**ΟΞΙΝΗ ΧΩΝΕΥΣΗ ΙΛΥΩΝ, ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑΤΩΝ**

**1. Σκοπός και εφαρμογή**

Χρησιμοποιείται η μέθοδος 3050Β της ΕΡΑ (ΕΡΑ, 1996) για την όξινη χώνευση δειγμάτων ιλύων, εδαφών και ιζημάτων, ώστε να προετοιμασθούν για δύο διαφορετικές μεθόδους αναλύσεως: (1) Ανάλυση με Ατομική Απορρόφηση Φλόγας (ΑΑΦ) ή Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry – ICP-AES). (2) Ανάλυση με Ατομική Απορρόφηση Φούρνου Γραφίτη ή Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Οι δύο μέθοδοι αναλύσεως διαφέρουν, αλλά η παρούσα άσκηση επικεντρώνεται στην ΑΑΦ, με την οποίαν δύνανται αποδεδειγμένα να προσδιορισθούν τα εξής στοιχεία: Αργίλιο, αντιμόνιο, βάριο, βηρύλλιο, κάδμιο, ασβέστιο, χρώμιο, κοβάλτιο, χαλκός, σίδηρος, μόλυβδος, βανάδιο, μαγνήσιο, μαγγάνιο, μολυβδαίνιο, νικέλιο, κάλιο, άργυρος, νάτριο, θάλλιο, ψευδάργυρος. Η μέθοδος δύναται να εφαρμοσθεί και για άλλου είδους δείγματα (π.χ., στερεά απόβλητα) και επί πλέον στοιχεία από τα αναφερόμενα ανωτέρω, αλλά πρέπει να προηγηθούν οι κατάλληλες δοκιμές.

Η μέθοδος 3050Β **δεν** αποτελεί μέθοδο ολικής χώνευσης για τα περισσότερα στοιχεία, αλλά διαλύει σχεδόν όλα τα στοιχεία που θα μπορούσαν να γίνουν διαθέσιμα, άρα να δημιουργήσουν εν δυνάμει πρόβλημα στο περιβάλλον. Τα στοιχεία που δεσμεύονται σε πυριτικές ομάδες δεν διαλύονται με την μέθοδο αυτή.

**2. Περίληψη της μεθόδου**

Για την όξινη χώνευση, ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα 1-2g επί υγρού βάρους ή 1g επί ξηρού βάρους υποβάλλεται σε όξινη χώνευση με επανειλημμένη προσθήκη νιτρικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Κατόπιν, στο αρχικό διάλυμα χώνευσης προστίθεται υδροχλωρικό οξύ και το δείγμα θερμαίνεται. Προαιρετικά, για να αυξηθεί η διαλυτότητα κάποιων μετάλλων, το διάλυμα διηθείται και το διηθητικό χαρτί με τα στερεά υπολείμματα ξεπλένονται πρώτα με θερμό υδροχλωρικό οξύ και κατόπιν με θερμό υπερκαθαρό νερό. Το διηθητικό χαρτί με το καθαρό υπόλειμμα επιστρέφονται στην φιάλη χώνευσης και θερμαίνονται με υδροχλωρικό οξύ, χρησιμοποιώντας κάθετο ψυκτήρα και το υγρό χώνευσης επαναδιηθείται. Το διήθημα αραιώνεται σε ογκομετρική φιάλη μέχρι τελικού όγκου 100 mL. Ένα δεύτερο δείγμα ξηραίνεται για τον προσδιορισμό της υγρασίας.

**3. Συσκευές και υλικά**

* Φιάλες χώνευσης 250 mL
* Συσκευή σύλληψης ατμών (π.χ., ύαλος ωρολογίου, κάθετος ψυκτήρας)
* Κλίβανος ξήρανσης
* Θερμόμετρο, που μπορεί να μετρά θερμοκρασία μέχρι 125 οC
* Διηθητικό χαρτί –Whatman 41 ή ισοδύναμο
* Φυγόκεντρος
* Αναλυτικός ζυγός, ακριβείας 0,01g
* Ρυθμιζόμενη πηγή θέρμανσης, ικανή να διατηρεί θερμοκρασία 90-95 οC
* Χωνιά
* Ογκομετρικός κύλινδρος
* Ογκομετρικές φιάλες των 100 mL

**4. Αντιδραστήρια**

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι reagent grade. Σε πειράματα ελέγχου (method blank tests), οι συγκεντρώσεις των προσμίξεων των αντιδραστηρίων πρέπει να είναι μικρότερες των MDL – ορίων ανίχνευσης της μεθόδου.

* Υπερκαθαρό νερό
* Πυκνό νιτρικό οξύ
* Πυκνό υδροχλωρικό οξύ
* Υπεροξείδιο του υδρογόνου 30%

**5. Διαδικασία**

Αναμιγνύουμε το δείγμα και το κοσκινίζουμε από κόσκινο ανοίγματος βροχίδος 2 mm (US sieve #10). Για κάθε όξινη χώνευση, ζυγίζουμε 1-2g δείγματος επί υγράς βάσεως ή 1g επί ξηράς βάσεως στο πλησιέστερο 0,01g και το μεταφέρουμε σε φιάλη χώνευσης. Όλες οι ενέργειες που απαιτούν την χρήση οξέων πρέπει να υλοποιούνται σε απαγωγό.

