

VYUŽITÍ TERÉNNÍHO RENTGENOFLOURESCENČNÍHO SPEKTROMETRU PRO ANALÝZU ORGANOMINERÁLNÍCH MATRICÍ

Applicability of portable x-ray fluorescence spectrometer in organomineral matrix analyses

Milan Geršl¹, Eva Geršlová², Pavol Findura³, Jan Mareček¹

¹ Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky, AF, Mendelova univerzita v Brně; Zemědělská 1, 613 00 Brno; e-mail: gersl@mendelu.cz

² Ústav geologických věd, PřF, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

³ Katedra strojov a výrobných systémov, Technická fakulta, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Trieda A. Hlinku 2, 949 76 Nitra

Key words: X-Ray fluorescence, portable XRF, soil, organomineral matrix

Abstract

The portable X-ray-fluorescence analyzer (Innov-X Systems, Inc.) is routinely used as screening tool in geochemical and environmental mapping. The applicability in organomineral matrices was not tested yet. The biogas is produced from maize silage, grass silage, beef and pig manure and slurry, sewage sludge, organic wastes from food industries, organic household waste. As the main result the digestate (anaerobic digestion residues) is manufactured. The digestate is used as fertilizer and/or fuel. In the presented study the three reference materials and three samples of the digestate were analyzed 50 times each. RFA analytical conditions for reference material and samples: Innov-X Systems, Inc., Delta, time measurement: 1. beam: energy 1–40 kV, time 140 s.; 2. Beam: energy 2–10 kV, time 140 s., analytical mode: geochem2. Statistical evaluation of the data set allowed comparison among accuracy and reproducibility for organomineral matrices. The results are in good correlation with data from standard elemental analyses. The presented results has proved very good or satisfactory reproducibility for fourteen elements (Al, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Mo, Ag, Pb, Th). The results for three elements (Al, S, Fe) in digestates have high reproducibility, for the Ag, Mn, Mo, Sr, Zr, Th have good reproducibility. The portable XRF is suitable for the mineral fraction characterization in the agricultural materials such as composts, digestates and silages.

Terénní rentgenofluorescenční analýza

Moderní terénní pracoviště geologických, geochemických, pedologických i jiných oborů v poslední době disponují přenosnými rentgenofluorescenčními analyzátoři (RFA). Tyto přístroje se uplatňují při základním geologickém výzkumu, průzkumu ložisek nerostných surovin, odpadovém hospodářství a v environmentálních studiích. Srovnání analýz terénním RFA spektrometrem s laboratorními metodami FAAS provedli např. Mäkinen et al. (2005) a srovnání mezi terénní rentgenovou fluorescencí a ICP-OES testovali Kilbridge et al. (2006). Validaci RFA pro potřeby analýz půd, říčních sedimentů a suspendované hmoty ve vodních tocích provedli Geršl a Kněsl (2009). Cílem práce je ověření využitelnosti terénní rentgenofluorescenční analýzy pro analýzu organominerálních materiálů, především fermentačních zbytků z bioplynových stanic, kompostů, siláže apod.

Terénní rentgenofluorescenční analyzátoři umožňují v základním provedení stanovit koncentrace celé řady chemických prvků. Jedná se především o Al, Ag, As, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, Hf, Hg, In, K, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Rb, Re, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, Tl, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr. Naopak za problematicky měřitelné lze vzhledem k podobě jejich fluorescenčních spekter označit Mg a Co. Podle údajů výrobců je terénním RFA možné měřit přímo v terénu. Tato měření jsou však silně ovlivněna heterogenitou přírodních materiálů a proměnlivou vlhkostí hodnoceného vzorku. Získané výsledky jsou téměř neopakovatelné. Terénní měření jsou vhodná pro rychlý orientační průzkum. Pokud je cílem měření získat hodnoty s vysokým stupněm opakovatelnosti a správnosti,

je nezbytné použít přístroj v laboratoři, resp. v jakémkoliv objektu a vzorky je nutno připravit standardizovaně.

