

Miloš H r u b ý, VÚHU

Ing. Petr P ü s c h e l, VÚHU

Ing. Zdeněk F o r m á n e k, CSc., VÚHU

Využití rentgenfluorescenční analýzy pro stanovení arsenu v hnědém uhlí

Úvod

Arsen je toxický stopový prvek, který se v hnědém uhlí vyskytuje ve stopovém množství. V severočeské hnědouhelné pánvi bývá koncentrován v sulfidických minerálech uhlí (1), (2), (3), (4) a jeho obsah se převážně pohybuje v rozmezí jednotek až desítek g.t^{-1} uhlí, místně byly zjištěny i vyšší obsahy.

Způsob stanovení arsenu v tuhých palivech předepisuje československá státní norma (5). V SHR jsou v současné době používány modernější postupy, a to podle normy ISO (6) a atomová absorpční spektrofotometrie (7). V ÚGG Praha a v ÚVVVR Praha jsou ověřovány další metody, dosud však nedosahují potřebnou citlivost pro stanovení běžného obsahu arsenu v uhlí.

Používanými chemickými analýzami lze stanovit arsen i v koncentracích nižších než 1 g.t^{-1} , tyto postupy však vyžadují spálení vzorku uhlí a další chemické operace s použitím řady chemikálií, na jejichž čistotu jsou při zpracování vzorku kladeny vysoké nároky, aby nedošlo ke zkreslení výsledku. Výhodnější jsou proto instrumentální metody, které nepoužívají rozklady vzorků a tedy na nejnižší míru snižují možnost ovlivnění výsledků jak použitými chemikáliemi, tak prací laboranta.

Stanovení arsenu rentgenfluorescenční analýzou

Při rentgenfluorescenční analýze (dále RFA) je určováno složení vzorku na základě kvantitativní analýzy vzbuzeného charakteristického záření atomů vzorku (8).

Uhelnou matrici lze z hlediska RFA charakterizovat následovně:

- v uhlí převládají lehké prvky (větší dolet záření ve vzorku),
- atomové číslo Z_{ef} je variabilní (závisí na popelnatosti uhlí),
- uhlí obsahuje prakticky všechny chemické prvky,
- při přípravě vzorku nelze použít tepelnou úpravu (únik arsenu, rozklad vzorku uhlí).

Chemické složení popelovin, jejich obsah a tím i některé fyzikální vlastnosti jsou u jednotlivých vzorků uhlí z SHR velmi variabilní, někdy i pro vzorky z jednoho vrtu. Proto je při RFA uhlí nejvýhodnější použití metody vnitřního standardu, kterou se zabývá tento článek.

Místo vnitřního standardu lze využít koherentní záření. V tomto případě odpadá navažování a homogenizace vnitřního standardu a pro měření je připravována pouze jedna tableta. Bylo však zjištěno, že intenzita koherentního záření závisí na efektivním atomovém čísle Z_{ef} , které je u uhlí v SHR proměnlivé, a výpočet je nutno korigovat podle popelnatosti uhlí. Nabízejí se dva poměrně jednoduché způsoby opravy:

- stanovení popelnatosti proměřením vzorku beta - analyzátozem (přesnost měření je vyhovující, aby nezkreslovala stanovení arsenu),
- stanovení obsahů dalších prvků ve vzorku metodou RFA.

Měření charakteristického záření

Pro stanovení arsenu se využívá analytická linie $K_{\alpha 1,2}$. Na této linii však dochází ke koincidenci záření arsenu a olova. O příspěvek olova je nutné opravit naměřenou intenzitu. Korekce se provádí na základě měření linie $Pb-L_{\beta 1,2}$ podle (9).

Vnitřní standard je použit pro odstranění vlivu geometrických faktorů při měření a jak bylo ověřeno, umožňuje zároveň eliminovat vliv různé popelnatosti uhlí. Pro stanovení arsenu se jako vnitřní standard používá germanium a měří se intenzita linie $K_{\beta 1,2}$ (viz (9)).

