

Mendelova
univerzita
v Brně



MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ
ČESKÉ REPUBLIKY

**MINERALOGICKO-CHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA
FERMENTAČNÍCH ZBYTKŮ PŘI VÝROBĚ BIOPLYNU
A MOŽNOSTI JEJICH VYUŽITÍ
PRO ZLEPŠENÍ VLASTNOSTÍ PŮD**

Závěrečná zpráva

**Milan Geršl, Jan Mareček, Martin Šotnar, Jan Kudělka,
Tomáš Koutný, Tomáš Vítěz, Eva Krčálová**

Brno 2014

Mineralogicko-chemická charakteristika fermentačních zbytků při výrobě bioplynu a možnosti jejich využití pro zlepšení vlastností půd

Geršl M., Mareček J., Šotnar M., Kudělka J., Koutný T., Vítěz T., Krčálová E.

- 2014 -

- 2/21 -

Název	VLASTNOSTI SIRNÝCH KOROZIVNÍCH PRODUKTŮ Z RŮZNÝCH TECHNOLOGIÍ PRODUKCE BIOPLYNU
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 Čj.: 20626/2014-MZE-17412 o poskytnutí prostředků z funkčních úkolů MZe ČR z rozpočtu běžných výdajů pro rok 2014. Obsah nesmí být poskytován třetím stranám za jiných podmínek, než jak je uvedeno ve smlouvě.
Jednací číslo	
Zpráva číslo	
Status zprávy	Vydání 1 21 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.		
Kolektiv autorů	prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc. dr.h.c. Ing. Martin Šotnar Ing. Jan Kudělka Ing. Tomáš Koutný Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D. Ing. Eva Krčálová, Ph.D.		
Schválil	prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc. dr.h.c. .		

Brno, listopad 2014

Mendelova univerzita v Brně
Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky
Zemědělská 1, 613 00 Brno

Kolektiv autorů

Mgr. Milan Geršl, Ph.D.
prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc. dr.h.c.
Ing. Martin Šotnar
Ing. Jan Kudělka
Ing. Tomáš Koutný
Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D.
Ing. Eva Krčálová, Ph.D.

Závěrečná zpráva

42 stran
Brno, říjen 2014

OBSAH

1. CÍL PRÁCE	6
2. ÚVOD	6
3. TECHNOLOGIE BIOPLYNU A FERMENTAČNÍCH ZBYTKŮ	8
4. TERÉNNÍ RENTGENOFLUORESCENČNÍ ANALÝZA	10
5. PRINCIP RENTGENFLUORESCENČNÍHO STANOVENÍ PRVKŮ	11
6. PŘÍPRAVA VZORKŮ A METODIKA MĚŘENÍ	11
7. POUŽITÉ REFERENČNÍ MATERIÁLY	12
8. VÝSLEDKY MĚŘENÍ	14
9. DISKUZE	18
10. ZÁVĚR	18
11. LITERATURA	20

Seznam obrázků

Obrázek 1: Závislost naměřené a udané koncentrace arzenu, As.	14
Obrázek 2: Závislost naměřené a udané koncentrace chrómu, Cr.	15
Obrázek 3: Závislost naměřené a udané koncentrace manganu, Mn.	15
Obrázek 4: Závislost naměřené a udané koncentrace olova, Pb.	16
Obrázek 5: Závislost naměřené a udané koncentrace rubidia, Rb.	16
Obrázek 6: Závislost naměřené a udané koncentrace stroncia, Sr.	17
Obrázek 7: Závislost naměřené a udané koncentrace zinku, Zn.	17

Seznam Tabulek

Tabulka 1: Počet bioplynových stanic v ČR	7
Tabulka 2: Složení bioplynu (Bischofsberger, 2006).....	9

1. Cíl práce

Cílem této práce je ověření využitelnosti terénní rentgenofluorescenční analýzy pro analýzu fermentačních zbytků z bioplynových stanic a vstupních surovin pro bioplynové stanice. Fermentační zbytek je aplikován na půdu jako hnojivo, nebo je používán jako vstupní materiál v kompostárnách, rekultivační materiál anebo po vysušení jako palivo. Pro všechny tyto aplikace jsou informace o prvkovém složení, případně o obsazích toxických kovů poměrně zásadní. V současné době jsou tyto informace často nedoceny a analýzy jsou prováděny jen v nejnútější míře udané předpisy.

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.

Cílem práce je posoudit vhodnost terénní rentgenofluorescenční analýzy pro analýzu organogenních substrátů a navrhnout metodiku pro jejich analyzování vhodnou k certifikaci.

