

mgr Jarosław Ostrowski

Badanie nawozów mineralnych i podłoży ogrodniczych na zawartość wybranych pierwiastków z zastosowaniem techniki absorpcji i emisji atomowej

Streszczenie pracy doktorskiej napisanej w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej pod kierunkiem prof. dr. hab. Ryszarda Dobrowolskiego

Efektywna i wydajna produkcja roślinna wymaga intensywnego nawożenia. Różnorodność składu chemicznego oraz form nawozów mineralnych (nawozy stałe, płynne, zawiesinowe) związana jest z koniecznością stosowania odpowiednich technologii transportu nawozów, ich przechowywania i przygotowania do użycia. Oprócz „czystych” technologii syntezy nawozów azotowych, do produkcji nawozów wykorzystuje się również tanie surowce naturalne pozyskiwane masowo w formie kopalin. Mogą one stanowić źródło zanieczyszczenia nawozów pierwiastkami, które w zależności od stężenia wykazują działanie toksyczne i stanowią potencjalne zagrożenie dla zdrowia. Długofalowe stosowanie nawozów może prowadzić do bioakumulacji tych zanieczyszczeń w glebie i w tkankach roślinnych oraz włączenia tych pierwiastków do łańcucha pokarmowego. Konieczne jest zatem opracowanie procedur szybkiej oceny parametrów jakościowych nawozów. Oznaczenie pierwiastków występujących w nawozach mineralnych w ilościach śladowych (rzędu mg/kg) w obecności makroskładników wymaga stosowania sprawdzonych procedur analitycznych. Istniejące opracowania dotyczące oznaczania pierwiastków śladowych z użyciem technik ICP-OES i AAS w nawozach mineralnych nie uwzględniają występowania interferencji związanych ze znacznym zróżnicowaniem składu analizowanych materiałów. Brak jest także metodologii pozwalającej na efektywne przygotowanie próbek oraz metody szybkiej analizy przesiewowej do oznaczania w nawozach pierwiastków śladowych wykazujących działanie toksyczne.

W części literaturowej pracy przedstawiono charakterystykę nawozów mineralnych oraz mineralnych podłoży ogrodniczych stosowanych w rolnictwie, ze szczególnym uwzględnieniem ich preparatyki. Osobny rozdział poświęcono potencjalnym zanieczyszczeniom środowiska mającym swoje źródło w stosowaniu nawozów mineralnych oraz mineralnych podłoży ogrodniczych. Przedstawiono również obecny stan badań nad metodologią oznaczania pierwiastków śladowych w nawozach. Z uwagi na potencjalne zastosowanie bezpośredniej analizy nawozów mineralnych i podłoży ogrodniczych w kolejnym rozdziale opisano obecny stan badań dotyczący analizy próbek stałych i zawiesin z wykorzystaniem absorpcyjnej i emisyjnej spektrometrii atomowej. W szczególności

scharakteryzowano możliwości analityczne techniki dozowania zawiesiny oraz dozowania ciała stałego do atomizera elektrotermicznego spektrometru absorpcji atomowej. Zwrócono uwagę na odpowiedni dobór warunków temperaturowych, kalibrację oraz konieczność stosowania modyfikatorów matrycy i kuwety oraz interferencje mogące wystąpić w przypadku analizy zawiesin i sposoby ich eliminacji. Z uwagi na niewielkie masy próbek stałych poddawane bezpośredniej analizie, opisano wpływ heterogeniczności składu próbek i rozmiaru cząstek na jakość uzyskiwanych wyników. W kolejnym rozdziale scharakteryzowano technikę spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną ICP-OES pozwalającą na szybkie i równoczesne oznaczanie pierwiastków śladowych. Szczególną uwagę poświęcono charakterystyce i warunkom generowania plazmy argonowej za pomocą indukcyjnego sprzężenia w palniku kwarcowym, geometrii plazmy oraz możliwości jej zastosowania jako źródła wzbudzenia w analizie próbek w formie zawiesin.

