

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Ana-Marija Dizdar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, listopad 2012.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Zavod za analitičku kemiju

Ana-Marija Dizdar

**MIKROVALNA I ULTRAZVUČNA DIGESTIJA PEPELA
KRUTIH GORIVA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Danijela Ašperger, docent

Članovi povjerenstva:

dr. sc. Danijela Ašperger, doc.

dr. sc. Sandra Babić, izv. prof.

dr. sc. Lidija Furač, predavač

Zagreb, listopad 2012.

Hvala!

Mojoj mentorici, i predivnoj osobi, prof. dr. sc. Danijeli Asperger na neizmjernom strpljenju, prenesenom znanju, potpori i svakodnevnom savjetima kroz ovaj rad, ali i cijelo moje školovanje, te poticajima da idem dalje. Veliko hvala na prihvaćenom mentorstvu i prilici što sam imala priliku biti mali dio velike priče. Hvala od srca!

*Prof. dr. sc. Lidiji Čurković i ing. Ani Bezmalinović na savjetima, pomoći, druženju i toplom prihvaćanju u svoj mali tim.
Posebno hvala dr. sc. Mariji Trkmić na nesebičnoj pomoći i spremnosti da odgovori na sva moja pitanja.*

Tehničarkama Slavici Kos i Tanji Svančić na pomoći u laboratoriju bez kojih bi ekperimentalni dio bilo puno teže napraviti.

Erroju Šerceru na svoj ogromnoj potpori i prijateljstvu i Ninoslavu Mandiću za sve provedene sate na telefonu. Doc. dr. sc. Šimi Ukiću na godinama prijateljstva, pomoći i zagrijavanju za znanstveni rad.

Mojoj Šanji i Šari, dijele nas tako velike udaljenosti, a mi smo si sve bliže. Hvala Šanjili i Tulpanko što ste dio mog djetinjastog svijeta.

Štipeanu i Bartolu na svim nasmijavanjima, svim onim neočekivanim savjetima i što su toliko blesavi da sam im se morala smijati i najtežim trenucima.

Željku na svim onim divnim trenucima i ohrabrivanjima kroz sve ove godine.

Mojoj obitelji što su oko mene hodali kao po jagama zadnjih mjesec dana! Svim prijateljima, starim i novim domaćim i internacionalnim, na upotpunjavanju mog života.

Mami na svim obrisanim suzama dok ništa nije išlo kako treba i kad je sve išlo i bolje nego treba. Hvala tati na svemu što radi za mene i braću.

Svima onima koji su na bilo koji način pridonijeli izradi ovog rada!

Ana.

-Mojim roditeljima, ovo je vaše, ja sam odradila lakši dio posla-

SAŽETAK

MIKROVALNA I ULTRAZVUČNA DIGESTIJA PEPELA KRUTIH GORIVA

Primijenjene su različite vrste digestija lebdećeg pepela nakon sagorijevanja krutih goriva iz HEP-a, mikrovalnih i ultrazvučnih digestija, u kojima su varirani volumeni otapala, vrijeme digestije, temperatura, snaga mikrovalne peći i ultrazvučne kupelji te jednostupanjska i dvostupanjska metoda da bi se postigla učinkovita i brza digestija uzoraka lebdećeg pepela i standarda pepela. Najbolja metoda je određena usporedbom iskorištenja metoda digestija pomoću podataka dobivenih atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS), kojom su mjerene koncentracije Mg, Mn, Na, Ca, Fe, Al i Si. Dobivena iskorištenja metoda su procijenjena koristeći certificirane referentne materijale pepela iz ugljena različitih sadržaja oksida; GSJ (*Geochemical Reference Sample*) JR-3 i JSy-1.

Ispitivanja su pokazala da je dvostupanjska ultrazvučna digestija sa zlatotopkom i HF-om najpogodnija za razaranje matice lebdećeg pepela i prevođenje navedenih metala u otopinu. Radni uvjeti te metode su; 1. stupanj: 2 mL HNO₃, 6 mL HCl, 3 mL HF, 0,3 g uzorka pepela, smjesa je ostavljena preko noći (80 °C, 30 minuta, 1200 W), 2. stupanj: se 10 mL H₃BO₃ (1200 W, 80 °C, 25 minuta). Najbolje uvjete mikrovalne digestije dala je dvostupanjska mikrovalna metoda s fluorovodičnom kiselinom; 1. stupanj: 0,2 g uzorka pepela, 1,5 mL HNO₃, 1,5 mL H₂O₂ i 1 mL HF (600 W, 800 psi, 210 °C, 30 minuta), 2. stupanj: 10 mL H₃BO₃ (600 W, 800 psi, 170 °C, 25 minuta).

Ključne riječi: *lebdeći pepeo, mikrovalna digestija, ultrazvučna digestija, atomska apsorpcijska spektrometrija*

ABSTRACT

MICROWAVE AND ULTRASOUND DIGESTION OF SOLID FUEL ASH

Fly ash is a product of combusting solid fuels sampled in HEP. A different digestion techniques of fly ash were tested; microwave and ultrasound digestion, with variation of solvent volume, digestion time, temperature, power of microwave ovens and ultrasound bath, and one- and two-step digestion methods, in order to achieve effective and rapid digestion of fly ash samples and standards. The study was carried out by analyzing solutions gained by digestion. Determinations were performed by atomic absorption spectrometry (AAS) and trace metals (Mg, Mn, Na, Ca, Fe, Al and Si) were measured. The best method was determined by comparing the efficiency of different digestion methods. The efficiency of all digestion methods were evaluated using certified reference materials from coal ash with various content of oxides; GSJ JR-3 (Geochemical Reference Sample) and GSJ JSy-1.

The research has shown that the two-step ultrasound digestion with *aqua regia* and HF gives best results for the destruction of the matrix of fly ash and gives solution of before mentioned metals. Operating conditions of the method are; 1. step: 2 mL HNO₃, 6 mL HCl, 3 mL HF, 0.3 g ash sample, the mixture was left overnight (80 °C, 30 min, 1200 W), 2 step: 10 mL H₃BO₃ (1200 W, 80 °C, 25 minutes). The best conditions of microwave digestion were in a two-step microwave method with hydrofluoric acid; 1. step: 0.2 g of ash sample, 1.5 mL HNO₃, 1.5 mL of H₂O₂ and 1 mL HF (600 W, 800 psi, 210 °C, 30 minutes), 2. step: 10 mL H₃BO₃ (600 W, 800 psi, 170 °C, 25 minutes).

Keywords: *fly ash, microwave digestion, ultrasound digestion, atomic absorption spectrometry*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. UGLJEN	2
2.2. LEBDEĆI PEPEO	3
2.2.1. <i>Kemijski sastav i klasifikacija lebdećeg pepela</i>	5
2.2.2. <i>Odlaganje lebdećeg pepela</i>	7
2.2.3. <i>Recikliranje lebdećeg pepela</i>	8
2.2.4. <i>Metode uklanjanja teških metala iz lebdećeg pepela</i>	9
2.3. ANALITIČKE METODE ODREĐIVANJA PEPELA ILI UGLJENA	10
2.3.1. <i>Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)</i>	11
2.3.1.1. Osnove instrumentacije za AAS	12
2.3.1.2. Primjena AAS-a	13
2.4. DIGESTIJA ILI RAŠČINJAVANJE	15
2.4.1. <i>Suha digestija</i>	19
2.4.2. <i>Mokra digestija</i>	19
2.4.2.1. Mokra digestija pomoću toplinske energije	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. MATERIJALI	26
3.1.1. <i>Otopine</i>	26
3.1.2. <i>Pranje posuđa</i>	27
3.1.3. <i>Uzorci</i>	27
3.2. INSTRUMENTI I UREĐAJI	28
3.3. METODA RADA	30
3.3.1. ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA	31
3.3.2. <i>MIKROVALNA DIGESTIJA- DVOSTUPANJSKA I JEDNOSTUPANJSKA</i>	32
3.3.3. <i>MIKROVALNA TEHNIKA S POVIŠENOM TEMPERATUROM</i>	34
3.3.4. <i>DVOSTUPANJSKA MIKROVALNA DIGESTIJA S HF-om (mala količina reagensa)</i>	34
3.3.5. <i>DVOSTUPANJSKA ULTRAZVUČNA DIGESTIJA</i>	35
3.3.6. <i>JEDNOSTUPANJSKA ULTRAZVUČNA DIGESTIJA</i>	36
3.3.7. <i>DVOSTUPANJSKA ULTRAZVUČNA DIGESTIJA s HF-om</i>	36
3.3.8. <i>DVOSTUPANJSKA ULTRAZVUČNA DIGESTIJA sa zlatotopkom i HF-om</i>	37

4. REZULTATI I RASPRAVA	39
4.1. RAZVOJ I ODREĐIVANJE OPTIMALNOG PROGRAMA MIKROVALNE I ULTRAZVUČNE DIGESTIJE	39
4.1.1. Razvoj programa mikrovalne digestije	39
4.1.2. Razvoj programa ultrazvučne digestije	41
4.2. ANALIZA STANDARADA i REALNIH UZORAKA	41
5. ZAKLJUČAK	47
6. LITERATURA	48
7. DODATAK	55
7.1. POPIS SLIKA	55
7.2. POPIS TABLICA	56
7.3. ŽIVOTOPIS	60

1. UVOD

S povećanjem populacije i razvitkom društva javljaju se sve veće potrebe za razvitkom raznih industrija i unapređenjem postojećih. Zbog ograničenog kapaciteta okoliša, koji je izvor resursa ali ujedno i odlagalište otpada, treba se primjenjivati održivi razvoj u svim sferama svakodnevnog i industrijskog života.

Spaljivanjem ugljena nastaju različiti produkti koji mogu imati negativan učinak na okoliš i zdravlje. U najvećem postotku nastaje lebdeći pepeo, koji je i predmet interesa ovog rada, odnosno određivanje elementa u tragovima prisutnih u tom pepelu. Poznavanje što točnijih sastojaka pepela omogućuje njegovu širu primjenu u konkretne svrhe i time se smanjuje njegov utjecaj na okoliš.

Svrha ovog diplomskog rada bila je pronalazak što efikasnije metode digestije lebdećeg pepela da bi se naknadnim istraživanjima pronašle razne primjene tog pepela (razvijanje postojećih i/ili pronalazak novih tehnologija) koje doprinose zaštiti okoliša.

2. OPĆI DIO

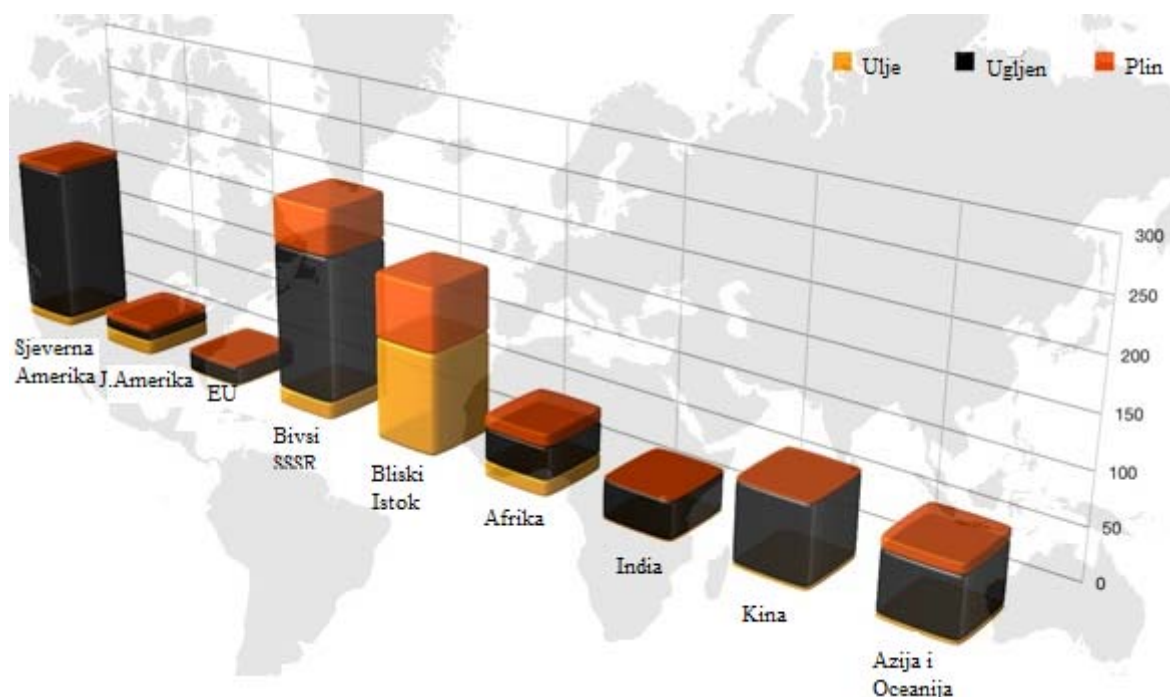
2.1. UGLJEN

Ugljen je najrašireniji energent među fosilnim gorivima (slika 1) te se kao takav najčešće koristi kao kruto gorivo u proizvodnji električne energije i/ili topline. Manje količine koriste se u industrijske svrhe (rafinacija metala). Ima kompleksnu heterogenu strukturu sačinjenu od makromolekularnih i mikromolekularnih faza, s trodimenzionalnom rešetkom. Znači, sastoji se, prvenstveno od ugljika uz promjenjive količine drugih elemenata, uglavnom vodika, sumpora, kisika i dušika te anorganskih sastojaka, koji su u obliku minerala ili su vezani na organske spojeve [1]. Poznavanje tih anorganskih sastojaka je od ključne važnosti kod iskorištavanja ugljena jer upravo oni izazivaju razne probleme, korozije, onečišćenja i taloženja na stjenkama ložišta i na kraju doprinose onečišćenju samog okoliša. Produkti izgaranja ugljena su lebdeći pepeo, šljaka, kruti ostatak i produkti odsumporavanja dimnih plinova. Važno je napomenuti da se anorganski sastojci koncentriraju u tim produktima izgaranja [27]. Sastav ugljena u masenim udjelima:

- $>10^{-3}$ % glavnih elemenata (C, H, O, N, S);
- 10^{-8} - 10^{-9} % sporednih elemenata (Ca, Mg, K, Fe, Na, Si, Al, Mn, Ti) i halogenih elemenata (Cl, F, Br i I);
- $< 10^{-6}$ % elemenata u tragovima.

U kojoj fazi ugljena i u kojem postotku će biti rasprostranjeni sporedni elementi i elementi u tragovima ovisi o uvjetima nastajanja ugljena.

Svjetska potrošnja ugljena 2010. godine iznosila je oko 7,25 milijarde tona, a očekuje se povećanje od 20 %, na 9,05 milijarde tona 2030. godine [2]. Vodeći svjetski proizvođači ugljena su Kina, SAD i Indija.



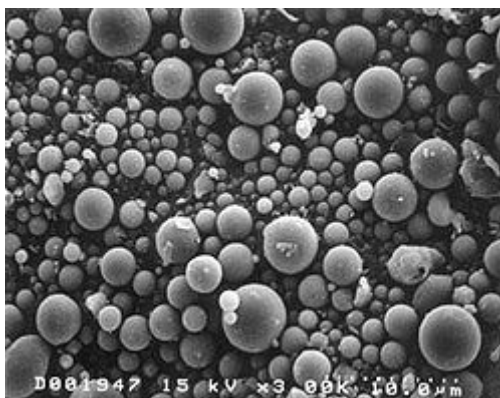
Slika 1. Svjetske zalihe fosilnih goriva [3]

Premda je jeftina i lako dostupna sirovina, korištenje ugljena kao goriva u termoelektranama je ograničeno njegovim nepovoljnim utjecajem na okoliš. Taj problem uključuje razmatranje pitanja kao što su korištenje zemljišta, gospodarenje otpadom te onečišćenje vode i zraka uzrokovano preradom i korištenjem ugljena i njegovih proizvoda. Osim atmosferskog onečišćenja koje je 1999. godine iznosilo 8,666 milijuna tona CO₂ godišnje [4] izgaranje ugljena proizvodi i stotine milijuna tona krutog otpada godišnje, uključujući lebdeći pepeo, šljaku i dimne plinove desulfuriziranog mulja, koji sadrže živu, uran, torij, arsen i druge teške metale. Za ovaj rad najbitniji i najzanimljiviji za proučavanje bio je lebdeći pepeo.