2. Úvod

V oblasti energetiky je v současné době zřejmý trend odklonu od fosilních paliv, v poslední době v některých státech i od paliv jaderných a logicky tedy následuje požadavek na nahrazení novými zdroji energie. Důvodem jsou jednak klesající zásoby fosilních paliv, snaha o energetickou soběstačnost jednotlivých zemí. V neposlední řadě lze mezi hybné mechanismy zařadit také moderní ekologické přístupy v energetické politice. Členské státy Evropské unie se zavázaly, že v roce 2020 bude 20 % jejich spotřeby zajištěno energií z obnovitelných zdrojů. K naplnění těchto cílů je třeba hledat dosud nevyužité, resp. nevyužívané zdroje, které jsou snadno dostupné a stabilní. Tyto požadavky do jisté míry splňuje energie z biomasy. Jednou z možností energetického využití biomasy je anaerobní fermentace s cílem výroby bioplynu.

V České republice bylo v roce 2014 evidováno přibližně 500 bioplynových stanic o celkovém výkonu 392,35 MW. Podíl bioplynu na celkové produkci elektrické energie z obnovitelných zdrojů je 22,1 %. Převážnou část instalovaného výkonu tvoří zemědělské bioplynové stanice, které využívají jako vstupní substrát cíleně pěstovanou biomasu.

Z hlediska ekonomiky provozu je cíleně pěstovaná biomasa nejvýhodnější varianta, protože pro tyto stanice je garantována nejvyšší výkupní cena elektrické energie a zároveň se díky kvalitě vstupních materiálů jedná o nejméně problémový provoz.

Tabulka 1: Počet bioplynových stanic v ČR

Typ bioplynové stanice	Počet instalovaných zařízení [kusy]
Čistírenské	97
Skládkový bioplyn	55
Průmyslové	11
Komunální	7
Zemědělské	330
Celkem	500

3. Technologie bioplynu a fermentačních zbytků

Primárně žadaným výstupním produktem anaerobního rozkladu biologicky rozložitelných materiálů je bioplyn. Produktem anaerobní fermentace je tedy fermentační zbytek a bioplyn, který obsahuje především metan a oxid uhličitý (Tab. 2). Dalšími produkty jsou vodík, sirovodík, dusík, vodní pára a další. Spalitelnou složkou bioplynu je především metan. Jeho koncentrace je podstatná pro energetické využití a měla by se pohybovat od 50 % objemových.

Fyzikální a chemické vlastnosti bioplynu závisí na surovinové skladbě vstupních materiálů a na použité technologii anaerobní fermentace. Hlavními složkami bioplynu jsou metan v koncentraci 50–70 % a oxid uhličitý v koncentraci 25–50 %. Dále jsou v bioplynu obsaženy příměsi dalších minoritních plynů, které mohou signalizovat přítomnost některých chemických prvků v materiálu nebo poruch průběhu anaerobní fermentace (Weiland, 2010; White, 2011; Ryckebosch, 2011).

Sekundárním výstupním produktem je fermentační zbytek, tzv. digestát (Callander a Barford, 1983). Fermentační zbytek bývá aplikován na pozemky jako hnojivo, pokud nesplňuje požadavky legislativy je používán jako vstupní materiál v kompostárnách, rekultivační materiál nebo po vysušení jako palivo. Fermentační zbytek obsahuje vysoké koncentrace celkového dusíku, z čehož 60–80 % představuje dusík amoniakální, dále fosfor a draslík, což zvyšuje kladný vliv digestátu při aplikaci na zemědělskou půdu (Stams et al. 2003, Tambone et al., 2009). Hodnota pH fermentačního zbytku je obvykle 7,5–8,3 (Gómez et al., 2007). Vznik bioplynu je proces, který může probíhat i samovolně v přírodních podmínkách. Abychom dosáhli co nejlepší energetické a ekonomické bilance, je nutné tento proces řídit a regulovat pomocí zvolené technologie. Cílem každé používané technologie je dosáhnout co největší produkce metanu zároveň s minimalizací vstupních nákladů.

Proces anaerobní fermentace zahrnuje řadu biochemických procesů, při kterých dochází k rozkladu organického materiálu v anaerobních podmínkách. V průběhu čtyř základních fází hydrolýzy, acidogeneze, acetogeneze a metanogeneze mikroorganismy přítomné v procesu anaerobní fermentace vytváří rozkladem organické hmoty meziproducty, které jsou pak spotřebovávány jinými mikroorganismy. Absence mikroorganismů tvořících meziproducty pro průběh následující fáze může mít negativní dopad na celý průběh anaerobní fermentace.

Fermentační zbytek je aplikován na půdu jako hnojivo, pokud nesplňuje 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 tyto informace často nedoceny a analýzy jsou prováděny jen v nejnútnejší míře u dané předpisy.

Tabulka 2: Složení bioplynu (Bischofsberger, 2006)

Podíl	Koncentrace
Metan (CH ₄)	50–75 [% obj.]
Oxid uhličitý (CO ₂)	25–45 [% obj.]
Voda (H ₂ O)	2–7 [% obj.]
Sirovodík (H ₂ S)	20–20 000 [ppm obj.]
Dusík (N ₂)	< 2 [% obj.]
Kyslík (O ₂)	< 2 [% obj.]
Vodík (H ₂)	< 1 [% obj.]

