

Mendelova
univerzita
v Brně



MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ
ČESKÉ REPUBLIKY

**POSOUZENÍ VHODNOSTI TERÉNNÍHO ANALYZÁTORU
PRVKOVÉHO SLOŽENÍ PRO RENTGENOVOU
FLUORESCENČNÍ ANALÝZU (RFA) VYBRANÝCH
MATERIÁLŮ ROSTLINNÉHO PŮVODU**

Závěrečná zpráva

Milan Geršl, Jan Mareček, Eva Krčálová

Brno 2017

Název	Posouzení vhodnosti terénního analyzátoru prvkového složení pro rentgenovou fluorescenční analýzu (RFA) vybraných materiálů rostlinného původu
Objednatel	Ministerstvo zemědělství ČR, Praha 1, Těšnov 17, PSČ 117 05 Odbor bezpečnosti potravin a zemědělsko potravinářského inženýrství IČO: 00020478
Číslo klienta	
Důvěrnost, copyright a kopírování	Tento dokument byl zpracován v rámci Smlouvy o dílo Č. 138/2017-MZE-18111; Čj.: 9751/2017-MZE-18111 o poskytnutí prostředků z funkčních úkolů MZe ČR z roz-počtu běžných výdajů pro rok 2017. Obsah nesmí být poskytován třetím stranám za jiných podmínek, než jak je uvedeno ve smlouvě.
Jednací číslo	
Zpráva číslo	
Status zprávy	Vydání 1 34 stran
Zhotovitel	Mendelova univerzita v Brně Agronomická fakulta Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky Zemědělská 1, 613 00 Brno

	Jméno	Podpis	Datum
Vypracoval	Mgr. Milan Geršl, Ph.D.		14.11.2017
Kolektiv autorů	prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc. dr.h.c.		14.11.2017
	Ing. Eva Krčálová, Ph.D.		14.11.2017
Schválil	prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc. dr.h.c. .		14.11.2017

**Posouzení vhodnosti terénního analyzátoru prvkového složení
pro rentgenovou fluorescenční analýzu (RFA) vybraných
materiálů rostlinného původu**

Kolektiv autorů

Mgr. Milan Geršl, Ph.D.

prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc. dr.h.c.

Ing. Eva Krčálová, Ph.D.

Mendelova univerzita v Brně

Agronomická fakulta

Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky

Zemědělská 1, 613 00 Brno

Závěrečná zpráva

34 stran

Brno, listopad 2017

OBSAH

1. CÍL PRÁCE	6
2. LEGISLATIVNÍ RÁMEC	7
2.1 KRMIVA A POTRAVINY	7
2.2 PALIVA, BIOPALIVA	10
3. PRINCIP RENTGENFLUORESCENČNÍHO STANOVENÍ	11
4. TERÉNNÍ RENTGENOFLUORESCENČNÍ ANALÝZA	13
5. PŘÍPRAVA VZORKŮ	17
6. METODIKA MĚŘENÍ.....	18
6. 1 PŘÍSTROJ INNOV-X SYSTEMS, INC., DELTA,	18
6. 2 PŘÍSTROJ THERMO SCIENTIFIC NITON XL3T GOLDD+.....	19
7. POUŽITÉ REFERENČNÍ MATERIÁLY	20
8. VÝSLEDKY MĚŘENÍ	22
9. ZÁVĚR.....	32
10. LITERATURA	33

Seznam obrázků

Obrázek 1: Podstata vzniku rentgenové fluorescence (http://www.helmut-fischer.de).	11
Obrázek 2: Emise fluorescenčního záření z různých slupek atomu (Thermo Fisher Scientific).	12
Obrázek 3a, b: RFA Innov-X Systems, Inc., Delta – jeden z přístrojů použitých při řešení této práce. Obrázky ukazují možné způsoby analýzy vzorku. Foto M. Geršl.	15
Obrázek 4: Schéma uspořádání analytické části spektrofotometru (www.spektrometry.cz)	15
Obrázek 5a, b: Schematické uspořádání RFA (Thermo Fisher Scientific).	16
Obrázek 6: Uspořádání měřicí kyvety. Foto M. Geršl.	17
Obrázek 7a, b: Měřicí kyvety s rostlinným materiálem. Foto M. Geršl.	17
Obrázek 8: Míra transmitance u běžně používaných krycích fólií (www.chemplex.com).	18
Obrázek 9: Přístroj Innov-X Systems, Inc., Delta.	19
Obrázek 10: Thermo Scientific NITON XL3t GOLDD+	19
Obrázek 11: Použité referenční materiály. Foto M. Geršl.	21
Obrázek 12: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace hořčíku, Mg.	22
Obrázek 13: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace hliníku, Al.	23
Obrázek 14: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace křemíku, Si.	23
Obrázek 15: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace fosforu, P.	24
Obrázek 16: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace síry, S.	24
Obrázek 17: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace draslíku, K.	25
Obrázek 18: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace vápníku, Ca.	25
Obrázek 19: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace chromu, Cr.	26
Obrázek 20: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace manganu, Mn.	26
Obrázek 21: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace železa, Fe.	27
Obrázek 22: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace kobaltu, Co.	27
Obrázek 23: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace niklu, Ni.	28
Obrázek 24: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace mědi, Cu.	28
Obrázek 25: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace zinku, Zn.	29
Obrázek 26: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace kadmia, Cd.	29
Obrázek 27: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace olova, Pb.	30
Obrázek 28: Ukázka naměřeného spektra RM Metranal 3.	30
Obrázek 29: Ukázka naměřeného spektra CRM ERM-CD281.	31
Obrázek 30: Ukázka naměřeného spektra SRM NIST 1515.	31

1. Cíl práce

Cílem této práce je posouzení vhodnosti terénního analyzátoru prvkového složení pro rentgenovou fluorescenční analýzu (RFA) vybraných materiálů rostlinného původu. V moderní době jsou rychle dostupné a přesné informace o prvkovém složení, případně o obsazích toxických kovů zásadní. A to nejen z pohledu potřeb technologických procesů. Do budoucna se rýsuje i možnost využití těchto analytických přístrojů i pro potřeby analýz nařízených legislativou.

Moderní terénní rentgenofluorescenční analyzátory umožňují 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. Metoda je však postižena silnou interferencí, proto je nutné používat matriční standardy při kalibraci a následně při ověřování prováděných měření.

2. Legislativní rámec

2.1 Krmiva a potraviny

Členské státy Evropské unie musí zajistit uplatňování právních předpisů týkajících se potravin a zdraví zvířat a monitorovat a ověřovat, zda provozovatelé podniků dodržují příslušné požadavky ve všech fázích výroby, zpracování a distribuce. Za tímto účelem by měly být prováděny úřední kontroly. Úřední kontroly by měly být prováděny prostřednictvím inspekcí, ověřování, auditů a za pomoci odběrů a zkoušení vzorků. Požadavky na tyto postupy jsou stanoveny v nařízení Evropského Parlamentu a Rady (ES) č. 882/2004 o úředních kontrolách za účelem ověření dodržování právních předpisů týkajících se krmiv a potravin a pravidel o zdraví zvířat a dobrých životních podmínkách zvířat.

Podle tohoto nařízení by laboratoře zapojené do provádění analýzy úředních vzorků měly pracovat podle mezinárodně uznaných postupů nebo norem pro pracovní charakteristiky založené na kritériích a měly by používat, pokud možno validované metody analýzy. Tyto laboratoře by měly mít k dispozici zejména vybavení, které jim umožní správně stanovit požadované hodnoty, jakými jsou např. maximální limity reziduí stanovené právními předpisy Společenství. Jmenování referenčních laboratoří Společenství a národních referenčních laboratoří by mělo přispět k vysoké kvalitě a jednotnosti analytických výsledků. Tohoto cíle lze dosáhnout činnostmi, jako je používání validovaných analytických metod, zajištění dostupnosti referenčních materiálů, organizování srovnávacích zkoušek a školení pracovníků laboratoří. Činnosti referenčních laboratoří by měly pokrývat všechny oblasti právních předpisů týkajících se krmiv a potravin a zdraví zvířat, a zejména ty oblasti, v nichž je nezbytné mít k dispozici přesné analytické a diagnostické výsledky.

Metody odběru vzorků a analýzy podle nařízení 882/2004/ES používané v rámci úředních kontrol musí být v souladu s příslušnými pravidly Společenství nebo pokud taková pravidla neexistují, s mezinárodně uznanými pravidly nebo protokoly, např. pravidly nebo protokoly, které přijal Evropský výbor pro normalizaci (CEN) nebo které jsou schváleny ve vnitrostátních právních předpisech nebo dále pokud taková pravidla nebo protokoly

neexistují, s jinými metodami vhodnými pro zamýšlený účel nebo vyvinutými v souladu s vědeckými protokoly.

Metody analýzy musí být pokud možno charakterizovány pomocí příslušných kritérií stanovených v příloze III nařízení 882/2004/ES a tato kritéria jsou:

- a) správnost;
- b) vhodnost (matrice a rozsah koncentrací);
- c) mez detekce;
- d) mez stanovitelnosti;
- e) přesnost;
- f) opakovatelnost;
- g) reprodukovatelnost;
- h) výtěžnost;
- i) selektivnost;
- j) citlivost;
- k) linearita;
- l) nejistota měření;
- m) podle potřeby mohou být zvolena jiná kritéria.

Hodnoty přesnosti uvedené musí být získány při mezilaboratorním pokusu provedeném podle mezinárodně uznávaných protokolů o mezilaboratorních pokusech (např. ISO 5725:1994 nebo Mezinárodní harmonizovaný protokol IUPAC), nebo – pokud byla stanovena pracovní kritéria pro analytické metody – na základě zkoušek dodržení kritérií. Opakovatelnost a reprodukovatelnost se vyjádří mezinárodně uznanou formou (např. 95 % intervaly spolehlivosti definované v normě ISO 5725:1994 nebo IUPAC). Výsledky mezilaboratorního pokusu se zveřejní nebo jsou volně dostupné.

Metody analýzy, které lze použít jednotně pro různé skupiny komodit, musí být upřednostněny před metodami, které se používají pouze pro jednotlivé komodity.

V situacích, kdy lze metody analýzy validovat pouze v jediné laboratoři, musí být metody validovány např. podle harmonizovaných pokynů IUPAC, nebo – pokud byla stanovena pracovní kritéria pro analytické metody – na základě zkoušek dodržení kritérií.

Metody analýzy přijaté podle tohoto nařízení musí být sestaveny podle standardní úpravy metod analýzy doporučené ISO.

Český právní rámec doplňuje v oblasti zkoušení potravin a tabákových výrobků pro účely státního dozoru vyhláška č. 231/2016 Sb. vyhláška odběru, přípravě a metodách zkoušení kontrolních vzorků potravin a tabákových výrobků. Tato vyhláška zapracovává příslušné předpisy Evropské unie, zároveň navazuje na přímo použitelné předpisy Evropské unie o úředních kontrolách a upravuje kromě jiných skutečností i požadavky na odběr, přípravu a metody zkoušení kontrolního vzorku (dále jen „vzorek“) za účelem zjišťování souladu potravin a podmínek jejich výroby nebo uvádění na trh s právními předpisy v rámci státního dozoru.

Metody laboratorního zkoušení krmiv vycházejí z Nařízení Komise (ES) č. 152/2009, kterým se stanoví metody odběru vzorků a laboratorního zkoušení krmiv pro úřední kontrolu. V tomto nařízení jsou uvedeny základní postupy laboratorního zkoušení krmiv. Příloha II, C tohoto nařízení umožňuje úpravu uvedených postupů.

