

POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ KLASICKÝCH ANALYTICKÝCH METOD S METODOU PŘENOSNÉ RENTGEN-FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE NA MAPOVÝCH LISTECH 1 : 25 000 BRNO-SEVER A MOKRÁ-HORÁKOV

Comparison of the results of classical analytical methods with a portable X-ray fluorescence spectrometer in the map sheets 1 : 25 000 Brno-North and Mokrá-Horákov

Ilja Knésl¹, Vratislav Pecina², Jan Buda¹, Igor Jan Dvořák³

¹ Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5; e-mail: ilja.knesl@geology.cz

² Česká geologická služba, Erbenova 348, 790 01 Jeseník

³ Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1

(24-41 Vyškov, 24-32 Brno)

Key words: soil geochemistry, portable XRF, accuracy, geo-referenced materials

Abstract

New subchapter Geochemistry of soil cover in the chapter of the Geochemistry examines geochemical character of the forestry soils or soils that are not agriculturally used. For displaying of the results of the geochemical character of soils is best to use contour maps. For creating of contour maps is need for a large number of samples. The conventional laboratory methods of analysis are very expensive and consumed time. In addition to analysis performed conventionally laboratory methods FAAS, HGAAS and stationary XRF, these samples were analysed by the portable XRF spectrometer Alpha 4000 too. An accuracy of the portable XRF measurement was verified in five geo-referenced materials. Method of the portable XRF against to conventional laboratory methods is quick and cheap. Creating of the geochemical maps of soils 1 : 25,000 is needed to cover the whole map sheet regular grid sampling points. The results show that not all elements are measured with the same reliability. Therefore, it is appropriate to measure of the portable XRF to analyse by conventional laboratory methods about 10% of the total number of samples collected to evaluate the reliability the results.

Úvod

Novou součástí Základního geologického mapování území ČR (Pertoldová – Štěpánek 2008) je v rámci geochemické kapitoly (Hanzl et al. 2009) podkapitola Geochemie půdního pokryvu (Kováčik et al. v tisku), která zkoumá geochemický charakter převážně lesních půd nebo půd, které nejsou zemědělsky dlouhodobě využívány. Pro přehledné zobrazení výsledků geochemického charakteru půd je nevhodnější použít izoliniové nebo bodové mapy. Pro tvorbu izoliniových map je však potřeba velké množství vzorků, jejichž analýzy klasickými metodami mokrou cestou jsou značně nákladné. Modernizací a vývojem technologií dochází k značnému zmenšení přístrojů a začínají se vyrábět mobilní verze klasických přístrojů laboratorních. Chemická analýza v tomto směru není výjimkou. Příkladem může být přenosný rentgen-fluorescenční spektrometr (PRFA). Tyto přístroje sice měří chemické složení materiálů orientačně, ale výsledky se blíží reálným hodnotám klasických laboratorních metod. Tato technologie umožňuje měřit v krátkém čase a s nízkými náklady velké množství vzorků.

V tomto článku autoři porovnali výsledky analýz klasických laboratorních metod s metodami vybraných prvků provedené v Centrálních laboratořích ČGS s metodou PRFA.

Metodika

Na území listů Mokrá-Horákov (24-413) a Brno-sever (24-324) bylo celkem odebráno 159 půdních vzorků. Vzorky byly odebírány a připravovány podle platného Metodického pokynu (Kováčik et al. v tisku). Byly odebírány dva půdní horizonty: svrchní (0–3 cm, A horizont) a hlubší půdní horizont (B horizont). Svrchní horizont

Tab. 1: Výrobce odhadované detekční limity PRFA spektrometru Alpha 4000 (Sine, 2003).

Tab. 1: Manufacturer estimated detection limits the PRFA spectrometer Alpha 4000 (Sine, 2003).

