
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 26
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

EWELINA ŚLĘZAK*
JOANNA POLUSZYŃSKA**
PIOTR P. WIECZOREK***
IRENA SŁAWIŃSKA****

Mineralizacja mikrofalowa jako efektywna metoda roztwarzania stałych próbek środowiskowych

Słowa kluczowe: mineralizacja mikrofalowa, roztwarzanie, metale ciężkie, gleba, osad denny.

Mineralizacja mikrofalowa w układzie zamkniętym jest obecnie jedną z najefektywniejszych technik roztwarzania próbek środowiskowych w celu oznaczania zawartości jonów metali ciężkich. W pracy dokonano oceny metody mineralizacji mikrofalowej jako jednej z technik dekompozycji próbek stałych. Omówiono parametry charakteryzujące metodę, które decydują o jej przewadze nad innymi technikami roztwarzania (małe ilości niezbędnych odczynników, eliminacja zanieczyszczeń, niewielka naważka roztwarzanego materiału oraz krótki czas mineralizacji). Wykazano wpływ etapu roztwarzania na dalszy proces analityczny próbki. Stwierdzono, że parametry charakteryzujące mineralizację mikrofalową w układzie zamkniętym (precyzja, powtarzalność, dokładność) rokują, że metoda ta wkrótce zdominuje techniki roztwarzania próbek.

1. Wstęp

Każda metoda analityczna rozpoczyna się od ściśle sprecyzowanych i określonych etapów: pobierania próbki, mechanicznego i chemicznego przygotowania oraz analizy badanego materiału. Większość analiz instrumentalnych wymaga przeprowadzenia pierwiastków związanych z badaną matrycą do roztworu kwa-

* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.slezak@icimb.pl

** Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, j.poluszynska@icimb.pl

*** Prof. dr hab. inż., Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl

**** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, i.slawinska@icimb.pl

sów mineralnych, w związku z czym wymaga to optymalizacji sposobu mineralizacji. Przygotowanie próbki jest zadaniem bardzo złożonym i wymaga doświadczenia, ponieważ skutki mogą przyczyniać się zarówno do straty analitu, jak również mogą być źródłem zanieczyszczeń, co znacząco wpływa na wynik badania [1]. Próbka analityczna przede wszystkim powinna być reprezentatywna oraz dobrze zhomogenizowana. Chemiczne przygotowanie analizowanego materiału jest podstawowym etapem decydującym o jakości i skuteczności badań. Roztworzenie próbek powinno być: ilościowe, stosunkowo szybkie, w miarę proste i dostosowane do metody oznaczania poszczególnych pierwiastków, ograniczające do minimum możliwość straty oraz zanieczyszczenia badanej matrycy [2]. Wybór optymalnej metody i procedury przygotowania stałej próbki środowiskowej zależy od takich czynników, jak: rodzaj i stężenie analitu, jego charakter (jednorodność, rozpuszczalność, zdolność do tworzenia związków lotnych), metoda oznaczania (selektywność oraz czułość analizy instrumentalnej), a także ograniczenia związane z kosztami, czasem trwania analizy i jakością uzyskanych wyników [3]. Jedną z takich metod jest technika mineralizacji mikrofalowej w układzie zamkniętym, która w ostatnich latach znacząco przyciągnęła swoją uwagę, a jej główną zaletą jest zdolność bezpośredniego pochłaniania energii przez kwas i wodę, w związku z czym proces trawienia przebiega znacznie szybciej, można również uniknąć rozprzestrzeniania się szkodliwych gazów z zamkniętych naczyń i wyeliminować niekontrolowane straty związków lotnych [4].

Metoda mineralizacji mikrofalowej w układzie zamkniętym jest połączeniem trzech technik: mineralizacji z zastosowaniem kwasów 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 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, a wytworzone ciepło wzmacnia reakcje chemiczne prowadzące do rozkładu próbki. Mineralizacja ciśnieniowa wspomagana promieniowaniem mikrofalowym polega na reakcji składników próbki z kwasami mineralnymi w podwyższonej temperaturze w zamkniętym naczyniu z teflonu (tzw. bombie teflonowej). Powstające w wyniku wydzielania gazów ciśnienie umożliwia stosowanie wyższej temperatury niż temperatura wrzenia kwasów w układach otwartych, a zatem skraca czas reakcji [5–6]. Badania porównujące roztwarzanie w sposób tradycyjny oraz mikrofalowy potwierdzają w sposób jednoznaczny, że jest to technika wysoce skuteczna, dokładniejsza i powtarzalna, a także mniej czasochłonna niż konwencjonalne trawienie w systemie otwartym. Jej zaletą jest między innymi to, że można zredukować tzw. ślepą próbę oraz wzajemne zanieczyszczenie ze względu na mniejsze zużycie odczynników i ograniczony czas ekspozycji, w których warunki otoczenia mogą mieć wpływ na wyniki badanej próbki. Jedną z zalet jest również stosunkowo proste dostosowanie parametrów decydujących o mineralizacji (rodzaju i stężenia

