

VALIDACE TERÉNNÍHO RENTGEN-FLUORESCENČNÍHO SPEKTROMETRU PRO POTŘEBY ANALÝZ PŮD, ŘÍČNÍCH SEDIMENTŮ A SUSPENDOVANÉ HMOTY

Evaluation of the field portable X-ray-fluorescence analyzer for the soil, stream sediments and suspended particular matters analyses

Milan Geršl¹, Ilja Knésl²

¹Česká geologická služba, Leitnerova 22, 658 69 Brno; e-mail: milan.gersl@geology.cz

²Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5; e-mail: ilja.knesl@geology.cz

Key words: rentgen-fluorescence, portable XRF, soil, stream sediment, suspended particulate matter

Abstract

The portable X-ray-fluorescence analyser is being used for Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, U, V, Zn a Zr. There is an Alpha model (Innov-X Systems, Inc) used at the Czech Geological Survey for geological mapping, contamination of the soil, stream sediment or vegetation and for geochemical purposes and environmental mapping. For the measurement the total amount of sample with 10–30 g of material was used, it means such amount of material which can cover in large measure the window of the instrument. The thickness of the measured layer varies from 3 to 20 mm. For the study purposes 100 samples was analyzed including 20 reference laboratory samples. Its specification is presented in Table 1. To compare both sets of samples the whole rock analysis of duplicate samples has to be measured and this kind of analysis was provided by Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd., Canada. The results shows that correlation between measurement based on XRF method and reference materials or classic laboratory measurements corresponds in a good way. The most of the evaluated components reaches acceptable relative errors by precision of the measurement. Using this instrument makes the process of samples selection for the regional environmental research or core samples measurement much easier. In a short period we can analyze the wide spectrum of components under the low cost budget.

Úvod

V poslední době se na trhu objevily různé modely terénních, resp. přenosných rentgenfluorescenčních analyzátorů (RFA). Tyto přístroje se stále více uplatňují při základním geologickém výzkumu, průzkumu ložisek nerostných surovin i v environmentálních studiích. Mimo jiné jsou používány také v praxi archeologické, památkářské a restaurátorské, v kriminalistice i v různých odvětvích průmyslu.

Terénní rentgenfluorescenční analyzátoři umožňují v základním provedení stanovit koncentrace celé řady chemických prvků. Jedná se především o Ag, As, Ba, Cd,

Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, U, V, Zn a Zr. Tuto škálu je možno pomocí příslušenství rozšířit i o další prvky, jako například K, Ca, P, a S. Česká geologická služba disponuje modelem Alpha z produkce firmy Innov-X Systems, Inc. (obr. 1), který využívá především při základním geologickém výzkumu a při studiu kontaminace půd, říční sedimentů nebo vegetace pro účely geochemického mapování životního prostředí.

Obecné povědomí o možnostech těchto přístrojů je u nás dosud relativně nízké. S tím také souvisí diskuze o nejistotách měření při stanovení jednotlivých prvků. Proto jsme přistoupili k testování s cílem posoudit kvalitu získaných dat ve srovnání s běžně používanými laboratorními analytickými metodami. Testování bylo prováděno na reálných vzorcích získaných při řešení projektů ČGS a na komerčních laboratorních referenčních materiálech, tzv. geostandardech (tab. 2, Govindaraju 1994).

Princip rentgenfluorescenčního stanovení chemických prvků

Působením rentgenového záření (elektromagnetické záření o vlnových délkách 10^{-2} – 10 nm) na chemické prvky jsou elektrony jejich atomů excitovány do vyšších orbitalů (energetických hladin) nebo uvolněny z elektronového obalu. Uvolněné místo je obsazeno některým z elektronů z vyšších energetických hladin. Přechod elektronu z vyšší na nižší energetickou hladinu je doprovázen emisí fluorescenčního záření. Na základě znalosti vlastností emitovaného záření je možno identifikovat složení zkoumaného vzorku.