Prvek	Detekční limit* (ppm)	Prvek	Detekční limit* (ppm)	Prvek	Detekční limit* (ppm)
Ag	45	Hg	14	Sb	115
As	13	K	250–2 500	Se	9
Ba	50–150	Mn	240	Sn	100
Ca	250–2 500	Mo	10	Sr	13
Cd	50	Ni	70	Ti	1 200
Co	200	P*	1–5	U	10–100
Cr	250	Pb	16	Zn	30
Cu	50	Rb	11	Zr	10
Fe	100	S*	1–5		

Poznámka: *Výsledky jsou uvedeny v %.

Note: * The results are given in %.

byl odebírán v pravidelné síti: 1 vzorek na 2 km². Hlubší půdní horizont byl odebírán jen na vybraných odběrových bodech podle geologické stavby území. Z nejsvrchnějšího horizontu bylo odebráno 117 vzorků a ze spodnějšího horizontu bylo odebráno 42 vzorků. Všechny tyto vzorky byly po odebrání vysušeny, kvartovány a pulverizovány v achátových mlýnech na velikost zrna 0,063 mm.

Kromě analýz provedených klasickými laboratorními metodami v Centrálních laboratořích ČGS na Barrandově: atomovou absorpcí (FAAS: plamenová atomová absorpční spektrometrie, HGAAS: atomová absorpční spektrometrie s generací hydridů) a stacionárním RFA (SRFA), byly tyto vzorky analyzovány i metodou PRFA na spektrometru Alpha 4000 (Innov-X Systems, Woburn, USA). Přístroj má vyšší meze detekce než laboratorní přístroje. Hodnota mezi detekce se liší podle matrice měřeného materiálu.

Tab. 2: Hodnoty spočtené přesnosti měření RPD (podle US EPA 2006) pro vybrané prvky na georeferenčních materiálech půd.

Tab. 2: The values counted accuracy RPD (according U.S. EPA 2006) for selected elements of the georeferenced soil materials.

Název georeferenčního materiálu	Druh: materiál	Výrobce	As: RPD (%)	Cr: RPD (%)	Cu: RPD (%)	Fe: RPD (%)	Mn: RPD (%)	Pb: RPD (%)	Zn: RPD (%)
GXR-2	půda (městská půda)	USA	X	X	-7,89	19,77	30,77	1,01	11,13
GXR-5	půda (B horizont)	USA	-25,00	-11,88	10,45	14,21	51,26	42,86	8,16
GXR-6	půda (B horizont)	USA	4,24	-73,96	-12,12	0,03	20,44	11,88	10,17
SO-2	půda (B horizont)	Kanada	X	X	X	30,97	51,80	50,00	35,65
SO-4	půda (A horizont)	Kanada	5,41	X	-42,86	20,57	34,80	-21,43	13,83
Průměr			-5,12	-42,92	-14,84	16,45	39,57	20,83	16,95

Výrobce udává odhadované meze detekce (tab. 1), které jsou spočteny jako průměrné hodnoty pro různé druhy matric. Jedná se o orientační analýzy, které mohou ukázat na směr dalšího studia.

Měření PRFA spektrometrem jsou prováděna v laboratorních podmínkách za následujících podmínek: doba měření 4 minuty v analytickém módu zeminy. V průběhu měření je hlavice spektrometru pevně fixována v měřicím nástavci. Před vlastním měřením je přístroj standardizován vnějším kovovým standardem dodaným výrobcem.

Přesnost měření PRFA byla ověřena podle US EPA (2006) na pěti georeferenčních materiálech půd. Přesnost měření je vyjádřena relativním procentuálním rozdílem (RPD). Výsledky jsou zapsány v tabulce 2. Záporné hodnoty RPD znamenají, že testovaná metoda má oproti „certifikované“ metodě hodnoty vyšší, naopak kladné hodnoty znamenají u testované metody hodnoty nižší. Přesnost měření PRFA spektrometru (US EPA 2006) pro každý měřený prvek byla roztríděna na základě absolutních hodnot do následujících kategorií: vynikající pro ($|RPD| < 10$), dobrá ($10 < |RPD| < 25$), reálná ($25 < |RPD| < 50$) a špatná ($50 < |RPD|$).