4. Terénní rentgenofluorescenční analýza

Rentgenofluorescenčními analyzátoři (RFA) v terénní podobě v současné době ovládly screeningovou část anorganické analýzy materiálů na moderních pracovištích pedologického, geologického, geochemického a mnoha dalších zaměření. Tyto přístroje se díky kvalitám moderní elektroniky stále více uplatňují při řešení praktických analytických otázek i při základním geologickém výzkumu, průzkumu ložisek nerostných surovin, odpadovém hospodářství a v environmentálních studiích. Vysoká rychlost a kvalita analýzy spojená s relativně dostupnou pořizovací cenou jsou hlavními atributy rozšíření těchto přístrojů do všech oborů, kde je potřeba řešit chemickou analýzu.

Počáteční nedůvěra musela být překonána mnoha srovnávacími analýzami a zkouškami. 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). Přehledné informace o rychlém stanovení stopových prvků přenosnou rentgen-fluorescenční spektrometrií v geologickém výzkumu, při prospekci a v některých environmentálních aplikacích podávají 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).

Moderní terénní rentgenofluorescenční analyzátoři 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. Naopak za částečně problematické lze vzhledem k podobě fluorescenčních spekter označit Mg a Co. I tyto problémy jsou však s postupujícím vývojem postupně překonávány.

5. Princip rentgenfluorescenčního 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. Přechod 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.

6. Příprava vzorků a metodika měření

Měření bylo provedeno celkem na 13ti komerčně vyráběných referenčních materiálech (RM). Každé měření bylo 50x opakováno. Referenční materiály byly před analýzou pouze 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.

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: 50x. Před měřením byl přístroj standardizován vnějším standardem dodaným výrobcem. Hodnoty menší než LOD byly pro potřeby této studie nahrazeny hodnotou = 0,25 x 1 sigma. Naměřená data byla zpracována pomocí programu StatSoft, Inc. (2011), STATISTICA (data analysis software system), ver. 10.

7. Použité referenční materiály

CH-4 – Certifikovaný referenční materiál

Matrice: ruda zlata, Corporation Minère Inmet, Division Troilus, Qubec. Práškový materiál, velikost zrna < 45 µm.

Výrobce: CANMET Mining and Mineral Sciences Laboratories, 555 Booth Street, Ottawa, Ontario, Canada.

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; Datum expirace: 2015

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

IRM 5718 – Interní referenční materiál

Matrice: Půda, hnědozem.

Výrobce: Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Brno, Národní referenční laboratoř, Hroznová 2, Brno, Česká republika

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 2781 – Standardní referenční materiál (SRM)

Matrice: domestic sludge kovy

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

Nist 2702 – – Standardní referenční materiál (SRM)

Matrice: mořský sediment, přístav Baltimore, USA

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

Metranal 3 – Materiál pro kontrolu jakosti (QCM),

Číslo šarže: 007; Datum expirace: 12/2016

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

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

Metranal 19 – Materiál pro kontrolu jakosti (QCM),

Číslo šarže: 002; Datum expirace: 12/2014

Matrice: zemědělská půda; práškový materiál, velikost zrna <100 µm.

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

Metranal 32 – Materiál pro kontrolu jakosti (QCM), původní CRM 7002

Číslo šarže: 002; Datum expirace: 12/2015

Matrice: lehká písčité půda, zvýšený obsah analytů. Práškový materiál, velikost zrna <100 µm.

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

Metranal 34 – Materiál pro kontrolu jakosti (QCM), původní CRM 7004

Číslo šarže: 002; Datum expirace: 12/2015

Matrice: hlinitá půda, zvýšený obsah analytů. Práškový materiál, velikost zrna <100 µm.

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

OREAS 54Pa– Rudní referenční materiál

Matrice: měďnato-zlatá ruda a hlušina z oblasti Bogan Gate Synclinal Zone Lachlan Fold Belt. Práškový materiál.

Výrobce: Ore Research and Exploration Pty Ltd., 6-8 Gatwick Drive, Bayswater North, Vic 3153 Australia

