

Michał Krasodomski, Agnieszka Wieczorek

Institut Nafty i Gazu, Kraków

Analiza próbek stałej biomasy z zastosowaniem spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej. Część I – Badania wstępne

Badania prowadzone w Instytucie Nafty i Gazu nad wykorzystaniem jako surowców energetycznych różnych produktów organicznych, stanowiących biomasę, są często związane z koniecznością określenia ich składu pierwiastkowego. Mając to na uwadze, dokonano przeglądu sposobów i warunków przygotowania próbek o konsystencji stałej do analizy ilościowej zawartych w nich pierwiastków z wykorzystaniem technik spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej. Dysponując spektrometrem rentgenowskim z dyspersją fali Axios Petro oraz spektrometrem ED 2000 z dyspersją energii, przeprowadzono rozeznanie możliwości ich wykorzystania w analizie wielopierwiastkowej próbek stałych. W celu doboru szybkiej i powtarzalnej metody pozwalającej na przeprowadzenie analizy próbek stałej biomasy dla potrzeb technologii biopaliw, założono wykorzystanie techniki pastylkowania próbek sproszkowanych. W artykule przedstawiono informacje literaturowe dotyczące głównie znormalizowanych metod wykorzystujących techniki fluorescencji rentgenowskiej do analizy próbek stałych, a także pokazano wstępne rezultaty prac w zakresie przygotowania próbek w postaci pastylek oraz zaprezentowano otrzymane wyniki pomiarów intensywności pasm fluorescencji wybranych pierwiastków.

Słowa kluczowe: spektrometria fluorescencji rentgenowskiej – XRF, przygotowanie próbki, pastylkowanie ciśnieniowe, biomasa.

Analyzing samples of solid biomass using X-ray fluorescence spectrometry. Part I – Preliminary study

Studies conducted at the Oil and Gas Institute on the use of a variety of organic products as a source of energy, like biomass, are often associated with the need to evaluate their elemental composition. With this in mind, a review of methods and conditions for the preparation of solid samples for quantitative elemental analysis, by using X-ray fluorescence spectrometry techniques are presented. The possibility for the implementation of X-ray spectrometer wavelength dispersive spectrometer Axios Petro and energy dispersive spectrometer ED 2000 for multielement analysis of solid samples was studied. In order to choose a rapid and reproducible method for the analysis of samples of solid biomass for biofuels technology needs, the use of technology pelletizing powdered samples was assumed. The paper presents a review of the literature, standardized methods using X-ray fluorescence technique for the analysis of solid samples, and shows the preliminary work results on the preparation of samples in pellet form, and results of measurements obtained.

Key words: X-Ray Fluorescence Spectrometry – XRF, sample preparation, press pelletizing, biomass.

Wstęp

Wzrost zainteresowania nowymi źródłami energii, takimi jak produkty przerobu biomasy czy gaz pochodzący z polskich łupków gazonośnych, spowodował podjęcie działań

mających na celu poprawę bilansu surowców energetycznych w naszym kraju. Wiąże się z tym konieczność opracowania szybkich metod analitycznych umożliwiających zarówno

poznanie składu pierwiastkowego biomasy, a zwłaszcza zawartych w niej pierwiastków śladowych czy toksycznych, jak i możliwość pełniejszej charakterystyki chemicznej krajowych łupków gazonośnych. W badaniach geologicznych ważną informacją jest znajomość dystrybucji pierwiastków w skałach, pozyskiwanych w postaci rdzeni wiertniczych. Pozwala to na precyzyjne poznanie struktury złoża, co ma szczególne znaczenie obecnie, gdy w Polsce przeprowadzane są intensywne badania nad określeniem zasobności kraju w gaz z łupków.

Badania technologiczne, prowadzone w kierunku wykorzystania substancji organicznych stanowiących biomasę, również wymagają oceny jej składu pierwiastkowego, a szczególnie określenia obecności i zawartości substancji mogących powodować problemy z jej przerobieniem lub zagrożenie dla środowiska. W obu przypadkach mamy do czynienia z ciałami stałymi i w obu przypadkach pożądana jest możliwie szybka i tania metoda analityczna.

Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF) jest bardzo często wybierana spośród dostępnych technik analitycznych jako podstawowa metoda analizy zawartości pierwiastków. Chemiczne techniki analizy klasycznej czy przygotowanie analitów wykorzystywanych w analizie spektralnej powodują zniszczenie materiału, a zwykle wymagają też znacznego nakładu pracy (nawet do kilkunastu godzin). Często stosuje się przy tym stężone kwasy i inne niebezpieczne substancje. Podczas procesu analitycznego nie tylko dochodzi do zniszczenia próbki, powstają także często niebezpieczne odpady, które wymagają utylizacji. Powoduje to względnie wysokie koszty analizy próbki. Z drugiej jednak strony, w przypadkach, gdy istotne jest określenie śladowych poziomów zawartości pierwiastków (poniżej progu oznaczalności technik XRF), niezastąpione są chemiczne techniki przygotowania analitu, jak ma to miejsce przy zastosowaniu technik spektrometrii ICP [5]. Odrębnym problemem jest tworzenie krzywych wzorcowych przydatnych do analizy ciała stałego. W przypadku analizy próbek ciekłych jest to zagadnienie stosunkowo proste.

Spektrometria XRF [4] pozwala łatwo i szybko zidentyfikować i określić stężenie pierwiastków w szerokim zakresie pomiarowym, od 10^{-4} do 100% [8]. W prezentowanej pracy

zostały wykorzystane dwie techniki analizy XRF: z dyspersją fali i dyspersją energii, których podstawową różnicą jest sposób tworzenia i detekcji sygnału analitycznego. Czynnikiem wzbudzającym w obu technikach jest najczęściej promieniowanie odpowiedniej lampy rentgenowskiej. W obu technikach analizowane jest wzbudzone promieniowanie charakterystyczne fluorescencji pierwiastków obecnych w próbce. W metodzie WD-XRF (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*) [11] promieniowanie to ulega dyspersji na odpowiednim kryształce, na którym zachodzi dyfrakcja fal. Efektem analizy jest widmo fluorescencji opisujące intensywność sygnału w funkcji kąta odbicia, odpowiadającego, zgodnie z równaniem Bragga [3], wartości długości fali ulegającej dyfrakcji. W metodzie ED-XRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) [2] problem określenia zależności natężenia obserwowanego promieniowania fluorescencji od jego energii został rozwiązany przez odpowiednio skonstruowany detektor, umożliwiający zliczanie pojedynczych kwantów wzbudzanego promieniowania charakterystycznego pierwiastków zawartych w próbce, przy jednoczesnym pomiarze ich energii. Efektem jest widmo XRF – przedstawiające zależność mierzonej liczby zliczeń lub prędkości zliczeń (cps) od energii promieniowania fluorescencji, mierzonej w kiloelektronowoltach (keV).

Niezaprzeczalną zaletą technik spektrometrii XRF jest możliwość niedestrukcyjnego analizowania substancji zarówno stałych, jak i ciekłych, przy czym możliwe jest również analizowanie mieszanin niejednorodnych, wielofazowych, jakimi są na przykład szlamy i osady tworzące się podczas pracy urządzeń technicznych, a także gleby i wody skażone np. metalami ciężkimi i innymi związkami toksycznymi.

Spektrometria XRF stanowi ważne narzędzie badań analitycznych i jest szeroko wykorzystywana w realizacji szeregu zadań badawczych i usługowych, m.in. w prowadzonym przez INiG monitoringu jakości paliw, badaniach zmian jakości produktów naftowych w trakcie eksploatacji oraz badaniach paliw alternatywnych. Wymienione obszary analizy dotyczą głównie produktów ciekłych. W zakresie analiz ciała stałego prowadzono jedynie badania jakościowe, mające na celu ocenę jego składu pierwiastkowego.