Obr. 1: Rentgen-fluorescenční spektrometr, model Alpha, Innov-X Systems, Inc., Česká geologická služba.

Fig. 1: XRF spectrometer, Alpha type, Innov-X Systems, Inc., Czech Geological Survey.

Číslo RM	Označení	Charakteristika RM	Výrobce	Lokalita
15	SGR-1	olejnatá břidlice	USA (USGS)	Utah, USA
20	SDO-1	černá břidlice	USA (USGS)	Kentucky, USA
23	GXR-1	jasperoid	USA (USGS)	Utah, USA
24	GXR-2	půda	USA (USGS)	Utah, USA
25	GXR-3	Fe-Mn-W bohatý sediment z termálních pramenů	USA (USGS)	Nevada, USA
26	GXR-4	Cu-ruda z porfyrového ložiska	USA (USGS)	Utah, USA
27	GXR-5	půda – B horizont	USA (USGS)	Maine, USA
28	GXR-6	půda – B horizont	USA (USGS)	Severní Karolina, USA
30	SY-3	syenit	Kanada (CCRMP)	Ontario, Kanada
38	SO-3	půda – kalkreťový C horizont	Kanada (CCRMP)	Ontario, Kanada
44	ASK-2	břidlice	Norsko (ASK)	Oslo, Norsko
45	ASK-3	sulfidická ruda z olověno-zinkového ložiska	Norsko (ASK)	
71	T-1	tonalit	–	Tanzanie
149	JG - 3	granodiorit	Japonsko (GSJ)	Honšú, Japonsko
161	JP-1	peridotit (dunit)	Japonsko (GSJ)	Hokkaidó, Japonsko
206	NIM-S	syenit	JAR (MIN-TEK)	Palabora, JAR
286	CHR-PT+	chromit	Velká Británie	Šetlandské ostrovy, Skotsko
296	JSd-2	říční sediment	Japonsko (GSJ)	Honšú, Japonsko
301	JGb-2	gabro – leukokrání	Japonsko (GSJ)	Honšú, Japonsko
374	UMT - 1	ultramafické kaly	Kanada	Kanada

RM – referenční materiál; ASK – Analytisk Sporelement Komite, Norway; CCRMP – Canadian Certified Reference Materials Project; GSJ – Geological Survey of Japan; MINTEK – Council for Mineral Technology, South Africa;

Tab. 2: Referenční materiály analyzované terénním RFA.
Tab. 2: The list of reference samples analysed by portable XRF.

Zdrojem záření je radioizotopový zářič nebo rentgenová výbojka. Z bezpečnostního hlediska se v současnosti upouští od radioizotopového zářiče, a to i přes řadu výhod, jako je nízká hmotnost přístroje (vhodná právě pro polní aplikaci) nebo velmi stabilní zdroj záření. Primární záření musí mít energii dostatečnou pro excitaci elektronů do vyšších orbitalů.

Základní parametry rentgenfluorescenčních analyzátorů

Standardní parametry rentgenky, které se používají u analyzátorů zemin od firmy Innov-X, jsou voleny tak, aby pokryly co nejširší spektrum analyzovaných prvků. Rentgenová výbojka spektrometru Alpha se stříbrnou nebo wolframovou anodou pracuje s napětím 10–40 kV a proudem 10–100 µA. Sekundární (fluorescenční) rentgenové záření, je snímáno Si PiN diodovým detektorem (Innov-X

Systems, Inc., 2005). Intenzita sekundárního záření je kvantitativně vyhodnocena v rozsahu 0–0,3 Å (0–40 keV) vlnové délky. Pro stanovení množství jednotlivých prvků je použita intenzita jejich charakteristických spektrálních linií (Fišera et. al, 2003).