Všechny uvedené metody včetně těch, které nejsou uvedeny v Nařízení Komise (ES) č. 152/2009, splňují požadavky nařízení č. 882/2004/ES o úředních kontrolách za účelem dodržování právních předpisů o krmivech a potravinách a ustanovení o zdraví zvířat a dobrých životních podmínkách zvířat.

Zkoušení pro úřední kontrolu krmiv se provádí za použití metod stanovených v příloze III nařízení 152/2009 /ES (Metody zkoušení pro kontrolu složení krmných surovin a krmných směsí), v příloze IV (Metody zkoušení pro kontrolu obsahu povolených doplňkových látek v krmivech), v příloze V (Metody zkoušení pro kontrolu nežádoucích látek v krmivech) a v příloze VI (Metody zkoušení pro stanovení složek živočišného původu pro úřední kontrolu krmiv).

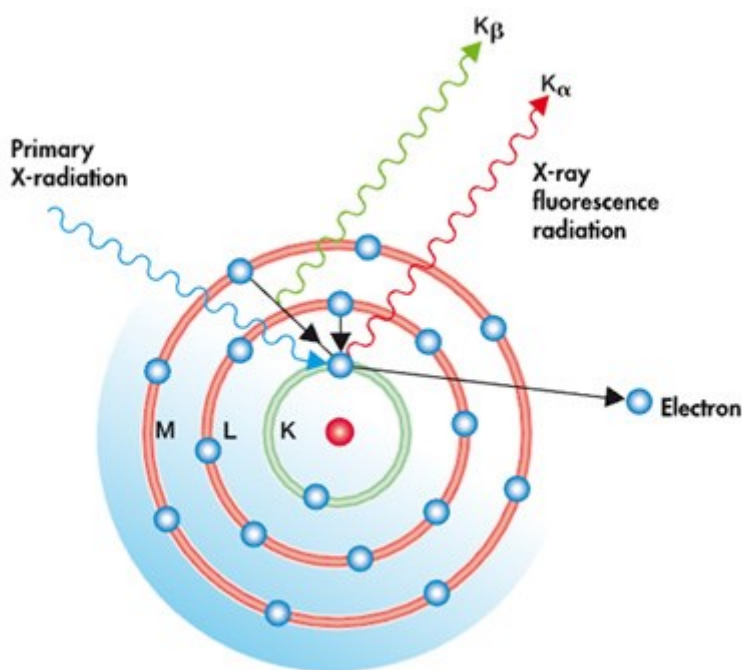
2.2 Paliva, biopaliva

Na základě požadavků zákona č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší je nezbytné prokazovat kvalitu paliv při uvedení na trh. Požadavky na kvalitu paliv a způsob jejich prokazování blíže specifikuje vyhláška č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší konkrétně příloha č. 3. Jmenovaná vyhláška v souvislosti s těmito požadavky definuje, že prokazování plnění požadavků na kvalitu paliva se provádí doklady o analýzách odebraných vzorků paliva provedených osobou akreditovanou vnitrostátním akreditačním orgánem pověřeným podle zákona č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky a o změně a doplnění některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů. Postupy pro odběr vzorků a provádění analýz musí být reprezentativní a průkazné a musí co nejpřesněji odrážet skutečnou kvalitu paliva. Tyto postupy se považují za splněné, je-li postupováno podle určených technických norem podle jmenovaného zákona č. 22/1997 Sb. o technických požadavcích na výrobky.

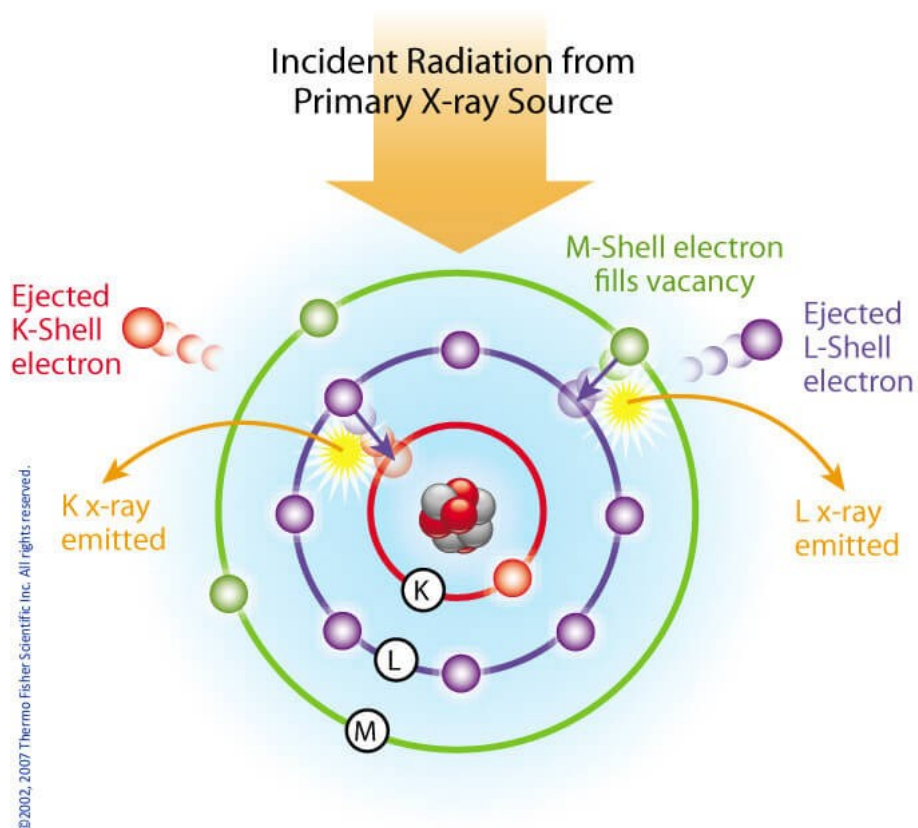
3. Princip rentgenfluorescenčního stanovení prvků

Rentgenová fluorescence (zkratka XRF z anglického X-ray fluorescence) je spektroskopická metoda analytické chemie patřící mezi metody elektromagnetické spektroskopie. Metodu lze použít pro analýzu pevných a kapalných matric.

Působením rentgenového záření (elektromagnetické záření o vlnových délkách 10 nanometrů až 1 pikometr) na chemické prvky jsou elektrony jejich atomů excitovány do vyšších orbitů (energetických hladin) nebo uvolněny z elektronového obalu. Vysokoenergetické primární rentgenové záření po dopadu na vzorek vybudí a vytrhne elektron z vnitřní slupky atomů jednotlivých prvků, nejčastěji ze slupky K, případně L, M (obr. 1 a 2). Uvolněné místo je obsazeno elektronem z vyšších energetických hladin v podobě vyplnění vakancí ve slupce K (L, M...) přeskokem elektronu z vyšší slupky (L→K, M→L...). Pro značení elektronových přechodů se používá nomenklatura podle Siegbahna (Verma, 2007). Přechod elektronu z vyšší na nižší energetickou hladinu je doprovázen emisí fluorescenčního záření, resp. energetický rozdíl je vyzářen jako fluorescenční tok fotonů sekundárního rentgenového záření (Rouessac a Rouessac, 2004).



Obrázek 1: Podstata vzniku rentgenové fluorescence (<http://www.helmut-fischer.de>).



Obrázek 2: Emise fluorescenčního záření z různých slupek atomu (Thermo Fisher Scientific).

Atomy jednotlivých prvků emitují charakteristické rentgenové záření (čáry v řadách K, L, M... odpovídají přechodu elektronu na hladinu K, L, M...). Na základě znalosti vlastností emitovaného záření je možno identifikovat přítomný prvek. Vyzářený foton je označován také jako charakteristický rentgen-fluorescenční foton, protože jeho energetická hladina (nebo vlnová délka) je specifická pro každý prvek (Christian et al., 2014). Měřením intenzity spektrálních čar lze zjistit prvkové složení vzorku.

Zdrojem záření je rentgenová výbojka, jejíž záření musí mít dostatečnou energii pro excitaci elektronů. 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.

4. Terénní rentgenofluorescenční analýza

Rentgenofluorescenční analýza je jednou z klasických, desetiletí hojně používaných laboratorních instrumentálních technických metod. Především díky miniaturizaci elektronických součástí ovládly v současné době rentgenofluorescenční analyzátory (RFA) v terénní podobě velkou část anorganické analýzy (obr. 3, 4, 5). Během uplynulého desetiletí se tyto přístroje staly standardním vybavení moderních pracovišť zpracovávajících analýzy v oblasti pedologie, geologie a těžby nerostných surovin, geochemie, metalurgie, odpadového hospodářství, ale i archeologii, kriminalistice a mnoha dalších. Hlavními atributy rozšíření těchto přístrojů do oborů, kde je požadována chemická analýza je vysoká rychlost analýzy, kterou lze stanovit na sekundy až jednotky nebo desítky minut a vysoká kvalita analýzy s velmi dobrou reprodukovatelností. V neposlední řadě je nutno vyzdvihnout nízké nároky na úpravu vzorku a relativně dostupnou pořizovací cenu přístrojů.

Počáteční nedůvěra v nové přístroje musela být překonána mnoha srovnávacími analýzami a zkouškami. Možnosti metody popisují přehledně např. Tölgyessy et al. (1990) nebo Helán (2005). Statistické vyhodnocení přípravy vzorků pro měření polním RFA provedl například Bernick et al. (1995). 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). Použitím RFA s cílem rychlého ověření koncentrací širší škály prvků v různých geologických materiálech se zabývali např. Hewitt (1995) a Kalnicki a Singhvi (2001). Specifické materiály např. posuzující kvalitu ovzduší zkoumali Harper et al. (2007) nebo zabývající se složením muzejních exponátů, resp. kovových šperků Karydas et al. (2004) a Karydas (2007). Metodu přesného zjišťování ryzosti zlata metodou XRF propracovala Marucco (2004) a prezentovala tak možnosti úsporné techniky uspokojující potřeby analytiků drahých slitin, představující vynikající alternativu k tradičním metodám umožňujícím rychlé kontroly a odhalení podvodů. Analýzy kovových prvků ve více než 300 nejrozličnějších produktech z různých průmyslových odvětví a výhody diskutované metody představili Bakhtiarov et al. (2007). Jako výhodná se metoda ukázala také ve sklářském a keramickém průmyslu. Malinkovich (2008) dokumentuje vysokou kvalitu analýz dosahovanou při měření prvků v koncentracích jednotek ppm až desítek procent, a to již

při měření trvajícím několik sekund. V pětiletém výzkumu bylo analyzováno Pb zachycené ve vzdušných filtrech. Vzorky filtrů byly získány z různých průmyslových odvětví (hornictví, zpracovatelský průmysl, odpadové hospodářství). Zastoupení Pb však ve srovnání s ostatními kovy minoritní (Hraper 2007).

Přehledné informace o rychlém stanovení stopových prvků přenosnou rentgen-fluorescenční spektrometrií, v geologickém výzkumu, při prospekci a v některých environmentálních aplikacích pak Knésl et al. (2009a, 2009b). Výsledky porovnání výsledků klasických analytických metod s metodou přenosné rentgen-fluorescenční spektrometrie na geologických vzorcích při praktickém průzkumu ukazují Knésl et al. (2013). Validaci RFA pro potřeby analýz půd, říčních sedimentů a suspendované hmoty ve vodních tocích provedli Geršl a Knésl (2009). Posouzení využitelnosti této metody pro analýzu organominerálních matic provedl Geršl et al. (2014).