Metody przygotowania próbek do badań technikami spektrometrii XRF

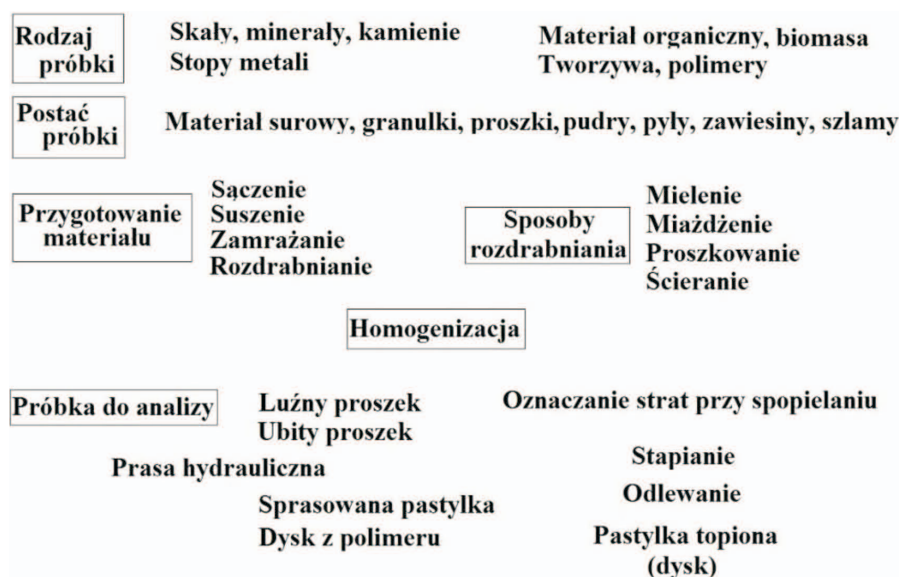
Wybór odpowiedniej metody przygotowania próbek zależy od informacji, jakie chcemy uzyskać na temat badanej próbki, celu prowadzonej analizy oraz niezbędnej precyzji danego oznaczenia, uznanej za wystarczającą.

Przygotowanie próbki ma kluczowe znaczenie dla oceny relacji między parametrami widma a stężeniem oznaczanego pierwiastka. Czynniki takie jak: chropowatość powierzchni,

kształt i stopień rozdrobnienia cząstek, ich jednorodność oraz dystrybucja wpływają na tę zależność.

Podstawą wyboru odpowiedniej techniki przygotowania próbki jest wymagana precyzja oznaczeń, a z tym wiąże się też czas potrzebny do wykonania jej analizy.

Rysunek 1 przedstawia wybrane sposoby przygotowania stałych próbek do ich analizy metodą spektrometrii XRF.



Rys. 1. Diagram przedstawiający etapy przygotowania próbek do badań metodą spektrometrii XRF

dla której średnią zawartość oznaczanego pierwiastka, badany materiał należy odpowiednio przygotować i ujednorodnić. Z takiego materiału uzyskuje się:

- próbkę sprasowaną,
- próbkę stapianą.

Próbki sprasowane – brak ingerencji w budowę krystaliczną bądź amorficzną. Stosuje się różnego rodzaju dodatki pomagające uformować próbkę do badań. Mogą to być lepiszcza (kwas borowy, wosk, celuloza, mikroceluloza, tetraboran sodu, metaboran sodu), kubki foliowe do próbek ciekłych i proszkowych oraz formy do wprasowywania próbek. Dobór sposobu formowania próbki uzależniony jest od materiału do badań (od jego lepkości, jednorodności, twardości

Należy jeszcze raz podkreślić, że przygotowanie próbki jest bardzo ważnym krokiem w każdej technice analitycznej. Błędy związane z tym etapem oznaczania, obok błędów podczas pobierania materiału i tych, które wynikają z efektów absorpcji oraz wzmocnienia sygnału fluorescencji, są najbardziej znaczącymi błędami spektrometrii XRF, często decydującymi o precyzji uzyskiwanych wyników.

Substancje stałe, będące przedmiotem przedstawianej pracy, można bezpośrednio poddawać analizie, jednakże uzyskane w ten sposób dane mają charakter jakościowy, a także przypadkowy. Informują one o punktowej obecności określonego pierwiastka w przypadkowo badanym miejscu próbki. Taki sposób analizy jest wykorzystywany w skaningowej mikroskopii elektronowej i umożliwia ocenę dystrybucji pierwiastka w badanym wycinku analizowanej próbki. Dla uzyskania informacji ilościowej, dodatkowo odzwiercie-

lując wielkości ziaren), a także od warunków technicznych (możliwości wymieszania próbki z lepiszczem, możliwości analizowania próbek proszkowych).

Próbki stapiane – całkowite zniszczenie budowy strukturalnej próbki. Dobór topnika podaje m.in. norma PN-EN ISO 12677:2011 [1]. Przykładowo tetraboran litu ma temperaturę topnienia 917°C i należy go użyć w stosunku masowym 5:1.

Warto dodać, że istnieje również możliwość analizowania próbek stałych bezpośrednio – bez ich specjalnego przygotowania. Spełniony musi jednak zostać podstawowy warunek: próbka w całej masie powinna być jednorodna, a dodatkowo – w przypadku analizy ilościowej – sposób wzbudzenia fluorescencji analitów musi być identyczny. W ten sposób można analizować na przykład stopy metali (również monety) [7]. Zalety i wady omówionych metod zestawiono w tabelicy 1.

Tablica 1. Zestawienie zalet i wad stosowania różnych technik przygotowania próbek

Rodzaj próbek	Zalety	Wady
prasowane	<ul style="list-style-type: none"> – całość próbki zostaje poddana analizie (w próbce pozostają pierwiastki lotne) – małe rozcieńczenie badanego materiału – krótki czas przygotowania próbki 	<ul style="list-style-type: none"> – różnice w strukturze składników, w których występuje ten sam pierwiastek, mogą wpływać na czas ujednorodniania próbki, problemy z wzorcowaniem – próbki powinny być identyczne strukturalnie z wzorcami – maksymalne podobieństwo uziarnienia próbki i wzorców – kruszenie się próbek
stapiane	<ul style="list-style-type: none"> – podobieństwo wzorców i materiału analizowanego – amorficzność próbki – jednorodność próbki 	<ul style="list-style-type: none"> – pracochłonne przygotowanie dysku – zwykle wysoka temperatura topnienia stwarza możliwość przemian fazowych i utratę pierwiastków lotnych – rozcieńczenie badanego materiału
stałe	<ul style="list-style-type: none"> – brak rozcieńczenia badanego materiału – krótki lub zerowy czas przygotowania próbki – brak ingerencji w skład chemiczny i fazowy 	<ul style="list-style-type: none"> – konieczność maksymalnego podobieństwa wzorców i próbki – konieczna duża wiedza na temat analizowanych próbek – konieczność przygotowania jednorodnej i reprezentatywnej powierzchni badanej

Proszkowanie próbek

Jednorodne mieszaniny badanych stałych analitów uzyskuje się zwykle na drodze mechanicznego rozdrobnienia próbki. Do mielenia wykorzystuje się różnego rodzaju młynki (np. kulowe).

