Određivanje sastava pepela biomase drvne sječke

Bezina, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:558676

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Bezina

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Zavod za analitičku kemiju

Kristina Bezina

ODREĐIVANJE SASTAVA PEPELA BIOMASE DRVNE SJEČKE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger
Dr. sc. Mirjana Novak Stankov
Doc. dr. sc. Dragana Vuk

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Danijeli Ašperger što mi je omogućila izradu ovog rada svojim mentorstvom i stručnim vodstvom te pomogla vlastitim iskustvom i znanjem.
Posebno se želim zahvaliti svojim prijateljicama koje su mi nesebično pomagale i poticale me na napredak.
Također se želim zahvaliti i svojoj obitelji koja mi je omogućila ovaj studij i bila mi velika podrška u mom radu.

Sadržaj

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. BIOMASA 2
2.2. PEPEO 3
2.2.1. Leteći pepeo 4
3. DIGESTIJA ILI RAŠČINJAVANJE 5
3.1. SUHA DIGESTIJA 7
3.2. MOKRA DIGESTIJA 8
3.1.1. Mokra digestija pomoću toplinske energije 8
3.1.2. Mokra digestija pomoću ultrazvučnog zračenja 9
3.1.3. Mokra digestija pomoću infracrvenog zračenja 9
3.1.4. Mokra digestija pomoću mikrovalnog zračenja 9
3.2. SPEKTROMERTRIJA ATOMSKE APSORPCIJE TEMELJENA NA UV I VID 10
ELEKTROMAGNETSKOM ZRAČENJU 10
3.2.1. Atomske emisijske metode s atomizacijom u plazmi 10
3.2.1.1. Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi (ICP-OES) 11
3.3. RENDGENSKA FLUORESCENTNA ANALIZA (XRF-ANALIZA) 12
3.3.1. Energetsko-disperzivna rendgenska fluorescencija (EDXRF) 13
4. EKSPERIMENTALNI DIO 15
4.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE 15
4.1.1. Uzorci 16
4.1.2. Instrumenti 17
4.1.3. Metoda rada 20
4.1.4. Mikrovalna digestija u dva stupnja 22
4.1.5. ICP-OES spektrometar 23
4.1.6. EDXRF spektrometar 24
5. VALIDACIJA ANALITIČKE METODE 27
5.1. PARAMETRI VALIDACIJE I KRITERIJI PRIHVATLJIVOSTI 29
6. REZULTATI I RASPRAVA 31
6.1. UMJERAVANJE 31
6.2. ISPITIVANJE PRECIZNOSTI 34
6.3. ODREĐIVANJE GRANICE DETEKCIJE I GRANICE KVANTIFIKACIJE 35
6.4. ISPITIVANJE LINEARNOSTI 36
6.5. ISPITIVANJE TOČNOSTI 41
6.6. REZULTATI ISPITIVANJA 42
7. ZAKLJUČCI 51
8. LITERATURA 52
9. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA 55
10. POPIS SLIKA 56
11. POPIS TABLICA 57
12. ŽIVOTOPIS 59

SAŽETAK

ODREĐIVANJE SASTAVA PEPELA BIOMASE DRVNE SJEČKE

Čvrsta biogoriva kao obnovljivi izvor energije su danas sve više u upotrebi kao gorivo u bio elektranama. Tijekom njihovog izgaranja nastaje pepeo koji je potrebno dalje koristiti kao sirovinu ili zbrinjavati na odlagališta, pri čemu je sastav pepela jako bitan jer sadržaj pojedinih oksida znatno utječe na moguće daljnje korištenje pepela.

Određivanje sastava pepela obuhvaća određivanje sadržaja oksida: Na_2O, K_2O, CaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 i SiO_2. Za njihovo određivanje najčešće se koristi EDXRF spektrometar kao odlična analitička tehnika za brzo i precizno određivanje velikog broja elemenata u kompleksnim maticama uzoraka.

Problem prilikom razvoja EDXRF metoda za analizu sastava pepela biomase je potrebno osigurati dovoljan broj referentnih materijala za izradu metode. Kako do sada na tržištu ne postoje referentni materijali pepela biomase, jedan od načina je određivanje sastava pepela drugom analitičkom tehnikom (ICP-OES) te primjena tih rezultata kao referentnih vrijednosti za razvoj metode na EDXRF spektrometru.

Eksperimentalni rad je uključivao raščinjavanje ili digestiju pepela biomase potpomognutom mikrovalovima te određivanje sadržaja glavnih elemenata na ICP-OES-u. Metoda određivanja je provjerena certificiranim referentnim materijalom NIST SRM 2690 Coal Fly ash. Na osnovu dobivenih rezultata isti uzorci pepela se koriste za umjeravanje metode određivanja sastava pepela na EDXRF-u. Nakon razvoja metode provedena je validacija metode.

Metoda određivanja sastava pepela potom je primijenjena na realnim uzorcima pepela iz bio elektrana.

Ključne riječi: *sastav pepela, mikrovalna digestija, EDXRF spektrometar, ICP-OES analitička tehnika*

ABSTRACT

CONTENT DETERMINATION OF WOOD CHIPS ASH

Solid fuels as a renewable source of energy are now increasingly in use as fuel in bio plants. During their combustion, ash is produced which needs to be further used as raw material or disposed of at landfills. The composition of ash is very important because the content of certain oxides significantly influences the possible further use of ash.

Determination of ash composition includes determination of oxide content: Na_2O, K_2O, CaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 and SiO_2. For their determination, the most commonly used is EDXRF spectrometer as an excellent analytical technique for fast and precise determination of a large number of elements in complex samples.

The problem with the development of the EDXRF method for analyzing the composition of ash biomass lies in providing a sufficient number of reference materials for method calibration. As there are no reference biomass materials available on the market, one way is to determine the composition of ash by another analytical technique (ICP-OES) and apply these results as reference values for developing the EDXRF spectrometer method.

The experimental work will include digestion of biomass ashes by microwave digestion and determination of the main elements of the ICP-OES. The determination method will be tested with the certified reference material NIST SRM 2690 Coal Fly ash. Based on the results obtained, the same ash samples will be used to calibrate the method for determining the composition of ash on EDXRF. After the method is developed, validation will be performed. The method for determination of ash composition will be applied on real samples of ash from the bio power plant.

Key words: *ash composition, microwave digestion, EDXRF spectrometer, ICP-OES analytical technique*

1. UVOD

U Hrvatskoj se trenutno proizvodi pepeo uglavnom u bio elektranama, pilanama, industriji drvnih proizvoda i tvornici celuloze te spaljivanjem drvnog otpada iz šuma i drvne industrije, kao što su kore, grančice itd. Hrvatska ima vrlo veliku drvnu industriju i potencijal za gorivo dobiveno iz biomase, obzirom kako 48 % teritorija Republike Hrvatske čine šume. Proizvodnja drveta i industrija proizvodnje električne energije sve se više pomiču korištenju biomase otpada od drva i obrade šuma za proizvodnju toplinske i električne energije. Prema grubim procjenama godišnje se proizvede oko 3500 tona drvenastog pepela.[1]

Obzirom na sve veća nastojanja da se čvrsta biomasa koristi kao gorivo, sve će se veće količine pepela stvarati, što predstavlja velik izazov za skladištenje, tj. upravljanje nusproizvodom.

Ekološka svojstva pepela biomase odnose se na količinu teških metala i njihovo ponašanje tijekom ispiranja. Pepeo čvrstog biogoriva zahtijeva pozornost obzirom na količine teških metala, budući da ne ispunjavaju utvrđene granične koncentracije za ponovnu upotrebu u poljoprivredi kao mineralna gnojiva. Ugradnjom pepela u cementne materijale imobilizirat će se štetne tvari u pepelu.

Ovakav čin doveo bi do smanjenja troškova odlaganja pepela, smanjenja potrošnje energije, očuvanja prirodnih izvora te smanjenja emisije stakleničkih plinova.[1]

2. OPĆI DIO

2.1. BIOMASA

Biomasa kao izvor energije, a u skladu sa člankom 3. *Zakona o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji,* može se tumačiti kao biorazgradivi dio proizvoda, ostataka i otpadaka od poljoprivrede, (koje uključuju tvari biljnoga i životinjskoga podrijetla), šumarstva i srodnih industrija, te dopuštene biorazgradive dijelove komunalnoga i industrijskog otpada. Općenito biomasa se može smatrati gorivom prirodnog porijekla koje je u cijelosti obnovljivo.[2]

Kako biomasa potječe iz raznih vrsta sirovina može se podijeliti na dvije glavne cjeline:

1. prema porijeklu:
   a) drvna ili šumska biomasa:
      • ostaci i otpaci iz šumarstva i drvne industrije,
      • proizvodi kultura kratkih ophodnji (drvenasto brzorastuća vrsta goriva, tzv. energetski nasadi),
   b) nedrvna biomasa:
      • proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće alge i trave),
      • ostaci i otpaci iz poljoprivrede,
   c) biomasa životinjskog porijekla:
      • životinjski otpad i ostaci,
2. prema konačnom pojavnom obliku:
   • čvrsta biogoriva,
   • bioplinovi,
   • kapljevita biogoriva (bioetanol, biodizel, alkohol).

Biomasa koja se i kroz povijest koristila u energetske svrhe, ponajviše klasičnim načinom iskorištavanja kao gorivo za proizvodnju toplinske energije, a kasnije i za pogon strojeva, vozila i sl., danas se prvenstveno koristi kao zamjena za fosilne izvore energije, gdje god je to moguće, a radi što većeg smanjenja štetnih emisija koje nastaju pri njenom izgaranju. Biomasa je neutralna u odnosu na ugljični dioksid, te se isti CO_2 koji nastaje njezinim izgaranjem zatim apsorbira i koristi za rast i razvoj drugih biljaka, što znači da je sveukupna emisija ugljičnog dioksida koja nastaje izgaranjem biomase uključena u zatvoreni životni ciklus CO_2 na Zemlji.[2]

2.2. PEPEO

Pepeo je anorganski, nesagorivi čvrsti dio goriva koji zaostaje poslije procesa sagorijevanja i sadrži najveći dio mineralnih frakcija koje potječu iz biomase (Slika 1.).[3]

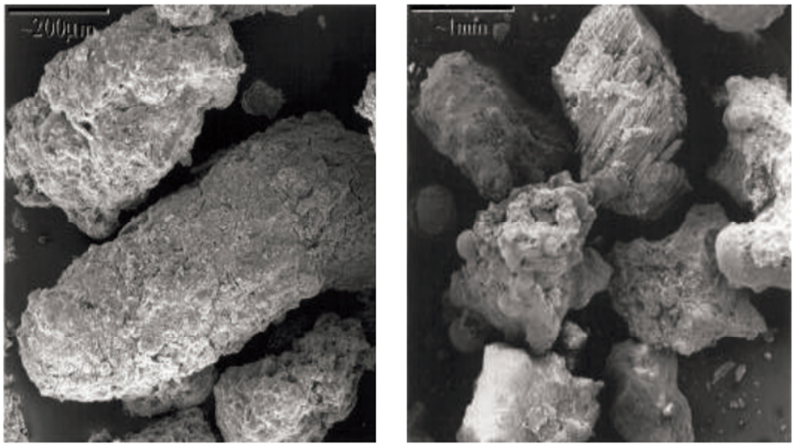
Sadržaj pepela može varirati od 1 % pa sve do 30-40 % mase od ukupne količine biomase, s time da u bioelektranama pepeo čini smjesu pepela sa dna ložišta (95 %) i letećeg pepela (5 %), a može ovisiti o vrsti biomase, načinu prikupljanja, temperaturi toplinske obrade kao i o vrsti postrojenja.[3]

Različite vrste biomase u usporedbi sa ugljenom imaju manje ugljika, aluminija i sumpora, a više kisika, klora, kalija i kalcija. Svi ti elementi utječu na topivost pepela, a samim tim i na korozijske procese i lijepljenje pepela na zidovima postrojenja.

Drvo bez kore ima najmanji udio pepela, za razliku od poljoprivrednih biogoriva, koja imaju visok udio pepela. Također veći sadržaj pepela dobiva se npr. sagorijevanjem poljoprivredne biomase što dovodi do smanjenja vrijednosti bogoriva, ali i do povećanja emisije čestica što se svakako želi izbjeći.[3]

Ovisno o vrsti biomase vrlo je važno poznavati sastav pepela, prvenstveno količine anorganskih elemenata, kako bi se sukladno tipu biomase izgradilo prikladno postrojenje za sagorijevanje.[3]

Uzorkovanje pepela se provodi iz spremnika prema normi *HRI CEN/TR 15310-2:2008* [4] na način da se spremnik vizualno podijeli na četiri jednaka dijela iz kojih se zatim uzima što više pojedinačnih uzoraka sa što je moguće više različitih mjesta i dubina kontejnera. Svi pojedinačni uzorci se stavljaju u plastičnu kantu te se plastičnom lopaticom homogeniziraju i prenesu u plastični spremnik za transport do laboratorija. [3]



Slika 1. Mikrografi pepela od drvne biomase - pepeo s dna peći.[5]

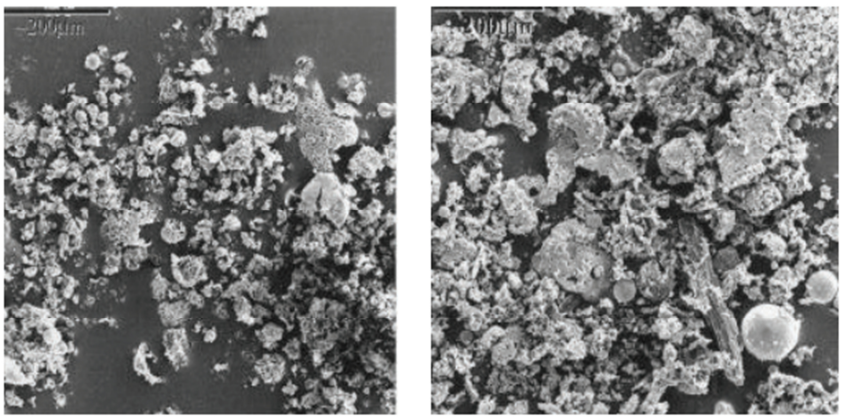
2.2.1. Leteći pepeo

Leteći pepeo (Slika 2.) nastaje kao nusprodukt izgaranjem organskog materijala (najčešće drveta ili ugljena), a sastoji se od finih čestica koje se dižu zajedno s plinovima nastalim izgaranjem. Fine čestice pepela se u industrijskim postrojenjima skupljaju uz pomoć elektrostatskih taložnika i čestičnih filtera, izdvajaju se i skladište zajedno s pepelom s dna, te koriste kao pucolanski materijal, te se čak 43 % svog otpadnog pepela reciklira na ovaj način.

Leteći pepeo većinom se sastoji od silicijevog dioksida i kalcijeva oksida, ali i od ostalih za zdravlje ljudi opasnih sastojaka kao npr. tragova arsena, kroma, olova, vanadija, kobalta, mangana, molibdena, selena i stroncija.

Upotreba letećeg pepela je vrlo široka i može ga se koristiti u poljoprivredi (gnojivo), stabilizaciji otpada, stabilizaciji nestabilnog tla, smanjenju temperature ledišta vodenih površina i svakodnevnim proizvodima (kozmetika, paste za zube, automobilska industrija i slično), no daleko najširа upotreba letećeg pepela je u građevinarskoj industriji i to kao punilo i zamjena za portland cement, s kojim dijeli neka svojstva, a daleko je jeftiniji.

Kemijski sastav važnih oksidnih spojeva koji reguliraju prikladnost drvnog pepela kao nadomjesni materijal u cementu su:, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, CaO[6] .



Slika 2. Mikrografi pepela od drvne biomase - leteći pepeo.[5]

3. DIGESTIJA ILI RAŠČINJAVANJE

Digestija je uobičajena tehnika koja se koristi kako bi se svi analiti iz uzorka pepela u prisustvu organskih molekula mogli prevesti iz čvrste faze u otopinu prije analize pomoću plazme u pobudi, atomske apsorpcijske spektometrije

Ova se tehnika obično postiže izlaganjem čvrstog uzorka jakoj kiselini u zatvorenoj posudi i podizanjem tlaka i temperature potpomognuto mikrovalovima. Ovo povećanje temperature i tlaka medija za uzorke niskog pH povećava i brzinu toplinskog razlaganja uzorka i topljivost teških metala u otopini. Jednom kad su ti teški metali u otopini, moguće je kvantificirati uzorak kroz elementarne analitičke tehnike.[6]

Kod analize pepela biomase česta je analiza elemenata u tragovima, a očekivane vrijednosti koncentracija elemenata su veličine µg/g što povećava vjerojatnost pogreške metode i potrebu za pronalaženjem što prihvatljivije tehnike.[6]

Sredstva za digestiju mogu biti bazična ili kisela, od baznih najčešće su to Na_2CO_3 i Na_2CO_3+ S, dok se za većinu postupaka raščinjavanja uzoraka koriste jake kiseline (HNO_3, HCl, H_2SO_4, HF) pri povišenim temperaturama. Kako bi priprema uzorka bila što bolja, potrebno je varirati različitim količinama kiselina i reagensa u kombinaciji s energijom kako bi se postiglo potpuno otapanje uzoraka u što kraćem vremenu i sa što manjom količinom reagensa.

Mokro raščinjavanje koristi tekuće oksidacijsko sredstvo kao što je dušična, sumporna i perklorna kiselina. Mikrovalna digestija provodi se u otvorenim i zatvorenim sustavima, a najčešće se provodi u zatvorenim sustavima zbog mogućnosti kontrole tlaka i temperature. [6]

Suho raščinjavanje uglavnom uključuje spaljivanje organskog spoja u zraku ili u struji kisika.[6]

U postupke raščinjavanja također se ubrajaja i potpomognuto ultrazvukom koje se može provoditi pomoću ultrazvučne kupelji ili sonde.

Prednosti mikrovalnog raščinjavanja je osim sigurnosti rada, mogućnost istovremenog raščinjavanja više uzoraka, automatizacija rada digestije, smanjenje količina reagensa, kao i skraćivanje vremena raščinjavanja, dok su glavni nedostatci ove metode raščinjavanja neravnomjerna raspodjela zračenja između svih posuda digestije kod istovremenog rada i povišena koncentracija kiselina u parama nakon digestije.[6]

Kiseline koje se najčešće koriste za su raščinjavanje kombinacija kloridne, dušične i fluorovodične kiselina te vodikov peroksid. Ukoliko se za razaranje čvrstih uzoraka koristi fluorovodična kiselina, višak se fluorovodične kiseline mora neutralizirati bornom kiselinom, zbog toga što fluorovodična kiselina može prouzročiti oštećenje kvarcnih posudica. Međutim, dodatak H_3BO_3 također može utjecati na krajnju otopinu povećanjem sadržaja čvrste tvari što za posljedicu ima povećanje pozadinskog signala, a time i smanjenje osjetljivosti instrumenta usljed raznih interferencija.[6]

Ovim postupkom raščinjavanja uzoraka važna je mogućnost izmjene i programiranja snage mikrovalnog zračenja, kao i temperature te tlaka. Također je uočena veća točnost rezultata laganijom i sporijom digestijom radi postepenog povećanja tlaka i temperature u posudama, čime se znatno smanjuje gubitak analita.

Povećanje učinkovitosti mikrovalnog raščinjavanja također se može postići i raščinjavanjem u više koraka, te tako postoji raščinjavanje u jednom, dva ili tri koraka.