Spektrum charakteristického záření v této oblasti energií je znázorněno na obrázku 1.

Korekce pozařového jevu je pro nízké měřené četnosti stopových koncentrací As a Pb prováděna z měření na dvou úhlech, u germania postačuje jedno měření:

arsen	$K_{\alpha 1,2}$	-	0,60
	$K_{\alpha 1,2}$	+	0,60
olovo	$L_{\beta 1,2}$	-	0,60
	$L_{\beta 1,2}$	+	0,60
germanium	$K_{\beta 1,2}$	+	0,79

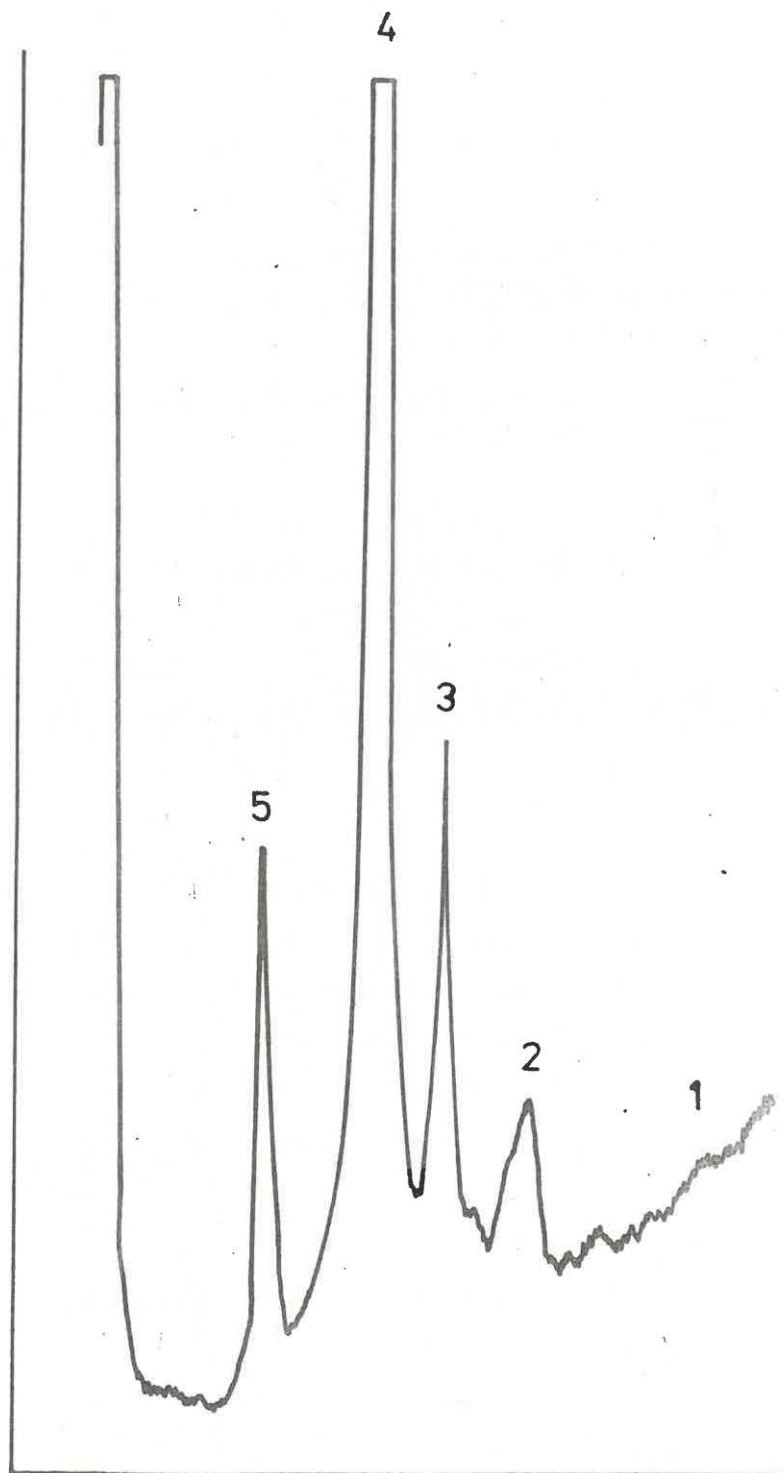
Vzorky byly proměřovány na spektrometru SRS 200 Siemens ve Sdružených laboratořích Ústředního ústavu geologického v Praze ve spolupráci s pracovníky ÚÚG. K tomuto přístroji jsou vztaženy všechny uvedené údaje.

