

# Mérési tapasztalatok a Philips MiniPal-1 EDXRF készüléssel

Csabai László\*

## Abstract

**Measuring experiences with Philips MiniPal-1 EDXRF instrument.** The sulphur content of diesel oil is controlling by means of an EDXRF instrument in the accredited laboratory of Hungarian State Railway Co. (MÁV Rt.) According to the measuring experiences in range 100 – 500 ppm the MiniPal-1 has excellent repeatability: 1 relative % of the average value and there is not a significant different between the EDXRF and the WDXRF analytical results.

– ❖ –

A Philips MiniPal-1 PW4025 típusú, energiadisziperzív röntgenfluoreszcens készülék laboratóriumunk (1999-ben az MSZ 45001 szerint, 2002-ben az MSZ EN ISO/IEC szerint akkreditált, 2001-ben ISO 9001 szerint minősített) 2001 októberében szerezte be a Testor Kft-től. A műszert elsősorban – az európai normákat követve folyamatosan csökkenő kéntartalmú – motorikus gázolajok kéntartalmának meghatározására kívántuk használni, további terveinkben szerepelt fűtőolajok kéntartalmának mérése, illetve az egyéb ásványolajtermékek jellemzőinek – az EDXRF módszerrel meghatározható – minőségi és mennyiségi vizsgálata.

## A MiniPal-1 felkészítése a gázolajok kéntartalom mérésére

A műszeres XRF analitikai mérések pontos és reprodukálható kivitelezéséhez elengedhetetlenül szükséges a nagy pontosságú etalonokkal fölvetett, az érintett koncentráció tartományt átfogó kalibrációs egyenes megléte.

Laboratóriumunk gázolaj mátrixban oldott kénvegyületeket tartalmazó, minőségi bizonyítvánnyal rendelkező standardok sorozatát használta az elemző egyenes felvételéhez, a következő koncentrációkban:

- 0 ± 1,0 µg/g kén (vak),
- 100 ± 1,0 µg/g kén,
- 200 ± 2,0 µg/g kén,
- 300 ± 3,0 µg/g kén,
- 500 ± 5,0 µg/g kén.

Az analitikai szoftver segítségével fölvetett kalibrációs egyenes korrelációs együtthatója 0,999900 (!) lett, így jó reményekkel kezdhettük el a MÁV által felhasznált gázolajok kéntartalom vizsgálatát.

## Gázolajok kéntartalmának mérési tapasztalatai

### Ismételhetőségi vizsgálatok

Első – és egyben legfontosabb – feladatunknak tartottuk a kéntartalom meghatározások ismételhetőségének kimérését, a vizsgálati szabvány (MSZ EN ISO 8754) előírásainak való megfelelést.

Ennek érdekében egy adott gázolajmintából 20 párhuzamos mérést végeztünk. A kapott értékek 9 ppm széles sávban, 276 és 285 ppm között szóródtak.

A mérési eredmények átlaga és szórása:  $S = 281,45 \pm 3,07$  ppm, így bőven a hivatkozott szabvány szerinti ismételhetőségi tartományban dolgozhatunk.

\*MÁV Rt. Gépészeti Központ, Anyagvizsgáló Osztály

### Reprodukálhatósági vizsgálatok

A reprodukálhatóság meghatározására több alkalommal végeztünk összehasonlító és körméréseket, más, szintén akkreditált laboratóriumok energiadisziperzív és hullámhosszdisziperzív röntgenfluoreszcens készülékei által adott eredményeket hasonlítva össze. A kapott vizsgálati eredményeket (három mérés átlagait) az 1. táblázatban foglaltam össze.

A táblázatban megadott adatokból látható, hogy a többféle gázolaj kéntartalmának mérésekor a MiniPal-1 készüléssel mért eredmények nagy megbízhatósággal egyeznek meg, még a hullámhosszdisziperzív berendezésekkel kapott értékekkel is. Különösen figyelemre méltó a 10. sorszámú,  $S = 300 \pm 1$  ppm kéntartalmú etalonon mért kiváló egyezés.