Metoda XRF, a to včetně její terénní podoby má mezi metodami kvantitativní i kvalitativní chemické analýzy zvláštní postavení, sa to především z těchto důvodů:

- Analýza je nedestruktivní, analyzovaný vzorek lze použít k dalším operacím
- Možná analýza pevných a kapalných vzorků
- Snadná a rychlá příprava vzorků
- Rychlá kvalitativní analýza
- Rychlá kvantitativní analýza vybraných prvků
- Limity detekce u středně těžkých a těžkých prvků řádově v mg/kg

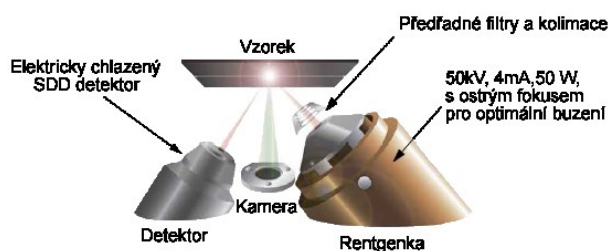
Je však třeba počítat se silnou interferencí, proto je nutné používat matriční standardy při kalibraci a následně při ověřování prováděných měření.

Metoda rentgenové fluorescence umožňuje za jistých podmínek analýzu až 84 chemických prvků. Standardně se jedná o prvky s atomovým číslem 11 až 92, tedy o sodík až uran. Za specifických podmínek lze měřit i prvky s atomovou hmotností 4–9, tedy beryllium až fluor. Obecně platí, že se detekční limit zlepšuje s rostoucím atomovým číslem analyzovaných prvků. Moderní terénní rentgenofluorescenční analyzátory umožňují efektivně 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. Za částečně problematické lze vzhledem k podobě fluorescenčních spekter označit Mg a Co, ale i tyto problémy jsou s postupujícím vývojem postupně překonávány.

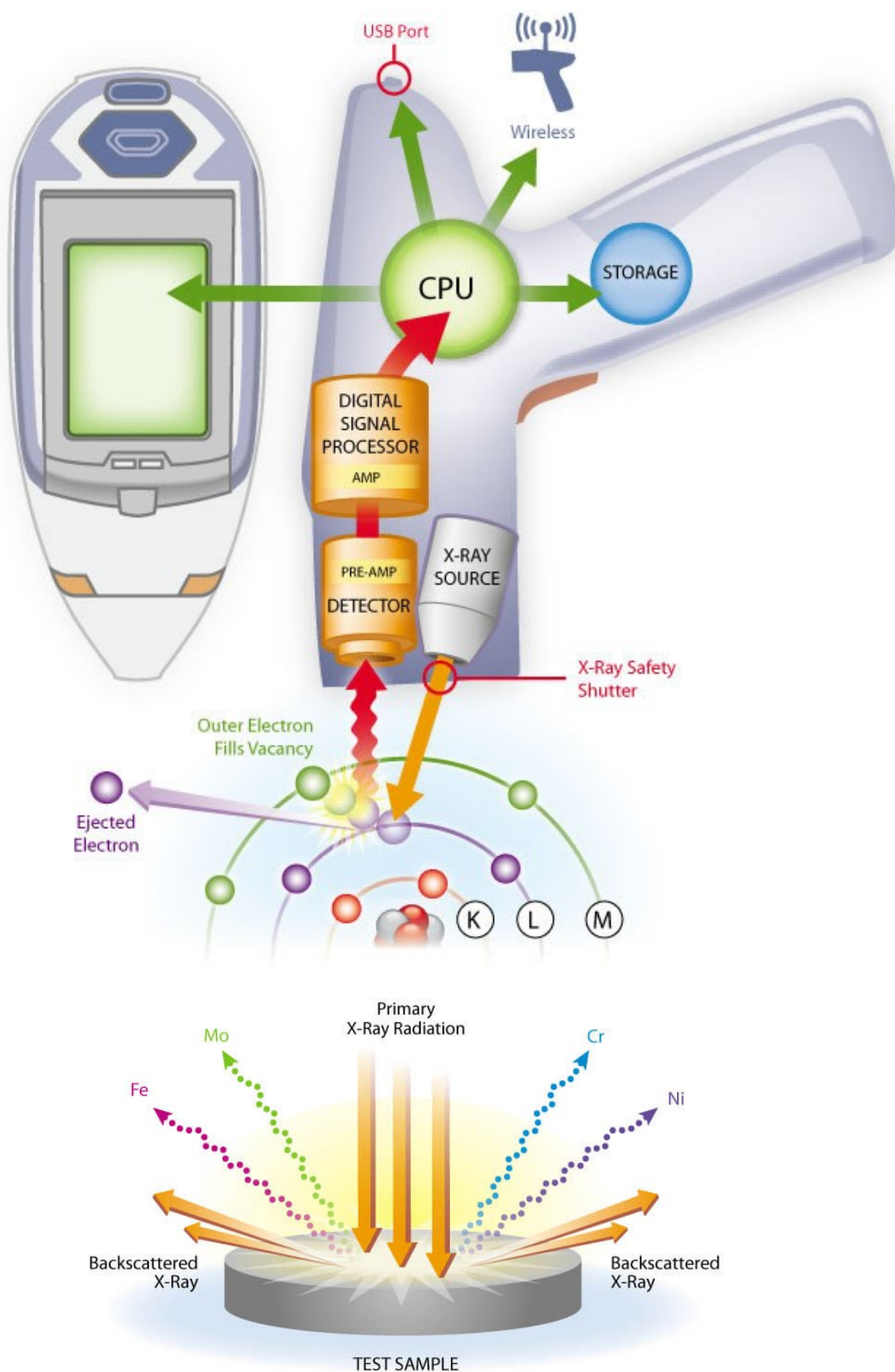
Konstrukčně rozeznáváme spektrofotometry energiově **disperzní (EDXRF)** vhodné pro kvalitativní/semikvantitativní analýzu a spektrofotometry **vlnově disperzní (WDXRF)** vhodné pro velmi přesná kvantitativní analýzu.



Obrázek 3a, b: RFA Innov-X Systems, Inc., Delta – jeden z přístrojů použitých při řešení této práce. Obrázky ukazují možné způsoby analýzy vzorku. Foto M. Geršl.



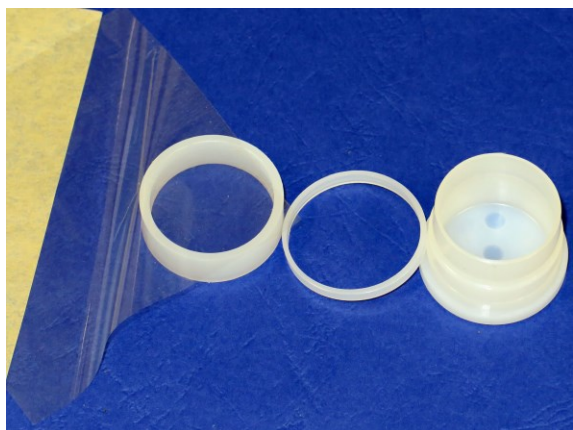
Obrázek 4: Schéma uspořádání analytické části spektrofotometru (www.spektrometry.cz)



Obrázek 5a, b: Schematické uspořádání RFA (Thermo Fisher Scientific).

5. Příprava vzorků

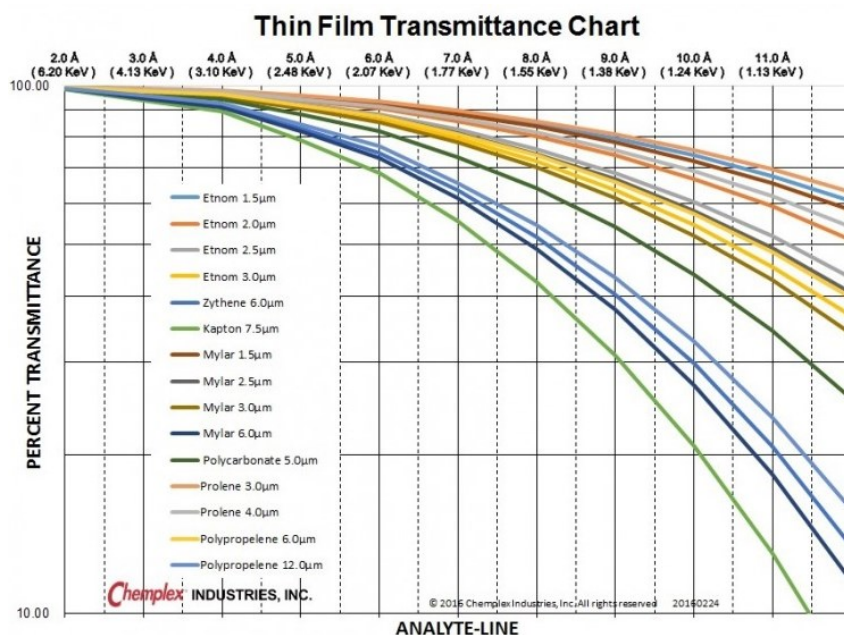
Metoda XRF obecně patří mezi metody s nejnižšími nároky na úpravu vzorku. Bez úpravy vzorku je možno analyzovat kompaktní homogenní materiály (kovy, slitiny kovů, skla apod.). V ostatních případech je potřeba provést homogenizaci. Tato se obvykle provádí drcením a následným jemnozrnným mletím. Sypké materiály je možno lisováním upravit do podoby tablety nebo analyzovat sypké ve vhodném obalu – v plastové kyvetě s mylarovou fólií (obr. 6). V souladu s požadavky na danou analýzu je možno použít i fólie z jiných materiálů, mimo Mylaru® patří mezi nejobvyklejší materiály také Etnom®, Kapton®, Microporous, Prolene®, Polypropylene, Zythene® aj. Pro potřeby této práce byly měřeny materiály rostlinného původu, které byly po zhomogenizování umístěny do měřicí kyvety dodané výrobcem RFA a překryté mylarovou fólií (obr. 7). Míra transmitance běžně používaných fólií je znázorněna na obr. 8.



Obrázek 6: Uspořádání měřicí kyvety.
Foto M. Geršl.



Obrázek 7a, b: Měřicí kyvety s rostlinným materiálem. Foto M. Geršl



Obrázek 8: Míra transmittance u běžně používaných krycích fólií (www.chemplex.com).

6. Metodika měření

Měření bylo provedeno celkem na 10ti komerčně vyráběných referenčních materiálech (RM). Každé měření bylo 30–50x opakováno. Referenční materiály byly před analýzou sušeny při teplotě 105 °C. 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. Měření bylo prováděnou na dvou různých přístrojích, od různých výrobců.

6. 1 Přístroj Innov-X Systems, Inc., Delta,

Přístroj Innov-X Systems, Inc., Delta (obr. 9), doba měření: 1. 1-40 kV 140 s.; 2. 2-10 kV 140 s., analytický mód: geochem2. Před měřením byl přístroj standardizován vnějším

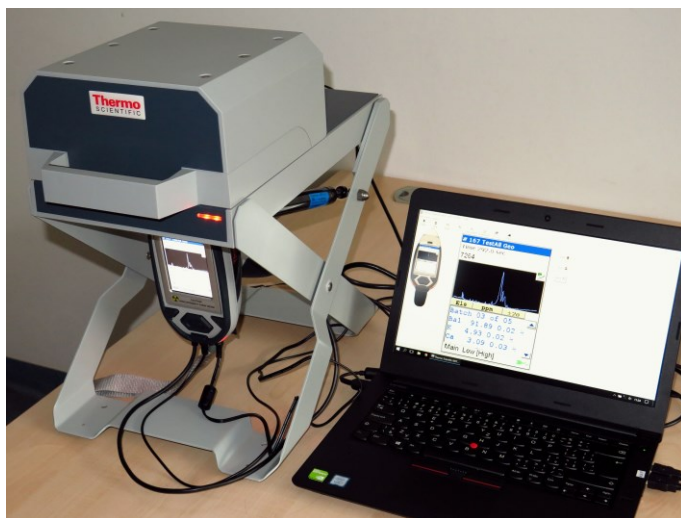
standardem dodaným výrobcem. Hodnoty menší než LOD byly pro potřeby této studie nahrazeny hodnotou = $0,25 \times 1$ sigma.