Podmínky měření na SRS 200:

krystal:	LiF (100),
detektor:	scintilační,
doba měření:	40 sekund,
prostředí:	vzduch,
rentgenova trubice:	wolfram, napětí 50 kV, proud 50 mA.

Úprava vzorků

Pro vlastní měření se vzorky uhlí používají ve formě tablet. Tablety jsou připravovány lisováním uhlí rozemletého na analytickou zrnitost a vzhledem k vlastnostem takto rozemletého uhlí není potřeba použít pojivo.



Obr. 1 - Část spektra detekovaného záření
(vzorek s přidavkem vnitřního standardu)

Linie 1 - Pb-L_{β1}

2 - As-K_β

3 - W-L_{γ1}

4 - Ge-K_{β1}

5 - As-K_{α1}

Germanium jako vnitřní standard je použito ve formě oxidu germaničitého GeO_2 čistoty p.a. v poměru 0,2 g GeO_2 na 100 g uhlí. Oxid germaničitý je k uhlí přidáván jako prášek a homogenizace je prováděna v tříštivém mlýnku mixeru promícháváním směsi po dobu cca 10 minut.

Germanium ve stopových množstvích je samozřejmě jako celá řada dalších prvků také obsaženo v uhlí z SHR. Proto je prováděna oprava na přirozený obsah germania a jsou vylišovány a měřeny vždy dvě tablety uhlí, jedna bez přídavku GeO_2 a druhá s přídavkem.

Pro SRS 200 jsou používány tablety o průměru 40 mm, navážka uhlí pro jednu tabletu je cca 10 gramů. Při přípravě vzorků byla prověřována závislost intenzity charakteristického záření na tlaku při lisování tablety a na tloušťce tablety a ze získaných údajů byly potom určeny optimální parametry:

- tloušťka tablety: 6 mm,
- síla při lisování: 20 t.

