

**INSTRUMENT PORTABIL DE
FLUORESCENȚĂ CU RAZE X:
O ALTERNATIVĂ RAPIDĂ ȘI IEFTINĂ
PENTRU DETERMINAREA
METALELOR GRELE DIN SOL**

**X-RAY FLUORESCENCE PORTABLE
INSTRUMENT: A RAPID AND LOW COST
ALTERNATIVE FOR HEAVY METALS
DETERMINATION IN SOILS**

**M. ULMANU¹, Ildiko ANGER¹, E. GAMENT², G. PLOPEANU², M. MIHALACHE³,
L. ILIE³, A. GRĂDINARU¹, G.A. MOISE¹**

¹Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare - IMNR,
Pantelimon, Jud. Ilfov

²Institutul Național de C&D pentru Pedologie, Agrochimie și Protecția Mediului - ICPA,
B-dul Mărăști nr. 61, sector 1, București, România

³Universitatea de Științe Agronomice și Medicină Veterinară București,
B-dul Mărăști nr. 59, sector 1, București, România

Person contact: angerildiko@yahoo.com

REZUMAT / ABSTRACT

Solurile poluate prezintă o problemă globală de sănătate, mai ales în zonele urbane dens populate. Conform Directivei Solului (COM(2006) 232) statele membre ale Uniunii Europene au obligația de a preveni contaminarea altor suprafețe și de a inventaria suprafețele deja contaminate. Acesta este un proces laborios, este necesară recoltarea unui număr mare de probe care vor fi analizate în laborator. Toate acestea necesită efort financiar și timp. O metodă alternativă, rapidă pentru determinarea gradului de poluare a solurilor este utilizarea unui aparat XRF portabil.

Lucrarea prezintă studiile efectuate pentru determinarea calității datelor obținute cu acest aparat precum și influența timpului de măsurare și a mărimii particulelor asupra rezultatelor obținute. Datele măsurătorilor obținute cu aparatul portabil XRF au fost comparate cu rezultatele analizelor de laborator.

Contaminated soils present a major global health problem especially in urban areas with dense population. In accordance with Soil Framework Directive (COM(2006)232) the UE member states will must prevent further contamination and establish an inventory of contaminated sites in their country.

For this scope it is necessary to collect a lot of samples in the field and carried out the laboratory analysis. An alternative method for rapid determination of the contamination grade of soils is the use of field - portable X-ray fluorescence (XRF) instrument.

The goals of this paper are: to establish how the analysis time and particle size of soil influenced the magnitude of the results and to determine the data quality obtained with portable XRF instrument. The data obtained with XRF measurements were compared with laboratory results.

Key words: (D.a) heavy metals, (D.d) pollutant, (B) X-ray method, XRF, polluted soil

1. INTRODUCERE

Solul este furnizorul de hrană, biomasă și materii prime al omenirii. El stochează, filtrează și transformă substanțe, inclusiv apa, nutrienții și carbonul. Aceste funcții trebuie protejate dată fiind importanța socio-economică și de mediu a solului [1].

1. INTRODUCTION

Soil provides us with food, biomass and raw materials. It stores, filters and transforms many substances, including water, nutrients and carbon. These functions must be protected because of both their socio - economic and environmental importance, [1].

Solul este supus unor serii de amenințări și procese de degradare. Unul dintre pericole reprezintă poluarea cu diferite substanțe, cum ar fi: pesticidele, lubrifianții, metalele grele provenite din activitatea industrială. Solurile poluate prezintă o problemă globală de sănătate pentru populație în special în zonele urbane dens populate.

Statele membre ale Uniunii Europene, în conformitate cu Directiva Solului (COM(2006)232), sunt obligate să prevină poluarea unor noi suprafețe și să efectueze inventarierea zonele contaminate din țările lor. Inventarierea presupune efectuarea analizelor de laborator pe un număr mare de probe recoltate. Analizele de laborator sunt costisitoare și durata lor poate ajunge și la o săptămână.

O metodă alternativă pentru determinarea rapidă a gradului de poluare a solului este utilizarea tehnologiei de fluorescență de raze X, în general, prin intermediul instrumentului portabil de fluorescență de raze X (XRF), în special.

Această metodă este foarte rapidă și ieftină, permițând scanarea metalelor grele din sol in-situ sau ex-situ pe probele recoltate. Rezultatele măsurătorilor XRF pot fi comparabile cu analizele de laborator standard dacă probele recoltate sunt prelucrate adecvat. Chiar și atunci când este necesară efectuarea analizelor de laborator, aparatul XRF poate fi utilizat pentru o prescanare a probelor (direct prin pungile de plastic) pentru optimizarea efortului de obținere a unei probe medii.

Metoda XRF este o metodă nedistructivă, orice probă colectată și măsurată în câmp, poate fi ulterior verificată în laborator [2, 3].

