

MOŽNOSTI STANOVENIA ZLOŽENIA TUHÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH MATERIÁLOV - PRACHOV METÓDOU RÖNTGEN FLUORESCENČNEJ SPEKTROMETRIE

POSSIBILITIES OF DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF SOLID ENVIRONMENTAL MATERIALS – DUSTS BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Ján Pinka¹ – Jana Nováková²

Abstract

The contribution points to the possibility of determining the composition of solid environmental materials (dusts) by the X-ray fluorescence spectrometry method. Dust survey helps to detect the extent of environmental pollution. By the X-ray fluorescence spectrometer, a certain amount of inorganic contamination of these dusts was measured. The issue of monitoring and consequently the protection of the environment and public health is becoming increasingly global, as there has recently been an enormous increase in environmental pollution. It is necessary to deal seriously with this issue. X-ray fluorescence spectrometry is one of the appropriate methods for reliably analyzing the state of the environment.

Keywords: dust, X-ray fluorescence spectrometry, environment, pollution

Úvod

Cieľom tohto príspevku je poukázať na možnosti využitia röntgen fluorescenčnej spektrometrie pre analýzu pevných environmentálnych materiálov (prachov). Na účely tohto zámeru boli použité vzorky dvoch prachov odobratých z prostredia mesta Košice – sídlisko Nad jazerom. Tieto vzorky boli pripravené dvoma rôznymi spôsobmi prípravy pre röntgen fluorescenčnú analýzu - lisovaná tableta a tavená boritanová perla a výsledky ich analýzy sa potom následne vzájomne komparovali. Princíp röntgen fluorescenčnej spektrometrie: emisia charakteristického sekundárneho (alebo fluorescenčného) rtg žiarenia materiálom, ktorého atómy boli excitované vysokoenergetickým rtg-alebo gama-žiarením. Každý prvok → špecifická štruktúra energetických hladín elektrónového obalu → emisia rtg žiarenia s jedinečným zastúpením vlnových dĺžok v procese fluorescencie → jednoznačná identifikácia prvku. Podľa intenzity emitujúceho žiarenia sa určí koncentrácia daného prvku vo vzorke.

Príprava vzoriek prachov a ich meranie

Príprava lisovaných tabliet

Požiadavky na lisovateľnosť sú do určitej miery protichodné s požiadavkami na mletie. Najlepšie sa lisujú vzorky, u ktorých zostatkový obsah vody zodpovedá maximálnej spekovosti pri mletí. Pokiaľ sa pri lisovaní nepoužijú lisovacie prísady, je zvyčajne potrebných okolo 5% vody v lisovanom materiály. Lisovacie prísady sa delia na pojivá (niekedy sa používa aj pojem spojivo), riedidlá, vnútorné štandardy a prísady pre zvýšenie koeficientu absorpcie. Pojivá sú napríklad: škrob, celulóza a jej deriváty, vosky, kyselina boritá, polystyrén, dusičnan draselný.

¹ prof. Ing. Ján Pinka, CSc., Ústav zemských zdrojov, Fakulta BERG, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika, e-mail: jan.pinka@tuke.sk, tel.: 055/6023150

² RNDr. Jana Nováková, U. S. Steel Košice - Labortest chemický rozbor a skúšky.

Vstupný areál U. S. Steel, 040 15 Košice-Šaca, e-mail: novjane@centrum.sk, tel.: 055/673 44 31

Lisovanie sa vykonáva v lise silou 10 až 60 kN pri výdrži niekoľkých sekúnd. Tieto podmienky musia byť konštantné. Tableta musí byť odolná pri manipulácii s ňou, musí mať hladký povrch, nesmie obsahovať neviazanú vodu, plyny, pary, ktoré by vo vákuu znižovali pevnosť tablety. Na zvýšenie pevnosti tablety sa používajú hliníkové misky alebo krúžky z olova či z ocele. My sme lisovali vzorky do tabliet pomocou hliníkových misiek a ako pojivo sme použili vosk. Hotovú vylisovanú tabletu sme analyzovali na röntgen fluorescenčnom spektrometri.



Obr. 1 Lisované tablety

Príprava tavených boritanových perál

Najčastejšie používanou technikou pre presné a spoľahlivé röntgen fluorescenčné analýzy oxidických materiálov najmä pokiaľ ide o stanovenie hlavných zložiek je metóda tavených boritanových perál. Perly sú odliatky zo skloviny pripravené tavením vzorky so sklotvornými prísadami, ktorými sú najčastejšie alkalické boritany, výnimočne fosforečnany.