Młynki kulowe to typowe urządzenia laboratoryjne przeznaczone do szybkiego i dokładnego rozdrabniania twardych materiałów. Próbka umieszczana jest w cylindrycznym naczyniu wraz z jedną lub kilkoma kulkami. Mechanizm młynka zapewnia wibracyjny ruch naczynia (naczyń), podczas którego bezwładnościowe przemieszczenia kulek i próbki względem ścianek naczynia powodują rozdrabnianie i mielenie próbki. Stosuje się tu m.in. naczynia/kulki ze stali narzędziowej, stali kwasoodpornej, węgla wolframu, ceramiki alundowej i cyrkonowej, azotku krzemu, agatu i tworzyw sztucznych. Tak szeroka gama naczyń oraz duża energia samego procesu umożliwia szybkie i efektywne mielenie ceramiki, porcelany, skał, gleb, piasku, cementu, popiołu czy żużlu [9].

W młynie ultraśredniowym rozdrabnianie odbywa się poprzez siły ścinające, występujące pomiędzy rotorem a specjalnym sitem pierścieniowym. Mielony materiał przechodzi przez lej zasypowy i spada na powierzchnię rotora. Siła odśrodkowa przetrzuca materiał na zewnątrz, gdzie trafia on na zęby rotora, a potem pomiędzy zęby a ścinającą powierzchnię sita. Ponieważ rotor obraca się z dużą prędkością, materiał jest mielony bardzo szybko, a dwustopniowy system rozdrabniania (rotor – sito) zapewnia delikatność tego procesu. Dzięki temu, właściwości mielonego materiału nie ulegają zmianie. Zmielony materiał jest gromadzony w wewnętrznej kasecie lub transportowany na zewnątrz.

Tego typu młynki używane są do szybkiego rozdrabniania materiałów średnio twardych i włóknistych. Mogą być one stosowane do rozdrabniania takich materiałów jak: żywność, bentonit, guma, granulaty, kości, koks, kolagen, komponenty elektroniczne, kukurydza, materiały roślinne, minerały, narkotyki/leki, nawozy, paliwa odnawialne, papier, plastiki, powłoki proszkowe, produkty chemiczne, produkty farmaceutyczne, przyprawy, ryż, słoma, suszone larwy, suszone owoce i warzywa, tkanka zwierzęca, węgiel, węgiel aktywny, wapień, zboża, ziarna/nasiona, ziarna kawy itp. [10].

Przed przystąpieniem do rozdrobnienia próbki, części młynka, które będą miały z nią styczność, należy dokładnie oczyścić, np. metanolem lub innym rozpuszczalnikiem. Zmieloną próbkę ważymy i jej odpowiednią ilość przenosimy do prasy hydraulicznej. Pastylkę należy wykonać według instrukcji producenta prasy – najczęściej stosuje się nacisk 10÷20 ton/cm² przez 10÷100 sekund. Ze względu na to, że jakość pastylek jest uzależniona od rodzaju próbki, dobór

optymalnych parametrów ich tworzenia (ciśnienia i czasu) wymaga przeprowadzenia licznych badań. Jeżeli warunki tworzenia pastylki są już dobrane, należy pamiętać o zapewnieniu ich powtarzalności. Wykonane pastylki trzeba przechowywać w tych samych warunkach laboratoryjnych (wilgotność i temperatura), zwracając szczególną uwagę na ich nietrwałość i możliwość mechanicznego uszkodzenia podczas przechowywania przed i po pomiarach. Niezaprzeczalne zalety tej techniki przygotowania próbek to: jednakowa gęstość materiału próbki oraz gładka powierzchnia pastylki. Wadą jest obecność nieanalizowanych składników matrycy próbki, a także zmienność jej uziarnienia, co prawda – zmniejszonego w operacji mielenia próbki.

Podczas pobierania próbek analitycznych z materiałów dostarczonych do laboratorium musimy zdecydować o ujednorodnieniu próbki bądź – jeżeli jest to zasadne – o badaniu jej poszczególnych warstw, a także określić sposób ich poboru (wycinanie fragmentów z dużego bloku, rozkruszenie całego bloku, odłupanie fragmentów z jego brzegów). Należy przy tym pamiętać o możliwości zanieczyszczenia próbek w kruszarce (okładziny tarcz) oraz o niekontrolowanym rozkładzie ziaren materiałów niejednorodnych (skały), a przy zmniejszaniu ilości materiału do badań trzeba mieć na uwadze możliwość utraty frakcji pylistej, która może powstawać z minerałów o mniejszej twardości i składzie nieodzwoierciedlającym zawartości badanego materiału.

Etap przesiewania lub ucierania w młynkach bądź miedzierzach może również powodować wprowadzenie pierwiastków obcych, pochodzących ze stosowanych urządzeń, oraz zmianę składu chemicznego badanej próbki. Podczas suszenia może dojść do przeobrażenia postaci próbki, a jej prażenie to możliwość całkowitej lub częściowej utraty niektórych pierwiastków.

Zmiana składu chemicznego badanego materiału, spowodowana stratami prażenia oraz utratą lotnych składników, stawia przed analitykiem pytania: czy otrzymana próbka jest jeszcze tym samym materiałem, który przyjęto do badań, i czy uzyskane wyniki będą korelować z jej pierwotnym składem [3].

Analiza proszków i pastylek prasowanych

Najprostszym sposobem analizowania próbek proszkowych jest napełnienie kubka rentgenowskiego do około 3/4 jego wysokości (bez wykonywania dodatkowych czynności) lub upakowanie przez docisk czystą powierzchnią odpowiedniego tłoka – w celu uzyskania bardziej spójnej próbki. Metoda ta jest zadowalająca, jeśli nie oczekujemy dużej powtarzalności przeprowadzanych pomiarów, a najistotniejsza jest szybkość wykonania analizy.

Równie szybką metodą jest zastosowanie ręcznego prasowania próbek proszkowych. Jak poprzednio, kubek napełnia się do 3/4 jego wysokości, a następnie umieszcza pod prasą i poddaje działaniu odpowiedniego ciśnienia. Napełnianie można powtórzyć w celu otrzymania odpowiedniej grubości warstwy próbki. Nacisk na próbkę zazwyczaj trwa krócej niż 1 minutę. Nie występuje tu problem osiadania drobniejszej części próbki. Można w ten sposób osiągnąć powtarzalność oznaczeń różniącą się o nie więcej niż 10% od powtarzalności uzyskiwanej dla próbek prasowanych hydraulicznie.

Preferowaną analizą proszków lub próbek, które są zwykle mielone na jednorodny proszek, jest badanie pastylek otrzymywanych przy pomocy pras hydraulicznych, mogących wytworzyć nacisk odpowiadający 10÷50 ton/cm² lub więcej. próbka jest najpierw suszona, a następnie mielona do uzyskania wielkości ziarna 0,03 mm (400 mesh) i mniejszej. Następnie zmieloną próbkę miesza się ze środkiem wiążącym, pomagającym otrzymać pastylkę. Niektóre próbki nie wymagają użycia lepiszcza, a utworzenie pastylki nie sprawia żadnych trudności.

Przygotowaną wstępnie ujednorodnioną próbkę analityczną bada się bezpośrednio, wprowadzając ją w ubitej bądź sprasowanej formie do kuwety, lub poddaje opisanemu niżej etapowi stapiania. W obu przypadkach na wynik pomiaru ma wpływ jakość przygotowanej powierzchni analitycznej próbki. Powierzchnia prasowanej próbki może charakteryzować się różną chropowatością, w zależności od twardości materiału, stosowanego ciśnienia, czasu prasowania oraz cech jakościowych matrycy. Ze wzrostem chropowatości powierzchni próbek następuje rozproszenie i zmniejszenie natężenia promieniowania fluorescencyjnego badanych składników, co w przypadku różnic w przygotowywaniu próbek może stanowić źródło błędów związane z następującymi czynnikami:

- zmiennością torów promieniowania pierwotnego i fluorescencyjnego wewnątrz próbki,
- przesłanianiem i absorbowaniem wiązki promieniowania fluorescencyjnego,
- zmianą efektywnej odległości między anodą lampy rentgenowskiej a powierzchnią analizowanej próbki.

