

Michał Krasodomski, Agnieszka Wieczorek, Aleksander Kopydłowski

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Problemy z przygotowaniem próbek biomasy do oznaczania składu pierwiastkowego techniką spektrometrii rentgenowskiej

W artykule przedstawiono zagadnienia związane z oznaczaniem zawartości pierwiastków w stałych próbkach biomasy z wykorzystaniem technik spektrometrii rentgenowskiej. W badaniach stosowano spektrometr rentgenowski z dyspersją fali – Axios-Petro, który umożliwia analizę wielopierwiastkową dowolnych próbek (stałych, proszkowych lub ciekłych). Preferowanym badaniem proszków lub próbek, które są zwykle mielone na jednorodny proszek, jest analiza pastylek otrzymywanych z zastosowaniem pras hydraulicznych, sporządzono zatem odpowiednią metalową matrycę, pozwalającą na tworzenie pastylek o odpowiedniej średnicy. Z próbek biomasy, po wysuszeniu i zmieleniu, wykonano pastylki, które następnie badano techniką spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali w warunkach analizy wielopierwiastkowej. Jako wzorce przyjęto próbki biomasy badane wcześniej metodą spektrometrii ICP OES. Uzyskane wyniki weryfikowano w odniesieniu do próbek innych rodzajów biomasy analizowanych w podobny sposób. Przeprowadzono również badania wpływu czynników wynikających z przygotowania próbek na otrzymywane wyniki.

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

Problems with the preparation of biomass samples for the determination of elemental composition by X-ray spectrometry

In the article was presented issues related to the determination of elements in solid biomass samples using X-ray spectrometry techniques. The wavelength-dispersive X-ray spectrometer – Axios-Petro, which allows multi-element analysis in any of the samples (solid, powdered or liquid) was used in the tests. The preferred investigation of powders or solid samples, which typically was grinded to a homogeneous powder is the analysis of tested pellets, that were obtained by using a hydraulic press. For this purpose an appropriate metal matrix enabling the obtainment of pellets of the appropriate diameter was prepared. After drying and grinding the biomass samples, pellets were made and next analyzed by wave dispersive X-ray spectrometry in multi-element analysis conditions. A sample previously analyzed by ICP OEM spectrometry was taken as a pattern of biomass. The results were verified with respect to samples of other biomasses analyzed in a similar manner. The influence of factors arising from the preparation of samples for the results obtained was also investigated.

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

Wstęp

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy prowadzi działania mające na celu badanie możliwości pozyskiwania nowych źródeł energii, jakimi są: złoża gazu

z formacji łupkowych oraz biomasa – jako źródło odnawialne. W związku z tym, zaistniała potrzeba kontynuowania prac [3] związanych z przygotowaniem i późniejszym bada-

niem składu tego typu próbek stałych oraz doboru szybkiej i powtarzalnej metody pozwalającej na analizę ilościową występujących w nich pierwiastków.

W tym celu wykorzystano technikę spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej, szeroko stosowaną w Instytucie Nafty i Gazu – PIB w analizie ciekłych produktów naftowych. Przedstawione zostały podstawowe problemy

związane ze sposobem przygotowania próbek biomasy do badań technikami fluorescencji rentgenowskiej oraz z ograniczeniami posiadanego aparatu. Wskazano również źródła błędów podczas przygotowania i analizy próbek. Przyjęto ciśnieniową metodę formowania pastylki ze sproszkowanego surowca – biomasy jako podstawę przygotowywania próbki do badań.

Oznaczanie składu pierwiastkowego w próbkach biomasy

Biomasa, jedno z odnawialnych źródeł energii, jest alternatywą dla paliw kopalnych stosowanych na skalę przemysłową. Produktem ubocznym jej współspalania z węglem mogą być popioły o nieznanym składzie, nowe źródło metali ciężkich.

W obszernym raporcie Uniwersytetu Kalifornijskiego [6] dotyczącym połączeń metali powstających w śladowych ilościach podczas spalania paliw z biomasy, takich jak drewno czy słoma, zwrócono uwagę na znaczne ilości odpadów stałych, które mogą zawierać ulegające wymywaniu pierwiastki toksyczne. Możliwość wykorzystywania tych ubocznych produktów jako substytutu nawozów zwiększyła obawy związane z potencjalną obecnością metali ciężkich (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Hg, As, S, Sb, Cd). Analiza składu pierwiastkowego biomasy umożliwia monitorowanie ich emisji. Podczas spopielenia badano zachowanie głównych i śladowych pierwiastków w kontrolowanych warunkach w szerokim zakresie temperatury (525–1500°C), występującym w kotłach opalanych biomasą, od momentu zapłonu paliwa do częściowego lub całkowitego stopienia żużla.

Zawartość poszczególnych pierwiastków analizowano z wykorzystaniem różnych technik, z dolną granicą wykrywalności 1÷2 mg/kg.