6. 2 Přístroj Thermo Scientific NITON XL3t GOLDD+

Přístroj Thermo Scientific NITON XL3t GOLDD+ (obr. 10), doba měření: 480 s., analytický mód: TestAll Geo. Před měřením byl přístroj standardizován vnějším standardem dodaným výrobcem. Hodnoty menší, než LOD byly pro potřeby této studie nahrazeny hodnotou = $0,25 \times 1$ sigma.



Obrázek 9: Přístroj Innov-X
Systems, Inc., Delta.



Obrázek 10: Thermo Scientific
NITON XL3t GOLDD+

7. Použité referenční materiály

Pro posouzení vhodnosti terénního analyzátoru prvkového složení pro rentgenovou fluorescenční analýzu (RFA) vybraných materiálů rostlinného původu bylo použito celkem 10 různých komerčně dodávaných referenčních materiálů (obr. 11).

ERM-CD281 – Certifikovaný referenční materiál

Číslo šarže: 000262

Matrice: jílek vytrvalý. Práškový materiál.

Výrobce: Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM),
Retieseweg 111, B – 2440 Geel, Belgium.

GBW 07603 (GSV-2) – Certifikovaný referenční materiál

Číslo šarže: 02281

Matrice: větve a listy keřů, oblast Xitieshan, Qinghai Province, China. Práškový materiál, velikost zrna 80 mesh.

Výrobce: Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang, Čína

NIST 1515 – Standardní referenční materiál (SRM)

Matrice: jablečné listí Golden Delicious a Rome varieties

Výrobce: National Institute of Standards and Technology, Standard Reference
Materials Program, 100 Bureau Drive, Stop 2300, Gaithersburg, Maryland, USA

NIST 1570a – Standardní referenční materiál (SRM)

Matrice: Špenátové listy

Výrobce: National Institute of Standards and Technology, Standard Reference

Metranal 3 – Materiál pro kontrolu jakosti (QCM),

Číslo šarže: 007.

Matrice: jahodové listí; práškový materiál, velikost zrna <100 µm.

Výrobce: Analytika spol. s r.o., Ke Klíčovu 816, 190 00 Praha 9, ČR

BCR 129

Matrice: Seno (Hay powder). Práškový materiál.

IAEA 413

Matrice: Řasy (Algae). Práškový materiál.

INCT-CF-3

Matrice: Kukuřičná mouka (Corn flour). Práškový materiál.

NCS ZC73010

Matrice: Kukuřičná mouka (Mealie). Práškový materiál.

LGC7162

Matrice: jahodové listí (Strawberry Leaves). Práškový materiál,

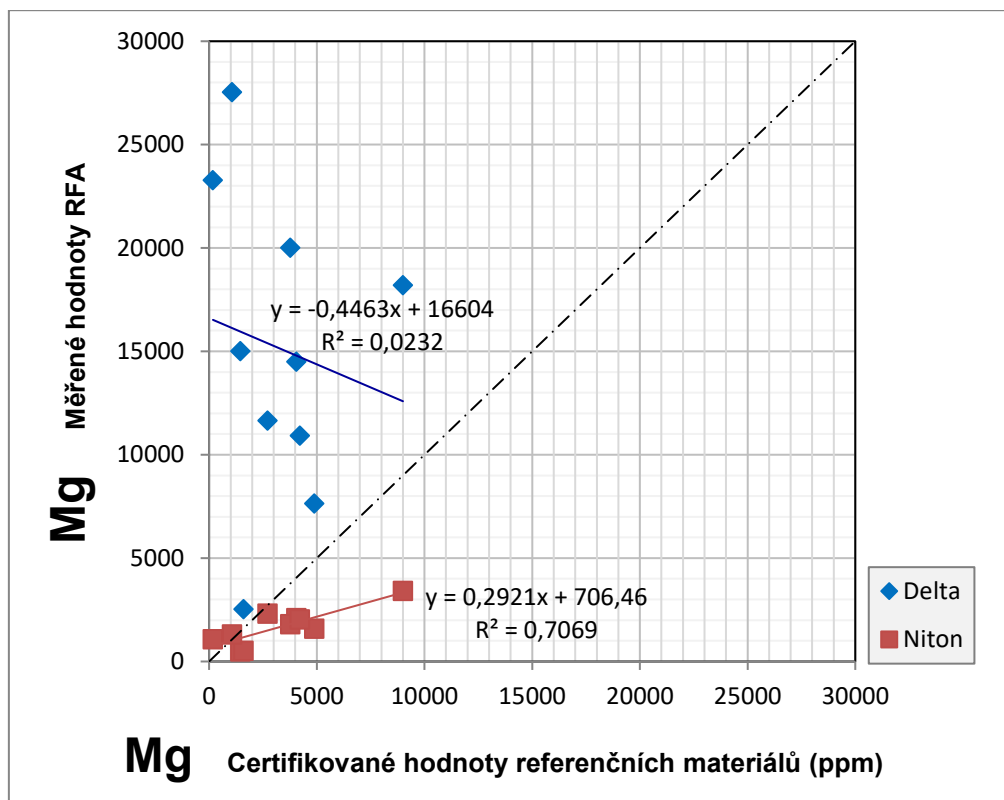


Obrázek 11: Použité referenční materiály. Foto M. Geršl.

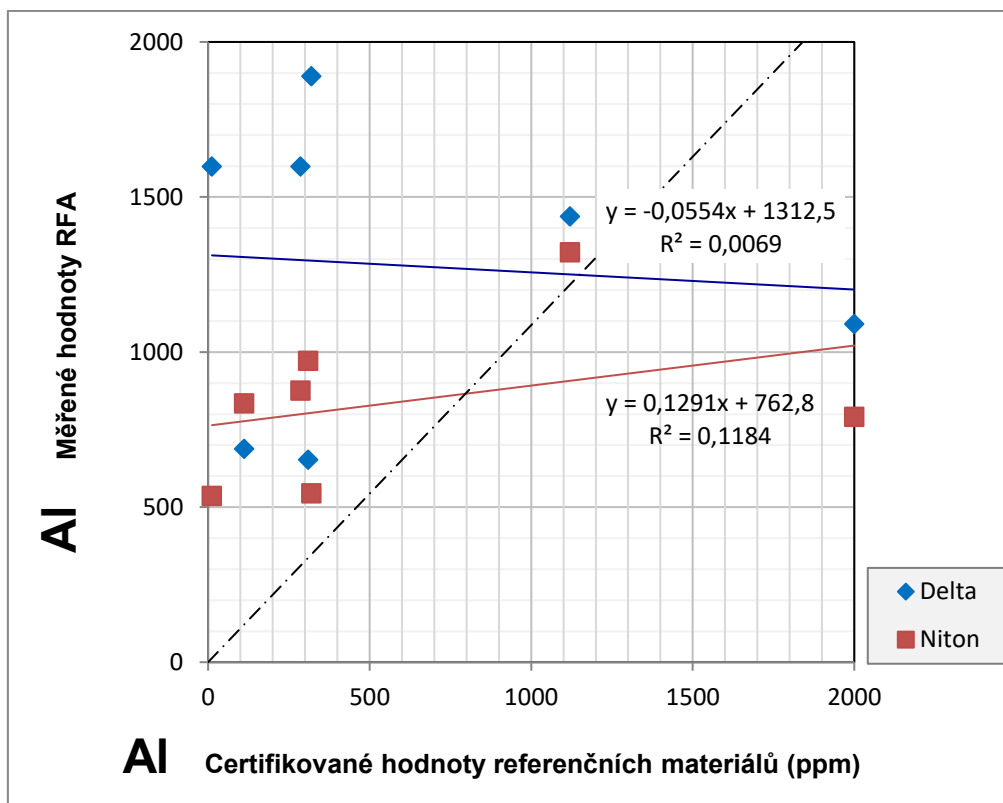
8. Výsledky měření

Z provedených měření byl vždy spočten medián koncentrací daného prvku. Výsledky analýz byly zpracovány do grafů x-y, kde na ose x hodnota koncentrace udaná pro daný standardní materiál, na ose y je naměřená hodnota koncentrace prvku. Cílem měření je získat data, kterými je možné proložit lineární přímkou. V lineární oblasti lze potom přístroj používat s velmi dobrými výsledky. Získané křivky byly proloženy trendem s lineární charakteristikou a doplněny vzorcem této přímky a údajem R^2 .

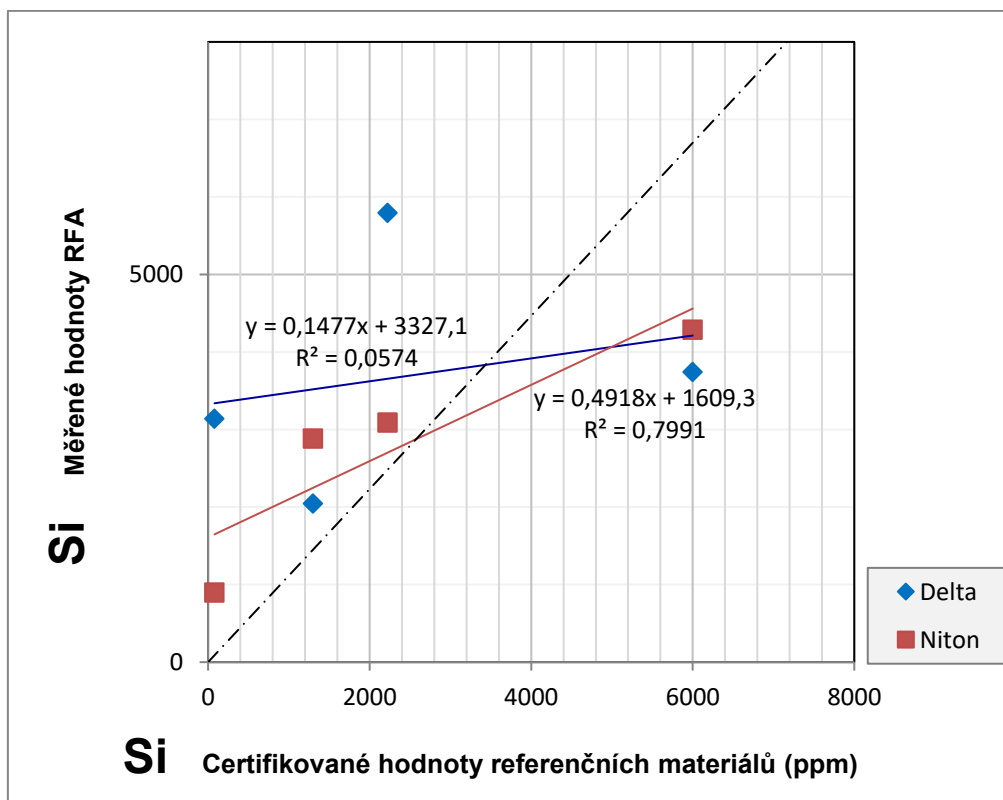
Následující grafy ukazují výběr z měřených prvků. Grafy jsou řazeny podle abecedního pořadí měřených prvků. V případě chybějících bodů neobsahoval standardní materiál daný prvek. Pro detailní zhodnocení byly vybrány typické makroprvky (K, Mg, P, S, Ca) a toxické kovy, resp. stopové prvky (Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn aj.)