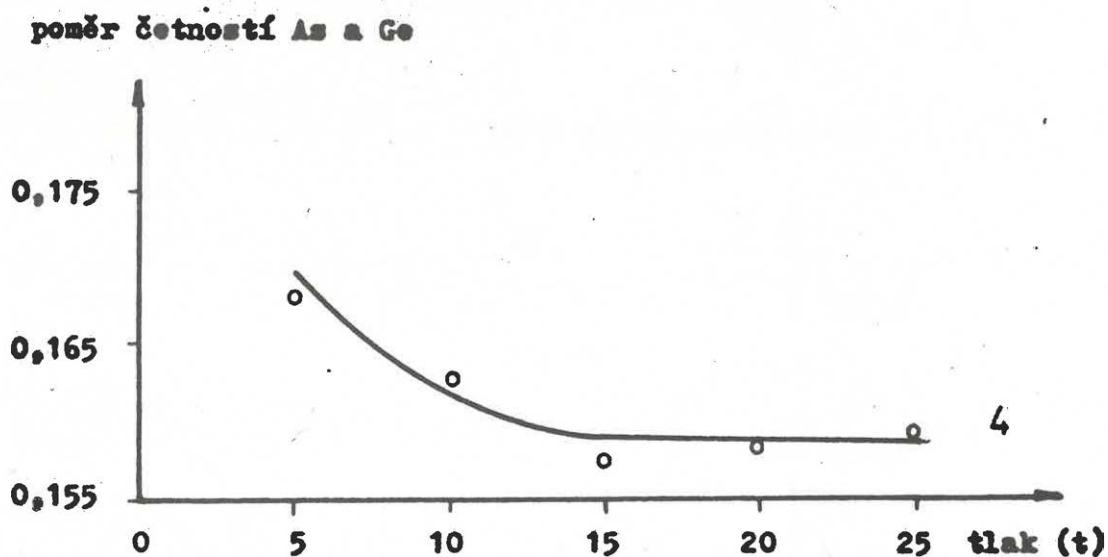
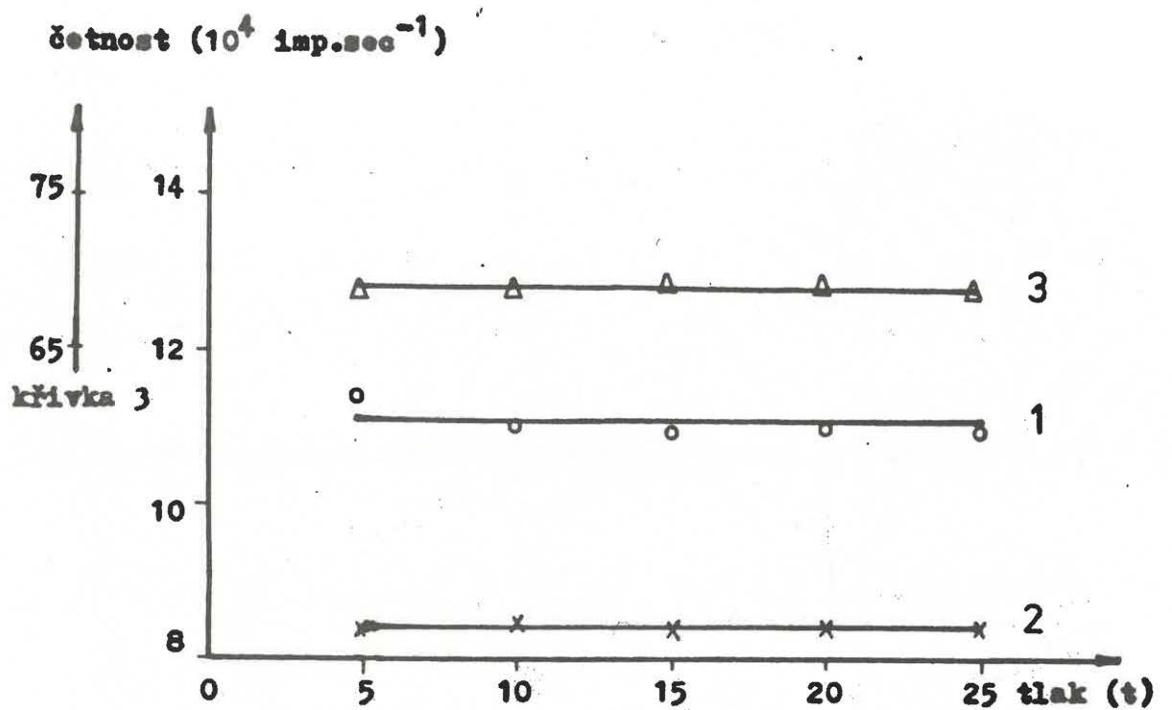
Závislosti jsou znázorněny na obrázcích 2 a 3. Z obrázku 3 je vidět, že při použití RFA je analyzován větší objem vzorku, než je tomu např. u atomové absorpční spektrofotometrie. Při interpretaci výsledků analýz může tato okolnost hrát důležitou roli, neboť v uhelné substanci je arsen rozložen nehomogenně.

