

# Gyorselemzés a MiniPal2 EDXRF spektrométerrel

Joó Katalin\*

## Bevezetés

A társadalom jogos igényeinek kielégítése során ipari hulladék szűkésképpen keletkezik. Az ipari, de még a kommunális hulladék is értékes, másodlagos nyersanyag- és energiaforrás, ezért szelektív kezelése ugyancsak nemzetgazdasági érdek kell (kellene), hogy legyen. Am a hulladék szelektív kezeléséhez és hasznosításához, például a „hulladékból energiát” elv alapján hamvasztással, jelentős (mintegy 90%-os) térfogatcsökkenéssel környezetbarát hulladékká (hamuvá) alakításához, nélkülözhetetlen segédeszköz a hulladékból rendszeresen kivett jellemző minták gyorselemzése.

A hulladék-hasznosítási technológia jellemzőinek helyes megválasztása szempontjából ugyanis célszerű a beérkező hulladékok eredete és hozzávetőleges összetétel-csoportjai szerint szelektálni. Ehhez a hulladékból vett kellő számú jellemző minta gyorselemzésére van szükség.

Az ipari hulladékok feldolgozás előtti gyorselemzéséhez kiválóan alkalmas az energiadiszperzív röntgenfluoreszcens (EDXRF) spektrométer, mivel mind az elemzésre alkalmas minta előállításának, mind magának az elemzésnek az időigénye a beérkező hulladék előkezelési technológiájának időrendjébe illeszthetően elvégezhető.

A minta-előkészítést megfelelő céleszközök szolgálják, nevezetesen: a szilárd tömbökhöz vágótárcsás daraboló, korongos csiszoló-polírozó; a rideg, szemcsés vagy porszerű anyagokhoz őrlőmalom, szitator, tablettázó prés, vagy az ún. gyöngyolvasztó berendezés (folyasztószerezrel kevert pomintából). A folyadékok pedig közvetlenül a fóliával ellátott mintatartóba töltve elemezhetőek.

Mindezek alátámasztására cikkünkben bemutatjuk a különböző minőségű, ismeretlen elemanyag-tartalmú hulladék-minták röntgenfluoreszcens spektruma alapján történő gyorselemzésének módszerét és használatosságát.

## Az elemzés technikai adottságai

### A spektrométer

Az elemzéseket egy PANalytical (NL) gyártású, kompakt, asztali MiniPal2 EDXRF spektrométerrel végeztük. A spektrométer Rh anódú röntgensóval, nagy felbontású szilárdtest detektorral és tizenkét fémhelyes forgótárcsás mintatartóval ellátott készülék, üzemmód szerint választható ötféle szűrővel, illetve hélium-átöblítési lehetőséggel.

A MiniPal2 készülék szoftverje a következőkre ad lehetőséget:

1. Nagy számú (min. 7 db), megfelelő minőségű standardokkal, a kalibráció felvétel után, az ismeretlen mintáról pontos kvantitatív koncentrációérték meghatározása.

2. Amennyiben nem áll rendelkezésre standard sor, az ismeretlen minta „kézi üzemmódban” kvalitatív vizsgálatnak vehető alá. Ennek során a mintában jelenlévő, és a detektor által érzékelhető elemekről kapunk információt. Minden paramétert a kezelő állít be, saját megfontolása alapján.

3. Az ismeretlen mintát az ún. standard nélküli (standardless) üzemmódban is elemezhetjük. Ebben az esetben a paraméterek csak korlátozott mértékben vannak a kezelő személyre bízva. A szoftver egyféle beállításra ad lehetőséget, amiből a gerjesztő feszültség, a szűrő, a közeg, a mérési idő a kezelő belátása szerint választható, de a csőáramot a berendezés automatikusan állítja optimálisra.

A 2. és 3. lehetőség használható összehasonlításra, amennyiben több mintát egyforma paraméterekkel mérünk. A standard nélküli elemzés közelítő pontosságú számszerű eredményt is ad.

### A standard nélküli elemzés

Az eljárás lényege: a teljes spektrum felvétele után a kezelő kijelöli a detektálható elemek közül a kiértékelendőket. Mivel a nem detektálható

elemeket (pl. a C) a standardless szoftver nem tudja az eredmény megadásánál figyelembe venni, ezért a kezelő által a kiértékelésre kiválasztott elemek között osztja fel a teljes 100%-ot. Ezt a kapott eredmény hasznosításakor figyelembe kell venni, ám ha ismerjük a hulladék-minta anyagfajtaját (ez a szelektív hulladékgyűjtés alapja), akkor a nem detektálható elemtartalom becsült értékét is figyelembe véve a standard nélküli elemzési eredmények arányában súlyozva a hulladékkezelés szempontjából kielégítően pontosan meghatározhatjuk a hulladék-minta összetételét.