A három párhuzamosan mért átlagértékek alapján úgy tűnhet, mintha a WDXRF készülékek gyakrabban szolgáltatnának valamivel kisebb eredményt, mint az EDXRF berendezések. Azonban figyelembe véve a Philips alkalmazástechnikai laboratóriumának eredményeit, miszerint ebben a kéntartalom tartományban a WDXRF elemzés relatív szórása 1%, azaz azonos az EDXRF MiniPal-1-nél tapasztalttal, statisztikai próbával kimutatható, hogy a kétféle XRF módszerrel mért átlagértékek között nincs szignifikáns különbség.

1. táblázat

Sorszám	Saját mérés kéntartalom, ppm	Más labor mérése kéntartalom, ppm
1.	342	339 * 334 * 341
2.	278	276 *
3.	231	227 *
4.	424	419 * 415
5.	252	254
6.	175	172 170 178 166 *
7.	239	240 260 240 244 * 246 *
8.	298	292 *
9.	372	367 *
10.	300	301 *
11.	357	357 *
12.	341	330 * 334 *
13.	172	168 * 177 174

Megjegyzések: A \* -gal jelölt eredményeket WDXRF készüléssel mérték.  
A 8–11 sorszámúak nemzetközi körmérési eredmények.

### Mérési eredmények gázolajok minőségi átvételekor

A MÁV Rt. a közbeszerzési tv. alapján, tendereztetéssel szerzi be a dízel vontatójárműveinek üzemeltetéséhez szükséges gázolajat.

Az elmúlt évek során két beszállító maradt versenyben, a Mol Rt. és a többnyire az ÖMV által előállított gázolajat átadó GySEV Rt.

Mindkét gyártó rendelkezik az ISO 9000 szabványsorozat szerinti minősítéssel, azonban a MÁV Rt. részére a vasúti tartálykocsikban át-

adott gázolajok minőségének ellenőrzése laboratóriumunk egyik fő feladatát képezi, ugyanis a tartálykocsikból lefejtett olaj minősége nem minden esetben egyezik meg a gyártó által kiadott bizonyítványban szereplő értékekkel, vonatkoztatva ezt a kéntartalomra is.

Ezért is volt nagy jelentősége egy pontos és megbízható eredményeket szolgáltató készülék üzembe állításának, mivel az esetleges minőségi reklamációnknak megalapozottnak és alátámasztottnak kell lennie.

Jelenleg már több mint 500 minőségi átvételes gázolajminta kéntartalmának értékeit tárolja a MiniPal-1 készülékünk.

A beszállítók által a gázolajra kiadott minőségi bizonyítványban szereplő kéntartalmak – a reklamált kéntartalmúaktól eltekintve – az általunk mért kéntartalom értékekkel maximum  $\pm 15$  ppm intervallumon belül egyeztek. Szemléltetésül a tavalyi év végén mért eredményekből mutatok be párat a 2. táblázatban.

2. táblázat

Saját mérés kéntartalom, ppm	Gyártói labor kéntartalom, ppm
291	282
185	177
292	280
263	265
301	298
357 *	324
372 *	324
251	254
273	267
319	308
305	302
274	276

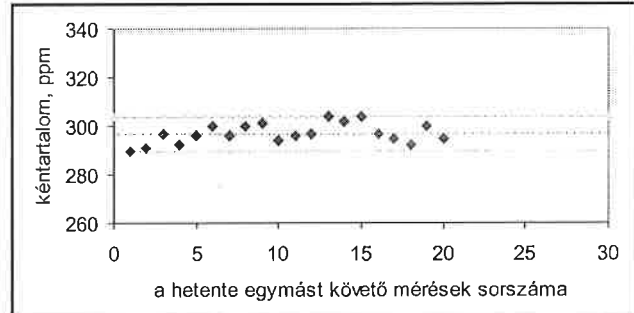
\* minőségileg reklamált gázolajok

A minőségileg kifogásolt gázolajokból pótmintát véve, és azt a beszállító laboratóriumával, illetve más, független, akkreditált laboratóriummal összemérve hasonlóan jó egyezést kaptunk, újfent bebizonyítva ezzel mérésünk megbízhatóságát.

**Méréseink megbízhatóságának ellenőrzése**

Méréseink megbízhatóságát folyamatosan ellenőrizzük, hetente egyszer mérjük az egyik referencia gázolaj kéntartalmát, havonta egyszer pedig legalább az egyik etalont vizsgáljuk.