Principiul generării fluorescenței de raze X este simplu: atunci când raza X provenită dintr-o sursă radioactivă, lovește o probă, această rază poate fi absorbită de probă sau împrăștiată prin material. Atunci când raza X este absorbită de material, atomii devin "excitați" și pot emite o rază X caracteristică, energia acesteia fiind unică pentru elementul lovit de raza incidentă. Această rază X caracteristică este numită fluorescență de raze X sau XRF. Prin măsurarea energiei razei X emise de atomi se poate identifica specia de metal prezentă. Măsurarea numărului de raze X emise poate da informații despre concentrația metalului respectiv (informații cantitative).

Toate elementele prezente într-o probă emit o rază X caracteristică, aceasta fiind o amprentă pentru specia respectivă

Noua generație de instrument XRF portabil este echipat cu un tub mic de raze X, pentru a reduce efectul nociv al izotopilor radioactivi.

Aparatele XRF portabile au un real potențial pentru [4]:

- Determinarea rapidă și eficientă a concentrației metalelor și metalozilor în câmp sau în laborator;

Soil is subjected to a series of degradation processes or threats. One of the threats is pollution with different contaminants, like: pesticides, lubricants and heavy metals due industrial activities. Contaminated soils present a major global health problem especially in urban areas with dense population.

In accordance with Soil Framework Directive (COM(2006)232) the UE member states will must prevent further contamination and establish an inventory of contaminated sites in their country. For this scope it is necessary to collect a lot of samples in the field and carried out the laboratory analysis. These analysis are expensive and may take - up to a week to complete.

An alternative method for rapid determination of the contamination grade of soils, is the use of XRF technology in general and field - portable X-ray fluorescence (XRF) in special.

This method offers an extremely rapid, cost - effective screening of heavy metals in soil by in situ measurements or in ex situ soil sample. It is also versatile enough to provide ex situ, prepared - sample analysis with accuracy that can rival that of standard laboratory analysis. Even in the cases where laboratory analysis is required, portable XRF can be used rapidly pre - screened samples (directly through the plastic sample bag) to obtain the optimal utility from the laboratory sampling effort.

XRF is completely non - destructive, any sample collected and measured in field can be retained for verification by a laboratory [2, 3].

The principle behind the XRF is simple: when an X- ray emission from a radioactive source strikes a sample, the X-ray can either be absorbed by atoms or scattered through the material. If absorbed the atoms become "excited" and will then give off a characteristic X-ray whose energy level is unique to the element impacted by the incident X-ray. The emission of these characteristic X-ray is called X-ray fluorescence, or XRF. Measurement of the discrete energy of the X-ray emitted is used to identify the metals species present. Measurement of the number of emitted X-rays provides a quantitative indication of the concentration of the metal present.

Each of the atomic elements present in a sample produces a unique set of characteristic X-rays that is a fingerprint for that specific element.

The new generation of field portable XRF instruments is equipped with miniature X-ray tubes in order to reduce the regulatory demands encountered with radioactive isotopes.

Field portable XRF instruments have real potential for [4]:

- *Quickly and effectively determining soil metal and metalloid concentration in the laboratory or field;*

- Obținerea profilului de poluare a unei zone;
- Identificarea și delimitarea ”punctelor fierbinți”;
- Evaluarea eficienței remedierilor efectuate.

Scopul articolului este de a determina:

- Influența timpului de măsurare și a dimensiunii particulelor asupra rezultatelor obținute;
- Determinarea calității datelor obținute cu instrumental XRF portabil.

2. PRINCIPII ȘI CONSIDERAȚII

2.1. Instrumentul XRF

Instrumentul XRF utilizat a fost un aparat X-MET 3000 TX XRF portabil fabricat de Division of Oxford Instruments Analytical Lmtd., Finlanda.

2.2. Analizele de laborator

Probele de sol au fost dizolvate, utilizând metoda dizolvării cu amestec de $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ în tub deschis.

Dozarea metalelor grele s-a făcut în soluție de acid clorhidric (0,5N) cu ajutorul Spectrometrului de Absorbție Atomică SOLAAR 939, ATI UNICAM.

Pentru calibrare, s-au folosit 5 soluții de multi-elemente în acid clorhidric (0,5N) conținând plumb, cupru și zinc, obținute din săruri de tip Merck.

Dimensiunile particulelor de sol au fost determinate prin metoda de difracție laser, folosind un aparat de tip Laser Particle Size Analysette 22 Compact, în domeniul 0,03 - 300 μ .

