

XRF analýza

Bc. Klára Gogolková

Diplomová práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

| | |
|---------------------------|--|
| Studijní program | N2808 Chemie a technologie materiálů |
| Studijní obor | Inženýrství ochrany životního prostředí |
| Jméno a příjmení studenta | Klára Gogolková |
| Téma práce | Rentgenová fluorescenční analýza |
| Zásady pro vypracování | <p>1. Proved'te literární studii o využití rentgenové analýzy. Zaměřte se zejména na konkrétní aplikace rentgenové fluorescenční analýzy.</p> <p>2. Připravte sadu kalibračních standardů dle pokynů vedoucího práce a změřte příslušné kalibrační závislosti na XRF spektrometru ElvaX.</p> <p>3. Nalezené kalibrační závislosti využijte k analýze dodaných vzorků.</p> <p>4. Výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.</p> |
| Seznam odborné literatury | Sborník přednášek z kurzu "Rentgenová spektrometrie" (ISBN 80-86380-17-3), internet, mezinárodní vědecké a odborné časopisy |
| Vedoucí diplomové práce | Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D. |
| Konzultant | - |
| Oponent (návrh) | Prof. Vondruška |
| Datum zadání práce | 9. 2. 2009 |
| Datum odevzdání práce | 15. 5. 2009 |

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

**Sborník přednášek z kurzu "Rentgenová spektrometrie" (ISBN 80-86380-17-3),
internet, mezinárodní vědecké a odborné časopisy**

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

9. února 2009

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2009

Ve Zlíně dne 10. února 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Byly připraveny 4 sady kalibračních standardů pro rentgenovou fluorescenční analýzu zadaných vzorků pomocí spektrometru ElvaX. Účelem této přípravy bylo zanalyzování produktů polykondenzačních anorganických reakcí. Konkrétně se jednalo o 3 vzorky: produkty reakce „Si – Al“, „Si – Zn“ a „Si – Sn“. Čtvrtá kalibrace je pro vzorek „Si – Cu“, který dosud není k dispozici. Práce ukázala, že XRF spektrometrie je vhodnou metodou pro analýzu daných vzorků.

Klíčová slova: rentgenová fluorescenční spektrometrie, kalibrace, křemík, hliník, draslík, zinek, cín, měď

ABSTRACT

It were prepared 4 sets of calibration standards for XRF analysis of immixture samples by ElvaX spektrometr. The purpose of this preparation was analyse of reaction's products of inorganic polycondensation. In the concrete, it is spoken about 3 samples: products of reaction: „Si – Al“, „Si – Zn“ and „Si – Sn“. Fourth calibration for the sample „Si – Cu“ is still not prepared till this time. This work demonstrated that XRF spektrometry is siutable method for analysis these samples.

Keywords: xfr analysis, calibration, silicon, aluminium, potassium, zinc, tin, copper

V úvodu mé diplomové práce bych chtěla především poděkovat a vyslovit uznání panu Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D, za jeho obětovaný čas, cenné rady a vyčerpávající informace, které mi poskytoval po celou dobu realizace mé práce.

Děkuji také paní laborantce Věře Zbrankové za velmi pečlivou přípravu vzorků a ochotnou výpomoc v laboratoři.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD..... | 10 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 11 |
| 1 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ | 12 |
| 1.1 VZNIK RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ | 12 |
| 1.2 PRINCIPY RENTGENOVÉ ANALÝZY | 12 |
| 1.3 MĚŘENÍ RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ | 14 |
| 1.4 VYUŽITÍ RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ V ANALYTICKÉ CHEMII | 15 |
| 2 APLIKACE RENTGENOVÉ ANALÝZY V PRAXI | 17 |
| 2.1.1 XRF analýza..... | 17 |
| Určování ryzosti zlata | 17 |
| Analýza keramických potisků na sklech automobilů | 17 |
| Hodnocení kolorektální metastáze jater..... | 17 |
| Stanovení Te, Bi, Ni, Sb a Au na Cu – elektrodě | 17 |
| Určení nerostů vzniklých vulkanickou činností..... | 18 |
| Studium elektronové struktury Mn ₄ Ca | 18 |
| Analýza kovů a produktů jejich zpracování | 18 |
| Zjišťování kvality skla | 18 |
| Analýza kalového pole z hlediska likvidace odpadních vod | 18 |
| Analýza atmosférického aerosolu | 19 |
| Analýza sedimentů z paleogénu | 19 |
| Studium štítné žlázy | 19 |
| Hodnocení výskytu Fe na lidské pokožce (in vivo)..... | 19 |
| Analýza Pb ve filtrech z různých typů pracovišť..... | 19 |
| Analýza tabáku a jeho popelu | 20 |
| Analýza biologických materiálů v oblasti životního prostředí | 20 |
| 2.1.2 XRF analýza v kombinaci s dalšími metodami..... | 20 |
| Geochemický a mineralogický rozbor uhlí (XRF, ICP-MS, XRF, CV-AAS, ISE, SEM-EDX a XRD) | 20 |
| Studium sorpce H ₂ S na půdy s vysokým obsahem železa, charakterizace Fe-S sloučenin (XRF, XANES a EXAFS)..... | 20 |
| Analýza živce jako koagulantu v metalurgii (XRF, XRD) | 21 |
| Studium tenkých filmů (XRF, ICP)..... | 21 |
| Analýza lidské krve a vlasů (XRF, XRD) | 21 |
| Sledování intracelulárního pochodu As (XRF, XANES a EXAFS)..... | 21 |
| Sledování distribuce Zn do částí rostlin (XRF, mikrotomografie, μ-XANES) ... | 21 |
| Analýza archeologických výrobků z obsidiánu (XRF, PXRF)..... | 22 |
| 2.1.3 μ - XRF analýza | 22 |
| Analýza starověkého čínského porcelánu | 22 |
| Studium mikrometeoritů (μ-XRF, NMR) | 22 |
| 2.1.4 μ - XRF analýza v kombinaci s dalšími metodami | 22 |
| Stanovení Cu v kontaminovaných zemědělských půdách (μ-XRF, μ-XAFS) ... | 22 |
| Studium výskytu Zn a Fe v prachu před a po žhavení v peci (μ-XRF, SR-XRF)23 | |
| Analýza poštovních známek (μ-XRF, μ-Ramanova spektrometrie)..... | 23 |
| 2.1.5 μ-SR-XRF analýza | 23 |
| Analýza zlata (μ-SR-XRF, μ-PIXE) | 23 |
| 2.1.6 SR-μXRF analýza | 23 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| | Mapování olova v mozku | 23 |
| 2.1.7 | 3D- μ -XRF analýza | 23 |
| | Určení biologických druhů | 23 |
| 2.1.8 | XRD analýza | 24 |
| | Analýza uhlí | 24 |
| | Možnost využití v oblasti geochemie | 24 |
| | Analýza Ayurvedických drog | 24 |
| | Analýza indikátorů znečištění moře | 24 |
| | Určení složení mořských sedimentů | 24 |
| | Analýza prachu produkovaného v letectví | 25 |
| | Analýza aerosolů ve filtrech | 25 |
| | Stanovení vyluhovatelnosti Al a Fe z kalu | 25 |
| 2.1.9 | XRD analýza v kombinaci s dalšími metodami | 25 |
| | Studium krystalizace Fe zeolitů (XRD, SEM, TG/DTA, IR, NMR, sorpční techniky) | 25 |
| 2.1.10 | Radionuklidová XRD analýza | 26 |
| | Analýza rostlinných bioindikátorů | 26 |
| | Analýza krve u pacientů s dilatační kardiomyopatií | 26 |
| 2.1.11 | Synchrotronní radiační XRF | 26 |
| | Analýza Fe, Zn a Br v cirhotických játrech | 26 |
| | Analýza homeostáz a znaků rakoviny pomocí vlasů | 26 |
| | Analýza kostí zvířat | 26 |
| | Studium rozpouštění fosforečnanu ve vodních plynech In situ | 27 |
| | Studium akumulace makro a mikroprvků v pletivech rostlin | 27 |
| 2.1.12 | XRR, XSW analýza | 27 |
| | Analýza rozličných materiálů (XRR a XSW) | 27 |
| 2.1.13 | PIXE analýza | 28 |
| | Analýza letokruhů stromů jako indikátorů znečištění | 28 |
| | Analýza antických mincí | 28 |
| 2.1.14 | XANES analýza | 28 |
| | Výzkum hemoproteinů | 28 |
| II | PRAKTICKÁ ČÁST | 29 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 30 |
| 3.1 | POUŽITÉ CHEMIKÁLIE | 30 |
| 3.2 | PŘÍSTROJE A POMŮCKY | 30 |
| 3.3 | PŘÍPRAVA STANDARDŮ PRO KALIBRACE | 31 |
| 3.3.1 | Rovnice pro výpočet navážek pro přípravu standardů | 31 |
| 3.4 | KALIBRACE „SI – AL“ | 34 |
| 3.5 | KALIBRACE „SI – ZN“ | 35 |
| 3.6 | KALIBRACE „SI – SN“ | 36 |
| 3.7 | KALIBRACE „SI – CU“ | 37 |
| 3.8 | ENERGIO-DISPERZNÍ SPEKTROMETR ELVA X | 38 |
| 3.8.1 | Popis přístroje | 38 |
| | Analyzátor | 38 |
| | Detektor | 39 |
| 3.8.2 | Měření XRF spekter | 39 |
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 40 |

| | | |
|---|------------------------------------|-----------|
| 4.1 | XRF ANALÝZA VZORKŮ „SI – AL“ | 42 |
| 4.1.1 | Kalibrace | 42 |
| 4.1.2 | Produkt | 43 |
| 4.2 | XRF ANALÝZA VZORKŮ „SI – ZN“ | 45 |
| 4.2.1 | Kalibrace | 45 |
| 4.2.2 | Produkt | 46 |
| 4.3 | XRF ANALÝZA VZORKŮ „SI – SN“ | 48 |
| 4.3.1 | Kalibrace | 48 |
| 4.3.2 | Produkty | 49 |
| 4.4 | XRF ANALÝZA VZORKŮ „SI – CU“ | 52 |
| 4.4.1 | Kalibrace | 52 |
| 4.4.2 | Produkt | 53 |
| ZÁVĚR | | 54 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | | 55 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | | 62 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | | 63 |
| SEZNAM TABULEK | | 64 |
| SEZNAM PŘÍLOH | | 65 |

ÚVOD

Rentgenové záření se v celosvětovém měřítku považuje za objev, který získal velký význam z hlediska vědeckého výzkumu, techniky nebo lékařství. Jedná se totiž o nedestruktivní metodu diagnostiky struktury jakéhokoli materiálu, což je jednoznačně mimořádnou výhodou pro studium nejrozličnějších materiálů, kupříkladu v oblasti kulturního dědictví. Není tedy pochyb o správnosti udělení Nobelovy ceny jeho objeviteli.

Rentgenová analýza prošla rozsáhlým vývojem, zejména v posledních desetiletích se začala stále více uplatňovat přídavná výpočetní technika, která analytický proces značně urychluje a dosahuje vysoké přesnosti výsledků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ

Rentgenové paprsky představují neviditelné krátkovlnné elektromagnetické záření ve vlnovém rozsahu asi 10^{-8} až 10^{-11} m (0,01-10 nm). Bylo objeveno v roce 1895 a o rok později pojmenováno po německém fyziku W.C. Röntgenovi. Ten při pokusech s katodovými paprsky zjistil, že při elektrickém výboji ve výbojové trubici, která byla zabalena do černého papíru, světélkuje stínítko (pokryté vrstvou kyanidu platnobaratého umístěné blízko trubice). Došlo tak zcela náhodou k objevení nových druhů paprsků (paprsky X). V roce 1901 obdržel Röntgen Nobelovu cenu.

Přirozenými zdroji rentgenového záření jsou hvězdy (včetně Slunce), zbytky supernov a hlavně dvojhvězdné systémy s kompaktní složkou (neutronovou hvězdou, bílým trpaslíkem, černou dírou) [1]. Umělé zdroje rentgenového záření jsou v této práci popsány níže.

Objev difrakce rentgenových paprsků na krystalové mřížce, k němuž došlo počátkem roku 1912, se svým významem řadí mezi největší úspěchy přírodních věd minulého století, na němž se podíleli teoretici Laue a Ewald. Zvažovali tehdy hypotézu, že jsou-li krystaly vytvořeny z množství stejných těsně se dotýkajících rovnoběžnostěnů obsazených atomy, pak by se měly chovat jako difrakční mřížka [2].

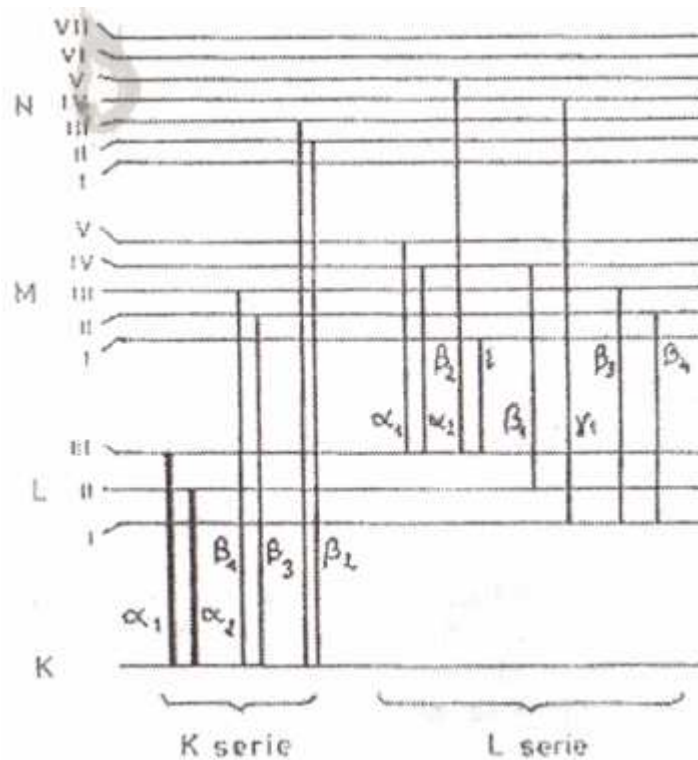
1.1 Vznik rentgenového záření

Vznik rentgenového záření lze vysvětlit na základě představy srážky atomů, kde dojde vzájemným proniknutím jejich elektronových slupek k vytvoření jakéhosi útvaru (pseudo-molekulárního), přičemž se ve vnitřní slupce některého z atomů může vytvořit vakance. Při následném zaplnění této vakance dojde k vyzáření charakteristického rentgenového záření [3]. Při absorpci mohou být elektrony vyzdviženy do slupky, jež není podle Pauliho principu úplně obsazena [4]. Pravděpodobnost vzniku záření tímto způsobem je největší, když jsou oba atomy shodné [3].

1.2 Principy rentgenové analýzy

Absorpce rentgenového záření je závislá na atomovém čísle absorbujících atomů a na vlnové délce absorbovaného záření. Při absorpci spojitého polychromatického záření dostaneme tzv. absorpční hrany, ve kterých se absorpce skokem mění. Vlnová délka této hrany je vždy kratší než vlnová délka čáry, jež má nejkratší vlnovou délku v sérii.

Kromě elektrony může být rentgenové záření buzeno také *kvanty rentgenového záření*. Má-li budicí neboli *primární* rentgenové záření vyvolat ve vzorku, na který dopadá, rentgenové záření určité série, musí být vlnová délka primárního záření kratší, než je absorpční hrana požadované série (vznikají série K a L čáry – viz obr. 1).

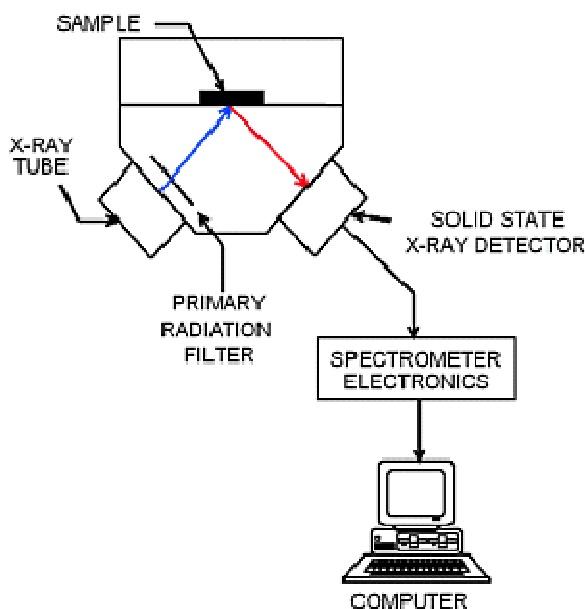


Obr. 1: Vznik čar série K a série L

Záření takto vzbuzené se nazývá *sekundární (fluorescenční)*. Primární rentgenové záření vzniklé dopadem elektronů je mimo charakteristické záření doprovázeno vždy ještě *spojitým zářením*, tzv. *pozadím*. Intenzita a poloha maxima intenzity spojitého záření je dána kinetickou energií budících elektronů. Od určité minimální vlnové délky stoupá rychle k maximu a pak zvolna klesá k větším vlnovým délkám. Při vzniku rentgenového záření dopadem elektronů se převážná část jejich energie změní v teplo a jen cca 2 % energie se přemění ve spojitě a charakteristické rentgenové záření. Charakteristické záření může pak po rozkladu na spektrum sloužit ke klasické kvalitativní a kvantitativní *rentgenové spektrální emisní analýze*. Po průchodu svazku rentgenových paprsků hmotou pokračuje v původním směru menší počet fotonů, protože svazek byl zeslaben „absorpcí“. Tento jev je základem *rentgenové absorpční analýzy* [4]. Zdroje rtg záření se nadále vyvíjejí a dochází ke zlepšování jejich parametrů.