nia kwasów, mocy generatora, ciśnienia, temperatury) do rodzaju analizowanych próbek zarówno tych organicznych, jak i nieorganicznych [4]. Celem pracy jest zaprezentowanie efektywności mineralizacji mikrofalowej w układzie zamkniętym jako jednej z nowocześniejszych technik roztwarzania próbek środowiskowych, by oznaczać zawartości wybranych metali ciężkich.

2. Istota optymalizacji metody mineralizacji mikrofalowej

Mineralizacja jest procesem całkowitego usunięcia z próbki składników organicznych w celu oznaczenia składników nieorganicznych. W wyniku tego działania węgiel substancji organicznej zostaje utleniony do ditlenku węgla, wodór do wody, a azot jest wolny. Mineralizacja powinna przebiegać ilościowo, tzn. część organiczna próbki w całości winna ulec utlenieniu, natomiast część nieorganiczna pozostać, aby następnie można ją było przeprowadzić do roztworu [1].

Metoda rozkładu z udziałem energii mikrofalowej w naczyniach zamkniętych jest uznawana za jedną z najlepszych technik do stosowania w „czystej” chemii. Wykorzystywane obecnie naczynia charakteryzują się wysokiej czystości materiałem PTFE lub PFA, natomiast zewnętrzna obudowa wykonana jest z materiału kompozytowego, przez który przenika promieniowanie mikrofalowe. Temperatura pracy wynosi 260°C, a graniczne ciśnienie to 60 bar. Tego rodzaju metoda rozkładu, ze względu na małe objętości naczyń, pozwala przygotować próbki o równie małej masie, dzięki czemu na tym etapie możemy już niwelować znaczne straty roztworzonego materiału, co w dużych naczyniach jest nieuniknione. W stosowanych naczyniach zamkniętych ciśnienie zależy nie tylko od temperatury w jakiej reakcja zachodzi, ale również od rodzaju oraz ilości próbki, a także od rodzaju i ilości odczynnika [7]. Do wyboru najskuteczniejszej procedury mineralizacji mikrofalowej w układzie zamkniętym należy podchodzić w sposób ostrożny i brać pod uwagę wiele aspektów, które mogą wpłynąć na nasze rezultaty badań. Uwzględniając efektywność procesu rozkładu, należy zwrócić uwagę, że roztwarzanie w naczyniach otwartych niesie ze sobą duże ryzyko strat oznaczanego składnika, natomiast wykorzystanie mineralizacji mikrofalowej znacznie zwiększa wydajność procesu.

Porównanie kilku technik roztwarzania, mieszanin reakcyjnych oraz optymalizacja parametrów urządzenia to jedyny sposób doboru najlepszej metody i uzyskania miarodajnych wyników badań zawartości metali ciężkich metodami instrumentalnymi.

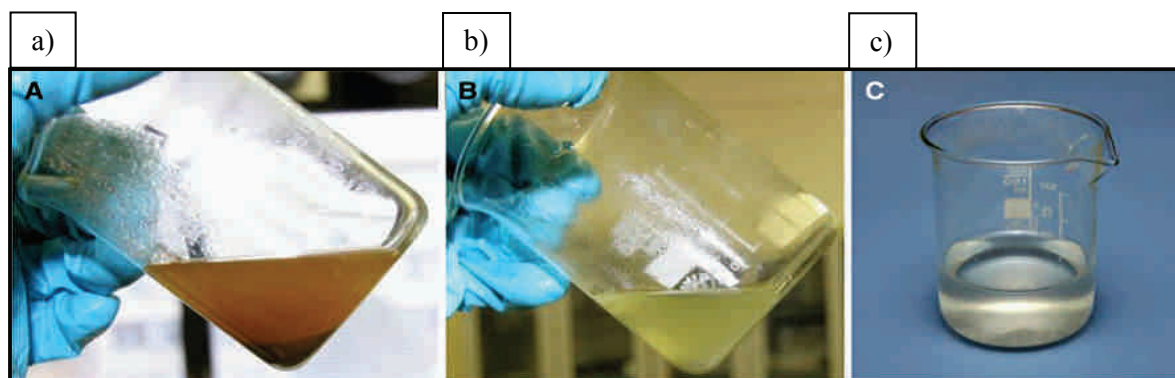
Dane zamieszczone w tabeli 1 przedstawiają zastosowane w badaniach mieszaniny kwasów mineralnych oraz czynników utleniających w celu określenia optymalnej mieszaniny reakcyjnej w przypadku roztwarzania próbki gleby. W badaniach wykorzystano mineralizator mikrofalowy oraz zastosowano najkorzystniejsze parametry mineralizacji próbki.

