

VÝVOJ ANALYTICKEJ METÓDY PRE STANOVENIE HLAVNÝCH PRVKOV METÓDOU ED XRF SPEKTROMETRIE

VIERA VOJTEKOVÁ^a, AUGUSTÍN MAJCHRÁK^b, DANIELA MACKOVÝCH^b a JANA BLÁŠKOVÁ^a

^a Univerzita P. J. Šafárika, Ústav chemických vied, Katedra analytickej chémie, Moyzesova 11, 041 67 Košice,

^b Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Geoanalytické laboratóriá, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves, Slovensko
vojtekv@kosice.upjs.sk

Došlo 3.8.09, prepracované 26.1.10, prijaté 18.2.10.

Kľúčové slová: validácia, prvková analýza, CRM, XRF spektrometria, životné prostredie, pôdy, sedimenty, horniny

Úvod

Analýza metódou röntgenfluorescenčnej (XRF) a energiodisperznej röntgenfluorescenčnej (ED XRF) spektrometrie má významné postavenie v elementárnej analýze tuhých a kvapalných vzoriek so zložitými matricami. Patrí k nedeštruktívnym metódam a využíva sa v geochemických a environmentálnych laboratóriách pri analýze celkových obsahov i v analýze špeciálnej^{1,2}. Prináša rýchlu, presnú a správnu informáciu o prvkovom zložení a vzhľadom na to môže nahrádzať, alebo byť referenčná k metódam, ktoré sú spojené s kyselinovými (sintračnými) rozkladmi³⁻⁶ a ktoré pri zložitých prvkových matriciach vždy nezaručujú prijateľnú analytickú výťažnosť^{7,8}. Táto práca prezentuje vývoj a validáciu metódy kvantitatívneho stanovenia hlavných prvkov v prírodných vzorkách metódou ED XRF s úpravou tuhých vzoriek tavením so zmesou tetraboritanu a metaboritanu lítneho do tvaru sklenených perál. Je validované stanovenie nasledujúcich prvkov: Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, Ti, a P.

Experimentálna časť

Úprava vzoriek

Geochemické vzorky, sedimenty, pôdy, prašné spady, atď., sa po vysušení pri laboratórnej teplote ručne rozdružili v porcelánovej miske a potom sa upravil podsitný podiel vzorky v planetárnych (vibračných) mlynch na zrnitosť menšiu ako 0,09 mm. U sedimentov sa upravovala frakcia so zrnitosťou menšou ako 0,125 mm, u pôd, frakcia pod 2 mm. Geologické vzorky vyžadujú trojstupňovú prípravu: drvenie, mletie a jemnú úpravu na zrnitosť pod

0,09 mm. Úprava zrnitosti vzorky je pri XRF spektrometrii veľmi dôležitá, lebo úmerne so znižujúcou sa zrnitosťou, stúpa intenzita meraného signálu a zlepšuje sa reprodukovateľnosť stanovenia. Pre prípravu pevných vzoriek pre XRF bolo zvolené tavenie boritanových perál, ktoré eliminuje vplyvy mineralogické, kryštalografické, zrnitostné a vplyvy chemických väzieb a zaisťuje dobrú reprodukovateľnosť stanovení. Používa sa pre hlavné maticové prvky. Pri príprave je dôležitý výber taviaceho téglika, tavidla, jeho množstva a optimalizácia taviaceho procesu (rôzne povrchové napätie, viskozita, teplota taveniny atď.). Veľkosť perly závisí od typu automatického podávača spektrometra (32–40 mm). Perly boli pripravené tavením 0,5 g vzorky a 7 g zmesi tetraboritanu a metaboritanu lítneho (66:34 hm. %) s prídavkom pár kryštálikov jódu pred koncom tavby (zníženie zmáčanlivosti taveniny), v indukčnej peci s postupným zvyšovaním teploty na 1200 °C (čas 3 až 4 min). Perla sa z téglika vyklopila po vychladnutí taveniny na vzduchu. Boli použité tégliky zo zliatiny platiny a zlata v hmotnostnom pomere (95:5).