Biomasę suszono w powietrzu przez 7 dni, wilgotność próbek określono przez suszenie w piecu w temperaturze 105°C, następnie paliwo spopieleno w powietrzu w piecu muflowym o dużej pojemności. Próbki do analizy rentgenowskiej przygotowywano przez prażenie zmieszanego w odpowiednich stosunkach topnika z otrzymanymi popiołami.

Znajomość elementarnego składu pierwiastkowego utworzonego popiołu ma istotne znaczenie w przebiegu procesu spalania oraz dla oceny jakości tworzących się popiołów

i soli [4]. Obecność wapnia i magnezu powoduje wzrost temperatury topienia się popiołów, a potasu ją zmniejsza. Krzem w połączeniu z potasem może prowadzić do powstawania łatwo topliwych krzemianów. Oznacza to, że popiół ze słomy zboża i trawy, zawierający niskie stężenie wapnia, a wysokie potasu, może zacząć się spiekać i topić w niższych temperaturach niż popioły z paliw pochodzących z drewna. Procesy te są ważne z jednej strony ze względu na możliwość uniknięcia spiekania popiołu i jego topnienia na ruszcie i w złożu fluidalnym BFB (ang. *bubbling fluidized bed*), z drugiej zaś – w celu uniknięcia tworzenia popiołów lotnych (żużel na ściankach pieca lub na powierzchniach wymiennika ciepła). Także zawartość siarki i chloru w biomasie ma wpływ na przebieg procesu spalania. Są to ważne informacje dla sterowania temperaturą w piecu.

Pomiary ilościowe w spektrometrii XRF typowo wykonuje się metodami empirycznymi (krzywe wzorcowania oparte na wzorcach o właściwościach zbliżonych do badanej substancji) lub metodą parametrów fundamentalnych (FP) [1, 5].

Metoda FP jest najczęściej preferowaną w literaturze technicznej, ponieważ umożliwia prowadzenie analizy bez użycia wzorców i krzywych wzorcowych. Pozwala to korzystać z systemów pomiarowych bezzwłocznie, bez potrzeby poświęcania dodatkowego czasu na wykonywanie indywidualnego wzorcowania dla poszczególnych pierwiastków i materiałów. Możliwości współczesnych komputerów pozwalają na zastosowanie bezwzorcowej metody analizy z wykorzystaniem parametrów fundamentalnych wspomaganą bibliotekami widm fluorescencyjnych znanych materiałów. Pozwala to nie tylko na szybkie określenie składu pierwiastkowego nieznanego materiału, ale również na zidentyfikowanie samej substancji.

Dobór sposobu przygotowania próbek

Pierwszym etapem na drodze do wykonania oznaczenia zawartości wybranych pierwiastków w próbkach biomasy był dobór sposobu przygotowania próbek. W tym celu można wybrać jedną z poniższych metod:

- wprowadzać próbkę do kubka pomiarowego bez mielenia;

- wprowadzać próbkę do kubka po zmieleniu do odpowiedniego uziarnienia;
- spopielać próbkę, a popiół analizować bezpośrednio;
- spopielać próbkę i analizować popiół z dodatkiem oleju parafinowego;

- spopielić próbkę, zmieszać z topnikiem, a następnie użyć stapiarki do otrzymania pastylki;
- sprasować zmieloną próbkę;
- sprasować zmieloną próbkę z zastosowaniem odpowiedniego lepiszcza.

Przy doborze sposobu przygotowania próbek za najważniejsze elementy uznano:

- jednorodność próbki w całej analizowanej objętości (dobre uśrednienie i brak pustych przestrzeni);
- brak pylenia i kruszenia się próbki.

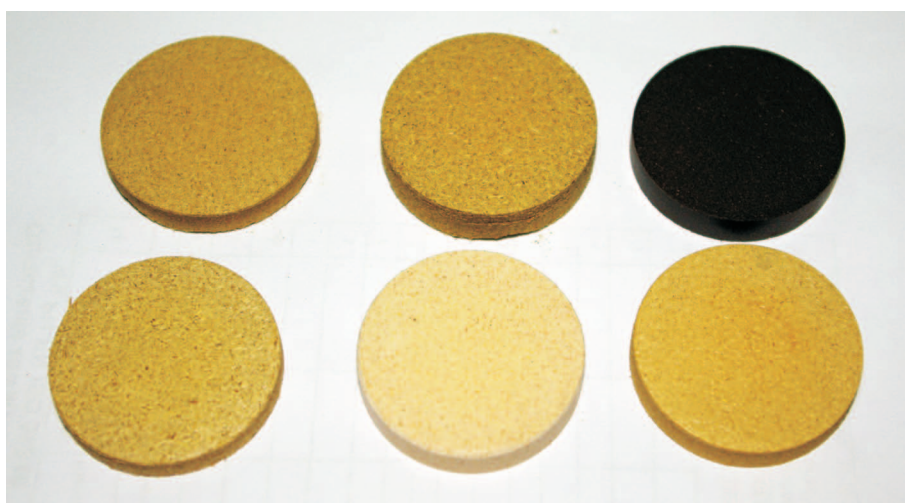
Bezpośrednia analiza próbki nadaje się jedynie do oceny jakościowej. W badaniach ilościowych, ze względu na niejednorodność próbki w obszarze pomiarowym, może mieć ona tylko znaczenie informacyjne.