Tabela 1

Zastosowane mieszaniny reakcyjne mineralizacji mikrofalowej gleby [8]

Lp.	Mieszanina reakcyjna	Zależność	Uwagi
1	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	4:1	nierozpuszczone
2	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	4:1	nierozpuszczone
3	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$	4:2:1:1	prawie wszystko rozpuszczone
4	$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	3:1, 1:3	nierozpuszczone
5	$\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	3:1:1, 1:3:1	nierozpuszczone
6	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	4:1	nierozpuszczone
7	$\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$	4:1:1	nierozpuszczone
8	$\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$	4:2:1:1, 2:4:1:1	całkowite rozpuszczenie, roztwór klarowny

W badaniach tych okazało się, że najskuteczniejszą mieszaniną mineralizacyjną w przypadku badanej próbki gleby były roztwory o następujących objętościach: 20 cm³ kwasu solnego, 10 cm³ kwasu azotowego, 8 cm³ kwasu fluorowodorowego oraz 5 cm³ nadtlenu wodoru (zależność 4:2:1:1, 2:4:1:1). Wydajność reakcji wynosiła $60,5 \pm 12,6\%$. Rycina 1 jest wizualną prezentacją uzyskanych rezultatów roztwarzania badanej próbki gleby i również wskazuje, że pozostałe mieszaniny nie wykazywały tak dużego stopnia roztworzenia badanej próbki, jak reagenty: kwasu solnego, kwasu azotowego, kwasu fluorowodorowego oraz nadtlenu wodoru [8].



Ryc. 1. Produkty mineralizacji gleby: a) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, b) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$, c) $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ [8]

Do każdej procedury przygotowywania i roztwarzania badanego materiału należy podchodzić w sposób ostrożny [9]. W tabelach 2 oraz 3 zaprezentowano literaturowe wyniki odzysku badanych pierwiastków (miedzi, ołowiu i kadmu) w zależności od użytej mieszaniny reakcyjnej oraz czasu mineralizacji. W badaniach wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia (w ilości ok. 0,1 g), proces mineralizacji wykonano w urządzeniu mikrofalowym, a następnie analizowano pierwiastki (Cu, Pb, Cd) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (Atomic Absorption Spectroscopy – AAS).

Tabela 2

Stopień odzysku pierwiastka (Cu, Pb, Cd) w próbce CRM (osad denny) w zależności od reagenta mineralizacji [10]

Lp.	Mieszanina reakcyjna	Cu			Pb			Cd		
		wartość certyfikowana [mg/kg]	AAS [mg/kg]	odzysk [%]	wartość certyfikowana [mg/kg]	AAS [mg/kg]	odzysk [%]	wartość certyfikowana [mg/kg]	AAS [mg/kg]	odzysk [%]
1	„Woda królewska” (3:1)	70,5±1,5	57,3±4,2	81,3	80,2±2,3	54,9±4,2	68,4	1,60±0,10	0,63±0,05	39,2
2	„Woda królewska”/HF (4:1)		66,1±2,0	93,8		41,3±0,2	51,5		0,96±0,02	60,6
3	„Woda królewska”/HF/H ₂ O ₂ (4:1:1)		66,1±2,1	94,5		54,9±2,3	68,4		0,71±0,07	44,4
4	HNO ₃ /HF (3:1)		66,0±4,9	93,0		82,6±4,2	103		1,34±0,05	83,8
5	HNO ₃ /HF/HClO ₄ (2:1:1)		56,7±1,6	80,4		78,5±4,6	97,9		0,90±0,06	56,3
6	HNO ₃ /HF/H ₂ O ₂ (2:1:1)		71,0±4,4	101		79,2±2,7	98,7		1,48±0,06	92,5
7	HNO ₃ /HF/H ₂ O ₂ /H ₃ BO ₄ (2:1:1:1)		57,6±4,2	81,6		83,8±4,2	104,5		1,18±0,02	73,8

Tabela 3

Wyniki badań roztwarzania mikrofalowego osadu dennego w mieszaninie $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ w zależności od czasu całego procesu [10]

