Smjesa dimetilsulfoksida i vode kao sredstvo za ekstrakciju metala i metaloida iz uzoraka tla

Uroda, Bruno

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry and Wood Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:914836

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
FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE

PREDIPLOMSKI STUDIJ URBANO ŠUMARSTVO, ZAŠTITA PRIRODE I OKOLIŠA

BRUNO URODA

SMJESA DIMETILSULFOKSIDA I VODE KAO SREDSTVO ZA EKSTRAKCIJU METALA I METALOIDA IZ UZORAKA TLA

Završni rad

Zagreb, srpnja 2021.

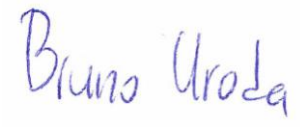
Zavod:	Zavod za ekologiju i uzgajanje šuma
Predmet:	Kemija s biokemijom
Mentor:	izv. prof. dr. sc. Vibor Roje
Asistent - znanstveni novak:	–
JMBAG:	0068230388
Student:	Bruno Uroda
Akad. godina:	2020./ 2021.
Mjesto, datum obrane:	Zagreb, 9. srpnja 2021.
Sadržaj rada:	Slika: 4 Tablica: 4 Navoda literature: 16
Sažetak:	Prema dostupnoj znanstvenoj literaturi u kojima su opisane brojne analitičke metode za određivanje metala i metaloida u uzorcima tla, primjerice u svrhu procjene njihove mobilnosti i biodostupnosti, do sada, dimetilsulfoksid kao ekstrakcijsko sredstvo nije istraživan. U ovom istraživanju ispitivana su ekstrakcijska svojstva vodenih otopina dimetilsulfoksida različitih koncentracija. U radu su provedene analize 27 odabranih kemijskih elemenata pri čemu je kvantifikacija obavljena tehnikom ICP-AES, a za prethodnu ekstrakciju primijenjene su vodene otopine dimetilsulfoksida (c(DMSO) = 0,1 mol/L odnosno c(DMSO) = 1 mol/L). Uzorci koji su se koristili kao materijal za istraživanje su bili certificirani referentni materijal za tlo Metranal-31 te certificirani referentni materijal za biljni materijal NCS ZC73018. upotrebama navedenih uzoraka. Opisanom metodom, u uzorku tla bilo je moguće kvantificirati 20 od 27 odabranih elemenata, dok je u uzorku biljnog materijala to bilo moguće za 22 elementa. Dobiveni rezultati moći će poslužiti kao informativne vrijednosti pri možebitnim budućim primjenama tih certificiranih referentnih materijala.
Ključne riječi:	dimetilsulfoksid; ekstrakcija; ICP; teški metali

Division:	Division for Ecology and Silviculture
Subject:	Chemistry with Biochemistry
Supervisor:	Vibor Roje, Ph.D., Associate Prof.
Assistant	–
JMBAG:	0068230388
Student:	Bruno Uroda
Academic year:	2020./ 2021.
Place and date:	Zagreb, 9th July 2021
Content of the thesis:	Figures: 4 Tables: 4 References: 16
Abstract:	A survey of the scientific database *Web of Science* reveals that many various analytical methods for determination of metals and metalloids in the samples from environment have been investigated and described up to now. At the same time, there is no information about use of dimethylsulfoxide (DMSO) as an extractant for the extraction of such analytes. In this work, extraction properties of the water solutions of DMSO (c(DMSO) = 0,1 mol/L and c(DMSO) = 1 mol/L) has been investigated. Quantification was made by means of ICP-OES. The certified reference materials for soil Metranal-31 as well as for plant material NCS ZC73018 were tested.
Keywords:	Dimethylsulfoxide; Extraction; Heavy Metals; ICP

	IZJAVA **O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**	**OB FŠDT 05 07** Revizija: 2 Datum: 29.04.2021.

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.

U Zagrebu 9. srpnja 2021.



Bruno Uroda

SADRŽAJ

1. UVOD 1
1.1. Teški metali 1
1.2. Metode ekstrakcije metala i metaloida 1
1.3. Tehnika ICP-AES 3
2. CILJEVI RADA 5
3. MATERIJALI I METODE 6
3.1. Analiza uzoraka 6
3.2. Kemikalije 6
3.2.1. Ekstrakcijska otopina 6
3.2.2. Standardne otopine 7
3.2.3. Ultračista voda 7
3.2.4. Dušična kiselina 8
3.3. Instrumenti 8
3.3.1. Ostali pribor 11
3.4. Kvantifikacija odabranih metala i metaloida 11
4. REZULTATI 12
4.1. Rezultati kvantifikacije odabranih metala i metaloida u analiziranim uzorcima tla 12
4.2. Rezultati kvantifikacije odabranih metala i metaloida u analiziranim uzorcima biljnog materijala 14
5. RASPRAVA 15
5.1. Kvantifikacija odabranih metala i metaloida u analiziranim uzorcima tla 15
5.1.1. Aluminij (Al) 15
5.1.2. Antimon (Sb) 15
5.1.3. Arsen (As) 16
5.1.4. Bakar (Cu) 16
5.1.5. Barij (Ba) 16
5.1.6. Berilij (Be) 16
5.1.7. Bor (B) 16
5.1.8. Cink (Zn) 17
5.1.9. Fosfor (P) 17

5.1.10. Kadmij (Cd) 17
5.1.11. Kalcij (Ca) 17
5.1.12. Kalij (K) 17
5.1.13. Kobalt (Co) 18
5.1.14. Krom (Cr) 18
5.1.15. Litij (Li) 18
5.1.16. Magnezij (Mg) 18
5.1.17. Mangan (Mn) 19
5.1.18. Molibden (Mo) 19
5.1.19. Natrij (Na) 19
5.1.20. Nikal (Ni) 19
5.1.21. Olovo (Pb) 20
5.1.22. Selenij (Se) 20
5.1.23. Stroncij (Sr) 20
5.1.24. Talij (Tl) 20
5.1.25. Titan (Ti) 20
5.1.26. Vanadij (V) 21
5.1.27. Željezo (Fe) 21
5.2. Kvantifikacija odabranih metala i metaloida u analiziranim uzorcima za biljni materijal ..22
6. ZAKLJUČAK 23
7. LITERATURA 24

