



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA CHEMICKÉHO KÓDU

SPECTRAL ANALYSIS OF CHEMICAL CODE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Monika Šimončíčová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1625/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Monika Šimončíčová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**

Název diplomové práce:

Spektrální analýza chemického kódu

Zadání diplomové práce:

1. Vypracujte rešerši na téma chemické značení a chemické kódy jako skryté ochranné a identifikační prvky čitelné XRF spektroskopií.
2. Připravte ekvisignální směs práškových složek, prostudujte proces mletí jejich agregátů.
3. Připravte tiskové inkousty pro tisk značek s chemickým kódem.
4. Tiskněte značky na vybraná přijímací média a ověřte spolehlivost čtení a rozpoznání několika vybraných kódů XRF spektroskopií.
5. Výsledky vyhodnoťte a diskutujte.

Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Monika Šimončíčová
student(ka)

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá štúdiom procesu mletia agregátov častíc zmesi práškových oxidov lantanoidov v rozpúšťadle dowlanol. Vytvorené disperzie boli charakterizované a použité na prípravu tlačových atramentov a následne na tlač značiek s chemickými kódmi čitateľnými XRF spektrometriou. Cieľom bolo preštudovať proces mletia, overiť spoľahlivosť čítania a rozpoznania značiek s príslušnými kódmi a sledovať vplyv aditíva up-konverzného prášku na výsledné relatívne intenzity prvkov v chemickom kóde. Štatistická významnosť rozdielov priemerov relatívnych intenzít bola posudzovaná na základe Studentovho testu *t*.

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the study of the process of grinding aggregates of particles of a mixture of powdered lanthanide oxides in the dowlanol solvent. The formed dispersions were characterised and used for the preparation of printing inks and subsequently for the printing of labels with chemical codes readable by XRF spectrometry. The aim was to study the milling process, to verify the reliability of reading and recognition of marks with the appropriate codes and to monitor the influence of the additive of the up-conversion powder on the resulting relative intensities of the elements in the chemical code. The statistical significance of the differences in the averages of relative intensities was assessed based on the Student's *t* test.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

XRF, chemický kód, tampónová tlač, oxidy lantanoidov

KEY WORDS

XRF, chemical code, pad printing, lanthanide oxides

ŠIMONČIČOVÁ, Monika. *Spektrální analýza chemického kódu* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131524>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje boli správne a úplne citované. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Touto cestou by som sa chcela poďakovať vedúcemu diplomovej práce prof. Ing. Michalovi Veselému, CSc. za jeho konzultácie, odbornú pomoc a rady, ktoré mi poskytol počas písania práce. Moja vďaka patrí aj celému kolektívu laboratória 3078, rodine a priateľom, ktorí ma podporovali počas štúdia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Röntgenové žiarenie	8
2.2	Interakcia hmoty s vysokoenergetickým žiarením alebo časticami	9
2.3	Röntgenová fluorescenčná spektrometria (XRF).....	10
2.3.1	Princíp metódy	10
2.3.2	Značenie čiar röntgenového spektra.....	11
2.3.3	Inštrumentácia	12
2.3.4	Zdroje RTG žiarenia.....	12
2.3.5	Vlnovo disperzný spektrometer (WDXFR)	14
2.3.6	Energeticky disperzný spektrometer (EDXFR)	16
2.3.7	Prenosný energeticky disperzný spektrometer (pXFR)	17
2.3.8	Vplyv matrice na meranie XRF	18
2.4	Materiálová tlač.....	19
2.4.1	Sieťotlač	19
2.4.2	Tampónová tlač	20
2.5	Výroba a zloženie papiera	25
2.6	Súčasný stav riešenej problematiky	28
2.6.1	Overovanie autenticity bankoviek XRF spektrometriou.....	28
2.6.2	Overovanie autenticity kolkových známok XRF spektrometriou.....	28
2.6.3	Overovanie autenticity potravín XRF spektrometriou	29
2.6.4	Ternárne Ni-Co-Cu zliatinové nanodrôty	30
2.6.5	Ternárne Ni-Zn-In zliatinové nanodrôty	31
2.6.6	Oxidačné značenie indukované laserom	32
2.6.7	Zapuzdrené jadro ako systém identifikácie a autentifikácie produktu.....	33
2.6.8	Luminiscenčný atrament s dvomi emisiami.....	33
2.6.9	Fluorescenčné atramenty na báze kvantových bodiek CD.....	34
2.6.10	Strieborné nanoštruktúry	35
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	36
3.1	Použité chemikálie, laboratórne vybavenie a software.....	36
3.1.1	Použité chemikálie	36
3.1.2	Použité laboratórne a špecifické vybavenie	36
3.1.3	Použitý software	37
3.2	Príprava disperzií.....	37
3.2.1	Zloženie disperzií	37
3.2.2	Mletie disperzií.....	39
3.3	Príprava tlačovej kompozície.....	40
3.3.1	Tlačová formulácia.....	40