Ilościowa analiza próbki umieszczonej w kubku pomiarowym bezpośrednio po zmieleniu może dawać nieprawidłowe wyniki z powodu braku możliwości zapewnienia jej powtarzalnego upakowania i z uwagi na obecność drobnych cząstek, mogących przedostać się do wnętrza spektrometru.

Ze względu na potrzebę maksymalnego uproszczenia procedury przygotowania próbki podjęto próbę zbadania możliwości analizy próbek prasowanych (rysunki 1, 2).



Rys. 1. Próbką przed zmieleniem, po zmieleniu oraz po sprasowaniu



Rys. 2. Pastylki (od lewej): góra – słoma z domieszką siana, brykiet AGRO, ziarna kawy; dół – słoma, ziarno pszenicy, słoma pszenna

Przygotowanie próbek do badań

Próbkę, po wysuszeniu w suszarce w temperaturze 105°C przez około 6 h, przenoszono do komory młynka ultraodśrodkowego RETSCH ZM 200 i mielono przy szybkości obrotów 1200/min (wielkość zastosowanego sita – 0,25 mm). Po zmieleniu próbka była przechowywana w szczelnie zamkniętym pojemniku.

Tak przygotowaną próbkę wprowadzano do metalowej matrycy (rysunek 3), umieszczano w prasie hydraulicznej i poddawano naciskowi około 13 ton w czasie około 20 min.

W taki sposób wykonano pastylki z różnych próbek sproszkowanej biomasy, o średnicach odpowiadających kubkom pomiarowym stosowanym w aparacie Axios ($\varnothing = 37$ mm). Dla uzyskania powtarzalnych

wyników stosowano jednakowe obciążenie. Grubość pastylek do analizy regulowano, poddając prasowaniu różne ilości sproszkowanej biomasy. Otrzymane pastylki ważono i mierzono ich grubość. Następnie umieszczano je w kubku pomiarowym, wprowadzano do komory pomiarowej spektrometru i rejestrowano widma fluorescencji rentgenowskiej.



Rys. 3. Metalowa matryca do pastylek $\varnothing = 37$ mm

Analiza otrzymanych pastylek techniką spektrometrii rentgenowskiej

W badaniach stosowano spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali Axios-Petro firmy PANalytical.

Analizy prowadzono w kubkach pomiarowych dla próbek ciekłych z założoną folią poliesterową grubości 4 µm, w atmosferze helu. Sposób badania próbek stałych przedstawiony przez producenta aparatu jest dostosowany głównie do pastylek utworzonych metodą stapiania i nie pozwala na odpowiednie zabezpieczenie wnętrza aparatu przed zanieczyszczeniem go drobnymi fragmentami prasowanej biomasy.

Aby zapobiec ewentualnemu zabrudzeniu wnętrza urządzenia, a co za tym idzie – wprowadzeniu niepożądanych czynników wpływających na otrzymywane wyniki, do analizy wybrano zamykane kubki pomiarowe zabezpieczone folią (rysunek 4). Pozwoliło to na ochronienie aparatu przed osypywaniem się fragmentów próbki mogących znajdować się na przygotowanej pastylce.

Również dobór warunków helowych podyktowany był zamiarem zabezpieczenia aparatu przed możliwym „wydmuchaniem” fragmentów próbki podczas zmiany warunków pracy urządzenia na próżniowe.

Zarówno zastosowanie folii, jak i atmosfery helu miało wpływ na czułość pomiaru, jednak zapewniało ochronę aparatu, a co za tym idzie – pewniejsze wyniki analizy.



Rys. 4. Kubek pomiarowy do próbek ciekłych, koszyk metalowy do próbek ciekłych z umieszczonym w nim kubkiem pomiarowym oraz koszyk metalowy do próbek stałych

Problemy analizy pastylek otrzymanych z biomasy

Dobór odpowiedniej grubości pastylki

Zgodnie z zaleceniami producentów, aby wyniki analiz ilościowych techniką XRF były powtarzalne, powinna być badana zawsze podobna ilość próbki. Zbyt mała grubość

pastylki w stosunku do głębokości wnikania promieniowania rentgenowskiego powoduje spadek intensywności sygnału. Aby uniknąć różnic w wynikach pomiarów, konieczne byłoby zatem sporządzanie za każdym razem pastylek o tej