3. EVALUARE

3.1. Recoltare, preparare și caracterizare probe de sol (evaluare sol)

În general, un proces de măsurare cuprinde atât etapa de eșantionare a probelor cât și cea de măsurare propriu zisă, un rol foarte important având etapa de eșantionare a probelor. De multe ori, etapa de eșantionare a probelor generează cea mai mare incertitudine a măsurătorii [6]. Incertitudinea măsurătorii rezultă din incertitudinile măsurărilor individuale [7]. Această incertitudine a măsurării este exprimată prin abaterea standard (s) sau ca o variație (s^2). Incertitudinea măsurării nu poate fi eliminată complet. Utilizarea unei metode analitice mai precise și mai costisitoare poate reduce incertitudinea, dar rămâne incertitudinea generată de etapa de eșantionare a probelor. Această incertitudine este cauzată de eterogenitatea poluanților. De multe ori, poluanții dintr-o probă de sol pot fi diferiți atunci când sunt

- *Producing a contaminant profile for a site;*
- *Delineating contaminant "hot spots";*
- *Evaluating the effects of remediation.*

The goals of this paper are:

- *How the analysis time and particle size of soil influenced the magnitude of the results;*
- *To determine the data quality obtained with portable XRF instrument.*

2. PRINCIPLES AND CONSIDERATIONS

2.1. XRF instrumentation

The instrument used for measurements was a X-MET 3000 TX XRF analyzer manufactured by the Portable Division of Oxford Instruments Analytical Lmtd., Finland.

2.2. Laboratory analysis

The soil samples were digested using an open-tube digestion method with acid mixture $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Heavy metals contents of samples in hydrochloric acid solution (0.5N), were determined with atomic absorption spectrometer (AAS) SOLAAR 939, ATI UNICAM.

As calibration standards, were used 5 multi-element solutions in hydrochloric acid solution (0.5N) containing lead, copper and zinc, using salts delivered by Merck.

The particle size of soil samples were determined by laser diffraction method using a Laser Particle Size Analysette 22 Compact instrument, offering the domain 0.03 - 300 μ .

3. EVALUATION

3.1. Sample collection, preparation and characterization (soil evaluation)

In general, a measurement process comprises both sampling and chemical analysis, with sampling being of crucial importance. Often the sampling phase generates the highest component of uncertainty [6]. The measurement uncertainty is a feature of an individual measurement [7]. The measurement uncertainty is usually expressed as a standard deviation (s), or as a variance (s^2). Measurement uncertainty can never be entirely eliminated. Use a more precise, but more expensive analytical method, can reduce the analytical variance. The sampling variance remains and it is produced by the short-range heterogeneity of the contaminants. The contamination within one soil sample can differ when compared against another sample taken in close proximity.

comparati cu o probă recoltată din imediata vecinătate. Gradul de eterogenitate poate varia între situri datorită modului de poluare, de tipul de poluanți prezenți și de proprietățile solului. Incertitudinea eșantionării poate fi redusă prin creșterea cantității de probă sau prin recoltarea probelor compozite [8].

Incertitudinea poate fi influențată și de alți factori, cum ar fi concentrația scăzută a poluanților sau dimensiunea mare a particulelor din probele recoltate [9].

Au fost recoltate 30 de probe de sol dintr-o zonă industrială veche din România. Probele erau probe compozite, au fost uscate la aer, mărunțite în vederea obținerii unei fracții sub 2 mm și omogenizate. Din probele omogene s-au determinat caracteristicile solului în conformitate cu standardele din România. Rezultatele sunt prezentate în **Tabelul 1**.

The degree of heterogeneity can vary between sites, due the mode of pollution, contaminants presents and the soil properties. The sampling variance can be reduced by increasing the sample mass or by taking composite samples [8].

Other factor, like low concentration of contaminants, large particle size in the collected samples contributed to the level of uncertainty [9].

*Soil samples (30) were collected from an old industrial area in Romania. The collected samples were composite samples and were air - dried, ground, to obtain the fraction smaller than 2mm and homogenized. In agreement with Romanian standards, were determined the soil characteristics from homogenized samples. The results are presented in **Table 1**.*

Tabelul 1. Statistica proprietăților chimice ale probelor de sol
Table 1. Statistics of the chemical characteristics of soil samples

Statistical parameters	pH	P _{AL}	K _{AL}	C _{org}	Humus	N _t	Ratio C/N	Total Soluble Salts
		[mg/kg]	[mg/kg]	[%]	[%]	[%]		[mg/100g]
Minimum	5.68	4	122	0.43	0.74	0.096	4	6
Maximum	8.55	125	466	2.1	3.62	0.246	12	48
Mean, m	7	31	192	1	2	0	9	16
Median	6	25	158	1	2	0	9	10
Average of the absolute deviations, d	1	16	53	0	0	0	1	9
Standard deviation (S _x)	1	25	77	0	1	0	2	12
Relative standard deviation (S _x /m·100), %	13	82	40	29	29	26	21	78

În probele omogene s-a determinat conținutul de metale grele prin metoda AAS, utilizând un aparat de SOLAAR 939, ATI UNICAM, rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

În **Tabelul 3** sunt prezentate valorile admise de legislația din România.