3.4	Tlač kompozíc tampónovou tlačou	41
3.4.1	Laserom gravírované kliše	41
3.4.2	Tampónová tlač	42
3.5	Použité substráty	42
3.5.1	BO PET fólia TENOLAN®	42
3.5.2	Štandardný ISO papier definovaný podľa normy ISO 9706	43
3.5.3	Filtračný papier Whatman®	43
3.5.4	Kancelársky xerografický papier Plano® Superior.....	43
3.6	XRF analýza	43
3.6.1	Meranie XRF spektrometrom VANTA.....	43
3.6.2	Vyhodnotenie spektier v Origin 2019b	44
3.7	Stanovenie veľkosti častíc metódou DLS	46
3.8	Stanovenie veľkosti častíc metódou SEM	47
3.9	Studentov test t	48
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	49
4.1	Analýza spektier S4444 až S4440.....	49
4.2	Vplyv doby mletia na výsledné hodnoty relatívnych intenzít	50
4.2.1	Studentov test t pre časy mletia 4 a 40 hodín.....	55
4.2.2	Studentov test t pre relatívne intenzity	57
4.3	Opakovateľnosť stanovenia relatívnych intenzít XRF spektrometriou	59
4.4	Vplyv procesu mletia na výslednú veľkosť častíc	64
4.4.1	Veľkosť častíc stanovená metódou DLS.....	64
4.4.2	Veľkosť častíc stanovená metódou SEM	65
4.4.3	Studentov test t pre hydrodynamický priemer	66
4.5	Chemické značky s kódmi S4444 až S4440.....	66
4.5.1	Studentov test t pre značky s kódmi S4444 až S4440.....	69
4.6	Chemické značky s kódmi S4444 až S4440 s aditívom UCP	71
4.6.1	Studentov test t pre značky s kódmi S4444 až S4440 s UCP	71
4.6.2	Studentov test t pre značky s kódmi S4444 až S4440 bez a s UCP	73
5	ZÁVER.....	79
6	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	81
7	ZOZNAM SKRATIEK A POUŽITÝCH SYMBOLOV	85

1 ÚVOD

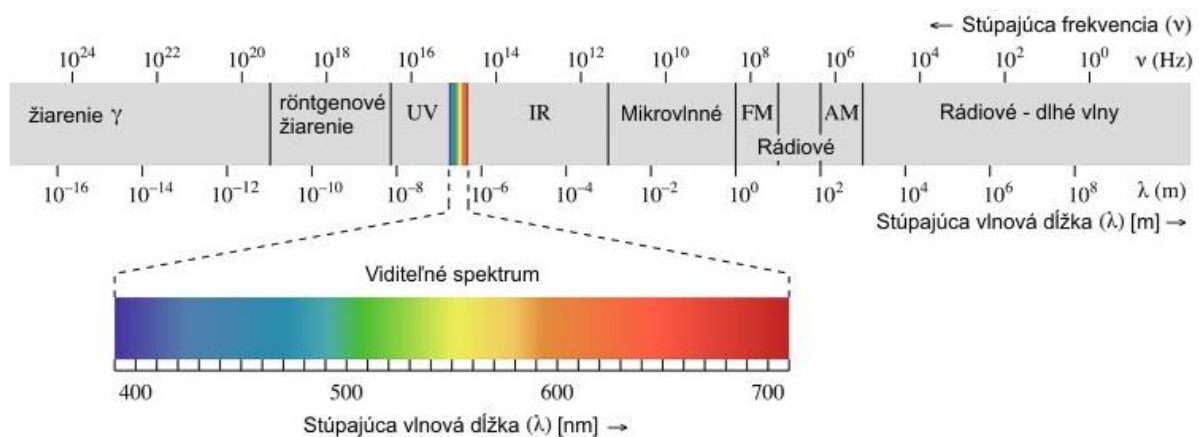
V súčasnosti sa medzi najčastejšie páchaný trestný čin radí falšovanie i odcudzenie listín či diel textového, zvukového alebo obrazového formátu a rovnako sa uvedená problematika týka aj falšovania peňazí. S cieľom eliminovať páchanie nelegálnej trestnej činnosti spojenej s vytváraním falzifikátov a kradnutím dokumentov sa využívajú rôzne kombinácie ochranných prvkov a taktiež sú vyvíjané nové sofistikovanejšie identifikačné bezpečnostné označenia, ktoré by neboli ľahko reprodukovateľné a ich aplikácia by bola nápomocná pri overovaní autenticity dokumentov. Cieľom inovácie je vytvoriť bezfarebnú značku, ktorá by nebola pozorovateľná ľudským okom, nerušila by estetickú hodnotu archiválií a mala by prínos v identifikácii dokumentov papierového formátu.