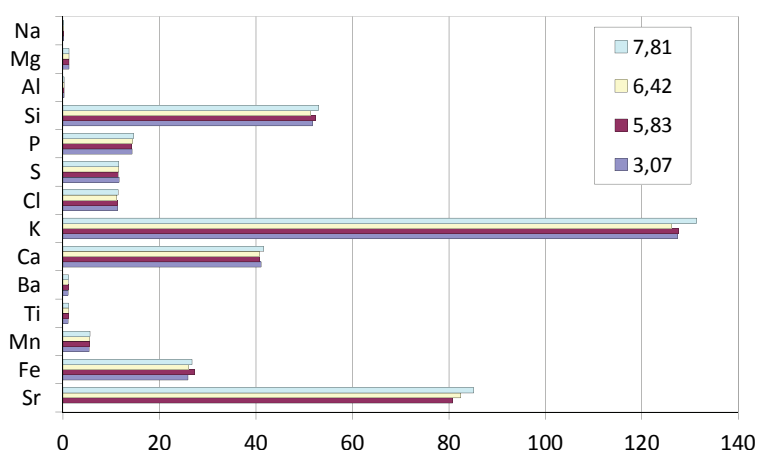
Tablica 1. Wyniki powtórzeń pomiarów dla pastylek o różnych grubościach

| Pierwiastek | Intensywność promieniowania fluorescencji rentgenowskiej [kcps] | | | | | | |
|-------------|---|--------|--------|--------|----------------------|------------------------|------|
| | Grubość pastylki [mm] | | | | Średnia intensywność | Odchylenie standardowe | |
| | 3,07 | 5,83 | 6,42 | 7,81 | | [s] | [s%] |
| Sr | – | 80,79 | 82,50 | 85,16 | 82,81 | 2,201 | 2,66 |
| Fe | 25,90 | 27,29 | 26,01 | 26,72 | 26,48 | 0,639 | 2,41 |
| Mn | 5,42 | 5,50 | 5,47 | 5,62 | 5,50 | 0,087 | 1,57 |
| Ti | 1,08 | 1,11 | 1,11 | 1,12 | 1,10 | 0,019 | 1,68 |
| Ca | 41,09 | 40,80 | 40,71 | 41,62 | 41,06 | 0,414 | 1,01 |
| K | 127,41 | 127,59 | 126,23 | 131,36 | 128,14 | 2,224 | 1,74 |
| Cl | 11,34 | 11,28 | 11,17 | 11,46 | 11,31 | 0,120 | 1,06 |
| S | 11,62 | 11,47 | 11,54 | 11,54 | 11,54 | 0,062 | 0,54 |
| P | 14,33 | 14,27 | 14,35 | 14,62 | 14,39 | 0,158 | 1,10 |
| Si | 51,69 | 52,30 | 51,33 | 52,97 | 52,07 | 0,718 | 1,38 |
| Al | 0,21 | 0,24 | 0,23 | 0,19 | 0,22 | 0,021 | 9,79 |
| Mg | 1,23 | 1,26 | 1,25 | 1,23 | 1,24 | 0,012 | 0,97 |
| Na | 0,12 | 0,13 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,005 | 2,86 |

samej grubości. Taka procedura byłaby niezwykle kłopotliwa, po pierwsze, ze względu na różne zachowanie się biomasy podczas prasowania, po drugie, z powodu sprężystego odkształcania się pastylki (zwiększania grubości) w czasie przechowywania. Korzystniejsze jest wykonanie pastylki o grubości większej lub równej głębokości wnikania promieniowania. Dzięki temu należy jedynie kontrolować, by nie badać pastylek o grubości mniejszej niż minimalna, oszacowana. W celu określenia optymalnego rozmiaru wykonano analizę pastylek o różnych grubościach sporządzonych z tej samej próbki (wyniki przedstawiono w tablicy 1). Wyjaśnienia wymaga również stosunkowo duża wartość powtarzalności sygnału glinu (~9%). Dodatkowo nie obserwuje się prostej zależności intensywności sygnału od grubości pastylki, co nasuwa przypuszczenie, że ten parametr w przypadku biomasy nie ma znacznego wpływu na uzyskiwane wyniki oznaczeń, zwłaszcza przy śladowych zawartościach oznaczanych pierwiastków, kiedy dużą rolę odgrywa zmienność tła ślepej próby. Na rysunku 5 pokazano zakres wpływu zmian grubości pastylki od 3 mm do niemal 8 mm na pomiar intensywności sygnału analitycznego.

Dodatkowo sprawdzono głębokość wnikania promieniowania umieszczając na przygotowanych pastylkach mosiężną płytkę i wykonując analizę jakościową zawartości miedzi. Pomiary wykazały, że przy grubości 6,42 mm pasmo miedzi znajdującej się w płytce było już niewidoczne.

Na podstawie otrzymanych wyników przyjęto, jako minimalną, grubość pastylki biomasy równą 6,5 mm, niemniej należy zauważyć, że wpływ zmian tej grubości na mierzoną



Rys. 5. Zmierzone intensywności promieniowania fluorescencji dla pastylek biomasy o różnej grubości; kolor fioletowy – 7,81 mm; kolor zielony – 6,42 mm; kolor czerwony – 5,83 mm i kolor niebieski – 3,07 mm

intensywność sygnału analitycznego pierwiastków jest stosunkowo niewielki i w większości przypadków wartość odchylenia standardowego nie przekracza 3% średniej wartości mierzonej.