Průměry RPD georeferenčních materiálů ukazují vynikající výsledky pro As, dobré pro Cu, Fe, Pb a Zn a reálné výsledky pro Cr a Mn.

Základní charakteristika území

Geologická stavba zájmového území je složitá, protože je odrazem vývoje na styku Českého masivu a Západních Karpat. Západní Karpaty jsou zastoupeny neogenními sedimenty karpatské předhlubně. Byly zde zjištěny sedimenty eggenburgu až spodního badenu, litologicky převažují psamity a pelity. Plošně nejrozšířenější i nejmocnější jsou spodnobadenské sedimenty. Karpatská předhlubeň je oddělena systémem okrajových zlomů karpatské předhlubně od Českého masivu (Gilíková – Hladil eds 2010).

Český masiv, který je geologicky pestřejší, tvoří většinu zájmového území. Je zastoupen od Z k V horninami brunovistulika, na nichž spočívají varisky zvrásněné sedimenty moravskoslezského paleozoika. Nejstarší jednotkou je brunovistulikum reprezentované brněnským masivem. Brněnský masiv je od Z k V členěn na západní granodioritovou oblast, dioritovou zónu, metabazitovou zónu a východní granodioritovou oblast (Hanžl – Melichar 1997).

Moravskoslezské paleozoikum ležící na brněnském masivu je zastoupeno horninami vývoje Moravského krasu a drahanského kulmu (Gilíková – Hladil eds 2010, Hanžl ed. 2011).

Geologický obraz zájmového území doplňují relikty mezozoického platformního pokryvu ležící diskordantně na brunovistuliku i zvrásněném paleozoiku. Kvartérní sedimenty, které mají charakter usazenin akumuláčních oblastí, převažují v morfologických sníženinách.

Převládajícím typem půdy je kambizem, která se vyskytuje v oblastech s granodiority v podloží brunovistulika i na sedimentech kulmského vývoje na Drahanské vrchovině. Na vápnitěm podloží v oblasti Moravského krasu se vyskytuje hlavně rendzina a pararendzina, méně často luvizem. Na sprašových hlínách a spraších se vytvořila hnědozem, která je rovněž vázána na j. svahy Drahanské vrchoviny. V nižších polohách v brněnské kotlině je rozšířena černozem (Gilíková – Hladil eds 2010, Hanžl ed. 2011).

Výsledky

Přesnost měření vyjádřeného pomocí RPD byla spočtena i na všech vzorcích odebraných na listech Mokrá-Horákov a Brno-sever (tab. 3). Přesnost měření na reálných vzorcích se značně liší od RPD spočtených na georeferenčních materiálech.

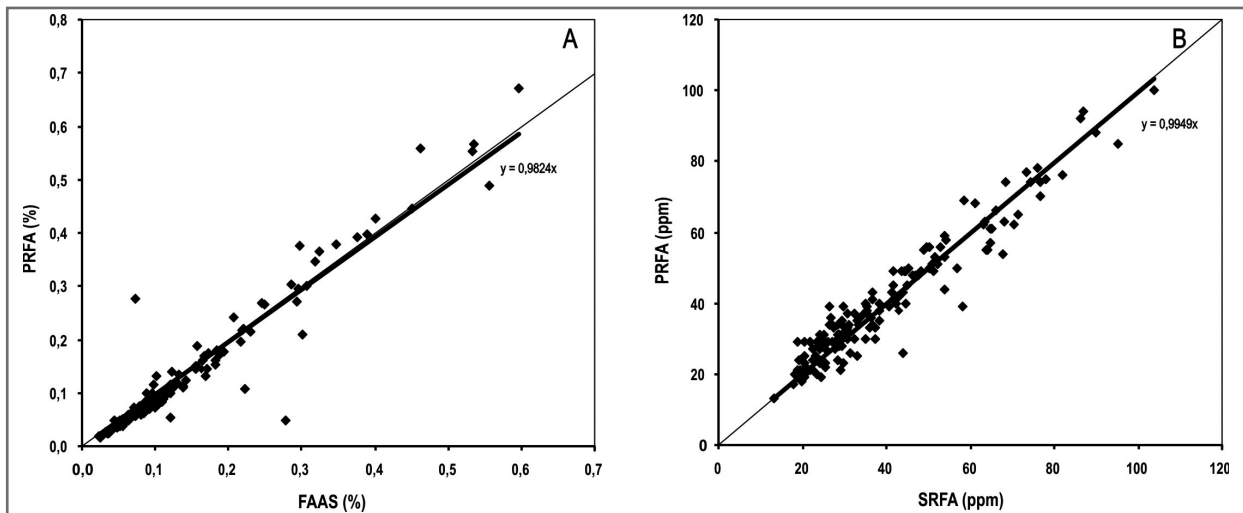
Tab. 3: Hodnoty přesnosti měření RPD, spočtené podle US EPA (2006) pro vybrané prvky na všech vzorcích ze studované oblasti.