2.2. LEBDEĆI PEPEO

Kao što je već navedeno lebdeći pepeo je jedan od produkata sagorijevanja ugljena te čini najveći dio krutih produkata, čak 80 %. Njega čine sitne čestice nastale izgaranjem ugljena (slika 2). Ovisno o vrsti ugljena lebdeći pepeo sadrži u manjim ili većim količinama otrovne elemente poput arsena, berilija, bora, kadmija, kroma, kobalta, olova, mangana, žive,

molibdena, selena, stroncija, talijsa, vanadijsa, dioksina i policikličkih aromatskih ugljikovodika [6].



Slika 2. Fotomikrografija napravljena elektronskom mikroskopu (SEM): čestice lebdećeg pepela uvećane 2000 puta [5]

U prošlosti, lebdeći pepeo se uglavnom ispuštao u atmosferu, ali kontrola onečišćenja u posljednjih nekoliko desetljeća zahtijeva uklanjanje čestica prije samog ispuštanja. U SAD-u, pepeo je općenito pohranjen u samim termoelektranama ili smješten na odlagališta., a oko 43 % pepela se reciklira, uglavnom kao dopuna Portland cementu u proizvodnji betona [7], zbog čega postoje bojazni za zdravlje.

Jedan od temeljnih razloga za opadanje interesa uporabe ugljena u termoelektranama je njegov štetan utjecaj na okoliš koji se javlja zbog emisije štetnih sastojaka putem dimnih plinova, ispuštanja istih putem otpadnih voda te stvaranje krutog i tekućeg otpada. Upravljanje otpadom osnova je održavanja ekološke ravnoteže. Kako lebdeći pepeo u svojoj strukturi sadrži teške metale smatra se za velikim onečišćivačem okoliša. U prirodi, teški metali su otrovni i gotovo ih je nemoguće razgraditi. Metali poput Pb, Cr, Cu, Zn, Hg i Cd imaju toksične učinke na ljudsko zdravlje, stoga otpad koji ih sadrži ne može biti odbačen ili pohranjen blizu vodenih tokova ili podzemnih voda. Da bi se to spriječilo i da bi se očuvao okoliš treba poznavati onečišćivača i do najsitnijih detalja.

2.2.1. Kemijski sastav i klasifikacija lebdećeg pepela

Čestice lebdećeg pepela stvrdnjavaju se dok su suspendirane u ispušnim plinovima, te se prikupljaju elektrostatskim taloženjem ili filter vrećicama. Budući da brzo očvrstnu, čestice pepela su uglavnom sferičnog oblika i njihova veličina varira od 0,5 μm do 300 μm . Glavna posljedica brzog hlađenja je da će samo nekoliko minerala imati vremena iskristalizirati i da će uglavnom ostati amorfni oblici. Ipak, neke vatrostatne faze u prahu ugljena neće se rastopiti (u cijelosti) i ostat će kristalne. Posljedica toga je heterogeni sastav pepela, a SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i povremeno CaO su glavne kemijske komponente prisutne u njemu.

Mineralogija lebdećeg pepela je vrlo raznolika. Glavne faze su staklena faza u kombinaciji s kvarcom, mulitom, oksidom hematita željeza i magnetita. Ostale faze najčešće su kristobalit, anhidrit bez vapna, kalcit, silvit, halit, portlandit, rutil i anatas [8].

Tablica 1. Kemijski sastav čestica pepela nastalih izgaranjem tri vrste ugljena [8]

Komponenta	Crni ugljen	Polucrni ugljen	Lignit
SiO_2 (%)	20 - 60	40 - 60	15 - 45
Al_2O_3 (%)	5 - 35	20 - 30	20 - 25
Fe_2O_3 (%)	10 - 40	4 - 10	4 - 15
CaO (%)	1 - 12	5 - 30	15 - 40
LOI* (%)	0 - 15	0 - 3	0 - 5

*LOI (eng. *Loss on ignition*) ili gubitak žarenjem je test koji se koristi u anorganskoj analitičkoj kemiji u analizi minerala. Princip rada je da se uzorak materijala žari na određenoj temperaturi pri čemu je omogućen izlazak hlapivih tvari sve do postizanja stalne mase. Proces se odvija na zraku ili nekoj drugoj reaktivnoj ili inertnoj atmosferi. Test je ponovljiv, a kod ispitivanja lebdećeg pepela utvrđuje od kojih onečišćenja neizgorenog goriva se sastoji.

Koncentracije elemenata u tragovima iz tablice 1 variraju ovisno o vrsti ugljena koji izgara. Primjerice, u slučaju bitumenskog ugljena, s iznimkom bora, koncentracije elemenata u tragovima su općenito slične koncentracijama mikroelemenata u neonečišćenim tlima [9].

Uz teške metale, lebdeći pepeo sadrži kristalni silicij i vapno koji također predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje. Izloženost lebdećem pepelu te njegov kontakt s kožom, udisanje ili konzumiranje vode s česticama dovodi do zdravstvenih problema. Fine čestice kristala silicija lebdećeg pepela povezane su sa plućnim oboljenjima, tzv. silikoza [10]. Druga komponenta lebdećeg pepela koja također predstavlja zdravstvenu opasnost je vapno (CaO). Ono kemijski reagira s vodom i tvori kalcijev hidroksid Ca(OH)_2 , koji lebdećem pepelu povisuje vrijednost pH između 10 i 12, a dovoljno visoka koncentracija vapna u lebdećem pepelu također oštećuje pluća.

Iako je Agencija za zaštitu okoliša (EPA) 2000. godine objavila da se pepeo ugljena ne tretira kao opasni otpad [11], društvene i ekološke organizacije diljem svijeta su dokumentirale brojne slučajeve oštećenja i onečišćenja okoliša.

Prema standardu ASTM C618 postoje dvije kategorije lebdećeg pepela, kategorija F i kategorija C lebdećeg pepela. Glavna razlika između tih kategorija je količina kalcija, silicij, glinice i sadržaja željeza u pepelu. Kemijska svojstva pepela uglavnom su pod utjecajem kemijskog sadržaja izgorjelog ugljena (antracit, bitumenski ugljen i lignit) [12]. Zbog određenih odstupanja ne spadaju baš svi lebdeći pepeli u ove dvije kategorije, no kada je riječ o primjeni lebdećeg pepela u konkretne svrhe pepele se obrađuje kako bi imali tražena svojstva. Specifičnosti kategorija pepela su:

- Kategorija F lebdećeg pepela

Spaljivanje težeg, starijeg antracita i ugljena bitumena obično proizvodi lebdeći pepeo kategorije F, koji nema cementnu vrijednost i sadrži manje od 20 % vapna (CaO), i sadrži staklasti silicij i aluminij. Sva ova svojstva zahtijevaju dodatak za cementiranje, primjerice Portland cement, živo ili gašeno vapno da bi se mogli proizvesti cementni spojevi. Alternativno dodatkom kemijskog aktivatora može se formirati geopolimer.

- Kategorija C lebdećeg pepela

Ova kategorija lebdećeg pepela dobiva se sagorijevanjem mlađeg lignita ili bitumena, te ima cementna svojstva, što znači da će u prisutnosti s vodom pepeo očvrnuti kroz neko vrijeme pa nije potrebno dodavati aktivator da bi se to postiglo. Lebdeći pepeo C kategorije sadrži više od 20 % CaO, te je i sam sadržaj alkalijskih elemenata i sulfata povećan.

Proizvodnja lebdećeg pepela bilo koje kategorije je količinski jako velika, te uzimajući u obzir samo tu činjenicu, čak i bez obraćanja pažnje na podatak da takav otpad često sadrži opasne elemente, mora se propisno odlagati ili u boljoj mogućnosti, on se reciklira.

2.2.2. Odlaganje lebdećeg pepela

Tijekom godina, emisija lebdećeg pepela u atmosferu je zakonski ograničena na manje od 1 % od ukupno proizvedene količine pepela. Mjesta na kojima se pepeo odlaže na hrpu moraju biti mokra kako bi odbjela prašina bila svedena na minimum. Takva odlagališta su prilično velika i stabilna, no imaju svoje nedostatke poput pucanja nasipa i izlivanja pepela u okoliš. Diljem svijeta, više od 65 % lebdećeg pepela proizvedenog iz ugljena u elektranama odlaže se na odlagalištima otpada i deponijima pepela. Zbog toga je recikliranje pepela postalo sve bitnije pitanje u posljednjih nekoliko godina zbog povećanja troškova odlagališta i trenutnog interesa u održivom razvoju. Od 2005. godine, američke elektrane na ugljen proizvele su 71,1 milijuna tona pepela, od kojih je 29,1 milijuna tona ponovno korišteno u različite svrhe. Kada bi se primjerice preostali pepeo reciklirao, smanjila bi se površina odlagališnog prostora za oko 33,9 milijuna m³ [13].

2.2.3. *Recikliranje lebdećeg pepela*

Načini korištenja lebdećeg pepela uključuju (približno u cilju smanjenja važnosti):

- Proizvodnju betona, kao zamjena materijala za Portland cement i pijesak;
- Nasipe i druge strukturne popune (obično za izgradnju cesta);
- Talog i tekuće ispune u proizvodnji;
- Stabilizaciju otpada i skrućivanje;
- Cement u proizvodnji šljake - (kao zamjena materijala za gline);
- Iskorištavanje i poboljšavanje rudnika;
- Stabilizaciju mekih tla;
- Izgradnja baza za ceste;
- Kao agregat zamjenskog materijala (na pr. za proizvodnju opeke);
- Mineralna punila u asfaltu;
- Poljoprivreda koristi: dopunu i stabilizaciju tla, gnojivo, stočne hranilice;
- Primjena na rijekama za topljenje leda;
- Primjena na cestama i parkiralištima za kontrolu leda.

Ostala primjena uključuje: kozmetiku, paste za zube, podne i stropne pločice, kugle za kuglanje, plutajuće naprave, posuđe, alate, okvire za slike, auto tijela i brodske trupove, geopolimere, crjepove, krovnište, kamine, rasvjetu, PVC cijevi, atletske staze, zvučne barijere na autocestama, morske stupove, vrata, prozorske okvire, skele, tuš kabine, garažna vrata, park klupe, metalne odljevke i punila u drvu i plastičnim proizvodima [13].

Da bi se znalo gdje, kada i u kojoj mjeri upotrijebiti lebdeći pepeo mora se raspolagati znanjima o kojoj vrsti pepela se radi, koji će se upotrijebiti za određenu namjenu. Isto tako ponekad je potrebno ukloniti neke sastojke pepela da bi se mogao namijeniti za neku određenu svrhu.

2.2.4. Metode uklanjanja teških metala iz lebdećeg pepela

Od dva produkta izgaranja ugljena, šljaka, koja sadrži keramiku, staklo, željezo, aluminij, čađu i brojne druge sastojke, obično zadovoljava kriterije toksičnih karakteristika postupaka izluživanja, tzv. TCLP test, (eng. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), čime se obično klasificira kao neopasan otpad. Naprotiv, lebdeći pepeo sadrži teške metale, ne prolazi TCLP test te se klasificira kao opasni otpad. Prema zakonu i raznim regulativama, lebdeći pepeo se ne može miješati sa šljakom i prije odlaganja mora biti tretiran. Konvencionalni tretmani lebdećeg pepela uključuju skrućivanje, stabilizaciju i termičku obradu. Osim toga, razvijaju se neke nove metode poput korištenja sintetičkih zeolita i tretmana fluidizirane elektrolize. U daljnjem tekstu ukratko su opisani konvencionalni tretmani lebdećeg pepela [14].

- **Tretman skrućivanja:** Opasni otpad se miješa s cementom ili nekim drugim materijalom koji ima ulogu ukrućivanja, odnosno zgušnjavanja otpada. Uloga takvih materijala je da sprječavaju ispiranje opasnih tvari iz samog otpada. Najčešće korišteni materijal je upravo cement. Cementom je lako manipulirati, ali njegov nedostatak je nemogućnost reciklaže.
- **Tretman stabilizacije:** Opasnom otpadu dodaje se stabilizator koji ga čini stabilnim i neotrovnim materijalom. Konvencionalni stabilizatori su epoksidi, urea formaldehidi, poliuretani, poliesteri, asfalt i drugi kemijski spojevi.
- **Tretman inkapsulacije:** Opasni otpad se u odgovarajućim slučajevima izolira na način da se uvije u kapsulu. Budući da je cijena ovakvog tretmana visoka, on se obično koristi kod izolacije nuklearnog otpada.
- **Termička obrada:** Anorganski opasni otpad se zagrijava na temperaturu iznad 1200 °C. Na taj način nastaje materijal sličan keramici ili staklu. Troškovi termičke obrade spalionice pepela visoki su u usporedbi s troškovima drugih tretmana.

Ostale metode koje se koriste za uklanjanje teških metala iz lebdećeg pepela su slijedeće: ispiranje, ultrazvučna ekstrakcija, elektrokinetički tretmani, ekstrakcija pomoću kiselina (solna, dušična, sumporna i limunska kiselina), ekstrakcija pomoću drugih kemikalija (EDTA, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i dr.), centrifugalna razdvajanja i mikrovalno potpomognuta ekstrakcija. Svaka od

tih metoda koristi se za uklanjanje samo određenih metala, budući da nijedna ne može ukloniti sve metale prema TCLP kriterijima.

2.3. ANALITIČKE METODE ODREĐIVANJA PEPELA ILI UGLJENA

Za kemijsku karakterizaciju pepela koriste se razne multielementne metode. Svaka od tih metoda mora biti ekonomična i vremenski prihvatljiva, a odnos ekonomičnosti i brzine izvedbe varira od metode do metode, zato se uvijek odabire ona koja je najprihvatljivija za specifične uvjete. Najčešće primjenjivanje metode za analizu pepela su pomnije opisane u nastavku teksta:

- NAA (eng. *Neutron Activation Analysis*) ili analiza aktivizacijom neutrona je metoda karakterizacije pepela za direktno određivanje više glavnih i sporednih elemenata i elemenata u tragovima [15]. Temelji se na aktivaciji neutrona pa se uzorak bombardira neutronima uzrokujući da elementi formiraju radioaktivne izotope. Radioaktivne emisije i raspadi za svaki element su dobro poznate te se pomoću spektra emisija radioaktivnog uzorka utvrđuju koncentracije pojedinog elementa. Prednost ove metode je što ne uništava uzorak, a nedostatak je nužnost posebno opremljenog nuklearnog reaktora i samim time njena cijena je veća. [16]
- ICP (eng. *Inductively Coupled Plasma*) – induktivno spregnuta plazma je metoda analize gdje se pri visokim temperaturama plazme, usporedivim s temperaturama na površini Sunca (6000 - 10000 K) uzbudi izvor plazme električnim strujama proizvedenim elektromagnetskom indukcijom te rezultira ICP pražnjenjem relativno velike gustoće elektrona, reda 10^{15} cm^{-3} . Induktivna plazma proizvodi pobuđene atome i ione koji emitiraju elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje su karakteristične za svaki element. Ova metoda ima široku primjenu i nekoliko izvedbi [17], [18]:
 - ICP-AES (eng. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) – induktivno spregnuta atomska emisijska spektroskopija spominje se i kao induktivno spregnuta optička emisijska spektrometrija, ICP-OES (eng. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) je analitička

metoda određivanja elemenata u tragovima u pepelu, vinu, hrani, motornom ulju [19], koja princip funkcioniranja temelji na kombinaciji dvije tehnike, ICP-a i AES-a.