Riešením uvedenej problematiky by mohla byť tlač kompozíc s kódmi spolu s lokalizačným elementom prostredníctvom tampónovej tlačovej techniky na papierové médiá. Kompozície by boli definované ako tlačové formulácie tlačového laku a mletej zmesi oxidov lantanoidov (oxidu lantanitého, samaritého, gadolinitého, dysprozitého a niobičného ako vnútorného štandardu) v downole. Chemické kódy by určovali pomery intenzít spektrálnych pásov pre jednotlivé použité oxidy lantanoidov. Význam použitia lantanoidov spočíva v tom, že sa jedná o prvky, ktoré sa s nízkou pravdepodobnosťou vyskytujú v štruktúre papiera. Metódou čítania a dekodovania by bola röntgenová fluorescenčná spektrometria umožňujúca rozlíšenie spektrálnych maxím lantanoidov, ktorá predstavuje multiprvkovú kvantitatívnu aj kvalitatívnu metódu identifikácie prvkov aj ručnými prenosnými zariadeniami poskytujúcimi analýzu priamo v teréne¹.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Röntgenové žiarenie

Elektromagnetické spektrum je definované ako kontinuum elektromagnetických vln, ktoré možno na základe energie, frekvencie alebo vlnovej dĺžky kategorizovať ako γ -žiarenie, röntgenové žiarenie, ultrafialové žiarenie, viditeľné svetlo, infračervené žiarenie, mikrovlnné žiarenie a rádiové žiarenie (Obrázok 1). Rozsah vlnových dĺžok pre každý druh žiarenia je daný len orientačne, pretože medzi jednotlivými zložkami elektromagnetického spektra šíriacimi sa vo vákuu rovnakou rýchlosťou neexistuje ostrá hranica^{2, 3}.



Obrázok 1 – Elektromagnetické spektrum⁴

Röntgenové žiarenie objavil v roku 1895 pri skúmaní katódového žiarenia Wilhelm Conrad Röntgen, ktorý zároveň vyhotovil historicky prvú röntgenovú snímku – zachytil ruku svojej manželky. Povaha žiarenia bola spočiatku neznáma, preto pozorované lúče označil „X-ray“. Skutočnosť, že si sledovaný fenomén nenechal patentovať, umožnila prosperitu aplikácie RTG žiarenia v medicínskej oblasti, avšak neznalosť škodlivých účinkov mala negatívny dopad na zdravie lekárov, ktorí pri práci so žiarením nepoužívali ochranné pomôcky. Vďaka objavu RTG sa W. C. Röntgen stal v roku 1901 držiteľom Nobelovej ceny za fyziku.

Röntgenové žiarenie predstavuje časť elektromagnetického spektra charakterizovanú rozsahom vlnových dĺžok 10^{-2} až 10^1 nm. Ide o elektromagnetické žiarenie, ktoré sa šíri priamočiara, preniká vákuom aj hmotou, spôsobuje luminiscenciu a vykazuje fotochemické i ionizačné účinky. Pôsobenie väčších dávok RTG môže mať deštruktívny vplyv na živý organizmus, pretože ionizáciou vznikajú reaktívne častice, ktoré môžu spôsobiť mutácie v genetickej informácii alebo úplný zánik bunky, čo vedie k poškodeniu tkanív^{5, 6}.