A referencia gázolaj esetében az egyes mérési eredmények,  $S = 290$  és  $304$  ppm között, azaz  $14$  ppm széles intervallumon belül helyezkednek el (1. ábra). A  $20$  különböző alkalommal mért értékek átlaga és szórása:  $S = 297 \pm 4$  ppm.



1. ábra. A referencia gázolaj hetenkénti elemzésének eredményei

Az üzembe helyezés után egy évvel, tavaly októberben a teljes standard sorozatot újra mértük, a kapott eredmények az eredetileg fölvetett kalibrációs egyenes értékeivel jól korreláltak.

**Összefoglalva:** a több mint egy éve folyamatosan végzett méréseink eredményei alapján megállapítható, hogy a MiniPal-1 EDXRF spektrométer pontossága és megbízhatósága megfelel az akkreditálási követelményeknek. Az összehasonlító és körvizsgálat igazolta, hogy a gázolaj EDXRF és WDXRF készülékkel végzett kénelemzése a  $100 - 500$  ppm tartományban egyenértékűek. Az eredmények szignifikánsan nem különböznek egymástól.

## HPLC-UV-HG-AFS módszer szeleno-aminosavak és szerveszelen szelén specieszek meghatározására

Stefánka Zsolt – Dernovics Mihály – Ipolyi Ildikó – Mátyás András – Abrankó László – Fodor Péter\*

### Bevezetés

Az elmúlt néhány évtized kutatási tapasztalatainak tanulsága, s ma már általánosan elfogadott tény, hogy az egyes elemek környezeti szerepe, hatása az élővilágra korántsem egyértelmű, ha csupán az adott elem összkoncentrációja alapján vonunk le következtetéseket. A biológiai hatás szempontjából kulcsfontosságú lehet, hogy az adott elem milyen vegyületformában van jelen, mert ez nagymértékben befolyásolja az elem abszorpciójának, eloszlásának, átalakulásának és kiürülésének körülményeit.

Az egyik legbehatóbban vizsgált nyomelem a szelén, amely többek közt az emlősök és az ember számára is nagy jelentőséggel bír, de csak egy igen szűk tartományon belül kedvező hatású [1, 2]. Tudományosan alátámasztott tény, hogy az emberi és állati szervezetbe szeleno-aminosav formájában bekerülő szelén jóval könnyebben szívódik fel, mint amikor szerveszelenként jut be [3], és ez, ismervé az igen szűk

tolerancia-intervallumot, nagyon fontos tényező lehet, pl. a gyógytáplálási célokra használt, szelénrel dúsított vagy nagy természetes szeléntartalmú élelmiszerek szempontjából.

Ezért van szükség olyan analitikai módszerekre, amelyek képesek információt szolgáltatni arról, hogy az adott elem milyen oxidációs állapotban, milyen kötésben, milyen formában van jelen a meghatározandó mintákban. Az ilyen ún. speciációs analitikai analízisek elvégzésére általában kapcsolt rendszereket szokás használni, amelyek valamely elválasztás-technika és jellemzően egy spektrometriai detektálási technika egymáshoz illesztésével jön létre.

Speciációs analitikai célokra előszeretettel alkalmaznak induktív csatolású plazma tömegspektrometriát (ICP-MS), különböző elválasztási technikákkal kombinálva úgymint kapilláris elektroforézis (CE) [4, 5], gázkromatográfia (GC) [6, 7], ill. nagy hatékonyságú folyadék kromatográfia (HPLC) [8–11]. Ezek a módszerek – tekintve az ICP-MS nagy érzékenységét és a szolgáltatott jel több nagyságrenden keresztül tartó linearitását – ideálisak a mintákban általánosan ng/ml koncentráció-tartományban előforduló specieszek meghatározására. Azonban, sajnos az ICP-MS nagy bekerülési és szervizköltsége miatt, számos laboratóri-

\* A szerzők a Szent István Egyetem, Alkalmazott Kémia Tanszék munkatársai, Budapest, Villányi út 29–33., e-mail: stefanka@omega.bk.szie.hu