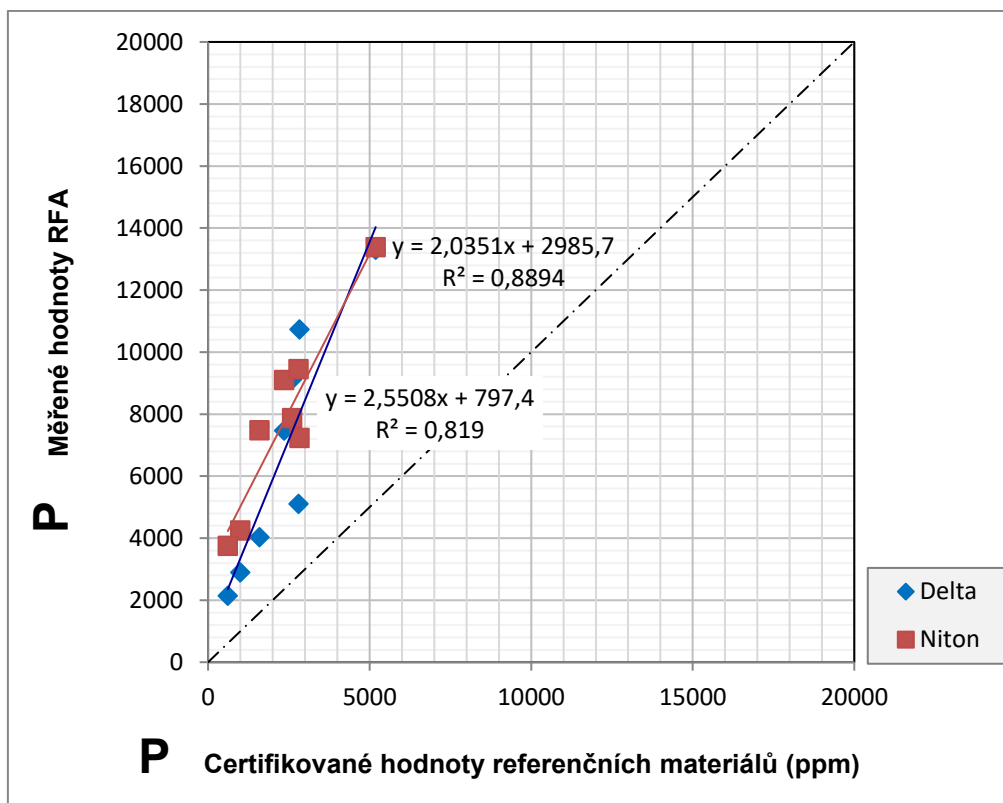
Obrázek 12: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace hořčíku, Mg.



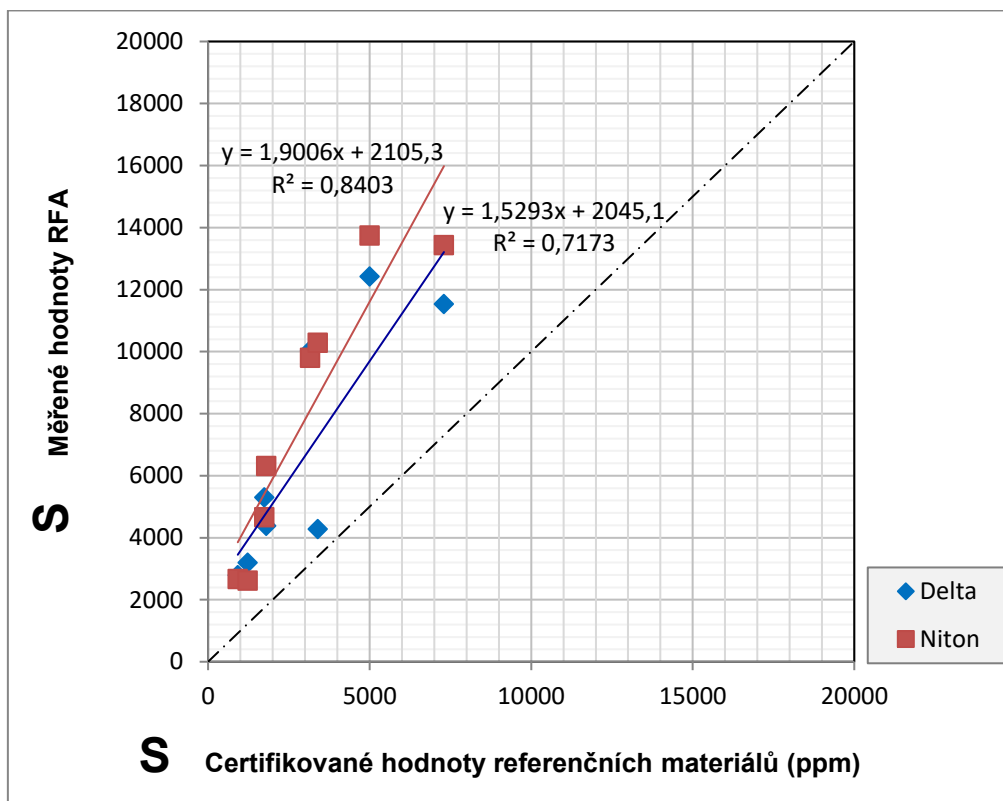
Obrázek 13: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace hliníku, Al.



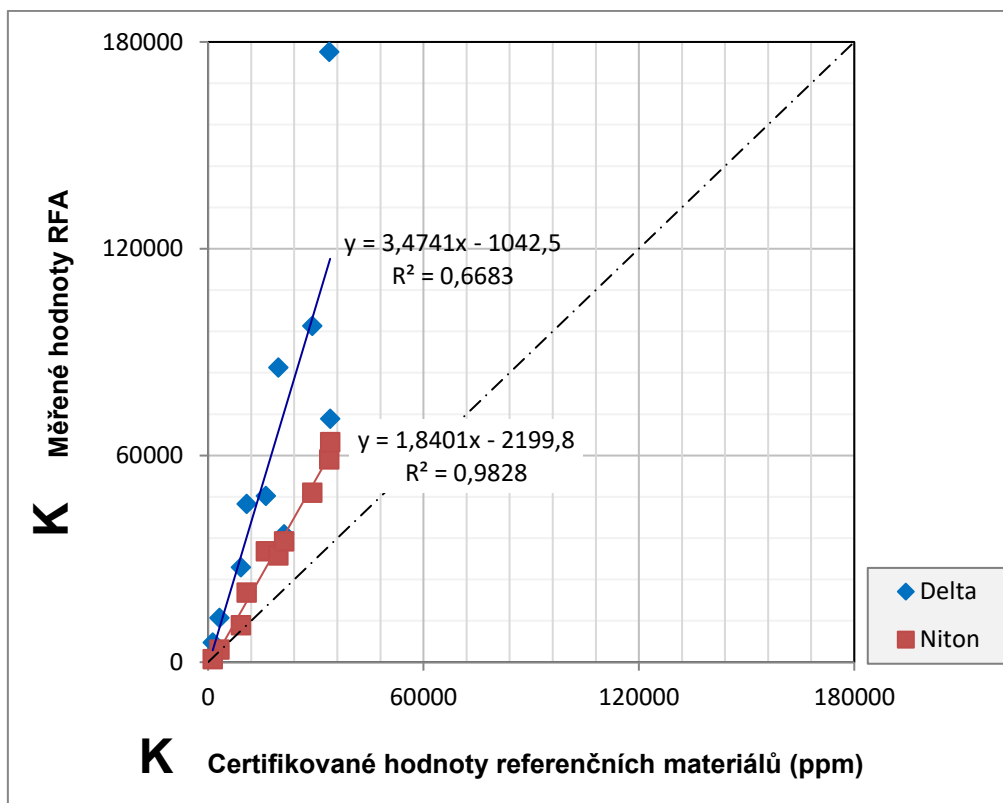
Obrázek 14: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace křemíku, Si.



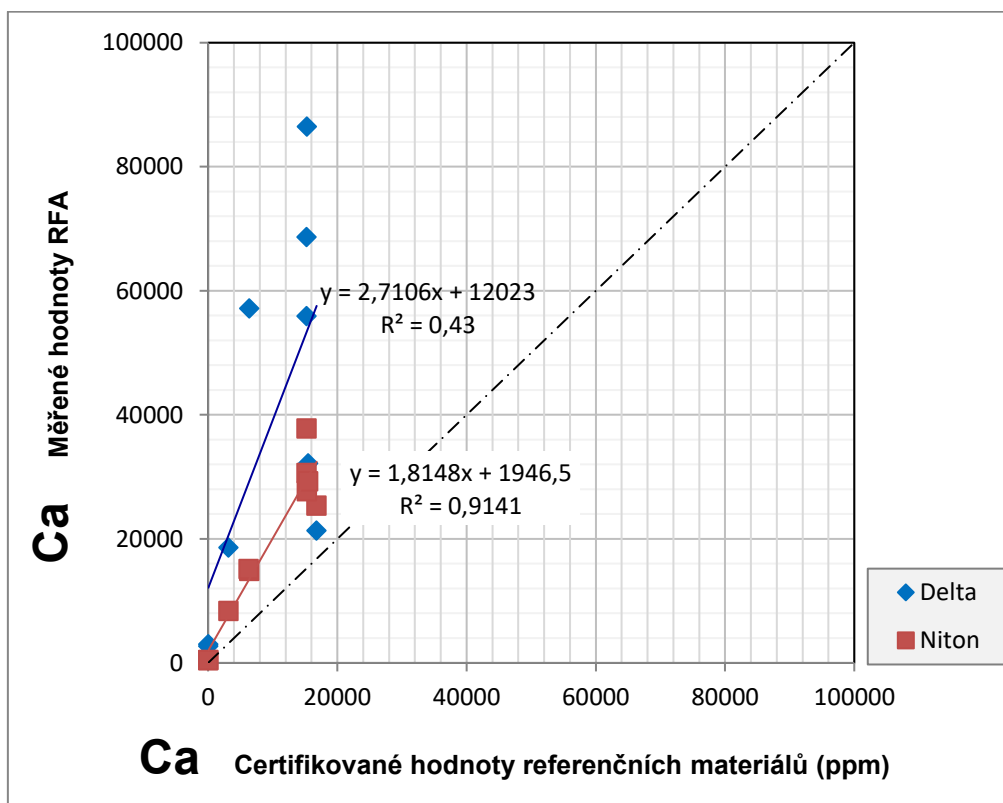
Obrázek 15: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace fosforu, P.



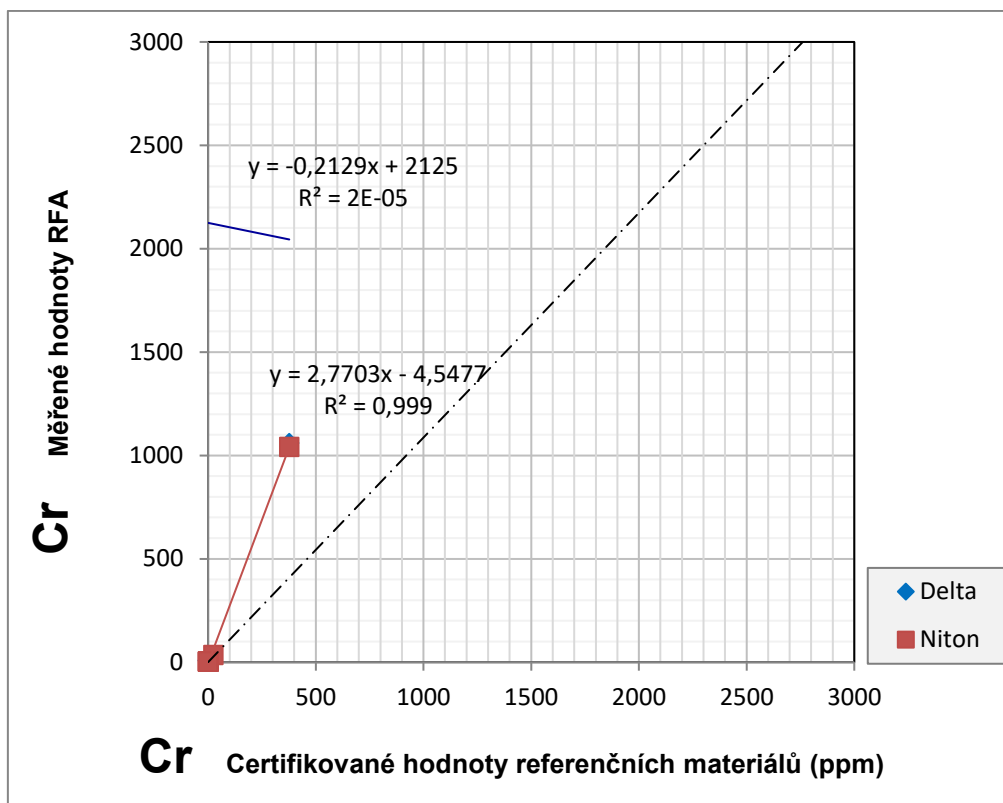
Obrázek 16: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace síry, S.



