

VYUŽITÍ RENTGENOVÉ FLUORESCENCE PRO ON-SITE STANOVENÍ ROZSAHU KONTAMINACE NA ZÁKLADĚ DETEKCE PRVKOVÉHO ZASTOUPENÍ V ZEMINÁCH – PŘÍPADOVÉ STUDIE

Petr Lacina

GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika, email: lacina@geotest.cz

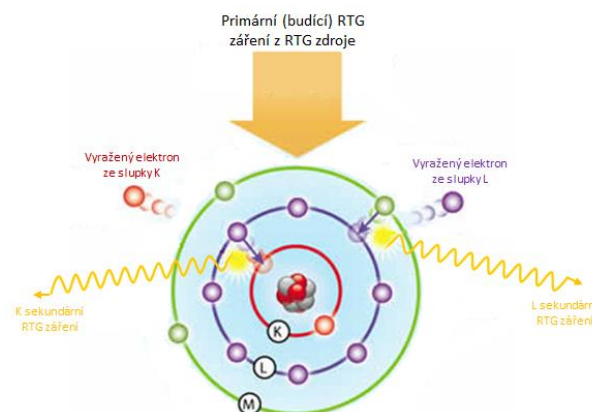
ÚVOD A TEORIE

Rentgenové (RTG) záření je známé především pro své diagnostické aplikace v medicíně, avšak jeho využití je základem i mnoha výkonných analytických technik, především těch, které se týkají prvkových analýz. Hojně se využívá tzv. rentgenová fluorescenční (XRF – X-ray fluorescence) spektroskopie za účelem identifikace a kvantifikace prvků v různých látkách a matricích. Rentgenová fluorescence se řadí mezi metody prvkové analýzy (atomová spektrometrie), která je v současné době nedílnou součástí analytických metod nejen ve výzkumu, ale i mnoha výrobních procesů. Rentgenová fluorescenční spektrometrie je metoda, jejíž počátky sahají až do prvních let 20. století. První komerční prototyp fluorescenčního spektrometru byl vyroben v 50. letech 20. století. Principem metody je interakce rentgenového záření, které emituje rentgenka, se vzorkem a následné měření a vyhodnocování tzv. sekundárního (fluorescenčního) rentgenového záření emitovaného vzorkem (viz Obr. 1). Analyzovaný vzorek je ozářen vysokoenergetickým rentgenovým zářením (označované také jako primární nebo budící), čímž dojde k ionizaci atomů prvků obsažených ve vzorku. Během ionizace dochází k „vyrazení“ elektronů z vnitřních elektronových orbitalů K nebo L. Atom se stává nestabilním iontem a následuje zaplnění vakantních pozic elektrony z vnějších elektronových orbitalů (L nebo M). Jinými slovy dojde k přesunu elektronu z hladin na vyšší energetické úrovni do nově neobsazeného místa. Tímto procesem dochází ke snížení energetického stavu elektronu a přebytek energie se uvolní v podobě kvanta energie (fotonu) známého jako sekundární rentgenové záření. Energie (E) emitovaného fotonu rentgenového záření je určena rozdílem energií mezi jednotlivými energetickými hladinami, na kterých dochází k přechodu elektronu, a je popsána následující rovnicí (1):

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), c je rychlost světla a λ je charakteristická vlnová délka fotonu. Z rovnice vyplývá, že toto

sekundární záření je charakterizováno určitou vlnovou délkou, která je pro každý prvek specifická. Ozářením vzorku tak vzniká RTG emisní spektrum, ve kterém jsou obsaženy charakteristické čáry každého prvku obsaženého ve vzorku. Každý prvek je charakterizován souborem emisních čar (K, L, M), které mají definovanou energii a intenzitu. Na základě poloh (energií) jednotlivých čar ve vyzařeném spektru je možno určit jaké prvky jsou obsaženy ve studovaném materiálu a analýzou intenzit charakteristických čar je možno stanovit rovněž jejich kvantitativní zastoupení. XRF spektrometrie se řadí mezi nedestruktivní metody, tedy nedochází ke zničení analyzovaného vzorku, a nepožadují žádnou nebo jen velmi krátkou dobu jejich přípravy.