1.3 Měření rentgenového záření

Ke studiu absorpce rentgenového záření se používá speciálních spektrometrů. Zdrojem záření jsou zde rentgenové lampy s různými antikatodami. Dále jsou zde přítomné filtry tvořené destičkami z různých kovů nebo jejich oxidů. Tyto představují zdroj monochromatického záření a samotné monochromátory pro vzniklé rentgenovo záření. K rozkladu záření dochází pomocí krystalů, jejichž mřížky působí obdobně jako optické mřížky v oblasti viditelného záření. Detekujeme pomocí ionizační komůrky či Geiger-Mullerovy trubice. Schéma principu fungování energio-disperzního spektrometru, který bude v této práci použit, je znázorněno (obecně) na obr. 2:



Obr. 2: Princip energio-disperzního spektrometru s vyhodnocovacím zařízením

Měření absorpce rentgenova záření se uplatnilo především při stanovení těžkých prvků (stanovují se prvky od Na výše) v látkách s menším atomovým číslem (např. olova v pohonných hmotách, síry v petroleji, uranu ve vodných roztocích apod.) [5]

Nejširší využití rentgenová analýza nalézá v charakterizaci pevných látek, a to jak anorganického, tak i organického původu. Zabývá se všemi problémy chemie a chemické technologie mající souvislost s pevnou fází, reakcemi v pevné fázi a heterogenními systémy. Poskytuje informace o průběhu reakce v pevné fázi, o kvalitativním a kvantitativním fázovém složení pevných látek, o krystalických modifikcích těžce sloučeniny, o velikosti elementárních krystalitů, o stupni krystalinity pevných látek, o strukturní dokonalosti, o textuře a struktuře krystalických materiálů částečně i polymerů. Speciální oblastí je řešení moleku-

lové a krystalové struktury organických látek z monokrystalu či polykrystalického materiálu či vysokoteplotní studium materiálů v rozsahu teplot od 20°-1400° C [6].

1.4 Využití rentgenového záření v analytické chemii

Existuje široké spektrum nejrůznějších rentgenových spektrometrií, které se běžně používají. Patří sem kupříkladu XRF, radionuklidová XRF, XRD, μ – XRF, SR – XRF, XRR, XSW, PIXE, XANES atd., nejrůzněji kombinované s ostatními analytickými metodami. V této práci bude pozornost kladena na XRF analýzu, jelikož ji budeme používat k měření vzorků.

Rentgenová fluorescenční spektrometrie je jednou z nejuniverzálnějších metod anorganické analýzy. Lze ji použít pro analýzu téměř všech prvků v kapalných i pevných vzorcích. Výhodou je možnost analyzovat současně prvky od nejnižších koncentrací až po desítky % obsahu základních prvků. Mezi další výhody patří, ve srovnání s většinou ostatních analytických metod, nedestruktivnost analýzy a snadná příprava vzorků (u většiny ostatních metod musí být vzorek převeden do roztoku). Nevýhodou představují silná mezivprková ovlivnění vyžadující použití matričních referenčních materiálů pro kalibraci a poměrně velké pořizovací náklady a nároky na provoz spektrometrů.

Typickými obory využívající tuto analytickou techniku byly především hutnictví (analýza surovin, výrobků a odpadů hutní výroby), průmysl silikátů (analýza vápence a dolomitu; analýza přírodní a chemické sádry), chemický průmysl (analýza síry a stopových prvků ve smolách a bitumenech), životní prostředí (využití rentgenové spektrometrie při analýzách životního prostředí pro ochranu veřejného zdraví; analýza minoritních a stopových prvků v listí, jehličí, trávě a ostatní vegetaci s přihlédnutím na vliv kyselého deště), kriminalistika (analýza kapalných vzorků; analýza pevných vzorků – prášky, úlomky, částice a další; vzorky objemné, pevně spojené s místem události nebo deformované; určování vzdálenosti střelby z ručních palných zbraní; profilování drog na základě obsahu stopových prvků; stanovení obsahu stopových prvků v lidských vlasech). Velký rozvoj výpočetní techniky v posledních dvou dekadách umožnil široké využití metod bezstandardové analýzy, takže se mohla v plné míře uplatnit univerzálnost metody. Pozdější snížení ceny umožnilo dostupnost tohoto způsobu analýzy širšímu okruhu uživatelů [7].

Další zajímavou, značně uplatňovanou formou rentgenové spektrometrie je již výše zmíněná radionuklidová (XRFA), kde se využívá jednoduchého radionuklidu jako zdroje záře-

ní. Pro tuto metodu je charakteristické široké spektrum monochromatického záření, kterého je dosaženo právě těmito radionuklidy. V oblasti životního prostředí se využívá především pro zkoumání vzorků aerosolů, kapalin, půd a nejrozličnějších sedimentů. Dále nachází uplatnění v průzkumu biologických materiálů (krve, moči, vlasů, pokožky, kostí – diagnostika a terapie), rostlinných materiálů, v potravinářství. Nalezne využití i v jiných oblastech než vědeckotechnických, kupříkladu v hornictví, stavebnictví, metalurgii, těžebním průmyslu, chemickém průmyslu, farmacii, papírovém průmyslu, archeologii a umění a při měření tenkých vrstev [8].

2 APLIKACE RENTGENOVÉ ANALÝZY V PRAXI

Následující příklady rentgenové analýzy byly čerpány z odborných článků nejrůznějších autorů, pocházejících z nejrozmanitějších koutů světa. Tyto články byly publikovány v odborných časopisech. Jejich účelem je přiblížení širšímu publiku použití rentgenové analýzy.

2.1.1 XRF analýza

Určování ryzosti zlata

Byla provedena analýza ryzosti zlata v různých typech vzorků (např. u šperků), přičemž mohla simultánně proběhnout také analýza ostatních prvků přítomných v těchto vzorcích. Srovnání bylo provedeno s referentními materiály. Technika XRF analýzy se ukázala jako velice jednoduchá a časpořící ve srovnání s poněkud dražšími (např. ICP-OES) [9].

Analýza keramických potisků na sklech automobilů

V závislosti na respektování současného vývoje životního prostředí dochází rok od roku k používání bezolovnatých olejovitých potisků (Pb – typy jsou nahrazovány Bi – typy). Bylo prozkoumáno 99 vzorků (rozdílné typy automobilek, různé modely aut). Majoritními složkami vzorků byly Pb a Bi. K velmi dobrému stanovení zde došlo jak u prvků těžkých (Sb, La, Ce, Hf a W) tak i u relativně lehkých kovů (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr a Mo). Výsledky analýzy nabídly bohaté informace o prvcích, které tak mohou být nápomocny k rozlišení materiálů (v praxi efektivně aplikovatelné například v oblasti soudního znalectví) [10].

Hodnocení kolorektální metastáze jater

60 vzorků kancerózních jaterních tkání (uchovaných v mrazu) bylo srovnáváno se vzorky zdravých jater. Byly hodnoceny úrovně obsahů kovů Fe a Cu u jednotlivých vzorků. Koncentrace jednotlivých prvků prokazovaly statisticky nižší hodnoty u kancerózních vzorků než u vzorků jater zdravých: Fe: 0.00598 vs. 0.02306, Cu: 0.00541 vs. 0.00786 a Zn: 0.01790 vs. 0.04873. Tyto rozdíly mohou napomáhat v novém chápání rozvoje rakoviny, a dokonce se určitým způsobem podílet na vzniku inovovaných terapeutik [11].

Stanovení Te, Bi, Ni, Sb a Au na Cu – elektrodě

Vodný roztok s obsahem Te, Bi, Ni, Sb a Au byl podroben elektrolýze. Poté byl změřen nános jednotlivých iontů na Cu - elektrodě a čas potřebný k vytvoření tohoto povlaku. Ka-

librace byla provedena metodou standardizace a proběhlo navíc srovnání pomocí referentních materiálů. Přestože se metoda XRF projevila jako velice úspěšná, nejlepších výsledků bylo dosaženo za příspěvku dalších standardních přídavných metod [12].

Určení nerostů vzniklých vulkanickou činností

Byly změřeny vzorky nerostů (kamenů) pocházejících z vulkanické činnosti období třetihor. Tyto byly zkompletovány z oblasti Sasa-Toranica (Makedonie). Určení jednotlivých vzorků bylo provedeno na základě stanovení prvků K, Ar a S. Stanovenými nerosty zde byly dacity, trachydacity, trachyandezity a rhyolity, pocházející z období oligocénu – miocénu. Metoda pomohla nahlédnout do období terciární magmatické historie této oblasti [13].

Studium elektronové struktury Mn₄Ca

Byla prostudována elektronová struktura Mn₄Ca, zaujímajícího specifické postavení ve fotosystému II při procesu fotosyntézy, a procesu přenosu elektronů. Došlo ke srovnání záznamů spekter vzorků se záznamy spekter různých anorganických Mn komplexů a dospělo se ke zjištění, že elektron je přenášen ze silně delokalizovaného orbitalu, kde současně dochází k nepatrné změně molekulové hmotnosti Mn [14].

Analýza kovů a produktů jejich zpracování

Bylo zanalyzováno více jak 300 nejrůznějších produktů z rozličných průmyslových odvětví a proběhlo určení jejich kompletního prvkového složení. Byla zde prokázána přítomnost Cu, Ni, Co a Fe). [15].

Zjišťování kvality skla

Přímou analýzou byly prověřeny surové materiály (sklo a keramika). Rozmezí stanovených prvků ve vzorcích se pohybovalo mezi 1 ppm do 100%. Čas potřebný ke změření 1 vzorku byl velice krátký (cca 10-15 sec). Metoda XRF je dobře aplikovatelná v praxi (kupříkladu ve sklářském průmyslu) [16].

Analýza kalového pole z hlediska likvidace odpadních vod

Proběhlo stanovení hlavních komponent (Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO a Fe₂O₃) a dalších 5 vedlejších prvků (Zn, Cu, Cr, As a Pb) splaškového kalu ze 7 rozličných továren v Japonsku. Vzorky sušin kalů byly pomlety s LiB₄ do skleněných

disků. Dospělo se ke zjištění, že nejvyšší poměrné zastoupení zde prokázatelně mají Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 a CaO . Cu a Zn se vyskytovali ve většině vzorků kalů (v ppm). Koncentrace SiO_2 a P_2O_5 se průběžně měnila v závislosti na připraveném šterku (vliv dešťových srážek) [17].

Analýza atmosférického aerosolu

V aerosolu se měřilo následujících 13 prvků: Na, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr a Pb. Vyhodnocení proběhlo na základě kalibrace, kde se detekční limit pohyboval v rozmezí $0,01 - 0,18 \text{ mg.kg}^{-1}$ [18].

Analýza sedimentů z paleogénu

U zkoumaných vzorků, pocházejících z hranice středního eocénu, byla zjištěna jistá charakteristická periodicitu chování prvků. Stejně tak bylo zjištěno, že zde docházelo k určitým fyzikálním změnám zkoumaných sedimentů. Byly změřeny koncentrace Al, Ti, K a Fe, Mn, Si (komplexnější). Srovnání proběhlo na základě vzájemného vztahu mezi obsahem Fe a obsahem pyritu ve vzorcích [19].

Studium štítné žlázy

Byla stanovována koncentrace I ve vzorcích štítných žláz. Tímto stanovením (in vivo, in vitro) bylo možné určit, zda je pacient nemocný či zdravý – z medicínského hlediska se tedy metoda XRF projevila jako velice praktická a užitečná [20].

Hodnocení výskytu Fe na lidské pokožce (in vivo)

V určitých případech dědičných chorob krve nebo hemochromatózy dochází při vyšetřeních k prokázání výskytu vysoké koncentrace Fe, Zn a Cu na pokožce a ve vnitřních orgánech člověka. U zkoumaných vzorků byly naměřeny koncentrace Fe v rozmezí 10 - 150 ppm. Literatura uvádí optimální množství železa ve zdravé pokožce 15 - 60 ppm a množství 70 - 150 ppm u pacientů nemocných [21].

Analýza Pb ve filtrech z různých typů pracovišť

V pětiletém výzkumu bylo analyzováno Pb zachycené ve vzdušných filtrech. Vzorky filtrů byly získány z různých průmyslových odvětví (hornictví, zpracovatelský průmysl, recyklace). Zastoupení Pb bylo minoritní (srovnáno s ostatními kovy) [22].

Analýza tabáku a jeho popelu

Kvantitativní analýzou byla prokázána koncentrace 8 prvků (K, Ca, Ti, Fe, Cu, Br, Sr a Ba) v tabáku a jeho popelu. Vzorky pocházely z různých oblastí v Akçaabátu (Turecko). Stanovení proběhlo na základě metody standardního přídatku do tabáku a jeho popela [23].

Analýza biologických materiálů v oblasti životního prostředí

Vzorky půd, vod, rostlin a polykarbonátové filtry z leteckého provozu byly podrobeny XRF analýze. V tomto případě tedy byly analyzovány vzorky z hlediska ochrany životního prostředí (pevné látky, kapaliny a heterogenní vzorky) Stanovení proběhlo na základě referenčních standardů. Použitá analytická metoda se velice dobře uplatnila v charakterizaci různých typů materiálů [24].

2.1.2 XRF analýza v kombinaci s dalšími metodami

Geochemický a mineralogický rozbor uhlí (XRF, ICP-MS, XRF, CV-AAS, ISE, SEM-EDX a XRD)

Byly prostudovány vzorky 4 hlavních zpracovatelných druhů uhlí z období pozdního permu (oblast Songzao). Tyto byly posuzovány z hlediska geochemie a mineralogie. Obdržené výsledky neprokázaly účast nebezpečných prvků, došlo zde ovšem k prokázání výskytu vysoké koncentrace alkalických prvků (Be, Sc, Ti, Mn, Co, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Hg, Pb a Th) a vzácných prvků. Zejména Nb a Ta svými koncentracemi “excelovali“, což se stalo předmětem dalšího zkoumání [25].

Studium sorpce H_2S na půdy s vysokým obsahem železa, charakterizace Fe-S sloučenin (XRF, XANES a EXAFS)

Byly prozkoumány vzorky půd, pro které byl charakteristický výskyt vysokého obsahu Fe, a následně potenciálně možný vznik produktů po sorpci H_2S . Z Fe – S sloučenin byl v těchto vzorcích zastoupený nejvíce FeS (triolit) a $Fe_{1-x}S$ (pyrrohotit). Nebyl zde zjištěn žádný výskyt FeS_2 (pyritu). Analýza také určila sloučeninu Fe_3O_4 s mřížkovou strukturou, u které se předpokládá, že může být předmětem možného ovlivnění procesu utváření $Fe_{1-x}S$ struktur [26].

Analýza živce jako koagulótoru v metalurgii (XRF, XRD)

Živce o různých koncentracích křemičitanu sodného byly pomlety do tenkých tablet. Tyto byly přidány jako přísada k tavení litin v pecích. Měla zde fungovat jako určitý struskovitý koagulátor (pojivo). Byla zde posuzována pevnost a odolnost litin proti zlomení či pádu. Dospělo se k závěru, že se vzrůstajícím obsahem křemičitanu sodného dochází také ke zvyšování odolnosti vůči nárazu. Chemické složení později odstraněné strusky tedy bylo stanoveno pomocí XRF, fázová analýza pomocí XRD [27].

Studium tenkých filmů (XRF, ICP)

Byly určeny prvky Cu, Y a Ba u velmi tenkých vysokoteplotních superkonduktivních filmů. Výsledky tohoto měření byly následně navíc ověřeny pomocí ICP a u obou metod byly zaznamenány přijatelné výsledky [28].

Analýza lidské krve a vlasů (XRF, XRD)

Analyzovány byly vzorky lidské krve a vlasů obyvatel města Damašek (Sýrie). Tito pracovali v průmyslovém odvětví (vystavování nebezpečí zamoření škodlivými látkami) nebo byli nezaměstnaní (bez expozičního vlivu). XRF analýzou byly určeny tyto prvky: S, P, K, Ca, Fe, Br ve vzorcích krve a tyto prvky: K, Ca, Mn, Fe ve vzorcích vlasů. Pomocí XRD analýzy se dále dospělo k určení Rb, Sr ve vybraných vzorcích krve a vlasů. U obou vzorků (krev, vlasy) byla zjištěna přítomnost Ni, Cu, Zn a Pb, nehledě na populaci přímo vystavené či nevystavené této expozici [29].

Sledování intracelulárního pochodu As (XRF, XANES a EXAFS)

Byla zjišťována interakce arsenitů a arsenátů s jadernými proteiny. As představuje vysoké nebezpečí z hlediska kontaminace pitné vody. Používá se ale také v lécích na leukémii (Trisenox). Bylo zjištěno, že k akumulaci As (arsenitan, arseničnan) docházelo u zkoumaných vzorků v oblasti buněčného jádra a molekul DNA. Za toxicitu byly zjevně zodpovědné arsenitany, které zde měly interagovat s jadernými proteiny [30].

Sledování distribuce Zn do částí rostlin (XRF, mikrotomografie, μ -XANES)

Byla sledována distribuce Zn do kořene, řapíku a listů jedlé rostliny *Eruca vesicaria* L. Cavalieri. Zn byl detekován na povrchu kořenů ve formě fytozinku. V listech se nacházel z cca 50% ve formě fosforečnanu a z cca 50% byl komplexně navázán na histidinové zbytky.

ky. Výsledky analýzy napomohly k pochopení příjmu Zn částmi rostlin a jeho detoxifikaci. Použitý kompost v půdě nijak výrazně stanovení neovlivnil [31].

Analýza archeologických výrobků z obsidiánu (XRF, PXRF)

Bylo prozkoumáno 68 výrobků z obsidiánu z Jiskairumoka (jižní Peru). Pomocí obou způsobů stanovení (XRF, PXRF) byl prokázán tento skutečný původ vzniku u 66 těchto výrobků. 2 výrobky z této oblasti nepocházely. Toto tvrzení je založeno na analytickém prokázání patrných rozdílů v prvkovém zastoupení zkoumaných vzorků [32].

2.1.3 μ - XRF analýza

Analýza starověkého čínského porcelánu

Byl analyzován starověký čínský porcelán (modrý, bílý). Modře glazurovaný porcelán prokazoval vyšší koncentrace Ca, Fe, Mn, Co a Ni. Rozhodující k určení původu a identifikaci bílého či modrého porcelánu zde byl poměr MnO/CoO. Tato metoda tedy může být využita zejména z hlediska odhalování vytváření nežádoucích falsifikátů. Použití této metody se v oblasti archeologie (jeho výzkumu) projevuje jako poměrně užitečné, obzvláště jedná-li se o tuto jedinečnou glazurovanou starověkou keramiku [33].