Postup prípravy tavených boritanových perál

Perly sa pripravili tavením 0,5 g vzorky a 7 g zmesi tetraboritanu a metaboritanu lítneho (66:34 hm. %) s prídavkom niekoľkých kryštálikov jódu pred koncom tavenia (zníženie zmáčanlivosti taveniny), v indukčnej peci s postupným zvyšovaním teploty na 1200 °C (čas tavenia bol 3 až 4 min). Pri príprave perly sa musí vzorka v tavive úplne rozložiť a pri vylievaní z taviaceho kelímka nesmie z taveniny vypadávať, vytavená perla musí byť priehľadná a viditeľne homogénna. V priebehu tavenia nesmie dochádzať k merateľným stratám zložiek vzorky, pri príprave perál nesmie v žiadnom prípade dôjsť k znečisteniu vzorky tavivom. Tavivo nesmie obsahovať žiadne prímеси alebo nečistoty. Vytavené perly nesmú mať na meranej ploche žiadne poškodené miesta, meraná strana perly musí byť buď konvexná alebo rovná a z každej strany symetrická. Po vytavení sme perly pozvoľna chladili pri izbovej teplote na vodorovnej ploche. Vytavené perly sa môžu zničiť nevhodnou teplotou a vlhkosťou, preto ich musíme skladovať tak aby sa zabránilo ich hydratácii a znečisteniu. Merané povrchy perál sa musia pred použitím dobre očistiť alebo vyleštiť. Hotové vytavené perly sa potom analyzovali na röntgen fluorescenčnom spektrometri.

Výhody metódy tavených boritanových perál sú: vysoká spoľahlivosť výsledkov, eliminácia vplyvov granulometrického, mineralogického, kryštalografického a fázového zloženia vzoriek, vylúčenie vplyvu chemickej väzby, odstránenie vplyvov heterogenity, podstatné zníženie medziprvkového ovplyvnenia, možnosť použitia syntetických štandardov, široká použiteľnosť a neselektívnosť.



Obr. 2 Tavené boritanové perly

Aj táto metóda má však aj svoje nevýhody: zníženie citlivosti, problémy so stanovením niektorých prvkov (As, S, K...), potreba tavidla a špeciálnych misiek zo zliatin platiny a zlata, potreba vysokoteplotnej taviacej pece, vyššie náklady v porovnaní s prípravou lisovaných tabliet, vyššie nároky na odbornosť presnosť výkonu tejto činnosti.

Výhody metódy lisovaných tabliet sú: menej náročná príprava, nižšia finančná náročnosť, možnosť použitia syntetických štandardov a široká použiteľnosť.

Vyhodnotenie meraní

Výsledky meraní na röntgen fluorescenčnom spektrometre sú uvedené v tabuľke 1 a 2.

Diskusia

Výsledky analýzy odobratých vzoriek prachov metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie sa porovnali s prílohou č. 7 vo Vyhláske č. 508/2004 Z.z., s Rozhodnutím Ministerstva pôdohospodárstva SR 531/1994-540 a so Správami o stave životného prostredia v SR (2002-2016), ktoré vydalo ministerstvo životného prostredia SR.

Tieto dokumenty obsahujú limitné hodnoty pre rizikové prvky v pôdach. Vzorka prachu č. 2 obsahuje zvýšené množstvo medi a zinku. Prach č. 1 obsahuje viac kremíka a vápnika, prach č. 2 obsahuje aj stopové množstvo arzenu. Obsah ostatných prvkov je porovnateľný ako pri vzorke prachu č. 1.

Záver

Porovnaním výsledkov chemického zloženia vzoriek pripravených vo forme lisovanej tablety a tavenej boritanovej perly sa nezistili žiadne väčšie rozdiely, všetky výsledky boli v rámci tolerancie. Podľa našich zistení je náročnejšie pripraviť vzorku vo forme kvalitnej lisovanej tablety, pretože okraje tablety sa často rozpadávajú z dôvodu nerovnosti okrajov vzoriek, a to zapríčiňuje, že sa vzorky ťažko ukladajú do kazety röntgen fluorescenčného spektrometra.

Pri lisovaných tabletách je v niektorých prípadoch značný vplyv granulometrického zloženia vzoriek na ich analýzu. Pre tieto dôvody je čoraz častejšie používanou technikou metóda tavených boritanových perál.