Pierwiastek	Wartość certyfikowana [mg/kg]	Czas roztwarzania [min]	Wyniki badań	
			zawartość [mg/kg]	odzysk [%]
Cu	70,5±1,5	5	56,7±3,2	80,5
		10	57,5±1,6	81,5
		30	70,95±4,4	100,5
Pb	80,2±2,3	5	54,7±4,3	68,2
		10	55,5±1,2	69,2
		30	79,2±2,7	98,7
Cd	1,60±0,1	5	1,17±0,02	73,1
		10	1,23±0,10	76,8
		30	1,48±0,06	92,5

Wyniki badań zaprezentowane w literaturze pokazują, że wydajność trawienia mikrofalowego w zależności od wykorzystanych reagentów jest różna i zoptymalizowanie metody mineralizacji osadu dennego w celu oznaczenia wszystkich trzech pierwiastków (miedzi, ołowiu, kadmu) nie jest łatwe. Autorzy publikacji wskazują, że najlepszą mieszaniną reagentów są: kwas azotowy, kwas fluorowodorowy oraz nadtlenek wodoru ($\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2 - 2:1:1$). Oprócz podkreślenia skuteczności reagentów stwierdzono, że czas mineralizacji również ma ogromny wpływ na wynik badania, a jego wydłużenie do 30 minut daje zadowalające efekty. Dzięki doborowi odpowiednich parametrów oraz reagentów roztwarzania osadu dennego otrzymano wynik odzysku badanych pierwiastków (Cu, Pb, Cd) na bardzo wysokim poziomie 92,4–100,6%, dlatego też stwierdzono, że wybrana metoda jest najlepsza i najskuteczniejsza.

Stosując mineralizację mikrofalową należy pamiętać, że zawartość oznaczanego pierwiastka nie jest zawartością całkowitą, a jedynie określone są jego rozpuszczalne formy w zastosowanej mieszaninie reakcyjnej. W tabeli 4 zaprezentowano literaturowe wyniki badań procentowego wytrawienia wybranych jonów metali ciężkich w materiałach referencyjnych: SChT-3 (gleba – czarnoziem), SDPS – 2 (gleba). Badane próbki o masie 0,5–2,0 g poddano różnym technikom roztwarzania, wykorzystując mieszaninę: 7,0 cm³ kwasu azotowego, 1,0 cm³ kwasu solnego i 10,0 cm³ wody dejonizowanej, analizę pierwiastkową wykonano metodą AAS [11].

Tabela 4

Stopień odzysku metali ciężkich uzyskanych podczas mineralizacji próbek materiałów referencyjnych SChT-3 oraz SDPS – 2 ($n = 10$) [11]

Metoda roztwarzania	SChT-3 (gleba – czarnoziem)				
	pierwiastek [%]				
	Ni	Mn	Pb	Cd	Co
Ekstrakcja kwasowa	69	88	87	60	66
Rozkład kwasowy w naczyniach otwartych	72	95	75	52	66
Rozkład w autoklawie	97	83	84	65	95
System mikrofalowy w układzie zamkniętym	96	99	94	77	100
Metoda roztwarzania	SDPS – 2 (gleba)				
	pierwiastek [%]				
	Ni	Mn	Pb	Cd	Co
Ekstrakcja kwasowa	87	39	85	71	84
Rozkład w autoklawie	87	62	73	78	83
System mikrofalowy w układzie zamkniętym	93	79	100	87	100

Zaprezentowane wyniki badań potwierdzają wysoką skuteczność mineralizacji mikrofalowej w układzie zamkniętym. Efektywność ekstrakcji mikrofalowej w odniesieniu do próbki SChT-3 jest najwyższa w przypadku oznaczania jonów kobaltu oraz manganu, natomiast porównując wyniki jonów niklu należy zwrócić uwagę, że wartości odzysku zbliżone są do rezultatów otrzymanych podczas mineralizacji w autoklawie. Jedynie w odniesieniu do jonów kadmu, pomimo rezultatów na poziomie 77%, jest to nadal satysfakcjonująca wartość w porównaniu z pozostałymi technikami roztwarzania. Przyglądając się wartościom odzysku dla próbki SDPS-2 można zauważyć, że w tym przypadku również uzyskano najwyższe poziomy odzysku w odniesieniu do roztwarzania systemem mineralizacji mikrofalowej, co świadczy o wysokiej skuteczności metody.