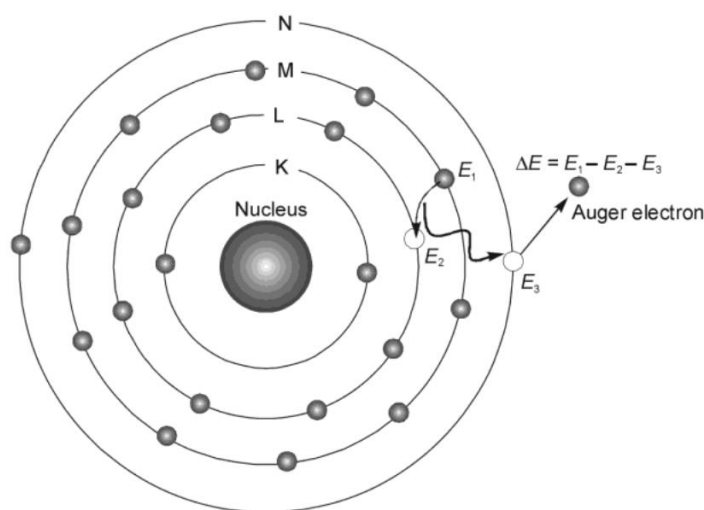
2.2 Interakcia hmoty s vysokoenergetickým žiarením alebo časticami

Pri interakcii atómov s vysokoenergetickým žiarením alebo elektrónmi môže nastať excitácia/ionizácia atómov, ktorá sa podľa charakteru častíc alebo žiarenia rozdeľuje na primárnu (excitácia nabitými časticami) a sekundárnu (excitácia fotónmi).

Primárna excitácia vzniká účinkom elektrónového zväzku alebo inými elementárnymi časticami a pri ich dopade na atómy vzorky môže nastať pružná alebo nepružná zrážka. K elastickej zrážke dochádza pri kolízii elektrónu s jadrom, ktorá spôsobí zmenu smeru elektrónu, ale jeho kinetická energia zostane takmer konštantná (Rutherfordov rozptyl). Neelastická zrážka je podnietená nárazom elektrónu na subvalenčný alebo valenčný elektrón, dôsledkom čoho je excitácia/ionizácia atómu a úplná alebo čiastočná strata energie dopadnutého elektrónu. Pri excitácii zapríčinennej časticou s vysokou energiou prechádza elektrón z vonkajších hladín do vyšších neobsadených energetických stavov. Atóm zotrúva v excitovanom stave len veľmi krátko a pri deexcitácii je emitované žiarenie s vlnovou dĺžkou odpovedajúcou UV alebo VIS žiareniu. Nepružná zrážka tiež môže nastať v dôsledku elektrostatických interakcií medzi elektrónom a jadrom, týmto mechanizmom vzniká spojité (brzdé) žiarenie kontinuálneho charakteru⁷.

Sekundárna excitácia je dosiahnutá pôsobením fotónov s vysokou energiou odpovedajúcou energii röntgenového žiarenia. Pri interakcii fotónu s elektrónom môže opäť nastať pružná zrážka (Rayleighov rozptyl) alebo nepružná zrážka (Comptonov rozptyl)^{7, 8}.

Ionizovaný atóm má tendenciu prechádzať do základného stavu obsadením vzniknutej vakancie elektrónom z vyššej energetickej hladiny. Pri deexcitácii je emitované sekundárne röntgenové žiarenie (žiarivý prechod) alebo nastáva Augerov efekt (nežiarivý prechod). Augerov jav je spôsobený pohltením kvanta energie elektrónom, ktorá je uvoľnená pri prechode elektrónu z vyššej energetickej hladiny na prázdne miesto po vyrazení elektrónu v subvalenčnej hladine. Absorbovaná energia zapríčiní vyrazenie ďalšieho elektrónu z atómu, tzv. Augerovho elektrónu (Obrázok 2)^{7, 9}.