Dobór materiału wzorcowego

Aby móc wykonać ilościowe oznaczenie zawartości pierwiastków w próbce, można posłużyć się metodą parametrów fundamentalnych lub zastosować wzorce o znanej zawartości pierwiastków. Do celów przeprowadzanych badań wybrano opcję drugą.

W analizie próbek stałych istotny jest dobór odpowiednich materiałów wzorcowych. W przypadku próbek mineralnych istnieje możliwość zakupu odpowiednich pastylek o znanej

Tablica 2. Oznaczona zawartość pierwiastków w suchej biomase, obliczona na podstawie posiadanych wyników analiz spopielenych próbek

| Pierwiastek | Zawartość pierwiastka [% (m/m)] | | | | | | |
|-------------|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Próbka | | | | | | |
| | 4 | 5 | 6 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Si | 2,6594 | 1,8526 | 1,6750 | 0,0539 | 0,0673 | 0,0427 | 1,4044 |
| Fe | 0,4487 | 0,0191 | 0,0597 | 0,0961 | 0,0069 | 0,0031 | 0,0152 |
| Al | 0,2197 | 0,0141 | 0,0254 | 0,0031 | 0,0049 | 0,0016 | 0,0025 |
| Mn | 0,0045 | 0,0025 | 0,0118 | 0,0014 | 0,0015 | 0,0010 | 0,0024 |
| Ti | 0,0306 | 0,0024 | 0,0042 | 0,0006 | 0,0008 | 0,0003 | 0,0006 |
| Ca | 2,3645 | 0,4570 | 0,7794 | 0,2867 | 0,8995 | 0,0667 | 0,2306 |
| Mg | 0,1846 | 0,1002 | 0,2198 | 0,1987 | 0,0555 | 0,1410 | 0,0784 |
| S | 1,1207 | 0,0884 | 0,1869 | 0,1181 | 0,0767 | 0,0082 | 0,0714 |
| P | 0,0223 | 0,0673 | 0,0678 | 0,0358 | 0,0249 | 0,1918 | 0,0393 |
| Na | 0,0218 | 0,0121 | 0,1292 | 0,0030 | 0,0027 | 0,0012 | 0,0031 |
| K | 0,2278 | 0,4155 | 0,3298 | 0,4925 | 0,2456 | 0,2158 | 0,4257 |
| Cl | 0,0557 | 0,0606 | 0,2337 | 0,0415 | 0,0352 | 0,0037 | 0,0497 |

zawartości pierwiastków, jednak jeśli chcemy oznaczać próbki biomasy w formie sprasowanej, nie jest to już wcale takie proste – ze względu na różnorodność matryc oraz sposób przechowywania i przygotowania takich próbek.

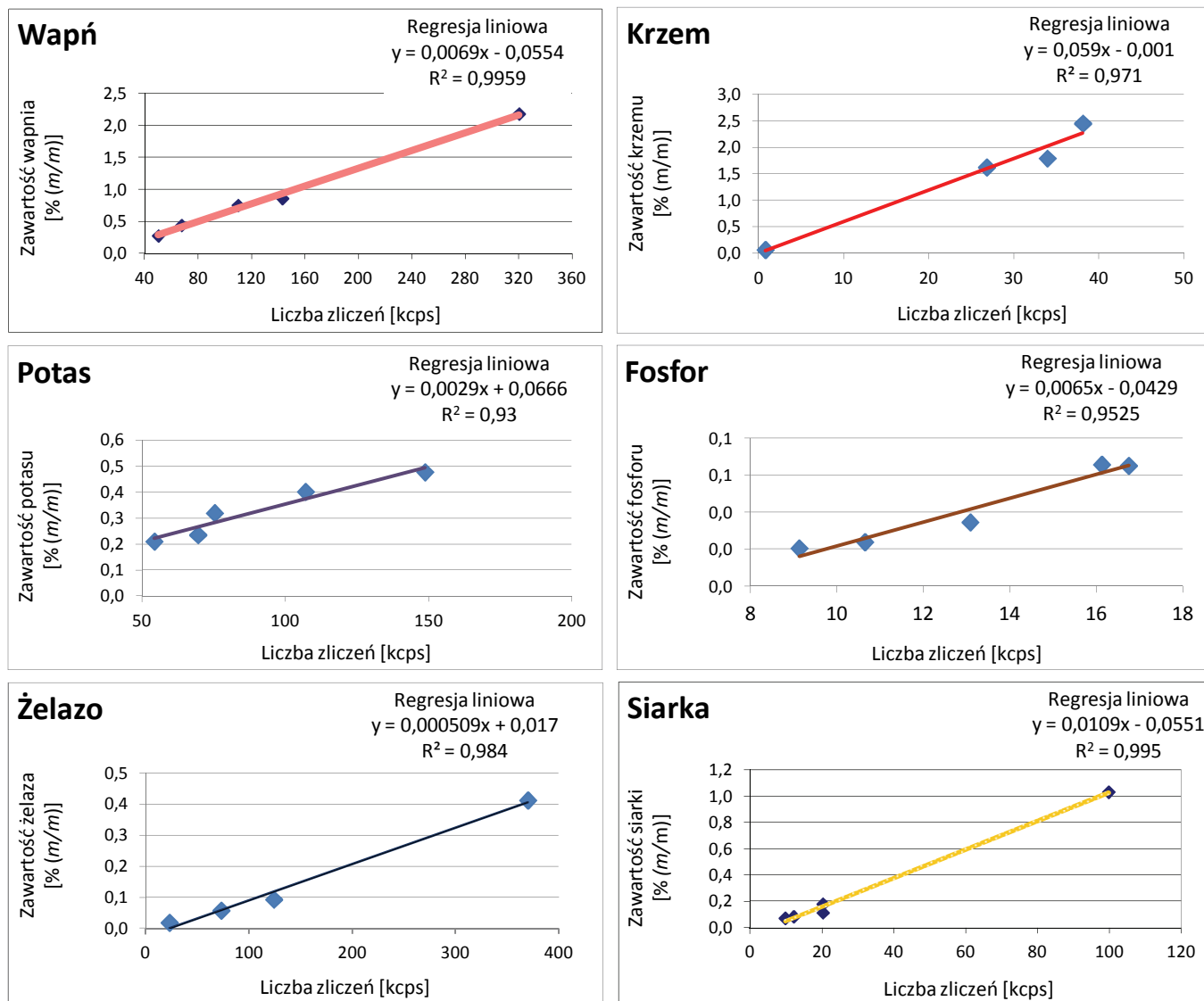
W ramach badań zdecydowano się przyjąć jako substancje wzorcowe próbki biomasy pochodzącej z różnych źródeł, dla których oznaczona została zawartość wybranych pierwiastków (w postaci tlenków), poprzez ich spopielenie i analizę metodą miareczkową (chlor) oraz spektrometryczną (ICP) (pozostałe pierwiastki), akredytowaną w zakresie badania biomasy. Założono, że wpływ pierwiastków niewzbudzających się w strumieniu promieniowania rentgenowskiego jest podobny we wszystkich badanych próbkach biomasy, i skonstruowano krzywe zależności intensywności sygnałów fluorescencji poszczególnych pierwiastków od ich zawartości oznaczonej metodą ICP.

