

Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF) do pomiaru pierwiastków w próbkach geologicznych – wstępna walidacja metodyki badań

X-ray fluorescence spectrometry for elemental measurement in geological samples – preliminary validation of the research methodology

Ewa Krzeszowska

Politechnika Śląska

STRESZCZENIE: Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (XRF) stanowi powszechnie wykorzystywaną technikę analityczną umożliwiającą zarówno jakościowe, jak i ilościowe oznaczanie składu pierwiastkowego różnych materiałów. Dzięki nieniszczącemu charakterowi analizy, wysokiej precyzji wyników oraz krótkim czasom oznaczeń technika ta znajduje coraz szersze zastosowanie w naukach o Ziemi, stając się jedną z podstawowych metod analizy chemicznej próbek geologicznych. Artykuł prezentuje wstępne wyniki walidacji metodyki analizy próbek geologicznych z wykorzystaniem spektrometrii (XRF), ze szczególnym uwzględnieniem wpływu preparatyki próbek na jakość uzyskiwanych wyników. Przygotowanie próbek do analizy XRF odgrywa kluczową rolę w zapewnieniu powtarzalności i odtwarzalności analizy składu chemicznego próbek geologicznych. Badania przeprowadzono na próbkach skał reprezentujących różne typy litologiczne, a tym samym zróżnicowany skład chemiczny. Dla każdej próbki przygotowano pastylki prasowane przy użyciu dwóch wariantów ustawień prasy (10 ton/10 s oraz 20 ton/10 s). Otrzymane wyniki charakteryzowały się wysoką powtarzalnością (precyzją) pomiarów (współczynnik zmienności $CV < 3\%$). Stwierdzono, że w przypadku analizowanych próbek wykonanie pastylek prasowanych przy ustawieniu prasy 10 ton/10 s pozwala na uzyskanie preparatów o jakości wystarczającej do celów analitycznych. Porównanie wyników oznaczeń składu chemicznego badanych próbek geologicznych otrzymanych metodą XRF z danymi referencyjnymi (uzyskanymi metodą spektrometrii mas ze sprzężoną indukcyjnie plazmą, ICP-MS) wykazało bardzo wysoką zgodność. Zarówno dla pierwiastków głównych, jak i większości pierwiastków śladowych otrzymano współczynniki korelacji liniowej na poziomie $R \geq 0,99$, a wartości procentowego odzysku mieściły się najczęściej w przedziale 80–120%, co uznaje się za akceptowalne w badaniach geochemicznych.

Słowa kluczowe: spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii EDXRF, ICP-MS, geochemia, pierwiastki główne i śladowe.

ABSTRACT: X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy is a widely used analytical technique that enables both qualitative and quantitative determination of the elemental composition of various materials. Due to its non-destructive nature, high analytical precision, and short analysis times, this method is increasingly applied in Earth sciences, becoming one of the fundamental tools for chemical analysis of geological samples. The article presents preliminary results of validation of the method for the analysis of geological samples using XRF spectrometry, with particular emphasis on the impact of sample preparation on the quality of the obtained results. Sample preparation plays a crucial role in ensuring the repeatability and reproducibility of chemical composition analyses of geological materials. The study was conducted on rock samples representing different lithological types and, therefore, varying chemical compositions. Pressed pellets were prepared for each sample using two pressing conditions (10 tons/10 s and 20 tons/10 s). The obtained results showed high measurement repeatability (precision), with coefficient of variation (CV) below 3%. It was found that, for the analyzed samples, pellets pressed under 10 tons for 10 seconds were of sufficient quality for analytical purposes. A comparison between the chemical composition data obtained via XRF and reference values determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) revealed a very high level of agreement. For both major and most trace elements, linear correlation coefficients were $R \geq 0.99$, and percent recovery values generally ranged between 80% and 120%, which is considered acceptable in geochemical research.

Key words: energy dispersive X-ray fluorescence EDXRF, ICP-MS, geochemistry, major and trace elements.

Autor do korespondencji: E. Krzeszowska, e-mail: ewa.krzeszowska@polsl.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 15.09.2025 r. Zatwierdzono do druku: 24.11.2025 r.

Wprowadzenie

Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (ang. *X-ray fluorescence*, XRF) to powszechnie stosowana technika analityczna umożliwiająca jakościowe i ilościowe oznaczanie składu pierwiastkowego materiałów stałych, ciekłych i proszkowych. Od momentu swojego rozwoju w latach 50. XX wieku XRF zyskała istotne znaczenie w wielu dziedzinach nauki i przemysłu (Frahm i Doonan, 2013; Guimarães i in., 2016; Kuć i in., 2018; Guagliardi i in., 2025). Technika XRF znajduje szerokie zastosowanie w sektorze metalurgicznym, gdzie wykorzystywana jest do kontroli jakości stopów metali, identyfikacji surowców oraz monitorowania procesów produkcyjnych (Stankiewicz i Kubiczek, 2013; Newton i in., 2023). W badaniach środowiskowych stosuje się ją do oceny zanieczyszczeń w glebach, osadach dennych, biomasie, pyłach zawieszonych oraz odpadach komunalnych i przemysłowych (Wieczorek, 2012; McComb i in., 2014; Kuć i in., 2018; Croffie i in., 2020; W. Li i in., 2021; Guagliardi i in., 2025). Ze względu na możliwość szybkiego i wieloelementowego oznaczania składu chemicznego, XRF jest także cenionym narzędziem w archeologii, kryminalistyce czy inżynierii materiałowej (Frahm i Doonan, 2013; Newton i in., 2023).