Výpočet obsahu As, kalibrační přímka

Poměr intenzit linií arsenu a germania se po započtení příslušných korekcí vypočte ze vztahu:

$$i_{\text{As}} = \frac{I^{\text{As}} - 0,146 I^{\text{Pb}}}{I^{\text{Ge}} - I_0^{\text{Ge}} \cdot \frac{I^{\text{As}}}{I_0^{\text{As}}}},$$

kde I_0 označuje čisté intenzity linií příslušných prvků při měření tablet bez přídavku germania a I čisté intenzity pro tablety s vnitřním standardem.



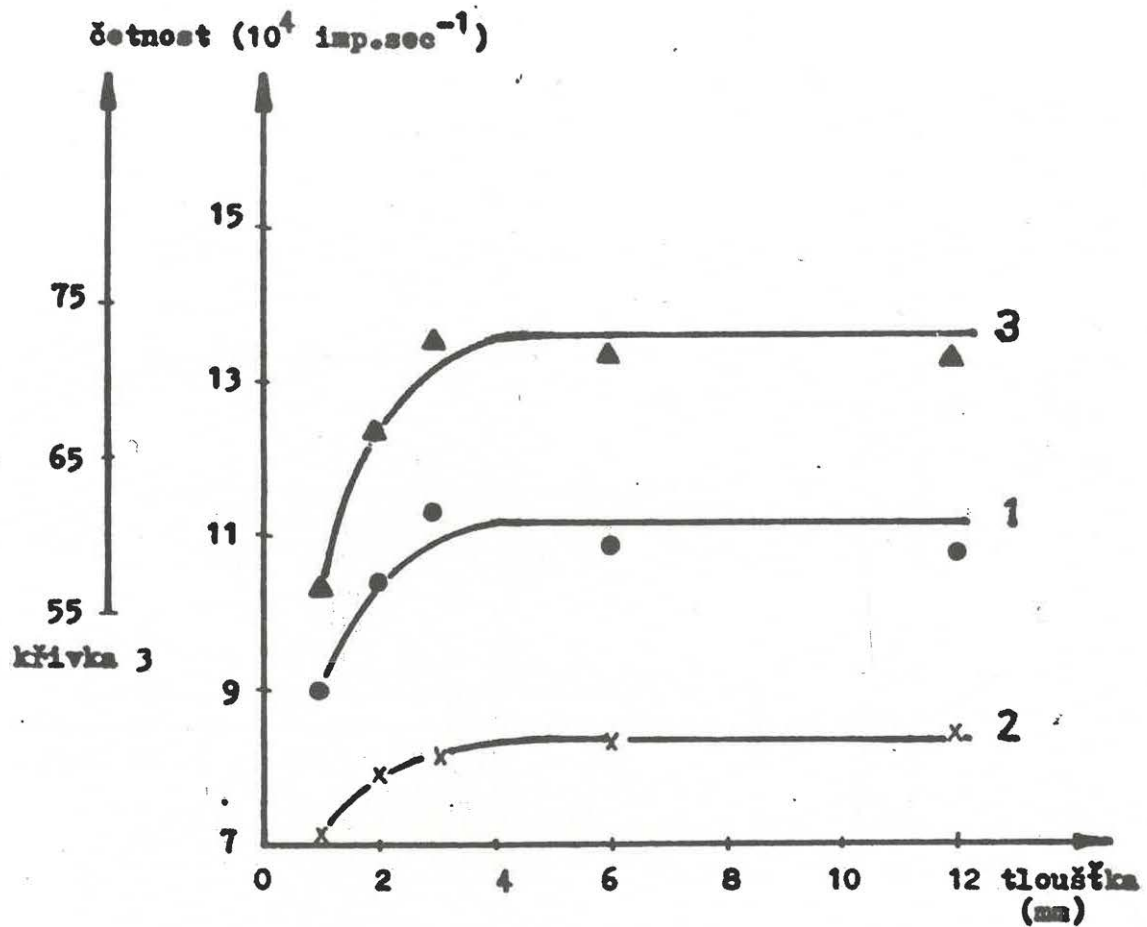
Obr. 2 - Závislost změřené intenzity záření na tlaku při lisování tablety