Obrázok 2 – Augerov jav⁹

2.3 Röntgenová fluorescenčná spektrometria (XRF)

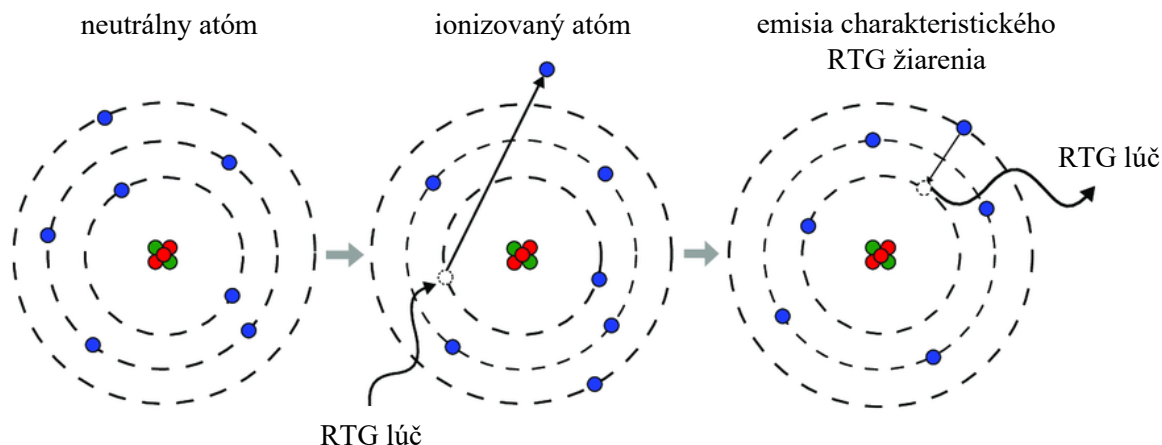
Röntgenová fluorescenčná spektrometria sa zaraďuje do skupiny metód zaoberajúcich sa subvalenčnou spektroskopiou. Ide o nedeštruktívnu metódu, ktorá sa používa pri analýze chemického zloženia látok v petrochemickom priemysle, stavebníctve, metalurgii, geológii, archeológii, environmentalistike a tiež pri farmaceutických, forenzných i vedeckých výskumných prácach⁸.

XRF predstavuje multiprvkovú kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu poskytujúcu vysokú presnosť. Prostredníctvom tejto metódy je možné uskutočniť rozbor tuhých aj kvapalných látok a taktiež určiť zloženie tenkých vrstiev. Umožňuje stanoviť prítomnosť hlavných aj stopových prvkov na úrovni ppm, typicky od protónového čísla 11 (Na) po 92 (U) a vďaka minimálnej príprave vzorky sa uplatňuje ako rýchla analytická metóda. Všestrannosť, široká škála použiteľnosti XRF spektrometrie spolu s vývojom prenosných prístrojov zapríčinili, že mobilné zariadenia sa stali nástrojom pre identifikáciu materiálov priamo v teréne. V niektorých aplikáciách nesie so sebou aj značné nevýhody, ktorými sú vplyv zloženia matrice na meranie a komplikované stanovenie prvkov s nízkym protónovým číslom¹⁰.

2.3.1 Princíp metódy

Princíp röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie je založený na interakcii žiarenia s hmotou. Primárne röntgenové žiarenie môže byť generované viacerými spôsobmi, najčastejšie však v röntgenovej trubici. Žiarene zasiahne elektrón na subvalenčnej hladine atómu a dodá mu energiu, ktorá je väčšia ako jeho väzbová energia. Hodnota energie odpovedajúca väzbovej energii sa nazýva absorpčná hrana. Absorpciou RTG žiarenia nastáva ionizácia – elektrón je vyrazený z atómu a zanecháva po sebe voľné miesto. Vzniknutá vakancia spôsobí, že atóm je v nestálom stave a preto sa stabilizuje zaplnením vzniknutého miesta elektrónom z vyššej energetickej hladiny. Prechádza tak do základného stavu, čo označuje pojem deexcitácia. Pri prechode elektrónu z vyššej energetickej hladiny na nižšiu sa uvoľní energia, ktorá odpovedá energetickému rozdielu týchto dvoch hladín. Detegovanie emitovaného sekundárneho röntgenového fluorescenčného žiarenia s charakteristickou vlnovou dĺžkou poskytuje kvalitatívnu aj kvantitatívnu identifikáciu prvkov obsiahnutých vo vzorke. Energia, rovnako ako aj vlnová dĺžka emitovaného žiarenia, závisí od energie hladín medzi ktorými nastal prechod. Emitované žiarenie je tým špecifické pre jednotlivé prvky a závislosť jeho frekvencie na protónovom čísle Z vyjadruje Moseleyho zákon (1), kde symbolmi a a b sa označujú konštanty rozlišujúce rôzne série^{7, 11, 12}.