W ostatnich dekadach technika ta zyskała szerokie uznanie w naukach o Ziemi, stając się jedną z podstawowych metod analizy chemicznej próbek geologicznych. Z uwagi na nieniszczący charakter pomiaru, wysoką powtarzalność wyników, krótki czas analizy oraz stosunkowo niewielkie wymagania w zakresie przygotowania próbek, spektrometria XRF znajduje coraz szersze zastosowanie zarówno w badaniach terenowych, jak i laboratoryjnych (Rowe i in., 2012; McComb i in., 2014; Skupio, 2014, 2021; Pańczyk i in., 2015; Croffie i in., 2020; Skupio i in., 2020; Newton i in., 2023; Zhou i in., 2023). Szczególne znaczenie ma tu rozwój przenośnych spektrometrów fluorescencji rentgenowskiej (pXRF), które umożliwiają prowadzenie analiz *in situ*, co znacząco przyspiesza procesy badawcze i eksploracyjne (McComb i in., 2014; Skupio, 2014, 2021; Pańczyk i in., 2015; Croffie i in., 2020; Skupio i in., 2020; Newton i in., 2023; Zhou i in., 2023).

Dodatkową zaletą metody XRF jest brak konieczności stosowania odczynników chemicznych oraz skomplikowanych procedur przygotowawczych, co ogranicza ilość generowanych odpadów i minimalizuje negatywny wpływ na środowisko. W porównaniu z metodami klasycznymi oraz innymi technikami instrumentalnymi XRF wyróżnia się przede wszystkim nieinwazyjnym charakterem analizy, co ma szczególne znaczenie w przypadku cennych lub trudno dostępnych próbek. Technika ta jest przydatna zarówno do wstępnych badań i selekcji próbek w chemostratygrafii, jak i do optymalizacji strategii ich pobierania na potrzeby bardziej szczegółowych, w tym pracochłonnych,

analiz chemostratygraficznych i izotopowych (Rowe i in., 2012; Skupio, 2014; Sarala, 2016; Kowalska i in., 2020).

Przygotowanie próbek do analizy XRF odgrywa kluczową rolę w zapewnieniu jakości wyników analizy składu chemicznego próbek geologicznych. Odpowiednia preparatyka próbek, zapewniająca ich homogenność, właściwą gęstość i stabilność fizyczną, jest głównym elementem wpływającym na jakość uzyskiwanych wyników (Anzelmo i in., 2020; Croffie i in., 2020; W. Li i in., 2021; S. Li i in., 2022; Anyszkiewicz, 2024). Optymalizacja tego procesu umożliwia uzyskanie danych analitycznych o wysokiej precyzji i porównywalności w całej analizowanej serii. Należy podkreślić, że nie istnieje uniwersalna metoda preparatyki próbek geologicznych do analizy XRF, a każdy etap, od suszenia i mielenia po przygotowanie preparatów (proszków, pastylek prasowanych lub pereł stapianych), może istotnie wpływać na wyniki oznaczeń (Anzelmo i in., 2020; Croffie i in., 2020; S. Li i in., 2022). Wybór konkretnej procedury powinien być każdorazowo dostosowany do specyfiki badanego materiału, celu analizy oraz dostępnych możliwości (czasowych, technicznych i finansowych).

W badaniach geochemicznych, szczególnie na wstępnym etapie, często stosowana jest metoda analizy bezwzorcowej XRF (Wieczorek, 2012; Stankiewicz i Kubiczek, 2013). Jej główną zaletą jest możliwość przeprowadzenia analizy próbek o zróżnicowanym składzie chemicznym bez konieczności zakupu kosztownych wzorców oraz czasochłonnego przygotowywania krzywych kalibracyjnych. Stanowi ona zatem optymalne rozwiązanie dla laboratoriów dysponujących ograniczonym zbiorem materiałów referencyjnych. Choć metoda ta może charakteryzować się nieco niższą dokładnością w porównaniu z klasyczną analizą ilościową, dostarcza wiarygodnych danych umożliwiających poprawną interpretację składu chemicznego badanych próbek (Wieczorek, 2012). W kontekście interpretacji danych geochemicznych często większe znaczenie mają względne różnice i trendy w zawartości pierwiastków niż ich stężenia bezwzględne (Stankiewicz i Kubiczek, 2013; Sarala, 2016; Zhou i in., 2023), co dodatkowo uzasadnia stosowanie analizy bezwzorcowej w analizach próbek geologicznych.

Zasadniczym celem niniejszego opracowania była wstępna walidacja metodyki analizy próbek geologicznych z zastosowaniem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED XRF), ze szczególnym uwzględnieniem wpływu procedury preparatyki próbek (preparatyki) na jakość uzyskiwanych wyników.

Metodyka i zakres badań

Materiał badawczy stanowiło 9 próbek skał reprezentujących różne typy litologiczne. Wszystkie próbki zostały najpierw

wysuszone w temperaturze pokojowej, a następnie rozdrobnione w młynie kulowym z wkładem korundowym do frakcji $\leq 90 \mu\text{m}$. Po zmieleniu każda próbka została podzielona na dwie równe części w celu wykonania dwóch niezależnych serii analiz.

Jedna seria próbek została przesłana do certyfikowanego laboratorium Bureau Veritas Commodities Canada Ltd., gdzie przeprowadzono analizy koncentracji pierwiastków głównych i śladowych (łącznie 45 pierwiastków). Analizy wykonane zostały z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS). Do roztrawiania próbek zastosowano mieszaninę czterech kwasów (ang. *multi-acid whole-rock digestion*) z zastosowaniem mieszaniny kwasów HF, HClO₄, HCl, HNO₃.

Druga seria próbek została poddana analizie chemicznej w laboratorium Katedry Geologii Stosowanej (KGS) Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Oznaczenia wykonano przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii EDXRF S2 PUMA firmy BRUKER z zastosowaniem automatycznej metody bezwzorcowej w atmosferze próżni.

Wyniki badań i dyskusja

Wpływ preparatyki próbek na jakość uzyskanych wyników

W analizie metodą XRF kluczowe jest odpowiednie przygotowanie próbek, zapewniające ich homogeniczność, płaską powierzchnię oraz odpowiednią grubość warstwy analitycznej (Croffie i in., 2020; W. Li i in., 2021; S. Li i in., 2022; Q. Li i in., 2024).