Związane z tym zjawiska nasilają się ze zwiększaniem długości fali promieniowania fluorescencyjnego oznaczanego pierwiastka oraz ze wzrostem masowego współczynnika absorpcji tego promieniowania przez materiał próbki.

Poprawne wykonanie pastylki wymaga ustalenia rodzaju i ilości niezbędnego lepiszcza, określenia koniecznego stopnia rozdrobnienia materiału i czasu homogenizacji oraz doboru ciśnienia i czasu prasowania materiału w pastylkę.

Rozdrabnianie materiału i ujednorodnienie składu próbki analitycznej sprowadza się do ustalenia wpływu stopnia

rozdrobnienia na natężenie linii charakterystycznych pierwiastków oraz określenia, w jakim zakresie wielkości ziaren natężenia charakterystycznego promieniowania fluorescencji są stałe. Natężenie to zmienia się również w zależności od gęstości upakowania cząstek materiału, czyli eliminacji pustych przestrzeni, a więc bezpośrednio zależy od wielkości ciśnienia użytego do sprasowania próbki i od czasu trwania nacisku.

Przygotowanie próbek stapianych i stopów do badań

Sposobem pozwalającym wyeliminować wpływy wynikające z niejednorodności budowy mineralogicznej skał jest przygotowanie próbek do pomiaru przez stapianie sprasowanej i ujednorodnionej próbki z odpowiednio dobranym topnikiem.

Stapianie jest jedną z klasycznych technik przygotowania próbek nieorganicznych do analizy. Typowymi próbkami tak przygotowywanymi są: cementy, gleby, osady, skały, ceramika, barwniki, szkła, a nawet metale. W wyniku stapiania można otrzymać zarówno małe, homogeniczne pastylki stopione (dyski, szkiełka) stosowane w technice XRF, jak i odpowiednie roztwory wykorzystywane częściej w innych metodach analitycznych. Przygotowanie próbki metodą stapiania ma szereg zalet w porównaniu z innymi technikami: nie występują tu efekty ziarnistości lub orientacji geometrycznej, a otrzymana próbka jest doskonale homogeniczna.

Dla zapewnienia prawidłowego procesu stapiania należy po ustaleniu sposobu wstępnego przygotowania próbki dokonać wyboru topnika i substancji pomocniczych oraz określić warunki stapiania, odlewania i chłodzenia dysku.

Dokonując wyboru topnika, trzeba mieć na uwadze szereg zagadnień, z których najistotniejsze to:

- całkowite rozpuszczenie próbki,
- mała lepkość podczas stapiania i możliwie niska temperatura topnienia,
- tworzenie jednorodnej fazy szklistej,
- duże napięcie powierzchniowe (mała zwilżalność ścianek tygla),
- brak sygnałów pierwiastków oznaczanych w próbce.

Temperatura i czas stapiania powinny być dobrane tak, aby sprzyjały uzyskiwaniu jednorodnych dysków. Wskazane jest także okresowe lub ciągłe mieszanie stopu w czasie stapiania. Sposoby odlewania i parametry chłodzenia stopu zależą od tego, w jakiej postaci będzie analizowany gotowy produkt. Jeżeli będzie to dysk, należy zwracać uwagę na stan powierzchni foremki lub tygla, w którym jest on otrzymywany, gdyż na jego powierzchni mogą pojawić się rysy i głębinia odwzorowane z powierzchni formy; może także pojawić się struktura ziarnista powierzchni.

Próbki metaliczne, przeznaczone do analizy XRF, wymagają często obróbki prowadzącej do usunięcia chropowatości, a więc do uzyskania płaskiej powierzchni analitycznej, pozbawionej wad powierzchniowych, tj. pęknięć, rys i wtrąceń niemetalicznych. Ponieważ poszczególne metale i ich stopy zachowują się odmiennie podczas obróbki mechanicznej, dokonując wyboru optymalnego sposobu postępowania z próbką należy zawsze mieć na uwadze zalecenia techniczne, dotyczące zarówno obrabianych materiałów, jak i stosowanych narzędzi. W przypadku badania półproduktu lub wyrobu gotowego z powierzchni analitycznej usuwa się zwykle warstwę o grubości co najmniej 1 mm [6]. W zależności od celu analizy, przedmiot metalowy lub substancja stała mogą być analizowane bezpośrednio, co ma często miejsce w przypadku analizy monet, dzieł sztuki, przedmiotów zabytkowych czy pozyskanych z wykopaliisk archeologicznych.

Analiza wielopierwiastkowa

Technika fluorescencji rentgenowskiej daje unikalną możliwość oznaczenia zawartości wielu pierwiastków w pojedynczym pomiarze, ponieważ pierwiastki obecne w analizie ulegają wzbudzeniu przez ciągle promieniowanie lampy rentgenowskiej. Poważnym problemem tego rodzaju oznaczenia przy obecności dużej liczby pierwiastków jest możliwość absorpcji promieniowania pierwotnego przez pierwiastki nie ulegające wzbudzeniu, co prowadzi do obniżenia jego realnej intensywności. Promieniowanie emitowane może również ulegać absorpcji, co z jednej strony prowadzi do obniżenia jego intensywności (zaniżenia wyniku), z drugiej zaś – może stanowić źródło wzbudzenia dla innych pierwiastków, co z kolei zwiększy wartość ich emisji i może zostać odczytane jako sygnał ich wyższej zawartości.

Wszystkie techniki analizy pierwiastków wiążą się z interferencjami, które trzeba korygować lub kompensować w celu osiągnięcia adekwatnych wyników analitycznych. W spektrometrii XRF podstawowym źródłem interferencji są pozostałe pierwiastki obecne w próbce, które mogą wpływać na wynik analizy (efekt matrycy). Wpływ ten jest jednak dobrze znany i udokumentowany, a dzięki odpowiednim rozwiązaniom sprzętowym i korekcji obliczeń matematycznych w oprogramowaniu można go łatwo i szybko eliminować.

Pomiary ilościowe w spektrometrii XRF wykonuje się zwykle za pomocą wyznaczonych zależności empirycznych (krzywe wzorcowe oparte na pomiarach próbek wzorcowych

o zbliżonych właściwościach do badanych substancji) lub metody parametrów fundamentalnych. Ta ostatnia technika jest często preferowana mimo niższej precyzji, ponieważ umożliwia analizę bez użycia wzorców [8].

Procedura analizy wielopierwiastkowej jest niezwykle trudna ze względu na konieczność uwzględnienia wszystkich wpływów międzypierwiastkowych (matrycowych).

Przygotowanie próbek biomasy i dobór warunków analizy

Badania prowadzono przy użyciu dwóch spektrometrów: z dyspersją fali Axios Petro oraz z dyspersją energii ED 2000. Oba aparaty pozwalają na prowadzenie analizy wielopierwiastkowej próbek stałych i ciekłych.

W tym cyklu prac badano próbki stałej biomasy, którą rozdrabniano przy użyciu młynka ultraodśrodkowego. Uprzednio wysuszoną w suszarce, w temperaturze 105°C, próbkę przenoszono do komory młynka (rysunek 2). Mielenie prowadzono przy prędkości obrotów 1200/min, z zastosowaniem sita – 0,25 mm. Elektroniczny podgląd wskazuje koniec mielenia zadanej partii próbki. Po zmieleniu próbkę przechowywano w szczelnie zamkniętym pojemniku, w celu uniknięcia jej ponownego zawilgocenia.