W tabelicy 2 przedstawiono zawartość pierwiastków

w biomacie, obliczoną na podstawie wyników analizy popiołów odpowiednich próbek suchej biomasy. W stosowanej procedurze założono suszenie próbki przed jej zmieleniem i sprasowaniem (dla wyeliminowania wpływu wilgoci obecnej w biomacie).

Próbki biomasy po zmieleniu sprasowano i wykonano pomiary intensywności zliczeń dla poszczególnych pierwiastków. Otrzymane wartości współczynników determinacji (R^2) oraz zakresy analizowanych stężeń zestawiono w tabelicy 3, a na rysunku 6 pokazano wybrane przykłady uzyskanych wykresów.

Aby zapewnić równomierne rozmieszczenie punktów na krzywych wzorcowych, należałoby wykonać analizę próbek biomasy zawierających badane pierwiastki w różnych stężeniach. Prace takie mogą być prowadzone w przyszłości, jednak dla każdej z próbek konieczna będzie analiza zawartości pierwiastków techniką ICP [2] po spopieleniu biomasy.



Rys. 6. Wybrane krzywe wzorcowe badanych pierwiastków; oś X – zawartość % (m/m) pierwiastka, oś Y – względna intensywność zliczeń w tysiącach zliczeń na sekundę (kcps)

Tablica 3. Charakterystyka zebranej populacji oznaczeń

| Pierwiastek | Współczynnik determinacji | Zakres stężeń [% (m/m)] |
|-------------|---------------------------|-------------------------|
| Si | 0,9774 | 0,043÷2,659 |
| Fe | 0,9865 | 0,003÷0,450 |
| Al | 0,9956 | 0,002÷0,220 |
| Mn | 0,9699 | 0,001÷0,012 |
| Ti | 0,9961 | 0,001÷0,031 |
| Ca | 0,9961 | 0,067÷2,365 |
| Mg | 0,9669 | 0,055÷0,220 |
| S | 0,9906 | 0,008÷1,121 |
| P | 0,9854 | 0,022÷0,192 |
| Na | 0,9848 | 0,001÷0,129 |
| K | 0,9388 | 0,216÷0,493 |
| Cl | 0,8710 | 0,004÷0,234 |

Wpływ wilgotności i gęstości pastylki na pomiary

W celu zbadania, czy zmienne warunki atmosferyczne (wilgotność powietrza), jak również inne czynniki mogące powodować zwiększanie wilgotności próbki mają wpływ na precyzję oznaczenia, sprasowane pastylki próbki suszono w suszarce w temperaturze 105°C w czasie 6 h. Czas suszenia został dobrany na podstawie pomiaru ubytku masy pastylki w godzinnych odstępach czasu. Pastylki były następnie umieszczane w ekscykorze i pozostawione do ostygnięcia na czas 1 godziny. Potem wykonywano pomiar.