Pierwszym etapem przygotowania materiału do analizy XRF jest suszenie i zmielenie próbki. Stosowane są w tym celu się m.in. młódkierze, młynki kulowe, młynki dyskowe (wibracyjne) i młynki kriogeniczne. Na tym etapie przygotowania próbki należy uwzględnić ryzyko zanieczyszczenia jej materiałem misy mielącej lub też pozostałościami z wcześniej mielonych próbek (Anzelmo i in., 2020). Ryzyko zanieczyszczenia jest szczególnie istotne przy analizie małych próbek lub też stosowaniu różnych metod mielenia próbek do tej samej serii pomiarowej. Optymalne uziarnienie materiału przeznaczonego do badań XRF mieści się w zakresie 30–90 μm . Dokładniejsze rozdrobnienie próbki może wpłynąć korzystnie na precyzję otrzymanych wyników i obniżyć granice wykrywalności pierwiastków śladowych, lecz proces ten jest bardziej czasochłonny i wymaga odpowiedniego doboru metody mielenia (Anzelmo i in., 2020; Croffie i in., 2020; Anyszkiewicz, 2024; Q. Li i in., 2024). W niniejszej pracy do przygotowania próbek zastosowano młynek kulowy (korundowy). Próbki zostały zmielone do frakcji $\leq 90 \mu\text{m}$.

Kolejnym etapem jest przygotowanie preparatu do badań. Spektrometry XRF umożliwiają pomiary na próbkach

kawałkowych (surowych), jednakże taką praktykę stosuje się głównie w warunkach terenowych, używając przenośnych analizatorów XRF (Skupio, 2014, 2021; Kuć i in., 2018; Skupio i in., 2020). W warunkach laboratoryjnych standardową procedurą jest analiza próbek w postaci preparatów proszkowych (w kubeczkach pomiarowych), pastylek prasowanych (z lepiszczem lub bez) oraz tabletek stapianych (pereł) (Croffie i in., 2020; S. Li i in., 2022; Anyszkiewicz, 2024; Q. Li i in., 2024). Analiza luźnych proszków jest metodą najszybszą i najtańszą, jednak cechuje się niższą precyzją (rysunek 1). W przypadku tej metody obserwuje się niedoszacowanie pierwiastków lekkich (np. Al, Mg, Na) oraz przeszacowania zawartości Fe i Ca (Stankiewicz i Kubiczek, 2013). Analiza pastylek prasowanych zapewnia wyższą dokładność i precyzję wyników, lecz wymaga dodatkowego sprzętu (prasy) i jest bardziej pracochłonna. W przypadku próbek geologicznych taka metoda preparatyki daje satysfakcjonujące wyniki badań. Dodatkowym atutem wykonywania pomiarów na pastylkach (bez lepiszcza) jest możliwość ponownego wykorzystania próbki do innych analiz, co jest niemożliwe w przypadku tabletek stapianych. W przypadku próbek z dużą ilością krzemionki lub o niejednorodnym rozmiarze cząstek zastosowanie lepiszcza ułatwia wykonanie pastylki i może poprawić jakość uzyskanych rezultatów (Croffie i in., 2020). Do formowania pastylek można również wykorzystywać foremki. Zastosowanie foremek nie pozwala jednak na uzyskanie na jednej próbce dwóch powierzchni pomiarowych. Najdokładniejsze wyniki otrzymuje się, używając do pomiarów tabletek stapianych (Specac Ltd., 2020; Anyszkiewicz, 2024). Ze względu na bardzo wysokie koszty zakupu aparatury służącej do stapiania próbek, jak i wysokie koszty materiałów eksploatacyjnych metoda ta nie jest powszechnie stosowana do badań próbek geologicznych (rysunek 1).

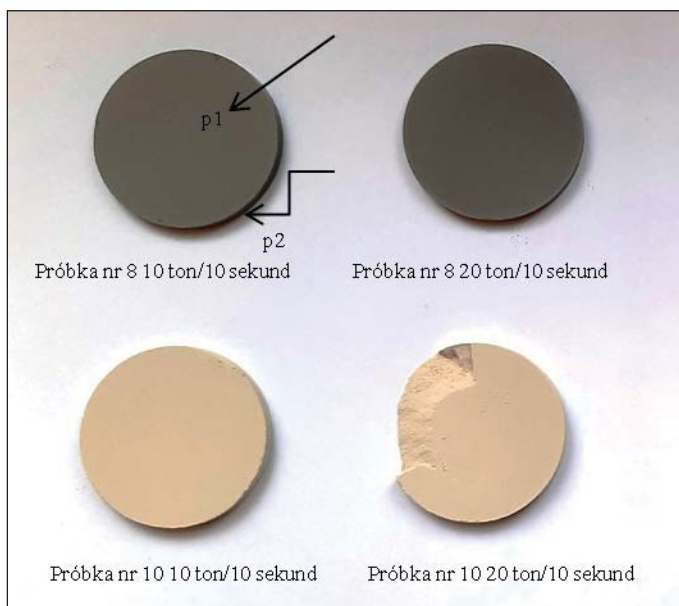


Rysunek 1. Preparatyka próbek do badań XRF

Figure 1. Sample preparation for XRF analysis

Na potrzeby niniejszej pracy dla każdej próbki wykonano dwie pastylki prasowane bez użycia lepiszcza, z zastosowaniem różnych ustawień prasy HERKULES 25: nacisku 10 ton/10 sekund i nacisku 20 ton/10 sekund. W przypadku 8 próbek uzyskano po dwa dobrej jakości preparaty (bez pęknięć czy przebarwień), oznaczone zgodnie ze schematem: nr próbki/nacisk/czas.

W związku z tym, że do przygotowania próbek nie używano (często stosowanych w preparatyce) foremek, dla każdej pastylki uzyskano dwie powierzchnie pomiarowe (oznaczone jako p1 i p2). W przypadku próbki dolomitu (nr 10) otrzymano tylko jedną pastylkę – z zastosowaniem nacisku 10 t. Przy większym nacisku pastylka była pokruszona, co uniemożliwiło poprawne wykonanie pomiaru (rysunek 2). Zestawienie wykonanych preparatów do badań przedstawiono w tabeli 1. Analizy składu chemicznego przeprowadzono za pomocą spektrometru fluorescencji rentgenowskiej PUMA firmy BRUKER, stosując automatyczną metodę bezwzorcową. Dodatkowo w celu oceny powtarzalności wyników oraz jednorodności wykonanych pastylek po kilku lub kilkudziesięciu godzinach wykonywano pomiary na powierzchni pomiarowej p2.