*The homogenized samples were analyzed by AAS method for heavy metals concentration determination, using the laboratory instrument SOLAAR 939, ATI UNICAM and the results are presented in **Table 2**.*

*In **Table 3** are presented the limit values predicted by Romanian legislation.*

Tabelul 2. Statistica concentrațiilor de plumb, cupru și zinc din probele de sol determinate în laborator
Table 2. Statistics of concentrations for lead, copper and zinc in soil samples determined in laboratory

	Pb	Cu	Zn	Cd	Mn	Ni	Co
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/k]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Minimum	17	32	89	0	249	199	0
Maximum	571	351	578	0	736	199	0
Mean, m	317	128	313	0	614	199	0
Median	250	114	294	0	633	199	0
Average of the absolute deviations, d	201	63	126	0	77	0	0
Relative standard deviation, (S _x /m·100), %	80	64	52	0	18	0	0

Rezultatele de mai sus evidențiază variația concentrației într-o plajă largă, probabil datorită puternicei influențe a factorilor antropici.

From these data results a broad concentration range variation probably due to the strong influence of the anthropogenic interventions.

Tabelul 3. Valorile limită prevăzute în legislația din România (HG 756/1997)
 Table 3. Limit values predicted by Romanian legislation (HG 756/1997)

Element	Normal	Limit of alert (Romanian legislation), [mg/kg soil]	
		Sensible areas	Less sensible areas
Copper	20	100	250
Zinc	100	300	700
Lead	20	50	250
Cadmium	1	3	5
Manganese	900	1500	2000
Cobalt	15	30	100
Nickel	20	75	200

Prin termenul "sensibile" se înțeleg terenurile utilizate pentru agricultură, iar prin termenul "mai puțin sensibile" suprafețele care au alte utilizări decât agricole.

Observații: Valorile medii pentru cupru, plumb și zinc din **Tabelul 2**, sunt mai mari decât valorile normale prevăzute în legislația din România. Aceasta înseamnă că este obligatorie monitorizarea acestor poluanți.

Textura solului a fost determinată prin metoda laser, utilizând un aparat de Laser Particle Sizer Analysette 22 Compact. Rezultatele sunt prezentate în **Tabelul 4**.

Tabelul 4. Componentii solului, valori minime și maxime
 Table 4. Soil components, minimal and maximal values

	Laser diffraction method		
	Sand	Dust	Clay
	0.2 - 0.02 [mm]	0.02 - 0.002 [mm]	< 0.002 [mm]
Minimum	28.8	25.7	25.9
Maximum	39.5	43.5	36.8
Mean, m	34	37	29
Median	35	36	29
Average of the absolute deviations, d	2	3	1
Standard deviation, (S_x)	3	4	2
Relative standard deviation, ($S_x/m*100$), %	9	10	7

3.2. Influența timpului de analiză

Pentru a urmări influența timpului de expunere asupra rezultatelor, cele 30 de probe au fost măsurate la 60, 120, 180 și 300 secunde [10, 11, 12]. Datele obținute au fost comparate cu rezultatele analizelor de laborator. S-a observat că timpul de măsurare afectează rezultatele obținute pentru concentrația cuprului. Diferența cea mai mare între valorile măsurate pentru cupru apar între 60 și 180 secunde. Timpul de măsurare nu are o influență deosebită asupra concentrațiilor de plumb și zinc. Rezultă că timpul de măsurare de 180 secunde este potrivit pentru plumb, cupru și zinc.

Sensible areas are agricultural areas; less sensible areas are other than agricultural areas.

Remarks: *The mean concentration for copper, zinc and lead are higher than the normal limit for soil in agreement with Romanian legislation. It means that is obligatory the monitoring of these pollutants.*

*Soil texture determined by laser method using Laser Particle Sizer Analysette 22 Compact instrument is presented in **Table 4**.*

3.2. Effect of analysis time

To observe the influence of analysis time upon the results, the 30 soil samples were measured at 60, 120, 180 and 300 seconds [10, 11, 12]. The data were compared with the AAS laboratory method data. The analysis time affected the data obtained for copper. The largest change occurs between 60 and 180 seconds.

Time has no a significant effect on the concentrations reported for Pb and Zn. This study indicated that an analysis time of 180 seconds will be appropriate for Pb, Cu and Zn.

3.3. Influența dimensiunii particulelor de sol

Probele de sol au fost colectate, omogenizate și conservate. Umiditatea probelor a variat între 5,73 - 8,55%. Probele au fost uscate la aer, la temperatura camerei, după care au fost măsurate cu aparatul XRF. După aceasta probele au fost trecute prin sita de 2 mm pentru a îndepărta resturile vegetale și pietrele și din nou măsurate cu XRF. Probele au fost mojarate și trecute prin sita de 0,2 mm și din nou măsurate cu XRF. După efectuarea măsurătorilor cu aparatul XRF, probele fine au fost analizate în laborator (XRF fiind o metodă nedistructivă). Timpul de măsurare a fost 180 secunde, timpul optim de măsurare determinat anterior. Fiecare probă a fost măsurată de 6 ori, valoarea finală m (media) calculându-se cu formula:

$$m = \frac{\sum M_n}{n}$$

unde:

M - măsurătoarea individuală;

n - numărul total de măsurători.