Obr. 1: Princip rentgenové fluorescence

PŘENOSNÉ XRF SPEKTROMETRY

Přenosné XRF spektrometry byly vyvinuty především pro potřeby rychlé kontroly kvality různých materiálů, především pak materiálů kovových. Vzhledem k tomu, že se jedná o nedestruktivní metodu, našly tyto přístroje uplatnění i v dalších oblastech jako právě ochrana životního prostředí, geologie, těžební odvětví apod. Obecně se rozlišují dva typy přístrojů na základě způsobu detekce sekundárního záření přicházejícího ze vzorku, a to vlnově disperzní (WD) a energiově disperzní (ED). WD přístroje obsahují následující součásti: zdroj budícího záření, pohyblivý monochromátor rozkládající sekundární záření a detektor. Naproti tomu ED přístroje neobsahují monochromátor, jsou však vybaveny

výkonným detektorem, který je schopen nejenom registrovat dopadající rtg. fotony, ale zároveň určovat jejich energii. V případě WD-XRF spektrometrů tak dochází ke skenování jednotlivých vlnových délek sekundárního záření, které jsou na detektor propuštěny postupně na základě pohybu monochromátoru. Analýza je sice mnohem pomalejší, ale tyto přístroje mají lepší rozlišení a nižší meze detekce (od 50 ppm). ED-XRF spektrometry nemají monochromátor a sekundární záření je tak načteno najednou. Funkci monochromátoru pak tvoří proporcionální detektor, který je schopen rozlišit nejen počet fotonů, ale i jejich energii. ED-XRF spektrometry mají sice horší rozlišení a vyšší limity detekce, avšak neobsahují žádné pohyblivé části a dochází k rychlému načtení sekundárního záření. Z pohledu terénního využití je proto zřejmé, že větší uplatnění nacházejí právě ED-XRF spektrometry.

ED-XRF spektrometry prošly v posledních letech řadou významných inovací, miniaturizací a vylepšením analytické výkonnosti. Spektrometry a analyzátory ED-XRF v dnešní době dělíme na ruční, stolní a laboratorní. Liší se jak rozsahem analyzovaných prvků, tak citlivostí, výkonností a možnostmi kalibrací. Metoda je nedestruktivní a spolehlivá, nevyžaduje žádnou nebo jen velice malou přípravu vzorků a je vhodná pro pevné, kapalné a sypké skupenství vzorků. Jsou schopny v krátkém časovém intervalu řádu minut stanovit širokou škálu prvků v měřeném vzorku. ED-XRF spektrometr Delta Premium (Obr. 2) od kanadské firmy Innov-X byl na případových lokalitách, které jsou uvedeny dále, využit pro on-iste stanovení rozsahu kontaminace na základě prvkového zastoupení v kontaminovaných zeminách a odpadech. Nastavením vhodného módu dokáže během 2 minut v měřeném místě stanovit následující škálu chemických prvků P, S, K, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Hg, Pb, Bi, Th, U (dále pak také Al, Mg, Si) v širokém dynamickém rozmezí v koncentracích od úrovně ppm až do prakticky 100 % hmotnosti. V rámci akreditačního procesu bylo zjištěno, že nejistota stanovení přístroje se pohybuje v rozmezí od 25 % do 50 % v závislosti na úpravě vzorku. Je zřejmé, že měření v terénních podmínkách se bude tato nejistota měnit mnohem výrazněji, avšak účelem terénních měření je především porovnání s požadovými vzorky.

POPIS A PRAKTICKÉ VYUŽITÍ ED-XRF SPEKTROMETRU

Analýzátor DELTA je kompaktní ruční přístroj bez pohyblivých součástí uživatelsky zcela

přizpůsobený pro práci v terénu. Sestává ze tří hlavních komponent: rentgenka (zdroj primárního RTG záření – ionizace, excitace), detektor (detekce sekundárního záření) a výpočetní jednotka (zpracování signálu). Rentgenka i detektor jsou společně umístěny v části přístroje označované jako sonda (Obr. 2). Sonda obsahuje analytické okénko, kterým prochází jak budící rentgenové záření, tak i sekundární záření emitované vzorkem zpět do detektoru. Analytické okénko je kryto polypropylenovou folií, která neabsorbuje rentgenové záření. Sonda přístroje je přiložena ke vzorku tak, aby analytické okénko těsně přiléhalo k analyzované části pevné matrice. Po zmáčknutí spouště dochází k ozáření vzorku vysokoenergetickým primárním rentgenovým zářením generovaným rentgenkou a současně k detekci sekundárního záření, které je emitováno vzorkem při deexcitaci přítomných atomů prvků, detektorem. Signál z detektoru je okamžitě zpracován a kvantifikován ve výpočetní jednotce. Výsledkem je pak výsledná hodnota zobrazená na displeji.