Kako je mikrovalno raščinjavanje prihvaćeno kao najčešće korištena metoda za razgradnju čvrstih uzoraka napravljena su brojna istraživanja analize pepela biomase, ugljena i raznih drugih organskih i anorganskih uzoraka, a pregled takvih metoda raščinjavanja prikazano je u Tablici 1.

Tablica 1. Pregledni radovi digestija raznih uzoraka i metode njihove analize.

UZORAK	ANALIT	DIGESTIJA	ANALITIČKA METODA	GODINA	REFERENCA
Sediment i tlo	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Mikrovalna digestija po 6 uzoraka kroz dvije različite procedure 1. Procedura: 0,25 g uzorka + 8 mL zlatotopke (HNO_3:HCl, 1:3) kroz 6 koraka: Od 250-600 W, 34 min i 300 W, 6 min. 2. Procedura: Jednostupanjska 0,25 g uzorka+ 2 mL HF (40 % w/v) + 2 mL HNO_3 (67 w/v) + 6 mL HCl (37 % w/v) 1 korak: Od 250-600 W, 34 min Dvostupanjska slijedi nakon hlađenja i dodaje se 2 mL H_3BO_3 prije petog koraka. 300 W, 6 min	ICP-OES	2000	[6]
Ugljen	Al, Ca, Fe, Mg i elementi u tragovima Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn	(HNO_3, 61%) (HF, 46 %) i (H_2O_2, 30 %) Mikrovalna digestija: Jednostupanjska 0,25 g uzorka + smjesa kiselina (HNO_3+H_2O_2, 5:3 mL ili HNO_3	ICP-AES	2005	[7]

		+ H_2O_2 + HF, 5:2:1 mL; od 250-600 W, 110 °C, 35 min Dvostupanjska 0,25 g uzorka + smjesa kiselina (HNO_3+H_2O_2, 5:3 mL ili HNO_3 + H_2O_2 + HF, 5:2:1 mL): u prvom koraku: od 0-400 W, 110 °C i 38 min, a u drugom koraku od 250 do 600 W, 130 °C i 35 min. I na kraju se u svaku posudu dodaje (HNO_3 + H_2O_2, 2:1 mL)			
Leteći pepeo	Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Mn, Fe	Mikrovalna digestija : 0,5g uzorka + zlatotopka (HNO_3:HCl, 2:6 mL) ili se dodaje samo 8 mL HNO3, stajanjem 16 sati na sobnoj temperaturi prije digestije od 2 sata na 120°C.	ICP-AES	2013	[8]
Metalurški uzorci		Dva načina digestije 1.Način: otvoreni sustav 1g uzorka +10 mL HCl + 5 mL HNO_3 + 10 mL HF + 5 mL H_2SO_4, te nakon uparavanja do nastanka para SO_3 i na kraju se doda 5 mL HCl. 2. Način: mikrovalna digestija 0,5g uzorka + 10 mL HNO_3 pri tlaku od 60 bara i temperaturi od 240 °C	ICP-OES, AAS-GF	2015	[9]

3.1. SUHA DIGESTIJA

Suha digestija s taljivima koristi se kod razgradnje silikata, vatrostalnih materijala, mineralnih oksida i legura željeza.

Glavni nedostatci ove metode su nečistoće u taljevinama, visok sadržaj elektrolita u konačnoj otopini, pogotovo u slučaju nekih spektrometrijskih tehnika te rizik od kontaminacije i gubitaka pri

isparavanju.[7] Suha digestija bez taljevina se koristi za uklanjanje organskih materijala, prije određivanja elemenata, a sastoji se od paljenja organskog spoja u struji zraka ili kisika.

3.2. MOKRA DIGESTIJA

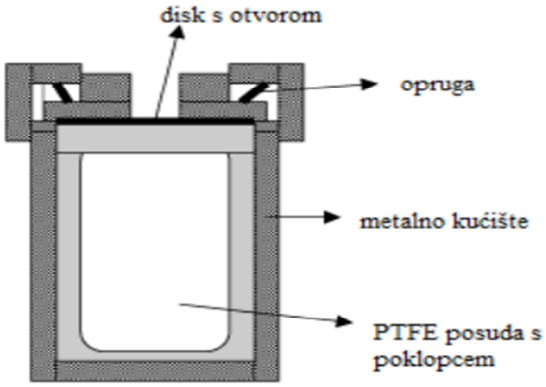
Mokra digestija za razgradnju uzoraka koristi razna oksidirajuća sredstva koja omogućuju izdvajanje metala iz anorganskih matica.

Najčešće korištene kiseline u mikrovalnoj digestiju su fluorovodična, sumporna, nitratna, kloridna i fosforna kiselina te vodikov peroksid, kao i njihove mješavine, a važni čimbenici uzeti u obzir su kombinacija koncentrirane kiseline, grijanja, tlaka, kao i jakost kiseline, njezina oksidativna moć, točka vrenja, topljivost dobivenih soli i čistoća. Uzorci mogu biti: pepeli, sedimenti, tla, metalne legure, minerali, stijene, gline, ugljeni i silikati.[7]

Mokri postupci mogu se provesti pomoću različitih oblika energije: ultrazvučne, toplinske, i energije zračenja.

3.1.1. Mokra digestija pomoću toplinske energije

Digestija u otvorenoj posudi provodi se na način da se posuda zagrijava bilo Bunsenovim plamenikom ili pećnicom. Nedostatci ove metode su dugo vrijeme digestije, uporaba velike količine reagensa, kontaminacija iz okoliša, korištenje jakih oksidativnih tvari poput vodikovog peroksida te potreba za stalnim nadzorom.[8] Digestija izvedena u tlačnoj posudi predstavlja bolje rješenje, jer se izbjegava gubitak hlapljivih elemenata kao i kontaminacija iz okoliša, ali i korištenje sve manjih količina uzorka (do 500 mg) kiselina ili smjesa kiselina. [8] Također se pokazalo da povećanje temperature ubrzava samu digestiju. Na Slici 3 shematski je prikaz mokre digestije u otvorenoj posudi.



Slika 3. Shema Tölg-ove PTFE "bombe" za pripremu uzorka. [9]

3.1.2. Mokra digestija pomoću ultrazvučnog zračenja

Općenito, ultrazvučna digestija uzoraka provodi se ultrazvučnom kupelji ili sondama, no češće se koriste ultrazvučne kupelji jer su jeftinije, dok sonde zahtijevaju kraće vrijeme digestije nego kupelji.[10] Prednosti ultrazvučne razgradnje su brza digestija, visoka učinkovitost obrade uzorka i male količine reagensa.

3.1.3. Mokra digestija pomoću infracrvenog zračenja

Digestija infracrvenim zračenjem ($1{,}2x10^{-14}$ do $6{,}0x10^{-12}$ Hz) koristi se za ekološke i biološke uzorke. Ovo zračenje uzrokuje povećanje molekularne vibracije i varijacija u molekularnoj rotaciji, generirajući toplinu, dok se analiti određuju izravno u cijevi kojoj su dodani svi reagensi te je zračena, a da se pritom izbjegla kontaminacija otopine. Ova vrsta digestije može se primjeniti i na grijanje tekućih i čvrstih uzoraka za određivanje hlapljivih analita.[10]

3.1.4. Mokra digestija pomoću mikrovalnog zračenja

Mikrovalna tehnologija je značajno unaprijedila neke tradicionalne metode u kemiji i inženjerstvu, a kako se mikrovalne peći već dugo koriste u kemijskoj industriji uveden je akronim MEC, koji označava mikrovalno-potpomognutu kemiju (eng. *Microwave-enhanced chemistry*).[11] Prednost korištenja fokusiranog-mikrovalnog sustava (eng. *Foucused systems*) koji daje bolje rezultate vidi se u većini slučajeva koji zahtijevaju digestiju velikih količina organskog materijala, što rezultira stvaranjem ogromne količine plina, ili ako je tijekom digestije potrebna višestruka dopuna jakim kiselinama.[11]

Glavne karakteristike komercijalno dostupnih fokusiranih-mikrovalnih tehnologija su:

a) Rukovanje velikim uzorcima koji mogu generirati veliku količinu plina, većinom kada se radi o organskim materijalima;
b) Korištenje različitih vrsta materijala za konstruiranje reakcijske posude (bor-silikatno stakla, kvarc i PTFE);
c) Optimizirani dodatak reagensa (ili uzoraka) u bilo kojem trenutku tijekom digestije čime se omogućuje postupno djelovanje kiseline; i mnoge druge.

3.2. SPEKTROMERTRIJA ATOMSKE APSORPCIJE TEMELJENA NA UV I VID ELEKTROMAGNETSKOM ZRAČENJU

Općenito se atomska spektrometrija kao dio instrumentalnih tehnika koji proučava kemijski sastav i strukturu temelji na energetskim promjenama koje se događaju u atomima kao posljedica apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja.[12]

Za analizu elemenata mogu se primijeniti različite metode atomske spektrometrije koje se temelje na ultraljubičastom i vidljivom zračenju. Područje elektromagnetskog zračenja iskoristivog u analitičke svrhe kreće se u području ‘’dijelova na milijun’’ (ppm), do ‘’dijelova na bilijun’’ (ppb). Prednosti tih metoda su brzina, visoka selektivnost, prikladnost i umjerene cijene instrumenata. Kako se spektrometrijska proučavanja atoma pomoću ultraljubičastog i vidljivog zračenja mogu obavljati samo u plinovitoj sredini zbog dobre razlučivosti pojedinačnih iona, prije same analize provodi se atomizacija, process kojim uzorak isparava i razgrađuje se uz nastajanje atomske pare. Spektroskopske atomske metode koriste apsorpciju, fluorescenciju i emisiju u svrhu kvalitativnih i kvantitativnih ispitivanja tvari [12], i četiri načina atomizacije: (1) atomizacija u plamenu, (2) elektrotermička atomizacija, (3) atomizacija pobudom u plazmi i (4) atomizacija u plazmi istosmjerne struje.

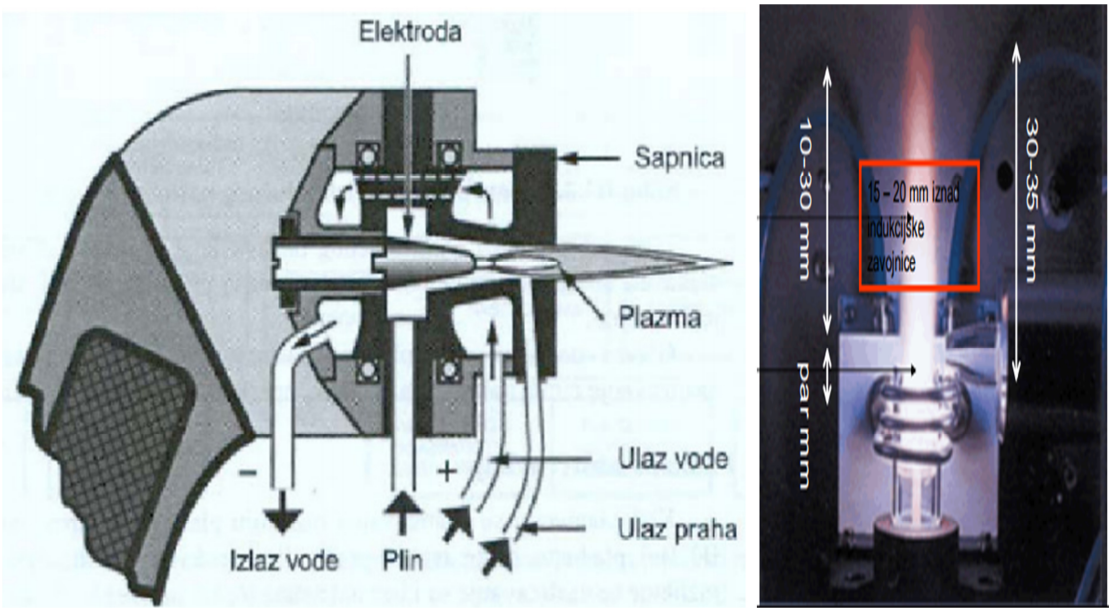
U instrumentima atomske spektrometrije primjenjuju se monokromatori ili filteri za odabiranje valnih duljina te fotonski detektori za određivanje intenziteta zračenja. Instrumenti imaju spremnik uzoraka, a on može biti plamen, plazma, luk ili iskra, koji sadrže plinski atomski uzorak. Spremnik atoma služi kao sredstvo za atomizaciju i spremnik atomskih para.

3.2.1. Atomske emisijske metode s atomizacijom u plazmi

Plazma u pobudi (ICP) za spektrokemijske analize razvijena je 1960. godine.
Za emisijske analize primjenjuje se argonska plazma čiji su ioni i elektroni osnovne vodljive vrste, a vodljivosti doprinose i kationi uzorka. Stvoreni u plazmi, ioni argona sposobni su za apsorpciju dovoljno snage iz vanjskog izvora, koja temperaturu održava na stupnju prikladnome za daljnju ionizaciju i beskonačno održavanje plazme. Od tri vrste izvora: istosmjernog električnog izvora, snažnih generator radiofrekvencije i mikrovalne frekvencije, najveće prednosti glede osjetljivosti i broja interferencija ima radiofrekvencijski izvor ili plazme u pobudi (ISP, eng. ICP).[13]

Na Slici 4.a shematski je prikazan izvor plazme u pobudi. Plazma u pobudi sastoji se od tri kvarcne epruvete i zavojnice koja proizvodi visokoenergetske radiofrekvencijske valove, kroz koje struji plin argon.

Promjer najveće cijevi je približno 2,5 centimetara, a vrh te cijevi okružuje indukcijska navojnica hlađena vodom i napajana radiofrekvencijskim generatorom. Ionizacija protoka argona započinje iskrom iz Tesline zavojnice. Nastali ioni dolaze u interakciju s promjenljivim magnetskim poljem, što je uzrok prstenastom kretanju iona argona. Uzorak se unosi u vruću plazmu na vrhu cijevi pomoću protoka argona kroz centralnu kvarcnu cijev. Uzorak može biti aerosol, toplinski proizvedena para ili fini prah.[13] Tipična plazma ima vrlo intenzivnu, blistavo bijelu jezgru prekrivenu plamenom (Slika 4.b). Nekoliko milimetara iznad cijevi nalazi se jezgra plazme, a proizvodi spektralni kontinuum, na koji je superponiran atomski spektar argona.[46] Temperatura plazme je oko 6000 K. Ova spektrometrijska tehnika je vrlo osjetljiva i pogodna za određivanje različitih elemenata.



a) **b)**

Slika 4. Shematski prikaz a) izvora plazme u pobudi, b) blistavo bijele jezgre plazme.

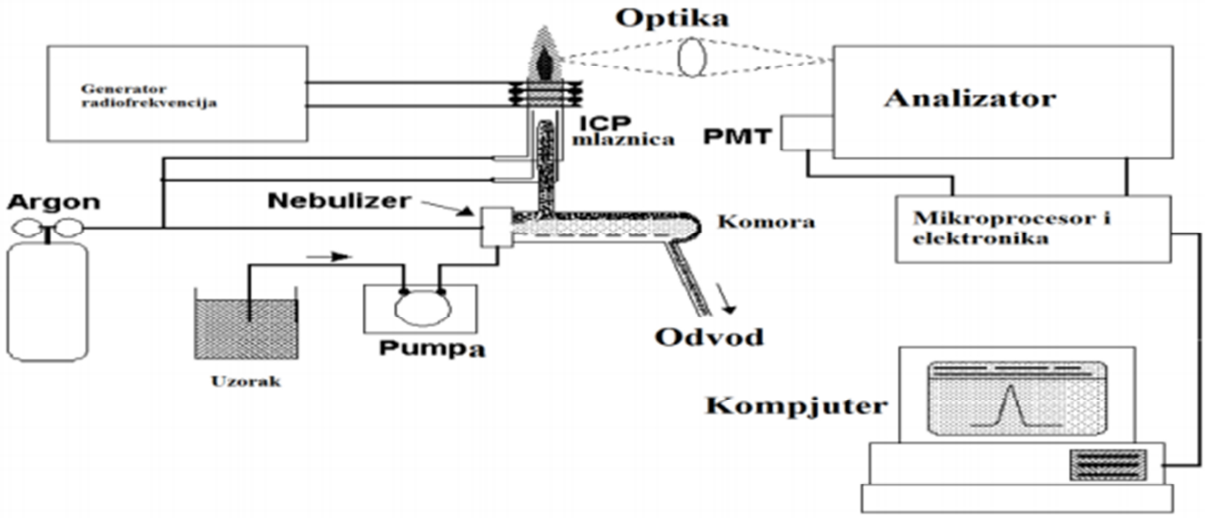
3.2.1.1. Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi (ICP-OES)

Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi jest tehnika koja se primjenjuje u analizi hrane, forenzičkoj analizi, analizi rudača te uzoraka tla i vode.

Prema definiciji, plazma je gusta smjesa visoko pobuđenih elektrona, iona, metastabilnih i neutralnih vrsta. Najčešće su to ioni argona. Upotrebljava se kao izvor iona prilikom pobude uzorka. Radna temperatura induktivno spregnute plazme je vrlo visoka (od 5000 do 10000 K) što dovodi do desolvatacije i termičke atomizacije analita uvedenog u centar plazme. Za ovu vrstu plazme energija je osigurana električnom strujom nastalom elektromagnetskom indukcijom (vremenskim variranjem magnetnih polja).[14]

Pomoću nebulizatora tekući uzorak prevodi se u aerosol te se kao takav unosi u ICP plamenik gdje otapalo isparava i pobuđuju se elektroni. U komori se aerosol razdvaja na velike kapljice koje se odvajaju u otpad, a fine male kapljice se odvode do plazme.[14] Više od 99 % injektiranog uzorka odlazi u otpad, dok se svega 1 % ili manje odvodi do plazme. U plazmi se pobuđuju ioni, a pri povratku u osnovno stanje dolazi do emisije zračenja karakterističnih valnih duljina za pojedini element te je upravo intenzitet tog emitiranog zračenja mjera koncentracije analita u plazmi. Zračenje se detektira i pretvara u električne signale koji se potom transformiraju u informacije o koncentracijama elemenata.

Na Slici 5 prikazan je tipičan ICP-OES uređaj.



Slika 5. Shematski prikaz ICP atomskog emisijskog spektrometra s osnovnim dijelovima Instrumenta.[15]

3.3. RENDGENSKA FLUORESCENTNA ANALIZA (XRF-ANALIZA)

XRF analiza je vrlo moćna analitička tehnika za spektrometrijsko određivanje skoro svih elemenata periodnog sustava prisutnih u uzorku od natrija (11) do urana (92), i osigurava granice detekcije na razini ispod ppm; također može lako i istodobno mjeriti koncentracije do 100 %.

Nerazorna je i pouzdana, zahtijeva vrlo malu količinu uzorka i pogodna je za krute, tekuće i praškaste uzorke.

Posljednjih godina postavljaju se sve viši standardi daljnjim razvojem X-zračenja fluorescentne tehnologije za stvaranje novih područja djelovanja za XRF spektrometere.