Studium mikrometeoritů (μ -XRF, NMR)

Mikrometeority jsou bohaté na Fe. Jejich prezenze v oblasti Antarktidy se prokázala kritickým zhodnocením pomocí Ni/Cr. Faktem se zde jedná o mimozemské útvary o přesných magnetických vlastnostech (zkoumal se zde i příspěvek jiných magnetických iontů). Použitá metoda může být navíc snadno použita i k určení nečistot [34].

2.1.4 μ - XRF analýza v kombinaci s dalšími metodami

Stanovení Cu v kontaminovaných zemědělských půdách (μ -XRF, μ -XAFS)

Aplikací fungicidů s obsahem Cu dochází ke kontaminaci zemědělských půd a snižuje se tím i její úrodnost. Absorpční spektra vzorků prokázaly, že se Cu převážně adsorbovala na půdní organickou hmotu, kde vytvářela komplexy s karboxylovými či aminovými ligandy. Objasnila se zde molekulární koordinace Cu na kontaminovanou půdu. Taková informace je potom velmi důležitá z hlediska pochopení oběhu Cu v životním prostředí [35].

Studium výskytu Zn a Fe v prachu před a po žhavení v peci (μ -XRF, SR-XRF)

Byly studovány se vzorky Fe a Zn v kovo zpracujícím průmyslu. Proběhlo jejich hodnocení ze dvou hledisek – při normálních podmínkách a po zahřátí na 900° C. Zjistilo se, že proces žhání nijak značně neovlivňuje změny v distribuci Fe či Zn [36].

Analýza poštovních známek (μ -XRF, μ -Ramanova spektrometrie)

Proběhla analýza barev 15 španělských centových známek s kresbou krále Alfonse XIII (1889–1901). V té době jich bylo vytištěno cca 1,3 miliard a u cca 4000 se předpokládalo, že byly tištěny s chybnými barvami. Oficiální barvou byla kaštanověhnědá violet. Předpokládalo se, že v průběhu času docházelo k proměně této barvy. Analýzou se ale zjistilo, že rozdíly v barvách spočívají pouze v použití různých typů tisku [37].

2.1.5 μ -SR-XRF analýza

Analýza zlata (μ -SR-XRF, μ -PIXE)

Bylo studováno několik vzorků malých dílků přírodního Transylvánského zlata, které pocházely z rýžovišť. Tímto experimentem došlo ke stanovení Au a dalších prvků, zejména pak Sn, Sb a Te [38].

2.1.6 SR- μ XRF analýza

Mapování olova v mozku

Použitím mikropaprskového nástroje, využívajícího radiaci s nejvyšším synchrotronním prouděním, došlo k přesnému určení místa ukládání Pb a jiných stopových prvků v lidském mozku (Francie, Grenoble). Byly vyšetřovány části přední mozkové kůry (thalamu a hipokampu), jakým způsobem zde probíhá ukládání Pb a jiných stopových prvků jako S, Ca, Fe, Cu, Zn, a Br. Prvky: S, Ca, Fe, Cu, Zn, a Br byly v mozkových cévách jasně prokázány. Také se dospělo ke zjištění, že se zde Pb ukládalo velmi nehomogenně [39].

2.1.7 3D- μ -XRF analýza

Určení biologických druhů

Pomocí této metody byly prozkoumány neurčité biologické druhy, které jsou schopné žít při velmi nízkých teplotách (tzv. kryogenní druhy). Zkoumané vzorky byly pravděpodobně

původem z kosmu a jejich životaschopnost byla identifikována na základě stanovení Ca, Fe, Zn a Cu [40].

2.1.8 XRD analýza

Analýza uhlí

Vzorky uhlí z 8 rozličných uložišť v Mongolsku byly podrobeny analýze a následně vyhodnoceny. Zhodnocení proběhlo na základě srovnání se standardy [41].

Možnost využití v oblasti geochemie

Proběhla analýza 10 geologických vzorků z Moroka ve srovnání se některými standardními materiály. Určily se rozličné koncentrace více jak 30 prvků (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th, U, La, Hf, Ce a Nd). Použitá metoda bylo v této práci „vyzdvížena“ a popsána jako velice levná oproti konkurenční ICP - AES [42].

Analýza Ayurvedických drog

Byly změřeny vzorky Ayurvedických drog s následným stanovením 19 prvků: Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr a Hg. Ve všech měřených vzorcích byly detekovány K, Ca a Fe v koncentračních rozmezích od 0,35 - 2,88 % K, 0,346 - 8,65 % Ca a 0,007 - 36,7 % Fe. Maxima ostatních prvků se pohybovala v různých rozmezích, a to od 0,006 % do 40,7 %. Tato multiprvková nedestruktivní metoda umožňuje jednoduché zjištění kvality drog, které obsahují těžké kovy [43].

Analýza indikátorů znečištění moře

Byla provedena prvková analýza následujících matric: mikrořas, mořských řas, mořských usazenin a korálů. Tenkovrstvé vzorky byly připraveny s použitím umělé pryskyřice a pocházely z mořského ekosystému v severní části Havany. Jde o oblast postiženou zásahy lidskou populací, kde navíc často dochází k fenomenálním meteorologickým úkazům. [44].

Určení složení mořských sedimentů

V 74 vzorcích mořských sedimentů byly zhodnoceny tyto prvky: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Ge, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr a Pb. Vzorky pocházely z karibského a tichomořského pobřeží a byly zkompletovány v období červen 1999 - prosinec 2001. Prvky Ca a Fe zde byly nej-

hojněji zastoupeny. Pobřeží Karibiku a severního tichomoří obsahovaly největší koncentrace Ca, naopak pobřeží centrálního a jižního tichomoří největší koncentrace Fe. Tato analýza ovšem neprokázala prvky, které by poukazovaly na znečištění antropogenního původu. Jen u severního pobřeží Puerta Vieja se zjistily vysoké koncentrace Pb, Zn a Ti. Výskyt těchto vzorků byl ale pravděpodobně spojen s hydrotermálními zdroji [45].

Analýza prachu produkovaného v letectví

Byly prozkoumány vzorky prachu ve filtrech letadel. Zn, Fe, Pb, Cr, Mn, O, Cl a F tvořily majoritní podíl všech zkoumaných vzorků. Ze sloučenin dominovali zejména $ZnFe_2O_4$ a Fe_2O_3 . Relativně vysoké zastoupení prokázaly také fluoridy (FeF_3 , ZnF_2 a PbF_2), chloridy ($ZnCl_2$ a $PbCl_2$) a oxidy (ZnO a MnO_2) [46].

Analýza aerosolů ve filtrech

Byly odebrány vzorky filtrů s atmosférickým aerosolem v době červenec - srpen 2000 (Loyola). Odběry vzorků byly prováděny vždy mezi 1. a 2. hodinou. Během analýzy bylo zjištěno, že během meteorologických změn (obzvláště v souvislosti se změnou směru a rychlostí větru) docházelo k rapidním změnám ve stopovém složení prvků v aerosolu [47].

Stanovení vyluhovatelnosti Al a Fe z kalu

Cílem této analýzy bylo prostudování vyluhovatelnosti Al kalu, který byl předem zahřátý. V kalu převládaly takové minerály jako kaolinit, křemenec, silicid vápníku, hematit a metakoalin. Vyluhovatelnost Al a Fe se zvyšovala úměrně s rostoucí teplotou. Optimální doba loužení byla stanovena na teplotu 100°C a doba loužení na cca 120 min [48].

2.1.9 XRD analýza v kombinaci s dalšími metodami

Studium krystalizace Fe zeolitů (XRD, SEM, TG/DTA, IR, NMR, sorpční techniky)

Z hydrogelu byly syntetizovány zeolity (FER). Tyto se lišily poměrem SiO_2/Al_2O_3 v krystalové struktuře. Dospělo se ke zjištění, že v přítomnosti ClO_4^- , PO_4^{-3} a SO_4^{-2} docházelo ke značně zvýšené krystalizaci. Předpokládá se, že to bylo způsobeno vyšší polarizací a schopností kondenzace tetrasiloxu silanových druhů $[Si-(O-Si)_4]$ [49].

2.1.10 Radionuklidová XRD analýza

Analýza rostlinných bioindikátorů

Pu-238 Or Cd-109 byly navrženy jako nejvhodnější excitační zdroje pro energiodisperzní radionuklidovou XRF analýzu. Výsledky experimentu prokazatelně určily Br, Ca, Fe, K, Mn, Rb, Sr a Zn ve vzorcích rostlinných bioindikátorů. Pro toxické prvky (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Se a Pb) nebyly detekční limity dostačující [50].

Analýza krve u pacientů s dilatační kardiomyopatií

Zanalyzovány byly prvky: Fe, Zn, Br a Rb v krvi pacientů s onemocněním zvaným dilatační kardiomyopatie. Jako radionuklidový zdroj zde byl použit Cd-109, který využívá Si/Li polovodičový detektor [51].

2.1.11 Synchronní radiační XRF

Analýza Fe, Zn a Br v cirhotických játrech

Fe a Cu patří mezi nepostradatelné prvky buněčného metabolismu. Fe se určuje pomocí biochemických testů, Cu a Zn pomocí metody XRF. Koncentrace Fe v různých oblastech vzorků jasně prokázala, že nejsou Fe na Cu nebo Cu na Fe nijakým způsobem závislé. Nicméně byla prokázána jistá závislost Fe na Zn. Pro biochemiky tato analýza vede k bližšímu pochopení fungování metabolismu Fe, Cu a Zn v játrech pacientů, kteří jsou postiženi cirhózou jater [52].

Analýza homeostáz a znaků rakoviny pomocí vlasů

Bylo zkoumáno 37 vzorků vlasů, z toho 12 pacientů mělo rakovinové onemocnění jater. U kořenů vlasů bylo detekováno mnoho stopových prvků ve srovnání se vzorky vlasů zdravých. U pacientů se špatnou funkcí jater byl zaznamenán neobvyklý vzrůst koncentrace Cu a (nebo) Fe. Unikátní chování projevil Ca ("Vápníkový paradox" - zvyšující se koncentrace Ca v cytosolu, příčina: hormonem parathyroid) [53].

Analýza kostí zvířat

Byla provedena analýza kostí Adelijských tučňáků. Vzorky kostí byly sesbírány na pobřeží Antarktidy. Po provedení příčného řezu kostí proběhlo stanovení prvků. Ty zjevně vykazovaly charakter toxicity: Rb, Sr, Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Ti, Zr, Br, As, Hg a Cr. Vý-

sledky ovšem také prokázaly odlišné koncentrace toxických prvků v kostech tučňáků polárních a nepolárních. Z biochemického hlediska je tato metoda velice užitečná, jelikož pomáhá k objektivnějšímu pochopení metabolismu zvířat [54].

Studium rozpouštění fosforečnanu ve vodních plynech In situ

Byla sledována koncentrace La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Pb, Th a U v plynu během rozpouštění umělého monazitu (LaPO_4) a přírodního monazitu v roztoku $\text{HCl} \pm \text{NaCl}$. Měření probíhalo v rozmezí teplot od 25 - 800 °C, za zvýšeného tlaku. Konstantní koncentrace La v plynu byla stanovena při $t \geq 300$ °C a měnila se v závislosti na molalitě HCl . Poměr Th/Pb v plynu vzrůstal v závislosti na teplotě a koncentraci HCl , ale byl nižší než poměr Th/Pb v monazitu. Během tohoto měření se také projevila značně snížená pohyblivost Y, Gd a Th ve srovnání s La. Monazit, vyluhovaný v kyselých a chloridových plynech, byl ve srovnání s Pb silně obohacený o Th [55].

Studium akumulace makro a mikroprvků v pletivech rostlin

Během let 2002–2008 proběhly v Yakutii biogeochemickými výzkumy. Byla získána nová fakta o akumulaci makroprvků - K, Ca, Fe, Mn, biofilních mikroprvků - Cu, Zn, Mo, chalkofilních - Ni, Pb, Ag, As, Sb, vzácných litofilních - Rb, Sr, Zr, Y, Nb, rozptýlených chalkofilních Ga, Ge, Se, Cd, Te, Tl v rostlinných pletivech modřínů (*Larix cajanderi* Mayr.), mechů a lišejníků (*Cladina* genus, *Dicranum* genus, *Hylocomium*). Byla prokázána vzájemná souvislost mezi výskytem prvků v těchto pletivech a prvkovým zastoupením v nerostech, nacházejících se pod nimi. Srovnání proběhlo na základě konstantních koncentrací K, Ca, Mn, jež pletiva rostlin normálně obsahují (nezávisle na vnějších vlivech) [56].

2.1.12 XRR, XSW analýza

Analýza rozličných materiálů (XRR a XSW)

Byly prozkoumány vzorky polovodičů (Ge - vrstvy na Si - substrátu s implantovanými prvky - As, Co a Zn), vzorky bioorganické (cytochromové a nitrobenzenové filmy, fosfolipidové dvojvrstvy v biologických membránách), organokovové vrstvy (Au - či Ag - klastery v polymerních filmech) a distribuce iontů v pufrech. Kombinace metod XRF a XSW prokázala přesnější výsledky měření ve srovnání s jinými analytickými metodami [57].

2.1.13 PIXE analýza

Analýza letokruhů stromů jako indikátorů znečištění

V okolí Mexica City byla provedena analýza stromů a půd. Cílem bylo odhadnutí rozsahu znečištění. Dřeň ze stromů *Pinus montezumae* a *Abies religion* ve 4 různě rozmístěných lesích (Desierto de los Leones, Iztapopocatépetl, Villa del Carbón and Zoquiapan) bylo srovnáváno s referentním lesem (El Chico). Rozdíly zde zaznamenány byly. Prokazatelně vyšší hodnoty se vyskytovaly při zkoumání vzorků v nejtěsnější blízkosti oblasti Mexica City. Zároveň se dospělo ke zjištění, že existuje jistý vzájemný vztah mezi několika přítomnými prvky ve vzorcích stromů a šířkou jejich letokruhů [58].

Analýza antických mincí

Byl změřen obsah prvků v připravených Cu - Ag slitinách, které byly obohaceny podle vzorových archeologických slitin stejného charakteru. Měřením zde byla prokázána přítomnost Cu a Ag, přičemž se ale nepodařilo objasnit přesnou technologii tehdejšího obohacování zmíněných mincovních slitin [59].

2.1.14 XANES analýza

Výzkum hemoproteinů

Určována byla bližší struktura ligandu vázaného v proteinovém krystalu, Fe-hemová struktura přechodné konformace a dynamika vázání ligandu. Nedávno se metoda XANES použila také k prozkoumání Fe-hemové struktury přenašeče carbonmonoxy-myoglobinu, získaného fotolýzou [60].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Pro přípravu všech kalibračních standardů byly použity následující chemikálie:

oxid hlinitý: Al_2O_3 (pro chromatografii - aktivita I), Lachema (Brno)

oxid zinečnatý: ZnO , Lachema (Brno)

oxid cínčitý: SnO_2 (p. e.), Carlo Erba (Miláno)

oxid měďnatý: CuO (p. a.), Lachema (Brno)

oxid křemičitý: SiO_2 (p. p. h.), Polsko

uhličitan draselný: K_2CO_3 (p. a.), Lachema (Brno)

Tyto byly nejprve důkladně vysušeny při $t = 105^\circ\text{C}$ po dobu cca 6 h. Poté byly uloženy do exsikátoru nad silikagel.

3.2 Přístroje a pomůcky

Během realizace diplomové práce byly postupně použity následující přístroje:

Analytické váhy PRECISA 120 A, Typ 290-9212/G AG (Zürich, Švýcarsko)

- přístroj sloužil k provedení jednotlivých navážek chemikálií pro přípravu standardů

Laboratorní sušárna (MEMMERT, model 100, Německo)

- účelem tohoto zařízení bylo dokonalé vysušení navážených chemikálií

Kulový vibrační mlýn Retsch MM 301 (Retsch GmbH & Co. KG; Haan; Německo)

- přístroj byl použit k provedení úplné homogenizace navážených a vysušených směsí

ED XRF spektrometr ElvaX (Elvatech Ltd.; Kyjev, Ukrajina)

- zde se přímo měřily jednotlivé připravené standardy a vzorky

Ostatní přístroje a pomůcky běžně používané v chemicko-analytické laboratoři.

3.3 Příprava standardů pro kalibrace

K přesnému stanovení každého vzorku bylo připraveno 16 standardů, pomocí nichž byla sestrojena kalibrační závislost. Kalibrace určené k analýze pevných produktů anorganických reakcí byly sestrojeny celkem 3. Poměry jednotlivých prvků byly voleny s cílem pokrytí rozmezí stanovení těchto později zkoumaných vzorků. (viz tab. I, III, V a VII). Produkty proběhlých polykondenzačních reakcí obsahují vedle kovu a Si také K, protože reakce mezi křemičitanem a solí kovu probíhá ve vodném roztoku KOH.

Navážky použitých chemikálií (Al_2O_3 , ZnO_2 , SnO_2 , SiO_2 a K_2CO_3) k přípravě těchto standardů byly předem vypočtené a kvantitativně převedeny do wolfram-karbidových mlécích nádobek o $V = 25$ ml, kde došlo k jejich poměrnému smíchání. Tyto byly poté umístěny do laboratorního kulového vibračního mlýnu, na kterém byly následně nastaveny parametry mletí, a to: $t = 5$ min, $f = 15$ s⁻¹. Při těchto podmínkách mělo dojít k úplné homogenizaci směsi chemikálií (podmínky zvoleny dle předešlých diplomových prací).

Po proběhlé homogenizaci se jednotlivé standardy uložily do vzorkovnic, u kterých dno tvořila polypropylenová fólie pro XRF spektroskopii (Prolene film, CAT. NO: 416, Chemplex INDUSTRIES, INC.; Palm City, USA, tloušťka folie: $l = 4$ μm), a následně byly uchovány do doby měření v exsikátoru nad silikagelem. Takto připravené standardy se několikrát proměřily (při předem zvolených podmínkách), aby došlo k vyloučení chyby měření. Z takto proměřených standardů se setrojila odpovídající kalibrace.

Teoretické navážky jednotlivých standardů měly odpovídat zvoleným poměrům jednotlivých kalibrací (tab. I, III, V a VII). Dle skutečných navážek chemikálií se následně vypočetly skutečné molární poměry jednotlivých prvků a odpovídající hmotnostní procenta příslušných oxidů prvků (tab. II, IV, VI a VIII).