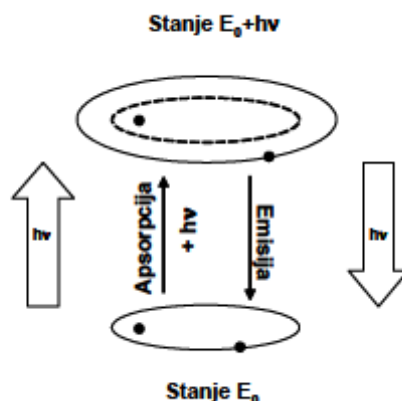
- ICP-MS (eng. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) – induktivno spregnuta masena spektrometrija koju karakterizira mogućnost multielementnog određivanja u iznimno niskim koncentracijama i do 1 ppt. Spektrometar masa odvaja i kvantificira prisutne ione. Metoda je brza i precizna, ali vrlo osjetljiva na tragove nečistoća iz stakla i reagensa, također prisutnost nekih iona može ometati otkrivanje drugih iona.
- XRF (eng. *X-ray Fluorescence*) - rendgenska fluorescencija je metoda analize više elemenata u krutim uzorcima, gdje se uzorak materijala izlaže kratko-valnim *X*- ili *gama*- zrakama nakon čega i sam postaje energetski pobuđen i emitira zračenje energije specifične za prisutne atome. To se očituje u fluorescenciji uzorka [20].

Metoda analize koja je korištena u ovom radu za određivanje sastava pepela je atomska apsorpcijska spektrometrija i kao takva je pomnije opisana.

2.3.1. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)

Atomske spektroskopije služe u analizi metala i metaloida. Temelje se na tri procesa: atomskoj apsorpciji, atomskoj emisiji i atomskoj fluorescenciji. Temelj atomske apsorpcijske spektrometrije je pobuda elektrona u vanjskoj ljusci metalnog atoma tj. prijelaz slobodnog atoma u više energetsko stanje, na pr. apsorpcijom toplinske energije ili energije zračenja. Energetske razlike ovih prijelaza su određene atomskom strukturom elementa budući da je energija emitiranog ili apsorbiranog fotona karakteristična za element. Ako se atomska para koja sadrži slobodne atome nekog elementa u osnovnom stanju (nepobuđeni, neionizirani atomi) pobudi izvorom svjetla koje zrači frekvencije karakteristične za element prisutan u pari onda će ti slobodni neutralni atomi apsorbirati rezonantnu frekvenciju tj. upravo onu koju bi emitirali kada bi bili pobuđeni na emisiju. Apsorpcijom energije atomi se dovode u pobuđeno stanje te se vraćaju u osnovno stanje ponovnom emisijom kod iste frekvencije (slika 3). Kako svaka vrsta atoma može postojati samo u stanjima definirane energije atomi mogu apsorbirati

fotone definirane energije odnosno ν i λ . To znači da apsorbirani mogu biti samo fotoni onih valnih duljina koje odgovaraju linijama atomskog-apsorpcijskog-spektra elementa [22].



Slika 3. Prijelazi između dva energetska stanja [21]

U plamenoj AAS plamen je apsorbirajući medij, jer sadrži neutralne atome u osnovnom energetska stanju. Fluktuacije plamena dovode do vrlo malih varijacija u dužini optičkog puta. Ako nema efekata raspršenja svjetla te ako zraka početnog intenziteta (I_0) prolazi kroz optički put određene dužine izlazna zraka će imati intenzitet (I).

Osjetljivost se kod AAS najčešće izražava kao nagib kalibracijskog pravca, što označava brzinu promjene analitičkog signala s promjenom koncentracije analita. Analitički postupak je osjetljiv onda kada male promjene u koncentraciji analita rezultiraju velikim promjenama mjerenog analitičkog signala, na pr., postotne apsorpcije ili transmicije, ili apsorbancije. Kod AAS-a osjetljivost se često izražava kao ona koncentracija ili masa analita koja uzrokuje 1 % apsorpcije odnosno apsorbanciju od 0,0044 (karakteristična koncentracija, masa) [22].

2.3.1.1. Osnove instrumentacije za AAS

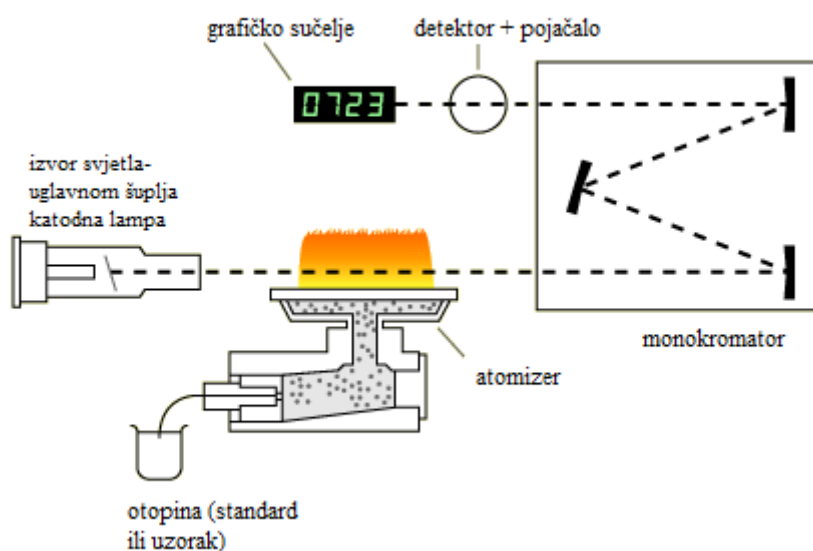
Instrumentacijski sustav za AAS građen je iz:

- emisijskog sustava koji emitira spektar karakterističan za element koji se određuje (žarulja sa šupljom katodom ili bezelektrodna žarulja uz izbijanje) ali može biti i izvor kontinuiranog spektra;

- atomizatora tj. sustava koji stvara atomsku paru (plamen u koji se aspirira aerosol uzorka, ili elektrotoplinski atomizator, ili sustav nastajanja lako isparljivih hidrida ili hladnih para, na pr., Hg);
- sustav spektralne selekcije (filtri, monokromatori: optičke mrežice i prizme);
- fotodetekcijski i mjerni sustav (detektor, fotomultiplikator i dr.).

Kao što je prikazano na slici 4, princip je taj da svjetlo iz lampe prolazi kroz plamen u koji se usisava otopina uzorka te atomi analiziranog elementa apsorbiraju dio energije svjetla. Rezonantna linija se izdvaja pomoću filtera ili monokromatora te registrira fotodetekcijskim sustavom. Spektrofotometar može biti izgrađen od dvije ili jedne zrake: ovdje je svjetlo koje izlazi iz lampe isprekidano dok plamen zrači konstantno. Isprekidano svjetlo na izlazu iz detektora daje izmjeničnu struju pa se tako anulira svjetlo plamena.

Atomizatori služe da prevedu uzorak u atomsku paru plamenom, električnom strujom ili laserom. Idealni atomizator u potpunosti pretvara uzorak u atomsku paru. Efikasnost stvaranja atomske pare određuje osjetljivost analize.



Slika 4. Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrometra [23]

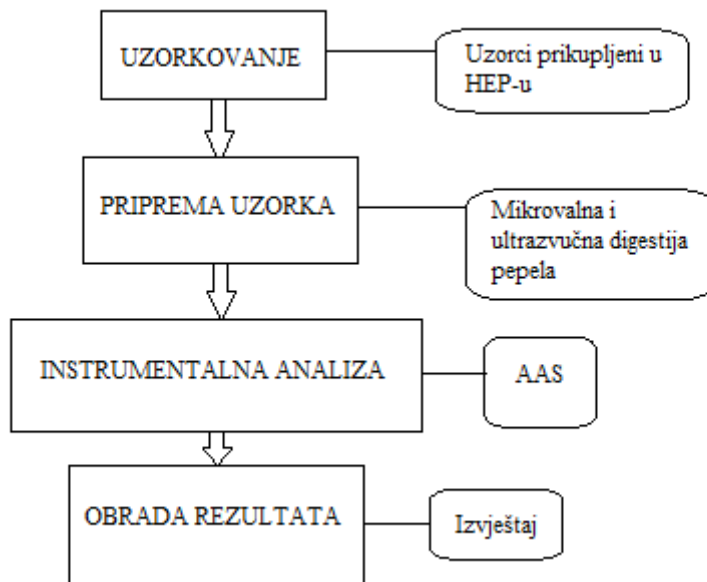
2.3.1.2. Primjena AAS-a

AAS se koristi za analize niza metalnih iona u najrazličitijim uzorcima i u različitim područjima, kao u polju javnog zdravstva i ekologije (na pr. analize voda, čestica u zraku), u medicini, kliničkoj kemiji i farmaciji (analize lijekova, krvi, seruma i plazme, urina, tkiva), u

industriji hrane i poljoprivredi (analize hrane, aditiva hrani, životinjskih i biljnih tkiva, tla, gnojiva), u petrokemijskoj industriji (analize benzina, mazivih ulja), metalnoj industriji i metalurgiji (analize željeza, čelika, ruda, raznih legura), u analizi kozmetičkih proizvoda, stakla, vlakana i cemenata.

AAS se često primjenjuje za određivanje tragova metala u biološkim uzorcima. Granica detekcije/određivanja obično je u biološkom uzorku viša od one u čistim otopinama. Priprema uzoraka podrazumijeva razrjeđivanje, puferiranjem, ekstrakciju, suho ili mokro spaljivanje, dodavanje kelatirajućih ili otpuštajućih agenasa. U krvi i njezinim derivatima, urinu i tkivima AAS-om određuju se, na pr. Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V, Zn, a u cerebrospinalnom likvoru Zn i Cu. Kod određivanja Pb, Cu, Hg, Mg, Ca i Mn u krvi, urinu i tkivima treba ukloniti organsku tvar ili primijeniti ekstrakcijski postupak [24].

Određivanje uzoraka lebdećeg pepela ugljena zahtjeva analizu pri visokim temperaturama i na taj način se u pepelu mogu odrediti Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P, K, Si, Na i Ti [25]. Da bi se uzorci pepela mogli analizirati ovom metodom treba pripremiti uzorke, a digestija je čest način pripreme uzoraka pepela. Na slici 5 prikazani su koraci ispitivanja pepela.



Slika 5. Shematski prikaz analitičkog procesa

2.4. DIGESTIJA ILI RAŠČINJAVANJE

Da bi se pepeo analizirao atomskom spektrometrijom trebalo je sve analite iz uzoraka prevesti iz čvrste faze u otopinu jer se svi spektrometri temelje na analizi otopina. Zato se koristi raščinjavanje (u daljnjem tekstu digestija). Analiza elemenata većine matrica zahtjeva djelomičnu ili potpunu digestiju uzorka kako bi se analiti oslobodili i bili topljivi i da matice ne bi smetale pri analizi. Kod analize pepela ugljena javlja se problem zbog njihovog varirajućeg i heterogenog sastava pa se raščinjavanje mora pospješiti uvođenjem noviteta u postojeće metode. Isto tako kod analize pepela česta je analiza elemenata u tragovima, a očekivane vrijednosti koncentracija elemenata su veličine $\mu\text{g/g}$ što povećava vjerojatnost pogreške metode i potrebu za pronalaženjem što prihvatljivije tehnike.

Digestija je proces taljenja uzorka pomiješanog s nekim sredstvom za taljenje (taljivom), tom prilikom na visokoj temperaturi kemijski reagiraju spojevi, odnosno ioni, u uzorku i taljivu, stvarajući nove spojeve, koji su topljivi u vodi ili u kiselinama [21]. Sredstva za digestiju mogu biti bazna ili kiselinska. Od baznih najčešće su to Na_2CO_3 i $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$, a od kiselinskih KHSO_4 . Kako bi priprema uzorka bila što bolja, potrebno je dodati dovoljnu količinu reagensa i dovesti dovoljno energije kako bi veze u kristalnim rešetkama popucale. U tu svrhu, koriste se dvije osnovne metode: mokra i suha digestija [26].

Dosta je istraživanja napravljeno od 1999. do 2010. godine kod analize pepela ugljena i raznih drugih organskih i anorganskih uzoraka, a pregled takvih digestija dan je u tablici 2.

Tablica 2. Pregledni radovi digestija raznih uzoraka i metode njihove analize

Uzorak	Analit	Digestija	Analitička metoda*	Godina	Referenca
ugljen	Ba, Cr, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Sr, Zn, Al, Ca, Fe, Mg, P, S, Ti	mikrovalovi 12 uzoraka u seriji uzorak otopljen u 4:1=HCl (5 M): HF (40 %)	ICP-AES	1999	[27]
lebdeći pepeo, stijene, kanalizacijs ki mulj	Sb, Cs, Cr, Co, Fe, U, Zn	mikrovalovi u 5 stupnjeva 1. stupanj: 4 mL zlatotopka 2 min, 550 W 2. stupanj: 1,5 mL HF 4 min, 440 W 3. stupanj: 3 mL H ₂ O ₂ (33 % (v/v) 4 min, 330 W 4. stupanj: 2 min, 550 W 5. stupanj: 4 mL H ₃ BO ₃ , 10 min u vodenoj kupelji	ICP-MS NAA	2001	[28]
mulj, tlo, sediment	Mn, Ni, Zn, Pb, Cr, Cd, Cu, V, Mg, Ca, Fe, Al	mikrovalna 4 kombinacije kiselina: 1. 3 mL HNO ₃ (65 %) + 2 mL HF (40 %) 2. 3 mL HNO ₃ (65 %) + 2 mL HF (40 %) + 1 mL HCl (30 %) 3. 10 mL HNO ₃ (65 %) 4. 6 mL HNO ₃ (65 %)	ICP-AES	2002	[29]
ugljen	Al, Ca, Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn,	mikrovalna digestija; HNO ₃ +H ₂ O ₂ , 5:3 mL ili HNO ₃ +H ₂ O ₂ +HF, 5:2:1 mL jednostupanjska: 35 min, 250-600 W, 110 °C dvostupanjska: 1. korak: 38 min, 0-500 W, 110 °C 2. korak: 35 min, 250-600 W, 130 °C	ICP-AES	2004	[30]

Tablica 2. Pregledni radovi digestija raznih uzoraka i metode njihove analize (Nastavak I)

Uzorak	Analit	Digestija	Analitička metoda*	Godina	Referenca
ugljen	Li, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Pb	<p>mikrovalna: 5 mL HNO₃, 1 mL H₂O₂, 60 min, 200 °C</p> <p>mikrovalna: 5 mL HNO₃, 1 mL H₂O₂, 0,1 mL HF, 245 °C, 60 min</p>	ICP-OES ICP-MS	2004	[31]
ugljen	Li, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Hg, Pb	<p>mikrovalna: 3 mL HNO₃, 200-250 °C, 7 MPa, 60 min</p>	ICP-OES ICP-MS FI-ICP-MS	2005	[32]
ugljen, lebdeći pepeo ugljena	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn	<p>mikrovalna: 1. stupanj: 5 mL HNO₃ + 3 mL H₂O₂ 2. stupanj: 2 mL HNO₃ + 1 mL H₂O₂</p> <p>mikrovalna: 1. stupanj: 5 mL HNO₃ + 2 mL H₂O₂ + 1 mL HF 2. stupanj: 2 mL HNO₃ + 1 mL H₂O₂</p>	ICP-AES GFAAS HGAAS	2006	[33]
lebdeći pepeo	<p>Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, S, Si, Ti</p> <p>As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, V, Zn</p>	<p>digestija otvorenog sustava (eng. <i>open system</i> digestion): 4 mL HF+8 mL HNO₃+3 mL HClO₄</p> <p>mikrovalna: 2 mL HF+8 mL HNO₃, 250-650 W, 21 min</p> <p>mikrovalna: 3 mL HF + 8 mL zlatotopka, 250-650 W, 21 min</p>	EDAX ICP OES NAA	2007	[34]