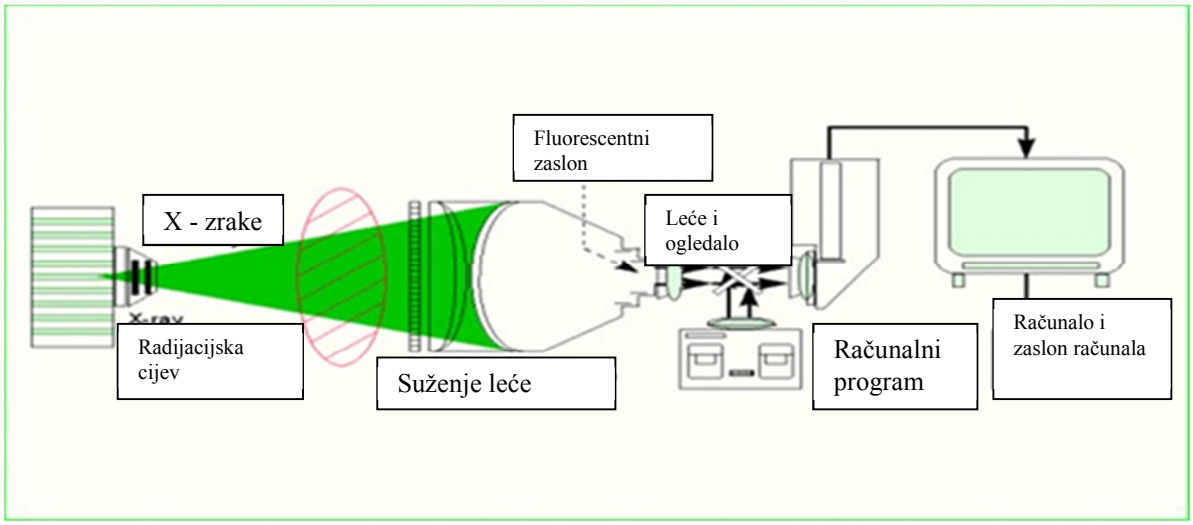
Primarno XRF zračenje je inducirano kada fotoni dovoljno visoke energije, emitirani iz izvora X-zraka, udaraju u ispitivani materijal– uzorak, dolaze u interakciju sa atomima analita. Fotoni visoke

energije uzrokuju ionizaciju elektrona iz unutrašnjih ljuski atoma u procesu koji se zove fotoelektrični efekt i stvaraju elektronske šupljine u unutrašnjim ljuskama (K, L, M...) pogođenog atoma.[16]

Za XRF analizu se koriste četiri različite vrste izvora X-zraka: (a) zatvorene rendgen cijevi (najčešće korištene), (b) radioaktivni izvori (najčešće korišteni), (c) rotirajuće anodne cijevi (rijetko korištene), i (d) sinkrotronsko zračenje (rijetko korišteno).

Većina komercijalno dostupnih rendgenskih spektrometara koristi zatvorenu rendgensku cijev kao izvor primarnog snopa za ekscitaciju uzoraka, što je prikazano na Slici 6.

Postoji niz instrumenata koji nude kompletan spektar fluorescentnih rendgenskih zraka, kao što su mali ručni, prijenosni spektrometri, ali također i višenamjenski laboratorijski ED-XRF spektrometri za posebne analitičke zadatke kao što je analiza elemenata u tragovima.[16]



Slika 6. Shematski prikaz XRF – spektrometra s osnovnim dijelovima.

3.3.1. Energetsko-disperzivna rendgenska fluorescencija (EDXRF)

Energetsko-disperzivna tehnologija rendgenske fluorescencije (ED-XRF) pruža jednu od najjednostavnijih, najtočnijih i najprofinjenijih analitičkih metoda za određivanje kemijskog sastava mnogih vrsta materijala.

Energetsko-disperzivni spektrometri postaju komercijalno dostupni tek ranih sedamdesetih godina 20-og stoljeća s pojavom čvrstih poluvodičkih detektora visoke rezolucije. Danas su takvi sistemi u upotrebi u velikom broju. U osnovi, EDXRF instrumenti imaju mnogo jednostavniji mehanički dizajn nego WDXRF instrumenti, detekcijski sustav ne sadrži nikakve pokretne dijelove već čvrst poluvodički detetor, najčešće Si(Li) detektor. Visoka geometrijska učinkovitost poluvodičkih detektora omogućava veliku raznovrsnost uvjeta ekscitacije. Primarno zračenje izlazi iz rendgenske

cijevi i odmah ide na ‘predtretman’ prije nego što dođe do uzorka, a taj predtretman varira u ovisnosti od tipa EDXRF instrumenta.[17]

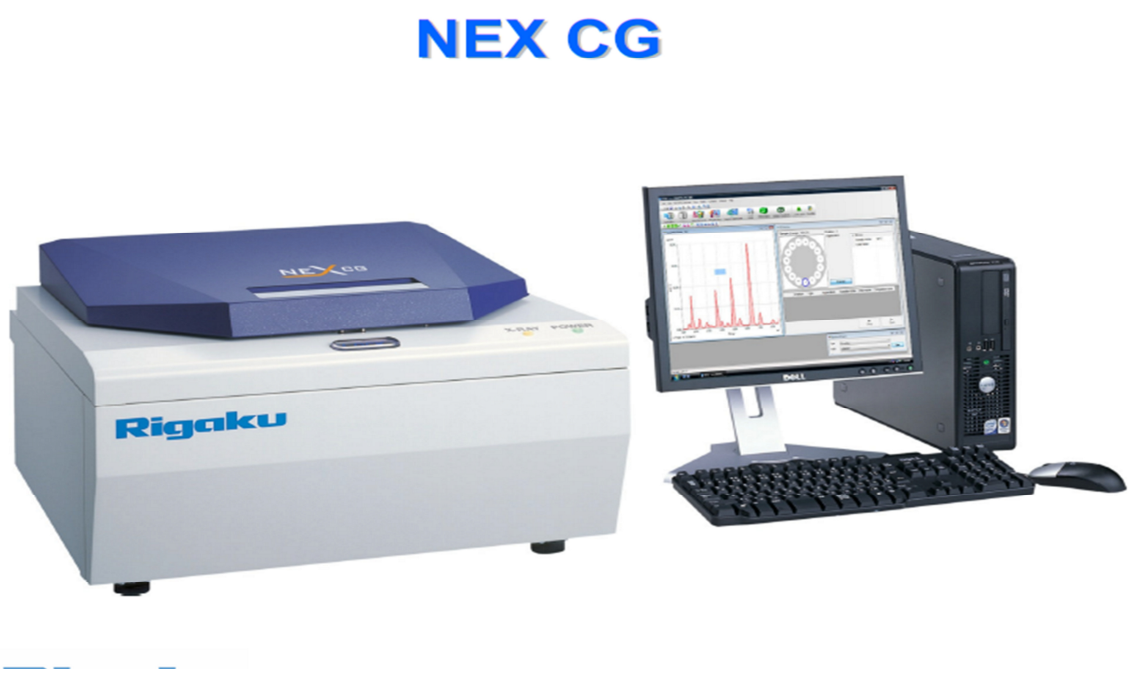
Princip rada XRF analize se temelji na mjerenju valne duljine ili energije fotona i intenziteta karakterističnog X-zračenja, emitiranih iz uzorka, što omogućava identifikaciju elemenata prisutnih u analitu i određivanje njihovih masa ili koncentracija. Sve informacije za analizu su sadržane u registriranom spektru, koji je linijski spektar sa svim karakterističnim linijama elemenata prisutnih u probi čiji su signali iznad pozadinske fluktuacije. Ostale interakcije, uglavnom elastična i neelastična rasipanja primarnog zračenja na uzorku i supstratu, su odgovorni za nastanak pozadinskog signala. Identifikacija/mjerenje spektra emitiranog karakterističnog rendgensko-fluorescentnog zračenja može se odvijati uz pomoć valno-disperzivnog (WD) i energetsko-disperzivnog (ED) spektrometra. [18]

Najvažnija karakteristika XRF analize je što ova tehnika omogućava kvalitativne i kvantitativne analize. Analiza u osnovi nije destruktivna, ima visoku preciznost i točnost, moguće je istovremeno određivanje više elemenata, zahtijeva kratko vrijeme ozračivanja što omogućava analizu velikog broja uzoraka za kratko vrijeme; a troškovi su niski.

Za razliku od svih ovih dobrih osobina, postoje i neki nedostaci.

Uslijed apsorpcije primarnog zračenja i apsorpcije fluorescentnog zračenja od strane analita, analizira se samo tanak površinski sloj od nekoliko desetina djelova milimetra, što zahtjeva savršeno homogeni uzorak koji se rijetko javlja u prirodi ili se mora usitniti i pripremiti prešanjem uzorka u tablete. [18]

Na Slici 7 prikazan je spektrometrijski EDXRF instrument.



Slika 7. Prikaz EDXRF spektrometra.[23]

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

Kemikalije i otopine korištene za izvođenja eksperimentanog dijela rada te čistoća i proizvođači kemikalija su:

Za razaranje uzoraka mikrovalnom digestijom su korištene:

- dušična ili nitratna kiselina, 65 % HNO_3 extra pure, Merck, KGaA, Darmstadt, Njemačka,
- dušična ili nitratna kiselina, 69 % HNO_3, NORMAPUR za analizu metala u tragovima, BDH PROLABO, Engleska,
- fluorovodična kiselina, 48 % HF Hydrofluoric acid, analitical reagent, Lot analysis; Fisher Scientific, Njemačka,
- borna kiselina, H_3BO_3 , ultra 99,9999 % čistoće, Merck, Darmstadt, Njemačka (za digestiju je korištenja pripremljena otopina koncentracije 4 %),
- klorovodična kiselina, ≥30 % HCl, Hydrochloric acid, NORMAPUR za analizu elemenata u tragovima, BDH Prolabo, Engleska,
- klorovodična kiselina, 35 % HCl, suprapur, Merck, Darmstadt, Njemačka.
- demineralizirana voda, milipore voda, Milli Q.

Za ICP – OES je korišten:

- standard Certipur s 23 elementa Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn, otopina koncentracije 1000 mg/L, proizvođač: Merck, Darmstadt, Njemačka.

Za EDXRF je korišten:

- standard Coal Fly Ash, NIST Standard Reference Material 2690 s 30 elemenata, za određivanje glavnih i sporednih elemenata u tragovim Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Cs, Eu, Hf, Hg, Fe, Ga, Mn, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sc, Se, Sr, Th, Ti i Zn,
- realni uzorci pepela drvne sječke korišteni kao referentni materijali.

Teflonsko posuđe (kivete) prvo je oprano s 4 mL HNO_3 + 4 mL H_2O u uređaju za mikrovalnu digestiju, a nakon hlađenja oprano s 10 % (*v/v*) nitratnom kiselinom i na kraju isprano deioniziranom Mili-Q vodom te osušeno u sušioniku, ostalo posuđe (Erlenmayerove tikvice, čaše i

sl.) prano je s 10 % (*v/v*) nitratnom kiselinom i isprano deioniziranom Milli-Q vodom te sušeno na zraku.

4.1.1. Uzorci

Ukupno je prikupljeno 5 uzoraka pepela čvrstog biogoriva. Svi uzorci analizirani su ICP-OES tehnikom nakon raščinjavanja uzoraka mikrovalnom digestijom.
Uzorci su također korišeni za razvoj metode na spektrometru EDXRF – u.
Analiza mikrovalnim raščinjavanjem provodila se na dvije probe uzorka, mase ≤ 0,1000 g, a uzorci su imenovani rednim brojem i pripadajućom oznakom (a) i (b) (Tablica 2.).

Tablica 2. Popis odvage uzoraka priređenih za metodu raščinjavanja.

REDNI BROJ UZORKA	NAZIV UZORKA	MASA UZORKA, g
1A/1)	UZORAK PEPELA	0,0981
1A/2)	DRVNE SJEČKE **1/A**	0,1000
2B/1)	UZORAK PEPELA	0,0977
2B/2)	DRVNE SJEČKE **2/B**	0,1004
3C/1)	UZORAK PEPELA	0,0991
3C/2)	DRVNE SJEČKE **3/C**	0,1005
4D/1)	UZORAK PEPELA	0,0995
4D/2)	DRVNE SJEČKE **4/D**	0,0984
5E/1)	UZORAK PEPELA	0,0709
5E/2)	DRVNE SJEČKE **5/E**	0,0751

4.1.2. Instrumenti

Oprema korištena za provedbu destruktivne metode analize uzoraka je:

- Analitička elektronska vaga AT261 Delta Range, proizvođač Mettler Toledo, GmbH, Švicarska,
- Sušionik za sušenje uzoraka, proizvođač Heratherm, Njemačka,
- Mlin za fino mljevenje uzoraka, Retsch, Njemačka,
- Tresilica za prosijavanje, Retsch AS 200,
- Laboratorijsko sito, Retsch 50 μm,
- Hidraulička preša, Specac 25011, proizvođač Specac,
- Digitalno pomično mjerilo, DIN 862, proizvođač Scala Messzeuge,
- EDXRF NexCG Rigaku spektrometar,
- ICP-OES, ICPE 9000, proizvođač SHIMADZU CORPORATION, Kyoto, Japan,
- Uređaj za mikrovalnu digestiju, Multiwave PRO, proizvođač Anton Paar s teflonskim posudama,
- Stakleno posuđe (pipete, menzure, čaše, kapaljke),
- Elektronička pipeta RAININ E4 XLS za pipetiranje uzoraka u posude.

Uzorci pepela drvne sječke kao i standardi odvagani su na analitičkoj elektronskoj vagi proizvođača Mettler-Toledo, Njemačka (Slika 8.).

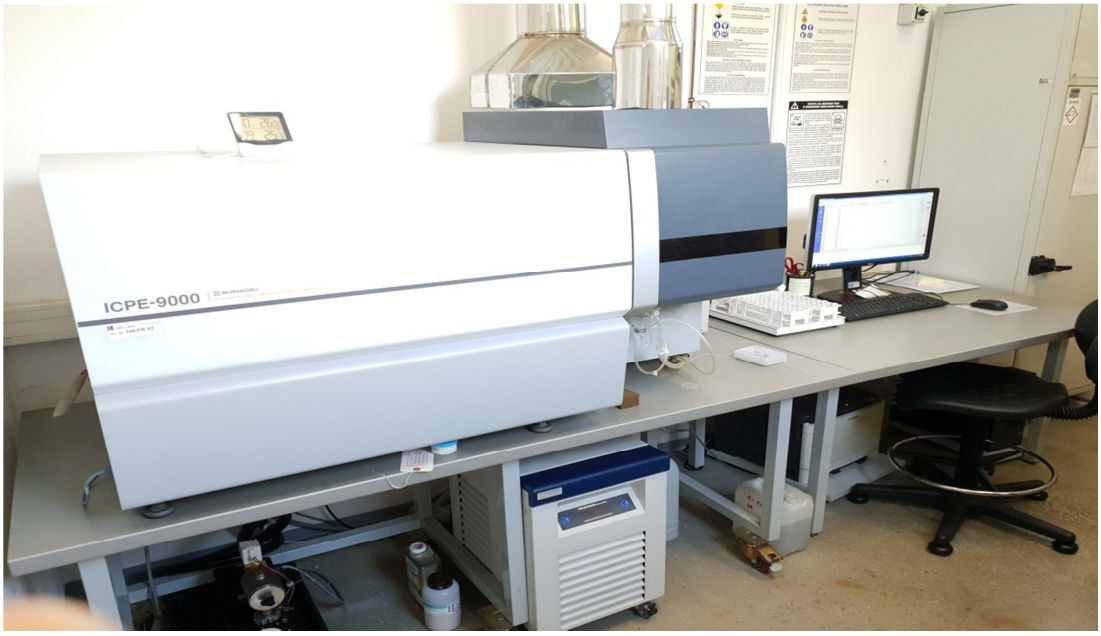
Slika 8. Prikaz analitičke elektronske vage.[25]

Eksperimenti mikrovalne digestije su provedeni na uređaju za mikrovalnu digestiju, Multiwave PRO Anton Paar.

Uređaj za mikrovalnu digestiju zatvorenog tipa, sastoji se od kućišta s uklopljenim grafičkim sučeljem i ekranom na dodir, na vanjskoj strani instrumenta gdje se tijekom rada prikazuju vrijednosti tlaka i temperature. Kontrolni senzori uronjeni u posude s uzorkom omogućuju stalno očitavanje tlaka i temperature. Uređaj je moguće programirati u više koraka, mijenjajući tlak (od 0-86 bara), snagu zračenja (250, 500, 1300, 1500 W), temperature (max 300 °C) te vrijeme za postizanje i održavanje željene temperature ili tlaka. Uređaj mikrovalne digestije je prikazan na Slici 9.

Slika 9. Uređaj za mikrovalnu digestiju uzoraka, Multiwave PRO Anton Paar.[26]

Analiza elemenata u tragovima provodila se na spektrometru induktivno spregnute plazme optičke emisijske spektrometrije ICP-OES: ICPE-9000, SHIMADZU CORPORATION, KYOTO JAPAN, kao i na EDXRF NexCG Rigaku spektrometru. Uređaji su prikazani na Slikama 10 i 11.

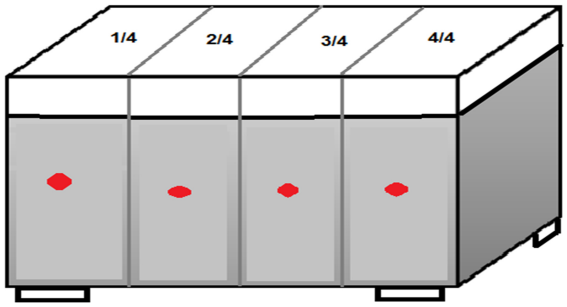


Slika 10. ICP-OES instrument.

Slika 11. EDXRF spektrometar.

4.1.3. Metoda rada

Uzorkovanje uzoraka pepela čvrstog biogoriva provedeno je prema normi HRI CEN/TR 15310-2:2008. Prema navedenoj normi ukupnu količinu pepela skladištenog u kontejneru potrebno je podijeliti u četiri jednake cjeline te iz svakog dijela izuzeti jedan pojedinačni uzorak od strane ispitivača kao sto je prikazano na Slici 13.



Slika 12. Spremnici pepela podjeljenog u četiri dijela.

Kako bi se odredili elementi u tragovima u uzorcima pepela drvne sječke, uzorke je bilo potrebno prvo razoriti i prevesti u otopinu, za što je korištena mikrovalna digestija. Za mikrovalnu digestiju određena je posebna metoda kao i program raščinjavanja (snaga, vrijeme digestije, temperatura, tlak i različite vrste reagensa), detaljnije objašnjeno u poglavlju 4.1.4.