3.3.1 Rovnice pro výpočet navážek pro přípravu standardů

Teoretické navážky jednotlivých standardů byly počítány dle následujících vzorců:

$$m_{\text{SiO}_2} = \frac{m \cdot d_{\text{SiO}_2}}{d} \quad /1/$$

$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{m \cdot d_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{d} \quad /2/$$

$$m_{\text{M}_x\text{O}_y} = \frac{m \cdot d_{\text{M}_x\text{O}_y}}{d} \quad /3/$$

Kde M_xO_y představuje obecně oxid amfoterního prvku (Al_2O_3 , SnO_2 , ZnO nebo CuO). Hodnota m je požadovaná celková hmotnost připravovaného kalibračního standardu; bylo zvoleno $m = 2$ g. Hodnoty d byly vypočteny následovně:

$$d_{\text{SiO}_2} = M_{\text{SiO}_2} \cdot P_{\text{Si}/\text{M}} \quad /4/$$

$$d_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{2} \cdot P_{\text{K}/\text{M}} \quad /5/$$

$$d_{\text{M}_x\text{O}_y} = \frac{M_{\text{M}_x\text{O}_y}}{x} \quad /6/$$

$$d = d_{\text{SiO}_2} + d_{\text{K}_2\text{CO}_3} + d_{\text{M}_x\text{O}_y} \quad /7/$$

Kde M představuje příslušné molární hmotnosti ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), P jsou zamýšlené molární poměry křemíku respektive draslíku k danému amfoterního prvku (Al , Sn , Zn nebo Cu), a hodnota x v rovnici /6/ je počet atomů daného amfoterního prvku v molekule jeho oxidu (pro Al : $x = 2$, pro Sn , Zn a Cu : $x = 1$).

Z realizovaných skutečných navážek jednotlivých standardů byly následně vypočteny procentuální obsahy jednotlivých oxidů v připravených kalibračních standardech následovně:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m} \cdot 100 \quad /8/$$

$$w_{K_2O} = \frac{m_{K_2CO_3}}{m} \cdot \frac{M_{K_2O}}{M_{K_2CO_3}} \cdot 100 \quad /9/$$

$$m_{M_xO_y} = \frac{m_{M_xO_y}}{m} \cdot 100 \quad /10/$$

Kde m je suma všech tří navážek:

$$m = m_{SiO_2} + m_{K_2CO_3} + m_{M_xO_y} \quad /11/$$

Dále byly z realizovaných navážek vypočteny skutečné molární poměry prvků v připravených kalibračních standardech:

$$P_{Si/M} = \frac{n_{Si}}{n_M} \quad /12/$$

$$P_{K/M} = \frac{n_K}{n_M} \quad /13/$$

Kde n jsou látková množství příslušných prvků vypočtená z realizovaných navážek následovně:

$$n_{Si} = \frac{m_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \quad /14/$$

$$n_K = \frac{m_{K_2CO_3}}{M_{K_2CO_3}} \cdot 2 \quad /15/$$

$$n_M = \frac{m_{M_xO_y}}{M_{M_xO_y}} \cdot x \quad /16/$$

Kde M představuje příslušné molární hmotnosti ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a hodnota x v rovnici /16/ je počet atomů daného amfoterního prvku v molekule jeho oxidu (pro Al: $x = 2$, pro Sn, Zn a Cu: $x = 1$).

3.4 Kalibrace „Si – Al“

Tab. I: Zvolené molární poměry prvků v kalibračních standardech a vypočtené teoretické navážky jednotlivých chemikálií

| standard č. | poměry prvků | | $m^{\text{teoretická}}$ (g) | | |
|-------------|--------------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| | Si/Al | K/Al | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | K ₂ CO ₃ |
| 1 | 1,00 | 1,05 | 0,5553 | 0,6544 | 0,7903 |
| 2 | 1,20 | 1,30 | 0,4789 | 0,6773 | 0,8438 |
| 3 | 1,40 | 0,50 | 0,6010 | 0,9917 | 0,4073 |
| 4 | 1,60 | 0,80 | 0,5038 | 0,9500 | 0,5463 |
| 5 | 1,70 | 1,20 | 0,4320 | 0,8654 | 0,7026 |
| 6 | 1,80 | 0,90 | 0,4607 | 0,9773 | 0,5620 |
| 7 | 1,90 | 1,15 | 0,4168 | 0,9334 | 0,6498 |
| 8 | 2,00 | 0,60 | 0,4796 | 1,1304 | 0,3900 |
| 9 | 2,10 | 1,00 | 0,4140 | 1,0247 | 0,5612 |
| 10 | 2,20 | 1,40 | 0,3643 | 0,9445 | 0,6913 |
| 11 | 2,30 | 0,85 | 0,4113 | 1,1149 | 0,4739 |
| 12 | 2,40 | 1,50 | 0,3412 | 0,9651 | 0,6937 |
| 13 | 2,60 | 1,10 | 0,3600 | 1,1032 | 0,5368 |
| 14 | 2,80 | 0,95 | 0,3579 | 1,1812 | 0,4609 |
| 15 | 3,00 | 0,70 | 0,3647 | 1,2893 | 0,3460 |
| 16 | 1,00 | 1,05 | 0,5553 | 0,6544 | 0,7903 |

Tab. II: Skutečné navážky jednotlivých chemikálií a z nich vypočtené molární poměry prvků a procentuální obsahy oxidů

| standard č. | $m_{\text{skutečná}}$ (g) | | | poměry prvků | | obsah prvku (% w/w) | | |
|-------------|---------------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------|-------------------------|----------------|----------------------|
| | Al_2O_3 | SiO_2 | K_2CO_3 | Si/Al | K/Al | Al_2O_3 | SiO_2 | K_2O |
| 1 | 0.5423 | 0.6735 | 0.7979 | 1.0538 | 1.0855 | 26.93 | 33.45 | 27.01 |
| 2 | 0.4911 | 0.6836 | 0.8440 | 1.1811 | 1.2679 | 24.33 | 33.86 | 28.50 |
| 3 | 0.6093 | 0.9936 | 0.4079 | 1.3836 | 0.4939 | 30.30 | 49.41 | 13.83 |
| 4 | 0.5007 | 0.9679 | 0.5524 | 1.6402 | 0.8139 | 24.77 | 47.89 | 18.63 |
| 5 | 0.4312 | 0.8517 | 0.7013 | 1.6759 | 1.1999 | 21.73 | 42.92 | 24.09 |
| 6 | 0.4756 | 0.9676 | 0.5907 | 1.7262 | 0.9163 | 23.38 | 47.57 | 19.79 |
| 7 | 0.4250 | 0.9264 | 0.6506 | 1.8495 | 1.1294 | 21.23 | 46.27 | 22.15 |
| 8 | 0.4612 | 1.1253 | 0.3978 | 2.0703 | 0.6363 | 23.24 | 56.71 | 13.66 |
| 9 | 0.4256 | 1.0290 | 0.5714 | 2.0514 | 0.9905 | 21.01 | 50.79 | 19.22 |
| 10 | 0.3788 | 0.9467 | 0.6917 | 2.1205 | 1.3471 | 18.78 | 46.93 | 23.37 |
| 11 | 0.4173 | 1.1541 | 0.4959 | 2.3466 | 0.8767 | 20.19 | 55.83 | 16.35 |
| 12 | 0.3323 | 0.9771 | 0.7185 | 2.4949 | 1.5952 | 16.39 | 48.18 | 24.15 |
| 13 | 0.3870 | 1.1283 | 0.5224 | 2.4738 | 0.9959 | 18.99 | 55.37 | 17.47 |
| 14 | 0.3513 | 1.1879 | 0.5009 | 2.8691 | 1.0519 | 17.22 | 58.23 | 16.73 |
| 15 | 0.3602 | 1.2882 | 0.3637 | 3.0345 | 0.7449 | 17.90 | 64.02 | 12.32 |
| 16 | 0.5884 | 0.6598 | 0.8065 | 0.9514 | 1.0112 | 28.64 | 32.11 | 26.75 |

3.5 Kalibrace „Si – Zn“

Tab. III: Zvolené molární poměry prvků v kalibračních standardech a vypočtené teoretické navážky jednotlivých chemikálií

| standard č. | poměry prvků | | $m_{\text{teoretická}}$ (g) | | |
|-------------|--------------|------|-----------------------------|----------------|-------------------------|
| | Si/Zn | K/Zn | ZnO_2 | SiO_2 | K_2CO_3 |
| 1 | 0.80 | 1.00 | 0.8198 | 0.4842 | 0.6960 |
| 2 | 1.00 | 0.90 | 0.7992 | 0.5900 | 0.6107 |
| 3 | 1.20 | 1.50 | 0.6330 | 0.5608 | 0.8062 |
| 4 | 1.40 | 1.60 | 0.5896 | 0.6094 | 0.8010 |
| 5 | 1.50 | 0.80 | 0.7177 | 0.7948 | 0.4875 |
| 6 | 1.60 | 2.00 | 0.5156 | 0.6090 | 0.8755 |
| 7 | 1.70 | 0.60 | 0.7235 | 0.9080 | 0.3686 |
| 8 | 1.80 | 2.50 | 0.4493 | 0.5970 | 0.9537 |
| 9 | 1.90 | 1.40 | 0.5569 | 0.7811 | 0.6620 |
| 10 | 2.00 | 2.20 | 0.4604 | 0.6797 | 0.8599 |
| 11 | 2.20 | 1.20 | 0.5490 | 0.8916 | 0.5594 |
| 12 | 2.40 | 0.50 | 0.6257 | 1.1086 | 0.2656 |
| 13 | 2.60 | 1.10 | 0.5190 | 0.9962 | 0.4847 |
| 14 | 2.80 | 1.80 | 0.4352 | 0.8996 | 0.6651 |
| 15 | 3.00 | 2.40 | 0.3808 | 0.8433 | 0.7759 |
| 16 | 2.00 | 1.80 | 0.4994 | 0.7374 | 0.7632 |

Tab. IV: Skutečné navážky jednotlivých chemikálií a z nich vypočtené molární poměry prvků a procentuální obsahy oxidů

| standard č. | $m_{\text{skutečná}}$ (g) | | | poměry prvků | | obsah prvku (% w/w) | | |
|-------------|---------------------------|------------------|--------------------------------|--------------|--------|---------------------|------------------|------------------|
| | ZnO | SiO ₂ | K ₂ CO ₃ | Si/Zn | K/Zn | ZnO | SiO ₂ | K ₂ O |
| 1 | 0.8263 | 0.4849 | 0.7055 | 0.7949 | 1.0056 | 40.97 | 24.04 | 23.84 |
| 2 | 0.7975 | 0.5892 | 0.6202 | 1.0007 | 0.9160 | 39.74 | 29.36 | 21.06 |
| 3 | 0.6372 | 0.5732 | 0.8190 | 1.2185 | 1.5138 | 31.40 | 28.24 | 27.51 |
| 4 | 0.5891 | 0.5935 | 0.8325 | 1.3647 | 1.6644 | 29.23 | 29.45 | 28.16 |
| 5 | 0.7126 | 0.7992 | 0.4744 | 1.5192 | 0.7841 | 35.88 | 40.24 | 16.28 |
| 6 | 0.5035 | 0.6011 | 0.8671 | 1.6171 | 2.0284 | 25.54 | 30.49 | 29.97 |
| 7 | 0.7163 | 0.8944 | 0.3599 | 1.6914 | 0.5918 | 36.35 | 45.39 | 12.45 |
| 8 | 0.4473 | 0.5987 | 0.9514 | 1.8131 | 2.5052 | 22.39 | 29.97 | 32.46 |
| 9 | 0.5387 | 0.8078 | 0.6362 | 2.0313 | 1.3910 | 27.17 | 40.74 | 21.87 |
| 10 | 0.4731 | 0.6787 | 0.8550 | 1.9432 | 2.1286 | 23.57 | 33.82 | 29.04 |
| 11 | 0.5354 | 0.9045 | 0.5605 | 2.2885 | 1.2330 | 26.76 | 45.22 | 19.10 |
| 12 | 0.6305 | 1.0786 | 0.2722 | 2.3173 | 0.5085 | 31.82 | 54.44 | 9.36 |
| 13 | 0.5129 | 0.9801 | 0.4822 | 2.5885 | 1.1073 | 25.97 | 49.62 | 16.64 |
| 14 | 0.4396 | 0.9095 | 0.6801 | 2.8026 | 1.8222 | 21.66 | 44.82 | 22.84 |
| 15 | 0.3953 | 0.8607 | 0.7690 | 2.9494 | 2.2913 | 19.52 | 42.50 | 25.88 |
| 16 | 0.5085 | 0.7478 | 0.7729 | 1.9921 | 1.7902 | 25.06 | 36.85 | 25.96 |

3.6 Kalibrace „Si – Sn“

Tab. V: Zvolené molární poměry prvků v kalibračních standardech a vypočtené teoretické navážky jednotlivých chemikálií

| standard č. | poměry prvků | | $m_{\text{teoretická}}$ (g) | | |
|-------------|--------------|------|-----------------------------|------------------|--------------------------------|
| | Si/Sn | K/Sn | SnO ₂ | SiO ₂ | K ₂ CO ₃ |
| 1 | 1.80 | 2.00 | 0.7591 | 0.5448 | 0.6961 |
| 2 | 2.00 | 2.10 | 0.7246 | 0.5777 | 0.6977 |
| 3 | 2.20 | 1.40 | 0.7940 | 0.6964 | 0.5097 |
| 4 | 2.40 | 0.60 | 0.8961 | 0.8574 | 0.2465 |
| 5 | 2.60 | 2.40 | 0.6376 | 0.6609 | 0.7016 |
| 6 | 2.80 | 2.20 | 0.6400 | 0.7144 | 0.6456 |
| 7 | 2.90 | 1.80 | 0.6708 | 0.7756 | 0.5536 |
| 8 | 3.00 | 1.00 | 0.7534 | 0.9011 | 0.3455 |
| 9 | 3.10 | 1.60 | 0.6735 | 0.8324 | 0.4941 |
| 10 | 3.20 | 1.20 | 0.7077 | 0.9029 | 0.3894 |
| 11 | 3.40 | 0.80 | 0.7347 | 0.9958 | 0.2695 |
| 12 | 3.60 | 2.60 | 0.5514 | 0.7913 | 0.6573 |
| 13 | 3.80 | 0.90 | 0.6831 | 1.0349 | 0.2819 |
| 14 | 4.00 | 1.10 | 0.6454 | 1.0291 | 0.3255 |
| 15 | 4.20 | 1.90 | 0.5641 | 0.9445 | 0.4914 |
| 16 | 3.00 | 2.00 | 0.6425 | 0.7684 | 0.5892 |

Tab. VI: Skutečné navážky jednotlivých chemikálií a z nich vypočtené molární poměry prvků a procentuální obsahy oxidů

| standard č. | $m_{\text{skutečná}}$ (g) | | | poměry prvků | | obsah prvku (% w/w) | | |
|-------------|---------------------------|------------------|--------------------------------|--------------|--------|---------------------|------------------|------------------|
| | SnO ₂ | SiO ₂ | K ₂ CO ₃ | Si/Sn | K/Sn | SnO ₂ | SiO ₂ | K ₂ O |
| 1 | 0.7501 | 0.5378 | 0.7061 | 1.7984 | 2.0530 | 37.62 | 26.97 | 24.13 |
| 2 | 0.7314 | 0.5764 | 0.7179 | 1.9767 | 2.1407 | 36.11 | 28.45 | 24.15 |
| 3 | 0.8047 | 0.7044 | 0.5009 | 2.1957 | 1.3576 | 40.03 | 35.04 | 16.98 |
| 4 | 0.9021 | 0.8375 | 0.2661 | 2.3287 | 0.6433 | 44.98 | 41.76 | 9.04 |
| 5 | 0.6524 | 0.6741 | 0.7089 | 2.5917 | 2.3698 | 32.05 | 33.12 | 23.74 |
| 6 | 0.6557 | 0.7172 | 0.6424 | 2.7436 | 2.1367 | 32.54 | 35.59 | 21.73 |
| 7 | 0.6743 | 0.7835 | 0.5744 | 2.9145 | 1.8578 | 33.18 | 38.55 | 19.26 |
| 8 | 0.7554 | 0.8964 | 0.3560 | 2.9765 | 1.0278 | 37.62 | 44.65 | 12.08 |
| 9 | 0.6815 | 0.8409 | 0.4973 | 3.0950 | 1.5915 | 33.74 | 41.63 | 16.78 |
| 10 | 0.7371 | 0.8965 | 0.3925 | 3.0507 | 1.1613 | 36.38 | 44.25 | 13.20 |
| 11 | 0.7295 | 0.9753 | 0.2746 | 3.3535 | 0.8210 | 36.85 | 49.27 | 9.46 |
| 12 | 0.5580 | 0.7939 | 0.6608 | 3.5687 | 2.5827 | 27.72 | 39.44 | 22.38 |
| 13 | 0.6907 | 1.0298 | 0.2870 | 3.7398 | 0.9062 | 34.41 | 51.30 | 9.74 |
| 14 | 0.6578 | 1.0231 | 0.3288 | 3.9013 | 1.0901 | 32.73 | 50.91 | 11.15 |
| 15 | 0.5702 | 0.9580 | 0.4851 | 4.2142 | 1.8554 | 28.32 | 47.58 | 16.42 |
| 16 | 0.6526 | 0.7720 | 0.6038 | 2.9672 | 2.0178 | 32.17 | 38.06 | 20.29 |