Experimentálne podmienky

Experimentálne podmienky boli optimalizované na ED XRF spektrometrii SPECTRO X-LAB 2000, firmy Spectro, Nemecko, (rozsah prvkov: Na (11) – U (92); RTG lampa – Rh s Be okienkom, výkon lampy $P_{\max} = 300$ W; RTG generátor: $U = 1-60$ kV, $I = 1-80$ mA, $P_{\max} = 3,5$ kW; detektor polovodičový Si(Li), chladený $N_2(l)$, rozlíšiteľnosť 150 eV na čiary $K_{\alpha}Mn$; rozptylové terčiky Al, HOPG kryštál; výveva o kapacite $5\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$). Ďalšie experimentálne podmienky sú uvedené v tab. I.

Validácia – testované parametre

Bolo validované stanovenie hlavných prvkov, s prípravou vzoriek metódou tavených perál pre nasledujúce matrice:

Tabuľka I

Experimentálne podmienky merania (pre tavené perly)^a

Prvok	Terčik
Si	HOPG
Al	HOPG
Fe	HOPG
Ti	HOPG
Ca	HOPG
Mg	Al
Mn	HOPG
P	HOPG
Na	Al
K	HOPG

^a Čiara K_{α} , napätie/prúd 14,5 kV/ 12mA, merací čas 300 s

riečne a jazerné sedimenty, pôdy, silikáty, vápence, magnezity, ílové minerály. Štúdia obsahuje nasledovné validačné charakteristiky:

1. *Štúdium presnosti* (opakovateľnosť). Presnosť je tu vyjadrená blízkosťou opakovaných stanovení jednej vzorky, opakovateľnosti, ktorá je vyjadrená smerodajnou odchýlkou (s) a relatívnou smerodajnou odchýlkou (RSD) opakovaných meraní^{9–11}.

2. *Štúdium správnosti* (výťažnosť). Realizovaná periodickým zaradovaním RM do analytického postupu. Správnosť metódy je tu definovaná ako blízkosť zhody stanoveného a certifikovaného obsahu prvku v RM; je vyjadrená výťažnosťou^{9–11}.

3. *Pre určenie medzi detekcie (LOD) a stanovenia (LOQ)* bolo použité „ 3σ kritérium“, ktorým je určená medza detekcie analytu ako trojnásobok smerodajnej odchýlky šumového signálu (LOD). Medza stanovenia bola vypočítaná ako 10násobok smerodajnej odchýlky šumového signálu (LOQ)^{10,11}.

4. *Dlhodobá stabilita* analytického systému bola skontrolovaná pomocou regulačných diagramov (RD), čiže formou časovej závislosti, s opakovaným meraním obsahu prvku v CRM a vyhodnotením a celkovej odchýlky stanovenia od certifikovaných hodnôt za hodnotené časové obdobie. Požiadavky na priebeh RD za sú nasledovné: 1. obsah analytu v CRM zaradovaného do prevádzkových meraní nesmie prekračovať hodnotu $3s$ – hornú a dolnú regulačnú medzu; 2. počet bodov v RD nad a pod centrálnou líniou (CL), má byť rovnaký. CL je čiara, označujúca hodnotu certifikovaného obsahu prvku^{10,11}.

5. *Kalibrácia a kalibračný rozsah metódy*

Správnosť bola overená dvoma spôsobmi: analýzou viacerých CRM a určením odchýlky presnosti a správnosti, ktorá je uvedená vyššie, a účasťou v medzilaboratórnom teste, kde sa výsledky hodnotia pomocou tzv. z-skóre (dvojrozmerný štatistický parameter), ktorý možno vypočítať podľa vzťahu (1):

$$z = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \quad (1)$$

kde z – hodnotiaci parameter; $\bar{x}$ – priemer stanovených obsahov; μ – prijatá referenčná hodnota; s – cieľová smerodajná odchýlka – je daná koeficientom spôsobilosti (k_s) a prijatou referenčnou hodnotou t.j.: $s = 0,5 \cdot k_s \cdot \mu$. Cieľová smerodajná odchýlka a koeficient spôsobilosti – kritériá posudzovania výsledkov vo vzťahu k prijatej referenčnej hodnote v medzilaboratórnom teste.

Interval z-skóre je pre uspokojivé výsledky určený rozmedzím $<-2; +2>$. Odchýlky (presnosti a správnosti) sú príspevkami k celkovej kombinovanej štandardnej neistote merania. Pre jej odhad bol použitý model nezávislých premenných, ktorý zahŕňa súčet jednotlivých príspevkov neistoty^{9,12,13}. Kombinovaná štandardná neistota u_c je potom daná ako:

$$u_c(x(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (2)$$

$u(p)$, $u(q)$ – jednotlivé príspevky neistoty a rozšírená štandardná neistota U_R je daná ako:

$$U_R(x(p, q, \dots)) = k \cdot \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (3)$$

k – koeficient rozšírenia; pre 95% pravdepodobnosť výsledku v uvádzanom „neistotovom“ intervale, je $k = 2$. Rozšírené neistoty stanovení v jednotlivých koncentračných rozsahoch sú v tejto práci tiež udávané s $k = 2$.