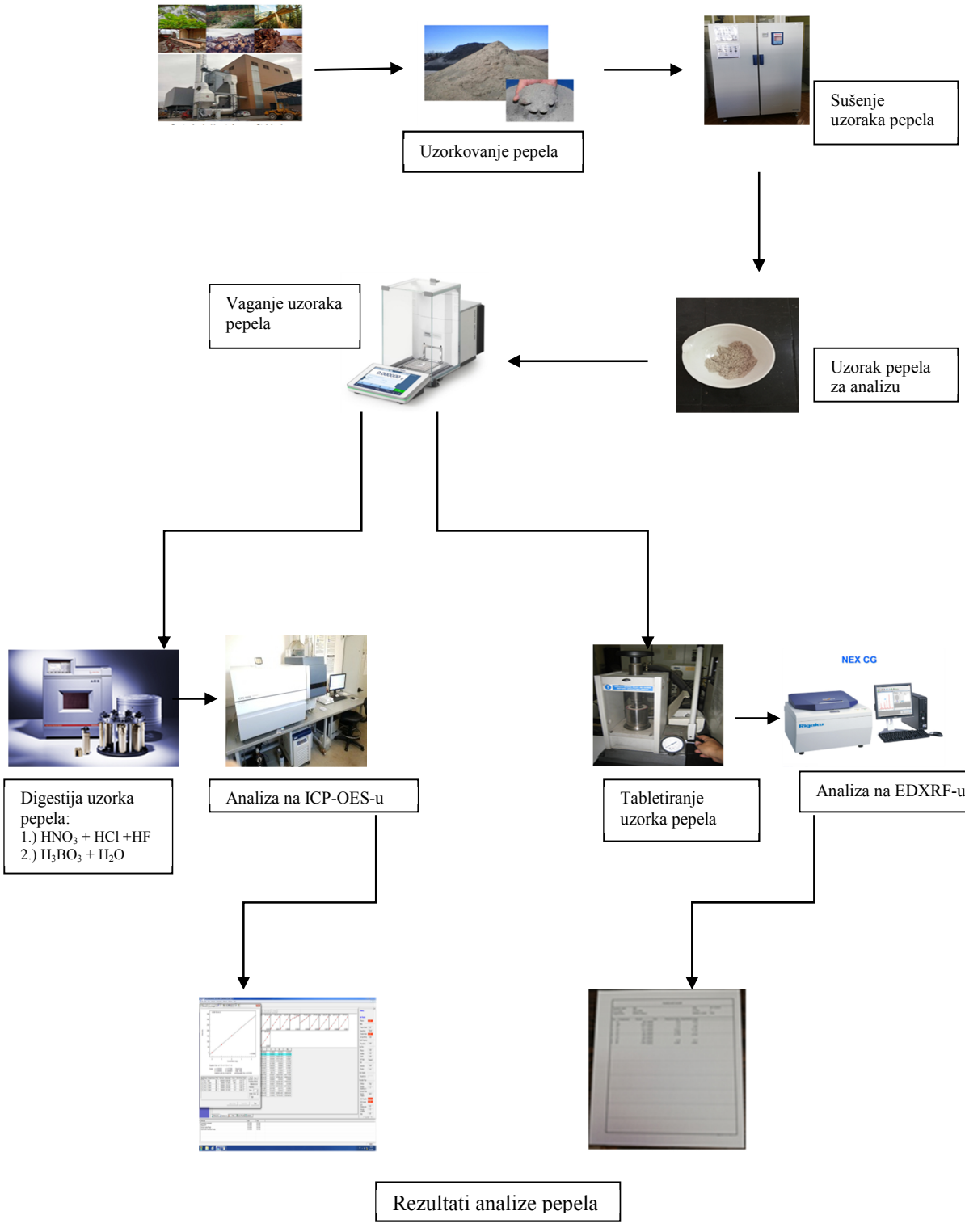
Uzorci pepela drvne sječke kao i standarada, prethodno su sušeni u sušioniku do konstantne mase pri temperature od 105 °C te nakon hlađenja i određivanja ukupne vlage, uzorci su samljeveni u mlinu te prosijani na situ promjera 50 μm. Uzorci pepela drvne sječke i standarada odvagani su u duplikatu, kao i dvije slijepe probe.

Nakon svake digestije otopine su se razrijedile deioniziranom Milli-Q vodom na volumen od 50 mL te su se kao takve analizirale na ICP-OES-u, dok su se standardne otopine razrijedile sa 2 % otopinom HNO_3.

Uzorci pepela drvne sječke za potrebe analize na XRF-spektrometru, nakon sušenja i sijanja na veličinu čestica od 50 μm tabletirali su se prešom i kao takvi analizirani na XRF-u.

Detaljniji opis pripreme uzorka za tabletiranje i analizu na EDXRF-u prikazan je u tekstu Točke 4.1.6.

Shematski prikaz izvođenja cjelokupnog eksperimenta prikazan je na Slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz izvođenja cjelokupnog eksperimenta.

4.1.4. Mikrovalna digestija u dva stupnja

Za dvostupanjsku mikrovalnu digestiju odvagano je približno 0,1000 g uzoraka pepela drvne sječke i standarda, koji su stavljeni u tlačno otporne teflonske posude (volumena 100 mL) i dodano je 6,5 mL HNO_3 + 0,5 mL HCl + 1,5 mL HF. Smjesa je stavljena na mikrovalnu digestiju i pokrenut je prvi stupanj metode prikazan u Tablici 3.

Tablica 3. Parametri metode – Prvi stupanj metode – Biomass ash-1

KORAK	TEMPERATURA,°C	SNAGA, W	VRIJEME, min	SNAGA VENTILATORA
1. RAMP, min	0-250	1200	15:00	1
2. HOLD, min	250	1200	20:00	1
3. HLAĐENJE	55			3

Po završetku hlađenja u prvom stupnju, izvadi se nosač uzoraka iz uređaja, te se u svaku posudu doda još 10 mL H_3BO_3 + 10 mL H_2O, te se nosač sa uzorcima ponovo vraća na drugi stupanj metode u kojem dolazi do kompleksacije (neutralizacija HF-a), prikazano u Tablici 4.

Tablica 4. Parametri metode – Drugi stupanj metode – Biomass ash-1

KORAK	TEMPERATURA,°C	SNAGA, W	VRIJEME, min	SNAGA VENTILATORA
1. RAMP, min	0-150	1500	05:00	1
2. HOLD, min	150	1500	15:00	1
3. HLAĐENJE	70		00:00	3

Nakon završetka mikrovalne digestije u dva stupnja, uzorci se prenesu u kivete i razrijede Milli-Q vodom na volume 50 mL, a teflonske posude se podvrgnu pranju dodatkom 4 mL HNO_3 + 4 mL H_2O u uređaju mikrovalne digestije prema sljedećem programu prikazanom u Tablici 5.

Tablica 5. Parametri metode – Jednostupanjska metoda za čišćenje posuda-CLEANING

KORAK	TEMPERATURA,°C	SNAGA, W	VRIJEME, min	SNAGA VENTILATORA
1. RAMP, min	0-150	1300	05:00	1
2. HOLD, min	150	1300	15:00	1
3. HLAĐENJE	70		00:00	3

4.1.5. ICP-OES spektrometar

Početak rada instrumentom počinje tako da se uključi termostat ICP-OES-a koji se nalazi ispod instrumenta, i podešen je na temperaturu 20 ^{o}C. Pumpa instrumenta mora biti stalno upaljena. Pokrenuti automatski uzorkivač, te na samom početku rada s instrumentom otvoriti i dovod plina, argona.

Umjeravanje instrumenta provodi se ultra čistom vodom (Milli-Q) prije svake analize.
Iz otopine standarda Certipur 1000 mg/L pripremiti otopine slijedećih koncentracija: 0,5-1,0-2,0-3,0-4,0-5,0 mg/L.

Nakon što se pokrene metoda, te postave uvjeti mjerenja, kao što su valne duljine pojedinog elementa, vrijeme prolaska uzorka kroz instrument kao i vrijeme ispiranja instrumenta, odvage i koncentracije uzoraka kao i pozicije realnih uzoraka i slijepe probe.
Nakon postavljanja uvjeta rada instrumenta, potrebno je uključiti plazmu i pričekati da se instrument stabilizira 30-ak minuta prije početka izvođenja samog mjerenja.

Pripremljene otopine standarda postaviti u odgovarajuće pozicije i pokrenuti analizu. Nakon provedenog umjeravanja, izmjeri se standard najviše koncentracije kao da je uzorak kako bi provjerili ispravnost provedenog umjeravanja. Dobivena vrijednost ne smije se razlikovati više od 5 % od stvarne vrijednosti standarda. Provjeru standardnih otopina je potrebno provesti nakon svakih 10 izmjerenih uzoraka.

Zakiseljenom deioniziranom Milli-Q vodom (2 %) napravi se probno mjerenje da bi se sustav pročistio od mogućih zaostalih nečistoća. Nakon svakog izmjerenog uzorka provodi se mjerenje zakiseljenom otopinom.
Svaki uzorak, kao i uzorak slijepe probe, mjeri se 3 puta. Nakon provedenog mjerenja, provjerava se da li su dobivene vrijednosti unutar izmjerenih umjernih krivulja za pojedini element. U slučaju da su vrijednosti više od najviše točke u umjernoj krivulji potrebno je razrijediti uzorak.
Nakon završene analize elemenata u tragovima, elemente je potrebno preračunati u oblik oksida množenjem konverzijskim faktorom.
Preračunavanje elemenata u tragovima u oblik oksida, prikazano je u Tablici 6.

Tablica 6. Preračunavanje elemenata u okside pomoću konverzijskog faktora.

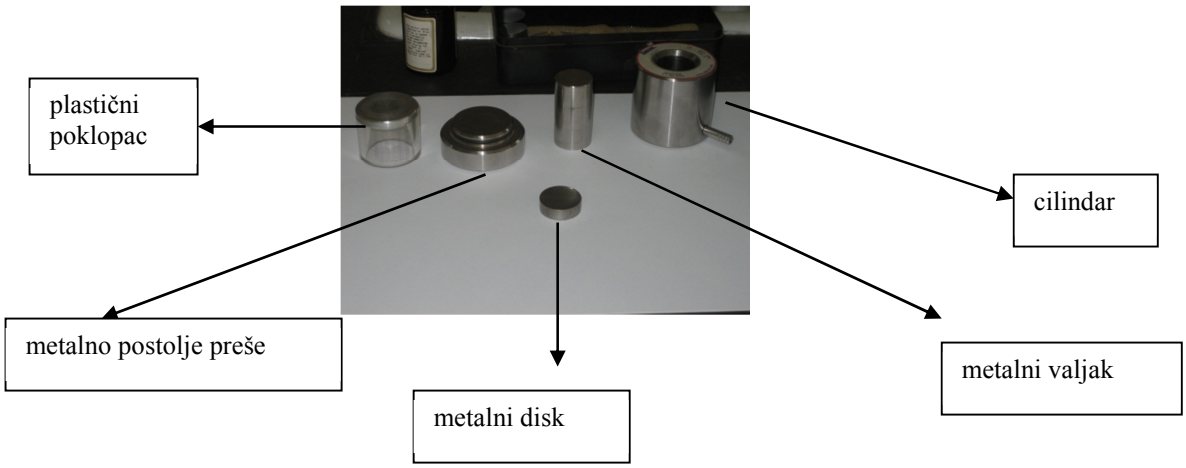
ELEMENT	KONVERZIJSKI FAKTOR	OKSID
Al	1,89	Al_2O_3
Ca	1,40	CaO
Fe	1,43	Fe_2O_3
Mg	1,66	MgO
P	2,29	P_2O_5
K	1,20	K_2O
Si	2,14	SiO_2
Na	1,35	Na_2O
Ti	1,67	TiO_2

4.1.6. EDXRF spektrometar

Prije pokretanja samog mjerenja potrebno ja provesti umjeravanje. Umjeravanje se provodi jednom dnevno u vakuumu. Prije nego što se pripremljeni uzorci pepela drvne sječke postave u metalne nosače uzoraka, potrebno ih je omotati polipropilenskom folijom TF-240, kako bi se spriječilo da se pepeo prosipa po unutrašnjosti instrumenta. Ovisno o vrsti uzoraka odabire se metoda ***(Metoda za određivanje sastava pepela)*** i pokreće analiza uzoraka pepela drvne sječke. Upisuju se nazivi uzoraka, unose podataci o gustoći uzorka iz podataka o masi i površini tablete, te se odabiredatoteka u koju se žele rezultati ispitvanja spremiti.
Nakon završenog ispitivanja rezultati se ispisuju na pisaču.

Svaku pripremljenu tabletu potrebno je tri puta uzastopno mjeriti pod istim uvjetima i istom metodom. Rezultati ispitivanja se izražavaju u masenim postocima (mas.%), na dvije decimale, a njihova maksimalna međusobna odstupanja ne smiju biti veća od vrijednosti iz Tablice 11.

Uzorak pepela se prosijava sitom od 50 μm na veličinu čestica manju od 50 μm. Najmanje količina pepela koju je potrebno prosijati je 10 g. Uzorak se odvaže u aluminijske posudice promjera 31,5 mm, sve dok uzorak u potpunosti ne ispuni volumen posudice (oko 4 grama) te se zabilježi masa. Tabletiranje se provodi na hidrauličkoj preši. Za svaki uzorak pripremaju se dvije tablete.



Slika 14. Zbirni prikaz postupka tabletiranja

U nastavku je detaljno opisan svaki korak u postupku tabletiranja:

Aluminijsku posudicu s uzorkom treba postaviti na sredinu metalnog postolja preše, te dobro zatvoriti metalnim cilindrom, koji mora u potpunosti nalijegati na metalno postolje.

Metalni disk lagano staviti u sredinu cilindra i to tako da glatka strana diska bude okrenuta prema dolje, odnosno prema posudici s uzorkom.

Ukoliko je sve dovoljno čisto i ispravno postavljeno disk će se lagano bez upotrebe sile spustiti do aluminijske posudice s uzorkom, pri čemu je moguće lagano prašenje suviška uzorka.

Nakon toga je na disk potrebno staviti metalni valjak.

Prozorčić preše je potrebno podignuti i pripremljeni cilindar staviti u sredinu preše. Nakon toga zakretanjem gornjeg ventila (nalazi se na vrhu preše) u desnu stranu, učvrstiti metalni cilindar za prešanje, pri čemu treba paziti da je cilindar dobro centriran na sredini preše.

Prozorčić preše spustiti, zatvoriti ventil koji se nalazi na desnoj strani preše (zatvara se zakretanjem „od sebe“), te pomicanjem poluge naprijed-nazad postići tlak od 15 tona, pri čemu je potrebno drugom rukom pridržavati prešu kako bi se spriječilo njeno pomicanje. Kada se postigne željeni tlak, ostaviti da se uzorak preša 30 sekundi.

Nakon tog vremena, otvoriti ventil na desnoj strani preše, pri čemu se čuje otpuštanje tlaka. Zakretanjem ventila koji se nalazi na vrhu preše, osloboditi metalni cilindar, te ga postaviti na radnu površinu stola. Metalni cilindar treba okrenuti „naopako“, tako da metalno postolje bude na vrhu.

Postolje treba nježnim zakretanjem skinuti s cilindra, te umjesto njega postaviti plastični poklopac. Sve skupa staviti natrag u prešu.

Zakretanjem ventila sa vrha preše pritišće se plastični poklopac te se na taj način tableta s uzorkom istiskuje van iz cilindra.

Postupkom prešanja dobiva se tableta čija debljina ne smije biti manja od 2,5 mm, a površina mora biti potpuno glatka i bez oštećenja. Za svaki uzorak pepela potrebno je pripremiti minimalno dvije tablete.

Nakon prešanja sve pripadajuće dijelove treba razdvojiti i detaljno očistiti suhom krpom. Nije dozvoljena upotreba vode niti drugih otapala.

Pripremljenim tabletama je potrebno odrediti promjer (najbolje digitalnim pomičnim mjerilom 143/1) te izračunati površinu prema relaciji:

$$P = r^2 * \pi \quad (1)$$

gdje je:

P – površina tablete, cm^2

r – radijus tablete, cm

π – Arhimedova konstanta, $\pi = 3,14$

Iz podataka o masi uzorka u posudici i površini tablete računa se gustoća za svaku pojedinu tabletu prema relaciji:

$$D = \frac{m}{P} \quad (2)$$

gdje je:

D – gustoća tablete, $mg\ cm^{-2}$

m – masa tablete, mg

P – površina tablete, cm^2

5. VALIDACIJA ANALITIČKE METODE

Validaciju analitičkih metoda možemo definirati kao postupak kojim se osiguravaju točni, precizni te reproducibilni rezultati neke metode. Provedbom validacije osigurava se visok stupanj pouzdanosti i pogodnosti metode za određenu analitičku primjenu.[19]

Validacija se provodi:

- pri razvoju i uvođenju analitičke metode,
- za nenormirane metode,
- za normirane metode koje se upotrebljavaju izvan mjernog područja,
- kod proširenja ili izmjene bilo kojeg dijela validirane metode.

Prije provedbe validacije definiraju se parametri validacije i kriteriji njihove prihvatljivosti. Odabir parametara validacije radi se prema vrsti i namjeni metode. Tipični parametri koji se moraju ispitati i uzeti u obzir jesu:

- Točnost/istinitost,
- Preciznost (repetibilnost, intermedijarna preciznost, reproducibilnost),
- Selektivnost,
- Granica detekcije (dokazivanja),
- Granica kvantifikacije (određivanja),
- Linearnost i područje mjerenja,
- Robusnost (otpornost).

✓ *Točnost (istinitost)*

Točnost (istinitost) analitičke metode izražava podudaranje dobivenih rezultata sa stvarnima. Pod pojmom "stvarni rezultati" podrazumijevaju se rezultati konvencionalno prihvaćeni kao točni ili referentne vrijednosti određenog standarda. Ispitivanje se provodi najmanje na pet koncentracijskih nivoa uz najmanje tri ponovljena mjerenja svakog uzorka određene koncentracijske razine.
Brojčani pokazatelj istinitosti eksperimentalno je utvrđeni postotak iskorištenja (*recovery* ili *bias*), koji predstavlja razliku aritmetičke sredine rezultata i referentne vrijednosti.[19]

✓ *Preciznost*

Preciznost analitičke metode izražava se kao odstupanje pojedinog rezultata mjerenja od srednje vrijednosti niza mjerenja istog homogenog uzorka prema propisanom analitičkom uvjetu. Ovisno o uvjetima u kojima se određuje razlikujemo:

- Ponovljivost – preciznost metode izvedene u istim uvjetima u kratkom vremenskom razdoblju.
- Međupreciznost – varijabilnost unutar laboratorijskih uvjeta (različiti dani, analitičari i opreme kojom se mjerenja provode-
- Reproducibilnost – postotak odstupanja rezultata dobivenih u različitim laboratorijima.

Određivanje preciznosti provodi se na homogenom stvarnom uzorku odnosno na umjetno pripremljenom uzorku ili otopini uzorka.[19]

✓ *Selektivnost / Specifičnost*

Selektivnost/specifičnost definirana je kao sposobnost metode da kvantitativno, točno i specifično, odredi analit u prisustvu ostalih komponenata u uzorku. Specifičnom metodom može se odrediti samo jedan specifičan analit, dok je selektivnom metodom moguće odrediti više komponenata istodobno, uz uvjet da među komponentama nema interferencija. Dokazuje se usporedbom odziva metode na referentni materijal i analit u uzorku.[19]

✓ *Granica detekcije /kvantifikacije*

Granica detekcije/kvantifikacije predstavlja najmanju količinu analita u uzorku koja sa sigurnošću, uz odgovarajuću preciznost i točnost, može biti detektirana/kvantificirana. Određuje se razrjeđivanjem osnovne otopine.

Statistički se granice detekcije i kvantifikacije mogu odrediti na osnovi standardne devijacije signala i nagiba prema jednadžbama[19]:

$$GD = 3{,}3 * \frac{\sigma}{a} \quad (3)$$

$$GK = 10 * \frac{\sigma}{a} \quad (4)$$

✓ *Linearnost i područje mjerenja*

Linearnost je definirana kao sposobnost metode da unutar određenog područja daje ispitne rezultate koji su direktno proporcionalni količini analita prisutnog u uzorku. Kako bi se utvrdila linearnost metode potrebno je metodu ispitati s najmanje pet različitih koncentracija.