3.7 Kalibrace „Si – Cu“

Tab. VII: Zvolené molární poměry prvků v kalibračních standardech a vypočtené teoretické navážky jednotlivých chemikálií

| standard č. | poměry prvků | | $m_{\text{teoretická}}$ (g) | | |
|-------------|--------------|------|-----------------------------|------------------|--------------------------------|
| | Si/Cu | K/Cu | CuO | SiO ₂ | K ₂ CO ₃ |
| 1 | 1,00 | 2,20 | 0,5455 | 0,4120 | 1,0425 |
| 2 | 1,20 | 0,90 | 0,7440 | 0,6743 | 0,5817 |
| 3 | 1,40 | 1,70 | 0,5659 | 0,5984 | 0,8357 |
| 4 | 1,60 | 1,00 | 0,6499 | 0,7855 | 0,5646 |
| 5 | 1,70 | 2,10 | 0,4868 | 0,6251 | 0,8881 |
| 6 | 1,80 | 2,00 | 0,4882 | 0,6637 | 0,8481 |
| 7 | 1,90 | 1,40 | 0,5477 | 0,7861 | 0,6662 |
| 8 | 2,00 | 0,80 | 0,6239 | 0,9425 | 0,4336 |
| 9 | 2,10 | 1,10 | 0,5647 | 0,8957 | 0,5396 |
| 10 | 2,20 | 1,30 | 0,5276 | 0,8767 | 0,5958 |
| 11 | 2,30 | 1,90 | 0,4558 | 0,7919 | 0,7523 |
| 12 | 2,40 | 1,20 | 0,5188 | 0,9404 | 0,5408 |
| 13 | 2,60 | 1,80 | 0,4417 | 0,8675 | 0,6907 |
| 14 | 2,80 | 1,60 | 0,4440 | 0,9390 | 0,6171 |
| 15 | 3,00 | 1,50 | 0,4377 | 0,9919 | 0,5704 |
| 16 | 3,00 | 2,00 | 0,3997 | 0,9058 | 0,6945 |

Tab. VIII: Skutečné navážky jednotlivých chemikálií a z nich vypočtené molární poměry prvků a procentuální obsahy oxidů

| standard č. | m _{skutečná} (g) | | | poměry prvků | | obsah prvku (% w/w) | | |
|----------------|------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------|--------|------------------------|------------------|------------------|
| | CuO | SiO ₂ | K ₂ CO ₃ | Si/Cu | K/Cu | CuO | SiO ₂ | K ₂ O |
| 1 | 0,5490 | 0,4269 | 1,0208 | 1,0295 | 1,0702 | 27,50 | 21,38 | 34,84 |
| 2 | 0,7695 | 0,6701 | 0,5994 | 1,1529 | 0,4483 | 37,74 | 32,86 | 20,04 |
| 3 | 0,5618 | 0,5850 | 0,8371 | 1,3786 | 0,8576 | 28,32 | 29,49 | 28,76 |
| 4 | 0,6667 | 0,7807 | 0,5832 | 1,5503 | 0,5035 | 32,83 | 38,45 | 19,57 |
| 5 | 0,4786 | 0,6232 | 0,8786 | 1,7239 | 1,0566 | 24,17 | 31,47 | 30,24 |
| 6 | 0,5019 | 0,6554 | 0,8472 | 1,7288 | 0,9715 | 25,04 | 32,70 | 28,81 |
| 7 | 0,5429 | 0,7849 | 0,6694 | 1,9140 | 0,7097 | 27,18 | 39,30 | 22,84 |
| 8 | 0,6222 | 0,9418 | 0,4329 | 2,0039 | 0,4004 | 31,16 | 47,16 | 14,78 |
| 9 | 0,5881 | 0,8866 | 0,5546 | 1,9959 | 0,5428 | 28,98 | 43,69 | 18,63 |
| 10 | 0,5298 | 0,8834 | 0,5955 | 2,2075 | 0,6469 | 26,38 | 43,98 | 20,21 |
| 11 | 0,4662 | 0,8059 | 0,7561 | 2,2886 | 0,9335 | 22,99 | 39,73 | 25,41 |
| 12 | 0,5137 | 0,9423 | 0,5379 | 2,4285 | 0,6027 | 25,76 | 47,26 | 18,39 |
| 13 | 0,4551 | 0,8705 | 0,6972 | 2,5323 | 0,8817 | 22,50 | 43,03 | 23,49 |
| 14 | 0,4451 | 0,9357 | 0,5989 | 2,7831 | 0,7744 | 22,48 | 47,26 | 20,62 |
| 15 | 0,4289 | 0,9963 | 0,5855 | 3,0753 | 0,7857 | 21,33 | 49,55 | 19,85 |
| 16 | 0,3961 | 0,9074 | 0,6954 | 3,0328 | 1,0105 | 19,82 | 45,39 | 23,71 |
| 17 | 0,5469 | 0,7878 | 0,6605 | 1,9071 | 0,6951 | 27,41 | 39,48 | 22,56 |
| 18 | 0,6130 | 0,9404 | 0,4206 | 2,0310 | 0,3949 | 31,05 | 47,64 | 14,52 |

3.8 Energo-disperzní spektrometr Elva X

3.8.1 Popis přístroje

Rozměry analyzátoru: 500 x 400 x 240 mm; hmotnost: 18-20 kg; příkon: 50 W; napájení: 220 V/230 V, 50 Hz.

Rozměry analytické komory: 200 x 250 x 80 mm (možná analýza objemnějších vzorků).

Analyzátor

Jedná se o stolní analyzátor s rozsahem analýzy od Na po U. Po technické stránce je složený z generátoru rentgenových paprsků (generátor vysokého napětí: 4-50 kV a 0-100 μ A a rentgenka – v tomto případě rhodiová a 125 μ m výstupní Be-okénko), detektoru vybuze-
ných rentgenových paprsků a multikanálového analyzátoru (MCA). V závislosti na dané analýze umožňují optimalizaci excitačních podmínek zaměnitelné primární filtry. Využití nízké výstupní energie rentgenky (1-2 W) je podmíněno malou vzdáleností (14 mm) mezi anodou a zkoumaným vzorkem.

Detektor

Jedná se o polovodičový Si-pin-diodový detektor s termoelektrickým chlazením. Složený je ze vstupního Be-okénka (8 μm) a aktivní plochy (7 mm^2 o tloušťce 600 μm) s rozlišením 180 eV. Energetický rozsah rentgenových paprsků je 2,5 - 30 keV.

Výstupní signál detektoru

Je zpracován špičkovou elektronikou pomocí multikanálového analyzátoru. Tento je složený z tvarovacího zesilovače (FSA) a čtyřkanálového analogově-digitálního převodníku (SADC) [61].

3.8.2 Měření XRF spekter

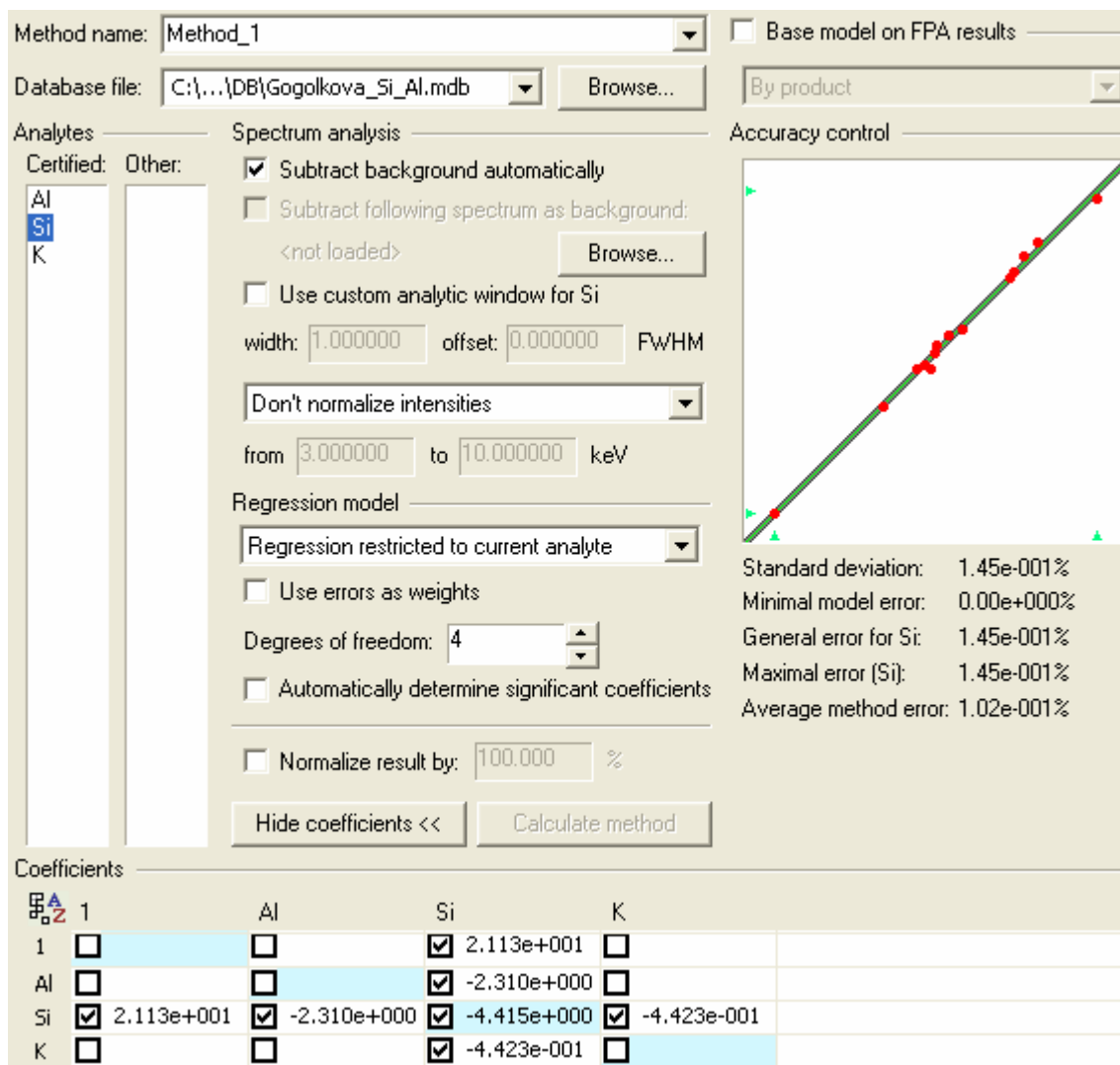
XRF spektra zde znázorňují závislost četnosti impulsů na příslušné energii (až 4096 kanálů). Vznikají ze záznamu z detektoru spektrometru. Viditelné píky charakterizují přítomný prvek ve vzorku. Pro přesné změření vzorku je každopádně nutným předpokladem co nejvyšší počet kalibračních standardů. Měření spektrometru je řízeno počítačem za použití obslužného softwaru ElvaX (verze 2.8.2).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Byly připraveny jednotlivé kalibrační standardy o přibližné hmotnosti $m = 2$ g. Přesné navážky jsou uvedeny v příslušných tabulkách v experimentální části. Pro přípravu každé kalibrace byla nachystána sada 16 standardů. Tyto byly poté proměřeny, přičemž zde byla uplatňována snaha o zvolení nejvhodnějších podmínek měření, které se pochopitelně pro každou kalibraci různily. Jednalo se o tyto proměnné: napětí, proud a režim. U všech standardů byla zachována standardní doba měření, a to $t = 180$ s.

Kalibrace byly připraveny celkem 4, přičemž k analýze produktů polykondenzačních reakcí byly využity 3. Zbývající kalibrace „Si – Cu“ zůstala zachována pro pozdější využití.

Kalibrace byly sestaveny vždy dvě – pro hmotnostní procenta oxidů kovů a pro molární poměry jednotlivých prvků. Všechny kalibrační závislosti prokazovaly velice dobrou přímkovou závislost. U každé z nich byly zvoleny 4 stupně volnosti, automatické stanovení významných koeficientů a automatické odečítání pozadí. Ukázka kalibrační křivky a zvolené parametry regrese jsou ukázány na obr. 3 pro příklad kalibrace pro stanovení Si v produktu „Si – Al“. Zvolené podmínky jednotlivých kalibrací jsou dále diskutovány níže. V předchozí diplomové práci bylo konstatováno, že automatická volba těchto koeficientů softwarem není vhodná a zanáší do kalibrace systematické chyby. Narozdíl od předchozí diplomové práce, v mé diplomové práci byla použita nová verze obslužného softwaru spektrofotometru, na které je již volba regresních koeficientů vyřešena lépe a k těmto systematickým chybám již nedochází. Po proměření jednotlivých standardů byly kalibrační závislosti uloženy a připraveny tak k samotné analýze zkoumaných produktů polykondenzace anorganického charakteru.



Obr. 3: Ukázka kalibrační křivky pro Si při kalibraci „Si – Al“

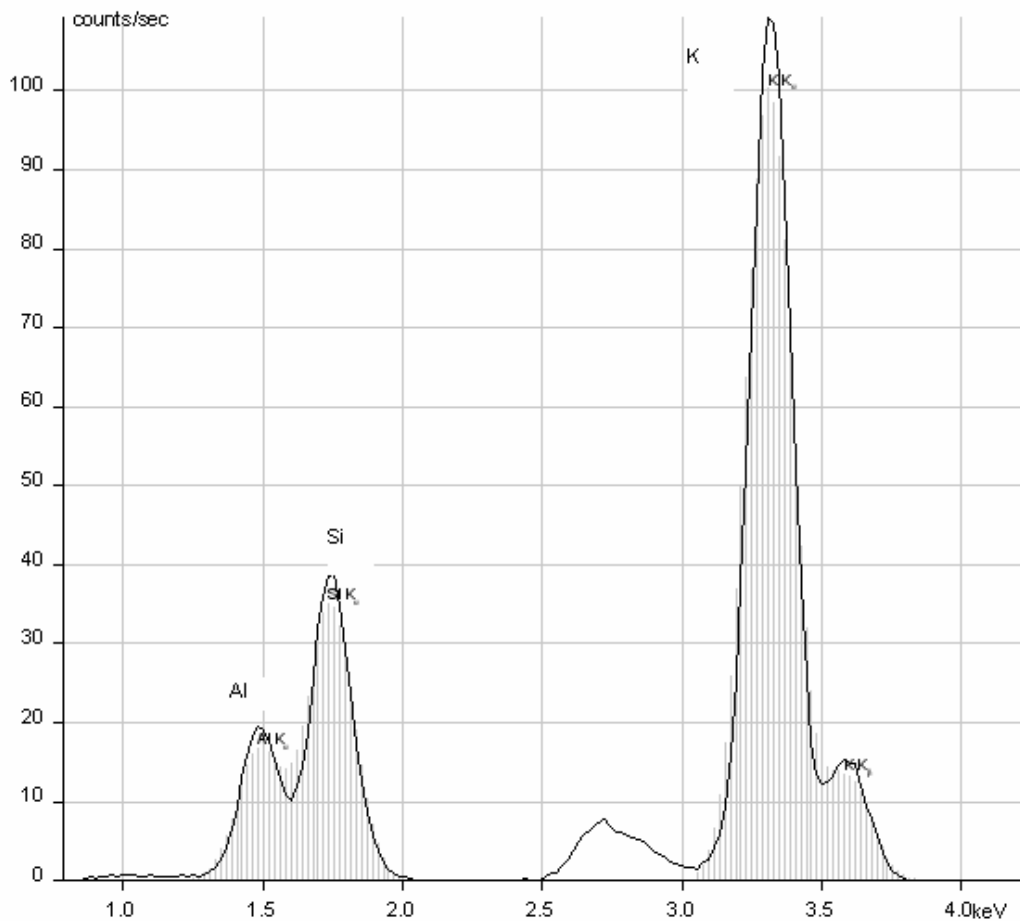
(autentický výstup ze softwaru)

V další části experimentu došlo k proměření jednotlivých produktů polykondenzačních reakcí (vzorků). Šlo o produkty „Si – Al“ (1 vzorek), „Si – Zn“ (1 vzorek) a „Si – Sn“ (2 rozličné vzorky). Jak již bylo zmíněno výše, každý vzorek byl měřen za stejných podmínek jako jemu odpovídající kalibrace. Z odpovídající kalibrace bylo poté vypočteno procentuální zastoupení jednotlivých oxidů kovů obsažených ve vzorku. Dále bylo z tohoto měření vypočteno, jaký je molární poměr Si/kov v analyzovaném produktu (kov = Al, Zn nebo Sn).

4.1 XRF analýza vzorků „Si – Al“

4.1.1 Kalibrace

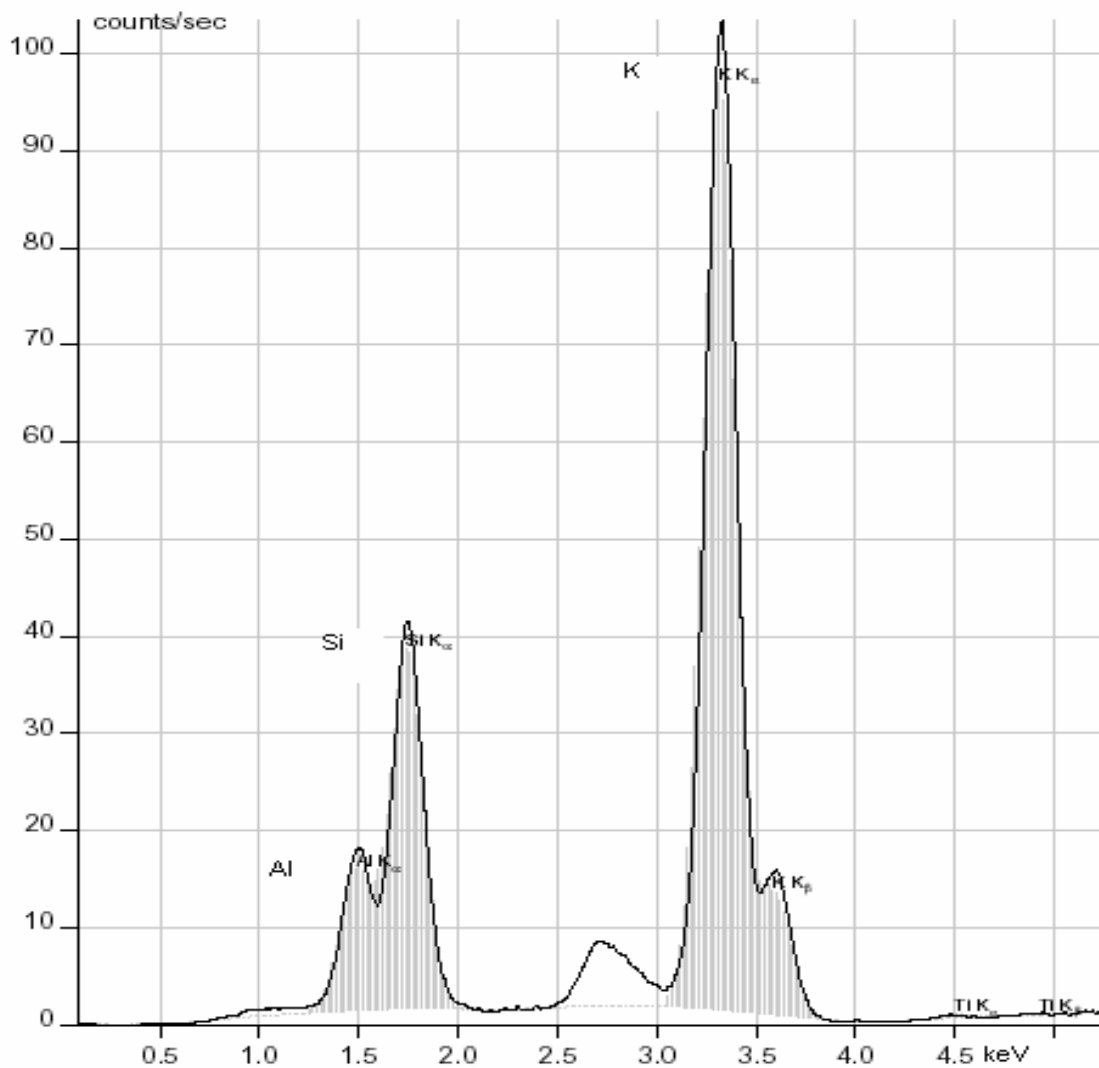
Nejprve byly zvoleny optimální podmínky měření, přičemž se kladl důraz na citlivost měření pro každý stanovovaný prvek ve standardu. Proto byl u kalibrace „Al – Si“ snížen proud z původních 10 kV na 6 kV. U kalibrace při napětí $U = 10$ kV (obr. 4) došlo ke vzniku velmi výrazného signálu pro draslík, ale pro další stanovované prvky (křemík, hliník) byla citlivost výrazně snížena. Z tohoto důvodu tedy bylo nastaveno napětí nižší (6 kV), kde již byla citlivost pro všechny stanovované prvky obdobná, ne-li stejná. Efektivní čas měření (lifetime) každého standardu byl $t = 180$ s, zvolený režim: light. Sestrojená kalibrační křivka prokazovala velice dobrou přímkovou závislost pro každý stanovovaný prvek.