Výsledky a diskusia

Validácia bola realizovaná v súlade s metodickými pokynmi pre validáciu¹⁰. Na overovanie charakteristík a kalibráciu boli použité certifikované (CRM), laboratórne (LRM) a rezortné RM. Validácie charakteristiky – LOD, LOQ, presnosť, správnosť, dlhodobá stabilita a validovaný kalibračný rozsah boli určené nasledovne.

Presnosť, vyjadrená ako RSD pri ED XRF spektrometrickej analýze hlavných prvkov vo väčšine prípadov nepresahovala hodnotu 5 %. Výnimkou bol len nižší kalibračný rozsah pre P_2O_5 , v koncentračnom intervale od 0,02 do 0,10 %, kde bola dosiahnutá presnosť analýzy od 6 do 12 %, vyjadrená ako RSD. Pre výpočet medzi stanovenia, (10násobok smerodajnej odchýlky šumového signálu) boli použité výsledky analýz šiestich RM s obsahmi prvkov blízkymi medzi detekcie. Pri stanoveniach boli dodržané podmienky opakovateľnosti^{9,10,11}. V tab. II sú uvedené LOQ pre oxidy validovaných makroprvkov.

Presnosť bola vypočítaná z výsledkov stanovení šiestich. Správnosť bola vyjadrená výťažnosťou. Správnosť môže byť ilustrovaná graficky (pre Al_2O_3 viď obr. 1a). Bola počítaná zo všetkých RM použitých pri validácii metódy a pre jednotlivé prvky je uvedená v tab. III. Okrem správnosti tab. III uvádza aj ostatné charakteristiky pre všetky študované prvky, ktoré reprezentujú validačné charakteristiky stanovené pri vývoji metódy a kalibrácie. Sú súhrnom a výsledkom matematického

Tabuľka II
Medze stanovenia (LOQ) pre oxidy makroprvkov

Oxidy hlavných prvkov	LOQ [% obsahu]
SiO ₂	0,20
Al ₂ O ₃	0,10
Fe ₂ O ₃	0,04
CaO	0,03
MgO	0,03
TiO ₂	0,03
MnO	0,03
P ₂ O ₅	0,02
Na ₂ O	0,02
K ₂ O	0,05

Tabuľka III

Presnosť, správnosť, koeficient korelácie kalibračnej priamky (R^2) a validovaný kalibračný rozsah pre hlavné prvky

Oxid prvku	Presnosť – opakovateľnosťou RSD [%]	Správnosť – výťažnosťou [%]	Správnosť – smernicou (b); $b \approx 1$	Koeficient korelácie (R^2)	Validovaný koncentračný rozsah [% obsahu]
SiO ₂	0,2–1,0	98,6–112,2	0,9963	0,9997	0,20–88,89
Al ₂ O ₃	0,2–3,0	97,9–112,5	1,0089	0,9998	0,10–34,90
Fe ₂ O ₃	0,3–2,0	95,8–110,9	1,0330	0,9980	0,04–10,83
CaO	0,3–3,0	93,0–108,2	0,9931	0,9997	0,03–54,59
MgO	0,3–5,0	92,0–104,2	0,9758	0,9999	0,03–44,28
TiO ₂	0,6–2,5	100,8–107,2	1,0435	0,9971	0,03–1,20
MnO	1,5–7,0	95,2–115,0	1,0660	0,9972	0,03–0,52
P ₂ O ₅	6,0–12,0	91,0–109,0	0,9916	0,9916	0,02–0,10
	2,0–5,0	93,5–104,5	0,9916	0,9916	0,10–0,316
Na ₂ O	3,0–7,0	97,1–108,7	1,0009	0,9976	0,02–4,65
K ₂ O	0,7–3,0	92,0–110,6	0,9953	0,9876	0,05–5,06