Tablica 2. Pregledni radovi digestija raznih uzoraka i metode njihove analize (Nastavak II)

Uzorak	Analit	Digestija	Analitička metoda*	Godina	Referenca
lebdeći pepeo ugljena	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Ti, V, ZN	mikrovalovi sobna temp. digestija u 3 koraka; 15 mL otopine HNO ₃ :HCl:HF=1:3:1	ICP OES/ICP-MS ICP-QMS SRM NIST 2711	2007	[35]
lebdeći pepeo ugljena	As, Ba, Co, Cu, Pb, Ni, Sr, V, Zn	a) mikrovalovi pri 180±1 °C, do 8 bara b) ultrazvukom otopina 10 mL zlatotopka + 0,5 mL HF 650 W, 35 kHz, 18 min	ICP-OES SRM 1633b	2007	[36]
vuna	Co, Ni, Zn, Cu, Mn, Cd, Pb Cr, Fe, Na, K, Ca, Mg	suha digestija (u električnoj peći) mokra digestija 12 mL; 2:1=HNO ₃ :H ₂ O ₂ , 110 °C, 10-80 min mikrovalna digestija 3 mL HNO ₃ + 2 mL H ₂ O ₂ 80 W; 8 min na 130 °C, 5 min 155 °C, 12 min 170 °C	ICP-OES FAAS	2008	[37]
lebdeći pepeo	Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn	ultrazvučna dvostupanjska: 1. korak: 6 mL HNO ₃ (65 %) 2. korak: 3 mL HNO ₃ + 3 mL HF (40 %) 650 W, 35 kHz, 60°C	ICP-OES	2009	[38]

Tablica 2. Pregledni radovi digestija raznih uzoraka i metode njihove analize (Nastavak III)

Uzorak	Analit	Digestija	Analitička metoda*	Godina	Referenca
mulj biomase nakon obrade otpadnih voda	Cu, Ni, Zn,	mikrovalna: 1. korak: 4,5 mL + 4,5 mL) HCl (1 M) 800 W, 20+40 min, 200-220 °C 2. korak: 800 W, 45 min, 200-220°C	AAS-FA	2010	[39]

Postoje dvije grupe metoda digestija, a unutar njih se svakim danom sve više razvijaju nove inačice metoda.

2.4.1. Suha digestija

Suha digestija s taljivima koristi se kod kemijske razgradnje silikata, vatrostalnih materijala, nekih mineralnih oksida i legura željeza. Uzorak je pomiješan sa sredstvom za taljenje pri čemu nakon taljenja nastaju produkti koji se lako otapaju u vodi ili razrijeđenoj kiselini. Potrebna je vrlo visoka temperatura (300 do 1000 °C), a to se postiže plamenom ili mikrovalnim zagrijavanjem. Nedostaci ove metode su nečistoće u taljevinama, visok sadržaj elektrolita u konačnoj otopini, pogotovo u slučaju nekih analitičkih spektrometrijskih tehnika te rizik od kontaminacije i gubitaka pri isparavanju [40].

Suha digestija bez taljevina se koristi za uklanjanje organskih materijala, prije određivanja elemenata minerala i sastoji se od paljenja organskog spoja u struji zraka ili kisika. Kako bi se izbjegli gubici hlapljivih elemenata kao što su As, Cd, Hg i Pb, koriste se razni aditivi.

2.4.2. Mokra digestija

Prilikom mokre digestije za razgradnju uzoraka koriste se razna oksidirajuća sredstva koja omogućuju utvrđivanje metalnog sadržaja ili izdvajanje metala iz anorganskih matica.

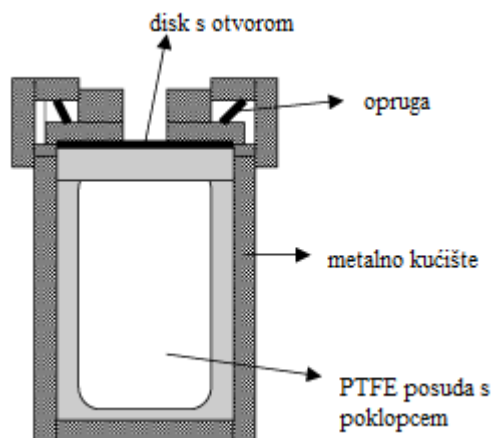
Normalno se koristi kombinacija koncentrirane kiseline i grijanja, a važni čimbenici uzeti u obzir su jakost kiseline, njezina oksidativna moć i točka vrenja, topljivost dobivenih soli i čistoća. Najčešće korištene kiseline su nitratna, kloridna, sumporna, fosforna, fluorovodična kiselina i vodikov peroksid, kao i njihove mješavine. Uzorci mogu biti metalne legure, minerali, tla, stijene, gline, ugljeni i silikati [41].

Mokri postupci mogu se provesti pomoću različitih oblika energije: toplinske, ultrazvučne i energije zračenja.

2.4.2.1. Mokra digestija pomoću toplinske energije

Digestija u otvorenoj posudi provodi se na način da se posuda zagrijava bilo Bunsenovim plamenikom ili pećnicom. Glavni problemi koji se javljaju su vrijeme digestije, uporaba velikih količina reagensa, kontaminacija iz okoliša, korištenje jakih oksidativnih tvari poput vodikovog peroksida te potreba za stalnim nadzorom [42].

Digestija izvedena u tlačnoj posudi predstavlja bolje rješenje, budući da se izbjegava kontaminacija i gubitak hlapljivih elemenata. Prvi je put takvu posudu testirao Carius (1860), koristeći cijev debele staklene stjenke u kojoj su se nalazili uzorak i potrebni reagensi. Većina postupaka trajala je od 3-6 sati na temperaturama 250-300 °C. Kasnije je predloženo korištenje posuda pod tlakom, tzv. PTFE bombi (slika 6), malih masa uzorka (200 do 500 mg) i kiselina ili smjesa kiselina [43], [44]. Uz to se pokazalo da povećanje temperature ubrzava samu digestiju.



Slika 6. Shema Tölg-ove PTFE "bombe" za pripremu uzorka [43]

2.4.2.2. Mokra digestija pomoću infracrvenog zračenja

Za ekološke i biološke uzorke digestija je potpomognuta infracrvenim zračenjem ($1,2 \times 10^{-14}$ do $6,0 \times 10^{-12}$ Hz). To zračenje uzrokuje povećanje molekularne vibracije i varijacija u molekularnoj rotaciji, generirajući toplinu. Analiti se analiziraju izravno u cijevi kojoj su dodani svi reagensi te je zračena, a da se pritom izbjegavala kontaminacija otopine. Druge primjene su, primjerice, grijanje tekućih i krutih uzoraka za određivanje hlapljivih analita [45].

2.4.2.3. Mokra digestija pomoću ultrazvučnog zračenja

Generalno, ultrazvučna digestija uzoraka provodi se sondama ili vodenom kupelji, no češće se koriste ultrazvučne kupelji jer su jeftinije, dok sonde zahtijevaju kraće vrijeme digestije nego kupelji [46]. Moguće primjene ultrazvučnih kupki i sondi su digestija ili ekstrakcija čvrstih čestica materijala (kontaminiranog tla, ugljenog lebdećeg pepela, ulične prašine i sedimenata) [47]-[50] za elementarnu analizu te u biokemijskim, biološkim i farmaceutskim studijama [46]. Glavne prednosti ultrazvučno-potpomognute predobrade su brza digestija, visoki kapacitet obrade uzorka i male količine reagensa. Također, digestija se može provesti u

ultrazvučnoj kupelji koristeći posude s vijkom (eng. *screw-top bottles*) ili polipropilenske cijevi za centrifugu, pa uzorci mogu biti i centrifugirani umjesto filtrirani [47], [51].

2.4.2.4. Mokra digestija pomoću mikrovalnog zračenja

Mikrovalna tehnologija je značajno unaprijedila neke tradicionalne operacije u kemiji i inženjerstvu, a kako se mikrovalne peći već dugo koriste u kemijskoj industriji uveden je akronim MEC, koji označava mikrovalno-potpomognutu kemiju (eng. *microwave-enhanced chemistry*) [52].

Upotreba analitičkih postupaka, koji se provode korištenjem fokusiranih sustava (eng. *focused systems*) daju bolje rezultate nego kada se koriste mikrovalne pećnice sa šupljinama (eng. *cavity-microwave ovens*). Prednost fokusiranog-mikrovalnog sustava se vidi u većini situacija koje zahtijevaju digestiju velikih količina organskog materijala, što rezultira stvaranjem ogromne količine plina, ili ako je tijekom digestije potrebna višestruka dopuna koncentriranim kiselinama [53].

Glavne karakteristike komercijalno dostupnih fokusiranih-mikrovalnih tehnologija su:

- Sigurnost rada pri atmosferskom tlaku;
- Rukovanje velikim uzorcima koji mogu generirati veliku količinu plina, uglavnom kada se radi s organskim materijalima;
- Korištenje različitih vrsta materijala za konstruiranje reakcijske posude (bor-silikatno stakla, kvarc i PTFE);
- Programibilni dodatak reagensa (ili uzoraka) u bilo kojem trenutku tijekom digestije čime se omogućuje postupni napad kiseline;
- Nisko-energetsko usmjereno mikrovalno polje može ubrzati izluživanje organometalnih specija bez djelovanja na ugljik-metalnu vezu ili može ekstrahirati organsku komponentu. Posljedica usmjerene prirode mikrovalne energije je visoka učinkovitost i izbjegavanje primjene visoke snage;
- Primjena višestrukih metoda za različite uzorke je moguća zahvaljujući vođenju pojedinačne operacije za svaku reakcijsku posudu samostalno.

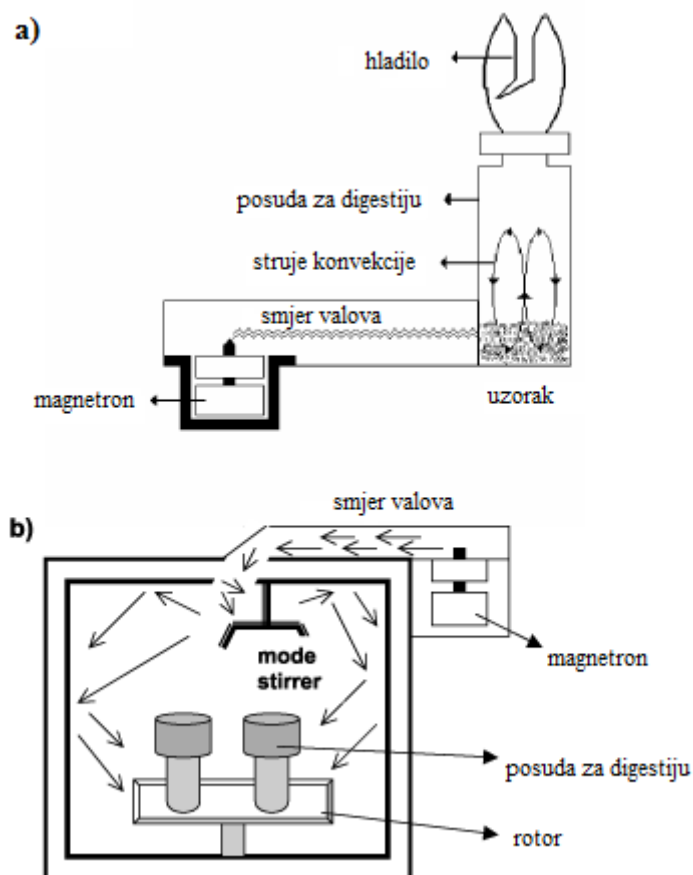
Fokusirane mikrovalne pećnice mogu biti korištene u pomaganju digestije organskog materijala i anorganskih uzoraka. Efikasnost razgradnje može biti poboljšana dosljednim dodavanjem različitih reagensa tokom procesa. Organski uzorci, poput ulja, generiraju velike količine plina tokom razgradnje kiselina [54]. Korištenje fokusiranih mikrovalnih pećnica omogućuje razgradnju velikih masa uzoraka bez opasnosti. Kao što je već spomenuto, efikasnost digestije može biti poboljšana dodavanjem H_2SO_4 kako bi se dosegla temperatura do 250 °C.

Priprema uzoraka za analizu može biti poboljšana, također, pomoću fokusirane-mikrovalne peći zahvaljujući boljoj kontroli energije dostavljene uzorku. Činjenica da se koriste zatvorene posude omogućuje postignuće većih temperatura pomoću povećanog tlaka. Mikrovalne tehnike široko su primjenjive i postale su postupak za razgradnju matica različitih uzorka, kao što su hrana, dodatci kalcija, silikatne stijene, uzorci vode, povrća, uzorci pepela, tla i sedimenta [55]-[59]. Potpuna digestija velikih količina uzoraka ili uzoraka bogatih organskim komponentama može biti izvedena u otvorenoj posudi pri atmosferskom tlaku [53].

Konvencionalni postupci digestije, navedene metode mokre digestije i digestija suhog pepela (eng. *dry ashing digestion*) su vremenski najdugotrajniji koraci analize, a osim što zahtijevaju dugotrajan i zamoran rad imaju i visok potencijal onečišćenja, dok se upotrebom mikrovalne digestije to vrijeme analize značajno smanjuje, i do 20-60 puta je kraće [60], [61] nego kod konvencionalnih metoda, i postaje široko prihvaćeno od strane raznih znanstvenika [63], [64]. Njome se smanjuje kontaminacija, koristi se manje reagensa i uzorka, reduciran je gubitak hlapljivih komponenti (As, Sb, Se, Sn) [64], [65] i poboljšana je sigurnost korisnika, i zadnje, daje veću mogućnost kontrole procesa i ponovljive rezultate.

Mikrovalno potpomognuta priprema uzorka ima široku primjenu, uključujući i razgradnju anorganskih i organskih materijala [46]. Prednosti ove metode su kratko vrijeme razgradnje uzorka, izravno grijanje uzoraka i reagensa, minimalne kontaminacije i mali gubici hlapljivih elemenata.

Obje, usmjerena mikrovalna pećnica i konvencionalna mikrovalna pećnica prikazane su na slici 7, i obje su komercijalno dostupne.



Slika 7. Shema mikrovalne digestije, a) fokusirana mikrovalna pećnica, b) konvencionalna mikrovalna pećnica [43]

Fokusirana mikrovalna pećnica radi pri atmosferskom tlaku, može se koristiti za uzorak mase do 10 g, te je primjerena za uzorke s visokim koncentracijama organskih materijala. Omogućuje kontrolu temperature u ovisnosti o vremenu ili snage u ovisnosti o vremenu (uz istovremeno mjerenje temperature). Prilikom korištenja fluorovodične kiseline, cijevi su izrađene od stakla, kvarca ili PTFE, te su transparentne za mikrovalno zračenje. Kontrola temperature se programira prema vrelištu kiseline ili kisele smjese koja se koristi [59].