Područje mjerenja predstavlja interval između najviše i najniže količine analita u uzorku (uključujući i granične vrijednosti) za koje je dokazano da primijenjena analitička metoda ima zadovoljavajući nivo preciznosti, točnosti i linearnosti.[19]

✓ *Robusnost (otpornost)*

Robusnost ili otpornost metode pokazuje koliko su rezultati mjerenja dobiveni određenom metodom neosjetljivi na manje promjene radnih uvjeta mjerenja. Ukoliko promjena nekog radnog uvjeta ne utječe bitno na rezultat, kaže se kako je isti u području robusnosti. Izbor parametara za ispitivanje robusnosti u potpunosti ovisi o samoj metodi.[19]

5.1. PARAMETRI VALIDACIJE I KRITERIJI PRIHVATLJIVOSTI

U Tablici 7 i 8 prikazani su parametri validacije Metode za određivanje sastava pepela čvrstog biogoriva te kriteriji prihvatljivosti**,** preuzeti iz norme: ISO/TS 16996:2015 *Standardna ispitna metoda za glavne i sporedne elemente u pepelu čvrstog biogoriva rendgenskom fluorescencijom*.[20]

Tablica 7. Prikaz parametara validacije i kriterija prihvatljivosti.

Parametar	**Kriterij prihvatljivosti**
Linearnost	**r≥0,99**
Točnost	**R_f = 100±3%**
G_d – granica detekcije	**Informacija**
G_k – granica kvantifikacije	**Informacija**

Tablica 8. Validacijski parametri i kriteriji prihvatljivosti metode.

PARAMETAR VALIDACIJE	PONOVLJIVOST	OBNOVLJIVOST
Na_2O	0,20	0,42
MgO	0,09+0,04(x)	0,14+0,09(x)
Al_2O_3	0,83	0,51+0,10(x)
SiO_2	1,26	4,39
K_2O	0,14	0,16
CaO	0,16+0,01(x)	0,22+0,07(x)
Fe_2O_3	0,21+0,005(x)	0,99+0,035(x)

x- srednja vrijednost dva mjerenja

Postupak određivanje sastava pepela proveden je EDXRF metodom**.** Od svakog uzorka pripremljene su tri tablete koje su uzastopno mjerene. Od tri rezultata mjerenja svakog oksida izračunata je srednja vrijednost. Kao referentni materijali korišteni za razvoj metode na EDXRF-u su rezultati dobiveni analizom 5 uzoraka na ICP-OES instrumentu prema postupku opisnom ranije u pogavlju 4.1.5. i prikazani u Tablici 9.

Tablica 9. Rezultati analize uzoraka na ICP-OES-u korišteni za umjeravanje metode XRF.

Rezultati elemenata, mas% / Redni broj uzorka	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3
1/17	**0,36**	**2,67**	**2,10**	**16,60**	**5,46**	**29,19**	**0,97**
2/17	**0,45**	**2,47**	**2,34**	**19,90**	**5,20**	**26,99**	**1,06**
3/17	**0,31**	**2,61**	**1,99**	**16,90**	**5,32**	**31,49**	**0,92**
4/17	**0,33**	**2,63**	**1,96**	**14,50**	**5,21**	**29,39**	**0,89**
5/17	**3,65**	**8,10**	**9,30**	**33,24**	**15,50**	**50,24**	**5,00**

6. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj rada bio je razviti, validirati i primijeniti *Metodu za određivanje sastava pepela čvrstog biogoriva,* spektrometrom energetsko disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF). Metoda je napravljena pomoću ukupno 5 referentnih materijala dobivenih preliminarnim mjerenjem na instrumentu ICP-OES-u.

Sva mjerenja su izvedena pomoću EDXRF instrumenta NexCG Rigaku na realnim uzorcima pepela čvrstog biogoriva iz bioelektrana.

6.1. UMJERAVANJE

Postupak umjeravanja mjerenja referentnih materijala povezuje matematičkom regresijom intenzitet rendgenskog zračenja i koncentracije analita i omogućuje analizu nepoznatog uzorka.

Set umjernih standarada ima poznati kemijski sastav koji obuhvaća cijelo mjerno područje za elemente koji se žele kvantificirati. U Tablici 10 prikazana su maksimalno dozvoljena odstupanja između dva uzastopna ispitna rezultata, preuzeto iz norme ISO/TS 16996:2015.[21]

Tablica 10. Maksimalna dozvoljena odstupanja između dva uzastopna ispitna rezultata.

OKSIDI	KONCENTRACIJSKO PODRUČJE	PONOVLJIVOST	OBNOVLJIVOST
SiO_2	33,2-57,5	0,20	0,42
Al_2O_3	11,6-33,1	0,09+0,04(x)	0,14+0,09(x)
Fe_2O_3	3,1-41,8	0,83	0,51+0,10(x)
CaO	1,5-25,2	1,26	4,39
MgO	0,4-4,5	0,14	0,16
Na_2O	0,2-7,41	0,16+0,01(x)	0,22+0,07(x)
K_2O	0,3-3,1	0,21+0,005(x)	0,99+0,035(x)

Instrument mjeri intenzitet rendgenskog zračenja (*counts per second cps*) svakog analita, te na osnovu informacije o unešenim koncentracijama i mjerenom intenzitetu crta umjerni pravac. Svaki referentni materijal (RM) je mjeren u triplikatu.

U nastavku je dan pregled podataka za svaki umjerni pravac, kao i njegov grafički prikaz. Svaka tablica prikazuje mjerno područje, odnosno koncentraciju analita referentnog materijala, intenzitet zračenja, cps (mjereno u triplikatu) te standardno odstupanje intenziteta SO (u cps).[22]

Grafički prikaz je ovisnost mjernog intenziteta (u cps) o koncentraciji (mas%) u referentnom materijalu.

Tablica 11. Umjerni podatci za Na_2O

Na_2O					
Mjerno područje mas%	Intenzitet cps			Intenzitet cps srednja vrijednost	SO cps srednja vrijednost
0,31	2,6	2,5	3,6	2,87	0,61
0,36	2,8	2,9	2,8	2,83	0,17
0,39	5,1	4,8	5,3	5,07	0,25
0,45	4,1	4,5	4,0	4,20	0,26
3,65	15,4	15,9	15,7	15,67	0,25

Tablica 12. Umjerni podatci za MgO

MgO					
Mjerno područje mas%	Intenzitet cps			Intenzitet cps srednja vrijednost	SO cps srednja vrijednost
2,47	2947	2963	2911	2940,3	26,63
2,61	3000,1	3021	2998	3006,4	12,72
2,63	3025	3064	3099	3062,7	37,02
2,67	3097	3245	3099	3147,0	84,88
8,10	8785	8765	8698	8749,3	45,57

Tablica 13. Umjerni podatci za Al_2O_3

Al_2O_3					
Mjerno područje mas%	Intenzitet cps			Intenzitet cps srednja vrijednost	SO cps srednja vrijednost
1,96	7,80	7,80	7,90	7,83	0,06
1,99	7,80	8,30	8,40	8,17	0,32
2,10	8,60	8,55	8,80	8,65	0,13
2,34	9,20	9,21	9,19	9,20	0,01
9,30	12,7	13,3	13,01	13,00	0,30

Tablica 14. Umjerni podatci za SiO_2

SiO_2					
Mjerno područje mas%	Intenzitet cps			Intenzitet cps srednja vrijednost	SO cps srednja vrijednost
14,5	2156	2100	2189	2148,3	44,99
16,6	2278	2210	2199	2229,0	42,79
16,9	2283	2210	2263	2252,0	37,72
19,9	2594	2610	2607	2603,7	8,50
33,24	3234,8	3328,6	3378,4	3313,9	72,91

Tablica 15. Umjerni podatci za K_2O

K_2O					
Mjerno područje mas%	Intenzitet cps			Intenzitet cps srednja vrijednost	SO cps srednja vrijednost
5,20	694,2	684,0	697,0	691,7	166,51
5,21	700,1	694,0	710,1	701,4	8,13
5,32	756,0	745,0	768,0	756,3	11,50
5,46	770,0	744,0	764,0	759,3	13,61
15,50	2094,7	2156,2	2100,8	2117,2	33,88

Tablica 16. Umjerni podatci za CaO

CaO					
Mjerno područje mas%	Intenzitet cps			Intenzitet cps srednja vrijednost	SO cps srednja vrijednost
26,99	900,5	910,7	931,0	914,1	15,53
29,19	1325,0	1364,0	1381,0	1356,7	28,71
29,39	1385,0	1400,0	1378,0	1387,7	11,24
31,49	1850,0	1875,0	1899,0	1874,7	24,50
50,24	12841,1	12789,4	12821,1	12817,2	26,07

Tablica 17. Umjerni podatci za Fe_2O_3

Fe_2O_3					
Mjerno područje mas%	Intenzitet cps			Intenzitet cps srednja vrijednost	SO cps srednja vrijednost
0,89	5,2	6,1	5,4	5,6	0,47
0,92	5,9	5	6,8	5,9	0,90
0,97	6,9	7,8	8	7,6	0,59
1,06	30,2	28,7	29,1	29,3	0,78
5,00	405,3	415,3	420,8	413,8	7,86

Na kraju provedbe umjernog postupka na temelju koeficijenta korelacije prikazanih u Tablicama 20-26 može se zaključiti da ista zadovoljava zahtjeve metode, koji se odnose na brzu i simultanu analizu sedam analita u širokom koncentracijskom rasponu.

Kako je za neke okside karakteristično široko područje koncentracije, naročito za Fe_2O_3 (3,1 - 41,8 mas%), CaO (1,5-25,2 mas%), SiO_2 (33,2-57,5 mas%) ili Al_2O_3 (11,6-33,1 mas%) teško je za očekivati pouzdano i potpuno pokrivanje cijelog područja[21], naročito kada su za izradu referentnih materijala korišteni realni uzorci koji su umjereni drugom instrumentalnom metodom (ICP-OES).

Nepokrivenost cijelog koncentracijskog područja karakteristična je za Fe_2O_3, kao i za CaO, K_2O te Al_2O_3. Zbog tako širokog koncentracijskog područja i nepokrivenosti pojedinih dijelova raspona koncetracija bilo je jako važno odrediti validacijske parametre metode.

6.2. ISPITIVANJE PRECIZNOSTI

Ispitivanje ponovljivosti mjerenja ispitana je za svaki analit i to uzastopnim mjerenjem jedne pripremljene tablete realnog uzorka šest puta u istom danu, s istim ispitivačem. Rezultati su izraženi kao standardno odstupanje (SO) i relativno standardno odstupanje (RSO).

Tablica 18. Prikaz rezultata ispitivanja ponovljivosti mjerenja za sve analite.

Na_2O, mas%	K_2O, mas%	CaO, mas%	MgO, mas%	Al_2O_3, mas%	Fe_2O_3, mas%	Si_2O mas%
0,50	21,24	47,62	6,59	0,88	0,54	5,51
0,45	20,92	47,60	6,65	0,94	0,6	5,60
0,56	20,99	47,65	6,57	0,82	0,62	5,48
0,49	21,33	47,59	6,55	0,86	0,55	5,56
0,51	21,3	47,66	6,7	0,89	0,57	5,54
0,55	21,29	47,60	6,52	0,88	0,50	5,49

Sr. vrijednost (mas. %)	0,510	21,178	47,620	6,597	0,878	0,563	5,530
SO (mas. %)	0,040	0,177	0,029	0,067	0,039	0,043	0,046
RSO (%)	7,9	0,8	0,1	1,0	4,5	7,7	0,8

Provjerom preciznosti mjernog sustava kao mjere raspršenja koristilo se standardno odstupanje (SO), koje nam pokazuje koliko je odstupanje prosječnog kvadratnog odstupanja veličina od njihove aritmetičke sredine. Kako je u Tablici 10 za određivanje ponovljivosti naveden kriterij prihvatljivosti za svaki pojedini analit koji se izražava kao standardno odstupanje, vidljivo je da svi analiti zadovoljavaju postavljene kriterije, osim K_2O koji vrlo malo odstupa od postavljenih kriterija, gdje je propisana vrijednost ponovljivosti (SO) za K_2O nešto niža (0,14) u odnosu na dobivenu vrijednost SO za K_2O (0,177).

6.3. ODREĐIVANJE GRANICE DETEKCIJE I GRANICE KVANTIFIKACIJE

Granice detekcije i kvantifikacije su procijenjene na temelju podataka iz umjernog pravca za svaki pojedini analit.

U Tablici 19 zbirno su prikazani granica detekcije (G_d) i granica kvantifikacije (G_k) svakog mjerenja analita.

Tablica 19. Zbirni prikaz granica kvantifikacije i detekcije.

ANALIT	JEDINICE	G_d	G_k
Sadržaj Na_2O	mas.%	0,28	0,86
Sadržaj K_2O	mas.%	1,15	3,49
Sadržaj CaO	mas.%	0,13	0,40
Sadržaj MgO	mas.%	0,13	0,40
Sadržaj Al_2O_3	mas.%	0,87	2,64
Sadržaj Fe_2O_3	mas.%	0,07	0,21
Sadržaj SiO_2	mas.%	2,05	6,22

Kriteriji prihvatljivosti za granice detekcije i kvantifikacije u validaciji *Metode za određivanje sastava pepela čvrstog biogoriva,* nisu definirani, nego ovi podaci služe kao informacija te kao nadopuna ostalim validacijskim parametrima. Podatci u Tablici 19 daju samo informaciju u kojem je području moguće kvalitativno i kvantitativno odrediti prisustvo pojedinog analita u uzorku.

6.4. ISPITIVANJE LINEARNOSTI

Za provjeru linearnosti koristile su se sve koncentracije analita iz umjernog pravca, a svaka se koncentracija mjerila u triplikatu. Pratila se ovisnost intenziteta (cps) o koncentraciji mjernog analita (mas%).

Za ispitivanje linearnosti metode korištena je linearna regresija.

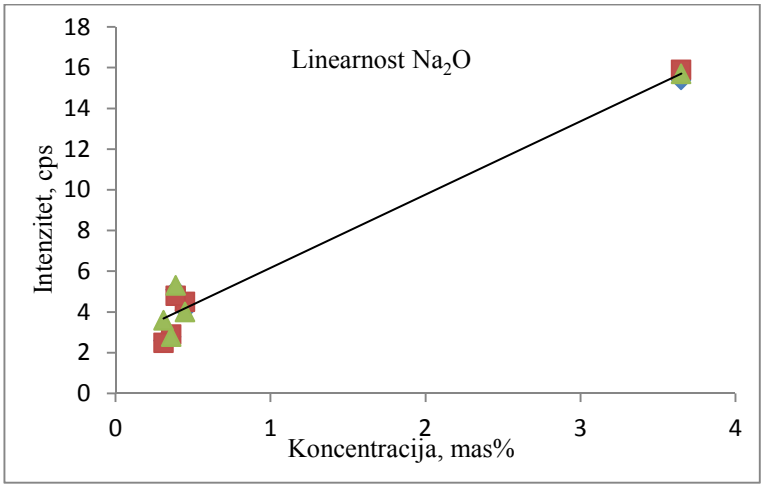
Rezultati su prikazani kao:

a) Grafička ovisnost signala o koncentraciji analita,

b) Jednadžba pravca u obliku $y = ax + bc$,

c) Koeficijent korelacije (r).

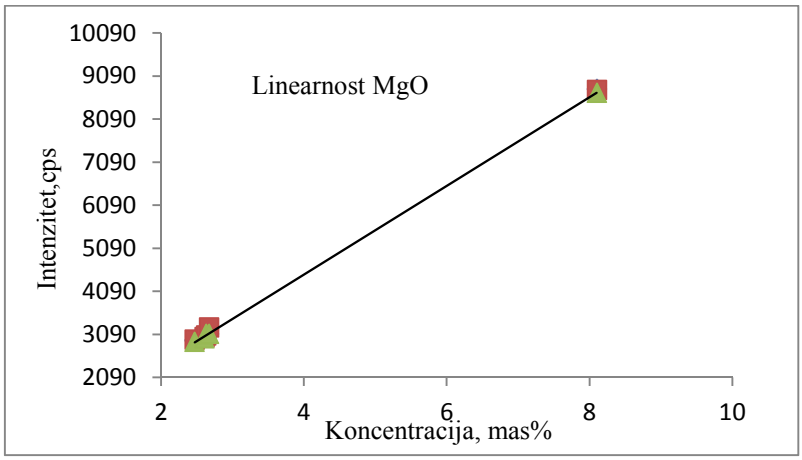
Rezultati ispitivanja linearnosti prikazani su Slikama 15-21 i Tablicama 20-26.



Slika 15. Grafički prikaz linearnosti za Na_2O.

Tablica 20. Ispitivanje linearnosti za Na_2O.

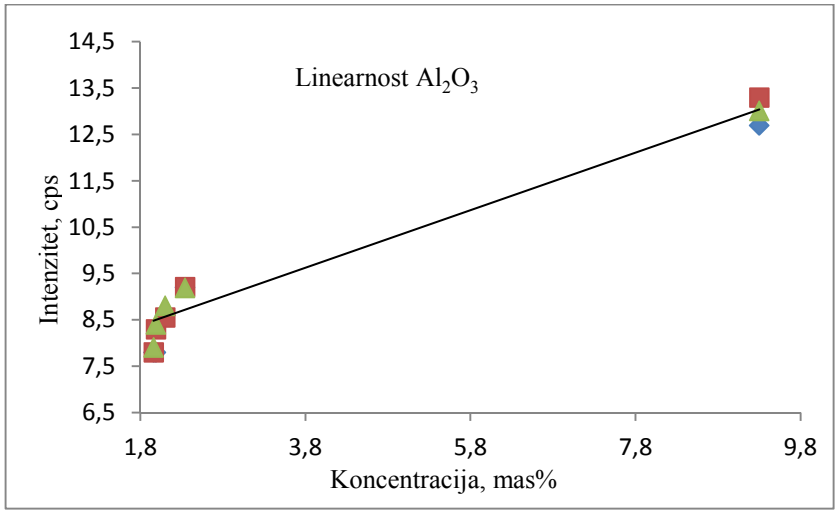
Regresijska analiza	
r	*0,987*
r^2	*0,974*
Jednadžba pravca	*y = 3,6013x + 2,5634*



Slika 16. Grafički prikaz linearnosti za MgO.

Tablica 21. Ispitivanje linearnosti za MgO.

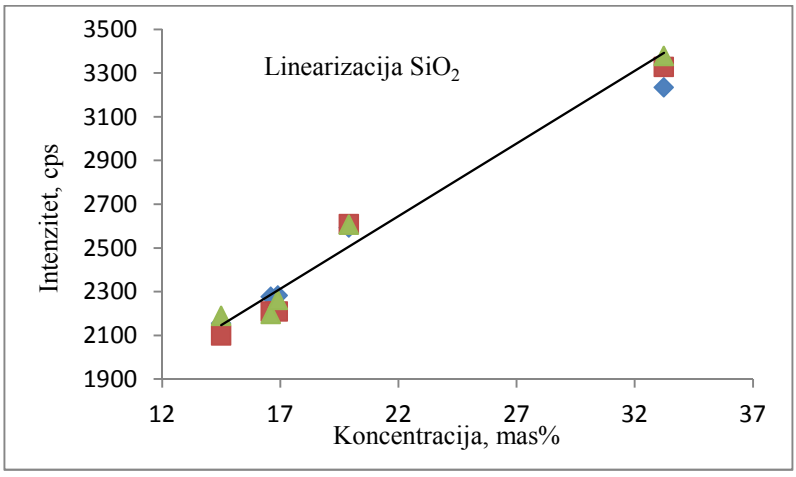
Regresijska analiza	
r	*1,000*
r^2	*1,000*
Jednadžba pravca	*y = 1030,1x + 353,59*



Slika 17. Grafički prikaz linearnosti za Al_2O_3.