Princip rentgenofluorescenčního stanovení prvků

Působením rentgenového záření (elektromagnetické záření o vlnových délkách 10^{-2} –10 nm) na chemické prvky jsou elektrony jejich atomů excitovány do vyšších orbitů (energetických hladin) nebo uvolněny z elektronového obalu. Uvolněné místo je obsazeno elektronem z vyšších energetických hladin. Přejít elektronu z vyšší na nižší energetickou hladinu je doprovázen emisí fluorescenčního záření. Na základě znalosti vlastností emitovaného záření je možno identifikovat složení vzorku. Zdrojem záření je rentgenová výbojka, jejíž záření musí mít dostatečnou energii pro excitaci elektronů do vyšších orbitalů. Pro stanovení množství jednotlivých prvků je použita intenzita jejich charakteristických spektrálních linií (Fišera et al. 2003). 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. Ve výsledcích 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.

Ověření použitelnosti RFA bylo provedeno na fermentačních zbytcích bioplynových stanic. Fermentační zbytek (digestát) je sekundárním výstupním produktem bioplynových stanic. Fermentační zbytek obsahuje vysoké koncentrace celkového dusíku, z čehož 60–80 % představuje dusík amoniakální, dále fosfor a draslík, což zvyšuje

Tab. 1: Statistické zhodnocení výsledků měření referenčních materiálů a reálných vzorků.

Tab. 1: Statistic evaluation of measurement from reference materials and samples.

	Al	S	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	Mo	Ag	Pb	Th
BBW 07603 GSV-2														
Průměr [ppm]	1143,27	7244,86	16275,25	34099,96	63,28	1481,13		79,08	238,12	7,66	3,26	28,44	56,96	11,31
Medián [ppm]	1090,71	7246,44	16272,27	34074,22	62,59	1480,27		79,23	238,25	7,67	3,08	28,54	56,98	11,42
Rozptyl	70889,80	1462,65	18416,64	127797,57	14,87	255,90		1,63	3,54	0,25	0,39	2,88	0,81	0,71
Sm. odch.	266,25	38,24	135,71	357,49	3,86	16,00		1,28	1,88	0,50	0,62	1,70	0,90	0,84
Prům. odchylka	216,35	29,72	96,91	240,84	3,08	13,40		0,95	1,52	0,39	0,51	1,37	0,71	0,65
Šikmost	0,65	-0,24	-0,90	-1,90	-0,15	0,04		0,10	-0,21	0,14	0,78	0,35	-0,44	-1,17
Nist 2702														
Průměr [ppm]	48705,38	10705,66	20064,28	2804,75	1667,75	71293,34	145,61	496,50	117,17	304,44	12,07		135,21	22,24
Medián [ppm]	49203,57	10642,70	20013,60	2769,35	1667,62	71240,66	145,14	496,48	117,24	303,29	11,64		135,08	21,93
Rozptyl	2546960,99	128793,77	48492,10	19129,42	155,23	68763,53	6,25	19,38	0,86	10,87	2,55		2,37	2,50
Sm. odch.	1595,92	358,88	220,21	138,31	12,46	262,23	2,50	4,40	0,93	3,30	1,60		1,54	1,58
Prům. odchylka	1302,25	339,87	172,40	114,35	9,37	211,45	2,04	3,57	0,80	2,76	1,32		1,20	1,30
Šikmost	-0,94	0,19	1,00	0,77	0,09	0,43	0,53	-0,12	-0,29	0,72	0,86		0,50	0,60
Metranal 19														
Průměr [ppm]	55533,88	18416,19	22729,06	3500,90	412,10	36002,73	113,34	171,42	142,43	182,99	6,93	62,44	57,84	12,48
Medián [ppm]	55345,43	18429,27	22387,31	3517,35	413,50	36043,22	112,15	171,47	142,11	182,88	6,88	62,22	57,74	12,79
Rozptyl	2294637,33	544973,87	960320,94	13435,57	107,41	83920,60	40,88	7,22	4,45	4,35	0,58	12,35	1,36	0,67
Sm. odch.	1514,81	738,22	979,96	115,91	10,36	289,69	6,39	2,69	2,11	2,09	0,76	3,51	1,17	0,82
Prům. odchylka	1241,15	549,86	873,43	95,56	8,06	222,86	5,50	2,17	1,84	1,66	0,61	2,77	0,95	0,69
Šikmost	7,47	7,46	7,47	5,02	-4,08	0,57	-3,75	-4,05	-4,05	-4,06	-2,68	-3,67	-4,02	-3,55
D140009														
Průměr [ppm]	1866,88	7514,27	86269,61	26080,30	332,74	2993,37	149,95	631,19	88,93	6,82		16,42		
Medián [ppm]	1819,00	7670,45	85800,85	26971,09	337,94	2990,31	153,62	647,22	89,49	6,88		16,74		
Rozptyl	99130,51	95039,84	1037304,48	2297296,11	348,24	10260,83	54,05	538,19	2,17	0,24		2,48		
Sm. odch.	314,85	308,29	1018,48	1515,68	18,66	101,30	7,35	23,20	1,47	0,49		1,58		
Prům. odchylka	245,69	304,59	943,41	1498,04	17,89	97,83	6,98	22,87	1,35	0,39		1,40		
Šikmost	0,73	-0,08	0,25	-0,06	-0,02	-0,01	-0,11	-0,10	-0,27	0,21		-0,12		
D130026														
Průměr [ppm]	947,05	4359,63	46458,55	24191,23	198,63	1763,01	30,94	222,93	40,53	13,30	4,20	36,60	3,52	17,20
Medián [ppm]	609,10	4359,12	46476,01	24191,77	199,59	1761,66	30,94	223,16	40,60	13,42	4,15	36,41	3,49	17,22
Rozptyl	164934,84	3561,95	44454,97	131037,62	45,62	125,55	2,72	7,35	1,14	0,33	0,26	3,87	0,49	0,31
Sm. odch.	406,12	59,68	210,84	361,99	6,75	11,20	1,65	2,71	1,07	0,57	0,51	1,97	0,70	0,56
Prům. odchylka	379,97	54,40	188,32	355,58	5,48	9,64	1,24	2,35	1,02	0,46	0,41	1,54	0,57	0,41
Šikmost	0,61	0,25	0,00	0,01	-0,66	-0,19	-0,89	0,12	-0,04	-0,41	0,68	0,14	0,04	-0,46
D130028														
Průměr [ppm]	1352,26	7279,58	33680,10	24708,58	305,13	3261,29	75,64	339,48	55,18	11,29	5,52	30,86		16,92
Medián [ppm]	1348,46	7167,26	20846,14	24090,46	295,97	3299,17	55,93	262,38	46,69	12,26	4,67	34,34		16,27
Rozptyl	180862,99	70931,43	666136989,34	1970780,31	491,23	8973,15	1640,03	24678,42	306,53	5,34	3,80	62,49		2,66
Sm. odch.	425,28	266,33	25809,63	1403,84	22,16	94,73	40,50	157,09	17,51	2,31	1,95	7,90		1,63
Prům. odchylka	317,62	210,49	20647,39	1115,94	17,38	78,22	32,37	125,65	14,00	1,82	1,54	6,17		1,29
Šikmost	0,37	1,52	1,60	1,55	1,46	-1,09	1,59	1,60	1,60	-1,52	1,48	-1,56		1,23