Uobičajeno, mješavina koja sadrži dušičnu kiselinu i vodikov peroksid koristi se za botaničke i biološke uzorke te uzorke hrane (žitarice, alge, tjestenina.). Sumporna kiselina i vodikov peroksid koriste se za ulja za podmazivanje te uzorke koji sadrže PVC, polipropilen, poliamid, poliester i hranu (škrob, špinat, maslac od kikirikija i sl.). Kisele smjese (nitratna i klorovodična, zlatotopka i sl.) preporučuju se za uzorke anorganskog materijala, poput nekih metala, legura, pepela, minerala i metala za vađenje iz tla [67].

Konvencionalna mikrovalna pećnica radi pri visokim tlakovima koji ovise o vrsti posude u kojoj se provodi digestija. Za razgradnju uzoraka koriste se dušična i druge mineralne kiseline. Zatvorene PTFE posude podnose tlak do 7 MPa, a kvarcne cijevi do 12 MPa (pogotovo kada se koristi sumporna kiselina). Posude i mikrovalne pećnice posjeduju različite karakteristike, ovisno o proizvođaču [68].

Glavne poteškoće fokusirane-mikrovalne digestije su raspodjela zračenja između svih šupljina, kada istovremeno rade u procesu [54] i pri povišenim koncentracijama kiseline uzorka koji je podvrgnut digestiji. Koncentracije kiselina su visoke jer je potrebna velika količina koncentrirane sumporne kiseline pri atmosferskom tlaku kako bi se postigle visoke temperature, a to se može zaobići dodavanjem koncentrirane kiseline u uzorak, zbog toga što se koncentrirane kiseline mogu zagrijavati mikrovalnom energijom, a alikvoti uzoraka mogu se postupno dodavati u agresivni medij.

3. EKSPRIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Otopine

Otopine i kemikalije korištene tokom izvođenja eksperimentalnog dijela ovog rada te proizvođači i čistoća kemikalija su:

Za sve digestije korištene su:

- dušična ili nitratna kiselina, 65 % HNO_3 *pro analysis*, TTT d.o.o. ;
- dušična ili nitratna kiselina, 65 % HNO_3 , *NORMATOM za analizu metala u tragovima*, BDH PROLABO, Engleska
- vodikov peroksid, 30 % H_2O_2 *pro analysis* i za kromatografiju;
- fluorovodična kiselina, 48 % HF Hydrofluoric acid, *analitical reagent, Lot analysis*; Fisher Scientific, Njemačka;
- borna kiselina, H_3BO_3 99,9999 % *suprapur*, Merck, Darmstadt, Njemačka (koja je razrijeđena na 4 % i takva dalje korištena);
- klorovodična kiselina, 35 % HCl, Hydrochloric acid, *pro analysis*, G.R.
- klorovodična kiselina, 35 % HCl, *suprapur*, Merck, Darmstadt, Njemačka.
- demineralizirana voda, milipore voda, Milli Q

Za AAS je korišteno:

- dušična ili nitratna kiselina, HNO_3 1:1 (IR), *pro analysis*, Kemika, Hrvatska;
- kloridna kiselina, HCl, min. 36,5 % *pro analysis*, Kemika, Hrvatska (razrijeđena na 1:1 i kao takva korištena);

- borna kiselina, H_3BO_3 *pro analysis*, Kemika, Hrvatska (razrijeđena na 4 % i takva dalje korištena);
- acetilen (etin), Messer, Slovenija d.o.o.;
- dušikov oksid, N_2O , Messer, Slovenija, d.o.o.

Za filtraciju:

- Plava vrpca, Filter Discs (Quant.), veličina pora 45 μm , Grade: 391, dia. 110 mm, 84 g/m^2 , Munktell.

3.1.2. *Pranje posuđa*

Sve stakleno posuđe prano je s 10 % (v/v) nitratnom kiselinom i zatim ispirano redeioniziranom vodom Milli-Q vodom i sušeno u sušioniku. Teflonsko posuđe u kojima se provodila digestija svih uzoraka, također je čišćeno s 10 % (v/v) nitratnom kiselinom te ispirano redeioniziranom vodom Milli-Q vodom i sušeno stajanjem na zraku.

3.1.3. *Uzorci*

Analizirani su uzorci pepela nakon izgaranja ugljena na eksperimentalnom ložištu, uzorci pepela nakon dodatnog žarenja realnih uzoraka i certificirani referentni materijali pepela iz ugljena (CRM, eng. *Certified Reference Material*) različitih sadržaja oksida; CRM 3=GSJ *Geochemical Reference Sample JR-3*, MBH Analytical LTD i CRM 4=GSJ *Geochemical Reference Sample JSy-1*, MBH Analytical LTD. Svi su uzorci uzorkovani i prikupljeni u HEP-u.

3.2. INSTRUMENTI I UREĐAJI

Standardi i reagensi vagani su na analitičkoj elektronskoj vazi AB104, proizvođača Mettler-Toledo, Njemačka (slika 8).



Slika 8. Analitička vaga

Svi eksperimenti digestije su provedeni na:

- uređaju za mikrovalnu digestiju MarsX (slika 9) s teflonskim posudama XP1500Plus, proizvođača CEM, SAD. Pomoću ovog uređaja zatvorenog tipa može se provesti digestija i ekstrakcija različitih vrsta uzoraka. Uređaj se sastoji od kućišta s grafičkim zaslonom, koji cijelo vrijeme provedbe digestije pokazuje tlak i temperaturu uzoraka pomoću tlačnog i temperaturnog osjetila smještenog u kontrolnoj teflonskoj posudi s uzorkom. Podržava programiranje i izvođenje programa za digestiju do pet koraka, pri čemu je moguće varirati temperaturu (do max. 300 °C), tlak (do max. 800 psi – 55,16 bara), snagu zračenja (400, 600, 1200 W) i vrijeme za postizanje i održavanje željenog tlaka i/ili temperature.



Slika 9. Mikrovalna peć

- te na ultrazvučnoj kupelji Bandelin SONOREX Digital 10P (slika 10). Uređaj ima grafičko sučelje koje prikazuje trenutnu i željenu temperaturu, snagu i vrijeme zračenja, te se pomoću njega može namjestiti temperatura (do max. 80 °C), snaga zračenja (do max. 1200 W) i vrijeme održavanja željene temperature.



Slika 10. Ultrazvučna kupelj

Analiza uzoraka provela se na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS) 16800AA, Shimadzu (slika 11).



Slika 11. Atomski apsorpcijski spektrometar

3.3. METODA RADA

Uzorke pepela bilo je potrebno prethodno razoriti i prevesti u otopinu da bi se osjetljivim analitičkim metodama odredili elementi u tragovima, zato su korištene mikrovalna i ultrazvučna digestija. Pokušavalo se odabrati najbolju metodu razaranja za ovu vrstu uzoraka promjenom metoda i parametara razaranja (temperatura, snaga, vrijeme digestije, različiti reagensi).

Uzorci pepela i CRM-ova, s veličinom čestica manjom od 50 μm , prethodno su pripremljeni i sušeni u sušioniku sat vremena pri temperaturi od 105 °C i nakon toga hlađeni najmanje pola sata u suhoj atmosferi eksikatora. Za svaki uzorak CRM-a i pepela odvagani su u triplikatu, te su se za svaku metodu napravile i tri slijepe probe.

Nakon svake provedene digestije (jedno- i dvo-stupanjske, ultrazvučne i mikrovalne) otopine filtrirane su kroz plavu vrpču, a filtrati su razrijeđeni Milli-Q vodom na volumen od 25 mL te kao takvi analizirani na AAS-u.

3.3.1. ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROMetriJA

AAS je kvantitativna metoda određivanja atomskog sastava spojeva na osnovi različite apsorpcije fotona u isparenim kapljevitim uzorcima dobivenim iz praškastog materijala. Princip metode je slijedeći. Za uzorke pripremljene mikrovalnom i ultrazvučnom digestijom pripreme se različita razrjeđenja. Priprava razrjeđenja se izvodila tako da je dodana pripremljena otopina uzorka, HCl, HNO₃ te H₃BO₃ te je ostatak odmjerne tikvice napunjen destiliranom vodom do oznake.

Potom su pripravljeni standardi dodatkom standardnih otopina za svaki element (Si, Al, Mn, Mg, Fe, Na, i Ca) te HNO₃, HCl i H₃BO₃ duplo većeg volumena od onog dodanog u razrjeđenja.

Pri korištenju spektrofotometra Shimadzu visoke osjetljivosti korištene su različite šuplje katode za svaki element. Valne duljine (λ) pojedinih elemenata katodnih cijevi su:

- za Fe: $\lambda = 248,33$ nm;
- za Na: $\lambda = 589,00$ nm;
- za Al: $\lambda = 309,27$ nm;
- za Si: $\lambda = 251,61$ nm;
- za Mg: $\lambda = 285,21$ nm;
- za Mn: $\lambda = 279,48$ nm;
- za Ca: $\lambda = 422,67$ nm.

Određivanja Si i Al provodila su se uz propuhivanje dušikovog oksida, a ostalih elemenata uz pomoć acetilena.

Općeniti prikaz izvođenja cjelokupnog eksperimenta dan je slikom 12.



Slika 12. Shematski prikaz svih koraka pri izvođenju eksperimenata

3.3.2. MIKROVALNA DIGESTIJA- DVOSTUPANJSKA I JEDNOSTUPANJSKA

Za dvostupanjsku mikrovalnu digestiju odvažano je približno 0,25 g osušenih realnih uzoraka i standarda, koji su stavljeni u tlačno otporne PTFE posude (volumena 100 mL) i dodano je 5

mL HNO₃ i 3 mL H₂O₂. Smjesa je stavljena na mikrovalnu digestiju i pokrenut je prvi stupanj metode prikazan u tablici 3.

Tablica 3. Parametri metode - Prvi stupanj: EN13346 PEPEO1 – XP 1500 (Jednostupanjska mikrovalna metoda)

Korak	Snaga, W	% snage	RAMP, min	PSI	Temperatura, °C	HOLD, min
1	600	100	20	800	110	8
2	600	67	2	800	110	5
3	600	83	2	800	110	5
4	600	67	2	800	110	20
5	600	0	20	800	30	5

Nakon završetka prvog stupnja, u svaku teflonsku posudu dodano je još po 2 mL HNO₃ i 1 mL H₂O₂ te su vraćene u mikrovalnu na drugi stupanj metode prikazane u tablici 4:

Tablica 4. Parametri metode - Drugi stupanj: EN13346 PEPEO2 – XP 1500

Korak	Snaga, W	% snage	RAMP, min	PSI	Temperatura, °C	HOLD, min
1	600	100	20	800	130	5
2	600	67	2	800	130	5
3	600	83	2	800	130	5
4	600	100	2	800	130	5
5	600	67	2	800	130	15

Jednostupanjska mikrovalna digestija (tablica 3) provedena je samo na uzorcima CRM-ova.

Pound per square inch ili funta po kvadratnom palcu je anglosaksonska mjera za tlak, simbola *PSI* ili *lb/in²*. Označava tlak koji je rezultat sile od jedne funte koja pritišće površinu od jednog kvadratnog palca, što je i prikazano jednadžbom [66]:

$$1\text{psi} = \frac{1\text{lb}}{1\text{in}^2} = \frac{4,4482\text{N}}{(0,0254\text{m})^2} = 6894,7572 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 6894,7572\text{Pa}$$

3.3.3. MIKROVALNA TEHNIKA S POVIŠENOM TEMPERATUROM

U teflonske bombice stave se uzorci masa 0,25 g te po 5 mL HNO₃ i 3 mL H₂O₂, te takve otopine idu na mikrovalnu digestiju s povišenom temperaturom, čiji je program razlaganja dan u tablici 5, te istoj toj, ali modificiranoj metodi (tablica 6).

Tablica 5. Mikrovalni program razlaganja za metodu EPA xPEPEO3

Korak	Snaga, W	% snage	RAMP, min	PSI	Temperatura, °C	HOLD, min
1	600	67	40	800	200	10
2	600	67	20	800	220	10
3	BRZO HLAĐENJE					

Tablica 6. Mikrovalni program razlaganja za metodu EPA xPEPEO4

Korak	Snaga, W	% snage	RAMP, min	PSI	Temperatura, °C	HOLD, min
1	600	100	40	800	200	10
2	600	100	20	800	220	10
3	BRZO HLAĐENJE					

3.3.4. DVOSTUPANJSKA MIKROVALNA DIGESTIJA S HF-om (mala količina reagensa)

Uzorcima mase 0,2 g doda se 1,5 mL HNO₃, 1,5 mL H₂O₂ i 1 mL HF, podvrgne se mikrovalnoj digestiji čiji je program razlaganja dan u tablici 7. Nakon završenog prvog stupnja metode PTFE posude otvore se u digestoru i doda im se po 10 mL H₃BO₃, pokrene se drugi stupanj metode. U tablicama 8 i 9 prikazana je ista metoda, ali s povećanim vremenom za postizanje potrebne temperature.

Tablica 7. Mikrovalni program razlaganja za dvostupanjsku mikrovalnu metodu „PEPEO5-XP1500“

Korak	Snaga, W	% snage	RAMP, min	PSI	Temperatura, °C	HOLD, min
1. stupanj: „PEPEO5A-XP1500“						
1	600	100	15	800	210	15
2	HLADENJE					
2. stupanj: „PEPEO5B-XP1500“						
1	600	100	15	800	170	10
2	HLADENJE					

Tablica 8. Mikrovalni program razlaganja za modificiranu dvostupanjsku mikrovalnu metodu „PEPEO5-XP1500“

Korak	Snaga, W	% snage	RAMP, min	PSI	Temperatura, °C	HOLD, min
1. stupanj: „PEPEO5A-XP1500“						
1	600	100	30	800	210	15
2	HLAĐENJE					
2. stupanj: „PEPEO5B-XP1500“						
1	600	100	15	800	170	10
2	HLAĐENJE					

Tablica 9. Mikrovalni program razlaganja za dvostupanjsku mikrovalnu metodu „PEPEO5-XP1500“

Korak	Snaga, W	% snage	RAMP, min	PSI	Temperatura, °C	HOLD, min
1. stupanj: „PEPEO5A-XP1500“						
1	600	100	40	800	210	15
2	HLAĐENJE					
2. stupanj: „PEPEO5B-XP1500“						
1	600	100	15	800	170	10
2	HLAĐENJE					

3.3.5. DVOSTUPANJSKA ULTRAZVUČNA DIGESTIJA

U teflonske posude stave se uzorci standarda mase 0,25 g te se pri uvjetima i parametrima iz tablice 10 i 11 provede dvostupanjska ultrazvučna digestija.

Tablica 10. Uvjeti, parametri i reagensi dvostupanjske ultrazvučne digestije

Stupanj	Snaga, W	Vrijeme, min	Temperatura, °C	HNO ₃ , mL	H ₂ O ₂ , mL
1	600	105	80	5	3
uzorke hladiti na zraku 10-15 min (vruća otopina)					
2	600	78	80	2	1

Tablica 11. Uvjeti i parametri dvostupanjske ultrazvučne digestije

Stupanj	Snaga, W	Vrijeme, min	Temperatura, °C	HNO ₃ , mL	H ₂ O ₂ , mL
1	1200	105	80	5	3
uzorke hladiti na zraku 10-15 min (vruća otopina)					
2	1200	78	80	2	1

3.3.6. JEDNOSTUPANJSKA ULTRAZVUČNA DIGESTIJA

U teflonske posude stave se uzorci pepela od 0,25 g te se pri uvjetima i parametrima metode iz tablice 12 i 13 i 14 provede jednostupanjska ultrazvučna digestija.

