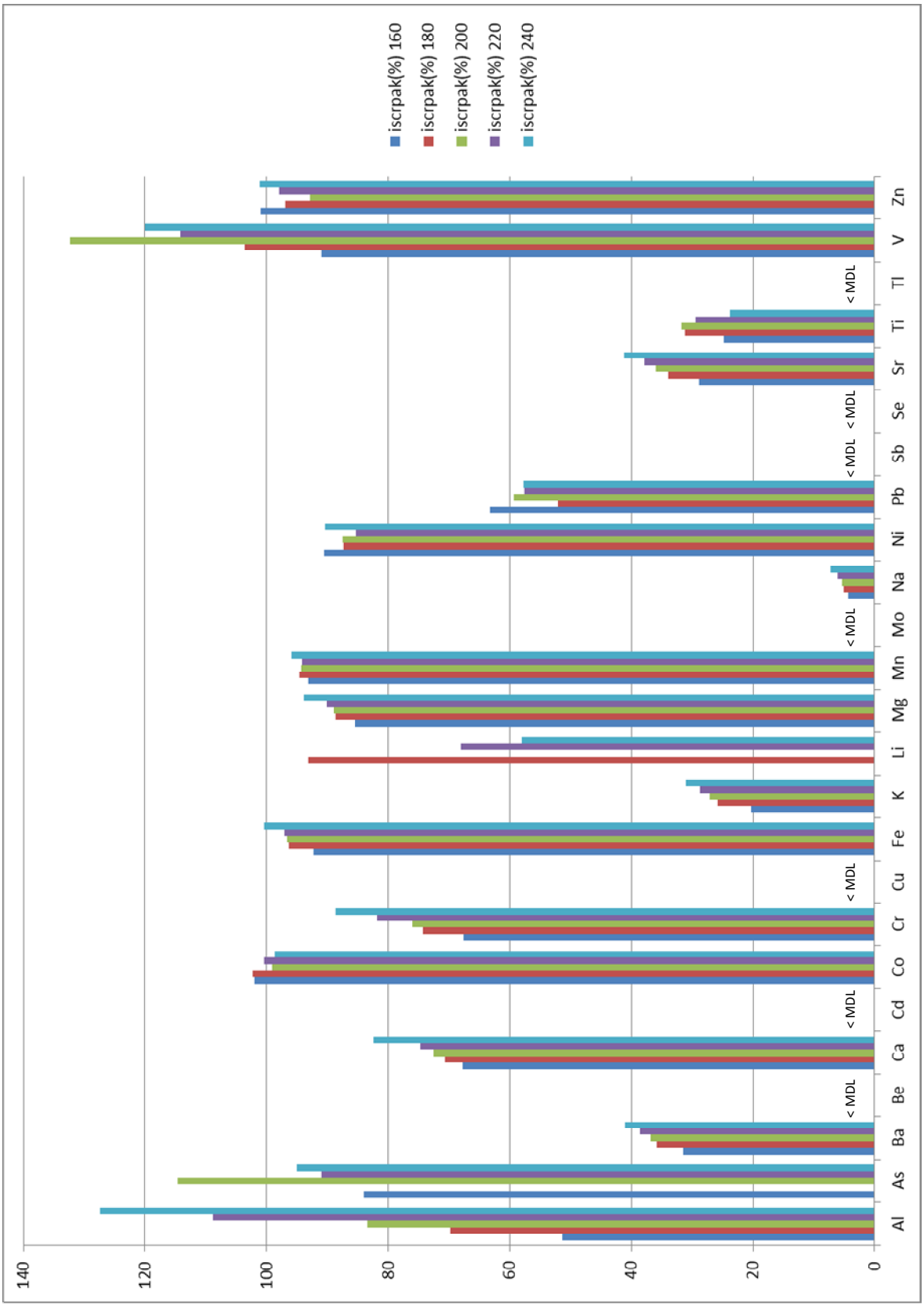
Usporedbom rezultata dobivenih pri različitim maksimalnim temperaturama digestije u mikrovalnom sustavu, utvrđeno je da se do zadovoljavajućih rezultata digestije tala dušičnom kiselinom može doći već odabirom maksimalne temperature digestije od 200 °C. Porastom maksimalnih temperatura digestije iznad 200 °C ne dolazi do značajnih promjena u rezultatima iscrpaka metala i metaloida.