Tablica 22. Ispitivanje linearnosti za Al_2O_3.

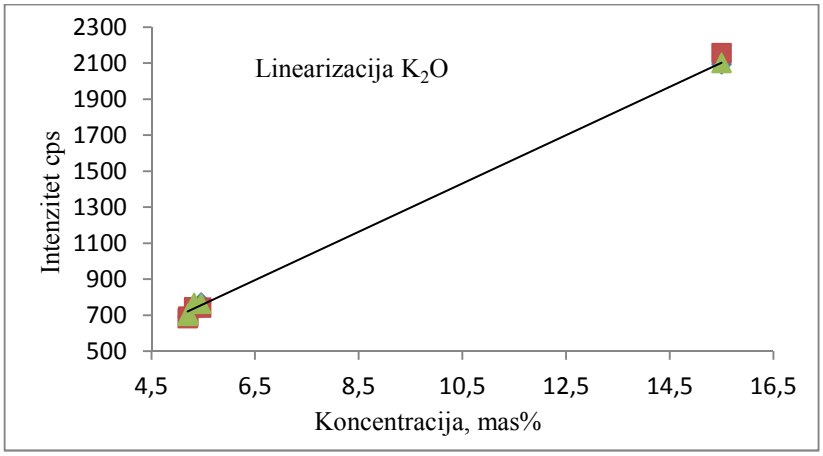
Regresijska analiza	
r	*0,981*
r^2	*0,962*
Jednadžba pravca	*y = 0,6211x+ 7,2627*



Slika 18. Grafički prikaz linearnosti za SiO_2.

Tablica 23. Ispitivanje linearnosti za SiO_2.

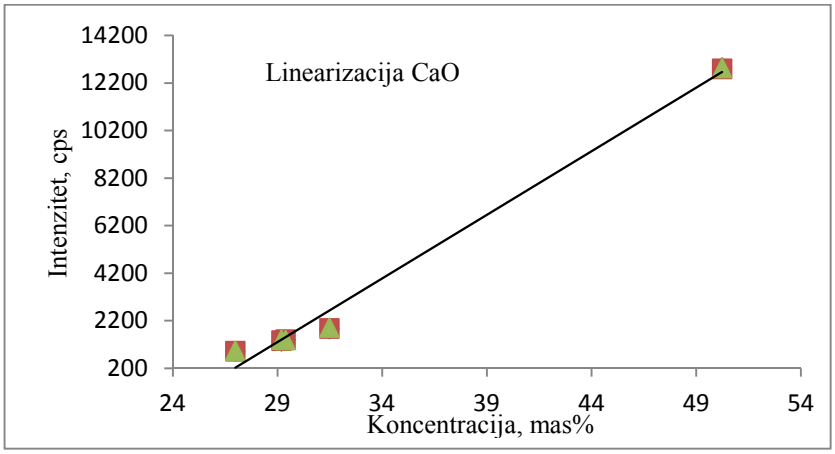
Regresijska analiza	
r	*0,989*
r^2	*0,979*
Jednadžba pravca	*y = 66,485x + 1182,4*



Slika 19. Grafički prikaz linearnosti za K_2O.

Tablica 24. Ispitivanje linearnosti za K_2O.

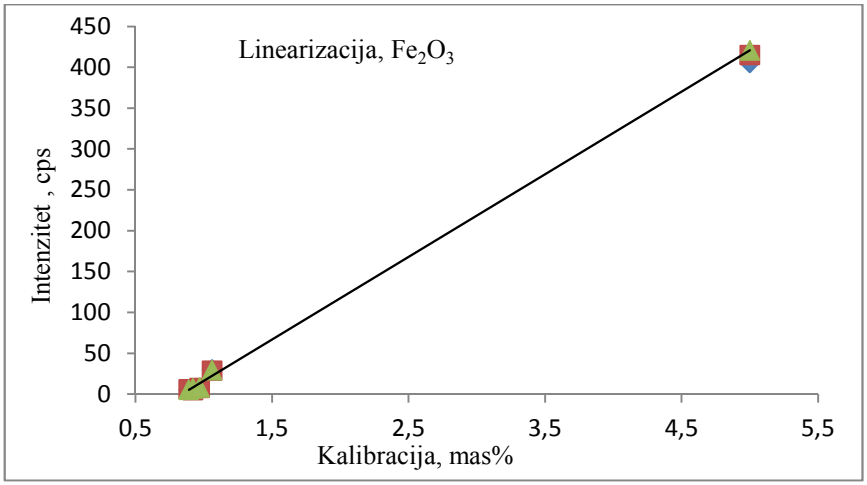
Regresijska analiza	
r	*0,999*
r^2	*0,999*
Jednadžba pravca	*y = 133,96x + 25,007*



Slika 20. Grafički prikaz linearnosti za CaO.

Tablica 25. Ispitivanje linearnosti za CaO.

Regresijska analiza	
r	*0,995*
r^2	*0,990*
Jednadžba pravca	*y = 535,39x - 14232*



Slika 21. Grafički prikaz linearnosti za Fe_2O_3.

Tablica 26. Ispitivanje linearnosti za Fe_2O_3.

Regresijska analiza	
r	*1,000*
r^2	*0,999*
Jednadžba pravca	*y = 101,16x -84,828*

U Tablici 7 naveden je kriterij prihvatljivosti koji se izražava kao koeficijent korelacije i treba biti jednak ili veći od 0,99 ($r \geq 0,99$). Iz Tablica 20-26 može se zaključiti kako većina korelacija zadovoljava zadani kriterij. Al_2O_3 sa $r = 0,981$, najviše odstupa, dok su Na_2O sa $r = 0,987$ i SiO_2 sa $r = 0,989$ vrlo blizu kriterija prihvatljivosti za koeficijent korelacije.

Razlog lošije linearnosti ponajviše u slučaju Al_2O_3 može se pripisati velikom koncentracijskom rasponu visokih masenih udjela od 11,6 mas% do 33,1mas%, koje su pokrivene sa samo 5 koncentracijskih točaka dobivenih mjerenjem realnih uzoraka ICP-OES instrumentalnom metodom te kao referentni materijali korišteni za izradu kalibracije EDXF *Metode za određivanje sastava pepela čvrstog biogoriva*.

Lošija linearnost u slučajevima Na_2O i SiO_2 također se može pripisati širokom koncentrcijskom području, korištenju malog broja referentnih materijala, ali također i nemogućnosti nabave certificiranog materijala na tržištu.

6.5. ISPITIVANJE TOČNOSTI

Točnost metode je ispitana mjerenjem pripremljene tablete certificiranog referentnog materijala u triplikatu. Rezultati mjerenja certificiranog referentnog materijal su uspoređeni s poznatim vrijednostima certificiranog referentnog materijala, NIST, SRM 2690, *Coal Fly Ash.*

U Tablici 27 prikazani su rezultati mjerenja ispitivanja točnosti metode iskazano kao srednje iskorištenje (koeficijent iskorištenja, R_f) i standardno odstupanje (SO).

Tablica 27. Prikaz ispitivanja točnosti metode.

ANALIT	Koncentracija (stvarna)	Intenzitet	Koncentracija (izmjerena)	Koncentracija (srednja)	Iskorištenje (R_f)
	mas.%	cps	mas.%	mas.%	%
Na_2O	0,240	34,9	0,254	0,253	105,4
		35,1	0,258		
		33,7	0,247		
MgO	1,53	1005,0	1,525	1,52	99,3
		984,7	1,529		
		997,8	1,505		
Al_2O_3	12,35	11560,7	12,334	12,25	99,2
		11601,8	12,168		
		11581,9	12,248		
SiO_2	25,85	1085,6	25,185	25,19	97,4
		1056,9	25,336		
		1034,8	25,060		
K_2O	1,04	975,6	1,005	1,014	97,5
		974,9	1,012		
		970,3	1,025		
CaO	5,71	921,6	5,58	5,72	100,2
		897,6	5,78		
		915,7	5,81		
Fe_2O_3	3,57	604,8	3,56	3,58	100,3
		610,7	3,60		
		609,3	3,58		

Usporedbom srednjeg iskorištenja (R_f) za određeni analit, može se uočiti kako vrijednost srednjeg iskorištenja R_f u većini slučajeva zadovoljava postavljeni kriterij prihvatljivosti iz Tablice 7 i nalazi se unutar granica od 97-103 %, osim u slučaju Na_2O gdje vrijednost R_f nije unutar zadanih kriterija i nešto je viša (105,4 %). Kako je natrij granični element u EDXRF spektrometriji, postoji mogućnost da je kod nižih koncentracija njegovo određivanje ograničeno. Ipak može se zaključiti kako Metoda za određivanje sastava pepela čvrstog biogoriva zadovoljava.

6.6. REZULTATI ISPITIVANJA

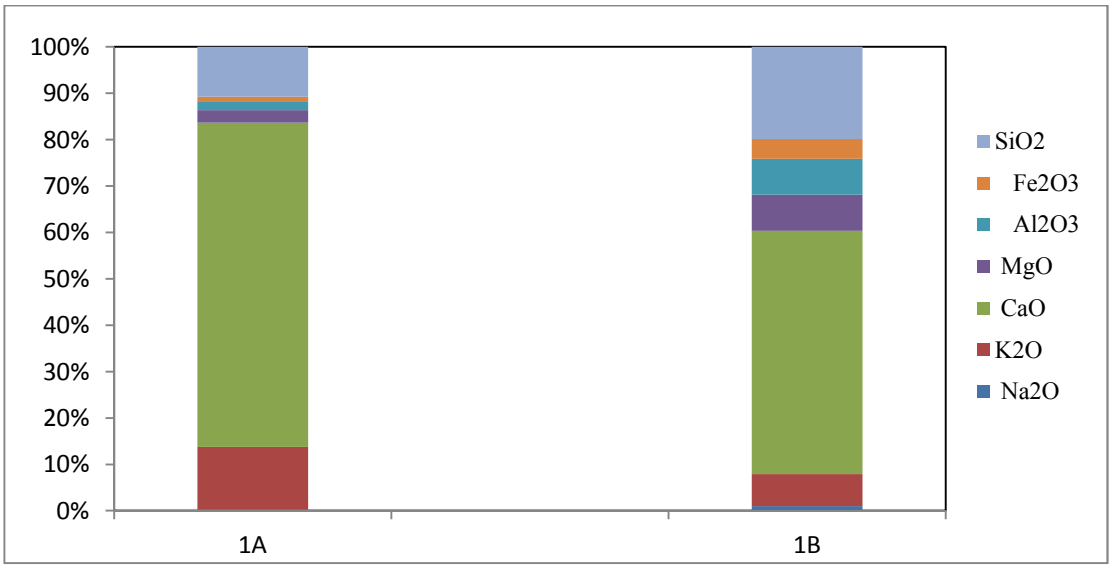
Ukupno je bilo 16 realnih uzoraka pepela drvne sječke, od toga 8 uzoraka pepela čvrstog biogoriva s dna ležišta i 8 uzoraka pepela letećeg pepela čvrstog biogoriva. Od svakog uzorka pripremljene su dvije tablete i svaka je mjerena tri puta. Priprema tableta uzorka pepela detaljno je opisana u poglavlju 4.1.6.

U Tablicama 28-42 prikazani su analizirani uzorci, uz podatke o vrsti uzorka i datumu mjerenja pepela čvrstog biogoriva nastalog na ložištu bio elektrane.

Prikupljeni uzorci pepela nakon analiza uspoređeni su sa dobivenim rezultatima između uzoraka s dna ložišta i letećeg pepela. Ova usporedba je provedena kako bi se dobio uvid o najzastupljenijem analitu u uzorcima pepela s dna ložišta i uzorcima letećeg pepela.

Tablica 28. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 1/18A s dna ložišta i 1/18B letećeg pepela.

Broj uzorka	Vrsta uzorka	Datum mjerenja	Značajke kvalitete	Jedinice	Rezultat (A)	Vrsta uzorka	Rezultat (B)
1.	Uzorak s dna ložišta 1/18 A	22.02.2018.	Sadržaj Na_2O	mas.%	0,21	Uzorak letećeg pepela 1/18 B	0,49
			Sadržaj K_2O	mas.%	10,09		3,29
			Sadržaj CaO	mas.%	52,44		25,10
			Sadržaj MgO	mas.%	2,04		3,73
			Sadržaj Al_2O_3	mas.%	1,41		3,71
			Sadržaj Fe_2O_3	mas.%	0,77		2,05
			Sadržaj SiO_2	mas.%	8,03		9,48



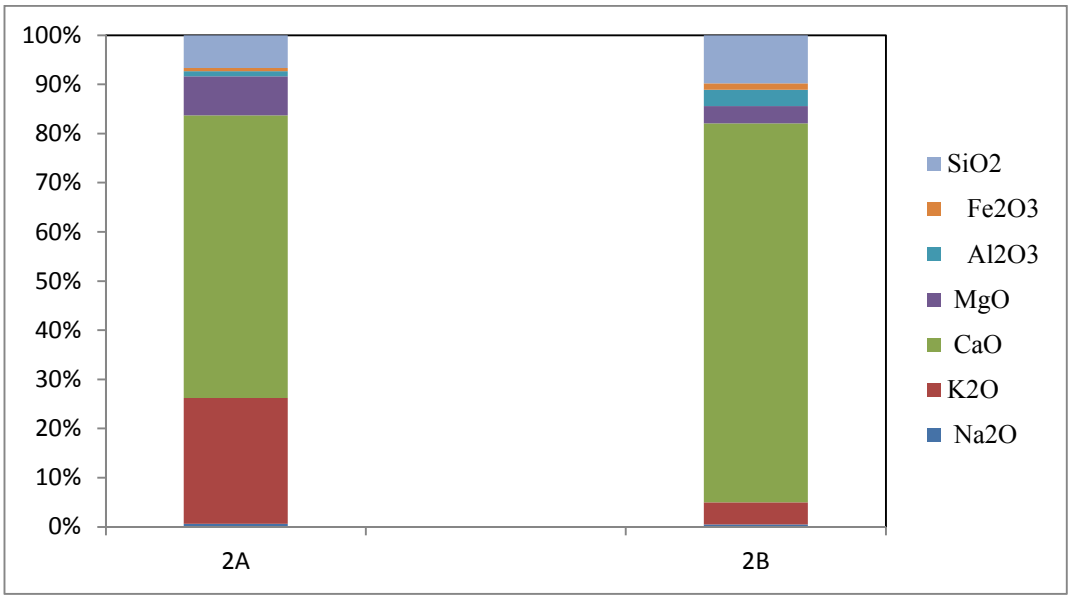
Slika 22. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 1/18A s dna ložišta i 1/18B letećeg pepela.

Tablica 29. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 1/18A s dna ložišta i 1/18B letećeg pepela.

Vrsta uzorka	Uzorak s dna ložišta 1/18A i Uzorak letećeg pepela 1/18 B
Usporedba dobivenih rezultata	- niži sadržaj **Na_2O** (0,21 prema 0,49 mas.%) - znatno veći sadržaj **K_2O** (10,09 prema 3,29 mas.%) - vrlo visoki sadržaj **CaO** (52,44 prema 25,10 mas%) - veći sadržaj **MgO** (2,04 prema 3,73 mas%) - veći sadržaj **Al_2O_3** (1,41 prema 3,71 mas%) - niži sadržaj **Fe_2O_3** (0,77 prema 2,05 mas%) - znatno veći sadržaj **SiO_2** (8,03 prema 9,48 mas%)

Tablica 30. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 2/18A s dna ložišta i 2/18B letećeg pepela.

Broj uzorka	Vrsta uzorka	Datum mjerenja	Značajke kvalitete	Jedinice	Rezultat (A)	Vrsta uzorka	Rezultat (B)
2.	Uzorak s dna ložišta A	05.03.2018.	Sadržaj Na_2O	mas.%	0,50	Uzorak letećeg pepela B	0,39
			Sadržaj K_2O	mas.%	21,24		3,38
			Sadržaj CaO	mas.%	47,62		57,87
			Sadržaj MgO	mas.%	6,59		2,65
			Sadržaj Al_2O_3	mas.%	0,88		2,49
			Sadržaj Fe_2O_3	mas.%	0,54		0,94
			Sadržaj SiO_2	mas.%	5,51		7,38



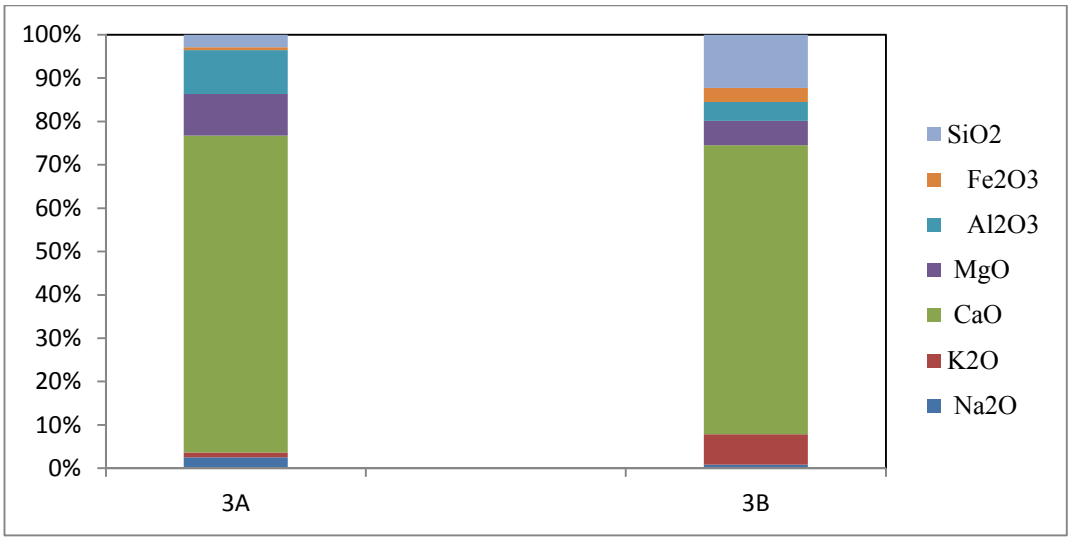
Slika 23. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 2/18A s dna ložišta i 2/18B letećeg pepela.

Tablica 31. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 2/18A s dna ložišta i 2/18B letećeg pepela.

Vrsta uzorka	**Uzorak s dna ložišta 2/18A i Uzorak letećeg pepela 2/18 B**
Usporedba dobivenih rezultata	- niži sadržaj **Na_2O** (0,50 prema 0,39 mas.%) - znatno veći sadržaj **K_2O** (21,24 prema 3,38 mas.%) - vrlo visoki sadržaj **CaO** (47,62 prema 57,87 mas%) - veći sadržaj **MgO** (6,59 prema 2,65 mas%) - niži sadržaj **Al_2O_3** (0,88 prema 2,49 mas%) - niži sadržaj **Fe_2O_3** (0,54 prema 0,94 mas%) - znatno veći sadržaj **SiO_2** (5,51 prema 7,38 mas%)

Tablica 32. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 3/18A s dna ložišta i 3/18B letećeg pepela.