În **Figurile 1 - 3** sunt prezentate graficele pentru măsurătorile XRF în funcție de analizele de laborator, pentru plumb, cupru și zinc. Fiecare figură prezintă trei seturi de măsurători cu aparatul XRF (probe uscate, particule mai mici de 2 mm și particule mai mici de 0,2 mm). În figuri sunt prezentate, de asemenea, și regresiiile lineare.

În **Tabelul 5**, sunt prezentate panta ecuației regresiei liniare și valoarea coeficientul de corelare pentru cele trei elemente.

3.3. Effect of soil particle size

The soil samples were collected, preserved, homogenized and stored. The samples humidity ranged between 5.73 and 8.55%. The samples were air dried at ambient temperature and were XRF measured, then sieved through the 2 mm sieve to remove non - soil particles and XRF measured. After that, homogenized and passed through 200 microns sieve and XRF analyzed again. After XRF analysis, the fine samples were laboratory analyzed (XRF analysis being nondestructive). The analysis time was 180 seconds, determined previous as optim time. Each sample was six times analysed, the final value m (mean value) has been calculated using the following equation:

$$m = \frac{\sum M_n}{n}$$

where:

M - is the individual measurement;

n - is the number of measurements.

In **Figures 1 - 3** are presented plots of XRF measurements versus laboratory analysis results for lead, copper and zinc. Each figure represents three sets of measurements with XRF (dried samples, grain size less than 2 mm samples and grain size less than 0.2 mm samples). In the figures are presented the linear regressions too.

In **Table 5** are presented the slope and correlation coefficient values for these three elements.

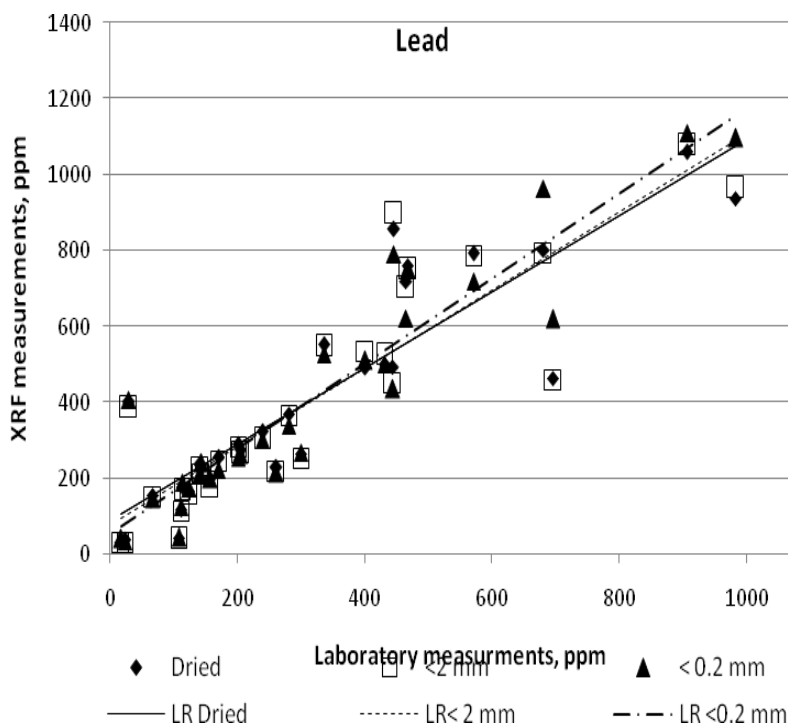


Fig. 1. Graficul măsurătorilor XRF în funcție de analizele de laborator pentru Pb
Plots of XRF measurements versus laboratory analysis results for Pb