W części doświadczalnej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących identyfikacji interferencji występujących w trakcie oznaczania *Cd*, *Pb*, *Cr*, *Ni* i *Co* w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych techniką ICP-OES. Stwierdzono, że silnymi interferentami są pierwiastki łatwo ulegające jonizacji np. *Mg*, *Ca*, *Na*, *K* zmieniające efektywność jonizacji oznaczanych pierwiastków oraz *Fe* będące źródłem interferencji spektralnych. W celu zmniejszenia wpływu interferencji na jakość uzyskiwanych wyników zaproponowano zastosowanie wewnętrznego wzorca odniesienia oraz buforu przesuującego równowagę jonizacji. Zastosowanie *Sc* jako wewnętrznego wzorca odniesienia oraz *CsCl* jako buforu jonizacyjnego zapewniło zadowalający odzysk dla *Ni*, *Cr* i *Pb*. Wybór wewnętrznych wzorców odniesienia $Sc_{255,353\text{ nm}}$ (*Pb*, *Cd*) + $Be_{313,107\text{ nm}}$ (*Ni*, *Cr*, *Co*) + buforu dejonizującego *Cs* pozwolił na uzyskanie satysfakcjonującego odzysku dla *Ni*, *Co*, *Cr* i *Pb*. Natomiast dla *Cd* niezbędna była dekonwolucja interferencji spektralnej związanej z *Fe*, w celu uzyskania odzysku zbliżonego do 100%. Sukcesem również zakończyły się próby eliminacji interferencji poprzez zastosowanie kalibracji metodą dodatku wzorca przy wykorzystaniu syntetycznie przygotowanych roztworów wzorcowych o składzie odwzorowującym matrycę badanych próbek. Na podstawie tych badań opracowano procedury analityczne oznaczania śladowych zawartości *Cd*, *Pb*, *Cr*, *Ni* i *Co* w nawozach mineralnych oraz mineralnych podłożach ogrodniczych z zastosowaniem techniki ICP-OES w próbkach po ich rozтворzeniu w wodzie królewskiej o odwróconych proporcjach. W dalszej części pracy opisano walidację zaproponowanych procedur analitycznych oznaczania *Co*, *Ni*, *Cr*, *Cd* i *Pb* techniką ICP-OES w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych z użyciem wewnętrznego wzorca odniesienia i z wykorzystaniem interpolacyjnej kalibracji

wielopunktowej na podstawie krzywej wzorcowej. Precyzja wyników dla nawozów mineralnych nie przekraczała w żadnym przypadku 8%. Z kolei niepewności rozszerzone ($k=2$) zawierały się w przedziale $14,0\pm 25,3\%$, a oszacowane LOQ odpowiadały granicom oznaczalności wymaganym w unormowaniach. Spójność pomiarową i dokładność proponowanej procedury analitycznej potwierdzono wynikami uzyskanymi w badaniach międzylaboratoryjnych. W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości analizy nawozów mineralnych i podłoży ogrodniczych z zastosowaniem bezpośredniego wprowadzania zawiesiny do plazmy argonowej ICP. W tym celu określono wpływ stopnia rozdrobnienia badanych materiałów na efektywność ich transportu do źródła plazmowego. Sprawdzone także wpływ stopnia ekstrakcji analitów na ich odzysk w pomiarach techniką ICP-OES. Wykazano, że dla większości rozdrabnianych materiałów rozkład rozmiarów drobin ma charakter polidispersyjny, a wydajność ekstrakcji zależy od stężenia stosowanego HNO_3 . Aby zapobiec aglomeracji drobin ciała stałego w sporządzonej zawieszynie, zaproponowano zastosowanie 0,5% HNO_3 + 0,002% Triton[®]X-100 jako medium ciekłego. Dodatkowo wskazano na konieczność użycia energii ultradźwięków w celu zapewnienia długotrwałej stabilności zawiesiny. Na podstawie powyższych badań technikę dozowania zawiesiny do plazmy zastosowano do oznaczenia *Co*, *Ni*, *Cr*, *Cd* i *Pb* w nawozie zawiesinowym o rozmiarze cząstek stałych nie przekraczającym 10 μm , uzyskując satysfakcjonujące wartości odzysku. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że podawanie zawiesiny do spektrometru ICP-OES z powodzeniem może być wykorzystywane do przesiewowej analizy nawozów i podłoży ogrodniczych. Podkreślono zaletę tej techniki, którą jest brak konieczności czasochłonnej i kosztownej mineralizacji próbek. Ze względu na niską zawartość *Cd*, *Pb* i *Co* w badanych materiałach w dalszej kolejności opracowano metodykę oznaczania tych pierwiastków w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych techniką GFAAS z wprowadzaniem zawiesiny badanych próbek do kuwety grafitowej. Aby zapobiec niekorzystnym efektom związanym z oddziaływaniem matrycy na powierzchnię grafitowego atomizera elektrotermicznego, zaproponowano zastosowanie mieszanego modyfikatora *Ir/Nb*. Następnie opracowano optymalne programy temperaturowe stosowane do oznaczania *Cd*, *Pb* i *Co* w badanych fosforytach i podłożach ogrodniczych techniką dozowania zawiesiny do atomizera elektrotermicznego spektrometru AAS. Określono także wpływ stopnia ekstrakcji analitu do fazy ciekłej zawiesiny na precyzję uzyskanych wyników. Przeprowadzone badania wstępne posłużyły do opracowania metodologii oznaczania *Cd*, *Pb* i *Co* w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych techniką GFAAS z wprowadzaniem zawiesiny do kuwety grafitowej. Poprawność

zaproprowanej techniki została sprawdzona poprzez badanie odzysku dla próbek wzbogaconych (fortyfikowanych badanymi pierwiastkami).

Stosując opracowane procedury analityczne oznaczono *Ni*, *Cr*, *Cd* i *Pb* w rzeczywistych nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych. Stwierdzono, że ich zawartość w badanych materiałach nierzadko odpowiada maksymalnym dopuszczalnym zawartościom, określonym w odpowiednich rozporządzeniach UE. Fakt ten wskazuje na potrzebę prowadzenia kontroli jakości nawozów i podłoży ogrodniczych wprowadzanych na rynek pod kątem zawartości pierwiastków potencjalnie zagrażających zdrowiu.