Rysunek 2. Pastylki prasowane do badań XRF wykonane przy różnych ustawieniach prasy

Figure 2. Pressed pellets for XRF analysis made at various press settings

Wyników nie normalizowano do 100%.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki koncentracji wybranych pierwiastków głównych oznaczone na pastylkach prasowanych z zastosowaniem różnych ustawień prasy automatycznej. Na każdej pastylce wykonano dwa pomiary (na powierzchni p1 oraz p2), uzyskując dla każdej próbki cztery wyniki koncentracji analizowanych pierwiastków. Badane próbki reprezentują różne typy litologiczne i wykazują wyraźne różnice w składzie chemicznym (tabela 1).

Porównanie koncentracji pierwiastków głównych uzyskanych dla poszczególnych próbek przy zastosowaniu różnej metodyki preparatyki (różne ustawienia prasy) wykazało bardzo wysoką zgodność wyników. Maksymalna odnotowana różnica wynosiła 2% (dla Si w próbce nr 5).

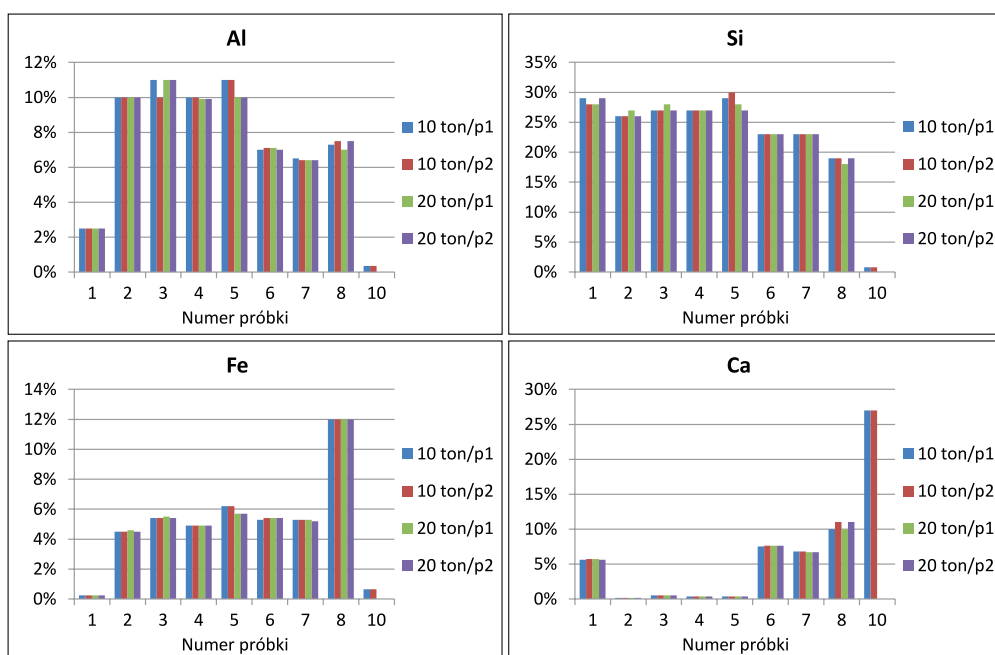
Przeprowadzone testy umożliwiły wstępną walidację metodyki preparatyki próbek do analizy XRF. Walidacja procedury badawczej jest niezbędna do potwierdzenia poprawności stosowanej metody oraz do jej dalszego monitorowania. Jednym z kluczowych elementów procesu walidacji metody badawczej jest ocena precyzji (powtarzalności), czyli zgodności wyników serii pomiarów uzyskanych w danym laboratorium, przez tego samego analityka, na tym samym urządzeniu w krótkim odstępie czasu (Kania i Janiga, 2011; Anyszkiewicz, 2024). Do oceny precyzji najczęściej stosuje się takie miary statystyczne jak: odchylenie standardowe (SD), względne odchylenie standardowe (RSD) lub współczynnik zmienności (CV). Przyjmuje się, że wartości współczynnika zmienności CV wyników zawartości składnika głównego nie powinny być większe niż 3%, natomiast dla zawartości składników na poziomie śladowym nie powinny być większe niż 15% (Kania i Janiga, 2011; Bieleń i Janiga, 2016; Anyszkiewicz, 2024). Wyniki testu precyzji (powtarzalności wyników) przedstawiono w tabeli 2.

W przypadku większości próbek uzyskane wyniki współczynnika zmienności CV spełniały przyjęte kryteria akceptacji

Tabela 1. Zestawienie próbek do badań XRF

Table 1. List of samples for XRF analysis

Nr próbki	Typ litologiczny	Jednostka stratygraficzna	Lokalizacja	Pastylka 10 ton/10 sekund		Pastylka 20 ton/10 sekund	
				1/10 t/p1	1/10 t/p2	1/20 t/p1	1/20 t/p2
1	piaskowiec	perm (biały spągowiec)	monoklina przedsudecka	1/10 t/p1	1/10 t/p2	1/20 t/p1	1/20 t/p2
2	mułowiec	karbon (westfal B)	Lubelskie Zagłębie Węglowe	2/10 t/p1	2/10 t/p2	2/20 t/p2	2/20 t/p2
3	iłowiec	karbon (westfal B)		3/10 t/p1	3/10 t/p2	3/20 t/p2	3/20 t/p2
4	iłowiec	karbon (westfal B)		4/10 t/p1	4/10 t/p2	4/20 t/p2	4/20 t/p2
5	piaskowiec	miocen		5/10 t/p1	5/10 t/p2	5/20 t/p2	5/20 t/p2
6	iłowiec marglisty	miocen	Górnośląskie Zagłębie Węglowe	6/10 t/p1	6/10 t/p2	6/20 t/p2	6/20 t/p2
7	iłowiec marglisty	miocen		7/10 t/p1	7/10 t/p2	7/20 t/p2	7/20 t/p2
8	bazalt	miocen	masyw karkonosko-izerski	8/10 t/p1	8/10 t/p2	8/20 t/p2	8/20 t/p2
10	dolomit	trias (wapień muszlowy)	Górnośląskie Zagłębie Węglowe	10/10 t/p1	10/10 t/p2	pastylka uszkodzona	