Tab. 3: Values of accuracy RPD counted according U.S. EPA (2006) for selected elements in all samples from the study area.

Název vzorku	druh: materiál	As: RPD (%)	Ca: RPD (%)	Cr: RPD (%)	Cu: RPD (%)	Fe: RPD (%)	K: RPD (%)	Mn: RPD (%)	Pb: RPD (%)	Zn: RPD (%)
BW078A	půda (B horizont)	-32,53	24,37	48,19	25,71	19,01	41,05	21,57	24,24	26,32
BW120A	půda (B horizont)	X	29,31	X	10,39	18,29	29,19	23,64	0,00	22,35
Průměr BW (A horizont)		-125,13	24,60	28,30	14,77	13,56	46,52	7,17	-2,22	17,46
Průměr BW (B horizont)		-88,95	36,80	37,95	-30,10	19,05	47,07	20,23	-6,74	21,78
Průměr BW (A i B horizonty)		-116,42	27,82	30,42	-19,47	15,01	46,66	10,62	-3,41	18,60

Poznámka: Průměr BW (A horizont) – průměrná hodnota RPD spočtená ze všech vzorků odebraných z A horizontu; Průměr BW (B horizont) – průměrná hodnota RPD spočtená ze všech vzorků odebraných z B horizontu; Průměr BW (A i B horizonty) – průměrná hodnota RPD spočtená ze všech odebraných vzorků.

Note: Average BW (A horizon) – RPD calculated using the average value of all samples collected from the A horizon; Average BW (B horizon) – RPD calculated using the average value of all samples collected from the B horizon; Average BW (A and B horizons) – average RPD counted value of all the samples.



Obr. 1: Srovnání měření koncentrací Mn (A) metodou FAAS a Pb (B) metodou SRFA v Centrálních laboratořích ČGS a metodou PRFA. Černá tenká linie představuje přímkou 1 : 1.

Fig. 1: Comparison of measuring concentrations of Mn (A) by the FAAS and Pb (B) by the SRFA in the Central laboratory CGS with the PRFA method. Thin black line represents the 1 : 1 line.

Všechny vzorky ze studovaného území byly měřeny s továrním nastavením PRFA spektrometru. Porovnání výsledků z Centrálních laboratoří a metody PRFA ukazuje obrázek 1, na kterém je spočtena rovnice spojnic trendu (lineární; $y = ax + b$, kde $b = 0$), přímkou 1:1 ukazuje ideální průběh spojnice trendu. Pro každý sledovaný prvek byl spočten Pearsonův korelační koeficient (r^2), mezi metodami prováděnými v Centrálních laboratořích a metodou PRFA. Spolu se směrnici přímkou (a) z rovnice spojnic trendu nám dávají tyto dva výsledky dobrou představu o spolehlivosti sledované metody. Metoda, která má být považována za přesnou, musí mít r^2 větší než 0,9 a směrnici přímkou v rozmezí mezi 0,75 a 1,25. Tabulka 4 ukazuje výsledky u námi sledovaných prvků.