1. **UVOD**

1.1. Teški metali

Teški metali nemaju preciznu jedinstvenu definiciju jer se kroz razne publikacije prijašnjih godina različito definiraju. Prema Duffusu (2002) postoji šest različitih definicija pojma 'teški metali'. Definicije koje bi kategorizirale teške metale svrstavaju se u sljedeće skupine: (i) prema gustoći, (ii) prema relativnoj atomskoj masi, (iii) prema atomskom broju, (iv) prema drugim kemijskim svojstvima, (v) definicija prema toksičnosti i (vi) prema nekemijskim definicijama koje su korištene prije 1936. godine (Duffus 2002). Niti jedna od spomenutih definicija nema poveznicu između pojma 'teški metali' i toksičnosti odnosno ekotoksičnosti. Za procjenu toksičnosti metala i njihovih spojeva važno je razumjeti svojstvo biodostupnosti. Ona ovisi o biološkim parametrima i o fizičko-kemijskim svojstvima metala, odnosno fizičkim i kemijskim svojstvima kemijskog oblika u kojemu se isti nalazi. Stoga, klasifikacija takvih kemijskih elemenata mora biti temeljena prema periodnom sustavu elemenata ili nekom njegovom pododjelu. Prema dostupnoj literaturi, usvojena je definicija kategorizacije teških metala prema gustoći (kriterij gustoće varira u rasponu od 3,5 g/cm^3 do iznad 7 g/cm^3), što je rijetko biološki značajno svojstvo (Duffus 2002). Teški metali čija prisutnost i utjecaj na okoliš su najčešće proučavani posljednjih desetljeća su: bakar (Cu), cink (Zn), željezo (Fe), Mangan (Mn), molibden (Mo), bor (B), kobalt (Co), Nikal (Ni), olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), arsen (As), živa (Hg) te selen (Se). Važnost ovakvih analiza je mogućnost određivanja prirodno pristunih elemenata, ali i onih antropogeno unesenih (Makino i dr. 2010).

1.2. Metode ekstrakcije metala i metaloida

U ovom istraživanju ekstrahiranje je rađeno metodom koja koristi samo jedan ekstraktant, u jednom koraku, (engl. *single-step*) koja će biti opisana kasnije u poglavlju. Kao ekstraktant za ekstrakciju analita iz uzoraka tla je korišten dimetilsulfoksid (DMSO) te prema dostupnim podacima iz znanstvene baze podataka *Web of Science*, poznato je da do sada još nije rađeno slično istraživanje te je to prvi primjer ekstrakcije tim spojem. DMSO je anorganski spoj sumpora, poznat kao dobro otapalo, koje ima dobru kompleksirajuću moć vezanja s ionima različitih metala (Stanić i dr. 2020).

Biološku opasnost teških metala za tla uobičajeno se procjenjuje određivanjem psedoukupnih udjela tih elemenata u tlu, a nacionalne smjernice na temelju takvih ukupnih sadržaja trenutno se koriste u raznim zemljama (Rao i dr. 2008). Ukupni sadržaj elemenata u tlima odražava geološko podrijetlo tla kao i antropogene utjecaje poput onečišćenja iz industrije ili prometa te ono nije dobar pokazatelj mobilnosti ili biodostupnosti u tlu. Jedan od učestalijih načina određivanja onečišćenja u kontekstu okoliša je mjerenje 'pseudototalnih' udjela elemenata razaranjem uzoraka tla zlatotopkom (Roje i Grba 2020). Ono daje najveći potencijalno topiv sadržaj metala i, u ovom slučaju, metala koji onečišćuju okoliš.

Osim takve metode, koriste se jos i selektivne metode koje ciljano određuju vrste elemenata u tlu ili one elemente koji su vezani za ili u vezi sa određenim fazama tla (Rao i dr. 2008). Selektivne metode su vrlo korisne za određivanje teških metala i tokičnih elemenata te za određivanje mobilnih i potencijalno mobilnih vrsta radi dostupnosti biljci (Sahuquillo i dr. 2003).

Za istraživanje teških metala kao zagađivala u tlu, među znanstvenicima su najčešće primjenjivane sekvencionalne metode ekstrakcije odnosno metode u jednom koraku (engl. *single-step*). One se koriste u istraživanjima kemije tla, za analizu strukture i sastava tla te za bolje razumjevanje procesa u tlima koje kontroliraju mobilnosti i zadržavanje hranjivih tvari i toksičnih elemenata u tlima (Rao i dr. 2008). Obje metode ekstrakcije koriste različite načine i laboratorijske uvjete.

Metode ekstrakcije u jednom koraku (engl. '*single-step'*) su metode koje koriste samo jedan ekstraktant, odnosno podrazumijevaju miješanje/mućkanje uzorka tla s odabranom ekstrakcijskom otopinom te potom razdvajanje ekstrakta od krutog ostatka uzorka. Takav pristup je jedan od najraširenijih za određivanje mobilnosti metala u tlu (Rao i dr. 2008). Pritom, koriste se različite ekstrakcijske otopine poput jakih kiselina kao što su: zlatotopka, dušična kiselina ili klorovodična kiselina ili neutralne nepuferirane otopine soli kao $CaCl_2$ ili $NaNO_3$. Ostale ekstrakcijske otopine poput puferiranih otopina soli ili kompleksirajućih reagensa (npr. EDTA) se često koriste jer one imaju mogućnost formiranja vrlo stabilnih kempleksa topivih u vodi sa širokim spektrom kationa (Rauret 1998).

Drugu skupinu metoda važnih u kontekstu ispitivanja sadržaja metala i metaloida u tlu čine metode sekvencijske ekstrakcije, a u toj metodi uzorke tla ili sedimenta tretira se nizom reagensa

kako bi se odredio sadržaj elemenata u pojedinim frakcijama tla (Rauret 1998). Prednost sekvencijskih ekstrakcija prema ekstrakcijama jednim reagensom jest ta da se sekvencioniranjem poboljšava fazna specifičnost, tj. dobiju se potpunije informacije o vezanosti analiziranih elemenata za čestice tla. Do toga dolazi jer svaki reagens ima različita kemijska svojstva, tj. različito interagiraju s kemijskim elementima na česticama tla (Rao i dr. 2008). U sekvencijskim ekstrakcijama, reagensi se dodaju redoslijedom od najblažih (H_2O) prema najagresivnijima (npr. HF) (Rauret 1998; Fiket i dr. 2017; Roje i Galinec 2019). Ekstraktanti koji se koriste u postupcima sekvencijalne ekstrakcije namijenjeni su simuliranju uvjeta u kojima se mogu osloboditi metali i metaloidi povezani s određenim mineraloškim fazama i organski vezani metali i metaloidi. Desetak različitih sekvencionalnih ekstrakcijskih metoda je bilo predloženo te je nekoliko pouzdanih metoda prihvaćeno poput Tessier metode i BCR metode (Fedotov i dr. 2012). BCR sekvencionalna metoda u tri koraka razvijena je za analizu teških metala u sedimentima, standardizirana je i uspješno primjenjena na razne uzorke kao što su: vapnenasta tla, onečišćena tla, tla u blizini cesta, industrijski kontaminirana tla i dr. (Rao i dr. 2008). Tessierova metoda omogućuje odvajanje ekstrahiranog metala u četiri frakcije: (i) izmjenjive, (ii) topive u kiselini, (iii) reducirajuće i (iv) oksidirajuće (Filgueiras i dr. 2002). Ova metoda je primijenjena na tlo, sedimente i na kanalizacijski mulj. Istraživanja su pokazala da su ovom metodom postignute najbolje ponovljivosti za topive, reducirajuće i zaostale frakcije (Frentiu i dr. 2008).