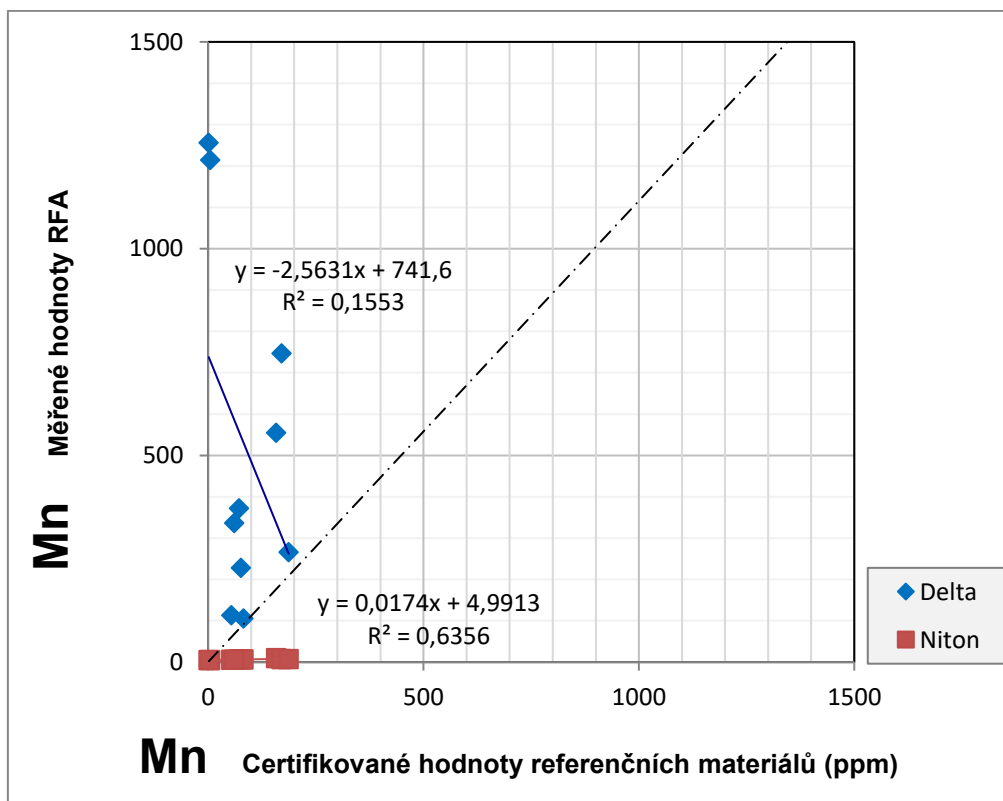
Obrázek 17: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace draslíku, K.



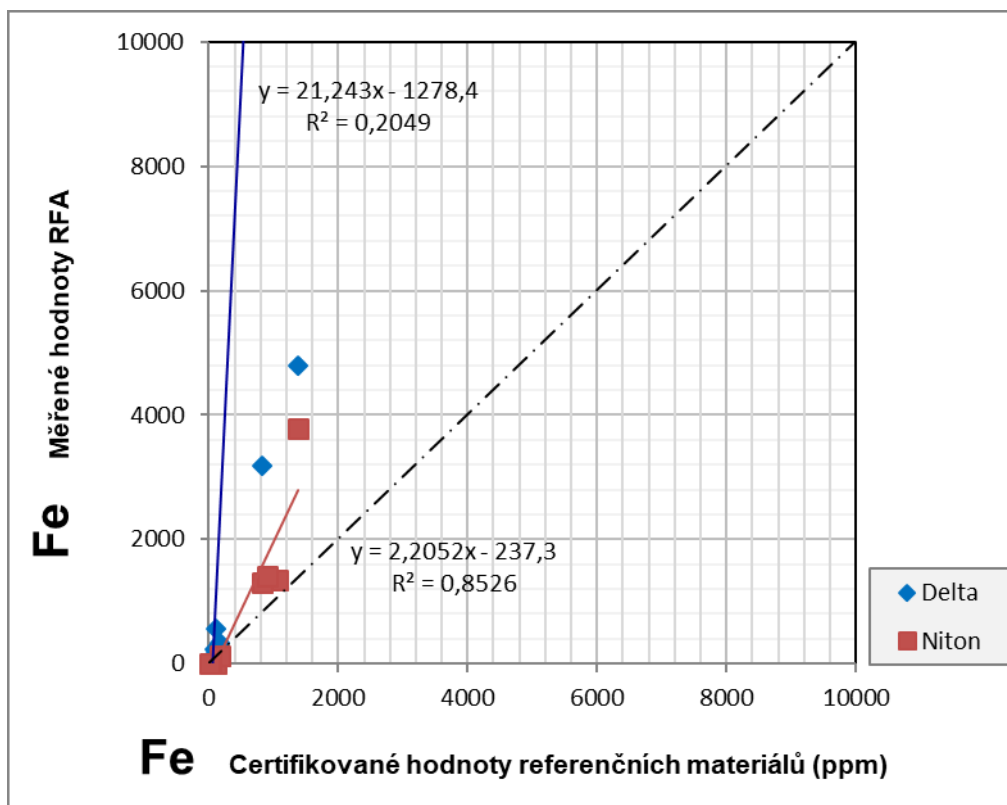
Obrázek 18: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace vápníku, Ca.



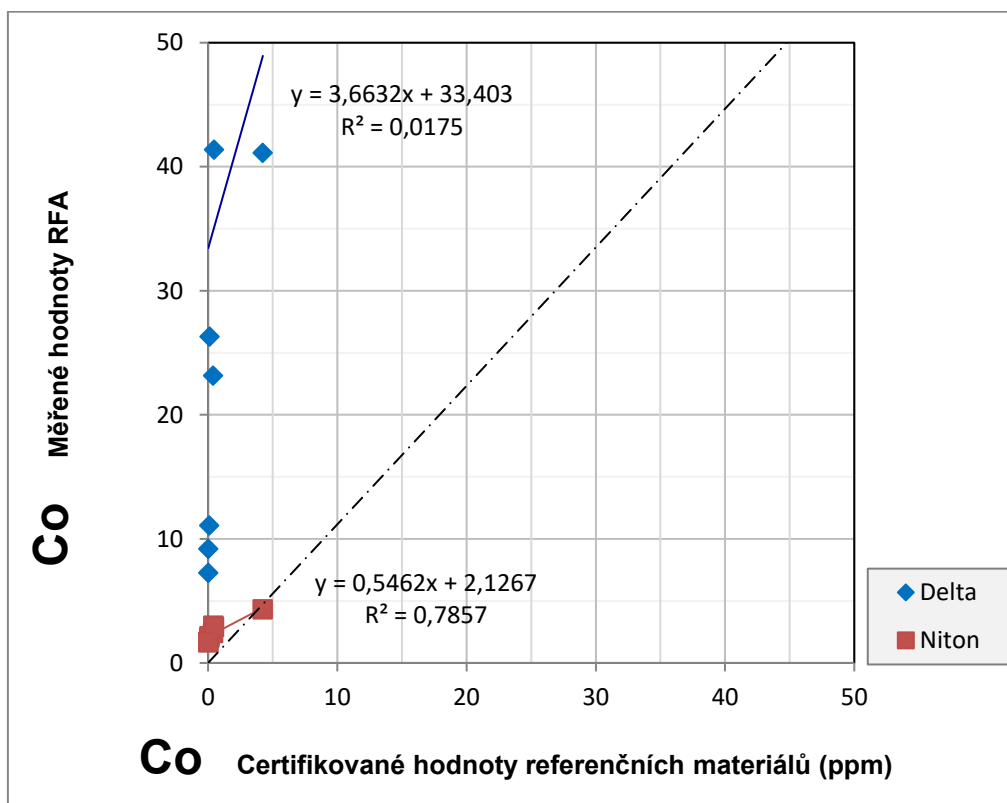
Obrázek 19: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace chromu, Cr.



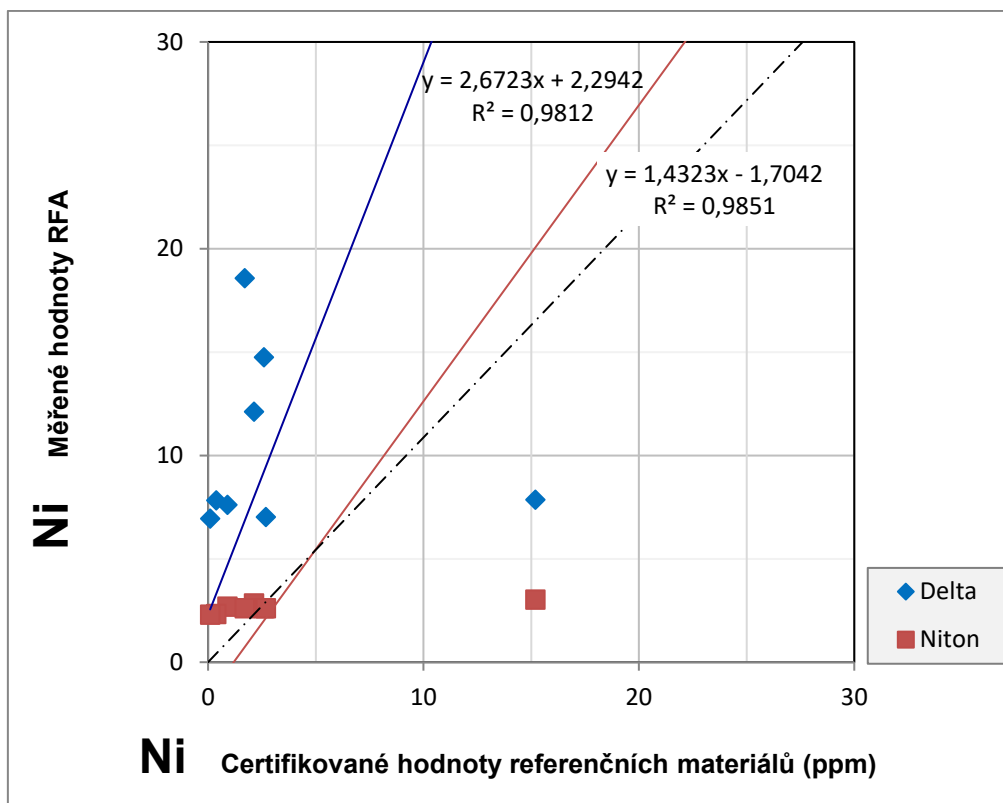
Obrázek 20: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace manganu, Mn.