Rys. 2. Młyn ultraodśrodkowy RETSCH, typ ZM 200 (fot. TA)

Uzyskaną rozdrobnioną próbkę biomasy wprowadzono do metalowej matrycy (rysunek 3a), którą umieszczono w prasie hydraulicznej firmy Graseby Specac (rysunek 3b).

Do przygotowania próbek wykorzystano posiadaną matrycę, umożliwiającą utworzenie pastylki o średnicy 2 cm. Dla zapewnienia powtarzalnych warunków tworzenia pastylek zastosowano obciążenie równe 15 ton, przez czas 5 minut. Masa pastylki wynosiła ~0,5 g, a jej grubość ~2 mm. Tak przygotowane pastylki przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach.



Rys. 3. Matryce do wykonania pastylek (a) i stosowana prasa hydrauliczna (b) (fot. TA)

W celu rejestracji widma fluorescencji przygotowaną pastylkę umieszczano w kuwecie i wprowadzano do komory pomiarowej spektrometru ED 2000 o maksymalnej mocy lampy rentgenowskiej 50 W. Sposób jego pracy dobrano na podstawie wyników oznaczeń widm XRF próbek w zaproponowanych przez producenta kilku warunkach analizy, to jest:

- warunki standardowe *very light elements*, o następujących ustawieniach parametrów pomiarowych: napięcie lampy równe 5 kV, brak filtra, pomiar w atmosferze helowej. Opcja ta jest przeznaczona do mierzenia zawartości najlżejszych, oznaczanych tą techniką pierwiastków. Wykorzystuje się ją do oznaczania zawartości sodu, magnezu, glinu, krzemu, fosforu, siarki, chloru i potasu. Próbką może być ciało stałe. Opcja ta jest szczególnie użyteczna dla pomiaru wymienionych składników w lekkich stopach oraz ich mniejszych zawartości w stalach, mosiadcach, brązach, stopach niklowych itp. Jest ona również przy-

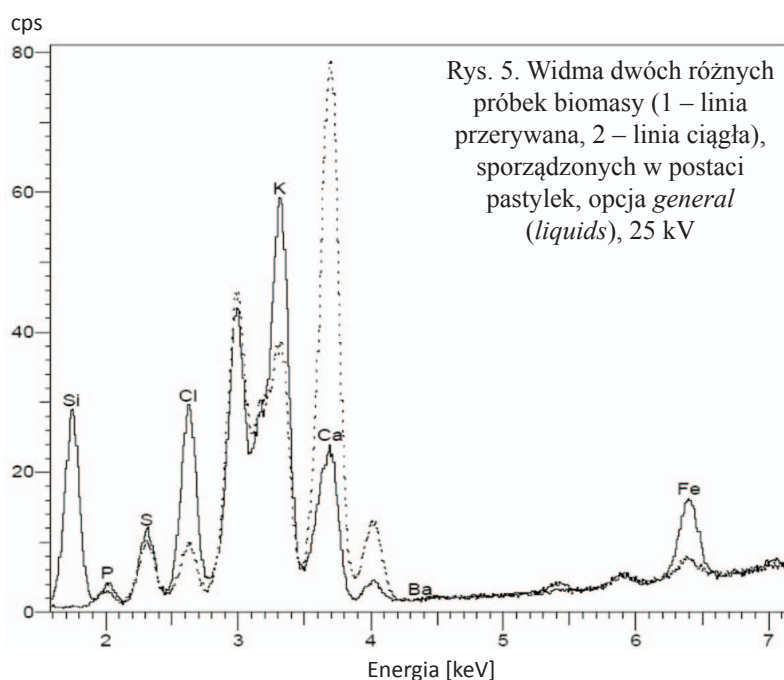


Rys. 4. Wygląd uzyskiwanych pastylek (fot. TA)

datna do mierzenia małych ilości lekkich pierwiastków w skałach węglanowych;

- warunki standardowe *liquids B*, o następujących ustawieniach parametrów analitycznych: napięcie lampy równe 15 kV, gruby filtr glinowy, pomiar również w atmosferze helowej. Opcja ta pozwala na oznaczanie pierwiastków od wapnia do miedzi z wykorzystaniem linii K, na wszystkich poziomach stężeń. Pierwiastki cięższe, takie jak bar i cyna, są ilościowo oznaczane na wszystkich poziomach stężeń z użyciem linii serii L w lekkich matrycach, takich jak materiały organiczne;
- warunki standardowe *general (liquids)* o następujących ustawieniach parametrów analitycznych: napięcie lampy równe 25 kV, brak filtra, pomiar również w atmosferze helowej. Idealna opcja do przeprowadzania wstępnego testu jakościowego, ponieważ pokrywa sygnały całego zakresu pierwiastków: od sodu do uranu.

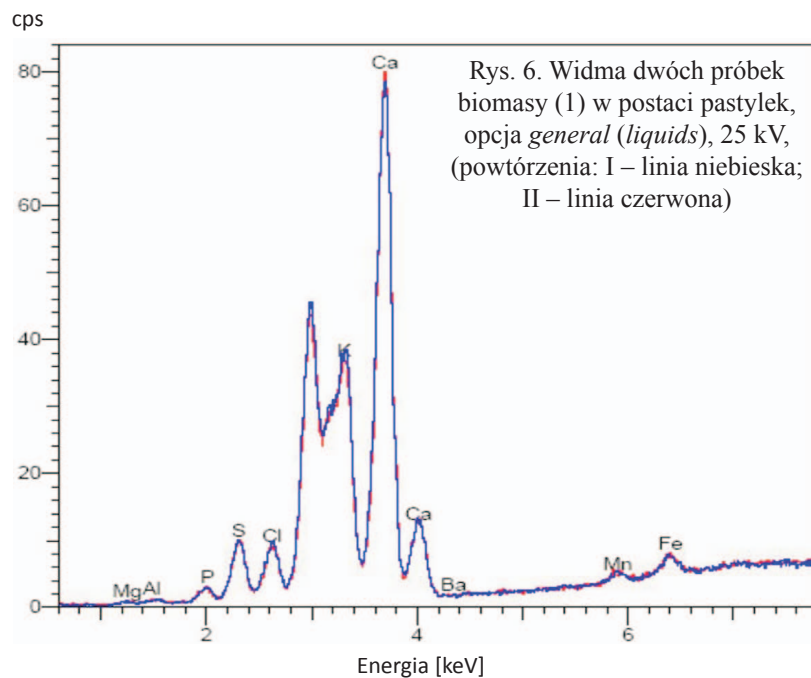
Możliwość rozróżnienia badanych próbek w warunkach *Liquids B* pod względem składu ilościowego zawartych w nich pierwiastków (poza składnikami organicznymi) pokazano na rysunku 5.



Rys. 5. Widma dwóch różnych próbek biomasy (1 – linia przerywana, 2 – linia ciągła), sporządzonych w postaci pastylek, opcja *general (liquids)*, 25 kV

Na podstawie badań przygotowanych próbek biomasy stwierdzono, że jako podstawowe warunki analizy jakościowej należy przyjąć warunki *general (liquids)*, aczkolwiek występuje w nich silny sygnał anody lampy rentgenowskiej (srebro) oraz obecnego w powietrzu argonu.

Na rysunku 6 pokazano przykładowe widma XRF dwóch pastylek o grubości około 2 mm, uzyskanych z tej samej biomasy. Nakrywanie się widm pozwala przypuszczać, że tworzenie pastylki o określonych wymiarach umożliwi prowadzenie pomiarów ilościowych o wystarczającej precyzji.