Proces měření a dosažené výsledky se průběžně zobrazují na displeji PDA. Záznam výsledků zobrazuje měřený prvek, vypočtenou koncentraci a chybu měření. Tato chyba je vypočtena jako statistická odchylka 1 sigma. Chyba se snižuje s prodlužující se dobou měření. Dále je uveden seznam prvků, jejichž koncentrace jsou pod detekčním limitem. U těchto prvků je zobrazena hodnota menší než LOD (detekční limit). LOD je definován jako trojnásobek statistické chyby vypočtené z měřeného spektra prvku.

Příprava vzorků pro RFA

Polním RFA je možné měřit přímo v terénu, a to především při rychlém orientačním průzkumu nebo na zahraničních expedicích. Výsledky terénních měření však mohou být výrazně zkresleny rozdílnou heterogenitou a různou vlhkostí získaných vzorků. Z těchto důvodů bylo měření prováděno v laboratoři, po přípravě vzorků. Vzorky byly nejprve sušeny při pokojové teplotě do 25 °C. Vzorky říčních sedimentů, suspendované hmoty a půd byly před měřením vysušeny a síťovány (velikost oka 0,063 mm). Podsítný produkt byl mlet na laboratorním achátovém mlýnku, kvartován a následně rozdělen na dva duplicitní vzorky pro stanovení analyzátořem RFA a pro celohorninovou analýzu metodou ICP. Na rozdíl od klasické laboratorní RFA nebyly vzorky před analýzou peletizovány přidávkem tmelícího materiálu. Pro měření byly homogenizované vzorky ukládány v standardních PE sáčcích.

Metodika měření RFA

Pro měření bylo použito 10–30 g vzorku, resp. takové množství, aby jím bylo zcela zakryto měřicí okénko přístroje. Mocnost měřené vrstvy se pohybovala od 3 do 20 mm. Pro potřeby této studie bylo analyzováno 100 vzorků včetně 20 komerčních laboratorních referenčních materiálů. Jejich specifikace je uvedena v tabulce 1. Měření přenosným RFA

Typ vzorku	Oblast	Počet vzorků
Půda	Českomoravská vysočina	8
Říční sediment	Povodí Bíliny, Dyje, Svratky	57
Suspendovaná hmota	Řeky Dyje a Svratka	15
Referenční materiál	Referenční materiál	20
Počet vzorků celkem		100

Tab. 1: Přehled analyzovaných vzorků.
Tab. 1: The list of analyse samples.

byla provedena za následujících podmínek: Doba měření 2 min, analytický mód: zeminý. V průběhu měření byl spektrometr fixován v měřicím nástavci. Před vlastním měřením byl přístroj standardizován vnějším kovovým standardem dodaným výrobcem. Výrobce uvádí následující odhadované spodní meze detekce pro silikátovou a půdní matici: Pb (11 a 14 ppm) , Zn (20 a 30 ppm), As (9 a 13 ppm), Cr (200 a 250 ppm). Výsledky byly uloženy do interní paměti přístroje a následně zpracovány pomocí

programu MS Active Sync. Hodnoty menší než LOD byly pro potřeby této studie nahrazeny 0,25 * 1 sigma. Zda byly hodnoty menší než LOD ve výpočtu uvažovány, je uvedeno u každé z provedených operací.

Metodika celohorninové analýzy ICP

Pro srovnání byla použita celohorninová analýza duplicitních vzorků prováděná výhradně v laboratořích Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd. v Kanadě. Rozklad vzorku byl pro potřeby stanovení refraktorních prvků a REE proveden 0,1 g vzorku tavením s metaboritanem nebo tetraboritanem lithným a rozpouštěním v kyselině dusičné. Pro stanovení kovů bylo použito rozkladu 0,5 g vzorku v aqua regia při 95 °C. Analýza roztoku pak byla provedena metodou ICP-MS. Použitá metodika včetně detekčních limitů atd. je detailně popsána v příručce Acme Analytical Laboratories Ltd. (2008). Hodnoty menší než LOD byly pro potřeby této studie nahrazeny 0,5 LOD. Zda byly hodnoty menší než LOD ve výpočtu uvažovány, je uvedeno u každé z provedených operací.