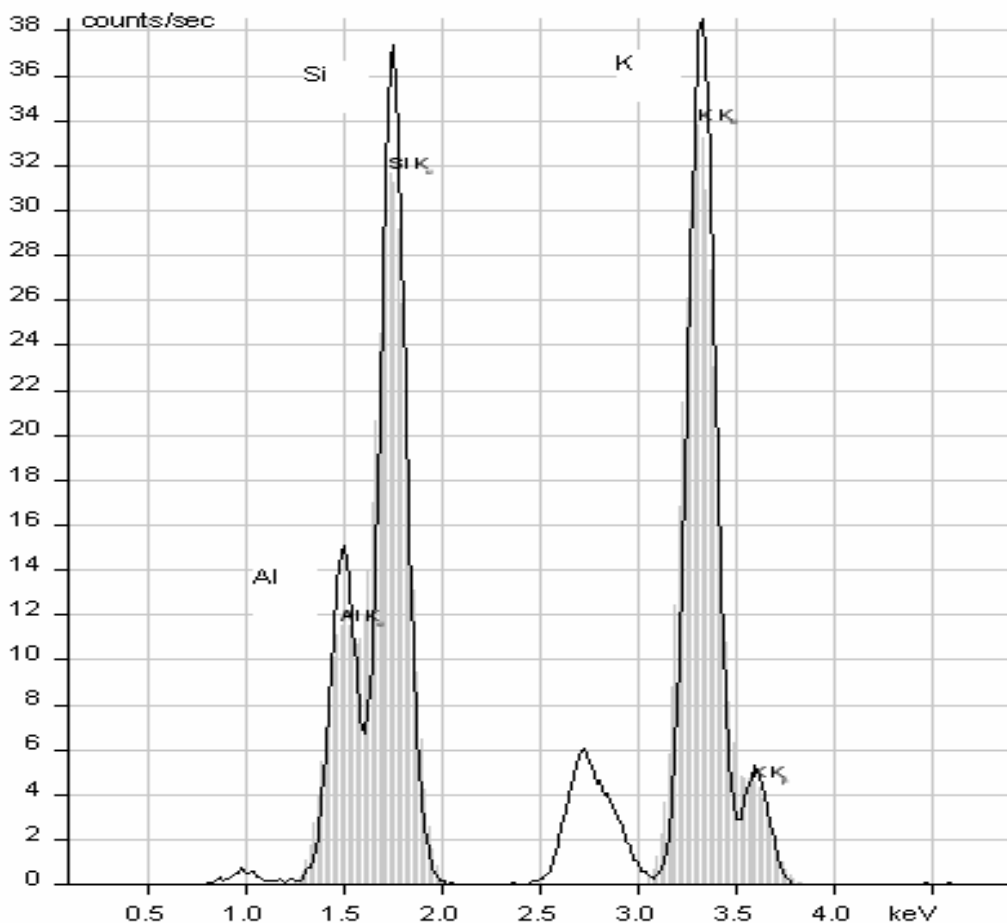
Obr. 4 : Ukázka XRF spektra standardu č. 4 při napětí $U = 10$ kV

Tab. X: Molární poměry jednotlivých prvků ve vzorku dle kalibrace „Si – Al“ při $U = 10$ kV a 6 kV

| kalibrace | výpočet | Si / Al | K / Al |
|-----------|--------------|---------|--------|
| 10 kV | software | 2,0480 | 0,924 |
| | hmotnostní % | 1,9816 | 0,8937 |
| 6 kV | software | 2,0780 | 0,9580 |
| | hmotnostní % | 2,0405 | 0,9366 |



Obr. 5: XRF spektrum vzorku „Si – Al“ při podmínkách měření: $U = 10$ kV, $I = 64$ μ A

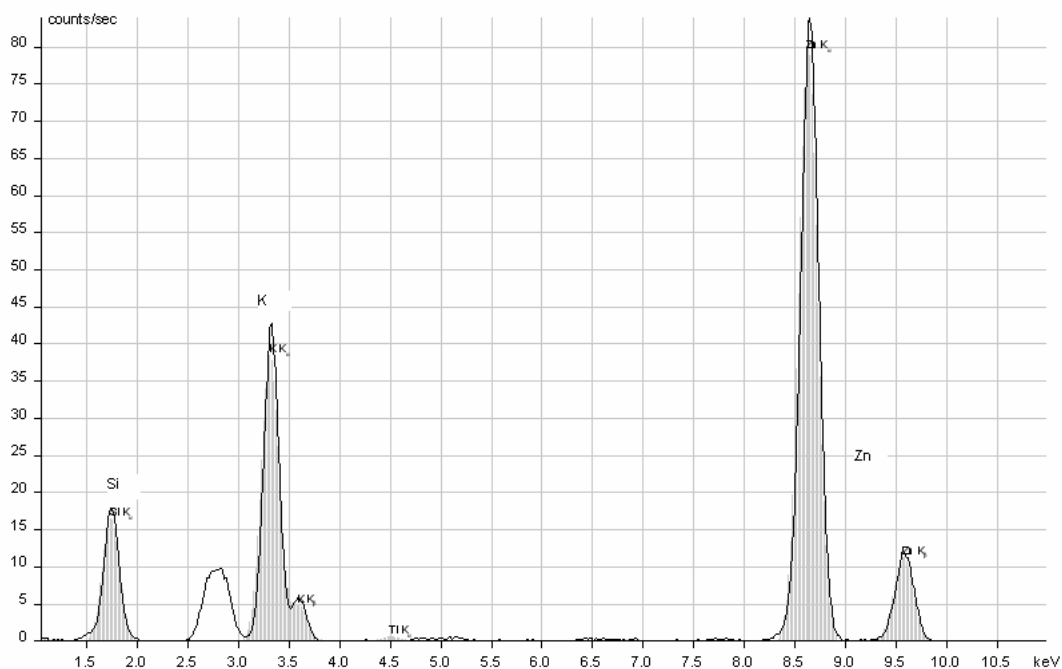


Obr. 6: XRF spektrum vzorku „Si – Al“ při podmínkách měření: $U = 6 \text{ kV}$, $I = 95 \text{ } \mu\text{A}$

4.2 XRF analýza vzorků „Si – Zn“

4.2.1 Kalibrace

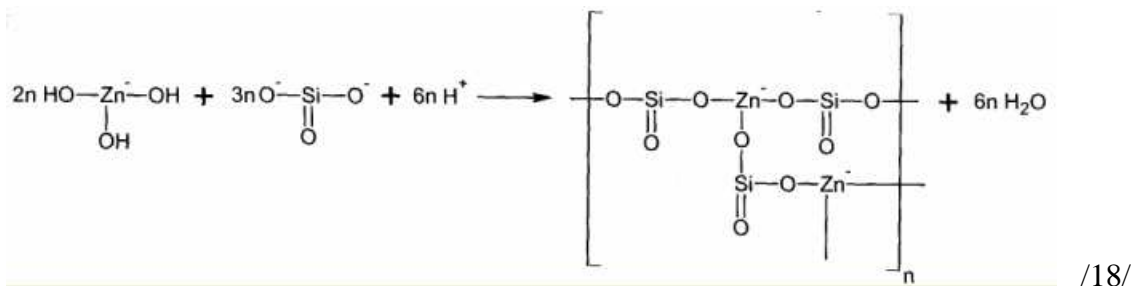
V případě kalibrace „Si – Zn“ probíhalo měření při podmínkách: $U = 50 \text{ } \mu\text{A}$, $I = 10,5 \text{ kV}$, $t = 180 \text{ s}$, režim: light. Bylo zapotřebí zvýšit napětí z přednastavených 10 kV na 10,5 kV, aby byla získána dostatečná citlivost pro zinek. Ukázka XRF spektra kalibračního standardu č. 7 je znázorněna na obr. 7. Získané kalibrační křivky opět vykazovaly velmi uspokojivý lineární trend, stejně jako tomu bylo v případě kalibrace „Si – Al“.



Obr. 7: Ukázka XRF spektra standardu č. 7 při napětí $U = 10,5 \text{ kV}$

4.2.2 Produkt

Vznik polykondenzátu „Si – Zn“ charakterizuje rovnice /18/:



Jedná se o reakci mezi křemičitanem a trihydroxozinečnanovým komplexem, která opět probíhá ve vodném roztoku hydroxidu draselného. Postup přípravy je uveden ve článku [63] a tamní hypotéza uvádí, že tvorba gelu „Si – Zn“ závisí na molárních poměrech Si/Zn, které by zde měly reagovat v poměru 3:2.

Poté, co došlo ke změření produktu reakce „Si – Zn“, se dospělo k závěru, že se obsah stanovovaných prvků vymyká rozsahu připravené kalibrace. Zjištěné výsledky tím pádem poskytují velice nespolehlivé stanovení, což je patrné z tab. XII, kde jsou na první pohled zřetelné významné rozdíly mezi stanovením pomocí softwaru a výpočtem z hmotnostních procent. Z tab. XI je patrné, že procentuální zastoupení ZnO ve vzorku výrazně dominuje

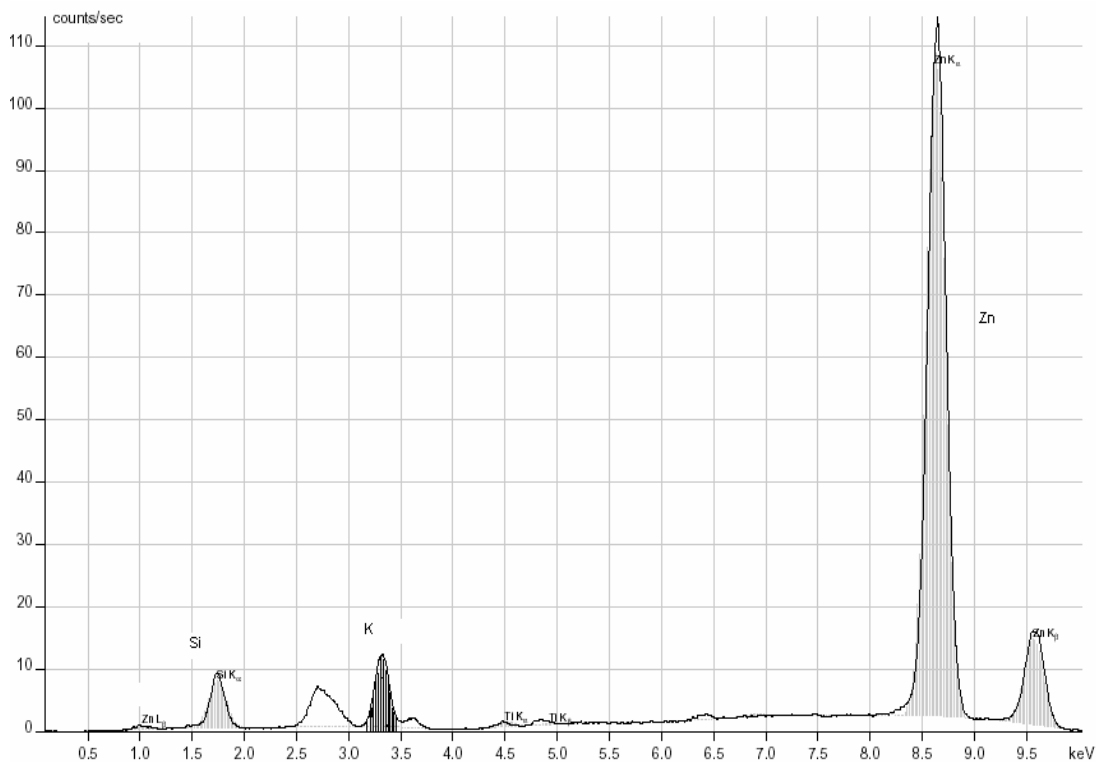
zdejšímu obsahu K_2O . Záznam XRF spektra produktu navíc vykazuje velice malou citlivost rozlišení pro Si a K, narozdíl od vysoké citlivosti stanovení Zn (viz obr. 8).

Tab. XI: Procentuální zastoupení jednotlivých oxidů kovů ve vzorku dle kalibrace „Si – Zn“ při $U = 10,5$ kV

| w ZnO (%) | w SiO ₂ (%) | w K ₂ O (%) |
|-----------|------------------------|------------------------|
| 65,79 | 25,16 | 3,87 |

Tab. XII: Molární poměry jednotlivých prvků ve vzorku dle kalibrace „Si – Zn“ při $U = 10,5$ kV

| výpočet | Si / Zn | K / Zn |
|------------------|---------|--------|
| software | 0,1980 | 0,0400 |
| z hmotnostních % | 0,5180 | 0,1017 |