Obr. 2: Prvkový analyzátor DELTA a jeho popis

Vzhledem k tomu, že jde o nedestruktivní metodu a snadno přenosný přístroj, nachází široké uplatnění v mnoha oblastech – může být použit pro stanovení obsahu těžkých kovů v zeminách, kalech, sedimentech, stanovení rozsahu kontaminace u starých ekologických zátěží, při charakterizaci odpadů na základě prvkového zastoupení, identifikace neznámých práškových materiálů, stanovení kontaminace stavebních sutí, při řízení technologických procesů a sledování kvality výrobků, při průzkumu ložisek rudy a mnoho dalších.

PŘÍPADOVÉ LOKALITY

Přenosný prvkový ED-XRF analyzátor Delta Premium byl použit na několika tuzemských i zahraničních lokalitách, na kterých bylo potřeba lokalizovat povrchovou kontaminaci.

**Skládka organochlorových pesticidů
Nubarashen – Arménie**

Lokalita poblíž hlavního města Yerevanu v oblasti Erebuni. Jednalo se o zastaralou a nebezpečnou podpovrchovou skládku z 80. let minulého století s obsahem cca 600 m³ čistých organochlorových pesticidů (OCP) včetně sině kontaminované okolní zeminy. V minulosti došlo k nelegálnímu otevření skládky a rozšíření kontaminace na povrch a do blízkého okolí skládky. V létě 2017 byl proveden průzkum lokality, jehož cílem bylo přesně lokalizovat umístění čistých OCP a stanovit aktuální rozsah kontaminace. Na základě výsledků pak byl navržen technologický proces odstranění staré ekologické zátěže a dekontaminace oblasti. Součástí průzkumu bylo mj. stanovit rozsah povrchové kontaminace pomocí přenosného prvkového analyzátoru DELTA Premium (Obr. 3). Vzhledem k tomu, že se jednalo o chlorované organické látky, byla během měření pozornost věnována především prvku Cl a dále prvkům S, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg a As, které byly rovněž ve velké míře detekovány v čistých pesticidech odebraných ze skládky (Obr. 3b). Za tímto účelem byl zrealizována síť cca 200 měřených bodů v areálu skládky i jejím blízkém okolí. Na základě detekce a míry zastoupení vybraných prvků byl následně stanoven rozsah povrchové kontaminace (Obr. 4)

a určena místa pro odběr vzorků zeminy na laboratorní stanovení.



Obr. 3: Průzkum povrchové kontaminace a měření čistých pesticidů z tělesa skládky pomocí ED-XRF spektrometru DELTA

Sanace bývalé chromovny

Jednalo se o lokalitu starého automobilového závodu na jejímž území se nacházel objekt bývalé chromovny. Budova chromovny byla silně kontaminována Cr⁶⁺, což bylo patrné i na jejích zdech, kde byly pozorovány žluté výkvěty solí Cr⁶⁺ (Obr. 5). Vzhledem k tomu, že budova byla ve značně zchátralém stavu, docházelo vlivem srážek k dlouhodobé výrazné kontaminaci jak horninového podloží nacházejícího se pod chromovnou a v jejím blízkém okolí, tak i saturované zóny v hloubce cca 20 m. V nejvíce kontaminovaných místech pod objektem byly detekovány koncentrace v řádu až jednotek g/kg z čehož převážnou většinu tvořil Cr⁶⁺.



Obr. 4: Odhad rozsahu a úrovně povrchové kontaminace v okolí skládky organochlorových pesticidů na základě výsledků naměřených ED-XRF spektremetrem DELTA



Obr. 5: Zdivo bývalé chromovny s patrnou kontaminací solemi Cr^{6+}

Návrh sanačních opatření na této lokalitě zahrnoval mj. odtěžbu nejvíce kontaminovaných vrstev zeminy a následné vytvoření nepropustné jílové bariéry, po které následovala sanace saturované zóny. Vzhledem k tomu, že se s odtěženou zeminou nakládalo jako s nebezpečným odpadem, bylo z ekonomických důvodů přikročeno k řízené odtěžbě, tj. operativnímu sledování míry kontaminace na jehož základě byla činnost efektivně řízena. Právě pro tyto účely byl použit ED-XRF spektrometr DELTA, jehož pomocí bylo možné přímo během bagrovacích prací průběžně provádět síť bodových měření s primárním zaměřením na Cr. Limit pro odtěžbu byl stanoven 1000 ppm. Na základě získaných výsledků pak byla přímo v terénu odtěžba koordinována a řízena.