Statistické zhodnocení dat

Statistické vyhodnocení přípravy vzorků pro měření polním RFA provedl například Bernick et al. (1995). Použitím polního RFA pro účely rychlého ověření koncentrací širší škály chemických prvků v různých druzích geologických materiálů se zabývali Hewitt (1995) a Kalnicky – Singhvi (2001). Srovnání analýz terénním RFA spektrometrem s laboratorními metodami FAAS provedli Mäkinen et al. (2005) a rozdíl mezi terénní rentgenovou

fluorescencí a ICP-OES testovali Kilbridge et al. (2006). Specifické materiály např. posuzující kvalitu ovzduší zkoumali Harper et al. (2007).

V tomto textu autoři srovnávají výsledky analýz geomateriálů přenosného RFA spektrometru Alpha (vyrobeného firmou Innov-X Systems Ltd.) a ICP-MS (Acme Analytical Laboratories, Ltd., Vancouver) formou korelací, dále byly spočteny průměrná hodnota relativní chyby a střední hodnota relativní chyby.

Měřením referenčních materiálů (tab. 2) byly stanoveny relativní chyby a přesnosti měření.

Relativní chyba měření pro jednotlivé geostandardy byla vypočtena ze vztahu:

$$\delta = \frac{b-a}{a} * 100$$

kde b je koncentrace měřeného chemického prvku stanovená terénním rentgen-fluorescencním analyzátořem, hodnota a je certifikovaná hodnota koncentrace stejného prvku v geostandardu. Ze vzorce vyplývá, že záporné hodnoty δ označují obsahy nižší ve srovnání s hodnotou geostandardu, kladné hodnoty označují obsahy vyšší.

Pro stanovení relativní chyby měření bylo použito 20 geostandardů (tab. 2; Govindaraju 1994, Certifikát 2004). Průměr relativních chyb všech geostandardů je označován jako průměrná relativní chyba. Z relativních chyb byly počítány také jejich střední hodnoty – mediány.

	As	Ba	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Rb	Sr	U	Zn	Zr
Počet měřených vzorků	17	16	19	20	11	13	20	17	16	17	15	19	17
Počet výsledků větší než LOD	12	9	8	17	3	7	6	14	15	16	5	18	15
Počet výsledků menší než LOD	5	7	11	3	8	6	14	3	1	1	10	1	2
Korelace (včetně menší než LOD)	0.9945	0.8126	1.0000	0.9921		0.9744	0.9958	0.9996	0.9812	0.9985		0.9999	0.9738
Korelace (pouze větší než LOD)	0.9944	0.7250	1.0000	0.9920		0.9859	0.9949	0.9996	0.9804	0.9986		0.9999	0.9720
Průměrná hodnota relativní chyby (včetně menší než LOD)	41.20	45.28	430.72	227.60		335.04	-12.25	66.50	4.61	-23.29		27.28	-17.84
Střední hodnota relativní chyby (včetně menší než LOD)	-6.09	-60.09	25.00	-10.49		-11.29	-19.72	-11.26	-10.13	-2.97		-10.17	-10.49

Tab. 3: Přehled výsledků stanovených referenčních materiálů.

Tab. 3: The outline of results of reference samples analysed by portable XRF.

	As	Ba	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Rb	Sr	U	Zn	Zr	Fe	Mn	Ti
Počet měřených vzorků	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Počet výsledků větší než LOD	47	64	79	74	11	42	70	80	80	80	0	80	80	80	80	80
Počet výsledků menší než LOD	33	16	1	6	69	38	10	0	0	0	80	0	0	0	0	0
Korelace (včetně menší než LOD)	0.9905	0.6583	0.9318	0.9037		0.6426	0.9426	0.8719	0.8427	0.9789		0.9537	0.8088	0.9332	0.9206	0.8917
Korelace (pouze větší než LOD)	0.9914	0.6316	0.9332	0.9007		0.4080	0.9520	0.8719	0.8427	0.9789		0.9537	0.8088	0.9332	0.9206	0.8917
Průměrná hodnota relativní chyby (včetně menší než LOD)	-1.52	-26.85	36.30	28.00		15.01	5.89	64.78	-3.72	-3.99		21.17	-6.89	-3.81	-14.17	12.77
Střední hodnota relativní chyby (včetně menší než LOD)	-11.15	-30.53	28.72	10.78		-1.08	9.23	30.87	-4.36	-3.49		4.03	-10.40	-6.00	-20.23	2.95

Tab. 4: Přehled výsledků stanovených reálných vzorků.