Takav zaključak može imati važnu praktičnu ulogu u daljnjim istraživanjima tala, zato što se digestijama pri manjim temperaturama štedi energija, a mikrovalni se sustav (u svim njegovim dijelovima) izlaže manjim naprezanjima čime se potencijalno produljuje njegova trajnost; ovo posljednje se ponajprije odnosi na potrošne dijelove mikrovalnog sustava (bakelitni čepovi s ventilima, sigurnosne pločice, teflonske kivete i sl.).

Tablica 4. Iscrpci analiziranih elemenata (%)

element	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C
Al	51	70	83	> 100	> 100
As	84	n.d.*	115	91	95
Ba	32	36	37	39	41
Be	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
Ca	68	71	73	75	82
Cd	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
Co	> 100	> 100	99	100	99
Cr	68	74	76	82	89
Cu	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
Fe	92	96	97	97	100
K	20	26	27	29	31
Li	n.d.*	93	n.d.*	68	58
Mg	85	89	89	90	94
Mn	93	95	94	94	96
Mo	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
Na	4	5	5	6	7
Ni	90	87	87	85	90
Pb	63	52	59	58	58
Sb	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
Se	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
Sr	29	34	36	38	41
Ti	25	31	32	30	24
Tl	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
V	91	> 100	> 100	> 100	> 100
Zn	> 100	97	93	98	> 100

* Vrijednosti iscrpaka nisu određene za elemente za koje vrijedi < MDL.



Slika 6. Iscrpci analiziranih elemenata u %

5. ZAKLJUČAK

Analiza metala i metaloida u certificiranom referentnom materijalu za tla može se smatrati dovoljno dobrim pristupom za razradu metode analize.

Provedeno je pet serija analiza, pri čemu je u svakoj seriji primijenjena različita maksimalna temperatura digestije uzoraka CRM-a za tla. Raščinjavano je *cca* 0,1 g uzorka CRM-a u 10 mL konc. HNO_3 u mikrovalnom sustavu za razaranje. Ukupno trajanje procedure digestije iznosilo je 1 h: 20 min postupno zagrijavanje do odabrane temperature (tzv. *rampa*), 20 min zagrijavanja pri maksimalnoj odabranoj temperaturi, te 20 minuta hlađenja. Određivanje koncentracija elemenata u pridobivenim otopinama (nakon odgovarajućeg razrjeđivanja i centrifugiranja) obavljeno je tehnikom ICP-AES.

Uočeno je da povećavanjem maksimalne temperature digestije od 160 °C prema 200 °C dolazi do bitnog povećavanja izlučivanja velikog broja elemenata iz krutog uzorka tla u otopinu. Moguće je zaključiti da pri daljnjem povećavanju maksimalnih temperatura digestije (iznad 200 °C) nije došlo do značajnijih povećanja vrijednosti iscrpaka istraživanih kemijskih elemenata.

6. POPIS LITERATURE

Currie, L. A., 1999: Detection and quantificatio limits: origins and historical overview, Anal. Chim. Acta, 391 (2): 127-134

Florian D., R. M. Barnes, G. Knapp, 1998: Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils, and sludges. Fresenius J. Anal. Chem., 362: 558-565

Kingston, H. M. & L. B. Jassie, 1988: Monitoring and Predicting Parameters in Microwave Dissolution, Introduction to Microwave Sample Preparation – Theory and Practice, American Chemical Society, 94-154., Washington DC

Geiß, S., J.W. Einax, 2001: Comparasion of detection limits in enviromental analysis- is it posible? An approach on quality assurance in the lower working range by verification, Fresenius J. Anal. Chem., 370 (6): 673-678.

Kirsten J. A., M. I. Kisser, 2004: Digestion of Solid Materices Desk Study – Horizontal. Eurofins A/S, Denmark , NÖ Umweltschutzanstalt, Austria

Nölte J., 2003: ICP Emission Spectrometry, Wiley-VCH, 281 str., Weinheim.

Roje, V., 2010: A fast method for multi-metal determination in soil samples by high-resolution inductively-coupled plasma-mass spectrometry (HR-ICP-MS), Chem. Spec. Bioavail., 22 (2): 135-139.

Sastre J., A. Sahuquillo, M. Vidal, G. Rauret, 2002: Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in enviormental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. Anal. Chim. Acta, 462: 57-72.