1.3. Tehnika ICP-AES

Analiza uzoraka najčešće se izvodi optičkom emisijskom spektometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Ona je među najvažnijim tehnikama za instrumentalnu elementnu analizu. Najvažniji dio uređaja je plazma, plin vrlo visoke temperature od nekoliko tisuća kelvina. Kao plin najčešće se koristi plemeniti plin argon. Pozitivno nabijeni ioni argona i negativno nabijeni elektroni prolaze kroz magnetno polje zavojnice frekvencije 27 ili 40 MHz (Nölte 2003). Visoko frekventno magnetno polje ionizira argon, koji je inertni plin te dolazi do formiranje plazme. Vrlo visoka temperatura u plazmi u potpunosti uništava uzorak, tako da na analitički rezultat obično ne utječe priroda kemijske veze elementa koji se određuje te joj omogućuje determinaciju velikog broja elemenata iz periodnog sustava (otprilike 70 elemenata u raznim matricama) (Nölte 2003). Tehnika koju ICP radi je na principu mjerenja intenziteta linija

emitiranog zračenja. Kada se uzorak uvodi u plazmu koja razvija visoku temperaturu dolazi do pobuđivanja elektrona koji onda prelaze u pobuđeno stanje. Energija potrebna za pobuđivanje argona iznosi 15,76 eV, dok ionizacijska energija drugih metala iznosi 7−8 eV (Nölte 2003). Prilikom vraćanja u osnovno stanje dolazi do emitiranja svjetlosti određene valne duljine koja se mjeri na detektoru.

ICP-AES je analitička tehnika što znači da poveznica između koncentracije i intenziteta mora biti unaprijed definirana. To određujemo putem kalibracije. Ono je nužno jer intenzitet pri određenoj koncentraciji ovisi o nizu parametara, od kojih se ne mogu svi utvrditi. Pripremom kalibracijske otopine treba paziti na broj otopina (najčešće se koriste dvije) i na koncentraciju koja bi trebala biti za barem 100 puta veća od detekcijske granice.

Uobičajeno se detekcijska granica metode (MDL – od engl. ***m**ethod **d**etection **l**imit*) definira kao koncentracija elementa koji se ispituje koja, kada se obradi kroz kompletnu metodu, daje potvrdu s 99 % vjerojatnosti da se razlikuje od slijepe probe. To je koristan parametar koji određuje najnižu moguću koncentraciju pri kojoj se analit može kvantificirati. EPA (*Environmental Protection Agency*) MDL definira kao minimalnu koncentraciju koja se s 99 % pouzdanosti može utvrditi kao veća od nule (Sivakumar i dr. 2006).

2. CILJEVI RADA

Cilj ovog istraživanja bilo je utvrditi mogućnosti primjene dimetilsulfoksida, tj. smjesa DMSO−H_2O različitih koncentracija kao sredstva za ekstrakciju metalâ i metaloidâ jer je on dobar kompleksirajući reagens. Analiza je provedena na certificiranim referentnim materijalima za tlo Metranal-31 te certificiranom referentnom materijalu za biljni materijal NCS ZC73018.
U relevantnoj znanstvenoj literaturi do danas ne postoje podaci o primjeni dimetilsulfoksida (DMSO), bilo kao 'čiste' tekućine bilo u smjesi s nekim drugim otapalom, kao sredstva za ekstrakciju metalâ i metaloidâ iz uzoraka iz okoliša. Opći cilj ovog istraživanja jest istraživanje ekstrakcijske moći smjese dimetilsulfoksida i vode za ekstrakciju spomenutih analita iz uzoraka tla odnosno uzoraka biljnog materijala.

Specifični ciljevi su: (i) kvantitativno odrediti elemente u odabranim certificiranim referentnim materijalima sa smjesama DMSO−H_2O različitih koncentracija, tj. c(DMSO) = 0,1 mol/L i c(DMSO) = 1 mol/L; (ii) usporediti rezultate analiza (alikvotnih dijelova) istih uzoraka tla nakon provedenih ekstrakcija različitim otopinama; (iii) usporediti rezultate analiza dobivenih nakon ekstrakcijskih postupaka provedenih sredstvima opisanim pod (ii) s certificiranim vrijednostima.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Analiza uzoraka

Uzorci tla koji su korišteni u istraživanju su certificirani referentni materijal Metranal-31 (Analytika, Czeck Republic). Ujedno, ispitavanja su rađena i na uzorcima certificiranog referentnog materijala za biljni materijal NCS ZC73018 − '*Citrus leaves*' (China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, China).

Kao sredstva za ekstrakciju korištene su vodene otopine dimetilsulfoksida, sljedećih koncentracija: *c*(DMSO) = 0,1 mol/L odnosno *c*(DMSO) = 1 mol/L. Ostali parametri ekstrakcije bili su preuzeti iz dosadašnje prakse istraživanjâ ekstrakcije blagim ekstrakcijskim sredstvima, koja su provođena u Ekološko-pedološkom laboratoriju (Roje i Grba 2020). Tako je omjer (*m*/*V*) uzorka i ekstrakcijske otopine bio 1 g/10 mL. Priređene smjese mućkane su na tresilci 24 h, pri 200 okr/min. Odvajanje ekstrakata od krutih ostataka uzoraka provedeno je filtriranjem (Sartorius, 0,45 μm) pomoću injekcijskih šprica. Priređene otopine su zakiseljene ultračistom HNO_3 (1 % *v/v*). Paralelno s uzorcima tla, na isti način su tretirane i slijepe probe (N = 10).

3.2. Kemikalije

3.2.1. Ekstrakcijska otopina

Ispitivani uzorci tretirani su vodenim otopinama dimetilsulfoksida (DMSO) koncentracije *c* = 0,1 mol/L i *c* = 1 mol/L. Za pripremu ovih ekstrakcijskih otopina korišteni su dimetilsulfokid čistoće *p.a.*, Carlo Erba, Italija i ultračista voda (0,055 μS/cm) priređena uređajem Siemens Ultra clear.