Tab. 4: Results analysed samples.

Přesnost měření byla vypočtena ze vztahu:

$$Přesnost = \frac{\sigma}{\rho}$$

Kde σ je směrodatná odchylka třiceti měření stejného vzorku geostandardu polním RFA spektrometrem, ρ je průměrná hodnota souboru dat pro uvažovaný chemický prvek. Pro výpočet přesnosti stanovení byl použit geostandard č. 7001 (CERTIFIKÁT 2004), měření bylo opakováno třicetkrát.

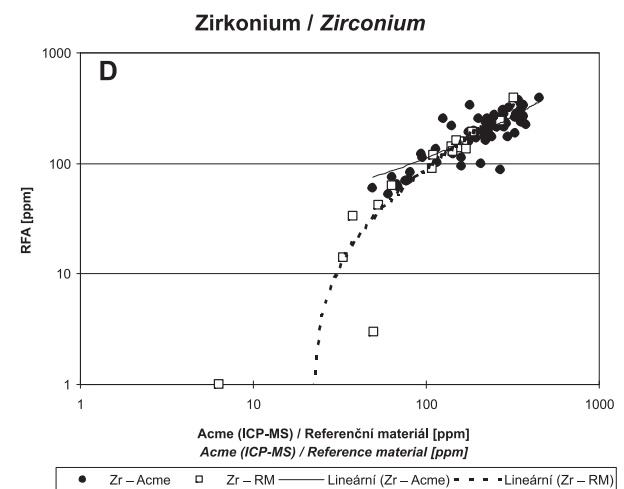
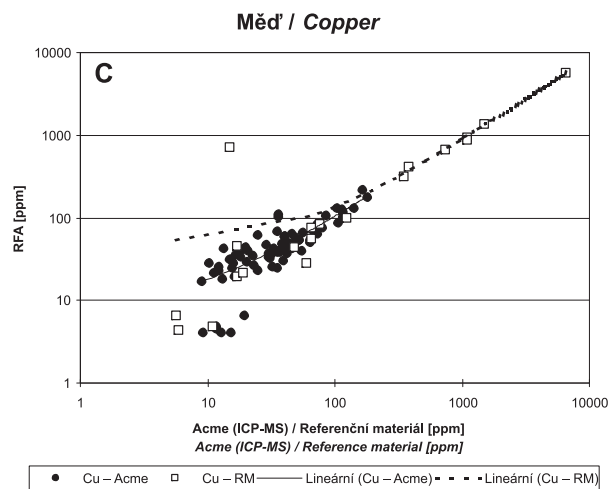
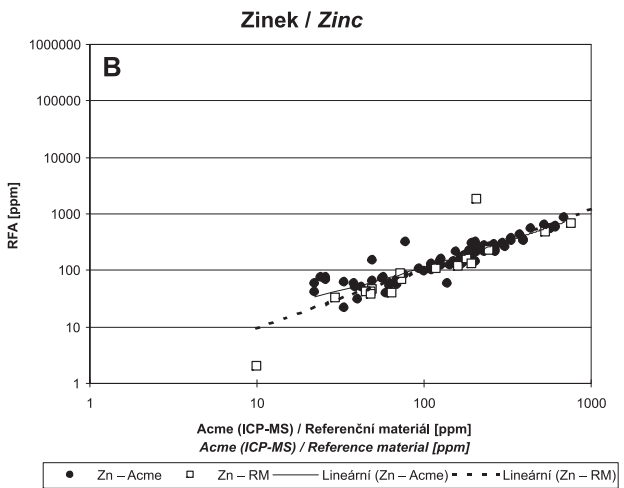
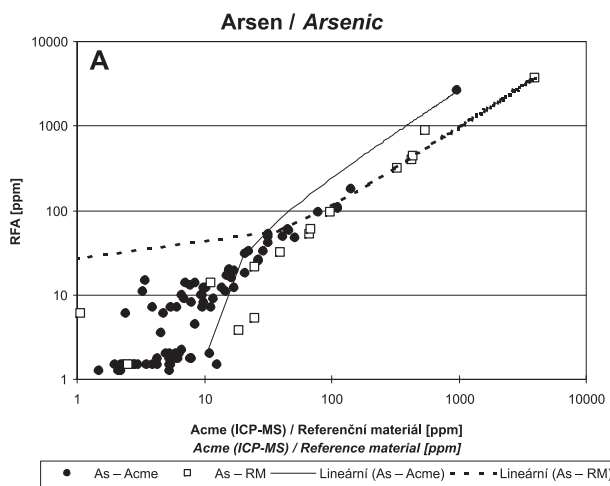
Výsledky a diskuze