### A spektrométer tesztelése

Az ismeretlen összetételű hulladék-minták standard nélküli elemzése előtt a spektrométer megbízhatóságát teszteltük. Ehhez rendelkezésünkre állt 3 db British Chemical Standard. Ezeket használva és egy megközelítően jó, de nem teljesen optimált paramétersort alkalmazva felvettünk egy „kalibrációt”. Kiemeljük, hogy ez egy nagyon nagyvonalúan kezelt kalibráció, mivel kisszámú standarddal viszonylag rövid mérési idő alatt, nem optimált paraméterekkel vettük fel. A cél az volt, hogy ezzel a kalibrációval egy ismeretlen mintát megmérve, és azt későbbiekben még 20x visszamérve, a készüléket tudjuk jellemezni. Az adott körülmények között kapott ismételtelhetőségi adat mutatja a készülék megbízhatóságát. A kapott standard deviáció értékek abszolút értékben nagyon alacsonyak, fő komponensekre még a relatív SDev esetén is 1% alattiak.

A készülék tehát stabil, a továbbiak a kezelő tevékenységétől függenek.

A korábbi tapasztalataink alapján választottuk ki az elemzés jellemzőit, nevezetesen: a röntgensó gerjesztési feszültségét 30 kV-ra (tekintettel a teljes spektrum felvételére), szűrőt nem alkalmaztunk, He közegben (tekintettel a könnyű elemek detektálhatóságára), 100 s mérési idővel végeztük az elemzést, amelyekhez a szoftver 2  $\mu$ A-ban optimalta a csőáramot.

Az eredmények összehasonlításából látható (1.táblázat), hogy a MiniPal2 standard nélküli elemzési programjával, a hulladék-kezelés szempontjából kielégítően jó az elemzés eredménye.

1. táblázat

A mért elemek oxidban	applikációban 20x mérve (%)	Standardlessben mérve (%)
SiO <sub>2</sub>	20,63±0,05	19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,59±0,08	5,7
TiO <sub>2</sub>	0,46±0,02	0,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,31±0,01	2,91
MnO	0,15±0	0,14
CaO	56,12±0,01	64,3
MgO	1,85±0,10	2
K <sub>2</sub> O	0,37±0,02	0,95
SO <sub>3</sub>	2,44±0,01	4,7
SrO <sub>2</sub>	0,10±0,00	0,12

A két oszlop közti különbségek egyrészt abból adódnak, hogy a standardless szoftver 100%-ra normál, másrészt az applikáció felvétele is csak egy első közelítésnek készült, a nemzetközi standardok mátrixa pedig különbözik az ismeretlenként visszamért magyar mintától. A két-fajta mérés más paraméterekkel dolgozik, egy azonos köztük, a 100 s-os mérési idő.

Ezzel is hangsúlyozni kívánjuk, hogy az ismeretlen mintáról nyerhető „első blick”-ről van szó esetünkben. Megfontolás kérdése a további optimalítás.

\*Atestor Kft.

## A hulladék-minták standard nélküli elemzése

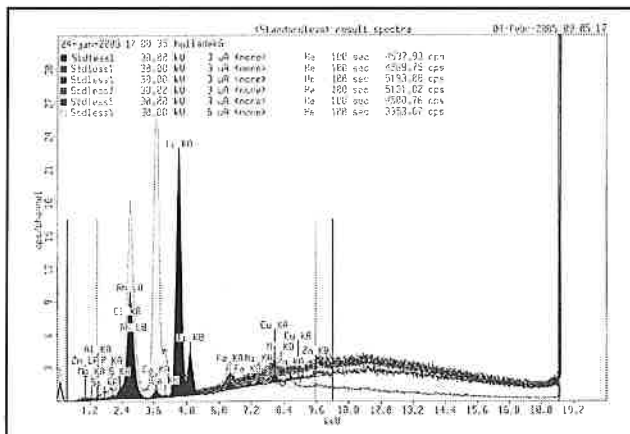
A MiniPal2 gyorsselezési programjának eredményes tesztelését követően különböző ipari hulladék-mintákat elemeztünk. Mivel ehhez, mint láttuk, a teljes spektrum felvétele szükséges, a fenti megfontolások alapján választottuk ki a szabadon megválasztható elemzési paramétereket, amihez a szoftver optimalta a csőáramot (2.táblázat).

2. táblázat. Alkalmazott paraméterek

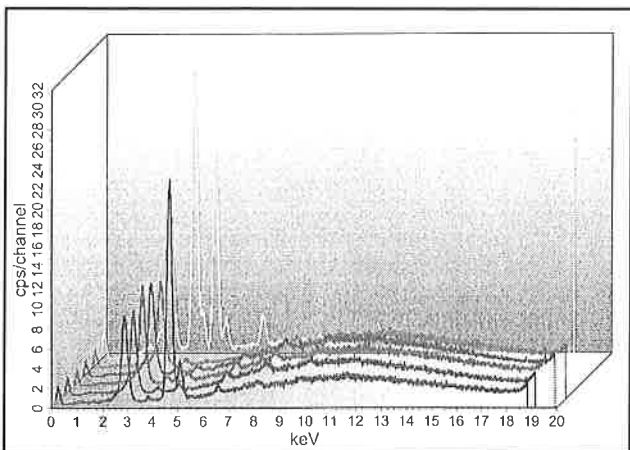
A hulladék-minta	feszültség kV	szűrő	közeg	idő s	áram-erősség $\mu$ A
Hulladék1	30	nincs	hélium	100	3
Hulladék2	30	nincs	hélium	100	3
Hulladék3	30	nincs	hélium	100	3
Hulladék4	30	nincs	hélium	100	3
Hulladék5	30	nincs	hélium	100	3
Hulladék6	30	nincs	Hélium	100	6