Wayman C., E. Gordon, G. King, 1999: The method detection limit and practical quantitation level: their derivations and regulatory implications, Proceedings of Waste Management Conference, Tucson.

Wood, J. M., 1974: Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment, Science, 183 (4129): 1049-1052.

7. PRILOZI

7.1. Popis kratica

AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija

CRM − certificirani referentni materijal

ICP-AES – atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu

ICP-MS – masena spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu

ICP-OES – optička emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu

IDL – instrumentna granica detekcije (od engl. instrument detection limit)

LOD – detekcijska granica (od engl. limit-of-detection)

LOQ – granica kvantifikacije (od engl. limit-of-quantification)

MDL – metodska granica detekcije (od engl. method detection limit)

n.d. – nije definirano

RM − referentni materijal

RSD – relativna standardna devijacija

7.2. Tablice i slike

Tablica 5. Prikaz rezultata analize, za t_{max} = 160 °C

Element	MLD (mg/kg)	w / mg kg^{-1} (sr.vrij.±std.dev.) N = 6	Iscrpak %	RSD %
Al	15,9	35550 ± 3590	51	10,1
As	3,67	6,23 ± 4,93	84	79,1
Ba	56,5	200 ± 19,1	32	9,6
Be	4,46	< 4,46	n.d.**	n.d.**
Ca	2,78	6440 ± 449	68	7,0
Cd	0,916	< 0,916	n.d.*	n.d.*
Co	2,79	11,8 ± 0,867	> 100	7,3
Cr	2,1	39,9 ± 4,85	68	12,2
Cu	29,6	< 29,6	n.d.*	n.d.*
Fe	27,5	27190 ± 1451	92	5,3
K	1018	4539 ± 852	20	18,8
Li	26,4	< 26,4	n.d.*	n.d.*
Mg	1,80	6187 ± 333	85	5,4
Mn	1,51	532 ± 21,7	93	4,1
Mo	0,191	< 0,191	n.d.*	n.d.*
Na	114	648 ± 69,8	4	10,8
Ni	1,61	23,0 ± 1,25	90	5,4
Pb	6,85	15,6 ± 1,81	63	11,6
Sb	12,4	< 12,4	n.d.*	n.d.*
Se	34,5	< 34,5	n.d.*	n.d.*
Sr	0,146	52,6 ± 6,49	29	12,3
Ti	3,17	970 ± 305	25	31,4
Tl	0,558	< 0,558	n.d.*	n.d.*
V	16,6	67,3 ± 18,7	91	27,7
Zn	2,50	65,6 ± 6,13	> 100	9,3

* Vrijednosti nisu određene za elemente za koje vrijedi < MDL.

Tablica 6. Prikaz rezultata analize, za t_{max} = 180 °C

Element	MLD (mg/kg)	w / mg kg^{-1} (sr.vrij.±std.dev.) N = 6	Iscrpak %	RSD %
Al	28,1	48370 ± 4551	70	9,4
As	22,8	< 22,8	n.d.*	n.d.*
Ba	2,35	228 ± 18,2	36	8,0
Be	3,09	< 3,09	n.d.*	n.d.*
Ca	67,6	6719 ± 470,0	71	7,0
Cd	1,27	< 1,27	n.d.*	n.d.*
Co	2,27	11,9 ± 0,87	> 100	7,3
Cr	0,634	43,8 ± 4,21	74	9,6
Cu	40,1	< 40,1	n.d.*	n.d.*
Fe	2,7	28360 ± 1157	96	4,1
K	110	5793 ± 991	26	17,1
Li	13,0	27,9 ± 5,72	93	20,5
Mg	0,764	6416 ± 292	89	4,6
Mn	9,78	542 ± 19,8	95	3,7
Mo	0,469	< 0,496	n.d.*	n.d.*
Na	160	736 ± 48,0	5	6,5
Ni	2,18	22,2 ± 1,27	87	5,7
Pb	4,22	12,9 ± 2,59	52	20,1
Sb	4,82	< 4,82	n.d.*	n.d.*
Se	5,58	< 5,58	n.d.*	n.d.*
Sr	2,40	61,7 ± 8,38	34	13,6
Ti	23,4	1223 ± 230	31	18,8
Tl	5,11	< 5,11	n.d.*	n.d.*
V	69,2	76,6 ± 11,5	> 100	15,0
Zn	0,416	63,0 ± 5,57	97	8,9

* Vrijednosti nisu određene za elemente za koje vrijedi < MDL.