Tablica 12. Uvjeti i parametri jednostupanjske ultrazvučne digestije

Stupanj	Snaga, W	Vrijeme, min	Temperatura, °C	HNO ₃ , mL	H ₂ O ₂ , mL
1	600	183	80	7	4
uzorke hladiti na zraku 10-15 min (vruća otopina) prije filtracije					

Tablica 13. Uvjeti i parametri jednostupanjske ultrazvučne digestije

Stupanj	Snaga, W	Vrijeme, min	Temperatura, °C	HNO ₃ , mL	H ₂ O ₂ , mL
1	1200	183	80	7	4
uzorke hladiti na zraku 10-15 min (vruća otopina) prije filtracije					

3.3.7. DVOSTUPANJSKA ULTRAZVUČNA DIGESTIJA s HF-om

U teflonske posude stavljeno je 0,20 g uzorka pepela čemu je dodano po 1,5 mL HNO₃, 1,5 mL H₂O₂ i 1 mL HF i primijenjen je ultrazvučni program dan u tablici 14. Nakon prvog stupnja treba pričekati da se otopine ohlade prije dodavanja borne kiseline zbog isparavanja vrućih kiselih para, kao i nakon drugog stupnja prije filtracije na plavoj vrpci.

Tablica 14. Ultrazvučni program razlaganja s HF-om

Stupanj	Snaga, W	Vrijeme, min	Temperatura, °C
1	1200	55	80
Dodati: 10 mL H ₃ BO ₃			
2	1200	25	80

3.3.8. DVOSTUPANJSKA ULTRAZVUČNA DIGESTIJA sa zlatotopkom i HF-om

Tripleti od 0,3 g uzoraka pepela i standarada stave se u teflonske posude i doda im se po 2 mL HNO₃, 6 mL HCl i 3 mL HF te se takva smjesa ostavi da odstoji preko noći. Idući dan se pokrene dvostupanjski ultrazvučni program (tablica 15). Pri izvođenju ove metode ultrazvučna kupelj mora biti nepokrivena jer dolazi do jakog izlaženja kiselih nitroznih para!

Tablica 15. Ultrazvučni program razlaganja sa zlatotopkom i HF-om

Stupanj	Snaga, W	Vrijeme, min	Temperatura, °C
1	1200	30	80
Dodati: 10 mL H ₃ BO ₃			
2	1200	25	80

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. RAZVOJ I ODREĐIVANJE OPTIMALNOG PROGRAMA MIKROVALNE I ULTRAZVUČNE DIGESTIJE

Dosad je razvijeno i primijenjeno velik broj različitih metoda digestije potpomognute mikrovalovima [67], za različite vrste geoloških, bioloških, botaničkih, prehrambenih, okolišnih metalnih i sintetičkih materijala te miješanih uzoraka, ugljena i pepela [33], [68].

U ovom radu ispitano je nekoliko različitih mikrovalnih i ultrazvučnih programa s ciljem pronalaženja optimalne metode digestije, a na kraju su uspoređeni optimalni ultrazvučni i mikrovalni program i metoda. Isto je već proučavano od strane raznih autora [70], [71]. U metodama i programima mijenjani su volumeni otapala, vrijeme digestije, temperatura, snaga mikrovalne peći i ultrazvučne kupelji, jednostupanjska i dvostupanjska metoda da bi se postigla učinkovita i brza digestija uzoraka lebdećeg pepela i standarada pepela, CRM (CRM= *Certified Reference Material*). Glavni zadatak je bio postignuti potpuno otapanje uzoraka u što kraćem vremenu i sa što manjim potrebnim volumenom kiselina. Kvantiteta uzorka direktno utječe na količinu kiseline za digestiju pa je ograničena na količinu koju je moguće raščiniti u prikladnom volumenu u kojem može dati mjerljive signale za svaki element. Zbog toga se količine kiselina za digestiju nisu uzimale u obzir u računu, također su uvijek bile u suvišku da bi pospješile digestiju uzoraka [53]. Da bi se smanjile količine reagensa digestiju treba provoditi pod tlakom u zatvorenim posudama pri povišenoj temperaturi i tako se povećava oksidacijski potencijal, a time i reaktivnost. Također, korištenje zatvorenih posuda smanjuje rizik kontaminacije uzorka iz laboratorijskog zraka

4.1.1. Razvoj programa mikrovalne digestije

Ispitivanja su započeta s dvostupanjskom mikrovalnom metodom čiji je program prikazan tablicama 3 i 4 [30] kako željena temperatura od 130 °C nije postignuta, snaga mikrovalne peći je povećana s 42 na 100 %. Kod izvođenja ovog eksperimenta pri jednom od mjerenja je došlo i do izlaženja nitroznih para tijekom mikrovalne digestije. Kod jednostupanjske

mikrovalne digestije (tablica 5) javio se problem pada tlaka/temperature (smjesa se ohladila na 82 °C sa 130 °C) pa je metoda modificirana i skraćena za 10 minuta. Kako mikrovalnom tehnikom s povišenom temperaturom (tablica 5) nije postignuto 220 °C, nego samo 172 °C, povećana je snaga s 400 na 600 W (tablica 6) i temperatura je postignuta u željenom vremenu. Kod dvostupanjske mikrovalne metode s HF-om (tablica 7) javio se isti problem postizanja zadane temperature pa je vrijeme povećano za 15 (tablica 8), odnosno za 25 minuta (tablica 9). No, pri ovim uvjetima se po prvi puta otopio sav uzorak. Zbog teškoća pri digestiji uzoraka pepela koji uglavnom sadrže silikate, kao otopina za digestiju uzeta je smjesa fluorovodične kiseline i zlatotopke, jer fluorovodična kiselina razara alumosilikatnu maticu minerala, a nitratna kiselina razara organsku tvar te prevodi prisutne metale u otopinu, kloridna kiselina je jaka kiselina koja se često koristi u kombinaciji s nitratnom kiselinom za razaranje organskog uzorka [29].

Dodatni problemi s kojima se susretalo su: kvar temperaturnog osjetila kod mikrovalne peći, propuštanje filter papira što je zahtijevalo dodatne filtracije, stvaranje velikih aglomerata filtrata i pad tlaka koji su otežavali samu filtraciju.

Od ispitanih mikrovalnih metoda digestije lebdećeg pepela optimalnom se pokazala dvostupanjska sa zlatotopkom i fluorovodičnom kiselinom pri 210 °C, a vodeći se navedenim kriterijem, određena je fiksna masa uzorka od 0,3 g s fiksnim minimalnim ukupnim volumenom kiselina od 21 mL (2 mL HNO₃, 6 mL HCl, 3 mL HF i 10 mL H₃BO₃) potrebnim za digestiju. Dodatak borne kiseline je iznimno bitan jer ona u prisutnosti visokih temperatura omogućuje destrukciju suviška fluorovodične kiseline da bi se izbjeglo oštećenje stakla ili aparature za analizu. Bez obzira što se ova metoda temelji na maloj količini uzorka još je uvijek puno brža od prijašnjih jer mikrovalnu peć i PTFE posude nije potrebno dodatno modificirati [28]. Teflonske (PFTE) posude su inertne, stabilne i sigurne te su zbog toga pogodne za rad s fluorovodičnom kiselinom, za razliku od kvarca i stakla koji se ne mogu koristiti kod analize uzoraka ugljena, sedimenata i tla jer imaju matice koje sadrže silicij. Bitno je napomenuti da je upotreba zatvorenih reaktora izuzetno sigurna i za korisnika i za aparaturu jer izbjegava isparavanje kiselina i oštećenje aparature tijekom obrade uzoraka.

4.1.2. Razvoj programa ultrazvučne digestije

Pri razvoju optimalnog programa ultrazvučne digestije željelo se usporediti jednostupanjsku i dvostupanjsku digestiju te vidjeti kako snaga ultrazvučne kupelji utječe na digestiju, pa su napravljena mjerenja; pri 600 i 1200 W snage pri istim uvjetima, a programi su prikazani u tablicama 10, 11, 12 i 13. Isto kao i kod dvostupanjske mikrovalne metode s fluorovodičnom kiselinom, tako i kod dvostupanjske ultrazvučne metode s fluorovodičnom kiselinom (tablica 14) gotovo se sav uzorak otopio (zanemarivo malo taloga je ostalo na uzorcima standarda CRM JSy-1). Zadnja ispitana metoda bila je dvostupanjska metoda sa zlatotopkom i fluorovodičnom kiselinom (tablica 15). Prije izvođenja ove metode potrebno je ultrazvučnu kupelj staviti u digestor te je držati nepoklopljenom za vrijeme provođenja eksperimenta zbog jakog izlaženja nitroznih i kloridnih para koje u suprotnom mogu uništiti kupelj.

4.2. ANALIZA STANDARADA i REALNIH UZORAKA

Da bi se odredili traženi metali u reprezentativnim uzorcima pepela, uzorci pepela su prethodno podvrgnuti navedenim metodama digestije te analizirani atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Za usporedbu efikasnosti svih metoda digestije i uporabljenih reagenasa korišten je certificirani referentni materijal, čiji je sastav prikazan u tablici 16. Za svaku metodu izračunata su iskorištenja, koja su omjer koncentracije metala dobivene na AAS-u i masenog udjela metala u certifikatu, a izražena su u postotku. Sastav oba standarda pepela, CRM JR-3 i CRM JSy-1, dani su u tablici 16. Iz rezultata dobivenih AAS-om (tablice 17, 18, 19, 20) vidi se da se pepeli ugljena mogu jednako dobro raščiniti i mikrovalnom i ultrazvučnom digestijom.

Tablica 16. Sastav standarda pepela

	CRM 3 = JR-3		CRM 4 = JSy-1	
	w (MeO) %	w (Me) %	w (MeO) %	w (Me) %
SiO₂	72,76	34,01	60,02	28,029
Al₂O₃	11,90	6,298	23,17	12,261
Fe₂O₃	2,61	0,912	-	-
FeO	1,86	1,42	-	-
MnO	0,083	0,064	0,0024	0,0018
MgO	0,050	0,030	0,016	0,0096
CaO	0,093	0,066	0,25	0,718
Na₂O	4,69	3,479	10,74	7,98

Iz tablice 17, koja prikazuje iskorištenja mikrovalne i ultrazvučne metode digestije za CRM JR-3, vidi se da su sve ultrazvučne metode dale slične vrijednosti iskorištenja, koja za kalcij iznosi 15,87 % te ultrazvučne dvostupanjske metode s fluorovodičnom kiselinom (8,85 %) dok ostale ultrazvučne metode daju iskorištenje za kalcij u rasponu od 0,47 do 1,74 %. Mikrovalne metode digestije daju iskorištenje za kalcij u rasponu od 1,72 do 8,85 %, a uvođenjem fluorovodične kiseline u tu metodu raspon taj raspon iskorištenja raste od 16,45 do 41,23 %, s tim da mikrovalna digestija uz HF pri 184 °C pokazuje najveće. Iskorištenja mangana za ultrazvučne digestije se kreću od 15,34 do 68,00 %, a ultrazvučna dvostupanjska metoda sa zlatotopkom i fluorovodičnom kiselinom pokazuje iskorištenje metode od 91,41 %. Iskorištenja mikrovalne metode za mangan se protežu od 17,23 do 20,56 %, a dodatkom HF-a rastu od 66,50 do 69,37 %. Iskorištenja za željezo se kreću od 16,92 do 25,57 % za ultrazvučne metode, a od 21,81 do 31,25 % za mikrovalne te od 72,21 do 92,66 % uz dodatak fluorovodične kiseline. Za magnezij taj raspon je od 36,73 do 61,04 % za ultrazvučne metode s iznimkom za ultrazvučnu metodu sa zlatotopkom i fluorovodičnom kiselinom gdje je 93,97 %, i za mikrovalne metode od 33,89 do 56,49 %. Natrij pokazuje iskorištenja od 5,12 do 5,60 % za ultrazvučne metode, a dodatkom fluorovodične kiseline on raste na 98,59 %, za mikrovalne metode ide od 5,03 do 11,28 % i od 61,17 do 68,93 % uz fluorovodičnu kiselinu. Za iskorištenja silicija dobivene su samo vrijednosti za jednostupanjsku i dvostupanjsku

mikrovalnu metodu od 0,02 i 0,21 % jer su ostala mjerenja bila nepouzdana, što je bio slučaj i s aluminijem. Kod ultrazvučnih metoda vrijednosti za silicij se kreću od 0,10 do 1,37 % i s dodatkom HF-a pokazuje 57,59 % iskorištenja metode. Za aluminij raspon za sve metode je od 7,21 do 9,27 %, a kod ultrazvučne metode sa zlatotopkom i fluorovodičnom kiselinom je 34,66 %.

Tablica 17. Iskorištenja (%) mikrovalne i ultrazvučne metode digestije za CRM JR-3

CRM 3 (JR-3)		Iskorištenje metode u %					
Način digestije	Ca	Mn	Fe	Mg	Na	Si	Al
Mikrovalna, jednostupanjska	2,76	17,23	21,81	33,89	5,03	0,02	7,21
Mikrovalna, dvostupanjska	1,74	21,08	29,74	41,69	6,98	0,21	9,27
Ultrazvučna, dvostupanjska, 600 W	0,56	17,10	25,57	40,60	5,20	0,21	7,81
Ultrazvučna dvostupanjska, 1200W	1,55	15,48	16,92	36,73	5,12	1,37	7,85
Ultrazvučna jednostupanjska, 600 W	0,47	16,71	24,59	43,60	5,61	0,10	8,94
Ultrazvučna, jednostupanjska, 1200 W	0,51	15,34	23,26	39,57	5,61	0,26	8,64
Ultrazvučna dvostupanjska, zlatotopka + HF	15,87	91,41	-5,40	93,97	51,95	57,59	34,66
mikrovalna uz povišenu temperaturu do 172 °C	1,97	20,56	31,05	34,82	11,28	nepouzdana mjerenja	
mikrovalna uz povišenu temperaturu do 220 °C	1,72	19,38	31,25	35,9	6,89		
mikrovalna uz HF 184 °C	41,23	66,50	72,21	37,93	62,01		
mikrovalna uz HF 194 °C	18	69,37	92,66	56,49	68,93		
ultrazvučna uz HF 1200 W	8,85	68,00	74,35	61,04	98,59		
mikrovalna uz HF 210 °C	16,45	67,23	88,95	40,37	61,17		

Iskorištenja metoda koja su mjerena s obzirom na standard CRM JSy-1 prikazana su u tablici 18, u kojoj je vidljivo da se iskorištenja kreću od 0,17 do 4,37 % za mikrovalne metode, te od 0,30 do 1,49 % za ultrazvučne. Za mangan rasponi se kreću od 20,70 do 40,23 % za mikrovalne i od 14,60 do 25,93 % za ultrazvučne metode, s najvećim od 72,00 % za

ultrazvučnu metodu sa fluorovodičnom kiselinom. Iskorištenja metode s obzirom na magnezij pokazuju raspone od 18,85 do 31,42 % za ultrazvučne metode i 59,86 % uz dodatak zlatotopke i fluorovodične kiseline, te od 4,53 do 28,82 % za mikrovalne metode. S obzirom na natrij dobivena iskorištenja iznose od 31,41 do 38,44 % za mikrovalne i od 25,95 do 38,47 % za ultrazvučne metode, a dodatkom fluorovodične kiseline u ultrazvučnu metodu iskorištenje iznosi 52,76 %. Iskorištenje metoda s obzirom na silicij iznose od 0,03 do 0,07 %, a za aluminij od 3,81 do 4,86 %, s najvećim iskorištenjem kod ultrazvučne uz zlatotopku i fluorovodičnu kiselinu gdje je ono 45,12% za silicij, odnosno 27,81 % za aluminij.