Προσθέτουμε 10 mL 1:1 νιτρικού οξέος, αναμιγνύουμε το αιώρημα και καλύπτουμε την φιάλη με ύαλο ωρολογίου. Θερμαίνουμε το δείγμα σε 95±5οC για 10-15 min χωρίς βρασμό. Αφήνουμε το δείγμα να κρυώσει, προσθέτουμε 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος, επανατοποθετούμε την ύαλο ωρολογίου και θερμαίνουμε για 30 min. Εάν παράγονται καφέ ατμοί, που είναι ενδεικτικοί της οξειδώσεως του δείγματος από το νιτρικό οξύ, επαναλαμβάνουμε το ίδιο βήμα (προσθήκη 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος) ξανά και ξανά, μέχρι που να μην παράγονται πλέον καφέ ατμοί. Αυτό σηματοδοτεί την πλήρη αντίδραση του δείγματος με το νιτρικό οξύ. Συνεχίζοντας την κάλυψη της φιάλης με την ύαλο του ωρολογίου, θερμαίνουμε στους 95±5οC χωρίς βρασμό και εξατμίζουμε το διάλυμα μέχρι τελικού όγκου 5 mL.

Μετά την ψύξη του δείγματος, προσθέτουμε 2 mL υπερκαθαρού ύδατος και 3 mL υπεροξειδίου του υδρογόνου 30%. Καλύπτουμε την φιάλη με την ύαλο του ωρολογίου και θερμαίνουμε για να ξεκινήσει η αντίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Φροντίζουμε να μην υπάρχουν απώλειες λόγω έντονου βρασμού. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι να σταματήσει ο βρασμός του δείγματος και ψύχουμε την φιάλη.

Συνεχίζουμε την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% σε δόσεις του 1 mL και θερμαίνουμε, μέχρι να ελαχιστοποιηθεί ο έντονος βρασμός ή η γενική εικόνα του δείγματος δεν αλλάζει. Όμως, η συνολική προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% δεν πρέπει να υπερβεί τα 10 mL.

Καλύπτουμε την φιάλη με ύαλο ωρολογίου και συνεχίζουμε την θέρμανση του διαλύματος μέχρι να ελαττωθεί ο όγκος του σε 5 mL ή θερμαίνουμε στους 95±5οC χωρίς βρασμό για 2 ώρες.

Προσθέτουμε 10 mL πυκνό υδροχλωρικό οξύ, καλύπτουμε με ύαλο ωρολογίου και θερμαίνουμε στους 95±5οC χωρίς βρασμό για 15 min.

Μετά την ψύξη, διηθούμε το αιώρημα χρησιμοποιώντας διηθητικό χαρτί Whatman No. 41 ή ισοδύναμο και αραιώνουμε με υπερκαθαρό νερό, χρησιμοποιώντας ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Αυτό αποτελεί το τελικό διάλυμα για ανάλυση με ΑΑΦ.

**6. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων**

Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων γίνεται με την μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης. Ακολουθούνται τα εξής βήματα:

1. Κατασκευή προτύπων καμπυλών αναφοράς, χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων (standards).
2. Μέτρηση της απορρόφησης των διηθημένων και οξινισμένων εκπλυμάτων και υπολογισμός των συγκεντρώσεων σε mg/L, χρησιμοποιώντας τις πρότυπες καμπύλες αναφοράς.

**7. Επεξεργασία δεδομένων**

1. Για κάθε μέταλλο που θα προσδιορισθεί με την ατομική απορρόφηση, θα χρησιμοποιηθεί ο κατωτέρω πίνακας για την συλλογή δεδομένων.

|  |  |
| --- | --- |
| **Συγκέντρωση προτύπου διαλύματος, mg/L** | **Απορρόφηση** |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

1. Με βάση τα δεδομένα του πίνακα, να κατασκευασθεί το διάγραμμα της συγκέντρωσης ως συνάρτηση της απορρόφησης (καμπύλη αναφοράς).
2. Να υπολογισθεί με χρήση του excel η εξίσωση της συναρτήσεως 2ου βαθμού ελαχίστων τετραγώνων, η οποία περιγράφει τα δεδομένα, καθώς και οι στατιστικές παράμετροι της παλινδρόμησης (π.χ., R2, κλίση, τεταγμένη επί την αρχήν με τα αντίστοιχα σφάλματα των παραμέτρων).
3. Με βάση την καμπύλη αναφοράς 2ου βαθμού ελαχίστων τετραγώνων και την απορρόφηση του αγνώστου δείγματος, να υπολογισθεί ο μέσος όρος της συγκέντρωσης σε mg/L κάθε μετάλλου του αγνώστου δείγματος στο υγρό χώνευσης και η αντίστοιχη τυπική απόκλιση και το τυπικό σφάλμα. Θα σας δοθούν 3 απορροφήσεις για να υπολογίσετε τον μέσο όρο των συγκεντρώσεων του αγνώστου δείγματος και την αντίστοιχη τυπική απόκλιση και τυπικό σφάλμα.
4. Να εκφρασθεί η συγκέντρωση αυτή σε mg/kg δείγματος και η αντίστοιχη τυπική απόκλιση και το τυπικό σφάλμα, χρησιμοποιώντας την μάζα του αρχικού δείγματος που υπεβλήθη σε όξινη χώνευση.

**Προσοχή: Κάθε ομάδα θα ασχοληθεί μόνον με ένα μέταλλο!**

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

USEPA – Environmental Protection Agency (1996). Acid digestion of sediments, sludges and soils, Method 3050B.