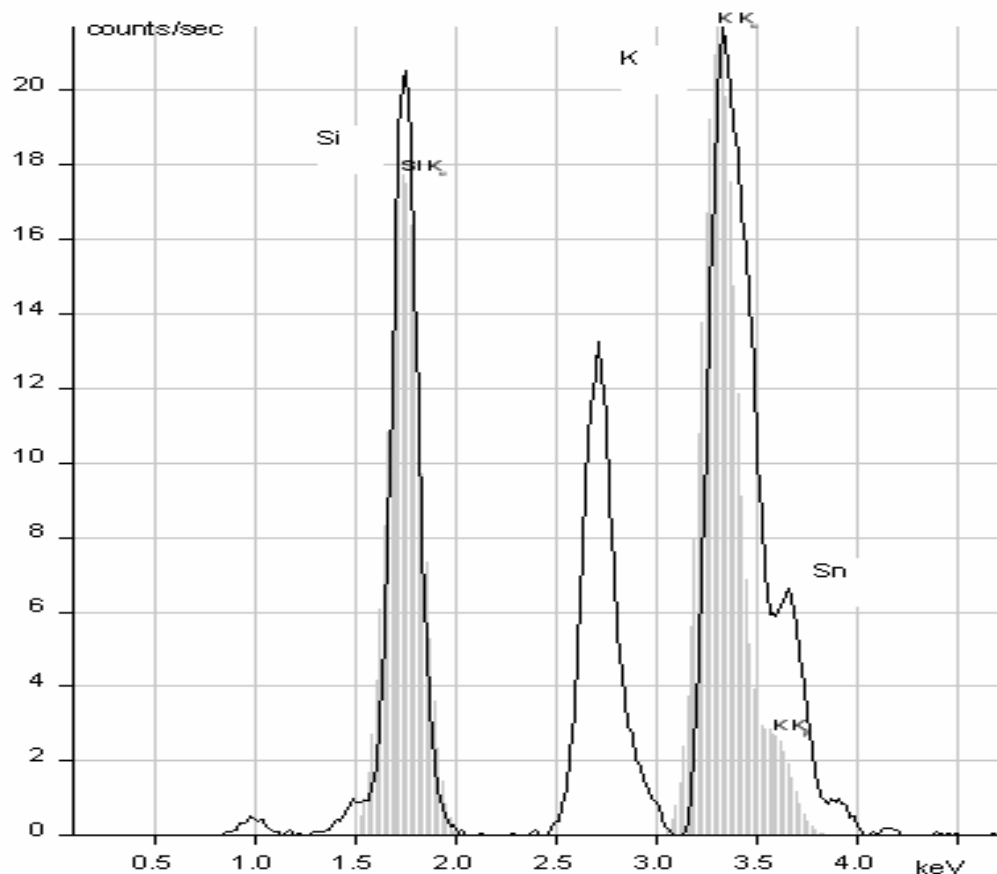


Obr. 8: XRF spektrum produktu polykondenzace „Si – Zn“

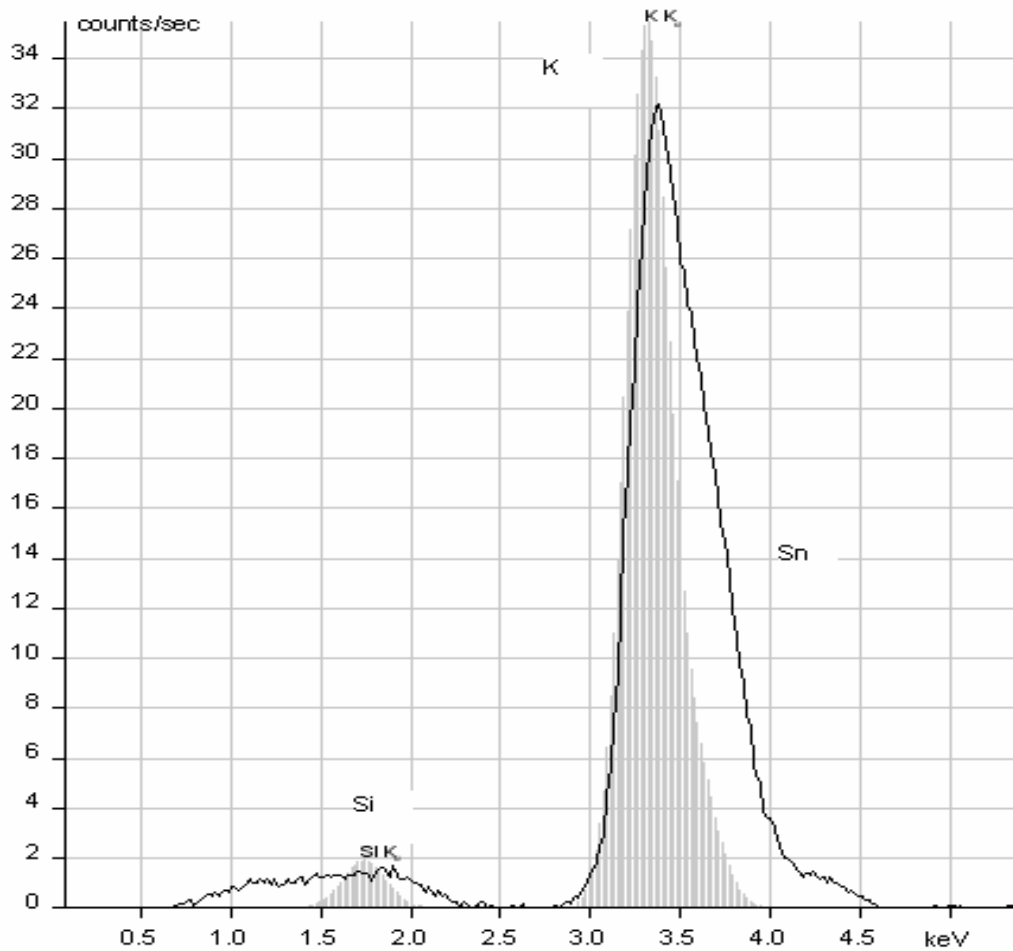
4.3 XRF analýza vzorků „Si – Sn“

4.3.1 Kalibrace

Měření standardů „Si – Sn“ probíhalo v duálním režimu za podmínek měření → režim light: $U = 5,8$ kV a režim usual: $U = 32$ kV, $t = 180$ s. U obou režimů bylo použito proudu o velikosti $I = 95$ μ A. Ukázky XRF spekter standardu č. 3 jsou znázorněny na obr. 9 a 10. Zvolené optimální podmínky byly nalezeny na základě řady orientačních měření, z nichž se později vybraly právě tyto. Standardy č. 4 a 5 musely být vynechány, jelikož se významně odchylovaly od kalibrační křivky (pravděpodobně byly připraveny s určitou chybou).



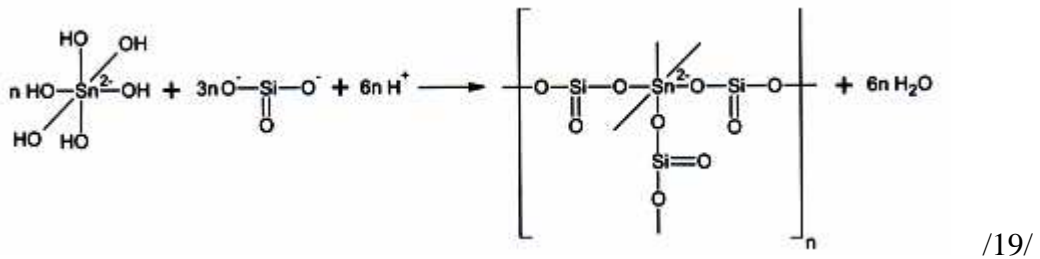
Obr. 9: Ukázka XRF spektra standardu č. 3 (light)



Obr. 10: Ukázka XRF spektra standardu č. 3 (usual)

4.3.2 Produkty

Vznik analyzovaných vzorků znázorňuje rovnice /19/:



Cín se rozpouští ve vodném roztoku hydroxidu draselného za tvorby komplexu hexahydroxocínitanu /19/. Ke tvorbě produktu polykondenzace „Si – Sn“ dochází, dle hypotézy v článku, v optimálním poměru Si/Sn = 3:1 [63]. Z tab. XIII můžeme zjistit procentuální zastoupení jednotlivých oxidů, které byly obsažené v produktech. Jak je zřejmé z tab. XIV,

zjištěný molární poměr Si/Sn se předpokládané hodnotě 3:1 blíží, ale prokázáný v této práci nebyl. I zde prokazovaly výsledky minimální rozdíl ve stanovení pomocí softwaru a výpočtem pomocí hmotnostních procent. Při měření vzorku v režimu light (viz obr. 11) dochází k vzájemnému překrývání píků K a Sn. Zhlédnutím obr. 12 zjistíme, že při tomto zvoleném režimu (usual) dochází ke vzniku výraznějších píků pro všechny stanovované prvky (Sn, Si i K).

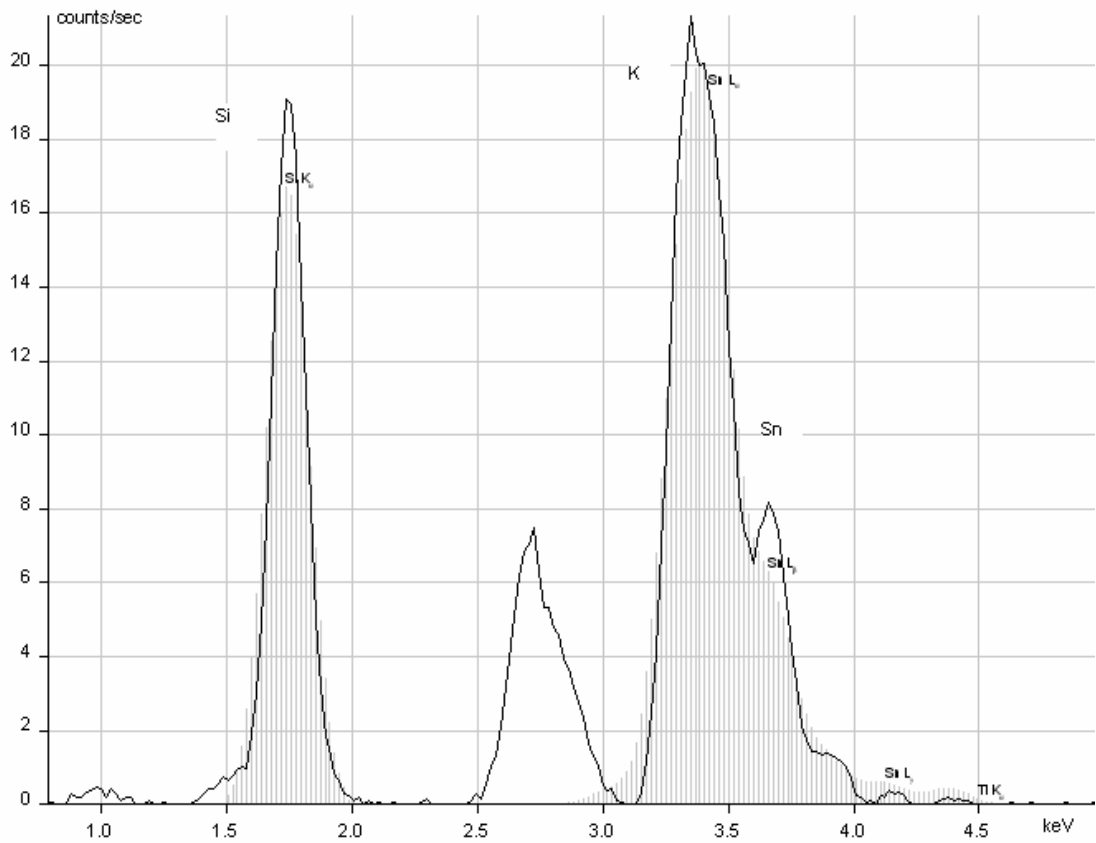
Tab. XIII: *Procentuální zastoupení jednotlivých oxidů kovů ve vzorcích dle kalibrace „Si – Sn“ při $U = 5,8$ a 32 kV*

| vzorek č. | w SnO ₂ (%) | w SiO ₂ (%) | w K ₂ O (%) |
|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 39,14 | 36,69 | 16,26 |
| 2 | 38,96 | 37,30 | 16,10 |

Tab. XIV: *Molární poměry jednotlivých prvků ve vzorku dle kalibrace „Si – Sn“ při*

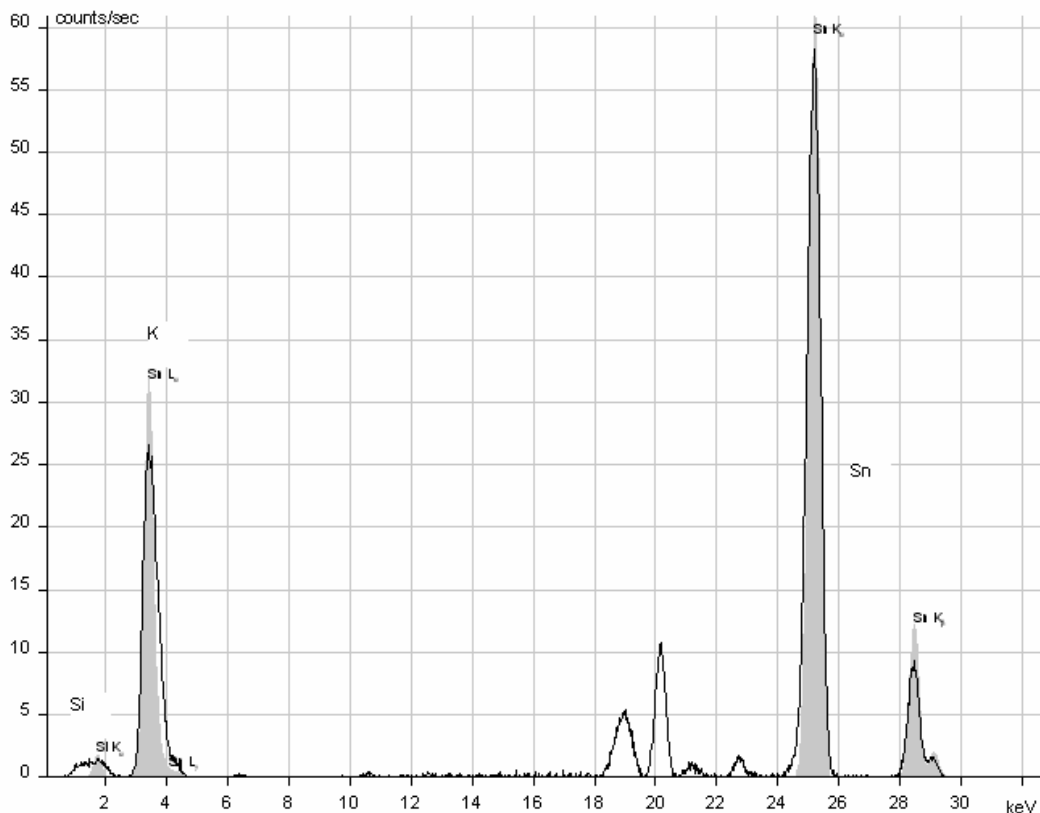
$U = 5,8$ a 32 kV

| vzorek č. | výpočet | Si / Sn | K / Sn |
|-----------|------------------|---------|--------|
| 1 | software | 2,3280 | 1,2810 |
| | z hmotnostních % | 2,3512 | 1,3292 |
| 2 | software | 2,3800 | 1,2810 |
| | z hmotnostních % | 2,4015 | 1,3222 |



Obr. 11: XRF spektrum vzorku č. 1 „Si – Sn“ při podmínkách měření:

$U = 5,8 \text{ kV}$, $I = 95 \text{ } \mu\text{A}$ (light)



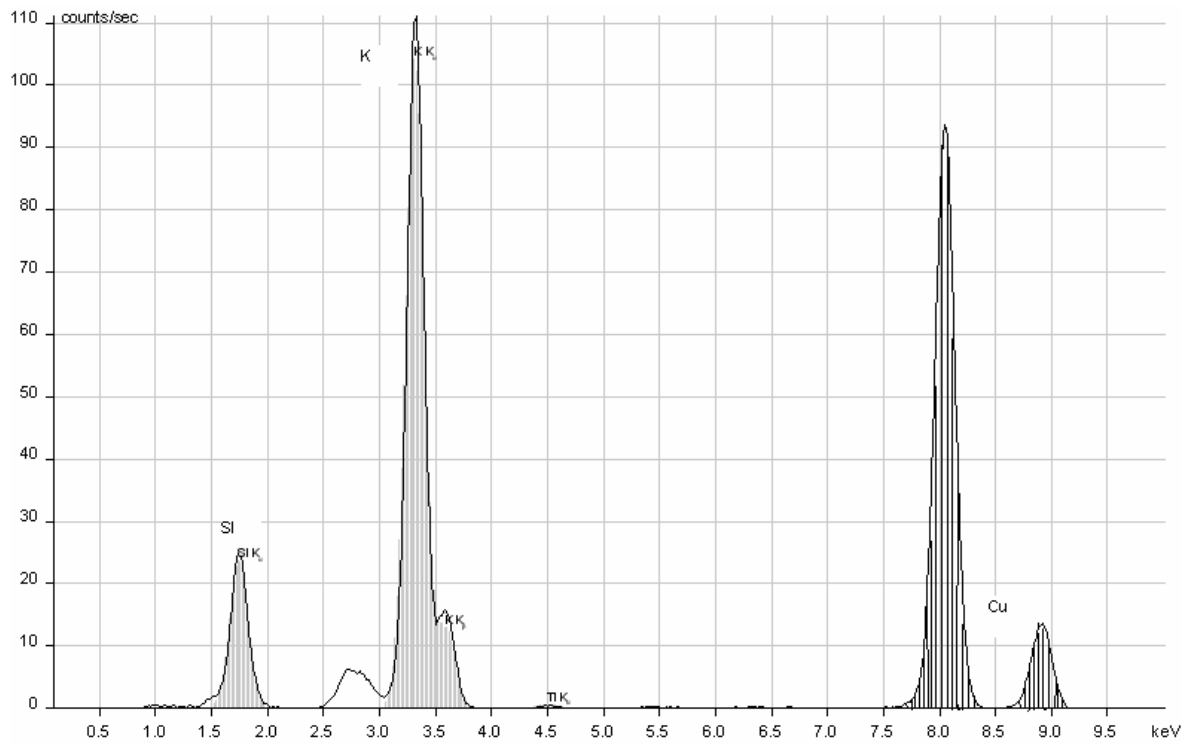
Obr. 12: XRF spektrum vzorku č. 1 „Si – Sn“ při podmínkách měření:

$U = 32 \text{ kV}$, $I = 95 \text{ } \mu\text{A}$ (usual)

4.4 XRF analýza vzorků „Si – Cu“

4.4.1 Kalibrace

K vytvoření kalibrace „Si – Cu“ byly zvoleny optimální podmínky měření, které byly totožné s podmínkami měření kalibrace pro „Si – Zn“, a to: $U = 10,5 \text{ kV}$, $I = 50 \text{ } \mu\text{A}$, $t = 180 \text{ s}$, režim: light. Příklad XRF spektra standardu č. 11 je zaznamenáno na obr 13. Z této ukázky je zřejmé, že zde došlo ke vzniku výrazných píků pro všechny stanovované prvky (Cu, Si a K). Vzniklá přímková závislost kalibrace vykazovala prakticky stejně spolehlivý lineární průběh, jako tomu bylo u předešlých kalibrací. Vytvořená kalibrace zůstala ponechána v paměti softwaru pro následující experimentální využití.



Obr. 13: Ukázka XRF spektra standardu č. 11

4.4.2 Produkt

Vzorek určený k analýze polykondenzace „Si – Cu“ se momentálně nachází ve fázi přípravy.

ZÁVĚR

Všechny sestrojené kalibrace prokazovaly velice dobré lineární průběhy s náležitě vysokými koeficienty spolehlivosti. Tyto pak později velice dobře posloužily k určení přesných poměrů jednotlivých prvků obsažených ve vzorcích.

Byly změřeny celkem 4 vzorky. Dle příslušných kalibrací byly vypočteny hmotnostní zastoupení jednotlivých oxidů kovů a molární poměry Si/kov a K/kov (kov = Al, Zn nebo Sn). Předpokládané poměry, při kterých dochází k polykondenzaci, zde byly prakticky prokázány pouze pro hliník a cín. V případě zinku se hypotézu prokázat nezdařilo.