Rys. 6. Widma dwóch próbek biomasy (1) w postaci pastylek, opcja *general (liquids)*, 25 kV, (powtórzenia: I – linia niebieska; II – linia czerwona)

Wyniki analizy biomasy z użyciem spektrometrii XRF

Rejestrację widm XRF każdej z próbek przeprowadzono w opisanych wcześniej trzech warunkach standardowych, przy odpowiednio dobranym stałym natężeniu prądu lampy rentgenowskiej. Umożliwiło to przeprowadzenie porównania intensywności sygnałów pierwiastków oznaczonych wcześniej w warunkach analizy jakościowej. Uzyskane wyniki analizy dwóch próbek biomasy różnego pochodzenia, z których po zmieleniu wykonano pastylki, wykazały, że obecne są w nich różne ilości krzemu, wapnia, siarki, potasu, żelaza i chloru.

Ponieważ intensywność wzbudzonego promieniowania fluorescencji jest związana z grubością warstwy próbki, przez którą przenika promieniowanie rentgenowskie, i przy pewnej jej grubości już nie ulega ona zmianie, podjęto próbę określenia niezbędnej grubości pastylki, gwarantującej stałość wyników pomiarowych. Alternatywą jest, trudniejsze w realizacji, badanie próbek o stałej grubości warstwy.

Analizie poddano zatem pastylkę uzyskaną z próbki biomasy, o grubości ~2 mm, na której umieszczono monetę, zawierającą głównie miedź oraz cynk. Wybór ten był podyktowany faktem, że miedź stosunkowo łatwo ulega wzbudzeniu w warunkach analizy, a metal nie dyfunduje w głąb analizowanej pastylki biomasy. Następnie badaniu poddano dwie pastylki umieszczone centralnie jedna na drugiej (grubość warstwy ~4 mm) i również dołożono monetę. Przykładowe uzyskane w ten sposób widma przedstawiono na rysunku 7.

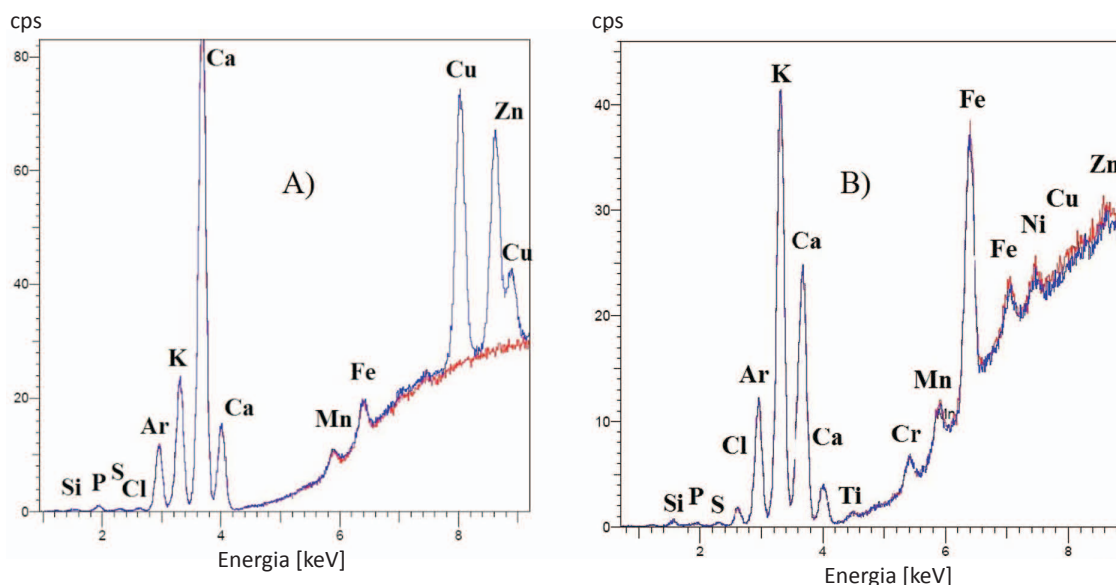
Obecność intensywnego sygnału miedzi i cynku na tle widma pojedynczej pastylki z biomasy wskazuje jednoznacznie, że głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego jest większa niż 2 mm (grubość pastylki).

Brak sygnałów miedzi i cynku wchodzących w skład monety ułożonej na dwóch pastylkach wskazuje, że do przeprowadzenia analizy ilościowej próbek stałych, z wykorzystaniem spektrometru rentgenowskiego z dyspersją energii, konieczne jest sporządzenie pastylek o grubości nie mniejszej niż 4 mm. Ze względu na brak możliwości wykonania pastylki o takiej grubości z wykorzystaniem obecnie posiadanej matrycy do prasy hydraulicznej, wykonano pastylki o grubości 2 mm (masa 0,5 g), a następnie analizowano je przez centralne ustawienie ich warstwowo w kubku rentgenowskim. Średnica otrzymywanych pastylek (około 2 cm) odpowiada średnicy kubków wykorzystywanych w spektrometrze ED 2000.

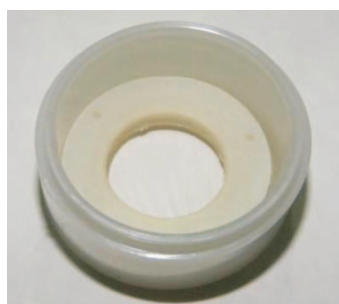
Równolegle podjęto próby wykorzystania do badań ciała stałego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej, wykorzystującego dyspersję fali (Spektrometr WD XRF Axios Petro, firmy PANalytical), o maksymalnej mocy lampy 2,4 kW.

Zgodnie z instrukcją obsługi spektrometru, przed rozpoczęciem badań analitycznych przygotowano odpowiednią aplikację. Dobrano optymalne warunki pracy spektrometru, które umożliwiły osiągnięcie najlepszych stosunków sygnału do tła dla każdego z oznaczanych pierwiastków.

Początkowe warunki pracy spektrometru Axios Petro przyjęto w oparciu o specyfikację producenta dotyczącą prowadzenia badań jakościowych, problemem jednak była średnica otrzymanych pastylek. Stosowane w tym aparacie kubki rentgenowskie mają średnicę 37 mm, a zatem przeprowadzenie analizy z powtarzalnym ułożeniem dwucentymetrowej pastylki w kubku jest możliwe tylko przy zastosowaniu pierścieni lokalizujących (rysunek 8).



Rys. 7. Widma próbki biomasy w postaci pastylki (próbka – linia czerwona, próbka wraz z monetą – linia niebieska)
 a) grubość pastylki ~2 mm – próbka 2, sygnały miedzi i cynku widoczne; b) grubość pastylek ~4 mm – próbka 1, sygnały miedzi i cynku niewidoczne, niewidoczny również pik krzemu, opcja *liquids B*, 15 kV



Rys. 8. Kuweta pomiarowa wraz z pierścieniami

W tym celu utworzono pierścienie z materiału, z którego wykonane są stosowane rutynowo kubki pomiarowe, zakładając, że nie zostaną wniesione w obszar analityczny żadne dodatkowe materiały, mogące zniekształcić wyniki oznaczeń.

Podczas przeprowadzonych analiz wstępnych wykorzystano aplikacje producenta przygotowane do prowadzenia analizy jakościowej. Całość rejestracji widma fluorescencji rentgenowskiej trwa około 18 minut. W tym czasie próbka

poddawana jest działaniu lampy rentgenowskiej o stosunkowo dużej mocy. W celu skrócenia czasu analizy stworzono aplikację pozwalającą na rejestrację widma w zakresie następujących pierwiastków: krzemu, wapnia, magnezu, siarki, fosforu oraz potasu. Wyboru tych pierwiastków dokonano po wstępnym przeanalizowaniu widm jakościowych próbek, a warunki pracy spektrometru dobrano w oparciu o specyfikację producenta oraz posiadaną wiedzę. Szczegółowe warunki podano w tabelicy 2.