3. Podsumowanie

Kontrola jakości etapu przygotowania próbki do badań jest etapem niezbędnym w przypadku coraz to większych wymagań dotyczących odtwarzalności wyników z wykorzystaniem analiz instrumentalnych. Na podstawie zaprezentowanych w pracy danych literaturowych można stwierdzić, że wykorzystanie mineralizacji mikrofalowej w układzie zamkniętym jako metody roztwarzania próbek stałych w celu oznaczania zawartości jonów metali ciężkich jest metodą wysoce wydajną. Niemniej jednak, by opracować najskuteczniejsze procedury badanej próbki środowiskowej, należy brać pod uwagę wiele czynników wpływających

na nasze rezultaty. Ważny jest rodzaj badanego materiału, masa jaką chcemy wykorzystać podczas mineralizacji, odczynniki, które mają nas wspomóc w tym procesie oraz parametry samego mineralizatora, takie jak czas, temperatura oraz ciśnienie urządzenia. Technika mineralizacji mikrofalowej w układzie zamkniętym jest uważana za skuteczną metodę umożliwiającą rozszerzenie możliwości metod instrumentalnych, a tym samym przewiduje się, że wkrótce całkowicie zajmie miejsce tradycyjnego trawienia próbek środowiskowych i nie tylko*.

Literatura

- [1] B u r s k a - F l o r c z y k E., Przygotowanie próbek do analizy. Stapianie, mineralizacja, ekstrakcja, [www. http://mailgrupowy.pl/](http://mailgrupowy.pl/) (10.10.2016).
- [2] J a k i m o w i c z - H n a t y s z a k K., R u b e l S., *Wpływ przygotowania próbki na wyniki analityczne*, „Przegląd Geologiczny” 1998, t. 46, nr 9, cz. 2, s. 903–908.
- [3] K u b r a k o v a I.V., T o r o p c h e n o v a E.S., *Microwave sample preparation for geochemical and ecological studies*, „Journal of Analytical Chemistry” 2013, Vol. 68, No. 6, s. 467–476.
- [4] K i n g s t o n H.M., J a s s i e L.B., *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice*, „American Chemical Society” 1989, Vol. 61, No. 5, s. 330–330.
- [5] C h a t t o p a d h y a y P., F i s c h e r A., H e n o n D.N., H i l l 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, Vol. 144, No. 4, s. 277–283.
- [6] G a u d i n o S., G a l a s C., B e l l i M. 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, Vol. 12, No. 2, s. 84–93.
- [7] M a t u s i e w i c z H., *Techniki rozkładu próbek w wielopierwiastkowej nieorganicznej analizie śladowej*, [w:] *Analiza śladowa: zastosowania*, red. I. Baranowska, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2013.
- [8] J a n d a J., S l a d e k P., S a s D., *Microwave digestion of hardly dissoluble samples*, „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 2011, Vol. 290, No. 3, s. 637–642.
- [9] K u s s H.-M., *Aplication of microwave digestion technique for elemental analyses*, „Fresenius Journal of Analytical Chemistry” 1992, Vol. 343, No. 9, s. 788–793.
- [10] X i a n g h u a W., L i n g z e h e n g W., Y u n Z., *Optimized microwave preparation procedure for the element analysis of aquatic sediment*, „Fresenius Journal of Analytical Chemistry” 1997, Vol. 357, No. 8, s. 1111–1115.
- [11] S a f a r o v a V.I., S h a i d u l l i n a G.F., M i k h e e v a T.N., K u d a s h e v a F.K., N i z a m u t d i o n v a N.R., *Methods of sample preparation of soil, bottom sediments, and soil wastes for atomic absorption determination of heavy metals*, „Inorganic Materials” 2011, Vol. 47, No. 14, s. 1512–1517.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

*EWELINA ŚLĘZAK
JOANNA POLUSZYŃSKA
PIOTR P. WIECZOREK
IRENA SŁAWIŃSKA*

THE MICROWAVE MINERALIZATION AS EFFICIENT DIGESTION
METHOD FOR SOLID ENVIRONMENTAL MATRICES

Keywords: microwave mineralization, digestion, heavy metals, soil, bottom sediment.

Closed microwave digestion method is one of the most effective used as mineralization technique for environmental matrices to determine the heavy metals ions. The article describes the evaluation of microwave mineralization method as one of the decomposition techniques for solid samples. The characteristic parameters of the method, which determine its advantage over other digestion techniques (small amount of reagents, elimination of impurities, small sample weight and short time of mineralization) were discussed. The influence of the digestion on the analytical process was demonstrated. It was found that the characteristic parameters of the microwave mineralization in a closed system (precision, repeatability, accuracy) promise that this method will soon dominate the techniques of sample digestion.