Az mintákra felvett teljes spektrumokat együttesen a 1-4. ábrák szemléltetik. Az 1. ábra összehasonlító képet mutat a 6 különböző hulladék-mintáról. Itt egy grafikonon belül ábrázolja a mintákat, jól láthatóak az összetételbeli különbségek. A 2. ábra még szemléletesebben mutatja ugyanezt – a MiniPal szoftver által biztosított – 3D megjelenítésben. A 3. ábrán kiválasztottunk a fentiek közül 4 db hulladék-mintát, rávilágítva ezzel azok hasonlóságára. A 4. ábra ezeket mutatja 3D-ben. Az elemi összetételt számszerűen a 3. táblázatban foglaltuk össze.

Mint már említettük, a jelenlévő, de nem detektálható elemeket (pl.: C, H) a standardless szoftver nem tudja az eredmény megadásánál figyelembe venni, ezért a kezelő által a kiértékelésre kiválasztott elemek között osztja fel a teljes 100%-ot. Amennyiben azonban ismerjük ezek (C, H) mennyiségét, a maradékot tudjuk súlyozni a fenti eredmények arányában.



1. ábra



2. ábra

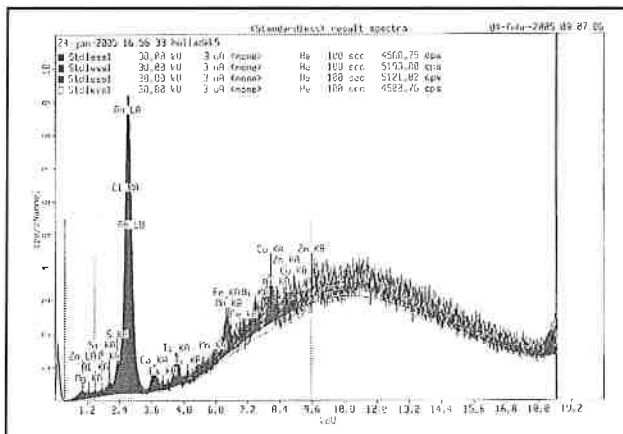
3. táblázat. Hulladék-minták elemi összetétele %-ban

Hulladék-minta	Hulladék 1	Hulladék 2	Hulladék 3	Hulladék 4	Hulladék 5	Hulladék 6
Mg	–	–	25	16	18	6
Al	1	–	–	7	7	3
Si	1,8	–	–	3	4	0,5
P	0,7	4	5,4	4,5	4,7	2
S	1,8	6,6	8,7	5,3	6,2	2,1
Cl	8,0	57	39	42	41	11
Ca	43,2	13	9	8	5,7	0,94
Ti	38,2	4	3,9	6	5,2	69,9
Cr	0,2	–	–	–	–	–
Mn	0,2	–	–	–	0,4	–
Fe	3,3	5,2	3,1	3,5	3,6	2,1
Co	–	1	–	–	–	–
Ni	0,3	3,5	1,9	1,7	1,6	0,7
Cu	0,38	5,3	2,9	2,3	2,4	1,2
Zn	0,66	–	0,7	0,7	0,7	0,4

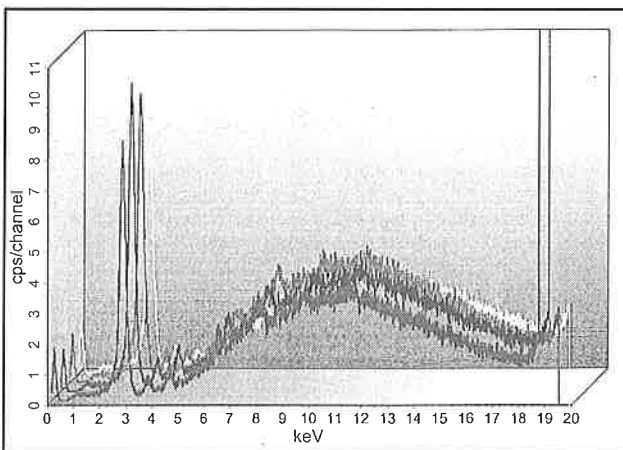
## Összefoglalás

A bemutatott eredmények is igazolják, hogy a MiniPal2 EDXRF spektrométerrel a minták teljes spektruma gyorsan megismerhető és segítségével megbízhatóan elvégezhető a hulladék-kezeléshez megelőzően szükséges hulladék-minősítés, illetve -osztályozás.

Véleményünk szerint a különféle, az ipari hulladékban előforduló jellemző hulladék-minták teljes spektrumainak rendszerbe szervezett gyűjteményének birtokában, ezen hulladékok kezelési technológiái környezetbarát módon, jól kézben tarthatók.



3. ábra



4. ábra