Tabuľka 1. Výsledky analýzy prachu č. 1
metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie

Chemická značka	Lisovaná tableta	Boritanová perla
prvku	obsah prvku	obsah prvku
	(%)	(%)
<u>Fe</u>	0,889	0,897
<u>Si</u>	11,37	11,00
<u>Ca</u>	7,235	7,212
<u>Mg</u>	0,361	0,358
<u>Al</u>	1,725	1,732
<u>Mn</u>	0,016	0,018
<u>P</u>	0,229	0,223
<u>S</u>	0,828	0,822
<u>Ba</u>	0,019	0,022
<u>K</u>	0,688	0,696
<u>Ag</u>	0,0003	0,0003
<u>Zn</u>	0,498	0,503
<u>Ti</u>	0,112	0,104
<u>Rb</u>	0,0023	0,0020
<u>Cu</u>	0,0051	0,0047
<u>Sr</u>	0,0072	0,0077
<u>Ni</u>	0,0003	0,0003
<u>V</u>	0,0018	0,0016
<u>Ga</u>	0,0059	0,0053
<u>Br</u>	0,0007	0,0008

Tabuľka 2. Výsledky analýzy prachu č. 2
metódou röntgen fluorescenčnej spektrometrie

Chemická značka	Lisovaná tableta	Boritanová perla
prvku	obsah prvku	obsah prvku
	(%)	(%)
<u>Fe</u>	0,874	0,867
<u>Si</u>	4,62	4,53
<u>Ca</u>	4,353	4,345
<u>Mg</u>	0,471	0,466
<u>Al</u>	1,011	1,003
<u>Mn</u>	0,0195	0,0189
<u>P</u>	0,132	0,126
<u>S</u>	0,884	0,876
<u>Ba</u>	0,015	0,016
<u>K</u>	0,611	0,604
<u>As</u>	0,0008	0,0009
<u>Zn</u>	0,048	0,040
<u>Ti</u>	0,115	0,109
<u>Rb</u>	0,0012	0,0011
<u>Cu</u>	0,0055	0,0049
<u>Sr</u>	0,0046	0,0049
<u>Ni</u>	0,0027	0,0023
<u>V</u>	0,0004	0,0005
<u>Ga</u>	0,0036	0,0031
<u>Sb</u>	0,0005	0,0005
<u>Br</u>	0,0007	0,0008

Tabuľka č. 3 Limitné hodnoty pre rizikové prvky v pôdach [1].

Chemická značka prvku	Limitná hodnota prvku
<u>As</u>	0,0029 %
<u>Ba</u>	0,050 %
<u>Cr</u>	0,013 %
<u>Cu</u>	0,0036 %
<u>Ni</u>	0,0035 %
<u>Zn</u>	0,014 %
<u>V</u>	0,012 %

Literatúra

1. Rozhodnutie Ministerstva Pôdohospodárstva SR 531/1994-540. Vestník MP čiastka 1 - január 1994, Bratislava. 1994.
2. Správy o stave životného prostredia v SR, ktoré vydáva ministerstvo životného prostredia SR, 2002 – 2016. Dostupné na internete: www.enviroportal.sk/spravy.
3. Vyhláška č. 508/2004 Z.z.. Dostupné na internete: www.epi.sk/zz/2004-508
4. WEHRY, E.L. Modern Fluorescence Spectroscopy. Plenum-Press, New York, 1981. ISBN 978-0855012199.
5. VALEUR, B. – BROCHON, J.C. New trends in fluorescence spectroscopy. Elsevier Verlag Berlin, 2001, ISBN 978-3-642-63214-3.
6. SHACKLEY, M.S. Is there reliability and validity in portable x-ray fluorescence spectrometry (PXRF)? In The SAA Archaeological Record, Nov. 2010, 17–18, 20.
7. SHACKLEY, M.S. An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology. In X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology, edited by M.S. Shackley, Springer, 2011, New York, 7–44.
8. PINKA, J. Fundamentals of Petroleum Engineering. Monografia. TU VŠB Ostrava, Ostrava, 2013, ISBN: 978-80-248-3243-2, 1–189.
9. PINKA, J. Fundamentals of offshore drilling – Part 1. Monograph, Technical University in Ostrava, Czech republic, 2017, ISBN 978-80-248-4106-9, 1–134.