Rysunek 3. Wyniki badań koncentracji pierwiastków głównych z zastosowaniem różnej preparatyki próbek
Figure 3. Results of the major element concentration analysis using different sample preparation methods

Tabela 2. Wyniki testu precyzji

Table 2. Precision test results

Parametr	Nr próbki	Pierwiastek						
		Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
Średnia [%]	1	2,50	5,65	0,24	1,60	0,18	0,14	28,50
SD		0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,50
CV [%]		0,00	0,88	0,00	0,00	0,00	3,70	1,75
Średnia [%]	2	10,00	0,17	4,53	3,30	0,79	0,11	26,25
SD		0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,01	0,43
CV [%]		0,00	2,51	0,96	0,00	1,27	4,76	1,65
Średnia [%]	3	10,75	0,51	5,43	3,35	1,20	0,27	27,25
SD		0,43	0,00	0,04	0,05	0,00	0,00	0,43
CV [%]		4,03	0,84	0,80	1,49	0,00	1,59	1,59
Średnia [%]	4	9,95	0,35	4,90	3,70	1,13	0,29	27,00
SD		0,05	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00
CV [%]		0,50	1,23	0,00	0,00	3,85	2,88	0,00
Średnia [%]	5	10,50	0,37	5,95	3,75	0,82	0,25	28,50
SD		0,50	0,02	0,25	0,15	0,04	0,02	1,12
CV [%]		4,76	4,86	4,20	4,00	4,69	8,41	3,92
Średnia [%]	6	7,05	7,58	5,38	2,90	1,40	0,53	23,00
SD		0,05	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
CV [%]		0,71	0,57	0,81	0,00	0,00	0,81	0,00
Średnia [%]	7	6,43	6,75	5,28	2,65	1,38	0,41	23,00
SD		0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,01	0,00
CV [%]		0,67	0,74	0,82	1,89	3,15	2,03	0,00
Średnia [%]	8	7,33	10,50	12,00	0,77	6,80	3,00	18,75
SD		0,20	0,50	0,00	0,01	0,12	0,12	0,43
CV [%]		2,79	4,76	0,00	1,30	1,80	4,08	2,31
Średnia [%]	10	0,36	27,00	0,66	0,04	9,40	0,01	0,79
SD		0,01	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,01
CV [%]		1,41	0,00	0,00	1,30	1,06	12,79	0,64

Średnia – średnia koncentracja pierwiastka, SD – odchylenie standardowe, CV – współczynnik zmienności

(<3%) dla pierwiastków głównych, takich jak: Al, Ca, Fe, K, Mg, Si. Wyjątek stanowiła próbka nr 5 (piaskowiec), w której wartości współczynnika zmienności CV były nieco wyższe, lecz nadal mieściły się w akceptowalnym zakresie (<5%). W przypadku Na współczynnik zmienności CV nie spełniał przyjętych kryteriów akceptacji przede wszystkim dla próbek, w których udział tego pierwiastka był na poziomie <0,01%.

Podobne wyniki uzyskano dla pierwiastków śladowych, przy czym analizowano wyłącznie te pierwiastki, które zostały oznaczone we wszystkich próbkach. Podobnie jak w przypadku wcześniej przedstawionych pierwiastków nie zaobserwowano istotnego wpływu preparatyki próbek na uzyskane wartości koncentracji. Jedynym pierwiastkiem, dla którego otrzymano odmienne wyniki, jest Pb, jednak różnic w wynikach koncentracji Pb nie da się skorelować ze zmianami ustawień prasy. Testy precyzji metody wykazały, podobnie jak dla pierwiastków głównych, niskie wartości odchylenia standardowego i współczynnika zmienności CV. Wartości współczynnika zmienności CV wyników zawartości pierwiastków śladowych, takich jak: Cr, Cu, Mn, Ni, P, Rb, S, Sc, Sr, Ti, V, Y, Zn oraz Zr, zwykle nie przekraczają 3%. Najmniejszą powtarzalność wykazały wyniki koncentracji Pb, czyli pierwiastka bardzo „wrażliwego” na niedokładną homogenizację próbki.

Na podstawie badanej serii próbek stwierdzono, że zastosowanie ustawienia prasy automatycznej 10 ton/10 s jest wystarczające w przypadku wykonywania pastylek prasowanych dla próbek geologicznych. Zwiększenie nacisku prasy powoduje, że pastylka jest trwalsza (Skupio, 2021; Anyszkiewicz, 2024), lecz w niektórych przypadkach może prowadzić do zniszczenia czy pęknięcia pastylki w trakcie jej prasowania lub też podczas wyciągania preparatu z prasy, natomiast nie wpływa istotnie na uzyskane wyniki.