Broj uzorka	**Vrsta uzorka**	**Datum mjerenja**	**Značajke kvalitete**	**Jedinice**	**Rezultat (A)**	**Vrsta uzorka**	**Rezultat (B)**
3.	Uzorak s dna ložišta A	**17.04.2018.**	**Sadržaj Na_2O**	**mas.%**	**2,24**	Uzorak letećeg pepela B	**0,52**
			Sadržaj K_2O	**mas.%**	**0,99**		**4,09**
			Sadržaj CaO	**mas.%**	**64,22**		**39,21**
			Sadržaj MgO	**mas.%**	**8,49**		**3,33**
			Sadržaj Al_2O_3	**mas.%**	**8,86**		**2,54**
			Sadržaj Fe_2O_3	**mas.%**	**0,60**		**1,93**
			Sadržaj SiO_2	**mas.%**	**2,55**		**7,21**



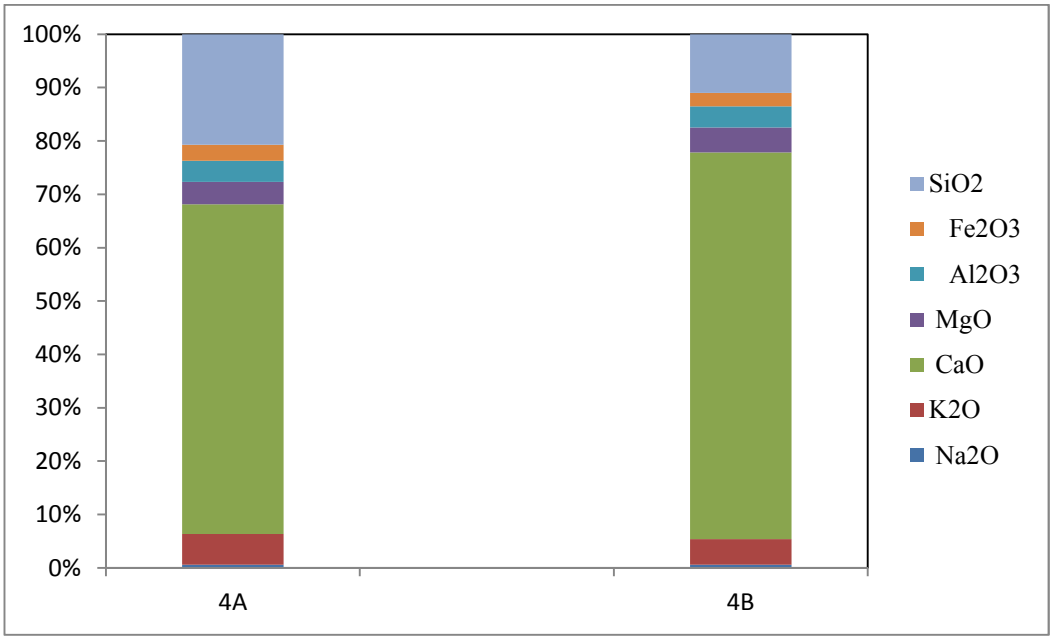
Slika 24. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 3/18A s dna ložišta i 3/18B letećeg pepela.

Tablica 33. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 3/18A s dna ložišta i 3/18B letećeg pepela.

Vrsta uzorka	**Uzorak s dna ložišta 3/18A i Uzorak letećeg pepela 3/18 B**
Usporedba dobivenih rezultata	- veći sadržaj **Na_2O** (2,24 prema 0,52 mas.%) - veći sadržaj **K_2O** (0,99 prema 4,09 mas.%) - vrlo visoki sadržaj **CaO** (64,22 prema 39,21 mas%) - znatno veći sadržaj **MgO** (8,49 prema 3,33 mas%) - veći sadržaj **Al_2O_3** (8,86 prema 2,54 mas%) - niži sadržaj **Fe_2O_3** (0,60 prema 1,93 mas%) - veći sadržaj **SiO_2** (2,55 prema 7,21 mas%)

Tablica 34. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 4/18A s dna ložišta i 4/18B letećeg pepela.

Broj uzorka	**Vrsta uzorka**	**Datum mjerenja**	**Značajke kvalitete**	**Jedinice**	**Rezultat (A)**	**Vrsta uzorka**	**Rezultat (B)**
4.	Uzorak s dna ložišta A	**28.05.2018.**	**Sadržaj Na_2O**	**mas.%**	**0,35**	Uzorak letećeg pepela B	**0,45**
			Sadržaj K_2O	**mas.%**	**3,48**		**3,61**
			Sadržaj CaO	**mas.%**	**37,06**		**54,63**
			Sadržaj MgO	**mas.%**	**2,52**		**3,55**
			Sadržaj Al_2O_3	**mas.%**	**2,39**		**2,97**
			Sadržaj Fe_2O_3	**mas.%**	**1,78**		**1,93**
			Sadržaj SiO_2	**mas.%**	**12,45**		**8,28**



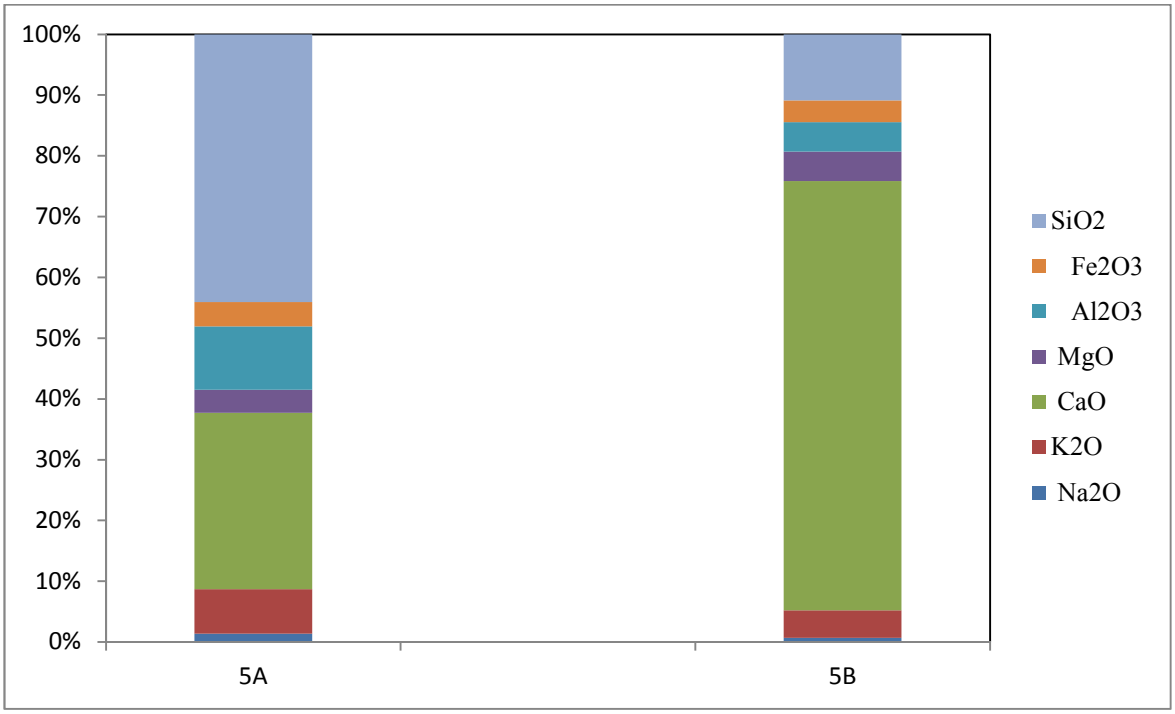
Slika 25. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 4/18A s dna ložišta i 4/18B letećeg pepela.

Tablica 35. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 4/18A s dna ložišta i 4/18B letećeg pepela.

Vrsta uzorka	**Uzorak s dna ložišta 4/18A i Uzorak letećeg pepela 4/18 B**
Usporedba dobivenih rezultata	- niži sadržaj **Na_2O** (0,35 prema 0,45 mas.%) - znatno veći sadržaj **K_2O** 3,48 prema 3,61 mas.%) - vrlo visoki sadržaj **CaO** (37,06 prema 54,63 mas%) - veći sadržaj **MgO** (2,52 prema 3,55 mas%) - veći sadržaj **Al_2O_3** (2,39 prema 2,97 mas%) - niži sadržaj **Fe_2O_3** (1,78 prema 1,93 mas%) - znatno veći sadržaj **SiO_2** (12,45 prema 8,28 mas%)

Tablica 36. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 5/18A s dna ložišta i 5/18B letećeg pepela

Broj uzorka	**Vrsta uzorka**	**Datum mjerenja**	**Značajke kvalitete**	**Jedinice**	**Rezultat (A)**	**Vrsta uzorka**	**Rezultat (B)**
5.	Uzorak s dna ložišta A	**07.06.2018.**	**Sadržaj Na_2O**	**mas.%**	**1,30**	Uzorak letećeg pepela B	**0,55**
			Sadržaj K_2O	**mas.%**	**6,95**		**3,45**
			Sadržaj CaO	**mas.%**	**27,48**		**53,80**
			Sadržaj MgO	**mas.%**	**3,61**		**3,69**
			Sadržaj Al_2O_3	**mas.%**	**9,89**		**3,71**
			Sadržaj Fe_2O_3	**mas.%**	**3,80**		**2,73**
			Sadržaj SiO_2	**mas.%**	**41,75**		**8,28**



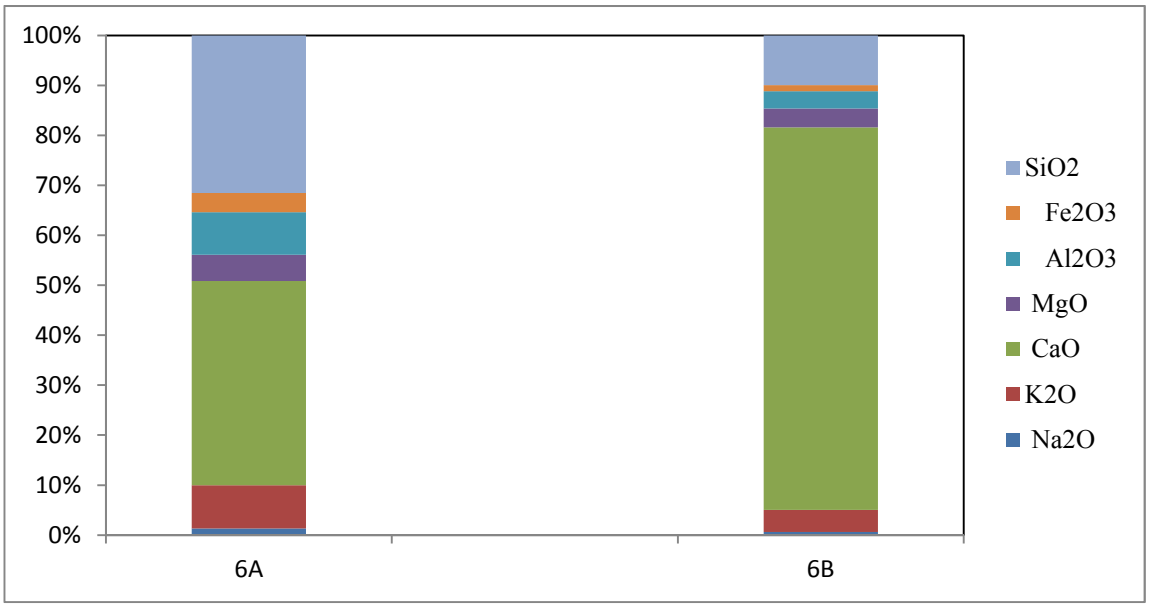
Slika 26. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 5/18A s dna ložišta i 5/18B letećeg pepela.

Tablica 37. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 5/18A s dna ložišta i 5/18B letećeg pepela.

Vrsta uzorka	**Uzorak s dna ložišta 5/18A i Uzorak letećeg pepela 5/18 B**
Usporedba dobivenih rezultata	- niži sadržaj **Na_2O** (1,30 prema 0,55 mas.%) - znatno veći sadržaj **K_2O** (6,95 prema 3,45 mas.%) - vrlo visoki sadržaj **CaO** (27,48 prema 53,80 mas%) - veći sadržaj **MgO** (3,61 prema 3,69 mas%) - znatno veći sadržaj **Al_2O_3** (9,89 prema 3,71 mas%) - veći sadržaj **Fe_2O_3** (3,80 prema 2,73 mas%) - znatno veći sadržaj **SiO_2** (41,75 prema 8,28 mas%)

Tablica 38. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 6/18A s dna ložišta i 6/18B letećeg pepela

Broj uzorka	**Vrsta uzorka**	**Datum mjerenja**	**Značajke kvalitete**	**Jedinice**	**Rezultat (A)**	**Vrsta uzorka**	**Rezultat (B)**
6.	Uzorak s dna ložišta A	**28.06.2018.**	**Sadržaj Na_2O**	**mas.%**	**1,22**	Uzorak letećeg pepela B	**0,47**
			Sadržaj K_2O	**mas.%**	**7,78**		**3,40**
			Sadržaj CaO	**mas.%**	**36,81**		**58,63**
			Sadržaj MgO	**mas.%**	**4,74**		**2,91**
			Sadržaj Al_2O_3	**mas.%**	**7,66**		**2,64**
			Sadržaj Fe_2O_3	**mas.%**	**3,51**		**0,94**
			Sadržaj SiO_2	**mas.%**	**28,40**		**7,62**



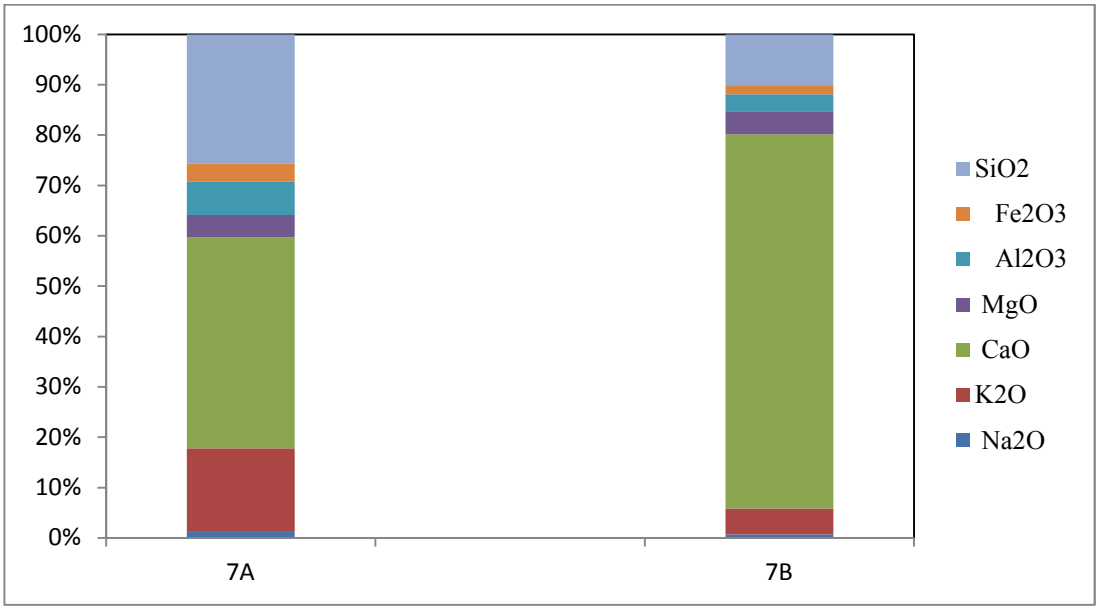
Slika 27. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 6/18A s dna ložišta i 6/18B letećeg pepela.

Tablica 39. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 6/18A s dna ložišta i 6/18B letećeg pepela.

Vrsta uzorka	**Uzorak s dna ložišta 6/18A i Uzorak letećeg pepela 6/18 B**
Usporedba dobivenih rezultata	- niži sadržaj **Na_2O** (1,22 prema 0,47 mas.%) - znatno veći sadržaj **K_2O** (7,78 prema 3,40 mas.%) - vrlo visoki sadržaj **CaO** (36,81 prema 58,63 mas%) - znatno veći sadržaj **MgO** (4,74 prema 2,91mas%) - znatno veći sadržaj **Al_2O_3** (7,66 prema 2,64 mas%) - veći sadržaj **Fe_2O_3** (3,51 prema 0,94 mas%) - znatno veći sadržaj **SiO_2** (28,40 prema 7,62 mas%)

Tablica 40. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 7/18A s dna ložišta i 7/18B letećeg pepela

Broj uzorka	**Vrsta uzorka**	**Datum mjerenja**	**Značajke kvalitete**	**Jedinice**	**Rezultat (A)**	**Vrsta uzorka**	**Rezultat (B)**
7.	Uzorak s dna ložišta A	**05.07.2018.**	**Sadržaj Na_2O**	**mas.%**	**0,99**	Uzorak letećeg pepela B	**0,56**
			Sadržaj K_2O	**mas.%**	**13,77**		**3,90**
			Sadržaj CaO	**mas.%**	**34,69**		**56,37**
			Sadržaj MgO	**mas.%**	**3,68**		**3,37**
			Sadržaj Al_2O_3	**mas.%**	**5,57**		**2,66**
			Sadržaj Fe_2O_3	**mas.%**	**2,87**		**1,27**
			Sadržaj SiO_2	**mas.%**	**21,31**		**7,79**



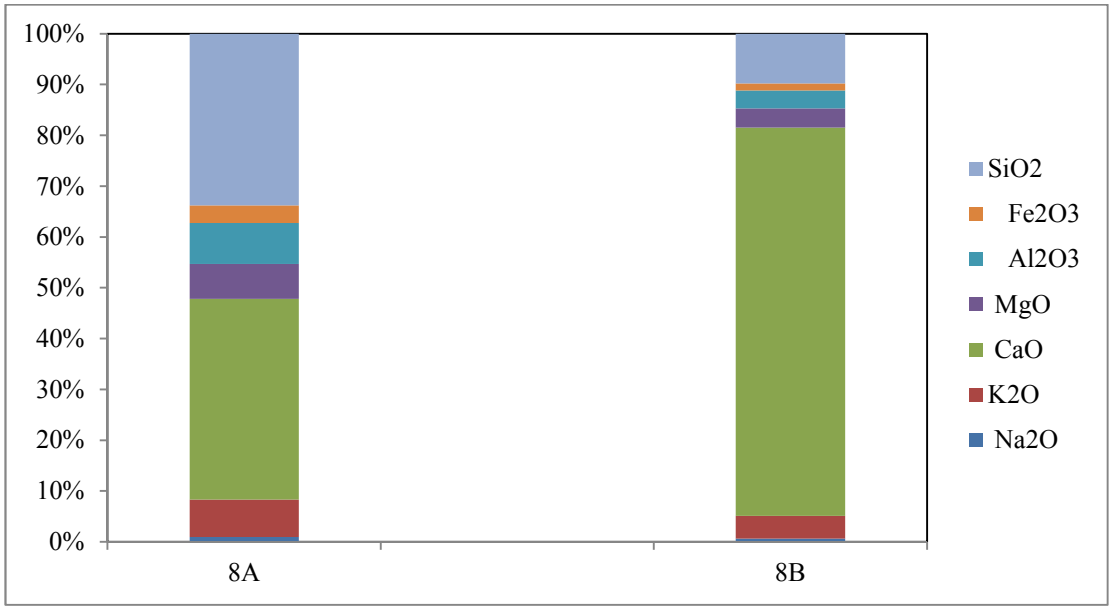
Slika 28. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 7/18A s dna ložišta i 7/18B letećeg pepela.