Tablica 7. Prikaz rezultata analize, za t_{max} = 200 °C

Element	MLD (mg/kg)	w / mg kg^{-1} (sr.vrij.±std.dev.) N = 6	Iscrpak %	RSD %
Al	41,3	57840 ± 4850	83	8,4
As	0,7	8,48 ± 2,94	> 100	34,7
Ba	3,10	234 ± 16,0	37	6,8
Be	1,49	< 1,49	n.d.*	n.d.*
Ca	67,5	6900 ± 408	73	5,9
Cd	0,0	< 0,0	n.d.*	n.d.*
Co	0,187	11,5 ± 0,574	99	5,0
Cr	1,95	44,9 ± 3,63	76	8,1
Cu	44,3	< 44,3	n.d.*	n.d.*
Fe	88,6	28440 ± 849	97	3,0
K	536	6082 ± 819	27	13,5
Li	67,8	< 67,8	n.d.*	n.d.*
Mg	2,57	6443 ± 206	89	3,2
Mn	2,74	539 ± 17,4	94	3,2
Mo	2,17	< 2,17	n.d.*	n.d.*
Na	37,2	796 ± 85,0	5	10,7
Ni	1,98	22,2 ± 0,485	87	2,2
Pb	0,515	14,6 ± 1,38	59	9,4
Sb	21,4	< 21,4	n.d.*	n.d.*
Se	7,04	< 7,04	n.d.*	n.d.*
Sr	4,50	65,6 ± 7,0	36	10,7
Ti	28,8	1245 ± 140	32	11,2
Tl	7,92	< 7,92	n.d.*	n.d.*
V	3,69	97,9 ± 16,7	> 100	17,1
Zn	8,90	60,4 ± 2,99	93	5,0

* Vrijednosti nisu određene za elemente za koje vrijedi < MDL.

Tablica 8. Prikaz rezultata analize, za t_{max} = 220 °C

Element	MLD (mg/kg)	w / mg kg^{-1} (sr.vrij.±std.dev.) N = 6	Iscrpak %	RSD %
Al	38,3	75430 ± 4369	> 100	5,8
As	4,61	6,74 ± 3,47	91	51,5
Ba	0,233	245 ± 7,69	39	3,1
Be	1,81	< 1,81	n.d.*	n.d.*
Ca	34,7	7110 ± 341	75	4,8
Cd	0,257	< 0,257	n.d.*	n.d.*
Co	1,01	11,6 ± 0,525	100	4,5
Cr	1,92	48,3 ± 2,52	82	5,2
Cu	98,8	< 98,8	n.d.*	n.d.*
Fe	20,8	28600 ± 320	97	1,1
K	151	6427 ± 561	29	8,7
Li	11,3	20,4 ± 8,24	68	40,3
Mg	6,11	6521 ± 70,2	90	1,1
Mn	2,43	538 ± 10,9	94	2,0
Mo	4,67	< 4,67	n.d.*	n.d.*
Na	50,2	891 ± 91,7	6	10,3
Ni	2,13	21,7 ± 0,28	85	1,3
Pb	1,23	14,2 ± 1,90	58	13,4
Sb	16,4	< 16,4	n.d.*	n.d.*
Se	13,2	< 13,2	n.d.*	n.d.*
Sr	0,53	69,0 ± 3,71	38	5,4
Ti	1,75	1156 ± 151	30	13,0
Tl	1,54	< 1,54	n.d.*	n.d.*
V	7,21	84,6 ± 15,5	> 100	18,3
Zn	7,76	63,7 ± 3,71	98	5,8

* Vrijednosti nisu određene za elemente za koje vrijedi < MDL.