Weryfikacja uzyskanych wyników i ocena dokładności stosowanej metodyki badawczej

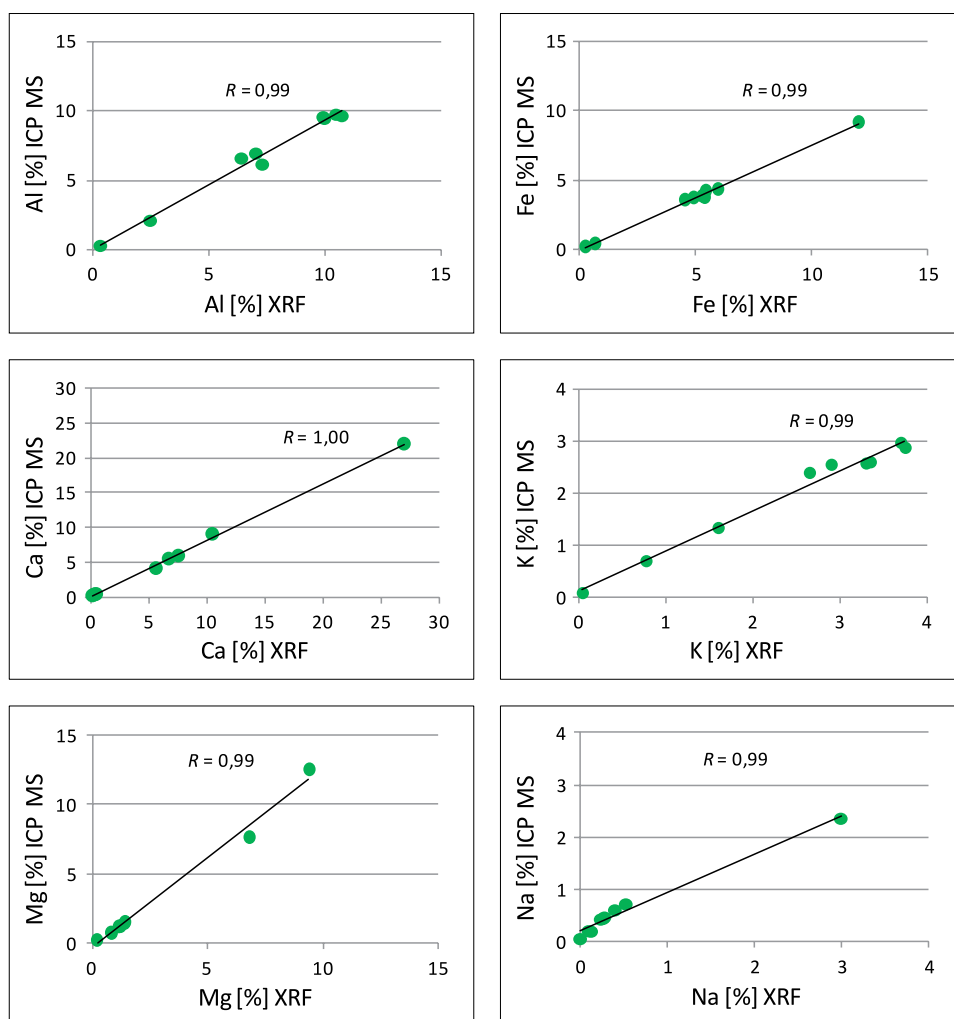
Uzyskane w laboratorium KGS wyniki badań składu chemicznego próbek skał porównano z wynikami otrzymanymi w akredytowanym laboratorium Bureau Veritas Commodities Canada Ltd. z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS). Analizy ICP-MS obejmowały 45 pierwiastków (z wyłączeniem Si), a otrzymane wartości koncentracji poszczególnych pierwiastków uznano w niniejszym opracowaniu za wartości referencyjne. Wyniki badań koncentracji pierwiastków głównych i śladowych metodą ICP-MS są powszechnie wykorzystywane do kalibracji oraz weryfikacji innych technik analitycznych (Pańczyk i in., 2015; Croffie i in., 2020; Skupio i in., 2020; Skupio, 2021; Guagliardi i in., 2025).

Należy pokreślić, że stężenia pierwiastków oznaczane metodami XRF i ICP-MS mogą różnić się w sposób istotny, co wynika zarówno z preparatyki przygotowania próbek, jak i różnic w zasadach działania obu metod pomiarowych (Sarala, 2016; Croffie i in., 2020; W. Li i in., 2021; Skupio, 2021; Newton i in., 2023; Guagliardi i in., 2025). W przypadku ICP-MS kluczowy jest sposób roztwarzania próbek (np. z zastosowaniem wody królewskiej lub mieszaniny czterech kwasów). Niepełne roztworzenie próbek może powodować niedoszacowanie koncentracji niektórych pierwiastków (Sarala, 2016; Guagliardi i in., 2025). Różnice pomiędzy wynikami otrzymanymi z zastosowaniem XRF i ICP-MS są szczególnie widoczne przy bardzo niskich stężeniach pierwiastków, co wynika z niższych poziomów detekcji metody ICP-MS (McComb i in., 2014; Guimarães i in., 2016; Guagliardi i in., 2025). Wcześniejsze badania wykazały również tendencję do przeszacowania udziałów pierwiastków takich jak m.in. Cr, Ni, Cu, Zn i As przy jednoczesnym niedoszacowaniu pierwiastków takich jak Na, Cd, Pb w analizach metodą XRF (W. Li i in., 2021; Newton i in., 2023; Guagliardi i in., 2025).

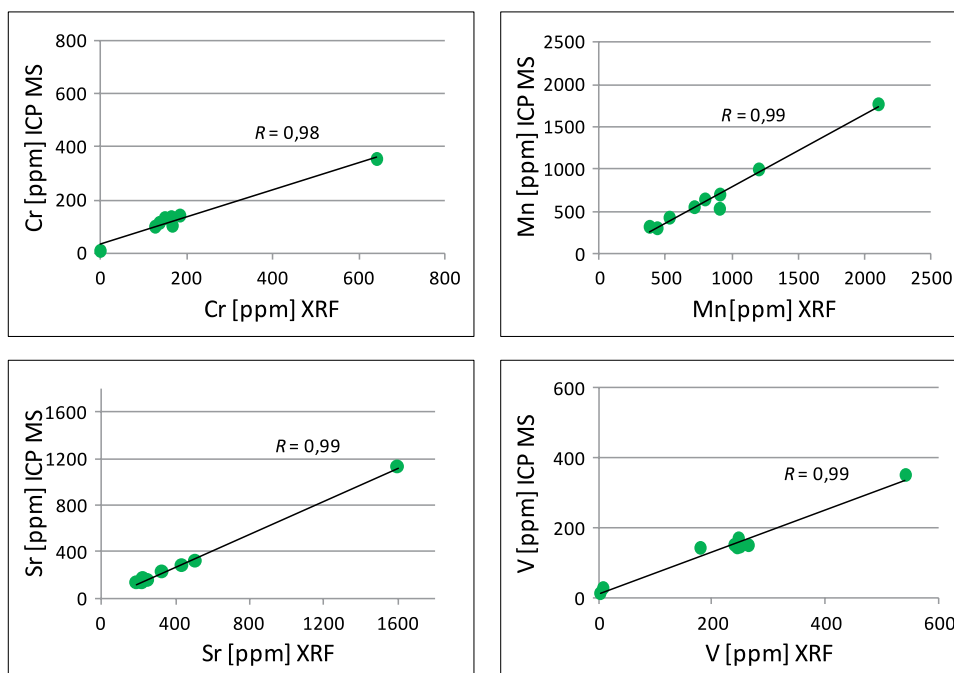
Porównanie wyników analiz składu chemicznego badanych próbek geologicznych uzyskanych metodami XRF i ICP-MS wykazało bardzo wysoką zgodność w przypadku większości analizowanych pierwiastków. W celu oceny jakości otrzymanych wyników obliczono współczynniki korelacji liniowej (R), służące do oceny proporcjonalności względem wartości referencyjnych. Jako kryterium akceptacji zwykle przyjmuje się współczynnik korelacji $R \geq 0,999$ (Kania i Janiga, 2011).