Tablica 18. Iskorištenja za mikrovalne i ultrazvučne metode digestije za standard CRM JSy-1

CRM 4(JSy-1)	Iskorištenje metode u %						
Način digestije	Ca	Mn	Fe*	Mg	Na	Si	Al
Mikrovalna, jednostupanjska	0,28	40,23	-----	27,64	38,38	0,05	3,84
Mikrovalna, dvostupanjska	0,17	28,10	-----	28,82	38,44	0,07	3,81
Ultrazvučna, dvostupanjska, 600 W	0,30	14,60	-----	18,85	26,94	0,07	4,86
Ultrazvučna dvostupanjska, 1200W	0,80	25,93	-----	25,54	33,51	0,07	4,22
Ultrazvučna jednostupanjska, 600 W	0,65	22,43	-----	27,08	38,47	0,03	3,95
Ultrazvučna, jednostupanjska, 1200 W	0,84	24,72	-----	26,24	35,07	0,06	3,83
Ultrazvučna dvostupanjska, zlatotopka + HF	-----	46,31	-----	59,86	28,13	45,12	27,81
mikrovalna uz povišenu temperaturu do 172 °C	4,00	24,33	-----	26,82	31,41	nepouzdana mjerjenja	
mikrovalna uz povišenu temperaturu do 220 °C	4,17	22,13	-----	25,95	34,54		
mikrovalna uz HF 184 °C	4,37	37,33	-----	247,98	90,75		
mikrovalna uz HF 194 °C	1,51	22,05	-----	4,53	79,97		
ultrazvučna uz HF 1200 W	1,49	72,00	-----	31,42	31,42		
mikrovalna uz HF 210 °C	2,68	20,70	-----	9,46	83,70		

* U certifikatu za CRM-ove nema podataka za Fe

U tablici 19 prikazan je maseni udio metala realnih uzoraka pepela nakon izgaranja u eksperimentalnom ložištu pri optimalnim uvjetima mikrovalne digestije, koja se izvodila pri snazi od 600 W, i temperaturnom intervalu 210-170 °C, te optimalnim uvjetima i ultrazvučne digestije, čiji su radni uvjeti bili; snaga od 1200 W i 80 °C. U prvom stupnju dvostupanjskih metoda dodano je 1,5 mL HNO₃, 1,5 mL H₂O₂ i 1 mL HF, a drugom stupnju 10 mL H₃BO₃ (4 % v/v); Ukupno vrijeme procesa iznosilo je 80 minuta. U tablici 20 prikazan je maseni udio metala realnih uzoraka pepela nakon izgaranja za iste metode.

Tablica 19. Maseni udio (%) metala realnih uzorka pepela nakon izgaranja u eksperimentalnom ložištu pri optimalnim uvjetima dvostupanjske mikrovalne (MAD) i ultrazvučne digestije (UAD)

Realni uzorci izgaranja	Maseni udio u mas. (%)									
	Ca		Mn		Fe		Mg		Na	
	MAD	UAD	MAD	UAD	MAD	UAD	MAD	UAD	MAD	UAD
57_11	0,38	0,36	0,02	0,025	1,95	1,91	0,21	0,18	0,49	0,57
61_11	1,34	1,11	0,007	0,007	1,68	1,78	0,21	0,17	0,65	0,71
62_11	2,5	1,41	0,005	0,006	1,06	1,5	1,17	0,19	1,21	0,65

Tablica 20. Maseni udio (%) metala realnih uzoraka pepela nakon izgaranja pri optimalnim uvjetima mikrovalne (MAD) digestije i ultrazvučne (UAD) digestije

Realni uzorci žarenja	Maseni udio u mas. (%)									
	Ca		Mn		Fe		Mg		Na	
	MAD	UAD	MAD	UAD	MAD	UAD	MAD	UAD	MAD	UAD
57_11	0,48	0,25	0,05	0,052	4,49	1,78	0,2	0,12	0,88	1,53
61_11	2,44	0,58	0,017	0,017	4,05	3,19	0,66	0,28	0,94	1,64
62_11	1,99	0,63	0,013	0,013	2,20	2,73	0,65	0,2	0,72	1,57

U tablici 21 prikazan je maseni udio metala realnih uzoraka pepela nakon izgaranja u eksperimentalnom ložištu i maseni udio metala u uzorcima pepela nakon izgaranja u eksperimentalnom ložištu u tablici 22, gdje je u oba slučaja korištena mikrovalna dvostupanjska metoda digestije, koja se izvodila pri snazi od 600 W i na temperama od 110 i 130 °C. Prvi stupanj metode sadrži dodavanje 5 mL HNO₃, i 3 mL H₂O₂, a drugi dodavanje 2 mL HNO₃, i 1 mL H₂O₂. Ukupno vrijeme provođenja metode bilo je 169 minuta.

Tablica 21. Maseni udjeli metala realnih uzoraka pepela nakon izgaranja u eksperimentalnom ložištu. Korištena digestija je mikrovalna dvostupanjska

Realni uzorci izgaranja		Maseni udio u mas. %					
Mikrovalna, dvostupanjska	Ca	Mn	Fe	Mg	Na	Si	Al
57_11	0,26	0,13	21,09	0,16	1,92	0,07	1,00
61_11	3,72	0,15	28,39	0,25	2,01	0,09	1,30
62_11	3,57	0,07	16,02	0,46	0,93	0,13	2,27

Tablica 22. Maseni udjeli metala u uzorcima pepela nakon dodatnog žarenja realnih uzoraka. Korištena digestija je mikrovalna dvostupanjska.

Pepeo nakon žarenja realnih uzoraka		Maseni udio u mas. %					
Mikrovalna, dvostupanjska	Ca	Mn	Fe	Mg	Na	Si	Al
57_11-P	0,62	0,03	31,28	0,47	2,75	0,04	0,48
61_11-P	5,03	0,02	38,08	0,99	2,75	0,04	0,41
62_11-P	7,61	0,01	22,92	0,46	1,63	0,03	0,41

U CRM-u JR-3 najbolja iskorištenja dobivena su za magnezij (93,97 %) i za mangan (91,41 %) ultrazvučnom metodom sa zlatotopkom i fluorovodičnom kiselinom, te za željezo (92,66 %) mikrovalnom dvostupanjskom metodom uz HF na 194 °C. Dok su u CRM-u JSy-1 najbolja iskorištenja dobivena za mangan (72,00 %) za ultrazvučnu metodu s HF-om pri snazi od 1200 W i za natrij (90,75 %) mikrovalnom metodom s HF-om s povišenom temperaturom od 184 °C. Usporedbom iskorištenja elemenata CRM-ova JR-3 i JSy-1 prikazanim u tablicama 17 i 18 utvrđeno je da se mikrovalna i ultrazvučna digestija poboljšavaju dodatkom fluorovodične kiseline i da su takve metode digestije prikladnije za raščinjavanje uzoraka pepela.

5. ZAKLJUČAK

Jedan od ciljeva ovog rada bio je analizirati sastav pepela, koji se dobiva nakon sagorijevanja krutih goriva u termoelektranama, kako bi se pronašla njegova potencijalna konkretna svrha, primjerice u građevini, proizvodnji betona, za stabilizaciju otpada i skrućivanje, kao mineralna punila u asfaltu i razne druge primjene.

Ispitane alternativne metode, mikrovalna i ultrazvučna metoda, daju bolje vođenje procesa digestije jer omogućuju konstantno praćenje procesnih uvjeta, temperaturu i tlak, te skraćuju vrijeme digestije i pripreme uzorka u usporedbi s komercijalnim metodama raščinjavanja. Otopine dobivene mikrovalnom i ultrazvučnom digestijom mogu se odmah analizirati atomskom apsorpcijskom spektrometrijom ili nekom drugom kvantitativnom analitičkom metodom.

Iako obje metode daju slične rezultate, ultrazvučna digestija je jednostavnija za izvedbu, brza je, ima visoki kapacitet obrade uzorka te je puno sigurnija od mikrovalne metode jer su tu tlak i temperatura bitno niži, dok su nadgledanje procesnih uvjeta i cjelokupno vođenje reakcije u procesu bolji kod mikrovalne digestije.

Najboljim uvjetima ultrazvučne digestije pokazali su se oni kod metode sa zlatotopkom i fluorovodičnom kiselinom; dodatak 2 mL HNO₃, 6 mL HCl, 3 mL HF na 0,3 g uzorka pepela u prvom stupnju i takva smjesa se ostavila preko noći i potom na ultrazvučnu kupelj (80 °C, 30 minuta, 1200 W), u drugom stupnju dodaje se 10 mL H₃BO₃ i pokreće se drugi dio programa (1200 W, 80 °C, 25 minuta) (tablica 15).

Najbolje uvjete mikrovalne digestije dala je dvostupanjska mikrovalna metoda s fluorovodičnom kiselinom gdje se u prvom stupnju na 0,2 g uzorka dodaje 1,5 mL HNO₃, 1,5 mL H₂O₂ i 1 mL HF pri čemu se pokrenuo mikrovalni program pod sljedećim uvjetima: 600 W snage, tlaku od 800 psi, temperaturi od 210 °C i 30 minuta, a u drugom stupnju dodaje se 10 mL H₃BO₃ i pokreće drugi dio mikrovalnog programa pri 600 W snage, tlaku od 800 psi, temperaturi od 170 °C i 25 minuta. Cjelokupni mikrovalni program prikazan je u tablici 8.

6. LITERATURA

- [1] **M. Blander**,
Calculations of the Influence of Additives on Coal Combustion Deposits, *Argonne National Laboratory*, 315. (2011)
- [2] EIA, World Energy Projections Plus (2009)
- [3] **Fossil fuel**,
<http://www.worldcoal.org/coal/where-is-coal-found/>, (12.10.2012.)
- [4] **Carbon emissions**,
[International Energy Annual 2006](http://www.eia.doe.gov/country/annual/2006/), (07.08.2012.)
- [5] **Fly ash**,
http://en.wikipedia.org/wiki/Fly_ash, (rujan 2012.)
- [6] Human and Ecological Risk Assessment of Coal Combustion Wastes, RTI, Research Triangle Park, (2007), pripremljeno za [U.S. Environmental Protection Agency](http://www.epa.gov/), (rujan 2012.)
- [7] **American Coal Ash Association**
[www.aaa-usa.org.](http://www.aaa-usa.org/), (15.08.2012.)
- [8] **R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen**,
Supplementary cementitious materials, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **74**: 211–278 (2012)
- [9] **EPRI (Project Manager K. Ladwig)**,
Comparison of coal combustion products to other common materials - Chemical Characteristics, *Electric Power Research Institute*, Palo Alto, (CA, 2010)
- [10] **Silikoza**,
<http://en.wikipedia.org/wiki/Silicosis> (13.10.2012.)
- [11] Environmental Protection Agency, „Notice of Regulatory Determination on Wastes From the Combustion of Fossil Fuels". *Federal Register* **65** (99): 32214 (22.05.2000.), (15.10.2012.)
- [12] **ASTM C618 - 08 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete**", ASTM International, (12.09.2008.)
- [13] **J. Josephson**,
[Coal ash under fire from Portland resident](http://www.observertoday.com/coal-ash-under-fire-from-portland-resident/), "ObserverToday", (13.10.2010.)
- [14] **K.-S. Chang**,
Method for removing heavy metals from incinerator fly ashes, *United States Patent 7635796*, (2009),
<http://www.freepatentsonline.com/7635796.html>, (16.10.2012.)

- [15] **Neutron activation analysis**,
http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html, (14.10.2012.)
- [16] **J. Marrero, G. Polla, R. J. Rebagliati, R. Pla, D. Gomez, P. Smichowski**,
Characterization and determination of 28 elements in fly ashes collected in thermal power plant in Argentina using different instrumental techniques
Spectrochimica Acta part B **62**: 101-108 (2007)
- [17] **Inductively-Coupled Plasma**,
<http://www.files.chem.vt.edu/chem-ed/spec/atomic/emission/icp.html>, (14.10.2012.)
- [18] **A. Montaser, D. W. Golightly**,
Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH Publishers, Inc., New York, 1992
- [19] **J. M. Mermet**,
Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry?,
Journal of Analytical Atomic Spectrometry **20**: 11–16 (2005)
- [20] **X-Ray Fluorescence**,
http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html, (14.10.2012.)
- [21] **S. Luterotti, D. Bicanic**
Odabrane teme iz bioanalitike,
Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2009., 1
- [22] **R. D. Beaty, J. D. Kerber**,
Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin Elmer Inc., Shelton (CT), (2002)
- [23] **Atomic absorption spectroscopy**,
<http://toolboxes.flexiblelearning.net.au/demosites/series5/508/laboratory/studynotes/snAASDetector.htm>, (14.10.2012.)
- [24] **J. B. Dawson**,
Analytical Atomic Spectroscopy,
Scientific Foundations of Clinical Biochemistry, Volume **1**, Analytical Aspects
ur. D. L. Williams, R. F. Nunn, V. Marks,
William Heinemann Medical Books, London, (1978), 95-120
- [25] **F. W. Brown, H. Smith**,
Analysis of coal ash by atomic absorption spectrometric and spectrophotometric methods,
Methods for sampling and inorganic analysis of coal
D.W. Golightly, F.O. Simon, ur., <http://pubs.usgs.gov/bul/b1823/06.htm>, (15.10.2012.)

- [26] **Z. Šoljić**,
Kvalitativna kemijska analiza anorganskih tvari, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2005), 51,52
- [27] **K. L. Laban, B. P. Atkin**,
The determination of minor and trace element associations in coal using a sequential microwave digestion procedure“, *Journal of Coal Geology* **41**: 351-369 (1999)
- [28] **A.K. Das, R. Chakraborty, M. de la Guardia, M. L. Cervera, D. Goswami**,
ICP-MS multielement determination in fly ash after microwave-assisted digestion of samples, *Talanta* **54**: 975–981 (2001)
- [29] **V. Sandroni, C.M.M. Smith**,
Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta* **468**: 335–344 (2002)
- [30] **Y.-H. Xu, A. Iwashita, T. Nakajima, H. Yamashita, H. Takanashi, A. Ohki**,
Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Talanta* **66**: 58–64 (2005)
- [31] **J. Wang, T. Nakazato, K. Sakanishi, O. Yamada, H. Tao, I. Saito**:
Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* **514**: 115–124 (2004)
- [32] **J. Wang, T. Nakazato, K. Sakanishi, O. Yamada, H. Tao, I. Saito**,
Single-step microwave digestion with HNO₃ alone for determination of trace elements in coal by ICP spectrometry, *Talanta* **68**: 1584–1590 (2006)
- [33] **A. Iwashita, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki, Y. Fujita, T. Yamashita**,
Determination of trace elements in coal and coal fly ash by joint-use of ICP-AES and atomic absorption spectrometry, *Talanta* **71**: 251–257 (2007)
- [34] **J. Marrero, G. Polla, R. J. Rebagliati, R. Plá, D. Gómez, P. Smichowski**,
Characterization and determination of 28 elements in fly ashes collected in a thermal power plant in Argentina using different instrumental techniques, *Spectrochimica Acta Part B* **62**: 101–108 (2007)

[35] **P. Smichowski, G. Polla, D. Gómez, A. J. Fernández Espinosa, A. Calleja López,**

A three-step metal fractionation scheme for fly ashes collected in an Argentine thermal power plant, *Fuel* **87**: 1249–1258 (2008)

[36] **A. Ilander, A. Väisänen,**

An ultrasound-assisted digestion method for the determination of toxic element concentrations in ash samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta* **602**: 195–201 (2007)

[37] **I. Aydin,**

Comparison of dry, wet and microwave digestion procedures for the determination of chemical elements in wool samples in Turkey using ICP-OES technique, *Microchemical Journal* **90**: 82–87 (2008)

[38] **A. Ilander, A. Väisänen,**

The determination of trace element concentrations in fly ash samples using ultrasound-assisted digestion followed with inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Ultrasonics Sonochemistry* **16**: 763–768 (2009)

[39] **M. D. Machado, E. V. Soares, H. M.V.M. Soares,**

Selective recovery of copper, nickel and zinc from ashes produced from *Saccharomyces cerevisiae* contaminated biomass used in the treatment of real electroplating effluents, *Journal of Hazardous Materials* **184**: 357–363 (2010)

[40] **R. Bock,**

A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, International Text Book Company: London (1979)

[41] **F. J. Krug,**

Métodos de Decomposição de Amostras, III Workshop sobre Preparo de Amostras, FAPESP, São Carlos, (2000)

[42] **R. Rezaaiyan, S. Nikdel,**

A comparison of mineral extraction techniques of citrus juices as analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Food Science* **55**: 1359-1360 (1990.)

- [43] **L. Kotz, G. Kaiser, P. Tschöpel, G. Tölg,**
Aufschluß biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spurenelementgehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **260**: 207-209 (1972.)
- [44] **B. Bernas,**
New method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry, *Analytical Chemistry* **40**: 1682-1686 (1968.)
- [45] **G. Knapp, S. E. Raptis, G. Kaiser, G. Tölg, P. Schramel, B. Schreiber,**
A partially mechanized system for the combustion of organic samples in a stream of oxygen with quantitative recovery of the trace elements, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **308**: 97-103 (1981.)
- [46] **F. Priego-Capote, M.D. Luque de Castro,**
Ultrasound-assisted digestion: A useful alternative in sample preparation, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **70**: 299 (2007)
- [47] **A. Vaisanen, A. Kiljunen,**
Ultrasound-assisted sequential extraction method for the evaluation of mobility of toxic elements in contaminated soils, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **85**: 1037-1049 (2005)
- [48] **H. Matusiewicz, M. Slachcinski,**
Simultaneous determination of hydride (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg and non-hydride forming (Ca, Fe, Mg, Mn, Zn) elements in sonicate slurries of analytical samples by microwave induced plasma optical emission spectrometry with dual-mode sample introduction system, *Microchemical Journal* **86**: 102-111 (2007)
- [49] **A. Elik,**
Ultrasound assisted pseudo-digestion of street dust samples prior to determination by atomic absorption spectrometry, *Talanta* **66** (4): 882 (2005)
- [50] **H. Güngör, A. Elik**
Comparison of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples. *Microchemical Journal* **86** (1): 65-70 (2007)
- [51] **A. Vaisanen, R. Suontamo, J. Silvonen, J. Rintala,**
Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **373**: 93 (2002)

- [52] **R.C. Richter, D. Link, H.M. 'Skip' Kingston,**
Microwave-enhanced chemistry, *Analytical Chemistry*. **73**: 31A–37A (2001)
- [53] **J. A. Nóbreg, L. C. Trevizana, G. C. L. Araújo, A. R. A. Nogueira,**
Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation, *Spectrochimica Acta Part B* **57**: 1855–1876 (2002)
- [54] **L.M. Costa, F.V. Silva, S.T. Gouveia, J.A. Nóbrega, A.R.A. Nogueira,**
Focused microwave-assisted acid digestion of oils: an evaluation of the residual carbon content, *Spectrochimica Acta Part B* **56**: 1981–1985 (2001)
- [55] **M. Takenaka, S. Kozuka, M. Hayashi, H. Endo,**
Determination of ultratrace amounts of metallic and chloride ion impurities in organic materials for microelectronics devices after a microwave digestion method. *Analyst* **122**: 129–132 (1997)
- [56] **K.W. Pratt, H.M. Kingston, W.A. MacCrehan, W.F. Koch,**
Voltammetric and liquid chromatographic identification of organic products of microwave-assisted wet ashing of biological samples. *Analytical Chemistry* **60**: 2024-7 (1988)
- [57] **F.E. Smith, E.A. Arnesault,**
Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, *Talanta* **43**: 1207-1268 (1996)
- [58] **I. Kubrakova,**
Microwave-assisted sample preparation and preconcentration for ETAAS, *Spectrochimica Acta B* **52**: 1469-1481 (1997)
- [59] **H. M. Kingston, L. B. Jassie,**
Introduction to Microwave Sample Preparation- Theory and Practice, ACS Professional Reference Book: Washington D.C. (1988)
- [60] **K. Julshamn, A. Maage, H.C. Wallin,**
Determination of magnesium and calcium in foods by atomic absorption spectrometry after microwave digestion: NKML collaborative study, *Journal of AOAC International*, **81**: 1202-1208 (1998)
- [61] **P.H. Siitonen, H.C. Thompson Jr.,**
Determination of calcium by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry, in calcium supplements after microwave dissolution or dry-ash digestion: method trial, *Journal of AOAC International*, **81** (6): 1233-9 (1998)

- [62] **A. Carlosena, M. Gallego, M. Valcarcel,**
Evaluation of various sample preparation procedures for the determination of chromium, cobalt and nickel in vegetables, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **12**: 479-486 (1997)
- [63] **Z. Mester, M. Angelone, C. Brunori, C. Cremisini, H. Muntau, R. Morabito,**
Digestion methods for analysis of fly ash samples by atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* **395**: 157-163 (1999)
- [64] **A. Carlosena, D. Prada, J.M. Andrade, P. Lopez, S. Muniategui,**
Cadmium determination in soil by microwave acid digestion and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **355**: 289-291 (1996)
- [65] **M. Bettineli, G.M. Beone, S. Spezia, C. Baffi,**
Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta* **424**: 289-296 (2000)
- [66] **Pounds per square inch**
http://en.wikipedia.org/wiki/Pounds_per_square_inch, (12.10.2012.)
- [67] **H.M. Kingston, S.J. Haswell,**
Microwave-enhanced chemistry: Fundamentals, sample preparation, and applications,
H.M. Kingston, S.J. Haswell (ur.)
American Chemical Society **119**: 772, Washington, D.C (1997)
- [68] **F. J. Krug,**
Métodos de Decomposição de Amostras, III Workshop sobre Preparo de Amostras, FAPESP, São Carlos, (2000)
- [69] **H. Matusiewicz,**
Development of a high pressure/temperature focused microwave heated teflon bomb for sample preparation, *Analytical Chemistry* **66**: 751 (1994)
- [70] **R. Chakraborty, A.K. Das, M.L. Cervera, M.de la Guardia,**
Determination of chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry after rapid microwave-assisted digestion of sediment and botanical samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **10**: 353-358 (1995)
- [71] **R. Chakraborty, A.K. Das, M.L. Cervera, M. de la Guardia,**
Literature study of microwave-assisted digestion using electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **355** (2) 99-111 (1996)

7. DODATAK

7.1. POPIS SLIKA

Opći dio

Slika 1. Svjetske zalihe fosilnih goriva.....	3
Slika 2. Fotomikrografija napravljena elektronskom mikroskopu (SEM): čestice lebdećeg pepela uvećane 2000 puta.....	4
Slika 3. Prijelazi između dva energetska stanja.....	12
Slika 4. Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrometra.....	13
Slika 5. Shematski prikaz analitičkog procesa.....	14
Slika 7. Shema mikrovalne digestije, a) fokusirana mikrovalna pećnica, b) konvencionalna mikrovalna pećnica.....	24

Eksperimentalni dio

Slika 8. Analitička vaga.....	28
Slika 9. Mikrovalna peć.....	29
Slika 10. Ultrazvučna kupelj.....	29
Slika 11. Atomski apsorpcijski spektrometar.....	30
Slika 12. Shematski prikaz svih koraka pri izvođenju eksperimenata.....	32

7.2. POPIS TABLICA

Opći dio

Tablica 1. Kemijski sastav čestica pepela nastalih izgaranjem tri vrste ugljena.....5

Tablica 2. Pregledni radovi digestija raznih uzoraka i metode njihove analize.....16

Eksperimentalni dio

Tablica 3. Parametri metode - Prvi stupanj: EN13346 PEPEO1 – XP 1500
(Jednostupanjska mikrovalna metoda).....33

Tablica 4. Parametri metode - Drugi stupanj: EN13346 PEPEO2 – XP 1500.....33

Tablica 5. Mikrovalni program razlaganja za metodu EPA xPEPEO3.....34

Tablica 6. Mikrovalni program razlaganja za metodu EPA xPEPEO4.....34

Tablica 7. Mikrovalni program razlaganja za dvostupanjsku mikrovalnu metodu
„PEPEO5-XP1500“.....34

Tablica 8. Mikrovalni program razlaganja za modificiranu dvostupanjsku mikrovalnu
metodu „PEPEO5-XP1500“.....35

Tablica 9. Mikrovalni program razlaganja za dvostupanjsku mikrovalnu metodu
„PEPEO5-XP1500“.....35

Tablica 10. Uvjeti, parametri i reagensi dvostupanjske ultrazvučne digestije.....35

Tablica 11. Uvjeti i parametri dvostupanjske ultrazvučne digestije.....36

Tablica 12. Uvjeti i parametri jednostupanjske ultrazvučne digestije.....36

Tablica 13. Uvjeti i parametri jednostupanjske ultrazvučne digestije.....36

Tablica 14. Ultrazvučni program razlaganja s HF-om.....37

Tablica 15. Ultrazvučni program razlaganja sa zlatotopkom i HF-om.....37

Rezultati i rasprava

Tablica 16. Sastav standarada pepela.....	42
Tablica 17. Iskorištenja (%) mikrovalne i ultrazvučne metode digestije za CRM JR-3..	43
Tablica 18. Iskorištenja za mikrovalne i ultrazvučne metode digestije za standard CRM JSy-1.....	44
Tablica 19. Maseni udio (%) metala realnih uzorka pepela nakon izgaranja u eksperimentalnom ložištu pri optimalnim uvjetima dvostupanjske mikrovalne (MAD) i ultrazvučne digestije (UAD)	45
Tablica 20. Maseni udio (%) metala realnih uzoraka pepela nakon izgaranja pri optimalnim uvjetima mikrovalne (MAD) digestije i ultrazvučne (UAD) digestije	45
Tablica 21. Maseni udjeli metala realnih uzoraka pepela nakon izgaranja u eksperimentalnom ložištu. Korištena digestija je mikrovalna dvostupanjska.....	46
Tablica 22. Maseni udjeli metala u uzorcima pepela nakon dodatnog žarenja realnih uzoraka. Korištena digestija je mikrovalna dvostupanjska.....	46

POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

$^{\circ}C$	stupanj Celzijus
E_0	početno energetska stanje
in^2	kvadratni palac (eng. <i>inch</i>)
lb	funta (eng. <i>pound</i>)
m^2	kvadratni metar
min	minuta
N	Newton
Pa	Pascal
I_0	početni intenzitet
I	intenzitet
ppt	part per trillion
psi	funta po kvadratnom palcu (eng. <i>pound per square inch</i>)
W	Watt
λ	valna duljina
AAS	Atomska apsorpcijska spektrometrija (eng. <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>)
$AAS-FA$	Atomska apsorpcijska spektrometrija atomizacijom plamena (eng. <i>Atomic Absorption Spectroscopy with Flame Atomization</i>)
$ASTM$	Američka norma za ispitivanje materijala American (eng. <i>Society for Testing and Materials</i>)
CRM	Certificirani referentni materijal (eng. <i>Certified Reference Material</i>)

<i>EDAX</i>	(eng. <i>Energy Dispersive X-ray Analysis</i>)
<i>FAAS</i>	Plamena atomska apsorpcijska spektrometrija (eng. <i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i>)
<i>FI-ICP-MS</i>	induktivno spregnuta masena spektrometrija s injekcijom protoka (eng. <i>Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
<i>GFAAS</i>	Atomska apsorpcijska spektrometrija s grafitnom peći (eng. <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
<i>GSJ</i>	Geo-kemijski referentni uzorak (eng. <i>Geochemical Reference Sample</i>)
<i>HGAAS</i>	Hidridno generiranje s atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (eng. <i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i>)
<i>ICP</i>	Induktivno spregnuta plazma (eng. <i>Inductively coupled plasma</i>)
<i>ICP-AES</i>	Induktivno spregnuta atomska emisijska spektroskopija (eng. <i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>)
<i>ICP-MS</i>	Induktivno spregnuta masena spektrometrija (eng. <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
<i>ICP-QMS</i>	Induktivno spregnuta kvadrupolna masena spektrometrija (eng. <i>Inductively coupled plasma quadrupole-based mass spectrometry</i>)
<i>LOI</i>	Gubitak žarenjem (eng. <i>Loss on ignition</i>)
<i>MAD</i>	Mikrovalno potpomognuta digestija (eng. <i>Microwave Assisted Digestion</i>)
<i>NAA</i>	Analiza aktivizacijom neutrona (eng. <i>Neutron Activation Analysis</i>)
<i>SEM</i>	Skenirajući elektronski mikroskop (eng. <i>Scanning Electron Microscope</i>)
<i>UAD</i>	Ultrazvučno potpomognuta digestija (eng. <i>Ultrasound assisted digestion</i>)
<i>XRF</i>	Rendgenska fluorescencija (eng. <i>X-ray fluorescence</i>)

7.3. ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Ana-Marija Dizdar

Datum, mjesto i država rođenja: 27.07.1987., Zagreb, Hrvatska

Adresa: Vojnovićeva 7, 10000 Zagreb

E – mail: amdizdar@gmail.com

Mobitel: +385 99 597-7913

Državljanstvo: Hrvatsko

Narodnost: Hrvatica

ŠKOLOVANJE

2010–2012: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, diplomski studij: kemijsko inženjerstvo, modul: kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša

2007–2010: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, preddiplomski studij: ekoinženjerstvo

2006–2007: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, preddiplomski studij: primijenjena kemija

2001–2006: X. Gimnazija „Ivan Supek“, (opći smjer), Zagreb

2012. sudjelovala na IX. susretu mladih kemijskih inženjera s radom u Zagrebu (poster):

Ana-Marija Dizdar, Marija Trkmić, Danijela Ašperger, Lidija Ćurković; Mikrovalna i ultrazvučna digestija pepela ugljena

2010. sudjelovala na VI. Međunarodnom skupu studenata tehnologije u Novom Sadu, Srbija, s radom (predavanje):

Ana Marija Dizdar, Boris Brigljević, Petar Žuvela: Razvoj programa za računalnu optimizaciju ionskih kromatografskih sustava

2010. sudjelovala na XI. Internacionalnoj skoli ionske kromatografije u Zagrebu s radom (poster):

Tomislav Bolanča, Šime Ukić, Marko Rogošić, Boris Brigljević, Ana-Marija

Dizdar, Petar Žuvela: OptIC, new software for prediction and optimization in IC

PRIZNANJA I STIPENDIJE

2012. stipendija: Erasmus studijski boravak u ljetnom semestru: University of Pannonia, Faculty of Engineering, Veszprém, Mađarska

2010. Dekanova nagrada za studentski rad:

Ana Marija Dizdar, Boris Brigljević, Petar Žuvela: Razvoj programa za računalnu optimizaciju ionskih kromatografskih sustava

RADNO ISKUSTVO

2008. zimski semestar - demonstrator na kolegiju: Primjenjeno računarstvo

2009. ljetni semestar - demonstrator na kolegiju: Analitička kemija

2010. ljetni semestar - demonstrator na kolegiju: Analitička kemija I

2011. ljetni semestar - demonstrator na kolegiju: Kemijska analiza materijala i Instrumentalna i procesna analiza

2011. zimski semestar - 3rd International Symposium on Environmental Management, SEM – Towards Sustainable Technologies, pomoćni poslovi

STRANI JEZICI

Engleski (aktivno), talijanski (pasivno), španjolski (pasivno), mađarski (pasivno)