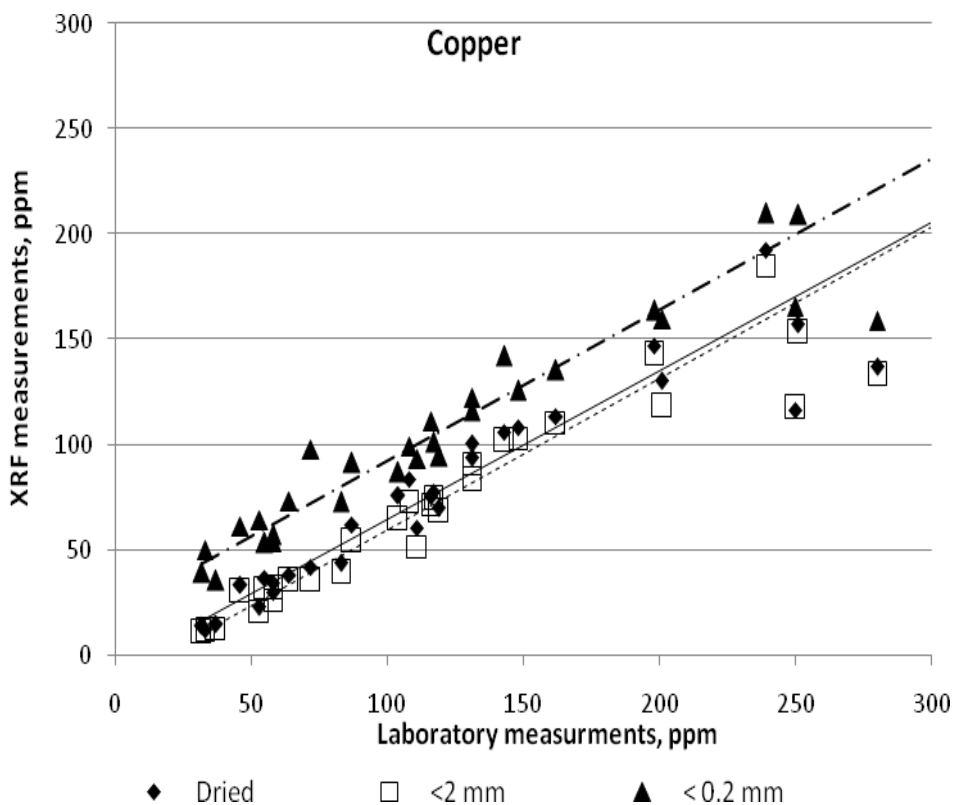


Fig. 2. Graficul măsurătorilor XRF în funcție de analizele de laborator pentru Cu
Plots of XRF measurements versus laboratory analysis results for Cu

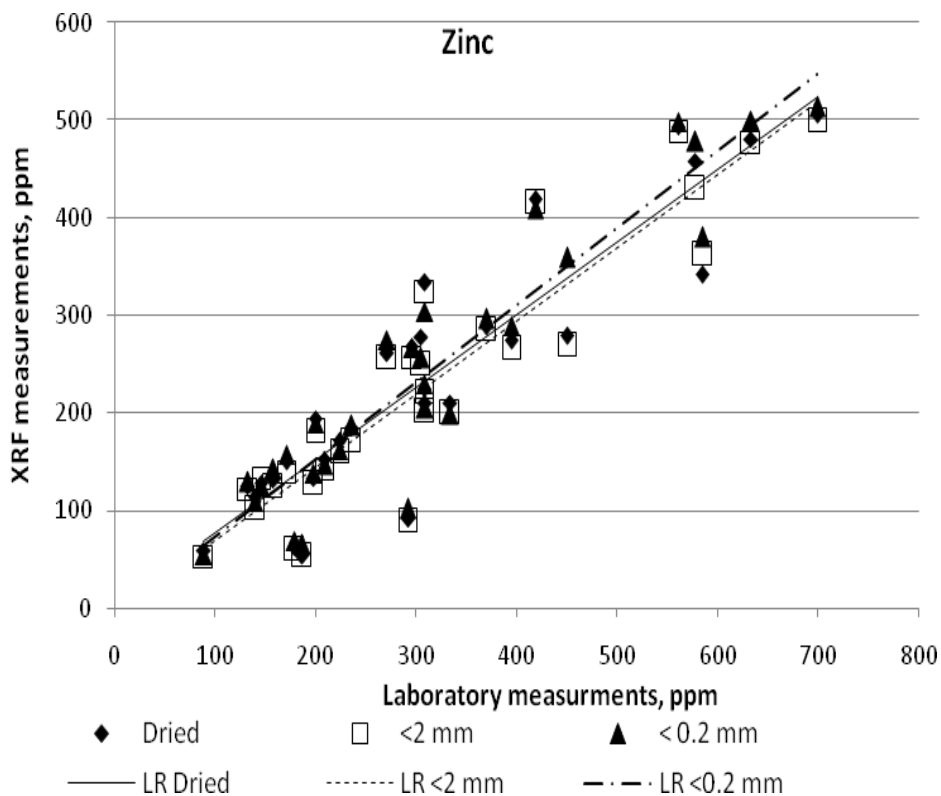


Fig. 3. Graficul măsurătorilor XRF în funcție de analizele de laborator pentru Zn
Plots of XRF measurements versus laboratory analysis results for Zn

Tabelul 5. Valorile pantei și coeficientului de corelare pentru Pb, Cu zinc Zn
 Table 5. The slope and correlation coefficient values for Pb, Cu and Zn

Samples	Pb		Cu		Zn	
	Slope	R ²	Slope	R ²	Slope	R ²
Dried	1.003	0.792	0.708	0.898	0.745	0.835
< 2 mm	1.030	0.793	0.719	0.898	0.749	0.851
< 0.2 mm	1.118	0.869	0.717	0.909	0.791	0.882

Din **Tabelul 5**, rezultă, că prin scăderea dimensiunii particulelor, crește coeficientul de corelare R².