Tablica 9. Prikaz rezultata analize, za t_{max} = 240 °C

Element	MLD (mg/kg)	w / mg kg^{-1} (sr.vrij.±std.dev.) N = 6	Iscrpak %	RSD %
Al	41,7	88270 ± 1830	> 100	2,0
As	4,39	7,02 ± 2,85	95	40,7
Ba	4,08	261 ± 12,1	41	4,6
Be	0,602	< 0,602	n.d.*	n.d.*
Ca	5,62	7836 ± 1258	82	16,0
Cd	0,062	< 0,062	n.d.*	n.d.*
Co	1,26	11,4 ± 0,756	99	6,6
Cr	2,52	52,3 ± 1,13	89	2,2
Cu	93,2	< 93,2	n.d.*	n.d.*
Fe	20,5	29550 ± 463	100	1,6
K	44,3	6956 ± 167	31	2,4
Li	11,3	17,3 ± 9,32	58	53,9
Mg	0,233	6799 ± 87,6	94	1,3
Mn	0,615	549 ± 11,8	96	2,2
Mo	2,95	< 2,95	n.d.*	n.d.*
Na	112	1066 ± 127	7	11,9
Ni	1,46	23,0 ± 0,929	90	4,0
Pb	6,29	14,3 ± 1,91	58	13,4
Sb	0,919	< 0,919	n.d.*	n.d.*
Se	19,6	< 19,6	n.d.*	n.d.*
Sr	0,240	75,0 ± 2,36	41	3,1
Ti	22,3	935 ± 158	24	16,9
Tl	0,471	< 0,417	n.d.*	n.d.*
V	33,9	88,8 ± 13,4	> 100	15,1
Zn	0,602	65,8 ± 5,62	> 100	8,5

* Vrijednosti nisu određene za elemente za koje vrijedi < MDL.

```
METHOD DOCUMENTATION
tlo HNO3                    XF100-8

Weight:

Reagents [ml]:
      HNO3 10.0              -
         -                   -

Ph  Power  Ramp   Hold   Fan
1   1400   20:00  20:00  1
2   0              20:00  2
3
4

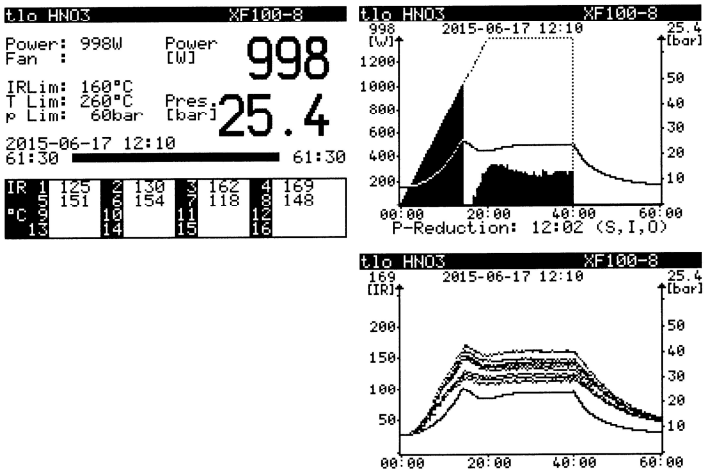
p-Rate:0.5bar/s IR:160°C p:60bar
Drive:Rot

Notes:

PROCESS STATUS
Process Finished
Power reduction at 12:02 (S,I,O)

Toil - MAX [°C]: 39.3 Tgas - MAX [°C]:  0.0 Current MAX [A]: 17.5
Tmagn1-MAX [°C]: 94.0 Tmagn2-MAX [°C]: 96.3 Status Word    : 00001008

Multiwave V2.52 (PB V15)  (c) Anton Paar GmbH Aug 22 2012
Device Name:          SN:81175918   Sensor:p  SN:8423
Report  printed at 2015-06-17 13:25:48
Process started at 2015-06-17 12:10:00
Process   finished 2015-06-17 13:11:30
```