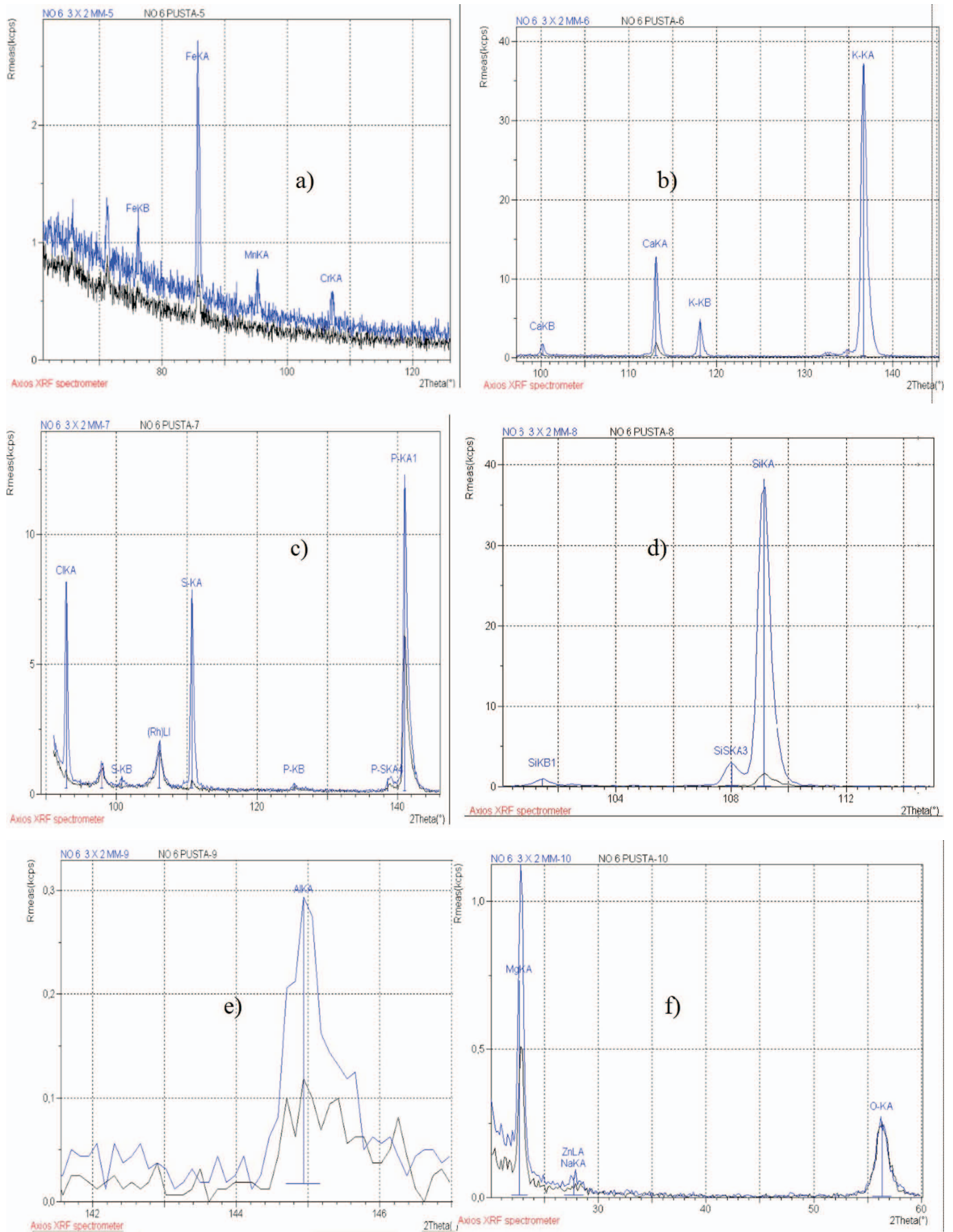
W tych warunkach przeprowadzono analizę pastylek próbek biomasy, przy ich stabilnym, centralnym położeniu w kuwetach pomiarowych. Przykładowy obraz uzyskanych widm dla próbki biomasy (2) przedstawiono na rysunku 9.

Charakterystyczne pasma, zauważalne na odpowiednich widmach, świadczą o obecności w próbce dużych ilości krzemu, fosforu, siarki, potasu i wapnia oraz mniejszych zawartości magnezu i żelaza.

Analogicznie do poprzedniego przypadku, zbadano niezbędną grubość stosowanej warstwy analitu, składając

Tabela 2. Parametry pomiarowe spektrometru fluorescencyjnego z dyspersją fali

Pierwiastek	Napięcie prądu [kV]	Natężenie prądu [mA]	Kryształ analizujący	Kolimator [μm]	Detektor	Czas pomiaru [s]
Na-Cl	24	100	PX1	300	przepliwowy	100
Fe	60	40	LiF(220)	300	przepliwowy	20
Al	24	100	PE002	300	przepliwowy	40
Si	24	100	PE002	300	przepliwowy	50
S	24	100	Ge111	300	przepliwowy	40
Ca	30	80	LiF(220)	300	przepliwowy	20
K	24	100	LiF(220)	300	przepliwowy	20
P	24	100	Ge11	300	przepliwowy	40



Rys. 9. Przykładowe widma XRF pastylki biomasy o kodzie 2 (a-f różne obszary widma fluorescencji analizowanych grup pierwiastków; linia niebieska – próbka, linia czarna – pusta kuweta)

przygotowane z biomasy pastylki w stos i porównując uzyskane widmo z tym, które otrzymano po dołożeniu monety (rysunek 10). Obecność intensywnego sygnału miedzi (kolor niebieski) wskazała, że głębokość wnikania promieniowania XRF jest większa niż 2 mm (grubość pojedynczej pastylki). Sytuacja powtórzyła się w przypadku analizy dwóch pastylek i dopiero po ułożeniu w kubku trzech egzemplarzy (suma grubości pastylek ~6 mm) na otrzymanym widmie nie zaobserwowano charakterystycznego pasma miedzi (rysunek 10 – linia czarna).

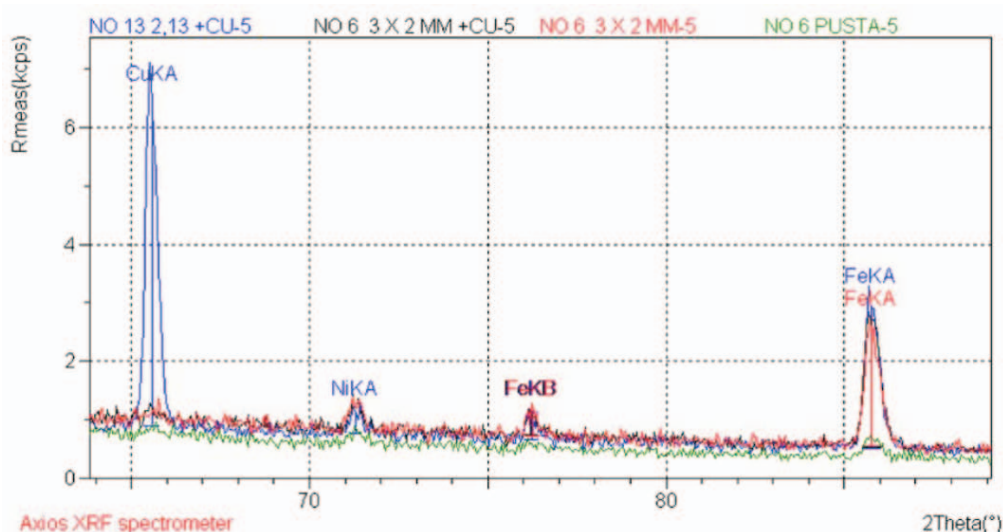
Przeprowadzona analiza wskazuje, że przy wykonywaniu oznaczeń ilościowych techniką spektrometrii XRF z dyspersją fali zasadne jest sporządzenie pastylek o grubości około 6 mm lub – jeżeli nie ma takiej możliwości – analizowanie kilku pastylek ułożonych warstwowo. Precyzja tak przeprowadzonej analizy może być jednak mniejsza niż pastylek o stałej masie i odtwarzalnej grubości około 6 mm.