3.2.2. Standardne otopine

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, CPAChem, Bugarska

– Multielement standard solution III for ICP (Ca, Mg, K, Na ; 5 % HNO_3), Sigma-Aldrich.

3.2.3. Ultračista voda

Sva razjeđivanja rađena su ultračistom vodom, (0,055 µS/cm) priređenom uređajem Siemens Ultra clear.



Slika 1. Siemens Ultra clear - uređaj za pročišćivanje vode

3.2.4. Dušična kiselina

Priređene standardne otopine i ekstrakti zakiseljavani su ultračistom dusičnom kiselinom, HNO_3, 65 %, *supra pur*, 1 % *v/v*.

Ista kemikalija korištena je i u otopini za ispiranje spektrometra i pipeta. Sve posuđe koje je korišteno u radu je prije upotrebe bilo namočeno u dušičnoj kiselini 10 % (*v/v*), 65 %, *p.a.*, Carlo Erba Reagenti, Italija.

3.3. Instrumenti

Uzorci tla (~1,0000 g) izvagani su u polipropilenske scintilacijske posudice volumena 20 mL analitičkom vagom (Mettler Toledo, NewClassic MF MS105 D4).

Za mućkanje je korištena tresilica Tehtnica Vibromix 403 EVT.

Određivanje analitâ u ekstraktima obavljeno je atomskim emisijskim spektrometrom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) Thermo Fisher iCAP6300 Duo. Parametri rada instrumenta su bili namješteni u skladu sa stabilnim uvjetima rada koji su prikazani u tablici 1. te je obavljena kalibracija serijom standardnih otopina kako je opisano u odjeljku 3.2.2.



Slika 2. Tresilica Tehtnica Vibromix 403 EVT



Slika 3. Instrument ICP-AES (Thermo Fisher iCAP6300 Duo)



Slika 4. Analitička vaga Mettler Toledo

Tablica 1. Najvažniji radni parametri ICP-spektrometra

PARAMETAR	**VRIJEDNOST**		
Instrument	Thermo Fischer iCAP6300 Duo		
Snaga RF- generatora	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 uzorka	– automatski uzorkivač CETAC ASX-260 – koncentrični raspršivač s vrtložnom komorom za raspršivanje		
Brzina preistaltičke pumpe	45 okr/min		
Cijevčice 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): 15s – visoke valne duljine (230-847): 5s		
Mjerne linije (nm)	Al – 167,079 As – 189,042 B – 208,959 Ba – 455,403 Be – 234,861 Ca – 393,366 Cd – 214,438 Co – 228,616 Cr – 205,552 Cu – 224,700	Fe – 259,940 K – 766,490 Li – 670,784 Mg – 279,553 Mn – 257,610 Mo – 202,030 Na – 589,592 Ni – 231,604 P – 177,495 Pb – 220,353	Sb – 217,581 Se – 196,090 Sr – 407,771 Ti – 334,941 Tl – 190,856 V – 311,071 Zn – 202,548
Kalibracijske otopine	– 0 (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) – 1000 μg/L Na, 200 μg/L K, 400 μg/L Mg, 2000 μg/L Ca − 50 μg/L (P i S) − 100 μg/L (P i S)		
Otopina za ispiranje sustava	Dušična kiselina, HNO_3, supra pur, 1 % (*v/v)*		

3.3.1. Ostali pribor

Od ostalog pribora bilo je korišteno:

– mikropipete tipa LLG Micropipette maksimalnog volumena 1000 µL i 100µL
– polipropilenske epruvete, 10 mL, Kartell, Italija
– polipropilenske odmjerne tikvice volumena 1000 mL i 100 mL, Nalgene, USA
– filteri (0,45 µm) Sartorius
– ormar za rad u atmosferi čistoga zraka, Esco Laminar Flow Cabinet.

3.4. Kvantifikacija odabranih metala i metaloida

Detekcijske granice metode (MDL) izračunate su kao trostruka standardna devijacija mjerenja proceduralnih slijepih proba, uvažavajući faktor razrjeđenja. Vrijednosti MDL za svaki element navedene su u tablicama 2.-4.

4. REZULTATI

4.1. Rezultati kvantifikacije odabranih metala i metaloida u analiziranim uzorcima tla

U tablicama 2.-3. prikazani su rezultati analiza uzoraka certificiranih referentnih materijala za tlo Metranal-31.

Tablica 2. Rezultati analize (mg/kg) certificiranog referentnog materijala za tla Metranal-31 − dobiveno nakon ekstrakcije sa smjesom DMSO−H_2O, *c*(DMSO) = 0,1 mol/L (N = 5)

	MDL (mg/kg)	**Certificirano**	**Izmjereno**		
		Sr. vrij. ± Std.dev.	**Sr. vrij. ± Std.dev.**	**RSD(%)**	**iscrpak(%)**
Al	0,059	81554	2,50 ± 0,99	40	0,003
As	0,100	12,3	<0,100		
B	0,632		<0,632		
Ba	0,017	970	0,117 ± 0,014	12	0,012
Be	0,024	3,32 ± 0,26	<0,024		
Ca	3,11	10720	184 ± 4	2,3	1,72
Cd	0,005	0,32 ± 0,05	<0,005		
Co	0,022	9,66 ± 0,61	<0,022		
Cr	0,029	89,6 ± 4,2	<0,029		
Cu	0,041	30,8 ± 0,9	0,247 ± 0,007	2,8	0,801
Fe	0,166	33083	2,22 ± 0,80	36	0,007
K	4,69	26233	63,4 ± 1,2	1,8	0,242
Li	0,176		<0,176		
Mg	0,249	7659	26,4 ± 0,5	2,0	0,345
Mn	0,027	540 ± 20	0,487 ± 0,022	4,6	0,090
Mo	0,048		0,064 ± 0,008	12	
Na	4,75	17434	53,2 ± 0,7	1,2	0,305
Ni	0,031	31,9 ± 1,6	<0,031		
P	0,412	1484	8,61 ± 0,45	5,3	0,580
Pb	0,096	43,8 ± 3,7	<0,096		
Sb	0,194		<0,194		
Se	0,140		<0,140		
Sr	0,039		0,439 ± 0,012		
Ti	0,158	3117	0,228 ± 0,082	36	0,007
Tl	0,210		<0,210		
V	0,183	58,7 ± 6,3	<0,183		
Zn	0,225	120 ± 7	<0,225		

Tablica 3. Rezultati analize (mg/kg) certificiranog referentnog materijala za tla Metranal-31 − dobiveno nakon ekstrakcije sa smjesom DMSO−H_2O, *c*(DMSO) = 1 mol/L (N = 5)