Slika 7. Ispis instrumentne metode za razaranje uzoraka u mikrovalnom sustavu pri maksimalnoj temperaturi od 160 °C

```
METHOD DOCUMENTATION
tlo HNO3                    XF100-8

Weight:

Reagents [ml]:
      HNO3 10.0              -
         -                   -

Ph  Power  Ramp   Hold   Fan
1   1400   20:00  20:00  1
2   0              20:00  2
3
4

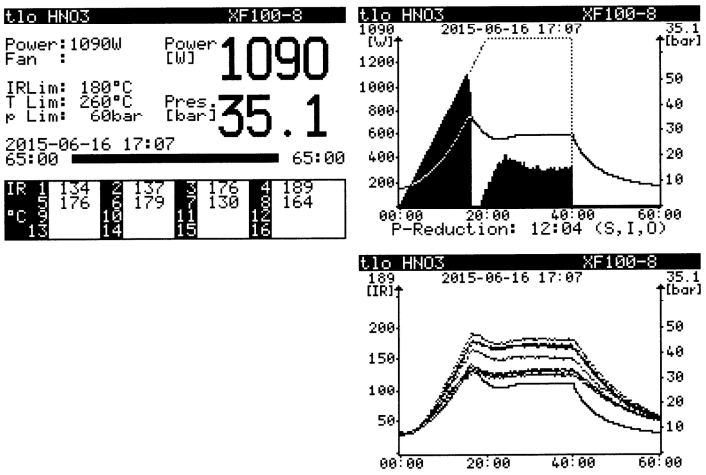
p-Rate:0.5bar/s IR:180°C p:60bar
Drive:Rot

Notes:

PROCESS STATUS
Process Finished
Power reduction at 12:04 (S,I,O)

Toil - MAX [°C]: 43.5 Tgas - MAX [°C]:  0.0 Current MAX [A]: 16.8
Tmagn1-MAX [°C]: 95.9 Tmagn2-MAX [°C]: 100.9 Status Word    : 00001008

Multiwave V2.52 (PB V15)  (c) Anton Paar GmbH Aug 22 2012
Device Name:          SN:81175918   Sensor:p  SN:8423
Report  printed at 2015-06-16 18:13:56
Process started at 2015-06-16 17:07:00
Process   finished 2015-06-16 18:12:00
```



Slika 8. Ispis instrumentne metode za razaranje uzoraka u mikrovalnom sustavu pri maksimalnoj temperaturi od 180 °C

```
METHOD DOCUMENTATION
tlo HNO3                    XF100-8

Weight:

Reagents [ml]:
      HNO3 10.0              -
         -                   -

Ph  Power  Ramp   Hold   Fan
1   1400   20:00  20:00  1
2   0              20:00  2
3
4

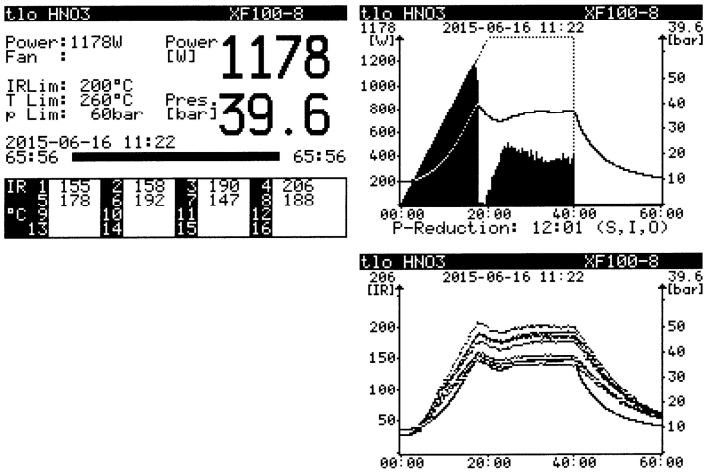
p-Rate:0.5bar/s IR:200°C p:60bar
Drive:Rot

Notes:

PROCESS STATUS
Process Finished
Power reduction at 12:01 (S,I,O)

Toil - MAX [°C]: 43.7 Tgas - MAX [°C]:  0.0 Current MAX [A]: 17.0
Tmagn1-MAX [°C]: 104.6 Tmagn2-MAX [°C]: 99.7 Status Word    : 00001008

Multiwave V2.52 (PB V15)  (c) Anton Paar GmbH Aug 22 2012
Device Name:          SN:81175918   Sensor:p  SN:8423
Report  printed at 2015-06-16 12:56:08
Process started at 2015-06-16 11:22:00
Process   finished 2015-06-16 12:27:56
```