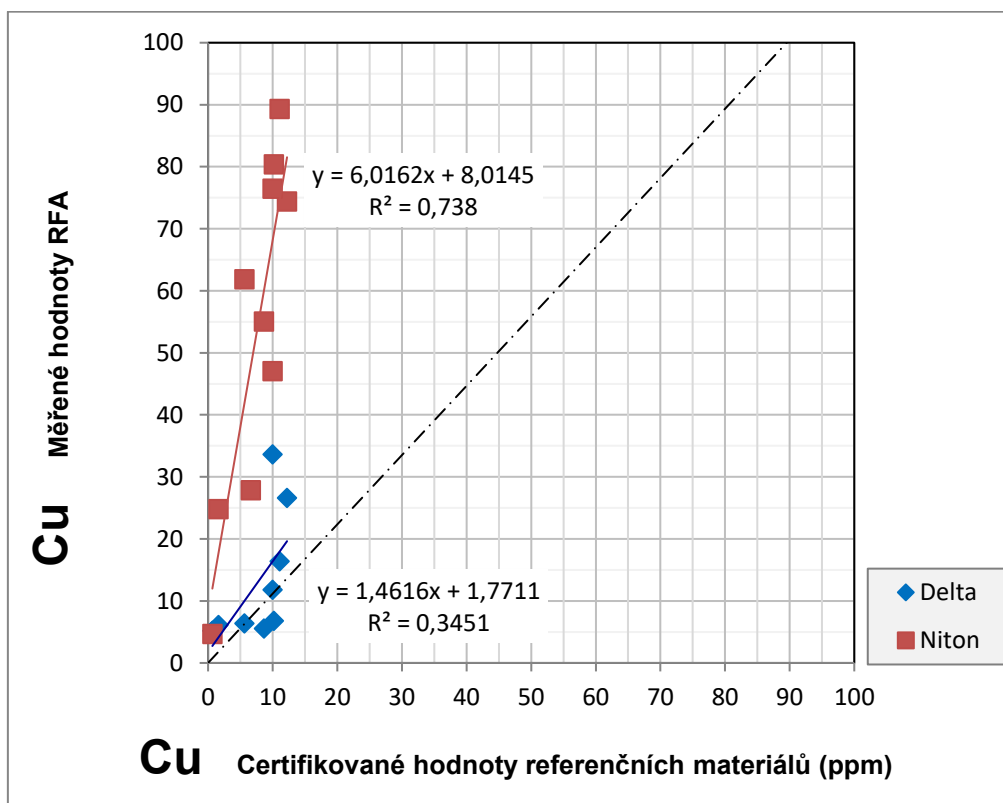
Obrázek 21: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace železa, Fe.



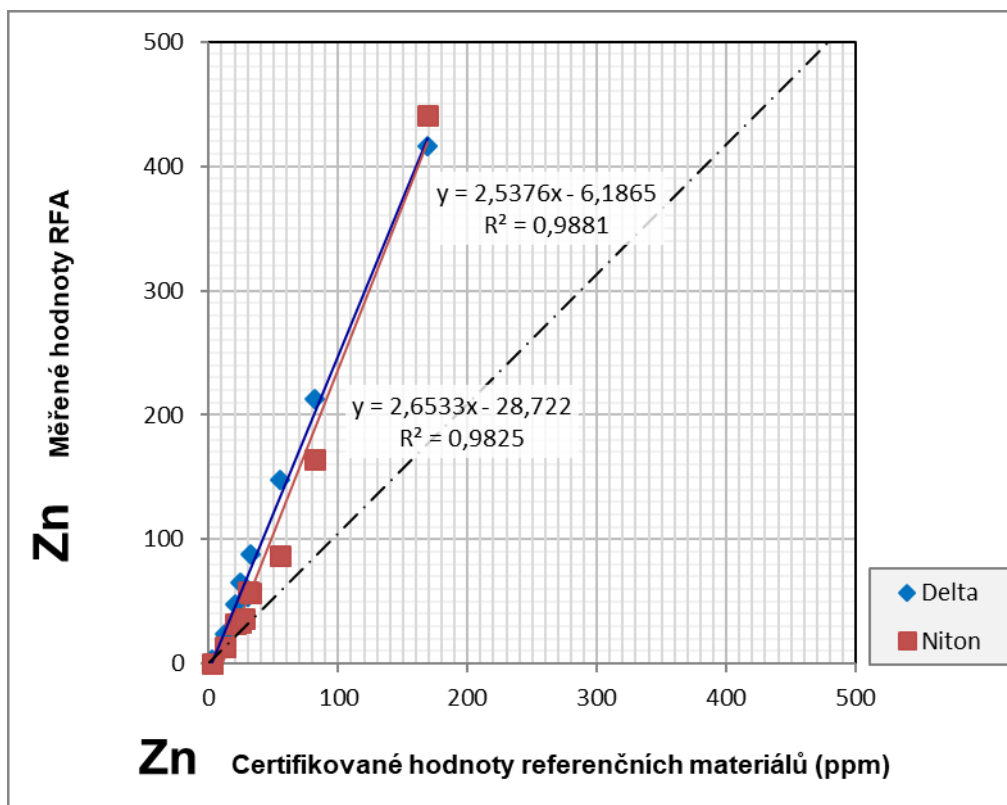
Obrázek 22: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace kobaltu, Co.



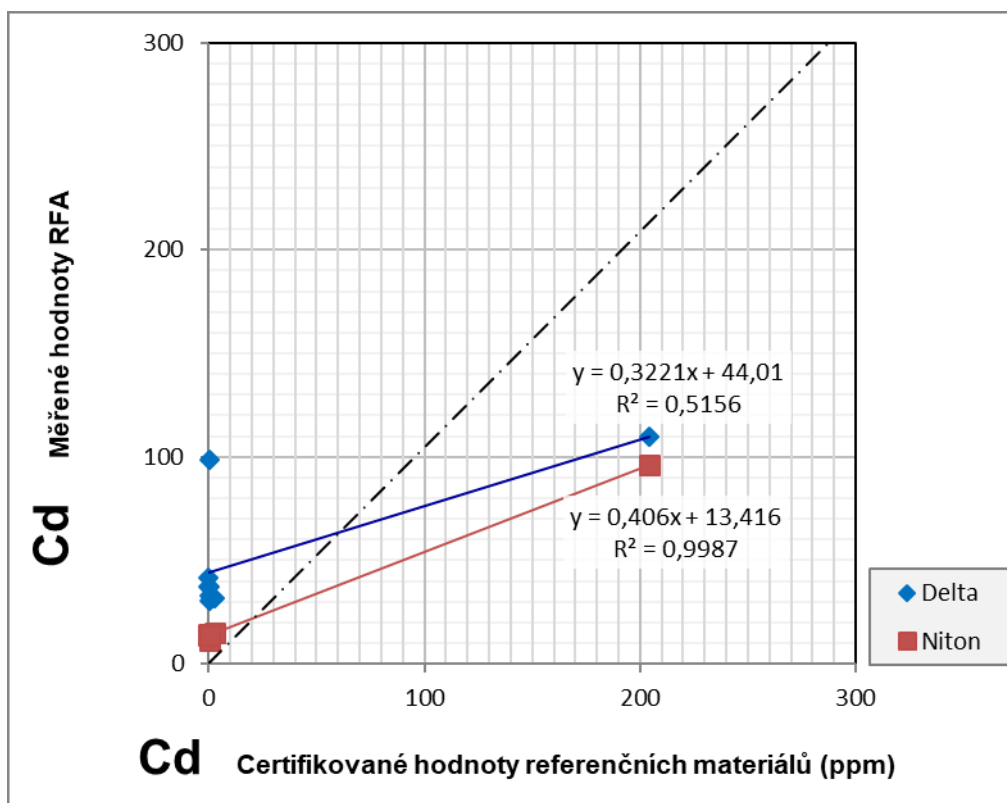
Obrázek 23: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace niklu, Ni.



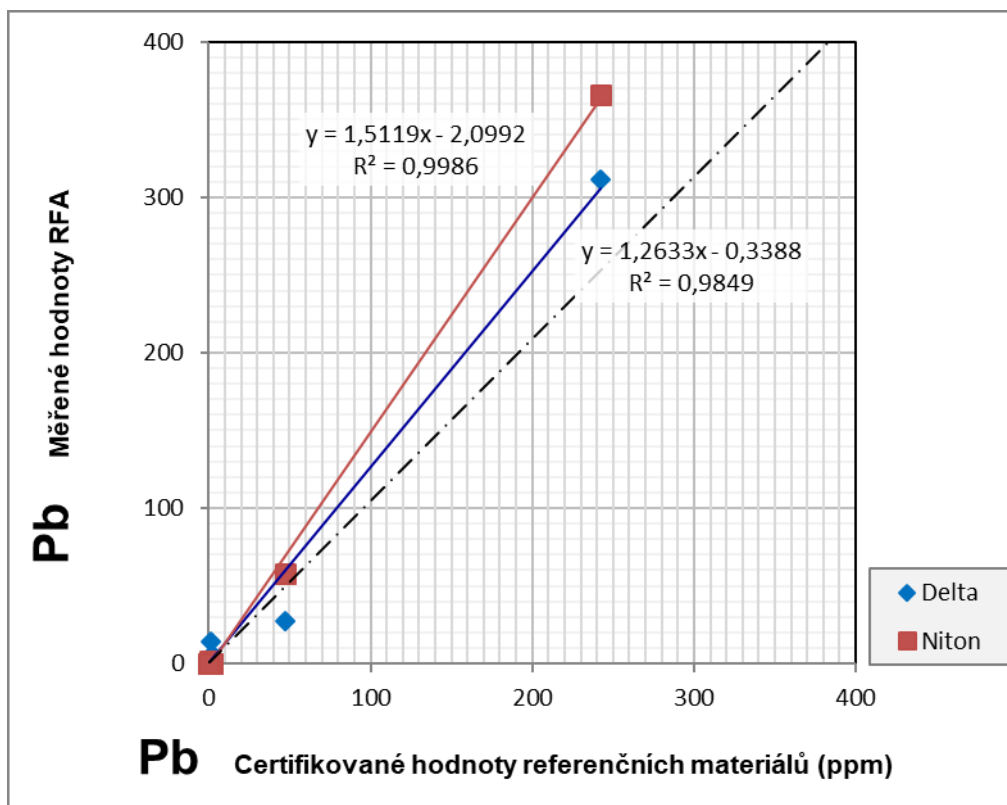
Obrázek 24: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace mědi, Cu.



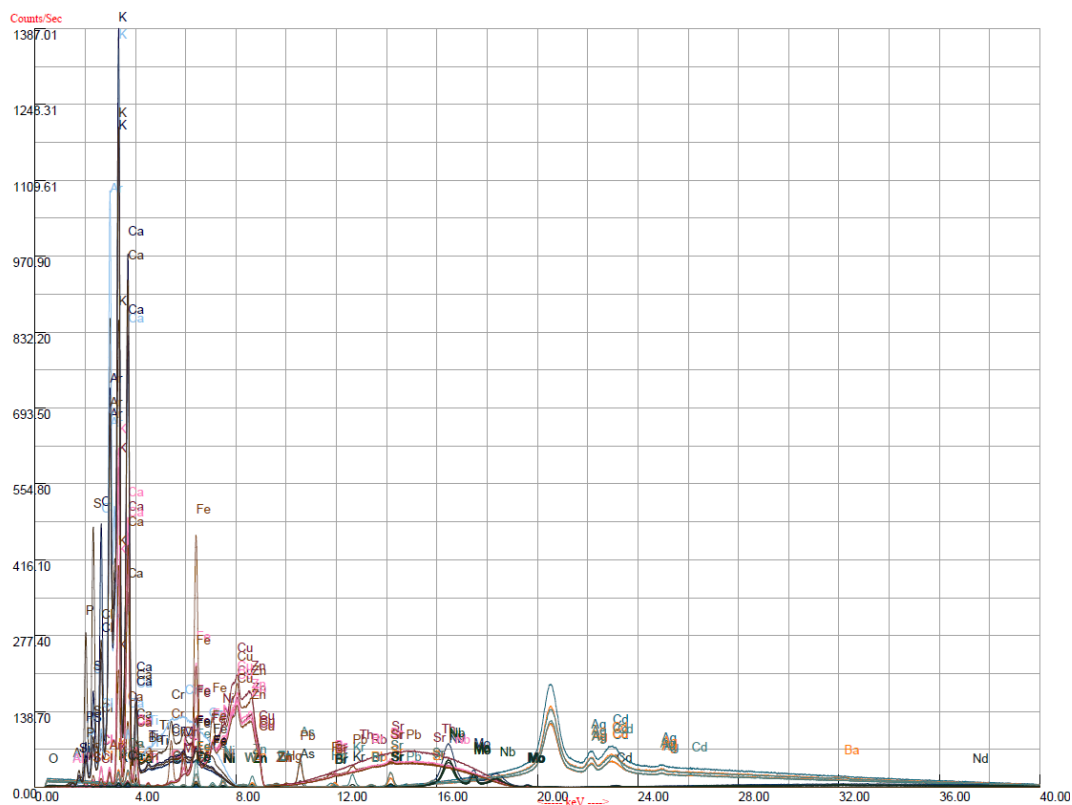
Obrázek 25: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace zinku, Zn.