	MDL (mg/kg)	**Certificirano**	**Izmjereno**		
		Sr. vrij. ± Std.dev.	**Sr. vrij. ± Std.dev.**	**RSD(%)**	**iscrpak(%)**
Al	0,006	81554	1,74 ± 0,201	11,6	0,002
As	0,124	12,3	<0,124		
B	0,039		0,479 ± 0,008	1,6	
Ba	0,002	970	0,085 ± 0,002	2,5	0,009
Be	0,002	3,32 ± 0,26	<0,002		
Ca	0,419	10720	152 ± 3,59	2,4	1,42
Cd	0,001	0,32 ± 0,05	<0,001		
Co	0,002	9,66 ± 0,61	0,005 ± 0,001	15,3	0,052
Cr	0,005	89,6 ± 4,2	0,009 ± 0,005	61	0,010
Cu	0,007	30,8 ± 0,9	0,212 ± 0,008	3,6	0,687
Fe	0,018	33083	1,55 ± 0,153	9,9	0,005
K	16,4	26233	46,0 ± 1,10	2,4	0,175
Li	0,017		<0,017		
Mg	0,022	7659	20,8 ± 0,394	1,9	0,271
Mn	0,003	540 ± 20	0,469 ± 0,008	1,6	0,087
Mo	0,003		0,048 ± 0,003	5,8	
Na	0,826	17434	49,8 ± 0,590	1,2	0,286
Ni	0,004	31,9 ± 1,6	0,020 ± 0,009	45,1	0,064
P	0,210	1484	6,39 ± 0,356	5,6	0,431
Pb	0,010	43,8 ± 3,7	0,014 ± 0,001	9,3	0,033
Sb	0,022		<0,022		
Se	0,102		<0,102		
Sr	0,004		0,352 ± 0,007	2,1	
Ti	0,012	3117	0,140 ± 0,011	8,2	0,004
Tl	0,138		<0,138		
V	0,025	58,7 ± 6,3	0,042 ± 0,010	23,7	0,072
Zn	0,007	120 ± 7	0,017 ± 0,003	19,0	0,014

4.2. Rezultati kvantifikacije odabranih metala i metaloida u analiziranim uzorcima biljnog materijala

U tablici 4. prikazani su rezultati analiza uzoraka certificiranih referentnih materijala za biljni materijal NCS ZC73018 (*'citrus leaves'*).

Tablica 4. Rezultati analize (mg/kg) certificiranog referentnog materijala za biljni materijal NCS ZC73018 Citrus leaves − dobiveno nakon ekstrakcije sa smjesom DMSO−H_2O, *c*(DMSO) = 1 mol/L (N = 5).

	MDL (mg/kg)	**Certificirano**	**Izmjereno**		
		Sr. vrij. ± Std.dev.	**Sr. vrij. ± Std.dev.**	**RSD(%)**	**iscrpak(%)**
Al	0,006	1150 ± 100	3,41 ± 0,222	6,5	0,296
As	0,124	1,1 ± 0,2	0,391 ± 0,022	5,7	35,6
B	0,039	32 ± 3	9,96 ± 0,697	7,0	31,1
Ba	0,002	98 ± 6	17,18 ± 0,992	5,8	17,5
Be	0,002	0,031 ± 0,007	<0,002		
Ca	0,419		n.d.		
Cd	0,001	0,17 ± 0,02	0,026 ± 0,002	8,1	15,4
Co	0,002	0,23 ± 0,06	0,013 ± 0,001	7,2	5,58
Cr	0,005	1,25 ± 0,11	0,013 ± 0,0003	2,5	1,07
Cu	0,007	6,6 ± 0,5	1,80 ± 0,128	7,1	27,2
Fe	0,018	480 ± 30	4,35 ± 0,408	9,4	0,907
K	16,4	7700 ± 400	5084 ± 145	2,9	66,0
Li	0,017	1,0 ± 0,1	0,485 ± 0,016	3,3	48,5
Mg	0,022	2340 ± 70	723 ± 30,0	4,1	30,9
Mn	0,003	30,5 ± 1,5	10,1 ± 0,622	6,2	33,1
Mo	0,003	0,20 ± 0,01	0,022 ± 0,002	10,0	10,8
Na	0,826	130 ± 20	65,4 ± 1,53	2,3	50,3
Ni	0,004	1,1	0,208 ± 0,012	5,8	18,9
P	0,210	1250 ± 90	647 ± 14,6	2,2	51,8
Pb	0,010	9,7 ± 0,9	0,413 ± 0,029	7,0	4,26
Sb	0,022	0,20 ± 0,06	<0,022		
Se	0,102	0,17 ± 0,03	0,142 ± 0,012	8,2	83,3
Sr	0,004	170 ± 10	39,6 ± 2,38	6,0	23,3
Ti	0,012	38 ± 10	0,422 ± 0,008	1,9	1,11
Tl	0,138	0,06 ± 0,008	<0,138		
V	0,025	1,16 ± 0,13	<0,025		
Zn	0,007	18 ± 2	4,53 ± 0,290	6,4	25,19

5. RASPRAVA

5.1. Kvantifikacija odabranih metala i metaloida u analiziranim uzorcima tla

Iz podataka prikazanih u tablicama 1.-3., vidljivo je da je 27 elemenata, metala i metaloida odabrano za analizu. Uvidom u tablice 1.-3., moguće je vidjeti da elemente: antimon, arsen, berilij, kadmij, litij, selenij i talij uzorcima uzetih iz CRM Metranal-31 nije bilo moguće kvantificirati za obje korištene koncentracije, zato što su u uzorcima prisutni u udjelima nižim od njihovih detekcijskih granica. Ta nemogućnost kvantifikacije ovih elemenata posljedicom je nedovoljne osjetljivosti tehnike ICP-AES za određivanje elemenata koji se u okolišu (uobičajeno) nalaze u razmjerno niskim udjelima odnosno koncentracijama (Roje i dr. 2019). Osim toga, moguće je vidjeti i to da kalcij nije bilo moguće odrediti u većini uzoraka zato što je u ekstraktima bio prisutan u koncentracijama koje su premašivale mjerno područje instrumenta. U daljnjem tekstu bit će prokomentirani rezultati dobiveni za analizirane elemente.

5.1.1. Aluminij (Al)

Za analizu *aluminija* u uzorcima dobiveno je da je vrijednost iscrpka (dobiveno s 0,1 mol/L DMSO–H_2O) iznosio 0,003 % dok je vrijednost od 0,002 % iznosila uz koncentraciju 1 mol/L dimetilsulfoksida. Iz toga je vidljivo da se aluminij ovim ekstrakcijskim sredstvom vrlo malo ekstrahira, a koncentracija DMSO u otopini za ekstrakciju nije imala znatniji utjecaj na količinu ekstrahiranog elementa.