Výsledky stanovení referenčních materiálů jsou uvedeny v tab. 3. Výsledky stanovení běžných prvků v reálných vzorcích podle přehledu v tab. 1 jsou uvedeny v tab. 4. Z provedených stanovení byla vypočítána korelace se srovnávaným materiálem, tedy s referenčními materiály nebo s výsledky analýz duplicitních vzorků. Z výsledků stanovení byla dále vypočtena relativní chyba a pro jednotlivé prvky stanovena její průměrná a střední hodnota. Z důvodů vysokého počtu hodnot stanovení menších než mez detekce (LOD) nebyly hodnoceny stanovení rtuti a uranu.

Prvky As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Zn, Zr poskytují obecně velmi dobré korelace mezi měřeními pomocí RFA a klasickými laboratorními metodami. Většina hodnocených prvků dosahuje přijatelných relativních chyb i přesností měření, za velmi dobré lze označit stanovení As, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Rb, Sr, Ti, Zn, Zr. Přesnost, tj. opakované měření jednoho standardu, je nejvyšší u zinku a olova, poněkud nižší u chromu a arsenu.

Grafické znázornění v grafech s logaritmickým měřítkem ukazuje na podobné trendy v případě srovnávání s reálnými vzorky a s referenčními materiály (obr. 2A–D). U některých prvků, např. u arsenu a mědi (obr. 2A, B), neexistuje zřetelná závislost v oblastech kolem meze detekce.

Výsledky reprodukovatelnosti měření polním spektrometrem v závislosti na koncentraci sledovaných prvků v různých typech analyzovaných materiálů ukazují, že se rozptyl dat zvyšuje se snižováním obsahu prvku ve vzorku. Reprodukovatelnost dat klesá v blízkosti hodnot blízkých mezi detekce. Pro potřeby této pilotní studie lze některé rozdíly vysvětlit relativně malým souborem statisticky



Obr. 2A–D: Příklady korelace výsledků stanovení mezi terénním RFA a laboratorní ICP-MS. A – arsen, B – zinek, C – měď, D – zirkonium.

Fig. 2A–D: Correlations examples of determinations results between portable XRF and ICP-MS. A – arsenic, B – zinc, C – copper, D – zirconium.

hodnocených dat a přítomností odlehlých a extrémních hodnot.

Závěr

Výsledky provedených stanovení ukázaly, že korelace mezi měřením pomocí RFA a referenčními materiály nebo klasickými laboratorními metodami jsou u většiny běžně analyzovaných prvků na velmi dobré úrovni. Většina hodnocených prvků dosahuje přijatelných relativních chyb i přesností měření. Vnější standard dodávaný výrobcem umožňuje standardizovat podmínky měření, avšak kvalitě získaných dat lze posoudit pouze použitím celé řady geostandardů, které pokrývají široké prvkové spektrum i interval koncentrací sledovaných prvků. Je samozřejmé, že meze detekce pro jednotlivé prvky při měření polním spektrometrem jsou vyšší ve srovnání s laboratorními metodami.