Křivka 1 - čistá četnost linie As

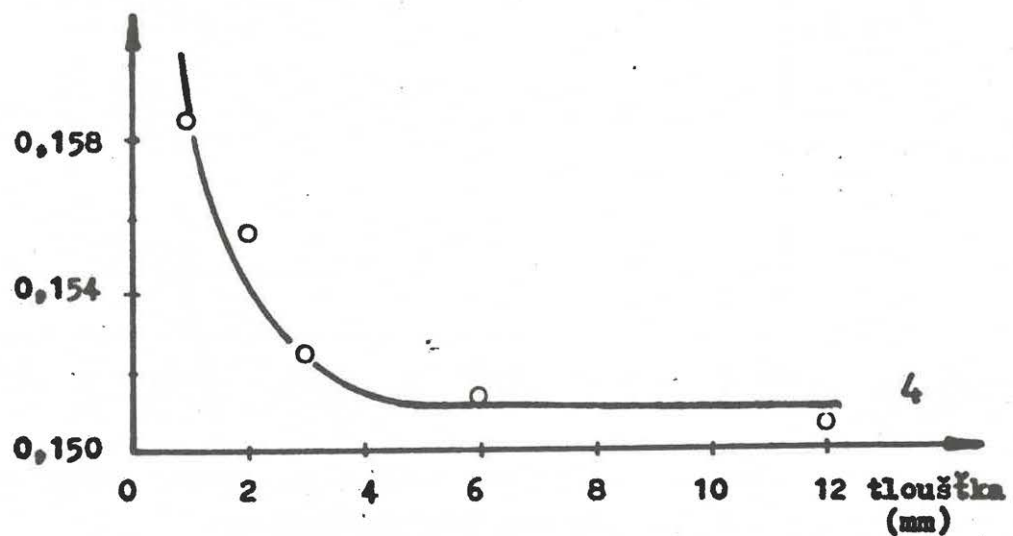
2 - pozadí pro As

3 - čistá četnost linie Ge

4 - poměr četností As a Ge



poměr četností As a Ge



Obr. 3 - Závislost změřené intenzity záření na tloušťce tablety

Křivka 1 - čistá četnost linie As

2 - pozadí pro As

3 - čistá četnost linie Ge

4 - poměr četností As a Ge

Obsah arsenu je potom určován pomocí kalibrační křivky. Metodou standardních přídavek bylo prověřeno, že závislost poměru čistých intenzit linií arsenu a germania na koncentraci arsenu je v oblasti 1 až 1000 g.t⁻¹ lineární a s dostatečnou přesností ji lze v tomto intervalu proložit jedinou přímkou. Linearitu je vidět z obrázku 4, který ukazuje kalibrační přímku, hodnota korelačního koeficientu při proložení experimentálních bodů byla 0,9988.

Kalibrační přímka byla stanovena pomocí řady standardů, připravených ze vzorků uhlí přidáním známých množství oxidu arsenitého. Po přidání práškového As₂O₃ byly vzorky homogenizovány v tříštivém mlýnku mixeru.