5.1.2. Antimon (Sb)

Kod određivanja *antimona* vrijednosti za obje korištene koncentracije dimetilsulfokisda se nalaze ispod detekcijske granice koja je iznosila 0,194 mg/kg (u slučaju 0,1 mol/L DMSO–H_2O) odnosno 0,022 mg/kg (kod 1 mol/L DMSO–H_2O).

5.1.3. Arsen (As)

Za *arsen* ustanovljeno je da su obje vrijednosti ispod limita detekcija za obje korištene koncentracije DMSO. Detekcijska granica iznosila je 0,100 mg/kg (uz 0,1 mol/L DMSO–H_2O) odnosno 0,124 mg/kg (kod 1 mol/L DMSO–H_2O).

5.1.4. Bakar (Cu)

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da je vrijednost iscrpka veća za element *bakar* pri određivanju s ekstrakcijskom otopinom koncentracije 0,1 mol/L u odnosu na koncentraciju od 1 mol/L. Pri određivanju udjela tog elementa uz koncetraciju ekstrakcijske otopine od 0,1 mol/L vrijednost iscrpka iznosi 0,801 % odnosno 0,687 % kod 1 mol/L DMSO–H_2O.

5.1.5. Barij (Ba)

U analiziranom CRM-u za tlo Metranal-31 prema tablicama 2. i 3. može se zaključiti da je pri određivanju udjela *barija* u uzorcima uz koncentraciju dimetilsulfoksida od 0,1 mol/L veći nego li uz koncentraciju od 1 mol/L pri čemu je iscrpak iznosio 0,012 % (dobiveno nakon ekstrakcije s 0,1 mol/L DMSO–H_2O), a uz povećanu koncentraciju je on iznosio 0,09 %.

5.1.6. Berilij (Be)

Kod određivanja *beriliija* vrijednosti za obje korištene koncentracije dimetilsulfokisda se nalaze ispod detekcijske granice koja je iznosila 0,024 mg/kg (u slučaju 0,1 mol/L DMSO–H_2O) odnosno 0,002 mg/kg (kod 1 mol/L DMSO–H_2O).

5.1.7. Bor (B)

Pri određivanju udjela *bora*, u slučaju koncentracije ekstrakcijske otopine od 0,1 mol/L nije ga bilo moguće odrediti jer je bio u udjelima niži od detekcijske granice dok je uz koncentraciju od 1 mol/L DMSO–H_2O srednja vrijednost bila 0,479 mg/kg pri čemu iscrpak nije bilo moguće odrediti jer nije bilo podataka za certificiranu vrijednost.

5.1.8. Cink (Zn)

Kod određivanja *cinka* uz ekstrakcijsku otopinu koncentracije 0,1 mol/L vrijednost iscrpka nije bilo moguće precizno kvantificirati, jer je količina cinka bila u udjelima nižim od detekcijske granice. Iznos iscrpka pri određivanju udjela navedenog elementa uz koncentraciju od 1 mol/L je bio 0,014 %.

5.1.9. Fosfor (P)

Nadalje, za element *fosfor* prema tablici iz poglavlja 'Rezultati' se može primijetiti uspješno dobivene vrijednosti iscrpka te da su one iznosile 0,580 % (pri 0,1 mol/L DMSO–H_2O) odnosno 0,431 % (uz 1 mol/L DMSO–H_2O). Prema tome se može zaključiti da koncentracija DMSO u otopini za ekstrakciju nije imala znatniji utjecaj na količinu ekstrahiranog elementa.

5.1.10. Kadmij (Cd)

Kadmij se smatra teškim metalom kojega ima vrlo malo u tlu i vrlo ga je teško odrediti izravnim mjerenjem u otopinama tehnikom ICP-AES te je stoga dobivena vrijednost masenog udjela kadmija ispod limita detekcije za obje korištene ekstrakcijske otopine. Za primjer se može uzeti vrijednost limita detekcije (MDL) koji je određen pri koncentraciji 1 mol/L DMSO–H_2O koji iznosi 0,001 mg/kg.

5.1.11. Kalcij (Ca)

Rezultati analize za *kalcij* u certificiranim referentnim materijalima za tlo ukazuju na poprilično veći maseni udio nego ostalih elemenata. Kod određivanja kalcija prema podacima u tablicama 2. i 3. može se vidjeti da je vrijednost iscrpka bila 1,72 % uz koncentraciju 0,1 mol/L DMSO–H_2O odnosno 1,42 % dobiveno s koncetracijom od 1 mol/L.

5.1.12. Kalij (K)

Kalij je jedan od elemenata čiju se prisutnost u uzorcima iz okoliša može kvalitetno odrediti pomoću tehnike ICP-AES (Roje i Galinec 2019). U ovom istraživanju dobivena je vrijednosti iscrpka kalija 0,242 % (uz 0,1 mol/L DMSO–H_2O) odnosno 0,175 % (uz 1 mol/L DMSO–H_2O).

Prema navedenim podacima moguće je zaključiti da povećanje koncetracije ekstrakscijske otopine nije izazvalo povećanje vrijednosti iscrpka.

5.1.13. Kobalt (Co)

Prema dobivenim rezultatima očigledno je da je pri određivanju *kobalta* uz koncentraciju od 0,1 mol/L dimetilsulfoksida njegova količina bila u udjelima nižim od detekcijske granice pri čemu je ona iznosila 0,022 mg/kg. Analizom kobalta s ekstrakcijskom smjesom povećane koncentracije (uz 1 mol/L DMSO–H_2O) vrijednost iscrpka je iznosio 0,052 %.

5.1.14. Krom (Cr)

Kao i prema rezultatima analize za kobalt, pri određivanju *kroma* s ekstrakcijskom otopinom (uz 0,1 mol/L DMSO–H_2O) njegova je količina bila u udjelima nižim od detekcijske granice te se on nije mogao odrediti dok je analizom uz dimetilsulfoksid više koncentracije (1 mol/L) uspješno kvantificiran te vrijednost iscrpka iznosi 0,010 %.

5.1.15. Litij (Li)

Za *litij* je ustanovljeno da je njegov udjel ispod detekcijske granice za obje korištene otopine za ekstrakciju te ga nije bilo moguće precizno odrediti. MDL za ovaj element je iznosio 0,176 mg/kg (u slučaju 0,1 mol/L DMSO–H_2O) odnosno 0,017 mg/kg (uz 1 mol/L ekstrakcijske otopine).