kladný vliv digestátu při aplikaci na zemědělskou půdu (Tambone et al. 2009). Hodnota pH fermentačního zbytku je obvykle 7,5–8,3 (Gómez et al. 2007). Fermentační zbytek je aplikován na půdu jako hnojivo, pokud nespĺňuje požadavky legislativy je používán jako vstupní materiál v kompostárnách, rekultivační materiál nebo po vysušení jako palivo. Pro všechny tyto aplikace jsou informace o prvkovém složení, případně o obsazích toxických kovů, poměrně zásadní. V současné době jsou opomíjeny. Proto jako pilotní byly vybrány vzorky fermentačních zbytků z bioplynových stanic.

Příprava vzorků a metodika měření

Celkem bylo měření realizováno na 3 komerčně vyráběných referenčních materiálech (RM) a 3 vzorcích digestátu z bioplynové stanice. Každé měření bylo 50x opakováno. Analyzované vzorky byly nejprve sušeny při teplotě 105 °C, následně mlety střížným mlýnem, homogenizovány a síťovány na podsítnou frakci sítím s velikostí oka 0,100 mm. Referenční materiály byly před analýzou pouze sušeny. Všechny vzorky byly analyzovány v plastových kyvetách pro XRF s mylarovou krycí fólií. Kyvety zajišťují jednotnou geometrii vzorku i prostupnost rentgenového záření definovanou vlastnostmi mylarové fólie.