Slika 9. Ispis instrumentne metode za razaranje uzoraka u mikrovalnom sustavu pri maksimalnoj temperaturi od 200 °C

```
METHOD DOCUMENTATION
tlo HNO3                    XF100-8

Weight:

Reagents [ml]:
      HNO3 10.0              -
         -                   -

Ph  Power  Ramp   Hold   Fan
1   1400   20:00  20:00  1
2   0              20:00  2
3
4

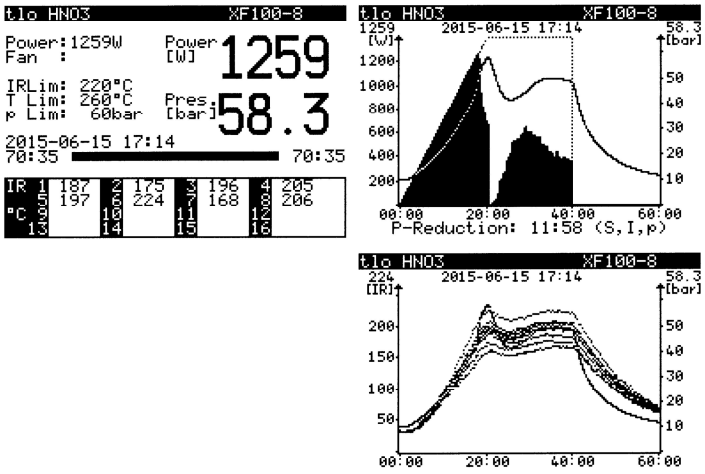
p-Rate:0.5bar/s IR:220°C p:60bar
Drive:Rot

Notes:

PROCESS STATUS
Process Finished
Power reduction at 11:58 (S,I,p)

Toil - MAX [°C]: 50.3 Tgas - MAX [°C]:  0.0 Current MAX [A]: 17.5
Tmagn1-MAX [°C]: 120.6 Tmagn2-MAX [°C]: 103.4 Status Word    : 00001000

Multiwave V2.52 (PB V15)  (c) Anton Paar GmbH Aug 22 2012
Device Name:          SN:81175918   Sensor:p  SN:8423
Report  printed at 2015-06-15 18:27:27
Process started at 2015-06-15 17:14:00
Process   finished 2015-06-15 18:24:35
```



Slika 10. Ispis instrumentne metode za razaranje uzoraka u mikrovalnom sustavu pri maksimalnoj temperaturi od 220 °C

```
METHOD DOCUMENTATION
tlo HNO3                  XF100-8

Weight:

Reagents [ml]:
      HNO3 10.0            -
         -                 -

Ph  Power  Ramp   Hold   Fan
1   1400   20:00  20:00  1
2   0             20:00  2
3
4

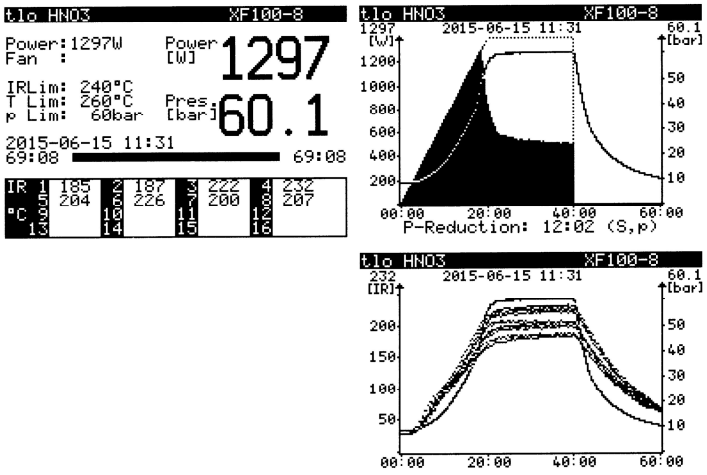
p-Rate:0.5bar/s IR:240°C p:60bar
Drive:Rot

Notes:

PROCESS STATUS
Process Finished
Power reduction at 12:02 (S,p)

Toil - MAX [°C]: 53.2 Tgas - MAX [°C]:  0.0 Current MAX [A]: 17.2
Tmagn1-MAX [°C]: 118.5 Tmagn2-MAX [°C]: 101.9 Status Word    : 00001000

Multiwave V2.52 (PB V15)  (c) Anton Paar GmbH Aug 22 2012
Device Name:         SN:81175918   Sensor:p  SN:8423
Report  printed at 2015-06-15 12:54:41
Process started at 2015-06-15 11:31:00
Process   finished 2015-06-15 12:40:08
```



Slika 11. Ispis instrumentne metode za razaranje uzoraka u mikrovalnom sustavu pri maksimalnoj temperaturi od 240 °C