5.1.16. Magnezij (Mg)

Nadalje, za element *magnezij* prema tablici iz poglavlja 'Rezultati' se može primijetiti da je uspješno kvantificiran. Dobivene vrijednosti iscrpka su iznosile 0,345 % (pri 0,1 mol/L DMSO–H_2O) odnosno 0,271 % (uz 1 mol/L DMSO–H_2O). Prema tome, moguće je zaključiti da koncentracija DMSO u otopini za ekstrakciju nije imala znatniji utjecaj na količinu ekstrahiranog elementa.

5.1.17. Mangan (Mn)

Za Metranal-31, prema tablicama 2. i 3., može se zaključiti da je pri određivanju udjela *mangana* u uzorcima uz koncentraciju dimetilsulfoksida od 0,1 mol/L neznatno veći nego li uz koncentraciju od 1 mol/L pri čemu je iscrpak iznosio 0,090 % (dobiveno nakon ekstrakcije s 0,1 mol/L DMSO–H_2O), a s višom koncentracijom DMSO iznosio je 0,087 %.

5.1.18. Molibden (Mo)

Pri određivanju udjela *molibdena*, u slučaju koncentracije dimetilsulfoksida od 0,1 mol/L srednja vrijednost je iznosila 0,064 mg/kg dok je uz koncentraciju od 1 mol/L DMSO–H_2O srednja vrijednost bila 0,048 mg/kg pri čemu iscrpak nije bilo moguće odrediti jer nije bilo podataka o certificiranoj vrijednosti.

5.1.19. Natrij (Na)

Za jedan od značajnih elementa u prirodi pa tako i u tlu, *natrij*, u ovom istraživanju je dobivena vrijednost iscrpka iznosila 0,305 % (uz 0,1 mol/L DMSO–H_2O), dok je uz koncentraciju 1 mol/L ona iznosila 0,286 %. Prema navedenim podacima moguće je zaključiti da povećanje koncetracije ekstrakscijske otopine nije imalo značajnijeg utjecaja na povećanje vrijednosti iscrpka.

5.1.20. Nikal (Ni)

Nikal je jedan od teških metala za koji se smatra da predstavlja značajniji rizik na zdravlje (Kaim i Schwederski 1994). U ovom istraživanju, nikal je u uzorcima certificiranog referentnog materijala Metranal-31 uz nižu koncentraciju dimetilsulfoksida (0,1 mol/L) bio u količinama nižim od detekcijske granice pa ga prema tome nije bilo moguće kvantificirati. U ekstraktima priređenim s otopinom koncentracije DMSO 1 mol/L, nikal je bio uspješno određen te je njegov iscrpak iznosio 0,064 %.

5.1.21. Olovo (Pb)

Slično cinku, pri određivanju *olova* uz 0,1 mol/L DMSO–H_2O nije ga bilo moguće odrediti jer su vrijednosti bile niže od detekcijske granice, no uz ekstrakciju s otopinom više koncentracije (tj. 1 mol/L) vidljivo je da olovo uspješno kvantificirano: vrijednost iscrpka iznosila je 0,033 %. Prema dobivenim rezultatima analize može se zaključiti da je koncentracija dimetilsulfoksida u sredstvu za ekstrakciju imala uočljiv utjecaj na ekstrakciju.

5.1.22. Selenij (Se)

Ispitivanjem *selenija* ustanovljeno je da je njegov udjel niži od detekcijske granice u svim analiziranim uzorcima tala i to za obje korištene koncentracije DMSO. Detekcijska granica pri određivanju selenija uz 0,1 mol/L dimetilsulfoksida iznosila je 0,140 mg/kg dok je uz 1 mol/L DMSO–H_2O ona iznosila 0,102 mg/kg.

5.1.23. Stroncij (Sr)

Udio *stroncija* u analiziranim uzorcima je iznosio 0,439 mg/kg (pri 0,1 mol/L DMSO–H_2O) odnosno 0,352 mg/kg (pri 1 mol/L DMSO–H_2O). Računanje iscrpka nije bilo moguće jer nije bilo podataka za certificiranu vrijednost za navedeni element.

5.1.24. Talij (Tl)

Za *litij* je ustanovljeno da je njegov udjel ispod detekcijske granice za obje korištene koncentracije te ga zbog toga nije bilo moguće odrediti. Ona je iznosila 0,210 mg/kg (u slučaju 0,1 mol/L DMSO–H_2O) odnosno 0, 138 mg/kg (uz 1 mol/L ekstrakcijske otopine).

5.1.25. Titan (Ti)

Za određivanje *titana* dobivene vrijednosti iscrpka za sve ispitivane uzorke su vrlo niske. Kod njegova određivanja koristeći 0,1 mol/L ekstrakcijske otopine vrijednost iscrpka je iznosila 0,007 %, a pri određivanju sa većom koncentracijom dimetilsulfoksida ona je iznosila 0,004 %.

5.1.26. Vanadij (V)

Prema dobivenim rezultatima očigledno je da je pri određivanju *vanadija* uz koncetraciju od 0,1 mol/L dimetilsulfoksida njegova količina bila u udjelima nižim od detekcijske granice pri čemu je ona iznosila 0,022 mg/kg. Analizom vanadija s ekstrakcijskom smjesom povećane koncentracije (uz 1 mol/L DMSO–H_2O) vrijednost iscrpka je iznosio 0,072 %.

5.1.27. Željezo (Fe)

Za *željezo* je u ovom istraživanju pronađeno da je u frakciji tla ekstrahiranoj s otopinom DMSO−H_2O niže koncentracije (0,1 mol/L) dobiveno više, tj. da je vrijednost iscrpka iznosila 0,007 %, dok je pri upotebi ekstrakcijske otopine veće koncentracije dimetilsulfoksida (1 mol/L) dobiveno 0,005 %. Prema navedenim rezultatima moguće je zaključiti da koncentracija DMSO nije imala značajnog utjecaja na kvantifikaciju odabranog metala.

5.2. Kvantifikacija odabranih metala i metaloida u analiziranim uzorcima za biljni materijal

U sklopu ovog ispitivanja ekstrakcijske moći vodene otopine dimetilsulfoksida, a za ektrakciju metalâ i metaloidâ iz uzoraka iz okoliša, provedeno je i ispitivanje ekstrakcije tih analita iz uzoraka biljnog materijala, iako je bilo moguće očekivati da u tako blagim ekstrakcijskim uvjetima neće biti moguće u potpunosti izlučiti metale i metaloide iz biljnog uzorka. Konkretno, provedena je ekstrakcija vodenom otopinom dimetilsulfoksida koncentracije *c*(DMSO) = 1 mol/L iz uzoraka certificiranog referentnog materijala za biljni materijal NCS ZC73018 (GSB-11).