Interesujące jest spostrzeżenie, że intensywność pików żelaza, obecnego w badanej biomase, jest praktycznie identyczna w przypadku warstw o grubości 2 mm (linia niebieska – rysunek 9) i grubości 6 mm, skąd moż-

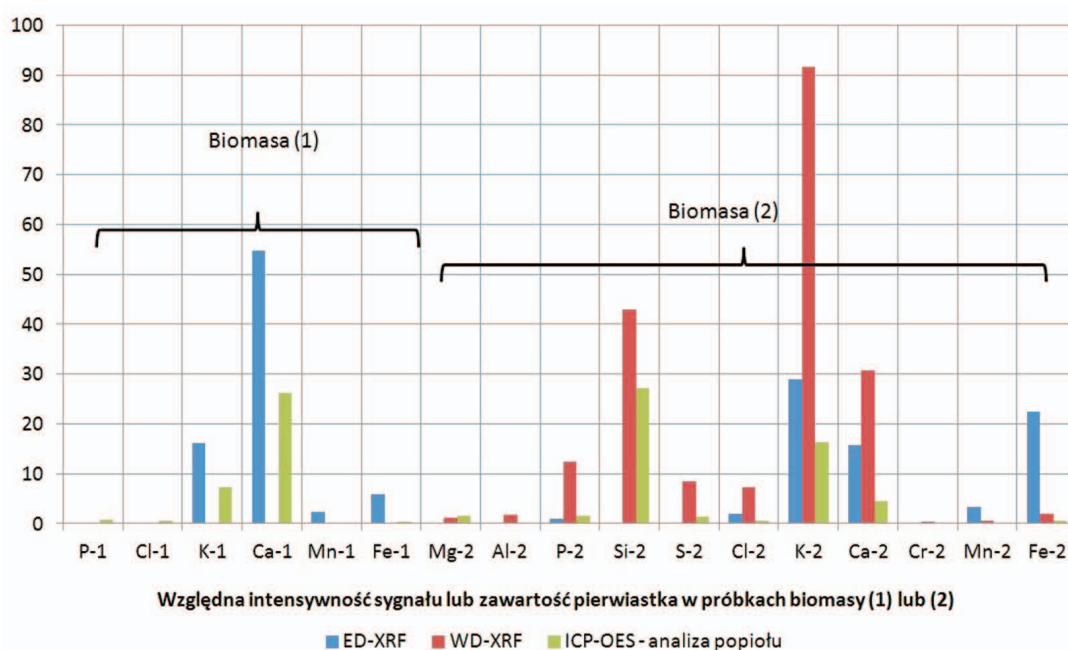
na wnioskować, że udział w obserwowanej intensywności analizowanego pików sygnałów pochodzących z kolejnych pastylek biomasy można pominąć.

Dla celów porównawczych i oceny uzyskanych wyników wykorzystano dane analizy popiołów z próbek biomasy, które uzyskano w laboratorium akredytowanym. Na rysunku 11 zestawiono je z zarejestrowanymi wartościami intensywności sygnałów odpowiednich pierwiastków.

Prezentowane na tym rysunku dane intensywności sygnałów analitycznych pików odpowiednich pierwiastków otrzymano przy analizie próbek techniką WD-XRF w warunkach podanych w tabelicy 2 oraz techniką ED-XRF przy



Rys. 10. Widmo próbki biomasy 2 w postaci pastylki (linia niebieska – pojedyncza pastylka wraz z monetą, linia czerwona – trzy pastylki bez monety, linia czarna – trzy pastylki z monetą, linia zielona – pusta kuweta)



Rys. 11. Zestawienie wyników uzyskanych bezpośrednio podczas analizy próbek biomasy technikami spektrometrii XRF z wynikami analizy spoielonych próbek techniką ICP-OES

napięciu lampy 25 kV po uwzględnieniu udziału linii bazowej. Porównano je natomiast z odpowiednimi wynikami analizy spoielonych próbek obu biomas. Celem takiego zestawienia było uzyskanie jakościowej oceny zbieżności uzyskanych informacji analitycznych. Należy przy tym pamiętać, że podczas procesów spoielania, wykorzystywanych w badaniach analitycznych popiołów, często

obserwuje się straty analitów, tworzących połączenia lotne w warunkach spoielania.

Przedstawione wyniki i zbieżność obserwowanych tendencji zmian zawartości poszczególnych pierwiastków wyraźnie wskazują na celowość podjęcia szerszych badań nad wykorzystaniem technik fluorescencji rentgenowskiej w ilościowej analizie stałej biomasy.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2013, nr 10, s. 761–772

Artykuł powstał na podstawie dokumentacji INiG DK-4100-23/12 (0023/TA/12) pt.: *Dobór techniki przygotowania próbek stałych do analizy z zastosowaniem spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej*, która została zrealizowana w ramach działalności statutowej, na zlecenie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- [1] *Choices of Specac Presses and Press Related Accessories*, www.madatec.com/IR_Accessories/Press%20Choice-1.pdf
- [2] Dziunikowski B.: *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. XXIV, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis*. Elsevier 1989.
- [3] <http://encyklopedia.interia.pl/haslo?hid=121259> lub *Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego*, http://www.mif.pg.gda.pl/homepages/maria/pdf/NKrys_08_8.pdf
- [4] Jedrychowska S., Wieczorek A.: *Analiza wielopierwiastkowa srodkow smarowych z wykorzystaniem techniki spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersja fali*. *Nafta-Gaz* 2013, nr 6, s. 476–485.
- [5] Kozak M.: *Zastosowanie optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej w badaniach przetworow naftowych*. *Nafta-Gaz* 2010, nr 7, s. 606–612.
- [6] Stankiewicz G.: *Analiza WD XRF – krok po kroku*. Materiały szkoleniowe. III Szkoła Fluorescencji Rentgenowskiej.
- [7] Stec K.: *Zrodla bledow w technice fluorescencji rentgenowskiej i ich wpływ na wyniki analizy chemicznej*. Materiały szkoleniowe. III Szkoła Fluorescencji Rentgenowskiej.
- [8] *Wprowadzenie do metody XRF: fluorescencyjna spektrometria rentgenowska*, <http://metalogies.com/pl/komponent/kontent/article/97>
- [9] www.gbcpolska.pl/index.php?menu_nr=4&page=ul/mlynki/mlynki_kulowe.inc
- [10] www.retsch.pl/pl/produkty/mielenie/mlynny-z-rotorem/zm-200
- [11] XOS; Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WD-XRF), <http://www.xos.com/techniques/xrf/wavelength-dispersive-x-ray-fluorescence-xrf/>



Dr Michał KRASODOMSKI
Główny analityk w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: michal.krasodomski@inig.pl



Mgr inż. Agnieszka WIECZOREK
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie
Analiz Naftowych, kierownik Pracowni Analiz
Instrumentalnych.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków
E-mail: wieczorek@inig.pl