Valoarea pantei indică că, pentru plumb, datele măsurătorilor XRF, în medie, sunt cu 12% mai mari decât rezultatele analizelor de laborator.

În cazul cuprului și zincului, rezultatele măsurătorilor XRF sunt cu 28% și 20%, respectiv, mai mici decât rezultatele de laborator.

3.4. Calitatea datelor

Datele obținute cu instrumentul portabil XRF au fost încadrate într-unul din cele trei categorii de calitate utilizate de USEPA 1998 [4, 5]; Aceste categorii sunt prezentate în **Tabelul 6**. Categoria ”definitive” are nivelul cel mai mare de calitate.

Tabelul 6. Categoriile pentru încadrarea datelor obținute cu XRF(adoptat după USEPA, 1998)
 Table 6. Criteria for characterizing data quality (adapted from USEPA, 1998)

Data quality level	Statistical requirement
Definitive	r ² = 0.85 to 1 Relative Standard Deviation (RSD) ≤ 10 percent
Quantitative screening	r ² = 0.70 to 1 Relative Standard Deviation (RSD) < 20 percent
Qualitative screening	r ² = less than 0.70 Relative Standard Deviation (RSD) > 20 percent

Abaterea standard relativă (RSD) este raportul dintre Abaterea standard și Valoarea medie a rezultatelor, în procente:

$$RSD = S/M \times 100$$

Relația dintre rezultatele obținute cu instrumentul portabil XRF și analizele de laborator au fost evaluate pentru fiecare concentrație; după care s-au utilizat RSD și R² pentru a determina nivelul de calitate pentru fiecare relație.

În **Tabelul 7**, sunt prezentate valorile RSD pentru plumb, cupru și zinc. Aceste valori (**Tabelul 7**) corelate cu cele prezentate în **Tabelul 5**, arată, că prin scăderea dimensiunii particulelor sub 0,2 mm, crește omogenitatea probelor și datele obținute sunt cantitative.

From **Table 5** results, that with reducing the grain size, increase the correlation factor R².

The slope value indicates that the XRF result is on average about 12% greater than the laboratory result, in case of lead.

In case of copper and zinc the XRF result is on average 28% and 20% less than laboratory result.

3.4. Data quality

The results obtained using the field portable XRF instrument were assigned to one of three quality levels, in agreement with set criteria USEPA 1998 [4, 5]; these criteria are presented in **Table 6**. Definitive data are the highest quality level.

The Relative Standard Deviation (RSD) was calculated as: ratio between Standard Deviation and Mean Value of Results:

$$RSD = S/M \times 100$$

The relationship between the results of field portable XRF instrument and laboratory analysis was evaluated for each metal concentration; then RSD and R² were used to allocate a data quality level for each relationship.

In **Table 7** are presents the RSD values for lead, copper and zinc. Correlated these values (**Table 7**) with those presented in **Table 5**, results, that reducing the grain sizes under 0.2 mm, the samples are homogeneous and the data have quantitative quality.

Tabelul 7. Valorile RSD pentru plumb, cupru și zinc
 Table 7. Presented the RSD values for lead, copper and zinc

Lead			Copper			Zinc		
RSD, %								
Dried	< 2 mm	< 0.2 mm	Dried	< 2 mm	< 0.2 mm	Dried	< 2 mm	< 0.2 mm
5	6	6	8	10	6	12	6	3
17	16	5	12	6	13	7	7	9
13	22	2	8	7	8	6	4	3
27	31	7	17	15	9	8	10	5
10	8	6	3	5	6	3	12	6
15	18	5	14	12	9	8	7	4
5	5	2	11	7	6	4	4	4
4	5	4	4	6	3	4	4	4
3	4	5	7	10	8	3	6	5
18	19	1	6	6	6	4	12	4
22	4	2	5	3	5	8	6	2
13	13	3	13	7	10	11	10	3
4	5	9	5	5	9	7	8	3
22	21	8	10	19	17	11	9	6
8	7	5	21	23	11	3	11	4
15	15	6	17	19	6	6	6	6
23	7	3	6	7	5	2	2	2
17	18	4	11	14	9	22	24	6
5	8	3	15	15	9	8	11	6
19	19	8	17	17	20	6	6	13
2	21	3	7	8	7	6	3	3
9	9	4	13	12	11	5	5	5
11	12	6	5	5	6	6	6	6
13	13	4	6	6	8	7	7	5
14	15	7	13	15	19	5	5	4
16	16	4	8	9	15	8	8	3
8	8	2	8	8	7	19	20	3
21	21	3	22	18	7	12	10	5
12	15	4	17	18	7	3	4	3
14	15	4	16	16	8	7	7	6

4. CONCLUZII

Au fost recoltate 30 de probe de sol dintr-o zonă industrială veche din România.