Tabuľka IV

Výsledky stanovenia RM a základné validačné charakteristiky pre Al₂O₃

RM	Certifikovaný obsah [% obsahu]	Stanovený obsah [% obsahu]	Presnosť – opakovateľnosťou s [%]	Presnosť – opakovateľnosťou RSD [%]	Správnosť – výťažnosťou [%]
Mokrý	0,5	0,6	0,0144	2,84	112,52
Stupava	1,3	1,3	0,0251	1,95	98,17
GSD 10	2,8	2,7	0,0482	1,73	97,90
ISE 9.7.4.4	6,7	6,8	0,0489	0,72	101,45
GSD 9	10,6	10,6	0,0441	0,42	99,94
ISE 9.7.2.3	10,9	11,0	0,0509	0,46	100,80
NIST 2711	12,3	12,4	0,0571	0,46	100,42
GEOPT 3	13,1	13,2	0,0402	0,30	100,37
TELGART	13,1	13,3	0,0475	0,36	101,59
NIST 2709	14,2	14,3	0,0207	0,15	100,67
GEOPT 1	14,7	14,8	0,0749	0,51	100,69
GEOPT 2	15,1	15,2	0,1111	0,73	100,44
BM	16,3	16,2	0,0602	0,37	99,54
Vonšov	17,4	17,9	0,1067	0,60	102,62
TB	20,6	20,6	0,0732	0,36	99,76
Chebsko	34,9	35,3	0,1569	0,44	101,33

spracovania charakteristík pre každý prvok v celom validovanom kalibračnom rozsahu s použitím potrebného množstva RM. Presnosť opakovateľnosťou a správnosť výťažnosťou sú tu doplnené o parameter „správnosť smernicou priamky“ a koeficient korelácie (R^2) kalibračnej závislosti (priamky). Ideálna smernica takejto priamkovej závislosti ($b = 1$) ilustruje 100% výťažnosť študovaných prvkov. Overe-

nie správnosti týmto spôsobom (priamkovými závislosťami so smernicou b , blízkou 1 ($b \approx 1$), je uvedený v tab. III, v 4. stĺpci a na obr. 1a. Odlišnosti od tejto hodnoty znamenajú nižšie, alebo vyššie výťažnosti. Ako dopĺňujúca informácia je v tab. III uvádzaný aj koeficient korelácie (R^2). Vzhľadom na dostatočný počet bodov v týchto závislostiach je diskusia o koeficiente korelácie možná. Jeho hodnoty sú prijateľné a dostatočne

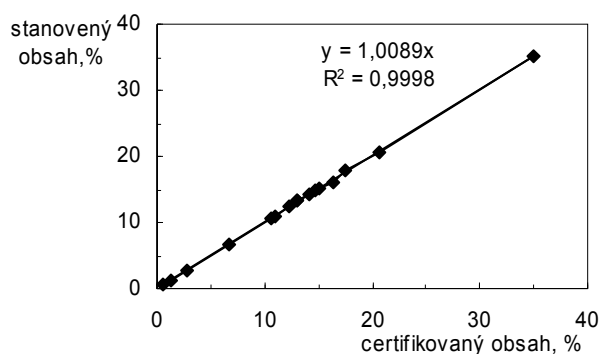
Tabuľka V

Vyhodnotenie výsledkov stanovenia prvkov v pôdach v medzilaboratórnom teste

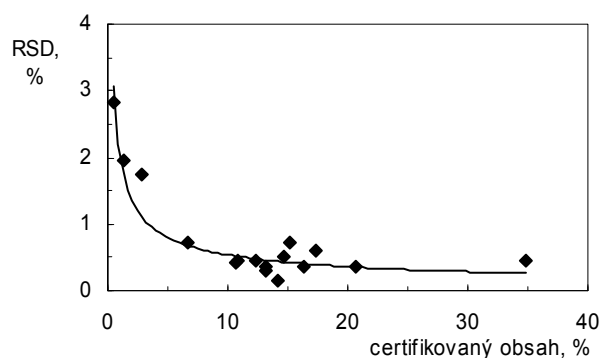
	Absolútna hodnota parametra z, „z-skóre“								nevyhodnotené
	z <1		1 < z <2		2 < z <3		z >3		
Obsah [%] ^a	n ^b	% ^c	n ^b	% ^c	n ^b	% ^c	n ^b	% ^c	n ^b
97,2	54	75	14	19,4	2	2,8	2	2,8	23
97,3	86	82,7	10	9,6	3	2,9	5	4,8	20
97,4	72	73	22	22	1	1	4	4	21
98,1	91	86	13	12,2	1	0,9	1	0,9	22
98,2	88	81,5	12	11,1	1	0,9	7	6,5	24
98,3	87	84,5	9	8,7	2	1,9	5	4,9	30
98,4	77	84	9	10	2	2	4	4	39
99,1	85	82	16	15	1	1	2	2	33
99,2	80	81,6	14	14	2	2	2	2	42
Súčet ^d	720	81,3	119	13,4	15	1,7	32	3,6	252