Podmínky analýzy RFA pro RM i reálné vzorky: Innov-X Systems, Inc., Delta, doba měření: 1. 1–40 kV 140 s.; 2. 2–10 kV 140 s., analytický mód: geochem2. Počet opakování každého měření: 50×. Před měřením byl přístroj standardizován vnějším standardem dodaným výrobcem. Hodnoty menší než LOD byly pro potřeby této studie nahrazeny hodnotou = 0,25 × 1 sigma. Naměřená data byla zpracována pomocí programu StatSoft, Inc. (2011), STATISTICA (data analysis software system), ver. 10.

Použité referenční materiály

- GBW07603 (GSV-2) – větve a listy keřů – Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang Čína
- Nist 2702 – mořský sediment, přístav Baltimore, USA
- Inorganic Ventures, USA
- Metranal 19 – zemědělská půda písčito-jílovitá – Analytika s. r. o, ČR

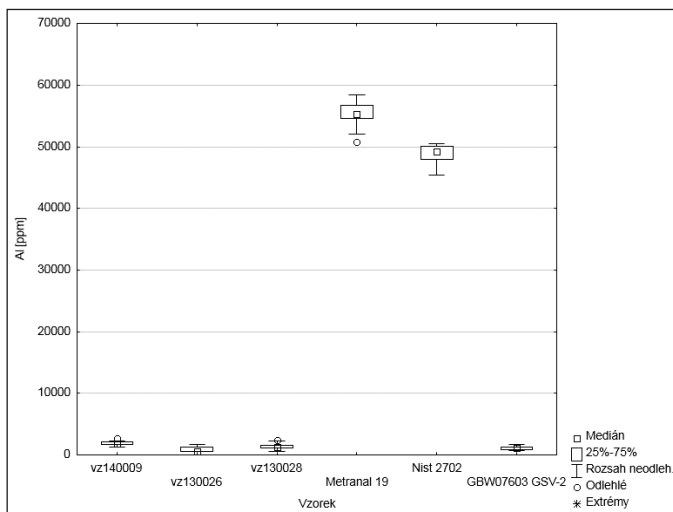
Měřené reálné vzorky

- D130026 – Fermentační zbytek, Želatovice, 7. 2013
- D130028 – Fermentační zbytek, Čejč, 8. 2013
- D140009 – Fermentační zbytek, Čejč, 1. 2014

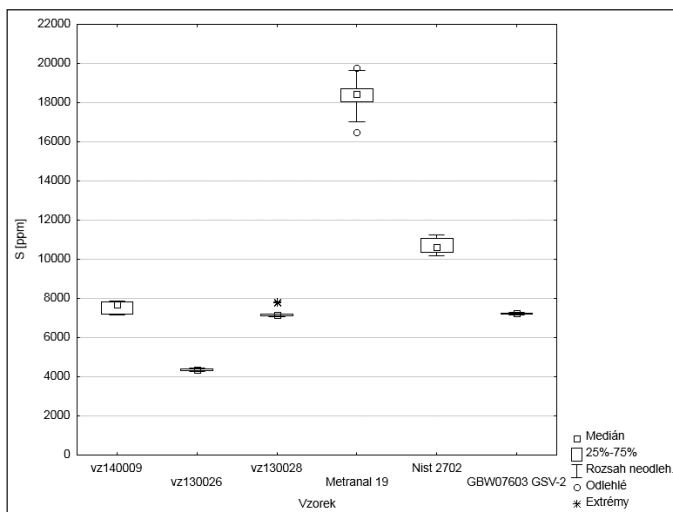
Výsledky měření a diskuze

Referenční materiály byly vybírány s ohledem na vhodnost maticí a přítomnost zájmových prvků. Analýza reálných vzorků pak musela být v souladu s dostupnými standardy a s prvky obsaženými v daných materiálech. Z těchto důvodů bylo přistoupeno k měření prvků: Al, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Mo, Ag, Pb a Th. Získaná data byla zhodnocena statistickými procedurami s cílem zjistit rozptyl dat, resp. opakovatelnost měření, směrodatnou odchylku a šikmost datového souboru. Výsledky jsou uvedeny v tab. 1. Pro hodnocení datových souborů byl použit software MS Excel a Statistica 10, StatSoft, Inc.