Obr. 6: Odtěžba kontaminované zeminy kontrolovaná pomocí ED-XRF spektrometru DELTA

Průmyslové a komunální skládky – průzkum a detekce odpadů

Dalšími oblastmi, kde byl ED-XRF spektrometr úspěšně využit, byly skládky průmyslových a komunálních odpadů. Na těchto lokalitách sloužil spektrometr pro detekci a lokalizaci odpadů uložených na skládkách. V takovýchto případech se provádí síť bodových měření na vrtných jádrech v celé jejich délce a na základě prvkového zastoupení lze v porovnání s pozadovými vzorky do určité míry lokalizovat vrstvy s odpady nebo vrstvy, které jsou odpady ovlivněny (výluhy apod.).



Obr. 7: ED-XRF Delta při průzkumu skládky komunálních odpadů

ZÁVĚR

Ruční ED-XRF spektrometry, které jsou během krátké doby schopné stanovit širokou škálu převážně těžkých kovů, mohou být výborným nástrojem pro předběžný nebo doplňkový monitoring kontaminovaných míst. Díky mobilitě je možné provádět průzkum přímo v terénu a v reálném čase. Získaná data tak mají v daném místě a daném čase mnohem vyšší vypovídací hodnotu než při transportu vzorků do laboratorů a jejich následné laboratorní analýze. Mobilita a rychlý zisk dat jsou však vykoupeny určitými

limitacemi, z nichž nejvýznamnější jsou relativně vysoké detekční limity a fakt, že výsledky nelze brát vždy jako absolutní. Nicméně z pohledu komparativního vyhodnocení a možnosti rychle získávat relevantní data přímo v terénu a v reálném čase jsou ED-XRF spektrometry velmi silným nástrojem pro realizaci průzkumu a stanovení rozsahu kontaminace. V tomto článku bylo uvedeno pouze několik praktických aplikací, avšak je zřejmé, že potenciál využití těchto přístrojů je mnohem širší, a to nejen v oblasti ekologie. Kromě kontroly kvality různých materiálů a detekci odpadů má tento přístroj významný potenciál využití i v oblastech těžebního průmyslu, geochemie, geologických průzkumů apod. Ačkoliv je manipulace a měření s přístrojem uživatelsky poměrně nenáročný proces, jsou velmi důležitým aspektem zkušenosti, znalosti a rozlišovací schopnosti operátorů, kteří získaná data interpretují a rozhodují o jejich relevanci ve vztahu ke konkrétním odvětvím a aplikačním oblastem.

POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE

- Bartoň, J., Lacina, P., 2015:** Využití přenosného analyzátoru prvků na bázi rentgenové fluorescence pro detekci kontaminace ve skládce komunálních a průmyslových odpadů. In Sanační technologie XVIII – sborník příspěvků, 19.-21. 5. 2015, Uherské hradiště. Jiří Bukhard, Olga Halousková (Edit.) str. 120-121.
- Mestek, O., 2010:** Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenové fluorescenčního analyzátoru (pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF). VŠCHT, Praha.
- Mikita, S., Lacina, P., Bartoň, J., 2017:** Environmentální zátěž znečištěná chromem – příklad in-situ. In Konference Znečištěné územia - zborník prednášok, 16.-18. 10. 2017, Štrbské pleso. SAŽP. Str. 67-80.
- Urbánek, B., Barson, P., Lacina, P., Pazdíek, O., Černý, M., 2017:** Detailed Design, Technical Definition of Works, and Supporting Assessments/Studies required for the Removal of POPs Pesticides and Recovery of Associated Contaminated Soil along with Site Cleanup, Stabilization, Containment, and Monitoring applied to the Nubarashen Burial Site (Yerevan, Armenia) – Final Report of the project; GEOTest, a.s., Brno.
- Rentgenové spektrometry ED-XRF – princip (dostupné z: <https://www.bas.cz/rentgenove-spektrometry/xrf-rentgenove-spektrometry.php>)
- DELTA Minimng and Geochemistry Handheld XRF Analyzer (dostupné z: https://innovx.ca/DELTA_MINING_GEOCHEM.html)