^a súčet obsahov makroprvkov v % ; ^b n – počet stanovení; ^c % – percento z počtu vzoriek s príslušným obsahom a so zodpovedajúcou hodnotou z; ^d súčet – súčet všetkých realizovaných stanovení

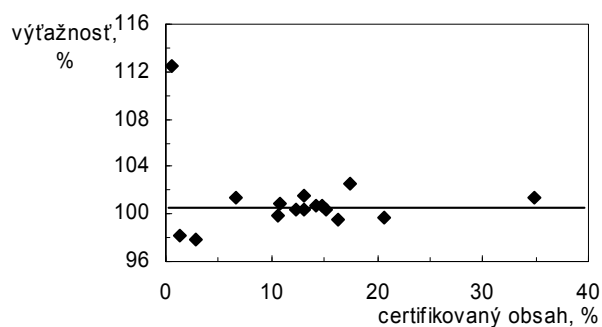
a



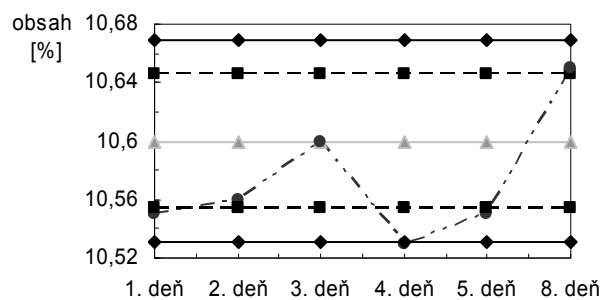
b



c



d



Obr. 1. Grafické znázornenie určených validačných charakteristík a regulačný diagram (RD) pre Al: a) hodnotenie výťažnosti pomocou smernice priamky ($b \approx 1$) pre RM v celom pracovnom rozsahu; b) hodnotenie odchýlky od 100% výťažnosti pre RM v celom pracovnom rozsahu; c) hodnotenie RSD stanovenia pre RM v celom pracovnom rozsahu; d) príklad vedenia RD v časovom rozsahu 1 pracovného týždňa pre CRM – GSD 9

Tabuľka VI

Vyhodnotenie dlhodojej stability merania pre železo a titán v CRM „Buffalo river sediment“

Prvok	Certifikovaný obsah $\pm U^a$ [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Nameraný obsah [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Smerodajná odchýlka – s [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
Fe	41 100 $\pm$ 1000	40 977	367,05	0,9
Ti	4570 $\pm$ 180	4628	74,25	1,6

^a rozšírená neistota merania

vzdialené ($R \approx 0,9$) od kritickej hodnoty korelačného koeficientu (R_{krit}), ktorá je pre výpočtové podmienky a hladinu významnosti α rovná $R_{\text{krit}}=0,482$ ($\alpha = 0,05$ – zodpovedá pravdepodobnosti 95 %; počet bodov v závislosti $n = 15$).

Charakteristiky potrebné pre spracovanie sú vzorovo uvedené pre Al_2O_3 v tab. IV, ktorá obsahuje výsledky stanovenia RM, certifikovaný obsah RM, priemernú hodnotu stanovenia RM, odchýlku presnosti (opakovateľnosťou) a správnosti (výťažnosťou), v koncentračnom rozsahu, ktorý bude validovaný a v ktorom sa budú pohybovať prevádzkovo stanovované vzorky. Smerodajná odchýlka s a RSD porovnáva nameraný a certifikovaný obsah, výťažnosť má pre obsahy prvkov blízke medzi stanovenia väčší rozptyl hodnôt. Súvisí to s väčšou RSD merania pri nízkych koncentráciách. Príklad grafického znázornenia validačných charakteristík, ktoré môže byť alternatívou k tabuľkovej forme, spolu s RD pre Al_2O_3 uvádza obr. 1a–d.

Ďalším spôsobom overenia správnosti je medzilaboratórna štúdia, ktorá bola v rámci validácie realizovaná. Hodnotenia výsledkov pomocou z-skóre je uvedené v tab. V.