Uvidom u tablicu 4., može se uočiti da je određen broj analiziranih elemenata bio ekstrahiran u razmjerno visokim postocima. Najveći iscrpci pronađeni su za: K (66,02 %), Li (48,5 %), Na (50,3 %), P (51,8 %) i Se (83,3 %). Iscrpci za elemente koji su ponešto manji od navedenih elemenata, a koji su u rasponu 20-40 % jesu za As, B, Cu, Mg, Mn, Sr i Zn. Za većinu ostalih elemenata, za koje je bilo moguće izračunati, vrijednosti iscrpaka su bile ispod 10 %. Vrijednosti relativnih standardnih devijacija (RSD) su gotovo sve niže od 10 % što ukazuje na dobru podudarnost rezultata analiziranih replika (N = 5).

Nadalje, prema tablici 4. je moguće vidjeti da u uzorcima CRM-a za biljni materijal nije bilo moguće kvantificirati sljedeće elemente: antimon, berilij, talij i vanadij zato što su u ekstraktima bili prisutni u koncentracijama nižim od njihovih detekcijskih granica koje su ustanovljene za ovu metodu. Osim ova četiri navedena elementa, nije bilo moguće odrediti kalcij, zato što se u ekstraktima nalazio u koncentracijama koje su premašivale mjerno područje instrumenta za mjerenje te bi za kvantifikaciju samo tog elementa bilo potrebno provesti daljnje razrjeđivanje ekstrakta što bi izlazilo iz predviđenog okvira ovog istraživanja.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena su istraživanja metode multielementne analize uzoraka iz okoliša, pri čemu se po prvi puta kao ekstrakcijsko sredstvo koristi smjesa dimetilsulfoksida i vode, i to različitih koncentracija (c(DMSO) = 0,1 mol/L i c(DMSO) = 1 mol/L). Analiza je provedena na certificiranom referentnom materijalu za tlo Metranal-31 te certificiranom referentnom materijalu za biljke NCS ZC73018 (GSB-11). Kvantifikacija analitâ u priređenim ekstraktima obavljena je atomskim emisijskim spektrometrom uz induktivno spregnutu plazmu, ICP-AES.

Analizirano je 27 elemenata: Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn. Među njima, antimon, arsen, berilij, kadmij, litij, selenij i talij su elementi koje nije bilo moguće precizno kvantificirani u uzorcima za tlo, jer su bili prisutni u količinama koje su niže od detekcijskih granica. Također, ovim postupkom nije bilo moguće odrediti količinu antimona, berilija, talija i vanadija u biljnom materijalu uslijed njihovih niskih udjela koji su bili ispod detekcijske granice. Uz to ovim postupkom nije bilo moguće kvantificirati kalcij zbog njegovih previsokih koncentracija u već ranije spomenutim uzorcima.

Budući da do sada u literaturi još nije opisana ekstrakcija dimetilsulfoksidom odnosno vodenom otopinom toga spoja, vrijednosti masenih udjela analiziranih metala i metaloida u ovom istraživanju moći će poslužiti u eventualnim budućim upotrebama ispitivanih certificiranih referentnih materijala (Metranal-31 i NCS ZC73018) pri sličnim analitičkim postupcima.

7. LITERATURA

Duffus, J. H., 2002: "Heavy Metals" – A Meaningless Term? (IUPAC Technical Report), Vol. 74, No. 5, 793–807.

Fedotov P. S., W. Kördel, M. Miró, W. J. G. M. Peijnenburg, R. Wennrich, P. Huang, 2012: Extraction and Fractionation Methods for Exposure Assessment of Trace Metals, Metalloids, and Hazardous Organic Compounds in Terrestrial Environments, Critical Rev. Environ. Sci. Technol., 42(11):1117–1171.

Fiket, Ž., N. Mikac, G. Kniewald, 2017: Mass fractions of forty-six major and trace elements, including rare earth elements, in sediment and soil reference materials used in environmental studies, Geostand. Geoanal. Res., 41(1):123–135.

Filgueiras, A. V., I. Lavilla, C. Bendicho, 2002: Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples, J. Environ. Monit., 4(6):823–857

Frentiu, T., M. Ponta, E. Levei, E. Gheorghiu, I. Kasler, E. A. Cordos, 2008: Validation of the Tessier scheme for speciation of metals in soil using the Bland and Altman test, Chem. Pap., 62(1):114–122.

Kaim, W., Schwederski, B., 1994: Bioinorganic chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life (an Introduction and Guide), J. Wiley & Sons, Chichester, 330–350.

Makino, T., Y. Luo, L. Wu, Y. Sakurai, Y. Maejima, I. Akahane, T. Arao, 2010: Heavy Metal Pollution of Soil and Risk Alleviation Methods Based on Soil Chemistry, Pedologist, 53(3):38–49.

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

Rao, C. R. M., A. Sahuquillo i J. F. Lopez Sanchez, 2008: A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials, Water Air Soil Pollut., 189(1-4):291–333.

Rauret, G., 1998: Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, Talanta, 46(3):449–455.

Roje V., F. Galinec, 2019: Water as a mild extractant of metals and metalloids from the samples of the selected certified reference materials and subsequent multi-elemental quantification by ICP-AES, Environ Monit Assess, 191:534.

Roje, V., J. Dukić, P. Šutalo, 2019: The first example of multi-elemental analysis of water samples from urban monumental fountains – a case study from Zagreb (Croatia), Environ. Sci. Pollut. Res., 26(3):2635–2648.

Roje, V., D. Grba, 2020: Ekstrakcija metala i metaloida iz uzoraka tla razrijeđenim kiselinama, u: A. Jukić (ur.), 18. Ružičkini dani, Knjiga sažetaka, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera, str. 186–196, Osijek-Vukovar.

Sahuquillo, A., A. Rigol, G. Rauret, 2003: Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments, Trends Anal. Chem., 22(3):152–159.

Sivakumar, V., L. Ernyei i R. H. Obenauf, 2006: Guide for Determining ICP/ICP-MS Method Detection Limits and Instrument Performance, At. Spectrosc., p. 13.

Stanić, P. B., M. V. Rodić, T. V. Soldatović, A. B. Pavić, N. S. Radaković, B. M. Šmit, M. D. Živković, 2020: Reaction of a 3-aryilidene-2-thiohydantoin derivative with polymeric *trans*-$[CuCl2(DMSO)_2]_n$ complex: unexpected isomerization to dinuclear *cis*-$[\{CuCl(DMSO)_2\}(\mu\text{-}Cl)]_2$, J. Serb. Chem. Soc., 85(12) 1591–1603.