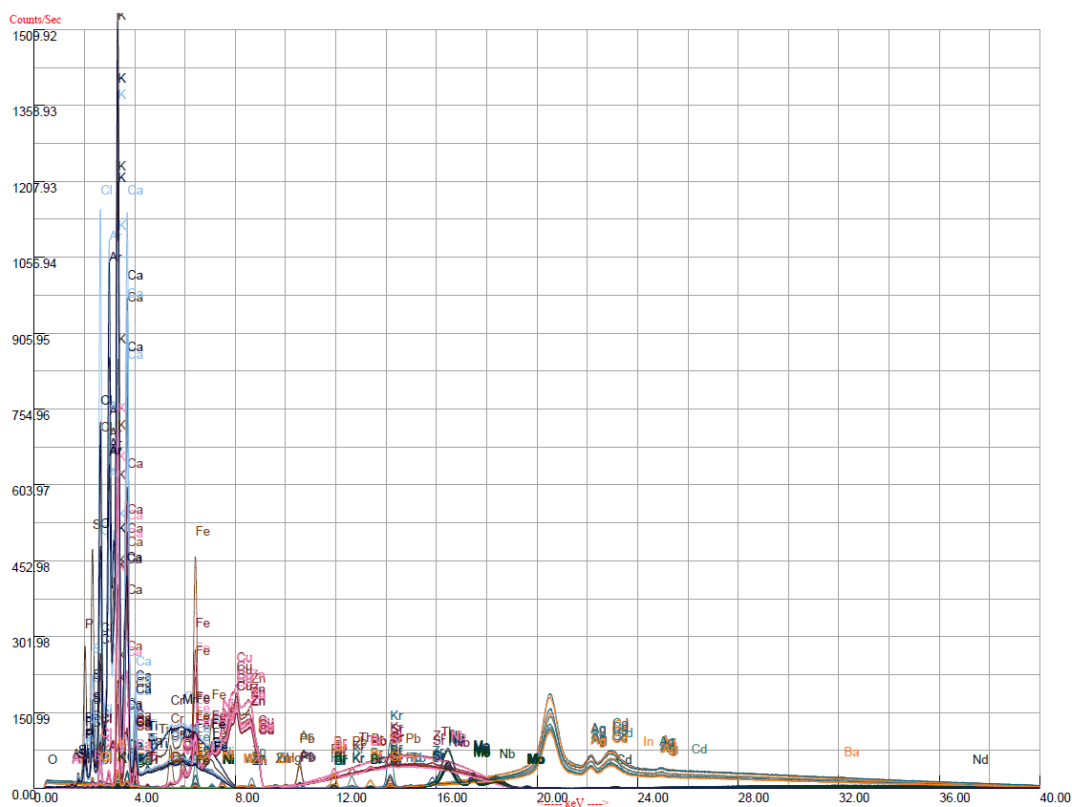
Obrázek 26: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace kadmia, Cd.



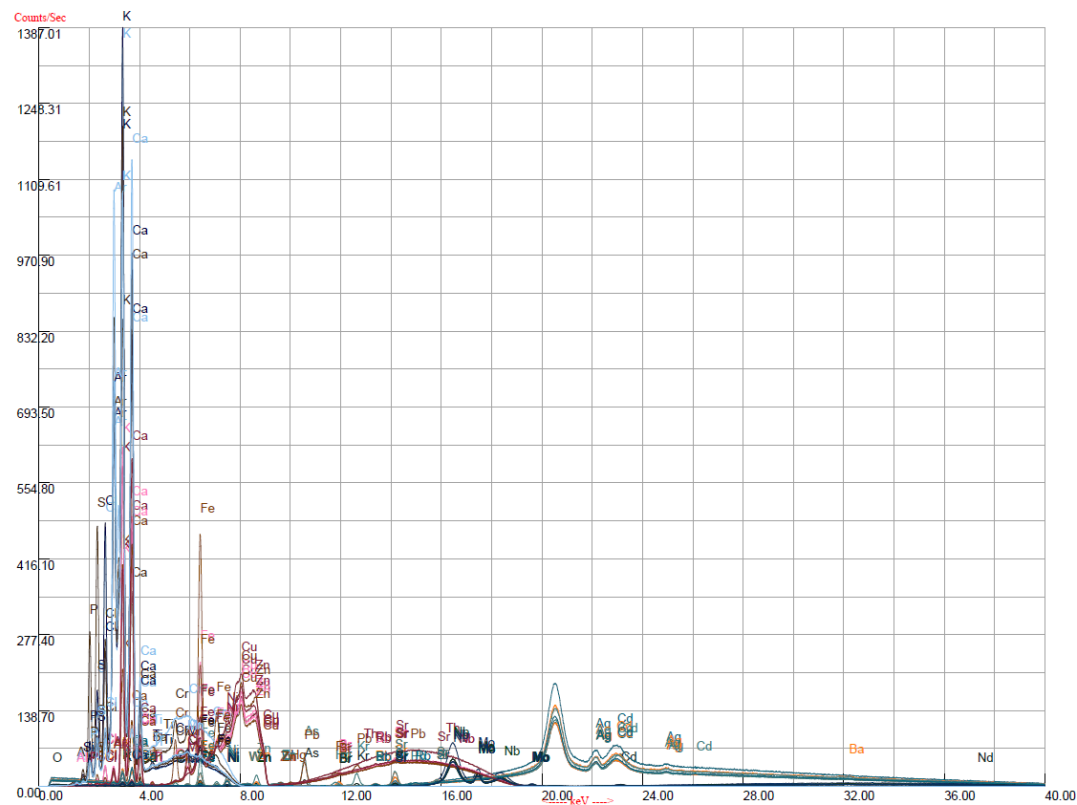
Obrázek 27: Závislost udané (x) a naměřené (y) koncentrace olova, Pb.



Obrázek 28: Ukázka naměřeného spektra RM Metranal 3.



Obrázek 29: Ukázka naměřeného spektra CRM ERM-CD281.



Obrázek 30: Ukázka naměřeného spektra SRM NIST 1515.

9. Závěr

Referenční materiály byly vybírány s ohledem na matici odpovídající rostlinnému materiálu a přítomnost zájmových prvků. Analýza reálných vzorků pak musela být v souladu s dostupnými standardy a s prvky obsaženými v daných materiálech.

Výsledky provedených stanovení obecně velmi dobrou, případně vyhovující opakovatelnost vyjádřenou rozptylem hodnot datového souboru a odvozené směrodatné odchylky.

Výborné výsledky byly dosaženy u prvků s atomovým číslem 15 a více, tedy u P, S, K, Ca, atd. naopak u lehčích prvků (Mg, Al, Si) nelze výsledky považovat za uspokojivé. 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 ze 50ti měření tohoto materiálu a z *továrního faktoru* udaného výrobcem RFA. Tímto faktorem se následně násobí naměřené hodnoty. Referenční materiál musí svým složením odpovídat měřené matici a obsahům prvků v ní přítomných.

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

Vnější standard dodávaný výrobcem umožňuje standardizovat podmínky měření. Podle předpokladu se u metody XRF silně projevuje vliv matrice. Kvalitu rutinně získávaných dat lze posoudit vždy a jen 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. Moderní přenosné rentgenové fluorescenční analyzátory lze s výhodou použít pro rychlé a cenově výhodné stanovení celé škály prvků.

10. Literatura

- Bakhtiarov, A.V. – Zaitsev, V.A. – Makarova, T.A. (2007): Multielement x-ray fluorescence analysis of ores and products of their processing using the standard background method with a modified universal equation. – *Journal of Analytical Chemistry*, 62, 4.
- 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.
- Christian, G.D. – Dasgupta, P. – Schug, K. (2014): *Analytical chemistry*. – 7th edition, Hoboken, New York, Wiley. ISBN: 978-1-118-80516-9.
- 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. – Geršlová, E. – Findura, P. – Mareček, J. (2014): Využití terénního rentgenofluorescenčního spektrometru pro analýzu organominerálních matricí. – *Geol. Výzk. Mor. Slez.* V r. 2013, 21, 1–2, 90–93.
- Geršl, M. – Knésl, I. (2009): Validace terénního rentgen-fluorescenčního spektrometru pro potřeby analýz půd, říčních sedimentů a suspendované hmoty. – *Geol. výzk. Mor. Slez.* v r. 2008, 17, 126–130.
- 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.* 9, 11, 1263–1270.
- Helán, V. (2005): *Rentgenová spektrometrie*. – Sborník přednášek z kurzu, 2. upravené a doplněné vydání. Český Těšín: 2 THETA, 285 s.
- 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.
- Kalnicky, J.D. – Singhvi, R. (2001): Field portable XRF analysis of environmental samples. – *Journal of Hazardous Materials*, 83, 93–122.
- Karydas, A.G. – Kotzamani, D. – Bernard, R. – Barrandon, J.N. – Zarkadas, Ch. (2004): A compositional study of a museum jewellery collection (7th–1st BC) by means of a portable XRF spectrometer. – *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 226 (2004) 15–28.

- Karydas, A.G. (2007): Application of a portable XRF spectrometer for the non-invasive analysis of museum metal artefacts. – *Ann Chim.*, 97, 7, 419–32.
- 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.
- Knésl, I. – Pecina, V. – Buda, J. – Dvořák, I. (2013): Porovnání výsledků klasických analytických metod s metodou přenosné rentgen-fluorescenční spektrometrie na mapových listech 1 : 25 000 Brno-sever a Mokrý-Horákov. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 20, 1–2, 170–174.
- Knésl, I. – Kříbek, B. – Geršl, M. (2009a): Practical use of the portable X-ray spectrometry in Earth science. 10. 11. 2009. Silesian University of Technology; Gliwice; Poland.
- Knésl, I. – Lukeš, P. – Děnírová, L. – Kříbek, B. (2009b): Rychlé stanovení stopových prvků přenosnou rentgen-fluorescenční spektrometrií v geologickém výzkumu, při prospekci a v některých environmentálních aplikacích. – *Zprávy o geologických výzkumech v r. 2008*, 161–165.
- Malinkovich, M.L. (2008): Use of sequential x-ray fluorescence analysis for solving analytical problems in the glass industry. – *Glass and ceramics*, 65, 3–4, 136–138.
- Marucco, A. (2004): Low-energy ED-XRF spectrometry application in gold assaying. – *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms* 213, 486–490.
- 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.
- Rouessac, F. – Rouessac A. (2004): *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*. – John Wiley & Sons Ltd.
- Tölgyessy, J. – Havránek, E. – Dejmková, E. (1990): *Radionuclide X-Ray fluorescence analysis with environmental applications*, Elsevier, ISBN 0444-98837-8.
- Verma, H.R. (2007): *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*. – Springer, 376 s. ISBN 978-3-540-30277-3.