Akceptovateľné z-skóre je z intervalu $<-2;+2>$. Kvalita výsledkov analýz pôd bola veľmi dobrá: 94,7 % analýz (81,3+13,4) vyhovuje podmienke, že absolútna hodnota $|z| < 2$ (viď tab. V, posledný riadok stĺpca 3 a 5). Parametrom z-skóre neboli vyhodnotené analýzy len v tom prípade, keď počet výsledkov z jednotlivých laboratórií bol < 6 . Zhodnotených bolo 30 vzoriek pôd, ktoré sú zoradené podľa stúpajúceho obsahu pre makroprvky, stopové obsahy nie sú uvedené (viď tab. V).

Dlhodobá stabilita bola vyhodnotená regulačnými diagramami (obr. 1d) a celkovou odchýlkou stanovenia od certifikovaných hodnôt (tab. VI). Príklad RD pre modelové obdobie 1 týždeň je uvedený na obr. 1d pre Al_2O_3 . Pri kontrole dlhodojej stability boli splnené požiadavky na priebeh RD za hodnotené obdobie. Obsah analytu v CRM periodicke zaradovaného do prevádzkových meraní neprekročil hodnotu 3s (hornú a dolnú regulačnú medzu diagramu) a dlhodobá stabilita bola hodnotená za obdobie 1,5 roka. Jej vyhodnotenie pre prvky Fe a Ti, v CRM „Buffalo river sediment“, uvedené v tab. VI, hovorí, že v priebehu 1,5 roka bola RSD stanovenia menšia ako 2 %.

Validovaný kalibračný rozsah a kalibrácia: základná užívateľská kalibrácia je dodaná výrobcom na základe požiadaviek laboratória. Bolo na ňu použitých 51 CRM s potrebným rozsahom prvkov a obsahov. Zahŕňali rôzne

typy vzoriek (sedimenty, pôdy, silikáty, granity, bazalty, diority, vápence, oxidy prvkov, rudy, uhlie, atď.) a pochádzali z uvádzaných zdrojov: United States Geological Survey, USA (USGS); Canadian Certified Reference Materials Project, Canada (CCRMP); Centre Recherches Petrographiques et Géochimiques, France (CRPG); Bureau of Analysed Samples, UK (BAS); Geological Survey of Japan, Japan (GSJ); Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, China (IGGE); Zentrales Geologisches Institut, Berlin (ZGI); Bureau Communautaire de Références, Brussels (BCR); South African Reference Material (SARM). Softvér spektrometra umožňuje rozšíriť základnú kalibráciu pomocou pridaných CRM a LRM, kalibráciu pre ďalšie prvky a vytvorenie úplne novej kalibrácie pre inú vzorkovú maticu. Boli vytvorené nové kalibrácie pre kvantitatívny rozbor hlavných prvkov v prírodných maticiach meraných z tavených perál. Validačné charakteristiky stanovené pri vývoji kalibrácie metódou tavených perál pre makroprvky sú uvedené na obr. 1a–d, v tab. III; IV; V a tab. VI.

Ako kalibračné a overovacie štandardy boli použité: a) medzinárodné CRM: riečne sedimenty (NIST 2704, GSD 9, GSD 10, GSD 12, STSD 2, STSD 4); pôdy (NIST 2709, NIST 2711, GSS 4, RENDZINA 12-2-09); úletové popolčky (ECH, ENO, EOP); uhlie (SARM 18, SARM 20); horniny (Graisen GnA, Granit GM, Bazalt BM, GEOP-T 1-5, NIST 70a, NIST 278, NBS 688, SY-4, ZVVC); b) rezortné RM; c) interné (laboratórne) RM (LRM): napr. riečne sedimenty (Voznica, Telgárt, ZŠ atď.); zeolity, pôdy (ISE 921, ISE 982); žula (Ž-1).