Tablica 41. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 7/18A s dna ložišta i 7/18B letećeg pepela.

Vrsta uzorka	**Uzorak s dna ložišta 7/18A i Uzorak letećeg pepela 7/18 B**	
Usporedba dobivenih rezultata	- niži sadržaj **Na_2O** (0,99 prema 0,56 mas.%) - znatno veći sadržaj **K_2O** (13,77 prema 3,90 mas.%) - vrlo visoki sadržaj **CaO** (34,69 prema 56,37 mas%) - veći sadržaj **MgO** (3,68 prema 3,37 mas%)	- znatno veći sadržaj **Al_2O_3** (5,57 prema 2,66 mas%) - veći sadržaj **Fe_2O_3** (2,87 prema 1,27 mas%) - znatno veći sadržaj **SiO_2** (21,31 prema 7,79 mas%)

Tablica 42. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 8/18A s dna ložišta i 8/18B letećeg pepela

Broj uzorka	**Vrsta uzorka**	**Datum mjerenja**	**Značajke kvalitete**	**Jedinice**	**Rezultat (A)**	**Vrsta uzorka**	**Rezultat (B)**
8.	Uzorak s dna ložišta A	**18.07.2018.**	**Sadržaj Na_2O**	**mas.%**	**0,92**	Uzorak letećeg pepela B	**0,46**
			Sadržaj K_2O	**mas.%**	**6,94**		**3,33**
			Sadržaj CaO	**mas.%**	**37,19**		**56,37**
			Sadržaj MgO	**mas.%**	**6,50**		**2,81**
			Sadržaj Al_2O_3	**mas.%**	**7,55**		**2,58**
			Sadržaj Fe_2O_3	**mas.%**	**3,30**		**1,06**
			Sadržaj SiO_2	**mas.%**	**31,83**		**7,21**



Slika 29. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 8/18A s dna ložišta i 8/18B letećeg pepela.

Tablica 43. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 8/18A s dna ložišta i 8/18B letećeg pepela.

Vrsta uzorka	**Uzorak s dna ložišta 8/18A i Uzorak letećeg pepela 8/18 B**
Usporedba dobivenih rezultata	- niži sadržaj **Na_2O** (0,92 prema 0,46 mas.%) - znatno veći sadržaj **K_2O** (6,94 prema 3,33 mas.%) - vrlo visoki sadržaj **CaO** (37,19 prema 56,37 mas%) - veći sadržaj **MgO** (6,50 prema 2,81 mas%) - veći sadržaj **Al_2O_3** (7,55 prema 2,58 mas%) - veći sadržaj **Fe_2O_3** (3,30 prema 1,06 mas%) - znatno veći sadržaj **SiO_2** (31,83 prema 7,21 mas%)

Usporedbom rezultata sadržaja analita u uzorcima s dna ložišta i letećeg pepela vidljivo je da postoji razlika u zastupljenosti pojedinih elemenata u sastavu različitih vrsta pepela.

Iz prikazanih usporednih podataka u Tablici 44 može se zaključiti kako je u uzorcima pepela sa dna ložišta kao i uzorcima letećeg pepela najveća zastupljenost sljedećih analita: CaO, SiO_2 i Al_2O_3, dok se analiti K_2O, Fe_2O_3 i Na_2O nalaze gotovo u jednakim udjelima u pepelima s dna ložišta i letećeg pepela.

Tablica 44. Prikaz najzastupljenijih analita u uzorcima pepela s dna ložišta i letećeg pepela**.**

UZORAK	ZASTUPLJENOST OKSIDA
Pepeo s dna ložišta	CaO, SiO_2, i Al_2O_3
Leteći pepeo	CaO, SiO_2, i Al_2O_3

7. ZAKLJUČCI

U radu je razvijena metoda namijenjena određivanju sastava pepela čvrstog biogoriva. Primjena metode provedena je na realnim uzorcima pepela s dna ložišta i letećeg pepela.

Mjerenja su provedena na spektrometru energetsko disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF).

Na osnovu eksperimentalnih ispitivanja doneseni su slijedeći zaključci:

- Priprema uzoraka pepela za analizu uključivala je sušenje, mljevenje, prosijavanje, raščinjavanje mikrovalnom digestijom za potrebe rada na ICP-OES-u te tabletiranje uzoraka za rad na EDXRF – u.
- Metoda za određivanje sastava pepela čvrstog biogoriva provedena je na EDXRF spektrometru, pomoću rezultata referentnih materijala dobivenih mjerenjem na ICP-OES-u.
- Iz provjere validacijskih parametara može se zaključiti kako je metodom moguće određivanje 7 različitih analita u obliku oksida. Parametri validacije koji su se provjeravali su: ponovljivost mjerenja, linearnost te točnost metode kao i infomacijski podaci o granici detekcije i kvantifikacije.
- Rezultati analize pepela s dna ložišta i letećeg pepela pokazali su različiti sastav. Najzastupljeniji oksidi kako u pepelima s dna ložišta tako i u letećim pepelima su: CaO, SiO_2 te Al_2O_3, dok su oksidi Na_2O, K_2O i Fe_2O_3 gotovo podjednako raspoređeni u pepelu s dna ložišta i u letećem pepelu.
- Također se može zaključiti kako bi u budućnosti došlo do poboljšanja izrade metode, a samim tim i pouzdanijim rezultatima analiza jest korištenje većeg broja referentnih materijala, kao i analiza većeg broja uzoraka, te po mogućnosti sudjelovanje u međulaboratorijskim ispitivanjima kako bi bila omogućena usporedivost rezultata analiza, a time i potvrda dobro napravljene metode.
- Kvaliteti ispitnih rezultata u budućnosti bi svakako doprinijela upotreba certificiranih referentnih materijala, kojih trenutno nema na tržištu.

8. LITERATURA

[1] N. Ukrainczyk, N.Vrbos, A.B. Koenders,
Reuse of Woody Biomass Ash Waste in Cementitious Materials, Chem. Biochem. Eng. Q., **30** (2) 137-148 (2016).

[2] B. Labudović, M. Grđan, I. Hrešć, B. Jelinić Lakušić, Ž. Lovrak, V. Uran, *Osnove primjene biomase*, Energetika marketing d.o.o. Zagreb, 2012, str. 36.

[3] N. Štirmer, Tarec[2],Transformacija pepela iz drvene biomase u građevne kompozite s dodanom vrijednošću, Istraživački projekt IP-2016-06-7701, Hrvatska zaklada za znanost, str. 6-7.

[4] Leteći pepeo, (eng.*Fly ash*), https://en.wikipedia.org/wiki/Fly_ash, (Preuzeto12.rujna 2018.)

[5] Norma: HRI CEN/TR 15310-2:2008, Karakterizacija otpada -- Uzorkovanje otpadnih materijala -- 2. dio: Upute za tehnike uzorkovanja, Characterization of waste -- Sampling of waste materials -- Part 2: Guidance on sampling techniques., Hrvatski zavod za norme.

[6] M. Bettinelli, G.Beone, M., S. Spezia, C.Baffi,
Determination of heavy metals in soil and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis, Analytica Chimica Acta **424** (2000) 289-296.

[7] Y. H. Xu, A. Iwashita, T. Nakajima, H. Yamashita, H. Takanashi, A. Ohki,
Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Talanta **66** (2005) 58-64.

[8] T. L. Eberhardt, H. Pan,
Analysis of fly ash from the processing of wood chips in a pilot-scale downdraft gasifier: Comparison of inorganic contituents determination by PIXE and ICP-AES.,Biomass and Bioenergy **51** (2013) 163-168.

[9] A. Štrkalj, Z. Glavaš,
Primjena spektrometrijskih metoda u analizi metalurških uzoraka, Kem. Ind. **65** (7-8) (2016) 349-352.

[10] A. M. Dizdar, Mikrovalna i ultrazvučna digestija krutih goriva, Diplomski rad,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, listopad 2012, str.15-22.

[11] S. Karthikeyan, U. M. Joshi, R. Balasubramanian,
Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter: Evaluation of bioavailability, Analytica Chemica Acta 576 (2006) 23-30.

[12] L. Kotz, G. Kaiser, P. Tschöpel, G. Tölg,
Aufschluß biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spurenelementgehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß,
Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **260:** 207-209 (1972.)

[13] F. Priego-Capote, M. D. Luque de Castro,
Ultrasound-assisted digestion: A usefulalternative in sample preparation, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **70**: 299 (2007)

[14] G. Knapp, S. E. Raptis, G. Kaiser, G. Tölg, P. Schramel, B. Schreiber,
A partially mechanized system for the combustion of organic samples in a stream of oxygen with quantitative recovery of the trace elements, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **308**: 97-103 (1981.)

[15] R. C. Richter, D. Link, H. M. 'Skip' Kingston,
Microwave-enhanced chemistry, *Analytical Chemistry*. **73**: 31A–37A (2001)

[16] S. Jorgić, Destruktivne i nedestruktivne metode u analizi nakita od stakla iz arheoloških nalazišta, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, rujan 2015, str.12-14.

[17] F. Rouessac, A. Rouessac, Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques, second edition, Wiley, 2007, str. 263-266.

[18] L. Brusca, S. Bellomo, Laboratorio elementi in tracce, Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Palermo.
http://www.pa.ingv.it/laboratori/tracce/elementi.html (Preuzeto 12. rujan 2018.)

[19] D. A. Skoog, J. J. Leary, Principles of Instrumental Analysis, fourth edition, 1992. str. 357-363

[20] A. Montaser, D. W. Golightly,
Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH Publishers, Inc., New York, 1992. STR???

[21] B. Lugović, D. Slovenec, S. Borojević, Šoštarić, Instrumentalne analitičke metode, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2010-2011, str 19.

[22] G. Guenter, V. D. Tuan,
The Handbook of Spectroscopy, Chapter , *´X-Ray Fluorescence Analysis´*, Wiley-VCH, 2003, str. 363- 420.

[23] Shema XRF instrumenta, http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/xrf-spectroscopy/, (Preuzeto 12. rujna 2018.)

[24] Rigaku NEX CG EDXRF Instrument, (eng. *The Rigaku NEX CG EDXRF Analyzer*), https://www.azomining.com/Article.aspx?ArticleID=438, (Preuzeto 12. rujna 2018)

[25] Prikaz analitičke elektronske vage, Mettler Toledo
https://www.coleparmer.com/i/mettler-toledo-xs64-excellence-xs-analytical-balance-61-g-x-0-1-mg-115-vac/1133300, (Preuzeto 10. rujna 2018.)

[26] Uređaj za mikrovalnu digestiju, Anton-Paar,
https://www.anton-paar.com/hr-hr/proizvodi/pojedinosti/rotor-8nxq80/,
(Preuzeto 10. rujna 2018.)

[28] Norma: ISO/TS 16996:2015, Standardna ispitna metoda za glavne i sporedne elemente u

pepelu čvrstog biogoriva rendgenskom fluorescencijom, (eng. *Solid biofuels -- Determination of elemental composition by X-ray fluorescence*).

[29] International Conference on Harmonisation, Validation of Analytical Methods; Metodology, http:// www.ich.org, (Preuzeto 7. rujna 2018.)

[30] M. Trkmić, Analiza procesa taloženja u ložištu generatora pare, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2006, str.111-112, 166.

9. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

°C	stupanj Celzijus
min	minuta
a	nagib umjernog pravca
b	odsječak na osi y umjernog pravca
cps	brojanje sekundi (eng. *count per second*)
ppm	dijelovi na milijun (eng. *parts-per-million*)
ppb	dijelovi na bilijun (eng. *perts-per-billion*)
G_d	granica detekcije
G_k	granica kvantifikacije
r	koeficijent korelacije
r^2	kvadrat koeficijenta korelacije
R_f	srednje iskorištenje ili koeficijent iskorištenja
RSO	relativno standardno odstupanje
SO	standardno odstupanje
x_{sr}	srednja vrijednost izmjerenih vrijednosti
W	Watt
RM	Referentni materijal (eng. *Reference Material*)
CRM	Certificirani referentni materijal (eng. *Certified Reference Material*)
SRM	Standardni referentni meterijal (eng.*Standard Reference Materials*)
NIST	Nacionalni institut za standard i tehnologiju (eng. *National Institute of Standards and Technology*)
UV-VID	Ultraljubičasto-Vidljivo zračenje (eng. *Ultraviolet-Visible Radiation*)
AAS	Atomska apsorpcijska spektrometrija (eng. *Atomic Absorption Spectroscopy*)
ICP-OES	Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi (eng. *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)*
XRF	Rendgenska fluorescencija (eng. *X-ray fluorescence)*
EDXRF	Energetsko-disperzivna rendgenska fluorescencija (eng. *Energy- Dispersive X-ray Fluorescence*)

10. POPIS SLIKA

Slika 1. Mikrografi pepela od drvne biomase - pepeo s dna peći.....4
Slika 2. Mikrografi pepela od drvne biomase - leteći pepeo.....8
Slika 3. Shema Tölg-ove PTFE "bombe" za pripremu uzorka..... 11
Slika 4. Shematski prikaz a) izvora induktivno spregnute plazme, b) blistavo bijele jezgre plazme.12
Slika 5. Shematski prikaz ICP atomskog emisijskog spektrometra s osnovnim dijelovima instrumenta.....13
Slika 6. Shematski prikaz XRF – spektrometra s osnovnim dijelovima.....15
Slika 7. Prikaz EDXRF spektrometra.....18
Slika 8. Prikaz analitičke elektronske vage.....19
Slika 9. Uređaj za mikrovalnu digestiju uzoraka, Multiwave PRO Anton Paar.....20
Slika 10. ICP-OES instrument.....20
Slika 11. EDXRF spektrometar.....21
Slika 12. Spremnici pepela podjeljenog u četiri dijela.....22
Slika 13. Shematski prikaz izvođenja cjelokupnog eksperimenta.....26
Slika 14. Zbirni prikaz postupka tabletiranja.....26
Slika 15. Grafički prikaz linearnosti za Na_2O.....38
Slika 16. Grafički prikaz linearnosti za MgO.....38
Slika 17. Grafički prikaz linearnosti za Al_2O_3.....39
Slika 18. Grafički prikaz linearnosti za SiO_2.....39
Slika 19. Grafički prikaz linearnosti za K_2O.....40
Slika 20. Grafički prikaz linearnosti za CaO.....40
Slika 21. Grafički prikaz linearnosti za Fe_2O_3.....41
Slika 22. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 1/18A s dna ložišta i 1/18B letećeg pepela.....43
Slika 23. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 2/18A s dna ložišta i 2/18B letećeg pepela.....44
Slika 24. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 3/18A s dna ložišta i 3/18B letećeg pepela.....45
Slika 25. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 4/18A s dna ložišta i 4/18B letećeg pepela.....46
Slika 26. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 5/18A s dna ložišta i 5/18B letećeg pepela.....47
Slika 27. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 6/18A s dna ložišta i 6/18B letećeg pepela.....48
Slika 28. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 7/18A s dna ložišta i 7/18B letećeg pepel.....49
Slika 29. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 8/18A s dna ložišta i 8/18B letećeg pepela.....50

11. POPIS TABLICA

Tablica 1. Pregledni radovi digestija raznih uzoraka i metoda njihove analize.....6-7
Tablica 2. Popis odvage uzoraka priređenih za metodu raščinjavanja..... 17
Tablica 3. Parametri metode - Prvi stupanj metode - Biomass ash-1..... 23
Tablica 4. Parametri metode - Drugi stupanj metode - Biomass ash-1..... 23
Tablica 5. Parametri metode - Jednostupanjska metoda za čišćenje posuda-CLEANING..... 23
Tablica 6. Preračunavanje elemenata u okside pomoću konverzijskog faktora.....25
Tablica 7. Prikaz parametara validacije i kriterija prihvatljivosti..... 30
Tablica 8. Validacijski parametri i kriteriji prihvatljivosti metode.....30
Tablica 9. Rezultati analize uzoraka na ICP-OES-u korišteni za kalibraciju metode XRF..... 31
Tablica 10. Maksimalna dozvoljena odstupanja između dva uzastopna ispitna rezultata..... 32
Tablica 11. Umjerni podatci za Na_2O..... 33
Tablica 12. Umjerni podatci za MgO..... 33
Tablica 13. Umjerni podatci za Al_2O_3..... 33
Tablica 14. Umjerni podatci za SiO_2..... 34
Tablica 15. Umjerni podatci za K_2O..... 34
Tablica 16. Umjerni podatci za CaO..... 34
Tablica 17. Umjerni podatci za Fe_2O_3..... 35
Tablica 18. Prikaz rezultata ispitivanja ponovljivosti mjerenja za sve analite..... 36
Tablica 19. Zbirni prikaz granica kvantifikacije i detekcije..... 37
Tablica 20. Ispitivanje linearnosti za Na_2O..... 38
Tablica 21. Ispitivanje linearnosti za MgO..... 38
Tablica 22. Ispitivanje linearnosti za Al_2O_3.....39
Tablica 23. Ispitivanje linearnosti za SiO_2.....39
Tablica 24. Ispitivanje linearnosti za K_2O..... 40
Tablica 25. Ispitivanje linearnosti za CaO..... 40
Tablica 26. Ispitivanje linearnosti za Fe_2O_3.....41
Tablica 27. Prikaz ispitivanja točnosti metode.....42
Tablica 28. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 1/18A s dna ložišta i 1/18B letećeg pepela..... 43
Tablica 29. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 1/18A s dna ložišta i 1/18B letećeg pepela..... 44
Tablica 30. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 2/18A s dna ložišta i 2/18B letećeg pepela..... 44
Tablica 31. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 2/18A s dna ložišta i 2/18B letećeg pepela..... 45

Tablica 32. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 3/18A s dna ložišta i 3/18B letećeg pepela..... 45
Tablica 33. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 3/18A s dna ložišta i 3/18B letećeg pepela.....46
Tablica 34. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 4/18A s dna ložišta i 4/18B letećeg pepela.....46
Tablica 35. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 4/18A s dna ložišta i 4/18B letećeg pepela.....47
Tablica 36. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 5/18A s dna ložišta i 5/18B letećeg pepela.....47
Tablica 37. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 5/18A s dna ložišta i 5/18B letećeg pepela.....48
Tablica 38. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 6/18A s dna ložišta i 6/18B letećeg pepela.....49
Tablica 39. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 6/18A s dna ložišta i 6/18B letećeg pepela.....49
Tablica 40. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 7/18A s dna ložišta i 7/18B letećeg pepela.....49
Tablica 41. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 7/18A s dna ložišta i 7/18B letećeg pepela.....50
Tablica 42. Usporedba rezultata mjerenih uzoraka 8/18A s dna ložišta i 8/18B letećeg pepela.....50
Tablica 43. Opis grafičkog prikaza usporedbe rezultata mjerenih uzoraka 8/18A s dna ložišta i 8/18B letećeg pepela.....51
Tablica 44. Prikaz najzastupljenijih analita u uzorcima pepela s dna ložišta i letećeg pepela.....51

12. ŽIVOTOPIS

Kristina Bezina [redacted]. Završila je Kemijsko tehnološki obrazovni centar 1992. godine. 2006. godine upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije i završava 2011. godine obranom završnog rada pod naslovom „Mehanizam pseudo-kapacitivnih reakcija RuO_2 predobrađenog grijanjem na 100 °C “ i mentorstvom prof.dr.sc. Zorana Mandića te upisuje diplomski studij Primijenjena kemija smjer Kemija okoliša, 2014. godine.