W trakcie suszenia zaobserwowano ubytek masy przy jednoczesnym zwiększaniu grubości pastylek. Zauważono także tendencję próbek do utraty jednolitości (rozwarstwiania się). Przykładową rozwarstwioną próbkę po suszeniu przedstawiono na rysunku 7.

Aby uwzględnić sytuację, gdy zwiększenie grubości pastylki powoduje spadek intensywności zliczeń (rysunek 8), przed analizą każdą z nich zważono



Rys. 7. Pastylka biomasy, która uległa rozwarstwieniu na skutek jej suszenia

i zmierzono grubość. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono gęstość poszczególnych pastylek, a następnie uwzględniono ją przy tworzeniu krzywych wzorcowych.

Nawet jeśli założymy, że masa pastylki się nie zmienia, w obszarze wnikania promieniowania będzie znajdować się jej odpowiednio mniej (zmiana gęstości), a co za tym idzie – intensywność zliczeń może być mniejsza. Niemniej jednak zmiana grubości pastylki może wiązać się również z jej pęcznieniem i zwiększeniem objętości kosztem wydzielenia się pary wodnej, również absorbującej zarówno wzbudzące, jak i emitowane charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie.

Po analizie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wpływ zmiany grubości pastylki oraz utraty jednolitości podczas jej suszenia na intensywność zliczeń jest pomijalny – współczynniki determinacji mają jedynie nieco wyższe wartości bez uwzględniania gęstości pastylek, a obserwowane różnice można uznać za nieistotne statystycznie.



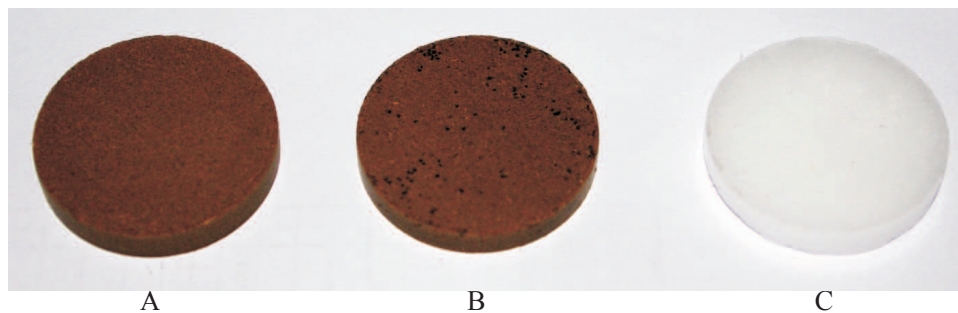
Rys. 8. Wpływ grubości pastylki na intensywność zliczeń; 1 – pastylka przed suszeniem, 2 – pastylka po suszeniu, w trakcie którego zwiększyła swoją grubość

Wykonanie pastylek z dodatkiem parafiny jako lepiszcza

Podczas przeprowadzania analiz można było zaobserwować różną trwałość sporządzanych pastylek. Niektóre z nich ulegały bardzo łatwo uszkodzeniu już na etapie przygotowania.

W celu sprawdzenia możliwości użycia do takich próbek lepiszcza scalającego sporządzono mieszanki jednej z nich z różną zawartością parafiny hydrorafinowanej niskozależnej LTP 56H (rysunek 9), która nie zawierała żadnego z analizowanych w próbkach biomasy pierwiastków. Wyniki analiz pastylek o różnej zawartości lepiszcza przedstawiono w tablicy 4.

Analiza wykazała, że im mniej dodatku parafiny, tym wyniki oznaczania, po uwzględnieniu rozcieńczenia, są bardziej zbliżone do wyników próbki poddanej jedynie sprasowaniu. W tablicy 4 zestawiono uzyskane wyniki w zależności od ilości wprowadzonej parafiny – co ciekawsze wpływ dodatku parafiny na intensywność sygnału jest różny w zależności od pierwiastka, co można wyjaśnić usunięciem powietrza (tlenu) z objętości tworzonych w pastylce pomiędzy ziarnami biomasy po sprasowaniu. Jednak już na poziomie 14,7% względna różnica wyników nie przekraczała 7%. Na podstawie otrzy-



Rys. 9. Pastylki (od lewej): A – próbka biomasy bez dodatku parafiny, B – próbka z 26,2% parafiny, C – parafina