OREAS 65a– Rudní referenční materiál

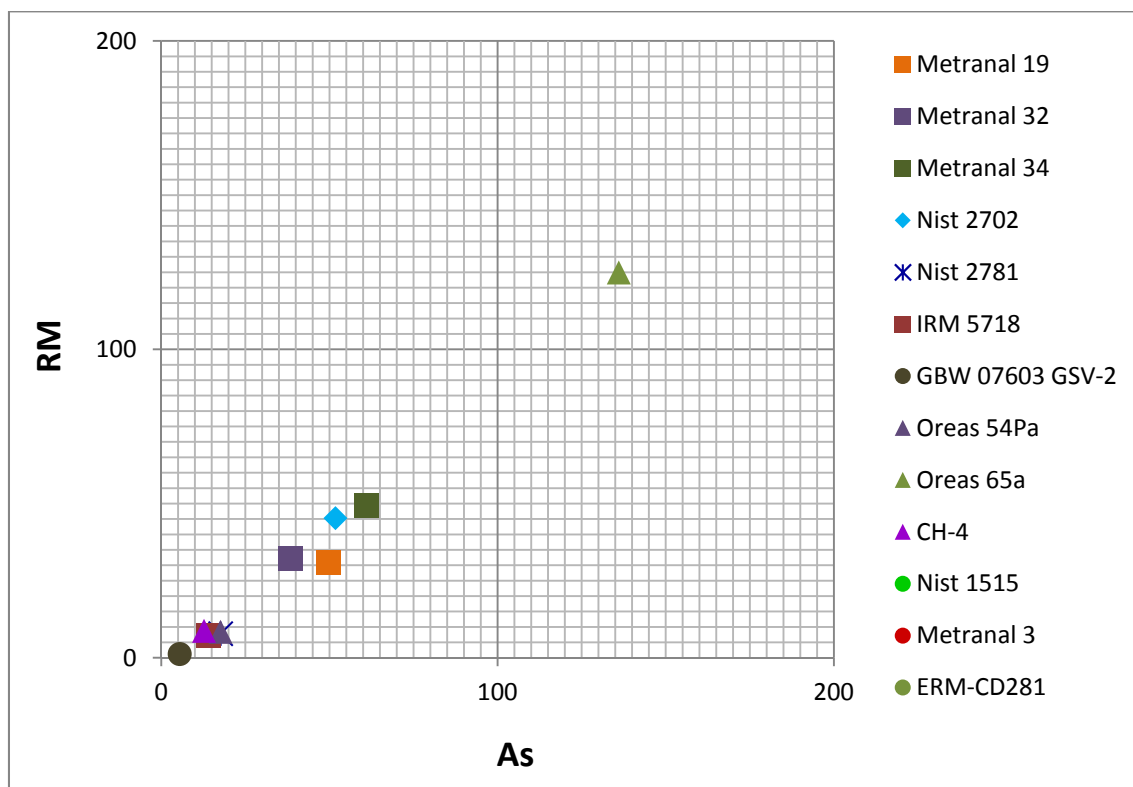
Matrice: zlato-stříbrná ruda oblasti Martabe, North Sumatra, Indonesia s alkalickým olivinickým bazaltem z oblasti Newer Volcanics Province, Victoria, Australia. Práškový materiál.

Výrobce: Ore Research and Exploration Pty Ltd., 6-8 Gatwick Drive, Bayswater North, Vic 3153 Australia