V případě Al, S, Fe jsou výsledky měření organických materiálů výborné a je možno je považovat za spolehlivější, než podobná stanovení u minerálních vzorků. Rozptyl naměřených hodnot je zřetelně nižší u organických materiálů (obr. 1 a obr. 2). Dobrou opakovatelnost poskytují také měření Ag, Mn, Mo, Sr, Zr, Th. A to i s ohledem na skutečnost, že se snižující se koncentrací spolehlivost měření klesá (Geršl – Kněsl, 2009). Za vyhovující lze považovat stanovení Cu, Pb. Cu však není obsažena v RM GBW07603 (GSV-2) a Pb se ve 2 vzorcích fermentačních zbytků pohybovalo pod detekčním limitem (LOD). Kvalitu rutinních měření v reálných provozech lze zvýšit použitím korekčního faktoru (*kor_faktor*). Ten je vypočten pro každý měřený prvek zvlášť z *certifikované koncentrace* (*koncentrace_crt*) obsažené v referenčním materiálu, z *průměrné koncentrace* (*koncentrace_avg*) získané výpočtem průměru z 50 měření tohoto materiálu a z *továrního faktoru* udaného výrobcem RFA. Tímto faktorem se následně násobí naměřené hod-



Obr. 1: Krabicový diagram naměřených hodnot koncentrací hliníku (Al).
Fig. 1: Box diagram of measured aluminum (Al) concentration data.



Obr. 2: Krabicový diagram naměřených hodnot koncentrací síry (S).
Fig. 2: Box diagram of measured sulphur (S) concentration data.

noty. Referenční materiál musí svým složením odpovídat měřené matici a obsahům prvků v ní přítomných.

$$Kor_faktor = \frac{koncentrace_crt}{koncentrace_avg} * faktor_tovární$$

Závěr

Výsledky provedených stanovení ukázaly u 14 prvků (Al, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Mo, Ag, Pb, Th) velmi dobrou, případně vyhovující opakovatelnost vyjádřenou rozptylem hodnot datového souboru a odvozené směrodatné odchylky. Hodnota šikmosti datových souborů dokládá vyrovnané výsledky měření, včetně měření organominerálních materiálů. Měření organominerálních směsí s nízkou směrodatnou odchylkou (rozptylem) a tedy vysokou opakovatelností poskytují Al, S, Fe. Velmi dobré výsledky poskytují Ag, Mn, Mo, Sr, Zr. Oproti minerálním materiálům poskytují vyšší směrodatné odchylky a horší opakovatelnost, avšak dobře použitelné výsledky poskytují K, Ca, Zn. Chování Cu a Pb nelze posoudit v celé šíři, Cu není obsažena v RM z větví a listů keřů, Pb bylo ve 2 reálných vzorcích pod limitem stanovení.

Vnější standard dodávaný výrobcem umožňuje standardizovat podmínky měření. Kvalitu rutinně získávaných dat lze posoudit pouze použitím řady referenčních materiálů, které pokrývají požadované prvkové spektrum a široký interval koncentrací sledovaných prvků. Z měření referenčních materiálů je nutné stanovit korekční faktory a ty použít pro úpravu naměřených dat. Takto upravená data poskytují informace pro rychlou orientaci při terénních pracích, obzvláště při environmentálním posouzení kontaminací půd, sedimentů i materiálů s vysokým podílem organické hmoty. Přístroj může ušetřit náklady na la-

boratorní práce, kdy je po pilotním měření možno zadávat jen vzorky s určitými koncentracemi zájmových prvků. Rovněž se nabízí možnost posuzování velkého množství vzorků a levného posouzení rozptylu koncentrací prvků v širokém rozsahu množství technologického materiálu.

Poděkování

Studie byla uskutečněna díky finanční podpoře projektu Postdoktorské pozice v technických a ekonomických oborech na MENDELU CZ.1.07/2.3.00/30.0031.

Literatura

- 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.
- Geršl, M. – Kněsl, I. (2009): Validace terénního rentgen-fluorescenčního spektrometru pro potřeby analýz půd, říčních sedimentů a suspendované hmoty. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 2008*, 17, 126–130.
- Gómez, X. – Cuetos, M. J. – García, A. I. – Morán, A. (2007): An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes. – *Journal of Hazardous Materials*, 149, 97–105.
- 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.
- Tambone, F. – Genevini, P. – D'Imporzano, G. – Adani, F. (2009): Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. – *Bioresource Technology*, 100, 3140–3142.