Terénní RFA se tak stává výborným pomocníkem, umožňujícím rychlou orientaci při terénních pracích, obzvláště při environmentálním posouzení kontaminace půd, řečištních sedimentů i vegetace. Při geologicko-průzkumných pracích může tento přístroj ušetřit náklady na laboratorní práce, kdy je možno zadávat jen zajímavé vzorky s koncentracemi studovaných prvků nad předem stanovenou mez na laboratorní vyhodnocení.

Významné uplatnění získává tento přístroj v naší praxi při rozhodování o výběru vzorků pro náročné analýzy z velkého množství získaných vzorků jako jsou regionální environmentální průzkumy nebo profily vrtnými jádry. Metoda umožňuje v poměrně krátké době analyzovat široké spektrum prvků při velmi nízkých provozních nákladech.

Poděkování

Za cenné rady a náměty k diskuzi při řešení této studie děkujeme doc. RNDr. Bohdanu Kříbkovi, DrSc.

Práce byla uskutečněna díky finanční podpoře projektu MŽP-OOHPP-87/08/GP – Organické polutanty a jejich přírodní analogy v suspendované hmotě řeky Bílina a v sedimentech její snosové oblasti a interního projektu České geologické služby 327400.

Literatura

- Acme Analytical Laboratories Ltd. (2008): AcmeLabs. Services & Fees 2008. – Acme analytical laboratories Ltd., 36 p., Vancouver B.C.
- Bernick, M. B. – Getty, D. – Prince, G. – Sprenger, M. (1995): Statistical evaluation of field-portable X-ray fluorescence soil preparation methods. – *Journal of Hazardous Materials*, 43, 111–116.
- Fišera, M. – Juna, M. – Mihaljevič, M. – Pokorný, J. – Rubeška, I. – Sixta, V. – Šulcek, Z. – Veselý, J. (2003): Analytical methods. – In: Pašava, J. – Kříbek, B. (2003): *Geochemical Prospecting Methods and Their Environmental Applications*. – Textbook of Geochim postgradual training course, Czech geological survey Prague.
- Govindaraju, K. (1994): Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. – *Geostandards Newsletter* 18, SI, 1–158.
- Harper, M. – Pacolay, B. – Hintz, P. – Bartley, D. L. – Slaven, J. E. – Andrew, M. E. (2007): Portable XRF analysis of occupational air filter samples from different workplaces using different samplers: final results, summary and conclusions. – *J Environ Monit.* 2007 Nov; 9 (11): 1263–70. Epub 2007 Aug 21.
- Hewitt, A. D. (1995): Rapid screening of metals using portable high resolution X-ray fluorescence spectrometers. – Online dokument: http://www.crrel.usace.army.mil/techpub/CRREL_Reports/reports/SR95_14.pdf.
- Innow-X Systems, Inc. (2005): *Innow-X systems Alpha Series™*, rentgenový fluorescenční spektrometr. – Manuál, ver. 2.1, srpen 2005, 1–66. Woburn.
- Kalnicky, J. D. – Singhvi, R. (2001): Field portable XRF analysis of environmental samples. – *Journal of Hazardous Materials*, 83, 93–122.
- Kilbridge, C. – Poole, J. – Hutchings, T. R. (2006): A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. – *Environmental Pollution*, 143, 16–23.
- Mäkinen, E. – Korhonen, M. – Viskari, E. L. – Haapamäki, S. – Järvinen, M. – Lu, L. (2005): Comparison of XRF and FAAS methods in analysing CCA contaminated soils. – *Water, Air, and Soil Pollution*, 171, 95–110.