Pro interval 5 až 1000 g.t⁻¹ byla stanovena závislost

$$C = 286,1 \cdot i_{\text{As}},$$

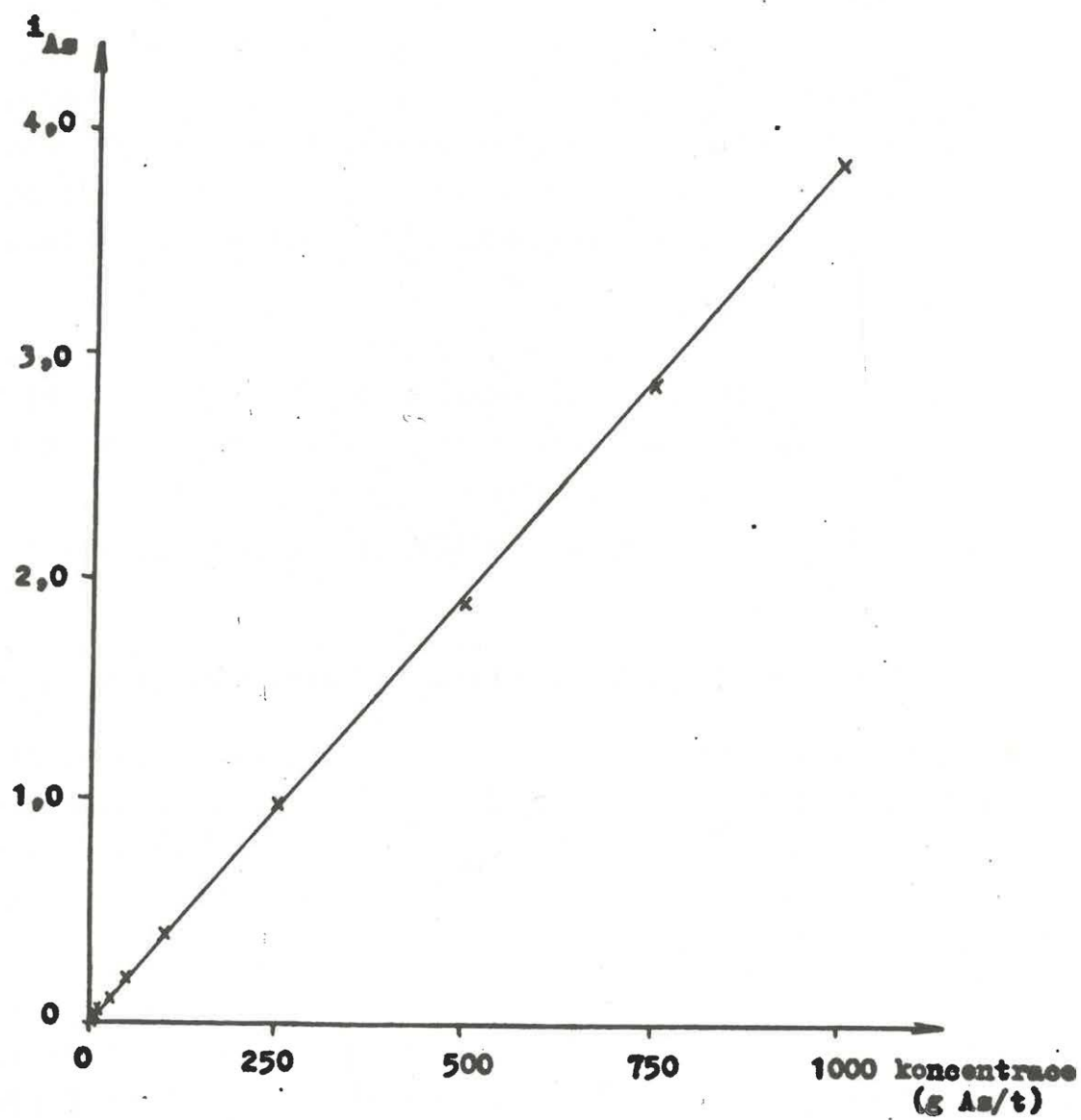
kde C je koncentrace arsenu ve vzorku v jednotkách g.t⁻¹.

Teoreticky vypočtená mez citlivosti podle (6) je nižší než 1 g.t⁻¹, použitý způsob kalibrace splňuje dosažení praktické hranice 5 g.t⁻¹. Uvedený způsob byl aplikován pro svou jednoduchost, neboť jej může použít každá laboratoř a pro dané potřeby přesnost vyhovuje.