Očekávaný poměr, při kterém dochází k polykondenzaci „Si – Al“, byl v této práci prokázán, a to $\text{Si/Al} = 2:1$. Poměr $\text{Si/Zn} = 1,5:1$ měl být hypoteticky prokázán při vzniku produktu „Si – Zn“. Zkoumaný vzorek se však svým velmi malým poměrem $\text{Si/Zn} = 0,2:1$ vymykal rozsahu připravené kalibrace. Z tohoto důvodu tedy nelze tento vypočtený výsledek objektivně považovat za spolehlivý. V případě vzorku „Si – Sn“ se prokázaný poměr $\text{Si/Sn} = 2,35:1$ odhadovanému $\text{Si/Sn} = 3:1$ velmi blížil, v této práci však prokázaný nebyl.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Fukátko T., *Detekce a měření různých druhů záření BEN* – technická literatura Praha 2007
- [2] Kraus I., *Úvod do strukturní rentgenografie*, ACADEMIA 1985
- [3] Jech Č., *Interakce energetických atomů v pevných látkách*, ACADEMIA 1970
- [4] Zýka J. a kolektiv, *Analytická příručka*, 2 SNTL 1980
- [5] Kalous V., *Základy fyzikálně chemických metod*, SNTL 1963
- [6] <http://www.vscht.cz/clab/rtg/o_laboratori.html>
- [7] Helán, V., *Rentgenová spektrometrie Sborník přednášek z kurzu 2* (upravené a doplněné vydání), 2 THETA Český Těšín 2005
- [8] Tólgýessy, J., Havránek, E., Dejmková, E., *Radionuclide X-Ray fluorescence analysis with environmental applications*, Elsevier, 1990, ISBN 0444-98837-8
- [9] Marucco A., *Low-energy ED-XRF spectrometry application in gold assaying*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 213 p.486-490 Jan 2004
- [10] Nishiwaki Y Takatsu M Miyamoto N et al, *Analysis of trace elements in ceramic prints on automobile glasses for forensic examination using high-energy synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry*, Source: BUNSEKI KAGAKU Volume: 56 Issue: 12 Pages: 1045-1052 Published: DEC 2007
- [11] Kurinchi S. Gurusamy Michael J. Farquharson Claire Craig and Brian R. Davidson, *An evaluation study of trace element content in colorectal liver metastases and surrounding normal livers by X-ray fluorescence*, BioMetals Volume 21 Number 3 / June 2008
- [12] Zawisza B. Sitko R., *Determination of Te Bi Ni Sb and Au by X-ray fluorescence spectrometry following electroenrichment on a copper...*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62 (10) p.1147-1152 Oct 2007
- [13] Tasev, G., Serafimovski, T., Lazarov, P., *New K-Ar $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ REE and XRF data for Tertiary volcanic rocks in the Sasa-Toranica ore district Macedonia*, Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge

- [14] Yano, J., Pushkar, Y., Messinger, J., Bergmann, U., Glatzel, P., Yachandra, V. K., *Electronic Structure of the Mn₄Ca Cluster in the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II Studied by Resonant Inelastic X-Ray Scattering*, AIP Conf. Proc. 882 316 (2007)
Full Text:[PDF (2639 kB)]
- [15] Bakhtiarov, A. V., Zaitsev, V. A., Makarova, T. A., *Multielement x-ray fluorescence analysis of ores and products of their processing using the standard background method with a modified universal equation*, Journal of Analytical Chemistry Volume 62 Number 4 / April 2007
- [16] Malinkovich, M. L., *Use of sequential x-ray fluorescence analysis for solving analytical problems in the glass industry*, GLASS AND CERAMICS Volume: 65 Issue: 3-4 Pages: 136-138 Published: MAR 2008
- [17] Ohbuchi, A., Sakamoto, J., Kitano, M. et al., *X-ray fluorescence analysis of sludge ash from sewage disposal plant*, X-RAY SPECTROMETRY Volume: 37 Issue: 5 Pages: 544-550 Published: SEP-OCT 2008
- [18] Szilagyi, V./ Hartyani, Z., *Development of an X-ray fluorescence spectrometric method for the analysis of atmospheric aerosol samples*, Microchemical Journal 79 (1) p.37-41 Jan 2005
- [19] Spofforth, D.J.A., Pälke, H., Green, D.R.H., *Paleogene record of elemental concentrations in sediments from the Arctic Ocean obtained by XRF analyses*, article Jan 2008
- [20] Hanson, M., *X-ray fluorescence analysis (XRF) for determination of the thyroid iodine content*, Jan 2008
- [21] Estevam, M., Appoloni, C. R., *In vivo evaluation of Fe in human skin employing X-Ray Fluorescence Methodology (XRF)*, AIP Conference Proceedings Feb 2007
- [22] Harper, M., Pacolay, B., Hintz, P., Bartley, D., L., Slaven, J. E., Andrew, M. E., *Portable XRF analysis of occupational air filter samples from different workplaces using different samplers: final results summary and conclusions*, Journal of environmental monitoring: JEM 9 (11) p.1263-1270 Nov 2007
- [23] Çevik, U., Ergen, E., Budak, G., Karabulut, A., Tıraşoğlu, E., Apaydin, G., Kopya, A. Y., *Elemental analysis of Akçaabat tobacco and its ash by EDXRF spectrometry*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer Volume 78 Issues 3-4 15 May 2003 Pages 409-415

- [24] Bamford, S.A., Wegrzynek, D., Chinea-Cano, E et al., *Application of X-ray fluorescence techniques for the determination of hazardous and essential trace elements in environmental and biological materials*, Source: NUKLEONIKA Volume: 49 Issue: 3 Pages: 87-95 Published: 2004
- [25] ShiFeng, Dai, YiPing, Zhou, DeYi, Ren, XiBo, Wang, Dan, Li and Lei, Zhao, *Geochemistry and mineralogy of the Late Permian coals from the Songzo Coalfield Chongqing southwestern China*, Science in China Series D: Earth Sciences Volume 50 Number 5 / May 2007
- [26] Ko, T.H., Yu, L.S., Hung, C.J., *X-ray absorption spectroscopy study of H₂S sorption on iron-rich soil: Characterization of iron-sulfur species*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 67 (5) p. 1247-1251 Aug 2007
- [27] Ahmed, Y.M.Z., Ewais, E.M.M., Baioumy, H.M. et al., *Utilization of feldspar waste pellets as a slag coagulator in a metallurgical process*, CANADIAN METALLURGICAL
- [28] Kliment, V., *Analysis of high-temperature superconducting films by X-ray fluorescence analysis* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Volume 155 Number 2 / September 1991
- [29] Khuder, A., Bakir, M.A., Karjou, J., Savan, M. Kh., *XRF and TXRF techniques for multi-element determination of trace elements in whole blood and human hair samples*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Volume 273 Number 2 / August 2007
- [30] Munro, K. L., Mariana, A., Klavins, A. I., Foster, A. J., Lai, B., Vogt, S., Cai, Z.H., Dillon, C. T., *Microprobe XRF mapping and XAS investigations of the intracellular metabolism of arsenic for understanding arsenic-induced toxicity*, Chemical research in toxicology 21 (9) p.1760-1769 Sep 2008
- [31] Terzano, R., Al Chami, Z., Vekemans, B., Janssens, K., Miano, T., Ruggiero, P., *Zinc distribution and speciation within rocket plants (*Eruca vesicaria* L. *Cavaleri*) grown on a polluted soil amended with compost as determined by XRF microtomography and micro-XANES*, Journal of agricultural and food chemistry 56 (9) p.3222-3231 May 2008
- [32] Craig, N., Speakman, R. J., Popelka-Filcoff, R. S., Glascock, M. D., Robertson, J. D., Shackley, M. S., Aldenderfer, M. S., *Comparison of XRF and PXRF for analysis of archaeological obsidian from southern Peru*, Journal of Archaeological Science 34 (12) p.2012-2024 Dec 2007

- [33] Cheng, L., Ding, X., Liu, Z., Pan, Q., Chu, X., *Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archeological Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62 (8) p.817-823 Aug 2007
- [34] Marfaing, J., Rochette, P., Pellerey, J., Chaurand, P., Suavet, C., Folco, L., *Study of a set of micrometeorites from Antarctica using magnetic and ESR methods coupled with micro-XRF*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (10) p.1687-1695 May 2008
- [35] Strawn, D. G., Baker, L. L., *Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS micro-XAFS and micro-XRF* Environmental science & technology 42 (1) p.37-42 Jan 2008
- [36] Pinakidou, F., Katsikini, M., Paloura, E. C., Kavouras, P., Kehagias, T., Komninou, P., Karakostas, T., Erko, A., *On the distribution and bonding environment of Zn and Fe in glasses containing electric arc furnace dust: a μ -XAFS and μ -XRF study*, Journal of hazardous materials 142 (1-2) p.297-304 Apr 2007
- [37] Castro, K., Martinez-Arkarazo, B. A., Etxebarria, N., Madariaga, J.M., *Scientific examination of classic Spanish stamps with colour error a non-invasive micro-Raman and micro-XRF approach* .Journal of Cultural Heritage 9 (2) p.189-195 Apr 2008
- [38] Constantinescu, B., Bugoi, R., Cojocaru, V., Radtke, M., Calligaro, T., Salomon, J., Pichon, L., Oberlander-Tarnoveanu, E., *Micro-SR-XRF and micro-PIXE studies for archaeological gold identification - The case of Carpathian (Transylvanian) gold...* Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 266 (10) p.2325-2328 May 2008
- [39] Zoeger, N., Strel, C., Wobrauschek, P., Jokubonis, C., Pepponi, G., Roschger, P., Bohic, S., Osterode, W., *Elemental mapping in slices of human brain by SR- μ XRF*, Powder Diffr. 20 158 (2005) Full Text:[Full Text PDF (561 kB)]
- [40] Kanngiesser, B., Malzer, W., Pagels, M., Lühl, L., Weseloh, G., *Three-dimensional micro-XRF under cryogenic conditions: a pilot experiment for spatially resolved trace analysis in biological specimens*, Analytical and bioanalytical chemistry 389 (4) p.1171-1176 Oct 2007
- [41] Amartaivan, T., Greaves, E. D., Bernasconi, G. et al., *Total reflection X-ray fluorescence analysis of Mongolian coals*, JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY Volume: 220 Issue: 2 Pages: 249-252 Published: JUN 1997

- [42] Bounakhla, M., Embarch, K., Zahry, F., Bilal, E. and Kump, P., *Capabilities of elemental analysis by EDXRF for geochemistry*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Volume 275 Number 3 / March 2008
- [43] Mahawatte, K. R., Dissanayaka, K. R., Hewamanna, R., *Elemental concentrations of some Ayurvedic drugs using energy dispersive XRF*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Volume 270 Number 3 / December 2006
- [44] Mendoza, A., Cesareo, R., Valdes, M. et al., *Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of marine pollution indicators*, JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY Volume: 240 Issue: 2 Pages: 459-465 Published: MAY 1999
- [45] Salazar, A., Lizano, O. G., Almaro, E. J., *X-ray fluorescence of the sediment composition in coastal zones of Costa Rica*, REVISTA DE BIOLOGIA TROPICAL Volume: 52 Pages: 61-75 Supplement: Suppl. 2 Published: DEC 2004
- [46] Kashiwaya, Y., Tsubone, A., Ishii, K. et al., *Thermodynamic analysis on the dust generation from EAF for the recycling of dust*, Source: ISIJ INTERNATIONAL Volume: 44 Issue: 10 Pages: 1774-1779 Published: 2004
- [47] Schmeling, M., *Total-reflection X-ray fluorescence-a tool to obtain information about different air masses and air pollution*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 56 (11) p.2127-2136 Nov 2001
- [48] Jinping, L., Jinhua, G., Xianwang, L., *Leaching of aluminum and iron from boiler slag generated from a typical Chinese Steel Plant*, Journal of Hazardous Materials, online 7 December 2008
- [49] *Studies in the Crystallization of Ferrierite (FER) Type Zeolites in Presence of Promoting Medium*, Journal of Porous Materials Volume 4 Number 3 / September 1997
- [50] Ivanova, J., Djingova, R., Kuleff, I., *Possibilities of ED-XRF with radionuclide sources for analysis of plants*, Journal of radioanalytical and nuclear chemistry Volume: 242 Issue: 2 Pages: 569-575 Published: NOV 1999
- [51] Bumbalova, A., Havranek, E., Harangozo, M. et al., *Multielement XRF-analysis of blood of patients with dilated cardiomyopathy*, Journal of radioanalytical and nuclear chemistry -letters Volume: 153 Issue: 4 Pages: 257-265 Published: MAR 14 1991

- [52] Osterode, W., Falkenberg, G., Hoftberger, R., Wrba, F., *Iron copper zinc and bromine mapping in cirrhotic liver slices from patients with hemochromatosis studied by...* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62 (6) p.682-688 Jul 2007
- [53] Chikawa, J., *Homeostasis and Cancer Symptom in Elemental Concentration Profiles of Hair Observed by Fluorescent X-ray Analysis with Synchrotron Radiation*, AIP Conf. Proc. 716 78 (2004) Full Text:[PDF (1009 kB)]
- [54] Xie, Z., Sun, L., Long, N., Zhang, L., Kang, S., Wu, Z., Huang, Y. and Ju, X., *Analysis of the distribution of chemical elements in Adelie penguin bone using synchrotron radiation X-ray fluorescence*, Polar Biology Volume 26 Number 3 / March 2003
- [55] Schmidt C. Rickers K. Bilderback D.H. Huang R. *In situ synchrotron-radiation XRF study of REE phosphate dissolution in aqueous fluids to 800 °C* LITHOS 95 (1) p.87-102 Apr 2007
- [56] Artamonova, S.Yu., Kolmogorov, Yu.P., *Synchrotron X-ray fluorescent analysis application in biogeochemical investigations in Yakutia*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1 January 2009
- [57] Krämer, M., *Potentials of synchrotron radiation induced X-ray standing waves and X-ray reflectivity measurements in material analysis*, dissertation Mar 2007
- [58] Miranda, J., Calva-Vásquez, G., Solís, C., Huerta, L., *AIP Conf. Proc. PIXE and RBS elemental analyses of tree rings from Mexico Basin forests as a record of pollution*, 680 444 (2003) Full Text:[PDF (195 kB)]
- [59] Beck, L., Bosonnet, S., Réveillon, S., Eliot, D., Pilon, F., *Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 226, Issues 1-2, November 2004, Pages 153-162
- [60] Arcovito A. Benfatto M. D'Angelo P. Della Longa S. *Hemeproteins: Recent Advances in Quantitative XANES Analysis* AIP Conf. Proc. 882 306 (2007) Full Text:[PDF(3925 kB)]
- [61] Elvatech: *Operační manuál ksoftware EDXRF spektrometru Elva X*, RMI, s.r.o., Lázně Bohdaneč

[62] Bednařík, V., Vondruška, M., Slavík, R., *Reaction between Silicate and Hydroxoaluminate Ions in Aqueous Solution*, Inorganic Reaction Mechanism, Vol. 6, pp. 265-273 (2007)

[63] Bednařík, V., Vondruška, M., Slavík, R., Mellar, J., *Polycondensation of Silicate with Hydroxocomplexes of Some Amphoteric Elements in Aqueous Solution*, Inorganic Reaction Mechanisms, Vol. 6, pp. 327-335 (2008)

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|---------|---|
| ICP-MS | inductively coupled plasma-mass spectrometry |
| XRF | X-ray fluorescence spectrometry |
| CV-AAS | cold-vapor absorption spectrometry |
| ISE | ion-selective electrode |
| SEM-EDX | skenovací elektronová mikroskopická analýza s energickodispersivním rentgenovým spektrometrem |
| XRD | rentgenová difrakční analýza |
| NMR | nukleární magnetická rezonance |
| PIXE | částečně indukovaná rentgenová emise |
| XRR | rentgenová reflexe |
| XSW | rentgenové stojaté vlnění |
| XANES | spektroskopie blízké struktury rentgenové absorpční hrany |
| EXAFS | extended X-ray absorption fine structure |
| TG/DTA | termogravimetrie/ diferenční termická analýza |

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Vznik čar série K a série L (str. 12)

Obr. 2: Princip energio-disperzního spektrometru s vyhodnocovacím zařízením (str. 13)

Obr. 3 : Ukázka kalibrační křivky pro Si při kalibraci „Si – Al“ (autentický výstup ze softwaru) (str. 40)

Obr. 4: Ukázka XRF spektra standardu č. 4 při napětí $U = 10$ kV (str. 41)

Obr. 5: XRF spektrum vzorku „Si – Al“ při podmínkách měření: $U = 10$ kV, $I = 64$ μ A (str. 43)

Obr. 6: XRF spektrum vzorku „Si – Al“ při podmínkách měření: $U = 6$ kV, $I = 95$ μ A (str. 44)

Obr. 7: Ukázka XRF spektra standardu č. 7 při napětí $U = 10,5$ kV (str. 45)

Obr. 8: XRF spektrum produktu polykondenzace „Si – Zn“ (str. 46)

Obr. 9: Ukázka XRF spektra standardu č. 3 (light) (str. 47)

Obr. 10: Ukázka XRF spektra standardu č. 3 (usual) (str. 48)

Obr. 11: XRF spektrum vzorku č. 1 „Si – Sn“ při podmínkách měření: $U = 5,8$ kV, $I = 95$ μ A (light) (str. 50)

Obr. 12: XRF spektrum vzorku č. 1 „Si – Sn“ při podmínkách měření: $U = 32$ kV, $I = 95$ μ A (usual) (str. 51)

Obr. 13: Ukázka XRF spektra standardu č. 11 (str. 52)

SEZNAM TABULEK

Tab. I: Zvolené molární poměry prvků v kalibračních standardech a vypočtené teoretické navážky jednotlivých chemikálií (str. 33)

Tab. II: Skutečné navážky jednotlivých chemikálií a z nich vypočtené molární poměry prvků a procentuální obsahy oxidů (str. 34)

Tab. III: Zvolené molární poměry prvků v kalibračních standardech a vypočtené teoretické navážky jednotlivých chemikálií (str. 34)

Tab. IV: Skutečné navážky jednotlivých chemikálií a z nich vypočtené molární poměry prvků a procentuální obsahy oxidů (str. 35)

Tab. V: Zvolené molární poměry prvků v kalibračních standardech a vypočtené teoretické navážky jednotlivých chemikálií (str. 35)

Tab. VI: Skutečné navážky jednotlivých chemikálií a z nich vypočtené molární poměry prvků a procentuální obsahy oxidů (str. 36)

Tab. VII: Zvolené molární poměry prvků v kalibračních standardech a vypočtené teoretické navážky jednotlivých chemikálií (str. 36)

Tab. VIII: Skutečné navážky jednotlivých chemikálií a z nich vypočtené molární poměry prvků a procentuální obsahy oxidů (str. 37)

Tab. IX: Procentuální zastoupení jednotlivých oxidů kovů ve vzorku dle kalibrace „Si – Al“ při $U = 10$ kV a 6 kV (str. 42)

Tab. X: Molární poměry jednotlivých prvků ve vzorku dle kalibrace „Si – Al“ při $U = 10$ kV a 6 kV (str. 43)

Tab. XI: Procentuální zastoupení jednotlivých oxidů kovů ve vzorku dle kalibrace „Si – Zn“ při $U = 10,5$ kV (str. 46)

Tab. XII: Molární poměry jednotlivých prvků ve vzorku dle kalibrace „Si – Zn“ při $U = 10,5$ kV (str. 46)

Tab. XIII: Procentuální zastoupení jednotlivých oxidů kovů ve vzorcích dle kalibrace „Si – Sn“ při $U = 5,8$ a 32 kV (str. 49)

Tab. XIV: Molární poměry jednotlivých prvků ve vzorku dle kalibrace „Si – Sn“ při $U = 5,8$ a 32 kV (str. 49)

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY