

Primerjava določitve vsebnosti kemičnih prvin v tleh in podstrešnem prahu po pripravi z različnima kislinskima postopkoma

Differences in determination of chemical elements in soil and attic dust samples due to various acid treatments, Slovenia

Robert ŠAJN & Mateja GOSAR
Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana,
e-mail: robert.sajn@geo-zs.si; mateja.gosar@geo-zs.si

Ključne besede: geokemija, analitika, tla, prah, težke kovine, Slovenija
Key words: geochemistry, analytics, soil, dust, heavy metals, Slovenia

Kratka vsebina

Podana je ocena primerljivosti med analiznimi vrednostmi, določenimi po pripravi z različnima kislinskima postopkoma, za 256 vzorcev tal in 139 vzorcev podstrešnega prahu, ki so bili zbrani v okviru raznih geokemičnih raziskav na območju Slovenije. Vzorci so bili pripravljeni s štirikislinskim razkrojem in z izluževanjem v zlatotopki (aqua regia). V tako pripravljenih vzorcih je bila določena elementarna sestava z metodo plazemske emisijske spektrometrije (ICP). Ker nas je zanimala funkcijska povezava med postopkoma, smo opravili bivariatno analizo elementarne sestave. Kot osnovno funkcijsko povezavo smo uporabili regresijsko premico skozi logaritmirane podatke. Primerjavo smo naredili za naslednjih 31 prvin: Al, Ag, As, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, U, V, W in Zn.

Večina analiznih vrednosti prvin v vzorcih, pripravljenih z obema metodama, kaže visoko značilno povezavo. Šibka povezava je le med prvinami (Ag, Ba, Bi, K, Na, Ti in W), ki so na nivoju meje detekcije analitske metode, ali pa imajo slabo izraženo variabilnost. Na osnovi dvojno pripravljenih in analiziranih vzorcev smo z visoko zanesljivostjo izračunali mejne, opozorilne in kritične vrednosti, ki se nanašajo na štirikislinski razkroj.

Abstract

The paper gives an assessment of relationship existing between analytical values of samples, which were treated with two different acid procedures: four acid digestion and extraction in aqua regia. The sample population consisted of 256 soil samples and 139 attic dust samples collected within the frame of various geochemical studies in Slovenia. After acid treatments, elementary composition of the samples was determined by means of ICP method. As we were interested in functional relationships between both treatment procedures, we performed bivariate analysis of elementary compositions. A regression line based on the logarithms of data was used as a basic correlation indicator. We correlated the following 31 elements: Al, Ag, As, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, U, V, W and Zn.

The majority of analytical values for elements in our samples, treated with both procedures, showed a high degree of correlation and a good functional relationship. A weak relationship existed only between those elements that were on detection limits of the analytical method or had a weak variability (Ag, Ba, Bi, K, Na, Ti, and W). On the basis of the results of double treatment and analysis of samples we calculated the boundary, warning and critical values, which are related to four acid digestion.

Uvod

Štirikislinski razkroj vzorcev (ACME, 2003) uporabljamo na Geološkem zavodu Slovenije v geokemičnih raziskavah že vrsto let, in je standardni postopek, ker omogoča primerljivost kemijskih analiz do sedaj obravnavanih vzorcev, ki so bili zbrani v okviru številnih raziskav. Izluževanje z zlatotopko (aqua regia) pa se uporablja zlasti na področju agronomije in gozdarstva.

Glede na različne pristope, in samo naraščajočo potrebo po standardizaciji postopka zaradi primerljivosti obeh metod ali vsaj določanja funkcijske povezave med analiznimi vrednostmi v vzorcih določenih po obeh postopkih. Prva tovrstna raziskava je bila opravljena leta 1994 v sklopu izdelave Geokemičnega atlasa mesta Ljubljane (Šajn et al., 1998) na relativno majhnem številu vzorcev tal z območja Ljubljane.

Materiali in metode dela

V raziskavi smo uporabili analizne vrednosti 256 vzorcev tal in 139 vzorcev podstrešnega prahu zbranih v letih 2000–2002 na območju celotne Slovenije (Šajn, 1999; Šajn, 2003; Gosar & Šajn, 2003) ter analiziranih po obeh metodologijah.

Vzorci smo pripravili po postopkih, ki so že dolgo uveljavljeni v geokemičnih preiskavah (Pirc, 1993) in so bili priporočeni v sklepih UNESCO-vega projekta IGCP 259 (Darnley et al., 1995). Zbrani vzorčeni material tal smo najprej zračno sušili, potem

drobili v keramični terilnici ter sejali skozi jekleno sito 2 mm. Presevek smo nadalje četrtinili ter mleli do analizne zrnivosti. Za kemijsko analizo podstrešnega prahu smo s sejanjem na jeklenih sitih pripravili frakcijo manjšo od 0,125 mm.

Da bi omogočili oceno zanesljivosti analitske metode, smo uporabili standardna geološka materiala GXR-6 in SRM2711 (Govindaraju, 1989; Epstein, 1990). Vzorce in naključno izbrane dvojnike ter geološke standardne materiale smo poslali v laboratorij po naključnem vrstnem redu. S tem smo zagotovili nepristranskost analitike in enakomerno porazdelitev morebitnega spreminjanja analiznih pogojev pri vseh vzorcih.

Vzorci tal in podstrešnega prahu so bili v laboratoriju pripravljeni po t.i. štirikislinskem postopku (popolen razkroj), in sicer: 0,5 gramski vzorec se raztaplja v 10 ml HClO_4 , HNO_3 , HCl in HF pri temperaturi 200°C (ACME, 2003). Za ta postopek smo se odločili, ker ga že vrsto let uporabljamo v tovrstnih geokemičnih raziskavah in je neka vrsta standardne priprave vzorcev ter omogoča primerljivost analiz vseh do sedaj obdelanih vzorcev.

Poleg tega smo vzorce izluževali tudi z zlatotopko (aqua regia). Po tem postopku se 0,5 gramski vzorec raztaplja v 3 ml mešanici kislin in vode ($\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$) v razmerju 3:1:2 pri temperaturi 95°C . Po eni uri se raztopina razredči z 10 ml H_2O (ACME, 2003). Za ta alternativni postopek smo se odločili zaradi ugotavljanja primerljivosti med postopkoma, saj je vrsta raziskovalcev, zlasti na področju agronomije in gozdarstva, uporabljala to metodo (ACME, 2003).

Tabela 1. Meje zaznavnosti analitike

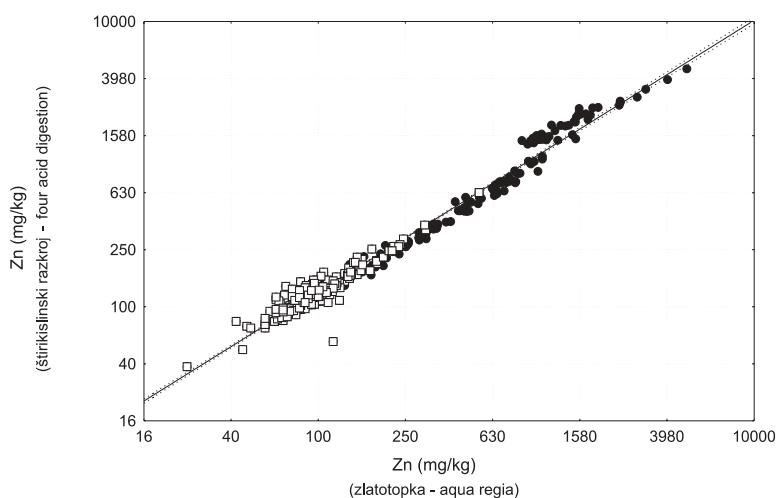
Table 1. Detection limits

Štirikislinski razkroj – four acids digestion (ACME, 2003)

Al, Ca, Fe, K, Mg, S	0,01 %
Na, P, Ti	0,001 %
As, Au, Ba, Be, Bi, Ce, Co, Mn, Sc, Sr, V, Zn	1 mg/kg
Ag, Cd, Cr, Cu, Hf, La, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Ta, Th, U, W, Y, Zr	0,1 mg/kg

Izluževanje z zlatotopko - aqua regia (ACME, 2002)

Al, Ca, Fe, K, Mg, S	0,01 %
Na, P, Ti	0,001 %
Hg	0,01 mg/kg
Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, Pb, Sb, Sc, Th, Tl, U, W	0,1 mg/kg
As, Se	0,5 mg/kg
Au, B, Ba, Cr, Ga, La, Mn, Ni, Sr, Zn	1 mg/kg
V	2 mg/kg



Slika 1. Regresijski diagram Zn (točke predstavljajo vzorce tal, kvadrati pa vzorce podstrešnega prahu)

Fig. 1. Regression diagram for Zn (points represent soil samples, squares represent attic dust samples)

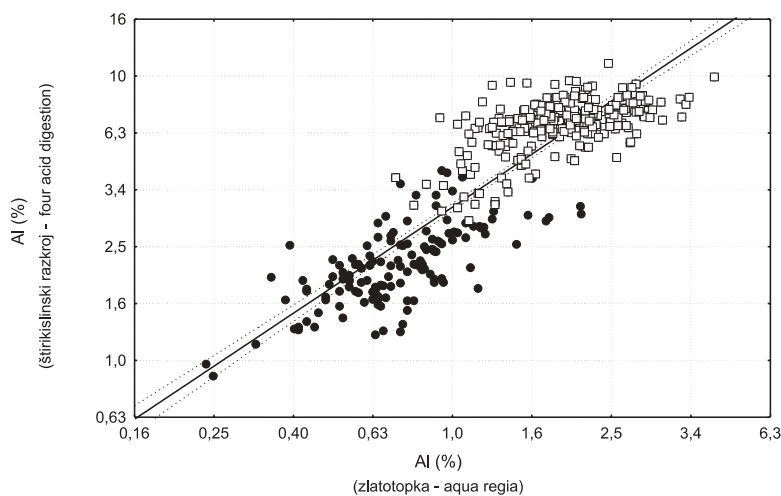
V tako pripravljenih raztopinah je bila določena elementarna sestava z metodo plazemske emisijske spektrometrije (ICP) za 41 prvin v primeru štirikislinskega razkroja (9 glavnih: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S in Ti ter 32 slednih prvin: Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn in Zr) ter v primeru izluževanja z zlatotopko za 36 prvin in sicer 9 glavnih: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S in Ti ter 26 slednih: Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sc, Sr, Th, Tl, U, V, W in Zn. Vse analize so bile opravljene v laboratoriju ACME v Vanco-uvru (ACME, 2003).

Rezultati in diskusija

Glede na različna nabora analiziranih prvin smo medsebojno primerjavo naredili za naslednjih 32 elementov: Al, Ag, As, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, U, V, W in Zn.

Občutljivost, pravilnost in natančnost analitike

Občutljivost analitike je zadovoljiva za večino analiziranih prvin. Težave smo imeli pri Au, Ag, Bi in W, katerih vsebnosti so v



Slika 2. Regresijski diagram Al (točke predstavljajo vzorce tal, kvadrati pa vzorce podstrešnega prahu)

Fig. 2. Regression diagram for Al (points represent soil samples, squares represent attic dust samples)

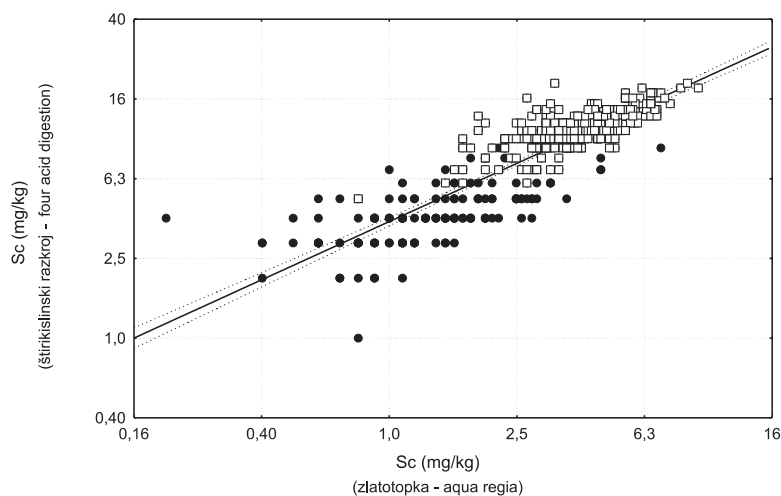
Tabela 2. Mediane (Md), razponi (min-max) in korelacijski koeficienti (r) med analiznimi vrednostmi vzorcev, razkrojenih po obeh metodah (T - štirikislinski razkroj, AQ - izluževanje z zlatotopko; analizne vrednosti Al - Ti so v %, Ag - Zn v mg/kg).

Table 2. Medians, ranges (min - max) and correlation coefficients (r) between analyzed element values after compared acid digestions treatments (T- four acid digestion, AQ - extraction in aqua regia; analyzed values Al - Ti in %, Ag - Zn in mg/kg).

	n	Md _(T)	R _(T)	Md _(AQ)	R _(AQ)	r
Al	395	6,3	(0,88 - 11)	1,5	(0,24 - 4,6)	0,88
Ca	395	2,9	(0,090 - 16)	2,6	(0,070 - 18)	0,99
Fe	395	3,3	(0,85 - 29)	2,6	(0,71 - 30)	0,97
K	395	1,5	(0,43 - 5,5)	0,25	(0,070 - 2,3)	-0,19
Mg	395	1,2	(0,28 - 7,7)	0,88	(0,10 - 6,8)	0,97
Na	394	0,34	(0,097 - 1,4)	0,012	(0,001 - 0,63)	-0,38
P	395	0,13	(0,039 - 1,4)	0,11	(0,032 - 1,4)	0,99
S	271	0,10	(0,020 - 9,2)	0,28	(0,010 - 8,7)	0,99
Ti	394	0,26	(0,034 - 0,64)	0,007	(0,001 - 0,10)	-0,08
Ag	184	0,20	(0,10 - 8,6)	0,10	(0,10 - 4,1)	0,88
As	393	15	(2,0 - 141)	13	(1,6 - 167)	0,82
Ba	395	283	(18 - 919)	87	(30 - 635)	0,42
Bi	221	0,70	(0,20 - 25)	0,50	(0,20 - 24)	0,90
Cd	387	0,80	(0,10 - 16)	0,90	(0,10 - 17)	0,95
Co	395	12	(2,0 - 65)	12	(2 - 54)	0,98
Cr	395	70	(19 - 322)	32	(6,8 - 314)	0,72
Cu	395	36	(8,0 - 2032)	32	(7,0 - 1855)	0,99
La	395	26	(3,0 - 72)	12	(1,0 - 45)	0,86
Mn	395	858	(145 - 5754)	821	(121 - 5142)	0,99
Mo	385	1,7	(0,30 - 16)	1,4	(0,20 - 17)	0,96
Ni	395	34	(9,2 - 655)	28	(5,0 - 671)	0,97
Pb	395	59	(20 - 27694)	52	(15 - 17715)	0,99
Sb	344	2,0	(0,40 - 30)	0,90	(0,10 - 34)	0,82
Sc	395	10	(1,0 - 19)	3,2	(0,20 - 9,3)	0,87
Sr	395	83	(32 - 317)	28	(5 - 325)	0,73
Th	353	9,9	(1,0 - 18)	4,0	(0,20 - 8,2)	0,83
U	383	3,0	(1,0 - 15)	1,0	(0,20 - 6,0)	0,72
V	395	90	(15 - 279)	35	(8 - 190)	0,80
W	194	1,6	(0,70 - 40)	1,0	(0,10 - 36)	0,55
Zn	395	141	(38 - 4655)	112	(25 - 4911)	0,99

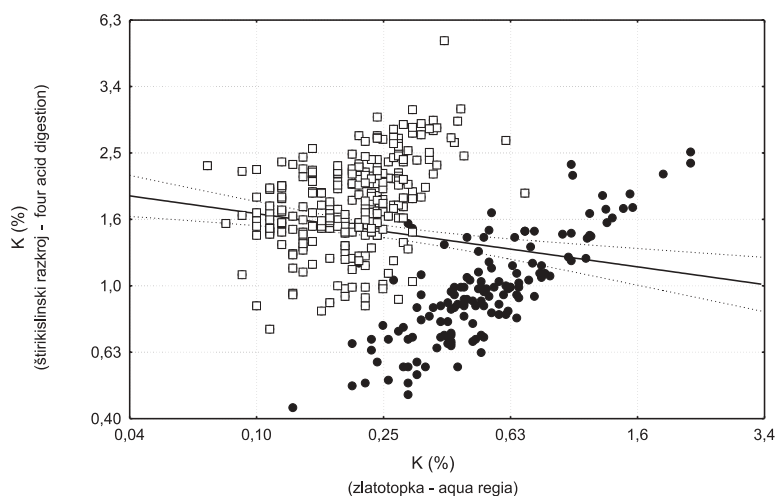
večini vzorcev nižje od meje zaznavnosti analizne metode ali pa nihajo na njeni meji. Iz nadaljnje obdelave smo izključili le analize Au.

Analize standardnih materialov GXR 6 in SRM 2711 potrjujejo, da so vrednosti, dobljene po izluževanju vzorcev z zlatotopko, precej nižje od priporočenih. Pri popolnem



Sl. 3. Regresijski diagram Sc (točke predstavljajo vzorce tal, kvadrati pa vzorce podstrešnega prahu)

Fig. 3. Regression diagram for Sc (points represent soil samples, squares represent attic dust samples)



Slika 4. Regresijski diagram K (točke predstavljajo vzorce tal, kvadrati pa vzorce podstrešnega prahu)

Fig. 4. Regression diagram for K (points represent soil samples, squares represent attic dust samples)

razkroju standarda se analizne vrednosti dobro prilegajo priporočenim. Večina analiznih vrednosti odstopa do 30 % glede na priporočene vrednosti. Tudi ponovljivost analitike je zadovoljljiva.

Primerjava med štrikislinskim razkrojem in izluževanjem z zlatotopko (aqua regia)

Elementarni sestavi, določeni po obeh metodah, smo primerjali z bivariatno analizo na naravnih, logaritmiranih in rangiranih vrednostih (Snedecor & Cochran 1967; Davis, 1986), ker nas je zanimala povezava med razkrojem, oziroma ali analizne vrednosti po obeh postopkih statistično odstopajo od regresijske premice. Omejili smo se le na močnejše korelacijske koeficiente med prvinami, torej na tiste, ki so večji od 0,7.

Večina analiznih vrednosti elementov v raztopinah, pripravljenih po obeh metodah, kaže visoko značilno povezavo. Šibka povezava je le med prvinami, katerih vsebnosti so na nivoju meje zaznavnosti analitike (Ag, Bi in W) ali pa na njihovo variabilnost vpliva sama narava kemičnih razklopov (Ba, K, Na in Ti).

V tabeli 2 je predstavljena razlika med poprečji analiziranih elementov v vzorcih, razkrojenih z obema metodama ter korelacijski koeficient med skupinama. Pri tem smo se omejili na korelacijske koeficiente med logaritmiranimi vrednostmi, ker so skoraj vse analizirane prvine približno logarit-

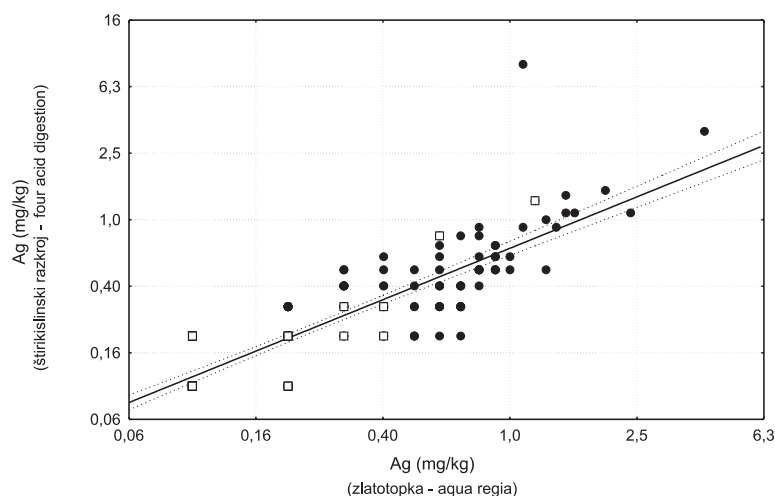
mično normalno porazdeljene. Razvidno je, da so povprečja prvin v vzorcih izluženih z zlatotopko, kot smo pričakovali, precej nižja. Seveda sama visoka vrednost korelacijskega koeficienta še ne pomeni resnične povezave, zato se bomo v nadaljevanju posvetili vsaki prvini posebej.

Glede na vrednost korelacijskega koeficienta, rezultate testov in pregleda diagramov porazdelitve oblaka podatkov, smo obravnavane prvine empirično razdelili v pet skupin.

V prvi skupini je združenih 13 prvin (Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S in Zn). Analizne vrednosti prvin v vzorcih, razkrojenih po obeh postopkih, kažejo zelo visoke medsebojne povezave. Oblaki podatkov so zelo ozki in se tesno prilegajo regresijskim premicam (slika 1). Korelacijski koeficienti nihajo med 0,95 in 0,99 (tabela 2), kar pomeni 90-100 % resnične povezave. Pri teh prvinah lahko z visoko zanesljivostjo napovemo funkcijsko povezavo med analiznimi vrednostmi, ki jih dobimo po uporabi obeh metod.

V drugi skupini smo združili štiri prvine (Al, As, Cr in V). Oblaki podatkov na diagramih (slika 2) so nekoliko širši kot v prejšnji skupini elementov. Korelacijski koeficienti so relativno visoki in nihajo med 0,72 in 0,88 (tabela 3). Skozi oblake podatkov lahko z zanesljivostjo potegnemo regresijske premice.

Pri La, Sb, Sc, Sr, Th in U so oblaki podatkov široki in divergentni za nižje anali-



Slika 5. Regresijski diagram Ag (točke predstavljajo vzorce tal, kvadrati pa vzorce podstrešnega prahu)

Fig. 5. Regression diagram for Ag (points represent soil samples, squares represent attic dust samples)

zne vrednosti (slika 3). Korelacijski koeficienti so relativno visoki ($r = 0,72 - 0,87$). Tudi za to skupino lahko z visoko gotovostjo napovemo funkcijske soodvisnosti med analiznimi vrednostmi štrikislinskega razkroja in izluževanja z zlatotopko.

Porazdelitev analiznih vrednosti Ba, K, Na, Ti, ki smo jih dobili po uporabi obeh postopkov, ne kažejo povezave, kar je lahko posledica premajhne občutljivosti analitske metode (ICP). Oblaki podatkov (slika 4) ka-

žejo na precejšnje razsipanje analiznih vsebnosti. Korelacijski koeficienti so zelo nizki in nihajo med $-0,80$ in $0,42$ (tabela 2).

Vsebnosti Ag, Bi in W, določene po uporabi obeh razkrojev, ne kažejo med seboj povezave, kar je lahko posledica neustreznosti obeh postopkov, ker raztopita premalo elementa ali pa zaradi nizke občutljivosti analitske metode (slika 5). Za podrobnejše ugotovitve bi bilo raziskavo potrebno opravi- ti z metodami večje občutljivosti.

Tabela 3. Značilne regresijske enačbe med prvinami.

Table 3. Characteristic regression equations for selected chemical elements (AQ – extraction in aqua regia, T – four acid digestion).

$\log_{10} \text{Al}_{(\text{AQ})} = -0,422 + 0,835 * \log_{10} \text{Al}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Al}_{(\text{T})} = 0,539 + 0,932 * \log_{10} \text{Al}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{As}_{(\text{AQ})} = 0,189 + 0,780 * \log_{10} \text{As}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{As}_{(\text{T})} = 0,221 + 0,865 * \log_{10} \text{As}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Ca}_{(\text{AQ})} = -0,098 + 1,126 * \log_{10} \text{Ca}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Ca}_{(\text{T})} = 0,089 + 0,871 * \log_{10} \text{Ca}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Cd}_{(\text{AQ})} = 0,052 + 0,871 * \log_{10} \text{Cd}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Cd}_{(\text{T})} = -0,066 + 1,031 * \log_{10} \text{Cd}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Co}_{(\text{AQ})} = 0,008 + 0,965 * \log_{10} \text{Co}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Co}_{(\text{T})} = 0,037 + 0,991 * \log_{10} \text{Co}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Cr}_{(\text{AQ})} = 0,146 + 0,744 * \log_{10} \text{Cr}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Cr}_{(\text{T})} = 0,772 + 0,701 * \log_{10} \text{Cr}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Cu}_{(\text{AQ})} = -0,125 + 1,050 * \log_{10} \text{Cu}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Cu}_{(\text{T})} = 0,148 + 0,935 * \log_{10} \text{Cu}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Fe}_{(\text{AQ})} = -0,073 + 0,964 * \log_{10} \text{Fe}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Fe}_{(\text{T})} = 0,099 + 0,977 * \log_{10} \text{Fe}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{La}_{(\text{AQ})} = -0,204 + 0,939 * \log_{10} \text{La}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{La}_{(\text{T})} = 0,509 + 0,786 * \log_{10} \text{La}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Mg}_{(\text{AQ})} = -0,184 + 1,306 * \log_{10} \text{Mg}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Mg}_{(\text{T})} = 0,142 + 0,727 * \log_{10} \text{Mg}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Mn}_{(\text{AQ})} = -0,030 + 1,005 * \log_{10} \text{Mn}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Mn}_{(\text{T})} = 0,101 + 0,970 * \log_{10} \text{Mn}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Mo}_{(\text{AQ})} = -0,113 + 1,046 * \log_{10} \text{Mo}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Mo}_{(\text{T})} = 0,119 + 0,872 * \log_{10} \text{Mo}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Ni}_{(\text{AQ})} = -0,056 + 0,973 * \log_{10} \text{Ni}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Ni}_{(\text{T})} = 0,154 + 0,962 * \log_{10} \text{Ni}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{P}_{(\text{AQ})} = -0,000 + 1,065 * \log_{10} \text{P}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{P}_{(\text{T})} = -0,012 + 0,926 * \log_{10} \text{P}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Pb}_{(\text{AQ})} = -0,191 + 1,067 * \log_{10} \text{Pb}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Pb}_{(\text{T})} = 0,208 + 0,921 * \log_{10} \text{Pb}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{S}_{(\text{AQ})} = -0,014 + 1,035 * \log_{10} \text{S}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{S}_{(\text{T})} = 0,005 + 0,948 * \log_{10} \text{S}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Sb}_{(\text{AQ})} = -0,325 + 1,355 * \log_{10} \text{Sb}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Sb}_{(\text{T})} = 0,255 + 0,498 * \log_{10} \text{Sb}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Sc}_{(\text{AQ})} = -0,505 + 1,042 * \log_{10} \text{Sc}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Sc}_{(\text{T})} = 0,584 + 0,730 * \log_{10} \text{Sc}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Sr}_{(\text{AQ})} = -1,813 + 1,716 * \log_{10} \text{Sr}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Sr}_{(\text{T})} = 1,472 + 0,311 * \log_{10} \text{Sr}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Th}_{(\text{AQ})} = -0,385 + 0,958 * \log_{10} \text{Th}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Th}_{(\text{T})} = 0,558 + 0,719 * \log_{10} \text{Th}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{U}_{(\text{AQ})} = -0,229 + 0,711 * \log_{10} \text{U}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{U}_{(\text{T})} = 0,389 + 0,739 * \log_{10} \text{U}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{V}_{(\text{AQ})} = 0,135 + 0,755 * \log_{10} \text{V}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{V}_{(\text{T})} = 0,572 + 0,843 * \log_{10} \text{V}_{(\text{AQ})}$
$\log_{10} \text{Zn}_{(\text{AQ})} = -0,157 + 1,028 * \log_{10} \text{Zn}_{(\text{T})}$	$\log_{10} \text{Zn}_{(\text{T})} = 0,195 + 0,953 * \log_{10} \text{Zn}_{(\text{AQ})}$

Mejne in kritične vrednosti na osnovi štirikislinskega razkroja

V naši zakonodaji (Uradni list RS, 1996) je za ugotavljanje onesnaženosti tal predvideno določevanje težkih kovin po izluževanju z zlatotopko. Na osnovi variabilnosti analitskih podatkov, dobljenih s tem analitskim postopkom, so tudi določene mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti 9 težkih kovin (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn) v tleh.

Na osnovi 395 obravnavanih dvojno pripravljenih in analiziranih vzorcev smo z visoko zanesljivostjo izračunali mejne, opozorilne in kritične vrednosti, ki se nanašajo na štirikislinski razkroj (tabela 4). Za izračun smo uporabili funkcijske povezave, navedene v tabeli 3. Izračunane vrednosti so nekoliko višje od tistih, ki so določene z izluževanjem z zlatotopko. Vendar so razlike majhne in so večinoma istega reda velikosti kot analitska napaka. Pri arzeniu, kadmiju, kobaltu, bakru in svincu so razlike manjše kot 15%, torej lahko brez zadržkov uporabljamo namesto izluževanja z zlatotopko štirikislinski razkroj. Pri niklju in cinku nihajo razlike okrog 20%. Nekoliko večje pa so razlike pri kromu. Vsebnosti kroma okrog mejne vrednosti kažejo, da se pri štirikislinskem razkroju raztopi 50% več kroma kot pri izluževanju z zlatotopko. Zanimivo pa je, da se razlika z višanjem vsebnosti manjša: pri opozorilni vsebnosti znaša 33%, pri kritični

pa le 1%. Pri molibdenu pa ni razlike pri koncentracijah okrog mejne vrednosti, pri višjih vsebnostih pa z izluževanjem z zlatotopko dobimo v raztopini več molibdena (do 33%). To kaže, da se pri štirikislinskem razkroju nekaj molibdena izgubi, verjetno v obliki hlapov. Zato ta postopek za določevanje molibdena v vzorcih tal in podstrešnega prahu ni najboljši oz. se moramo zavedati, da pride v postopku razkroja do manjših izgub.

Literatura

- ACME Analytical Laboratories Ltd. 2003: As-saying and geochemical analyses. – Acme analytical laboratories ltd., 18p., Vancouver B.C.
- Arkin, H. & Colton, R. R. 1963: Tables for Statisticians. Second edition, New York.
- Darnley, A.G., Björklund, A., Bölviken, B., Gustavsson, N., Koval, P.V., Plant, J.A., Steinfeld, A., Tauchid, M. & Xie Xuejing, 1995: A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for international geochemical mapping. – Final report of IGCP project 259, 122 p., UNESCO Publishing.
- Davis, J. C. 1986: Statistic and data analysis in geology. – Willey in Sons, 651 p., New York.
- Epstein, M. S. 1990: Report of analysis. – U.S. Department of commerce, National institute of standards and technology, 16 p., Gaithersburg, Maryland.
- Gosar, M. & Šajn, R. 2003: Geochemical soil and attic dust survey in Idrija, Slovenia. – Journal de Physique IV, 107, 561–565.
- Govindaraju, K. 1989: Geostandards newsletter. – International working group "Analytical standard of minerals, ores and rocks" 13, Special Issue, 133 p., Vandoeuvre-les-Nancy Cedax.
- Pirc, S. 1993: Regional geochemical surveys of carbonate rocks; final report; USG Project Number: JF 881-0. – Poročilo, Knjižnica Odseka za geologijo, NTF, 30 str., Ljubljana.
- Snedecor, G.W. & Cochran, W.G. 1967: Statistical methods; the Iowa State University Press, Ames, Iowa, U.S.A.
- Šajn, R. 1999: Geokemične lastnosti urbanih sedimentov na ozemlju Slovenije. – Geološki zavod Slovenije, 136 str., Ljubljana.
- Šajn, R. 2003: Distribution of chemical elements in attic dust and soil as reflection of lithology and anthropogenic influence in Slovenia. – Journal de Physique IV, 107, 1173–1176.
- Šajn, R., Bidovec, M., Andjelov, M., Pirc, S. & Gosar, M. 1998: Geokemični atlas Ljubljane in okolice. Geološki zavod Slovenije, 34 str., Ljubljana.
- Uradni list RS 1996: Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. – Uradni list, 68, 5773–5774, Ljubljana.

Tabela 4. Mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti elementov v tleh (Uradni list RS, 1996). V oklepajih so izračunane vrednosti elementov po štirikislinskem razkroju.

Table 4. Boundary, warning and critical immission values of the contents of chemical elements in soils. The values obtained after four acid digestion are given in brackets.

	Mejna vrednost	Opozorilna vrednost	Kritična vrednost
As	20 (22)	30 (32)	55 (53)
Cd	1 (1)	2 (2)	12 (11)
Co	20 (21)	50 (53)	240 (248)
Cr	100 (150)	150 (199)	380 (382)
Cu	60 (64)	100 (104)	300 (290)
Mo	10 (10)	40 (33)	200 (134)
Ni	50 (61)	70 (85)	210 (244)
Pb	85 (97)	100 (112)	530 (522)
Zn	100 (126)	150 (186)	380 (451)