Výsledkem měření vzorků jsou mapy distribucí prvků, ze kterých je možné vycházet pro následné interpretace, jak environmentální, vyznačení potenciálních míst pro vyhledávání rudních surovin, a další. Obrázek 2 ukazuje distribuci Mn metodou FAAS (obr. 2A), metodou PRFA (obr. 2B) a distribuci Pb metodou SRFA (obr. 2C) a metodou PRFA (obr. 2D), na mapových listech Mokrá–Horákov a Brno-sever. Z obrázků je vidět zřetelná podobnost výsledků klasických laboratorních metod s metodou PRFA.

Závěr

Klasické analytické metody jsou časově a finančně náročné. Analýzy metodou PRFA jsou proti klasickým laboratorním metodám rychlé a finančně nenáročné. Při vytváření geochemických map půdního pokryvu 1 : 25 000 je potřeba celý mapový list pokrýt pravidelnou sítí odběrových bodů. Čím hustší je tato síť, tím jsou přesnější i konstruované izoliniové mapy. V současné době je vzhledem k finanční nákladnosti chemických analýz odebíráno přibližně 60 bodů na mapový list. S použitím metody PRFA jako základního skriningu je možné odebírat větší počet vzorků půd na mapový list a pořídít tak mapy distribucí kovů mnohonásobně levněji a je možné se zaměřit na detaily, které se ukáží v průběhu mapování.

Z výsledků vyplývá, že ne všechny prvky jsou měřeny se stejnou spolehlivostí. Proto je vhodné změřit klasickými analytickými metodami cca 10 % z celkového odebraného množství vzorků a tím ověřit spolehlivost výsledků PRFA. Následně je možné pro přesnější měření použít korekce pro daný druh materiálu. Ten se dá vypočítat a pro sledovaný prvek zaměnit za tovární nastavení přístroje. Touto korekcí se naměřené výsledky metodou PRFA blíží reálným hodnotám získaným klasickými laboratorními metodami.

Rozpor mezi měřením As metodou PRFA v georeferenčním materiálu (tab. 2) a reálných vzorků ze studované oblasti (tab. 3), je možné vysvětlit druhem rozkladu vzorků, specifickým složením reálných vzorků, analytickou chybou klasických metod (HGAAS), případně analytickou chybou PRFA spektrometru. V případě, že se jedná o konstantní analytickou chybu PRFA spektrometru, můžeme ji napravit korekčním faktorem pro příslušný prvek.