Nepřesnost, kterou vnáší do stanovení arsenu použitý způsob kalibrace, je přibližně 6 % a chyba měření daná statistickým charakterem může při měřených četnostech a stabilitě přístroje SRS 200 činit maximálně 1 %. Je tedy zřejmé, že největší vliv na nepřesnost stanovení má navažování a homogenizace vnitřního standardu.

Závěr

Při stanovení arsenu podle metody ISO (6) provede laborantka měsíčně cca 70 analýz. Příprava 70 vzorků pro RFA trvá nejvýše 5 pracovních směn a dvě směny je prováděno měření. Měření se vyhodnocuje průběžně na samočinném počítači, který je součástí SRS 200. RFA tedy zkrátí dobu analýzy na nejvýše 30 %



Obr. 4 - Kalibrační přímka

času potřebného pro stanovení podle (6). Zároveň se podstatně zjednoduší postup a možnost zkreslení výsledku se omezí na manipulaci s vnitřním standardem. Ceny stanovení jsou pro obě metody téměř shodné.

Pro porovnání obou metod bylo analyzováno 44 vzorků hnědého uhlí z SHR. Chemické rozborů s použitím metody ISO se uskutečnily v laboratoři TZ - ÚVU VÚHU (13). Srovnání výsledků, získaných těmito metodami, je uvedeno v tabulkách 1 a 2. V tabulce 1 je uveden počet vzorků, u nichž obsah As, stanovený RFA a podle ISO, je v daných mezích, v tabulce 2 jsou porovnány průměry obsahů As, získané RFA a podle ISO u skupin vzorků vybraných podle obsahů As, naměřených metodou podle ISO. Ze srovnání plyne, že výsledky získané RFA jsou v průměru o $10 - 15 \text{ g.t}^{-1}$ vyšší než podle ISO.

Toto zjištění souhlasí s dřívějšími výsledky porovnávání metod AAS a ISO, kdy také AAS vykazovala vyšší obsahy arsenu než ISO. Rozdíl je zřejmě způsoben ztrátami arsenu při úpravách (zejména tepelných) používaných při ISO.

Při porovnávání s atomovou absorpční spektrofotometrií je RFA jednodušší a cenově výhodnější o cca 60,- Kčs pro jeden vzorek. Metoda AAS sice dosahuje vyšší citlivosti než RFA, ze zhodnocení dosud provedených analýz arsenu ve VÚHU však vyplynulo, že pouze u cca 10 % analyzovaných vzorků byl obsah arsenu nižší než 5 g.t^{-1} . Vzhledem k počtu požadavků na analýzy arsenu pro potřeby vrtného průzkumu je výhodnější používat metodu RFA a citlivější metodu AAS použít v případě, že obsah arsenu poklesne pod mez citlivosti RFA.

Použitá literatura

- (1) Bouška, V. - Geochemie uhlí, Academia (1977)
- (2) Dubanský, A.- Sulfidická mineralizace v uhlí severočeské hnědouhelné pánve, Uhlí 1984 č. 6

Tabulka 1

Počty vzorků, u nichž obsah As, naměřený RFA a podle ISO, spadá do určeného rozmezí

rozmezí obsahu g.t ⁻¹	< 5	5 - 10	10 - 20	20 - 50	50 - 100	>100
počet vzorků podle ISO	15	10	13	4	1	1
počet vzorků RFA	1	3	10	25	3	2

Tabulka 2

Porovnání obsahů As, naměřených RFA a podle ISO
Srovnávají jsou vždy průměry skupin vzorků, vybraných podle ob-
sahu As, naměřeného podle ISO

Obsah As podle ISO (g.t ⁻¹)	< 5	5 - 10	10 - 20	20 - 50
Průměr skupiny ISO	3,4	7,0	14,0	31,3
Průměr skupiny RFA	13,9	20,8	39,3	46,3
Rozdíl RFA - ISO	10,5	13,8	15,3	15,0
RFA/ISO	4,1	3,0	2,8	1,5