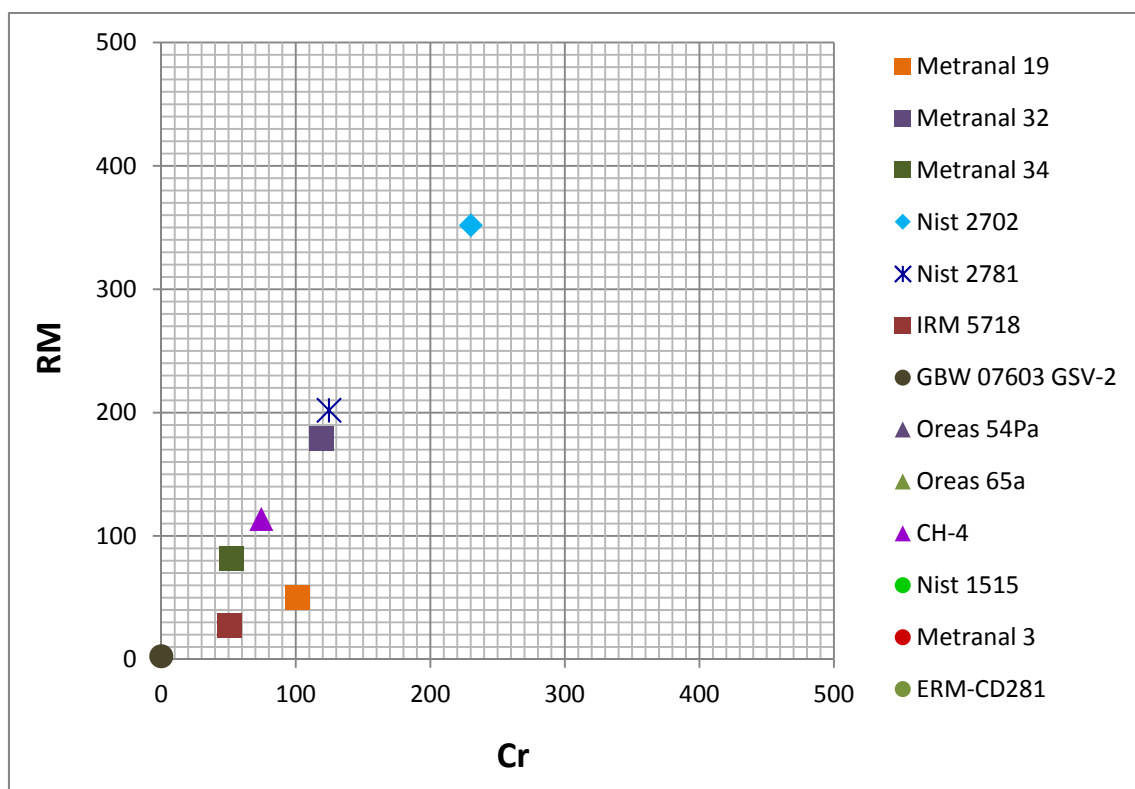
8. Výsledky měření

Výsledky měření byly zpracovány do grafů x-y, kde na ose x je naměřená hodnota koncentrace prvku, na ose y hodnota koncentrace udaná pro daný standardní materiál. Cílem získat z měření data, kterými je možné proložit lineární přímkou. V lineární oblasti lze potom přístroj používat s velmi dobrými výsledky.

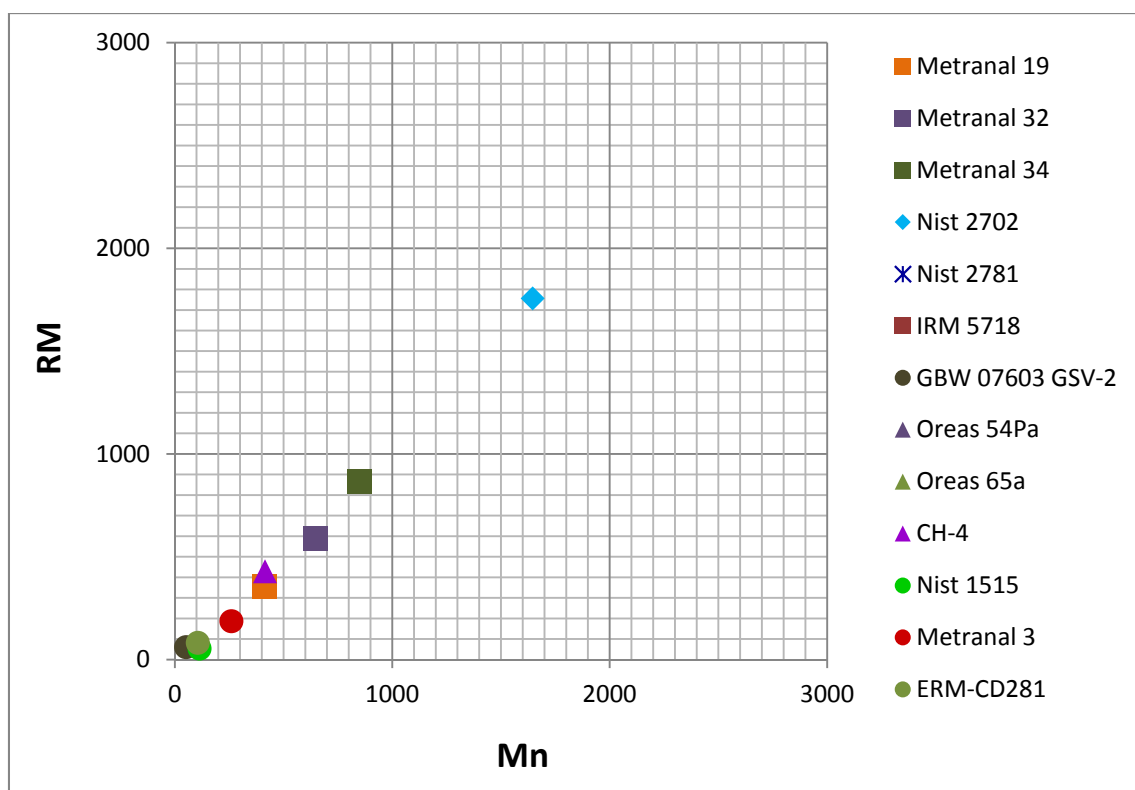
Následující grafy ukazují výběr z měřených prvků. Grafy jsou řazeny podle abecedního pořadí měřených prvků. V případě chybějících bodů neobsahoval standardní materiál daný prvek.