Dla pierwiastków głównych, takich jak Al, Ca, Fe, K, Mg i Na, uzyskane współczynniki korelacji spełniały przyjęte kryterium akceptacji, co wskazuje na wysoką zgodność wyników XRF z wartościami referencyjnymi (rysunek 4). W większości przypadków koncentracje oznaczone metodą XRF były nieznacznie przeszacowane względem ICP-MS, a procent odzysku mieścił się w akceptowalnych granicach 80–120%. Największe rozbieżności zaobserwowano przy bardzo niskich udziałach pierwiastków. Udziały Na oznaczone metodą XRF były zaniżone w stosunku do wyników uzyskanych metodą spektrometrii mas (ICP-MS), szczególnie w próbkach, w których udział Na nie przekraczał 0,4%.

W przypadku pierwiastków śladowych takich jak Cr, Cu, Mn, Ni, P, Rb, Sr, V, Ti, Y, Zn i Zr, podobnie jak dla pierwiastków głównych, uzyskano bardzo wysoką zgodność między wynikami analiz metodami XRF i ICP-MS (rysunek 5). Dla większości pierwiastków współczynniki korelacji osiągały wartości $R \geq 0,99$. W analizach XRF obserwowano tendencje do przeszacowywania koncentracji, jednak wartości procentowego odzysku (dokładność metody) zwykle nie przekraczały 120%, co mieści się w akceptowalnym zakresie. Największe przeszacowania występowały przy bardzo niskich koncentracjach



Rysunek 4. Porównanie wyników koncentracji pierwiastków głównych oznaczonych metodami XRF i ICP-MS
Figure 4. Comparison of the results of the concentration of major elements determined by XRF and ICP-MS methods



Rysunek 5. Porównanie wyników koncentracji wybranych pierwiastków śladowych oznaczonych metodami XRF i ICP-MS
Figure 5. Comparison of the results of the selected trace elements determined by XRF and ICP-MS methods

danego pierwiastka. Natomiast w przypadku P uzyskane rezultaty były niedoszacowane względem wyników uzyskanych metodą ICP-MS.

Przeprowadzone testy dokładności metody, zarówno dla pierwiastków głównych, jak i śladowych, są zgodne z obserwacjami innych autorów, wskazującymi na systematyczne przeszacowanie wyników uzyskiwanych metodą XRF w porównaniu do oznaczeń za pomocą metody ICP-MS (W. Li i in., 2021; Newton i in., 2023; Guagliardi i in., 2025).

Badania wykazały również, że pierwiastki takie jak As, Bi, Cd, Co, Mo, U, W, Th, obecne w próbkach na poziomie kilku ppm (wg metody ICP-MS), nie były oznaczalne za pomocą XRF. Wynika to z niższych poziomów detekcji XRF w stosunku do ICP-MS (McComb i in., 2014; Guimarães i in., 2016; Guagliardi i in., 2025). Przy wyższych udziałach tych pierwiastków wyniki otrzymane za pomocą metod XRF i ICP-MS wykazywały dużą zgodność.

Podsumowanie i wnioski

Wstępna walidacja metodyki badań XRF próbek geologicznych wykazała, że metoda bezwzorcowa może być z powodzeniem stosowana do wstępnych analiz składu chemicznego skał o zróżnicowanym składzie chemicznym. Przeprowadzone badania wykazały poprawność wykonanej preparatyki próbek, obejmującej ich dokładne rozdrobnienie, homogenizację oraz przygotowanie pastylek prasowanych. Ocena precyzji wykonanych oznaczeń wykazała, że dla większości pierwiastków głównych i śladowych współczynniki zmienności (CV) spełniały przyjęte kryteria walidacyjne ($CV < 3\%$).

Wysoka zgodność uzyskanych wyników z wartościami referencyjnymi potwierdza, że metoda XRF, mimo niższej czułości i potencjalnych błędów w oznaczaniu pierwiastków lekkich lub występujących w bardzo niskich koncentracjach, dostarcza wiarygodnych danych analitycznych. Dla pierwiastków głównych i większości pierwiastków śladowych uzyskano współczynniki korelacji liniowej $R \geq 0,99$, a wartości procentowego odzysku mieściły się najczęściej w przedziale 80–120%, co uznaje się za akceptowalne w badaniach geochemicznych.

Literatura

Anyszkiewicz J., 2024. Preparatyka próbek proszkowych. *Materiały z Seminarium „Spektrometria rentgenowska w teorii i praktyce”*, Łask, 21–22.10.2024.

Anzelmo J., Seyfarth A., Arias L., 2000. Approaching a universal sample preparation method for XRF analysis of powder materials. *Advances in X ray Analysis: Proceedings of the Denver X ray Conference*, 44: 368–373.

Bieleń W., Janiga M., 2016. Oznaczanie jakościowe i ilościowe (GC-FID) wybranych składników ropy naftowej. *Nafta-Gaz*, 72(12): 1028–1034. DOI: 10.18668/NG.2016.12.03.