Záver

Bola vypracovaná analytická metóda pre kvantitatívne stanovenie hlavných prvkov v environmentálnych, geochemických a geologických vzorkách. Experimentálne určené charakteristiky zodpovedajú požiadavkám pre validáciu analytického stanovenia metódou ED XRF. Validovaná analytická metóda je prevádzkovo realizovateľná s presnosťou (opakovateľnosť) do 5 % a správnosťou (výťažnosť) v intervale 85–115 % v celom kalibračnom rozsahu. Dosiahnuté medze detekcie pre oxidy kovov sa pohybovali v intervale 0,02–0,20 %, v závislosti od prvku. Pri štúdiu dlhodojej stability merania, RSD nepresiahli hodnotu 2 %. Metóda bola validovaná pre širokú škálu prírodných tuhých materiálov (pôdy,

horniny, riečne a jazerné sedimenty) a externé overenie medzilaboratónym testom potvrdzuje jej vhodnosť pre analýzu makroprvkov v silikátových materiáloch. Vyhovuje pre potreby environmentálneho a geologického výskumu, prieskumu, monitoringu, a geochemického mapovania. Bola podkladom pre návrh a vypracovanie odvetvovej technickej normy MŽP Slovenskej republiky. Publikovaná práca má poslúžiť ako rámcová informácia a metodická pomôcka pre prevádzkového analytika, pri vývoji a validácii analógických metód.

Zoznam použitých skratiek

CL	centrálna línia v regulačnom diagrame
CRM	certifikovaný referenčný materiál
HOPG	grafit (vysoko orientovaný pyrolytický grafit)
ED XRF	energiovodisperzný röntgenfluorescenčný, -é, -á (spektrometria)
LOD	medza detekcie
LOQ	medza stanovenia
LRM	laboratórny referenčný materiál
REC	výtlačnosť (recovery)
RD	regulačný diagram
RM	referenčný materiál
RSD	relatívna smerodajná odchýlka
XRF	röntgenfluorescenčný, -é, -á (spektrometria)

LITERATÚRA

1. Wegscheider W., Ellis A. T., Goldbach K., Leyden D. E., Mahan K. I.: *Anal. Chim. Acta* 188, 59 (1986).
2. Baranowski R., Rybak A., Sobczyński T.: *Polish J. Environ. Stud.* 10, 297 (2001).
3. Pentiu T., Ponta M., Levei E., Gheorghiu E., Kasler I., Lordos E.A.: *Chem. Pap.* 62, 114 (2008).
4. Arain M. B., Kazi T. G., Jamali M. K., Jalbani N., Afridi H. I., Shah A.: *Chemosphere* 70, 1845 (2008).
5. Šestínová O., Brehuv J., Hančulák J., Špaldon T., Fedorová E.: *Chem. Listy* 102, 465 (2008).
6. Matúš P., Kubová J.: *Chem. Listy* 96, 174 (2002).
7. Vojteková V., Nováková J., Mackových D., Blašková J.: *Chem. Pap.* 62, 160 (2008).
8. Vojteková V., Nováková J., Mackových D.: *Environ. Chem. Lett.* 7, 1 (2008).
9. Ellison S. L. R., Rösslein M., Williams A.: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements*, 2. vyd. EURACHEM CITAC Guide CG 4, Laboratory of the Government Chemist, London 2000.
10. MSA-L/05, *Validácia kalibračných metód*. SNAS, Bratislava 2002.
11. Suchánek M., Plzák Z., Šubrt P., Koruna I.: *Kvalimetrie 7. Validace analytických metod*. Eurachem – ČR, Praha 1998.
12. MSA 0105-97 (EAL-G23): *Vyjadrovanie neistôt pri kvantitatívnych skúškach*. SNAS, Bratislava 1997.
13. MSA 0104-97 (EAL-R2): *Vyjadrovanie neistôt pri kalibrácii*. SNAS, Bratislava 1997.

V. Vojteková, A. Majchrák, D. Mackových, and J. Blašková (*Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Sciences, P.J. Šafárik University, Košice, Slovakia*): **Development of an Analytical Method for Determination of Major Elements by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry**

The present work aims to be a methodical tool and frame information for an engineering analyst in pursuing the validation of similar analytical methods. A method was developed for determination of major elements in solid environmental matrices (soils, ores, river and lake sediments). The determination has been carried out using fused lithium tetraborate pearls. The obtained validation characteristics correspond with those required for analytical validation of the method. The present method shows repeatability within 5 % and accuracy 85–115 % in the whole determination range. Detection limits for metal oxides ranged from 0.02 to 0.20 %. The RSDs in a long-term stability study did not exceed 2 %. The validation results and other tests confirm suitability of the ED XRF spectrometry for analysis of major elements in solids of environmental and geological origin and compatibility with the methods used in reference laboratories. The method is practical in terms of sample preparation, costs and time saving.