Probe compozite de sol, au fost uscate la aer, mărunțite în vederea obținerii unei fracții sub 2 mm și omogenizate. Din probele omogene s-au determinat caracteristicile solului conform standardelor din România. Din probele omogene s-a determinat conținutul de metale grele prin metoda AAS.

Probele uscate la aer au fost sitate (prin sita de 2 mm și 0,2 mm) și măsurate cu aparatul XRF. Din regresia liniară aplicată măsurărilor XRF în funcție de analizele de laborator s-a determinat panta și coeficientul de corelare (**Tabelul 5**).

4. CONCLUSIONS

Soil samples (30) were collected from an old industrial area in Romania. The collected samples were composite samples and were air - dried, ground, to obtain the fraction smaller than 2 mm and homogenized. In agreement with Romanian standards, were determined the soil characteristics from homogenized samples. These samples were analyzed by AAS method for heavy metals concentration determination. The air dried samples and the sieved samples (through 2 mm and 0.2 mm sieve) were XRF measured. From the linear regression analysis on laboratory analysis versus XRF data were determined the slope values and correlation

Valorile RSD au fost mai mici de 20%, deci datele XRF au fost cantitative.

In concluzie, după o prelucrare adecvată a probelor de sol: uscare, mărunțire și sitare prin sita de 0,2 mm, datele obținute cu instrumentul portabil sunt date cantitative.

coefficients (Table 5). The RSD values were ≤ 20 , the XRF data obtained are quantitative data.

In conclusion, after an adequate sample preparation: dry, ground and sieves through 0.2 mm sieve, with XRF portable instrument can be obtained quantitative data.

ACKNOWLEDGEMENT

The financial support provided by the Romanian UEFISCDI- Executive Unit for Financing Education Higher Research Development and Innovation on "NOVEL, NON CONVENTIONAL METHOD FOR IN-SITU ASSESSMENT OF SOIL CONTAMINATION WITH HEAVY METALS"

BIBLIOGRAFIE / REFERENCES

- [1] **N. de WIT** - *The EU Soil Thematic Strategy: outline and current situation in the debate*. IUSS Bulletin, 2008, 113, 25-29.
- [2] **S. SHEFSKY** - *Comparing field portable X-ray fluorescence to laboratory analysis of heavy metals*, Intern. Symposium of Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals, Las Vegas, USA, Jan. 29-31, 1997.
- [3] **A. ARGYRAKI, M.H. RAMSEY, P. POTTS** - *Evaluation of portable X-ray fluorescence instrumentation for in situ measurements of lead on contaminated land*, J. Analyst, 1997, 122, 743-749.
- [4] * * * - *Field Portable XRF: A rapid and low cost alternative for measuring metal and metalloids in soil*. CL:AIRE, Research Bulletin, May 2008; RB7; 1-4
- [5] * * * - USEPA Method 6200, 1998.
- [6] **S. PIONEK** - *Feasibility of analysis and screening of plastics for heavy metals with portable X-ray fluorescence analyzer with miniature X-ray tube*, Global Plastics Environmental Conference, GPEC - 200, 18-19 Feb. 2004, Detroit, Michigan, USA.
- [7] **M. WEST, A.T. ELLIS, P. KREGSAMER, P.J. POTTS, C. STRELL, C. VANNHOF, P. WOBRAUSCHEK** - *Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom, 2007, 22, 1304-1332.
- [8] **B. GUSTAVSSON, K. LUTHBOM, A. LAGERKVIST** - *Comparison of analytical error and sampling error for contaminated soil*, J. Hazard. Mater., 2006, 138(2), 252-260.
- [9] **P.D. TAYLOR, M.H. RAMSEY** - *Sampling strategies for contaminated brownfield sites*, Soil Use Manage, 2005, 21, 440-449.
- [10] **M. ULMANU, I. ANGER, E. GAMENT, C. LUPU** - *Rapid and low cost determination of heavy metals in soil using an X-ray fluorescence portable instrument. I. Preliminary tests*, Buletinul Univ. Petrol-Gaze, 2010, Vol. LXII (3), 155-162.
- [11] **M. ULMANU, I. ANGER, E. GAMENT, M. MIHALACHE, E. NEAGU, L. ILIE** - *Rapid and low-cost determination of heavy metals in soil using an X-ray portable instrument*, Scientific Papers, UASVM Bucharest, Series A, 2011, Vol. LIV, 69-76.
- [12] * * * - *Rapid determination of some heavy metals in soil using an X-ray fluorescence portable instrument*, 2011, Research Journal of Agricultural Science, 43(3), 235-241.