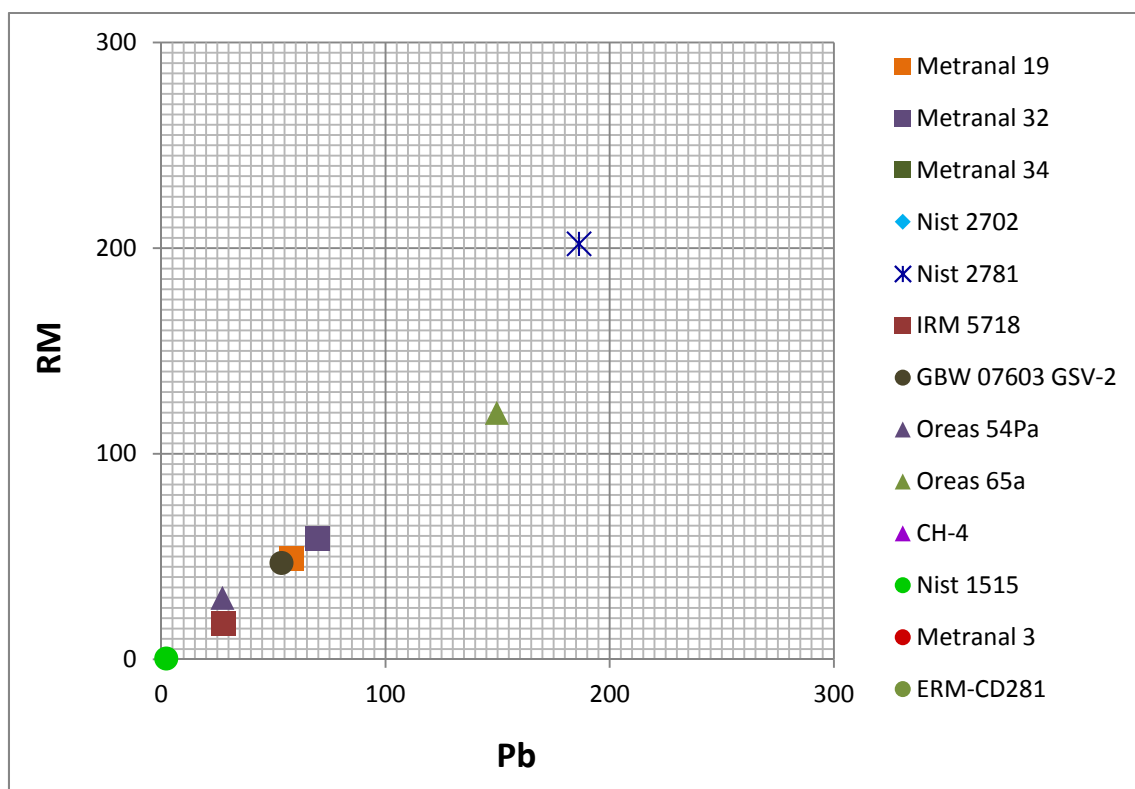
Obrázek 1: Závislost naměřené a udané koncentrace arzenu, As.



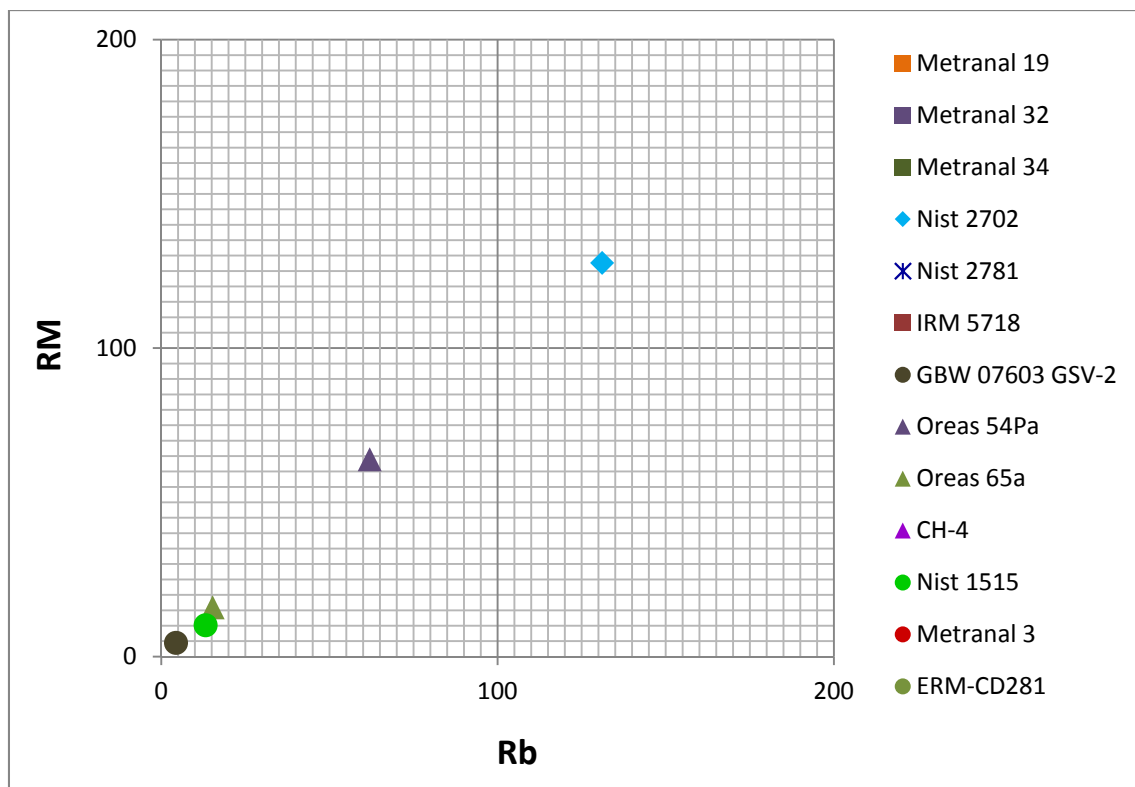
Obrázek 2: Závislost naměřené a udané koncentrace chromu, Cr.