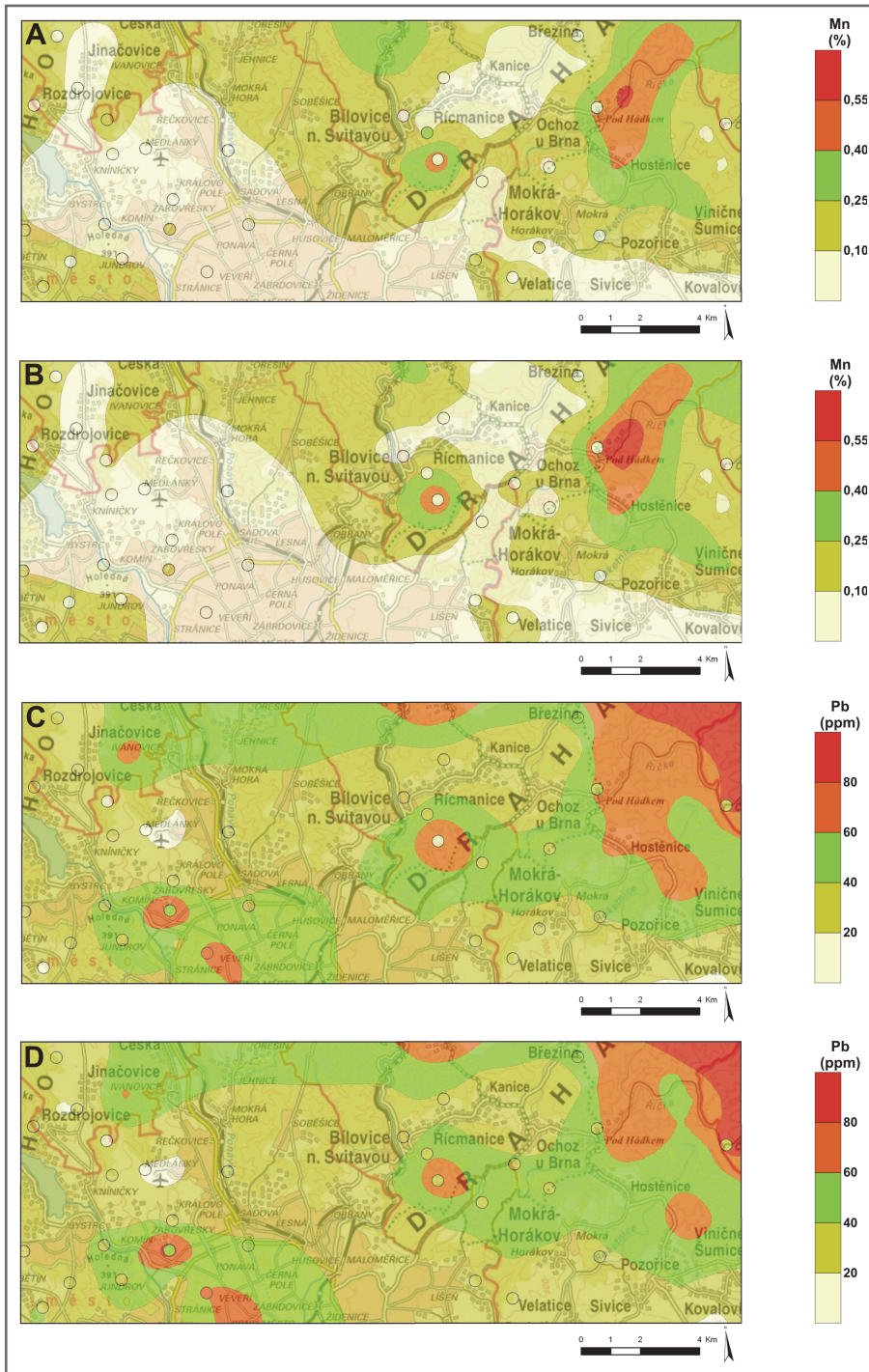
Tab. 4: Pearsonův korelační koeficient (r^2) a směrnice rovnice spojnic trendů (a) mezi metodami používanými v Centrálních laboratořích ČGS a metodou PRFA pro sledované prvky.

Tab. 4: Pearson's correlation coefficient (r^2) and the equation of trendline (a) between the methods used in the Central laboratories of the CGS and the PRFA method for monitored elements.

Prvek	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Pb
Metoda CL ČGS	FAAS	FAAS	SRFA	FAAS	FAAS	SRFA	SRFA	HGAAS	SRFA
r^2	0,8992	0,9805	0,8256	0,9637	0,9762	0,8306	0,9635	0,3767	0,9622
a	0,5268	0,7293	0,6723	0,9824	0,8264	1,0256	0,8386	1,8601	0,9949

Poznámka: CL ČGS – Centrální laboratoře ČGS.

Note: CL CGS – the Central Laboratories of the CGS.



Obr. 2: Porovnání mapy distribuce Mn metodou FAAS (A) a metodou PRFA (B) a mapy distribuce Pb metodou SRFA (C) a metodou PRFA (D). Distribuce prvku v půdním A horizontu je vykreslena izoliniemi. Distribuce prvku v půdním B horizontu je vykreslena bodově (zvýrazněna černým kolečkem).
 Fig. 2: Comparison maps of the Mn distribution by the FAAS method (A) and the PRFA method (B) and the maps of the Pb distribution by the SRFA method (C) and the PRFA method (D). Distribution of elements in the A soil horizon is drawn by contour lines. Distribution of elements in the B soil horizon is plotted like a point (highlighted by a black circle).