Tablica 4. Wyniki analiz pastylek biomasy z różną zawartością parafiny [% (m/m)]

| Ilość parafiny | 26,2% | 19,6% | 14,7% | 0% |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
| Pierwiastek | | | | |
| Fe | 0,2814 | 0,2972 | 0,3094 | 0,2909 |
| Mn | 0,0048 | 0,0049 | 0,0051 | 0,0050 |
| Ti | 0,0289 | 0,0281 | 0,0305 | 0,0289 |
| Ca | 0,4007 | 0,3951 | 0,4208 | 0,4242 |
| K | 0,5419 | 0,5398 | 0,5645 | 0,5697 |
| Cl | 0,0705 | 0,0706 | 0,0728 | 0,0753 |
| S | 0,0175 | 0,0178 | 0,0199 | 0,0191 |
| P | 0,0520 | 0,0523 | 0,0540 | 0,0524 |
| Si | 4,3796 | 4,1965 | 4,5554 | 4,3662 |
| Al | 0,2260 | 0,2185 | 0,2364 | 0,2311 |
| Mg | 0,1251 | 0,1211 | 0,1308 | 0,1322 |
| Na | 0,0241 | 0,0211 | 0,0282 | 0,0299 |

many zależności należy przypuszczać, że zastosowanie 5÷10% parafiny nie wpłynie znacząco na uzyskane wyniki pomiarów. Dodatkowo zaobserwowano w analizowanym obszarze stężeń parafiny jedynie efekty stochastyczne. Wydaje się celowe wstępne dobranie doświadczalne takiego

stężenia lepiszcza, które w możliwie najmniejszym stopniu wpływałoby na wyniki pomiarów.

Próbki z dodatkiem parafiny charakteryzowały się większą trwałością, jak również nie odkształcały się w takim stopniu, jak to miało miejsce przy prasowaniu samej biomasy.

Podsumowanie

Spośród wielu zdefiniowanych problemów mogących wpływać na wyniki oznaczania składu pierwiastkowego biomasy, do bardziej szczegółowego rozeznania wybrano te związane z wpływem suszenia przygotowanej pastylki na otrzymywane wyniki oraz prasowanie próbek z użyciem lepiszcza. Wykonano pastylki prasowane z biomasy, a następnie dokonano pomiarów zawartości pierwiastków bez wstępnego suszenia przygotowanej próbki oraz po jej suszeniu przez 6 h w temperaturze 105°C.

Powodem podjęcia takich badań była konieczność sprawdzenia, czy oznaczenie zawartości pierwiastków w próbce ulega zmianom, jeśli podczas przechowywania próbka pochłonie wodę, a następnie zostanie poddana suszeniu.

Wcześniej zauważono bowiem zmianę geometrii pastylki w czasie suszenia.

Dokonano próby korelacji wyników oznaczeń w związku ze zmianami gęstości pastylek podczas suszenia. Stwierdzono przy tym, że pastylki po sprasowaniu można analizować bez ich dalszego suszenia. Suszenie ma niewielki wpływ na otrzymywane wyniki, a wydłuża czas analizy oraz powoduje rozwarstwianie się pastylek i zwiększenie ich kruchości. W ramach pracy wykonano także próby prasowania biomasy z użyciem lepiszcza, którym była hydrorafinowana parafina. Jej dodatek na poziomie 5÷10% (m/m) ma niewielki wpływ na uzyskiwane wyniki, pozwala za to na zwiększenie trwałości wykonanej pastylki – zastosowanie oczyszczonej parafiny

jako lepiszcza nadaje próbce pewną hydrofobowość i odporność na uszkodzenia mechaniczne. Przy zastosowaniu parafiny w ilości nieprzekraczającej 15% nie zaobserwowano istotnych różnic w wynikach oznaczania zawartości pierwiastków w biomacie.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2014, nr 9, s. 623–631

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Problematyka oznaczania elementarnego składu pierwiastkowego w próbkach mineralnych i biomacie technikami spektrometrii rentgenowskiej* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 48/TA/13, nr archiwalny: DK-4100-48/2013.

Literatura

- [1] Dziunikowski B.: *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis*. Comprehensive Analytical Chemistry, vol. 24. Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York–Tokio; Warszawa, PWN, 1989, pp. 238–246.
- [2] Kozak M.: *Zastosowanie optycznej spektrometrii emisyjnej, ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej w badaniach przetworów naftowych*. *Nafta-Gaz* 2010, nr 7, s. 606–612.
- [3] Krasodomski M., Wieczorek A.: *Analiza próbek stałej biomasy z zastosowaniem spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej. Część I – Badania wstępne*. *Nafta-Gaz* 2013, nr 10, s. 761–772.
- [4] Obernberger I., Biedermann F., Widmann W., Riedl R.: *Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions*. „Biomass and Bioenergy” 1997, vol. 12, issue 3, pp. 211–224, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953496000517> (dostęp: kwiecień 2014).
- [5] Sprang H. A. van: *Fundamental Parameter Methods in XRF Spectroscopy*. „Advances in X-Ray Analysis” 2000, vol. 42, http://www.icdd.com/resources/axa/vol42/v42_01.pdf (dostęp: kwiecień 2014).
- [6] University of California Davis: *Trace metal mobilization during combustion of biomass fuels*. PIER final project report, June 2008, www.energy.ca.gov/2008publications/CEC-500-2008-014/CEC-500-2008-014.PDF (dostęp: kwiecień 2014).



Prof. nzw. dr Michał KRASODOMSKI
Główny analityk w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
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 – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków
E-mail: wieczorek@inig.pl



Mgr inż. Aleksander KOPYDŁOWSKI
Specjalista inżyniersko-techniczny w Zakładzie
Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: kopydlowski@inig.pl