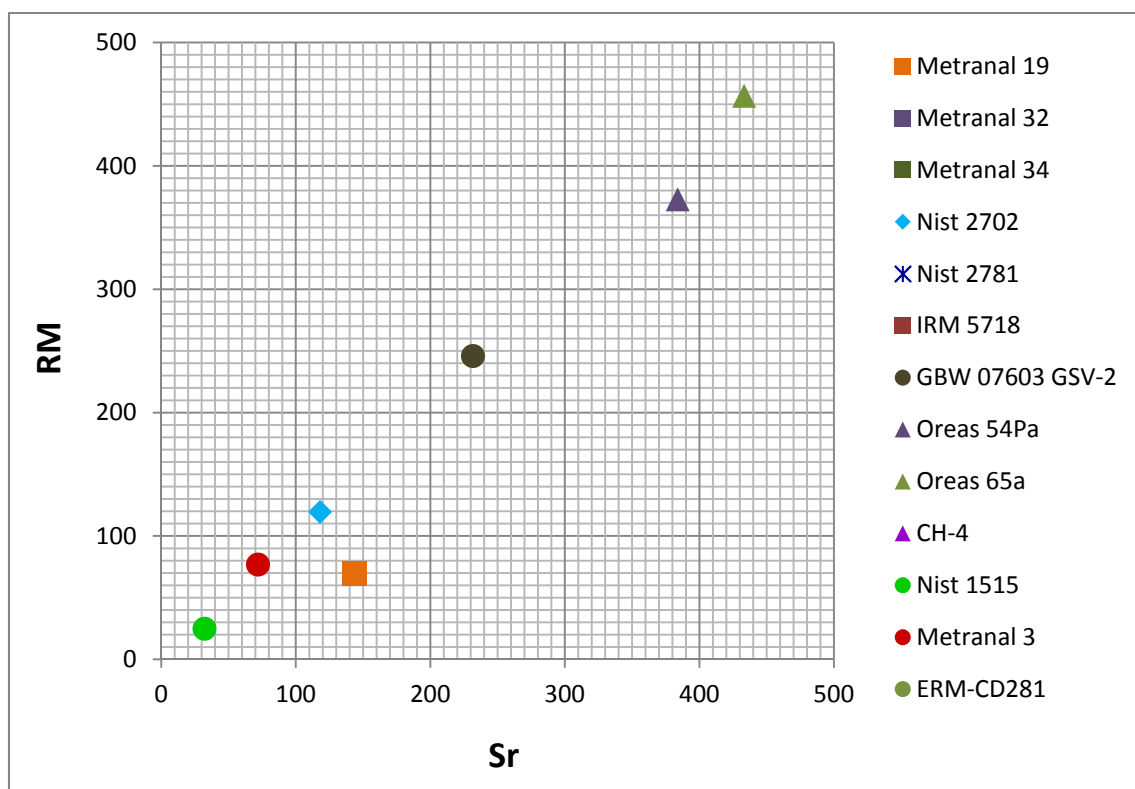
Obrázek 3: Závislost naměřené a udané koncentrace manganu, Mn.