Poděkování

Článek vznikl v rámci interního úkolu ČGS č. 390003 Základní geologické mapování 1 : 25 000 v oblasti brněnské aglomerace.

Literatura

- Gilíková, H. – Hladil, J. (eds) – Bubík, M. – Černý, J. – Buriánek, D. – Dvořák, I. – Faměra, M. – Havíř, J. – Hrdličková, K. – Kalvoda, J. – Konečný, F. – Kociánová, L. – Kováčik, M. – Kryštofová, E. – Krumlová, H. – Kumpán, T. – Kuncová, E. – Maštera, L. – Melichar, R. – Müller, P. – Nehyba, S. – Otava, J. – Pecina, V. – Pecka, T. – Tomanová Petrová, P. – Poul, I. – Poullová, D. – Rez, J. – Skácelová, D. – Skácelová, Z. – Slobodník, M. – Šikula, J. – Šrámek, J. – Večeřa, J. – Vít, J. – Weiner, T. (2010): Vysvětlivky k základní geologické mapě ČR list 24-413 Mokrý-Horákov. – MS ČGS, Praha.
- Hanžl, P. – Melichar, R. (1997): The Brno Massif: A section through the active continental margin or a composed terrane? – *Krystalinikum*, 23, 33–58.
- Hanžl, P. – Čech, S. – Čurda, J. – Doležalová, Š. – Dušek, K. – Gürtlerová, P. – Krejčí, Z. – Kycl, P. – Man, O. – Mašek, D. – Mixa, P. – Moravcová, O. – Pertoldová, J. – Petáková, Z. – Petrová, A. – Rambousek, P. – Skácelová, Z. – Štěpánek, P. – Večeřa, J. – Žáček, V. (2009): Směrnice pro sestavení Základní geologické mapy České republiky 1 : 25 000. – MS ČGS, Praha.
- Hanžl, P. (ed.) – Baldík, V. – Bubík, M. – Buriánek, D. – Dolníček, Z. – Dvořák, I. – Fůrychová, P. – Havlín, A. – Hrdličková, K. – Kociánová, L. – Konečný, F. – Krejčí, O. – Krejčí, Z. – Krumlová, H. – Kryštofová, E. – Müller, P. – Paleček, M. – Pecina, V. – Pecka, T. – Poul, I. – Rez, J. – Skácelová, D. – Skácelová, Z. – Slobodník, M. – Šrámek, J. – Tomanová Petrová, P. – Večeřa, J. – Vít, J. (2011): Vysvětlivky k základní geologické mapě České republiky 1 : 25 000 24-324 Brno-sever. – MS ČGS.
- Kováčik, M. – Franců, E. – Geršl, M. – Gürtlerová, P. – Hanžl, P. – Hrdličková, K. – Janoušek, V. – Krumlová, H. – Knésl, I. – Majer, V. – Pecina, V. (v tisku): Metodické pokyny ke Směrnici pro sestavení Základní geologické mapy ČR 1 : 25 000, IV Geochemie. – MS ČGS.
- Pertoldová, J. – Štěpánek, P. (2008): Základní geologické mapování České republiky 1 : 25 000, 2008-2014, číslo úkolu 390000. – Projekt ČGS, 103 s.
- Sine (2003): Innov-X Systems Soil Analyzers – Estimated Lower Detection Limits of Metals in Soil. – Innov-X Systems Ltd., Woburn, USA, 1 s.
- U.S. EPA (2006): XRF technologies for measuring trace elements in soil and sediment. Niton XLt 700 Series XRF Analyzer. – Innovative technology verification report EPA/540/R-06/004. MS US EPA, Washington, 197 pp.