Croffie M.E.T., Williams P.N., Fenton O., Fenelon A., Metzger K., Daly K., 2020. Optimising Sample Preparation and Calibrations in EDXRF for Quantitative Soil Analysis. *Agronomy*, 10(9): 1309. DOI: 10.3390/agronomy10091309.

Frahm E., Doonan R.C.P., 2013. The technological versus methodological revolution of portable XRF in archaeology. *Journal of Archaeological Science*, 40(2): 1425–1434. DOI: 10.1016/j.jas.2012.10.013.

Guagliardi I., Ricca N., Cicchella D., 2025. Comparative Evaluation of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis Techniques for Screening Potentially Toxic Elements in Soil. *Toxics*, 13: 314. DOI: 10.3390/toxics13040314.

Guimarães D., Praamsma M.L., Parsons P.J., 2016. Evaluation of a new optic-enabled portable X-ray fluorescence spectrometry instrument for measuring toxic metals/metalloids in consumer goods and cultural products. *Spectrochim. Acta B*, 122: 192–202. DOI: 10.1016/j.sab.2016.03.010.

Kania M., Janiga M., 2011. Elementy walidacji metody analitycznej oznaczania w mieszaninie gazowej związków węglowodorowych oraz N₂, O₂, CO i CO₂ za pomocą dwukanałowego, zaworowego chromatografu gazowego Agilent 7890A. *Nafta-Gaz*, 67(11): 812–824.

Kowalska S., Kubik B., Skupio R., Wolański K., 2020. Downhole Lithological Profile Reconstruction Based on Chemical Composition of Core Samples and Drill Cuttings Measured with Portable X-ray Fluorescence Spectrometer. *Minerals*, 10(12): 1101. DOI: 10.3390/min10121101.

Kuć P., Lenik P., Bazarnik J., 2018. Zastosowanie przenośnego spektrometru XRF do określenia zawartości wybranych metali w glebach na przykładzie rejonu Góry Strużnej (Krajno k. Kielc, Góry Świętokrzyskie). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 472: 285–302. DOI: 10.5604/01.3001.0012.7121.

Li Q., Zhang X.H., He S.P., Shang H.H., Yang T.B., Huang X.H., Chen S.Y., 2024. A new approach for sample preparation to determine the multi-element composition of cobalt-rich crust samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Chemical Papers*, 78(7): 4249–4260. DOI: 10.1007/s11696-024-03384-8.

Li S., Shen J., Bishop T.F.A., Viscarra Rossel R.A., 2022. Assessment of the Effect of Soil Sample Preparation, Water Content and Excitation Time on Proximal X-ray Fluorescence Sensing. *Sensors*, 22(12): 4572. DOI: 10.1007/s11696-024-03384-8.

Li W., Niu N., Guo N., Zhou H., Bu J., Ding A., 2021. Comparative study on the determination of heavy metals in soil by XRF and ICP-MS. *Journal of Physics: Conference Series 2009*. DOI: 10.1088/1742-6596/2009/1/012075.

McComb J., Rogers C., Han F.X., Tchounwou P.B., 2014. Rapid screening of heavy metals and trace elements in environmental samples using portable X-ray fluorescence spectrometer, a comparative study. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225: 2169. DOI: 10.1007/s11270-014-2169-5.

Newton A., Rule A.M., Serdar B., Koehler K., 2023. Laboratory comparison of field portable X-ray fluorescence spectrometer (FP-XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for determination of airborne metals in stainless steel welding fume. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 20(11): 536–544. DOI: 10.1080/15459624.2023.2244022.

Pańczyk M., Bazarnik J., Giro L., 2015. Możliwości identyfikacji pierwiastków ziem rzadkich za pomocą podręcznego spektrometru XRF w rdzeniach wiertniczych z syenitowego masywu Elku (otwór Elk IG 3, NE Polska). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 465: 123–130.

- Rowe H., Hughes N., Robinson K., 2012. The Quantification and Application of Handheld Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) in Mudrock Chemostratigraphy and Geochemistry. *Chemical Geology*, 324–325: 122–131. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.12.023.
- Sarala P., 2016. Comparison of different portable XRF methods for determining till geochemistry. *Geochem. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 16(3–4): 181–192. DOI: 10.1144/geochem2012-162.
- Skupio R., 2014. Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał. *Nafta-Gaz*, 70(11): 771–777.
- Skupio R., 2021. Określanie składu chemicznego i mineralnego skał z wykorzystaniem przenośnego spektrometru XRF pracującego w atmosferze helu. *Nafta-Gaz*, 77(4): 227–234. DOI: 10.18668/NG.2021.04.02.
- Skupio R., Zagórska U., Kowalska S., 2020. Kalibracja wyników analiz chemicznych piaskowców czerwonego spągowca wykonanych przenośnym spektrometrem XRF. *Nafta-Gaz*, 76(1): 12–17. DOI: 10.18668/NG.2020.01.02.
- Specac Ltd., 2020. High throughput, high accuracy pellet prep for XRF. Technical Note TN23 01 APEX Pellet Preparation 1.
- Stankiewicz G., Kubiczek M., 2013. Badania przydatności bezwzorcowej analizy metodą XRF do określania składu chemicznego materiałów metalurgicznych. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 65(1): 16–21.
- Wieczorek A., 2012. Ocena możliwości wykorzystania techniki spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali do badania zawartości szkodliwych i kancerogennych metali ciężkich w produktach naftowych. *Nafta-Gaz*, 68(10): 699–707.
- Zhou S., Wang J., Wang W., Liao S., 2023. Evaluation of Portable X-ray Fluorescence Analysis and Its Applicability as a Tool in Geochemical Exploration. *Minerals*, 13(2): 166. DOI: 10.3390/min13020166.



Dr hab. Ewa KRZESZOWSKA, prof. PŚ
Katedra Geologii Stosowanej Politechniki Śląskiej
Politechnika Śląska
ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice
E-mail: ewa.krzeszowska@polsl.pl