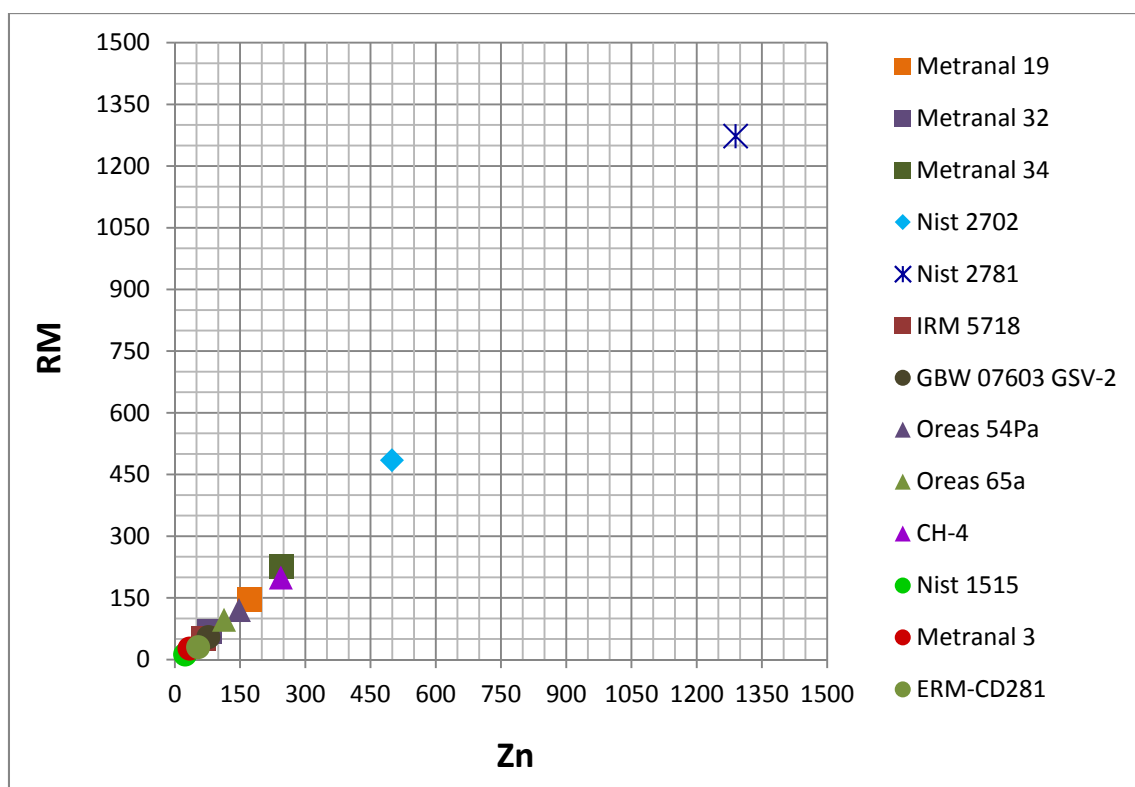
Obrázek 4: Závislost naměřené a udané koncentrace olova, Pb.



Obrázek 5: Závislost naměřené a udané koncentrace rubidia, Rb.



Obrázek 6: Závislost naměřené a udané koncentrace stroncia, Sr.



Obrázek 7: Závislost naměřené a udané koncentrace zinku, Zn.

9. 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 odchylkou a šikmost datového souboru. 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. Rozptyl naměřených hodnot je zřetelně nižší u organických materiálů. 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, Knésl, 2009). Za vyhovující lze považovat stanovení Cu, Pb. 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 prvkům v ní přítomným.

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

10. Závěr

Výsledky provedených stanovení ukázaly u 14ti 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 vyjádřená šikmosti datových souborů dokládá vyrovnané výsledky měření. Měření organických 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.

Vnější standard dodávaný výrobcem umožňuje standardizovat podmínky měření. 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. 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 laboratorní práce, kdy je po pilotním měření možno zadávat jen vzorky s určitými koncentracemi zájmových prvků. Rovněž se nabízí možnost posuzování velkého množství vzorů daných a levného posouzení rozptylu koncentrací prvků v širokém rozsahu množství technologického materiálu.

11. Literatura

- 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.
- Bischofsberger, W. – Dichtl, N. – Rosenwinkel, K.H. – Seyfried, C. F., Böhnke, B. 2005: *Anaerobtechnik*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Callander, I. J. – Barford, J. P. (1983): Recent Advances in Anaerobic Digestion Technology. – *Process Biochemistry*, 18, 24 – 30.
- 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. – Jan Mareček (2014): Využití terénního rentgenofluorescenčního spektrometru pro analýzu organominerálních maticí (v tisku)
- 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.
- 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, 1, (October 2007) 97-105.
- 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.
- 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.* 2007 Jul;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. – Dempírová, 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 roce 2008* Neuveden, 161-165.
- 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.
- Ryckebosch, E. – Drouillon, M. – Vervaeren, H. (2011): Techniques for transformation of biogas to ethane, Review Article, *Ass and Bioenergy*, Issue 5, 35: 1633-1645s.
- Stams, A. J. M. – OudeElferink, S. J. W. H. – Westermana, P. (2003): Metabolic interactions between methanogenic consortia and anaerobic respiring bacteria. – *Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology* 81, 31–56.
- 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, 12, 3140–3142.
- Weiland, P. (2010): Biogas production: current state and perspectives, *Appl Microbiol Biotechnol* 85:849–860 s.
- White, J. A. – Kirk, W. D. – Graydon, W. J. (2011): Analysis of small-scale biogas utilization systems on Ontario cattle farms, 36: 1019-1025 s.