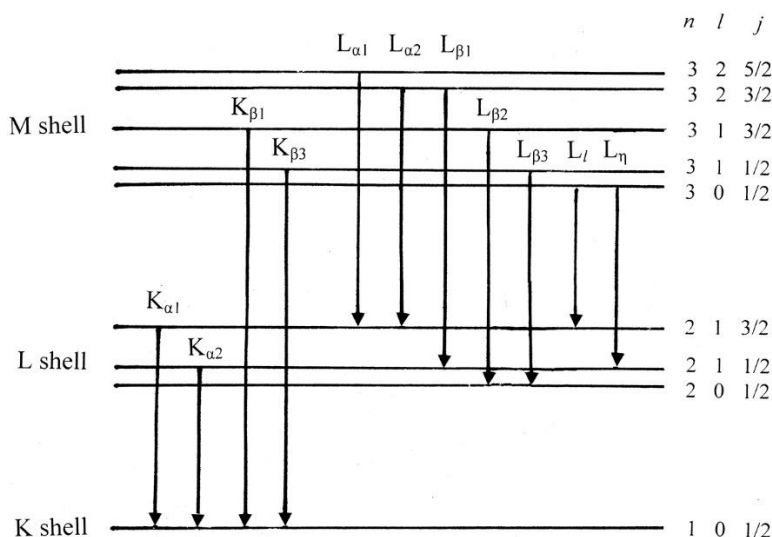
$$\nu = a \cdot (Z - b)^2 \quad (1)$$



Obrázok 3 – Princíp röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie¹³

2.3.2 Značenie čiar röntgenového spektra

Elektrónový obal atómu podľa Borovho modelu pozostáva z viacerých vrstiev, ktoré sa označujú ako hladiny K, L, M, atď. a každej hladine prislúcha hlavné kvantové číslo n ($n = 1, 2, 3..$). V prípade, že je elektrón na subvalenčnej hladine vyrazený v dôsledku kolízie s vysokoenergetickým elektrónom alebo röntgenovým žiarením, tak vzniknutá vakancia sa zaplní elektrónom z vyššej energetickej hladiny. V spojitosti s označením úrovne, na ktorú elektrón prechádza, existuje skupina emisných čiar zvaná K, L, M, atď. séria (Obrázok 4). Na rozlíšenie jednotlivých čiar v sérii sa používajú písmená gréckej abecedy, pričom K_α čiara je najintenzívnejšia, a naopak, β čiary alebo čiary z L a M série sú menej intenzívne. Série spolu tvoria charakteristické emisné röntgenové spektrum a jeho intenzita závisí od pravdepodobnosti prechodu elektrónu, ktorý sa riadi pravidlami: $\Delta n \neq 0$; $\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$ ($j = l \pm 1/2$), kde n je hlavné kvantové číslo, l vedľajšie kvantové číslo a j vnútorné kvantové číslo^{12, 14}.



Obrázok 4 – Charakteristické röntgenové žiarenie emitované pri deexcitácii elektrónu¹⁵

Tabuľka 1 – Spektrálne maxima pre vybrané prvky¹⁶

prvok	spektrálne maximá [keV]					
	K _{α1}	K _{β1}	L _{α1}	L _{β1}	M _{α1}	M _{β1}
Niób (Nb)	16,615	18,625	2,169	2,260	-	-
Lantán (La)	33,442	37,797	4,647	5,038	-	-
Samárium (Sm)	40,118	45,414	5,633	6,201	-	-
Gadolínium (Gd)	42,996	48,695	6,053	6,708	-	-
Dysprózium (Dy)	45,999	52,113	6,498	7,248	1,293	1,325

2.3.3 Inštrumentácia

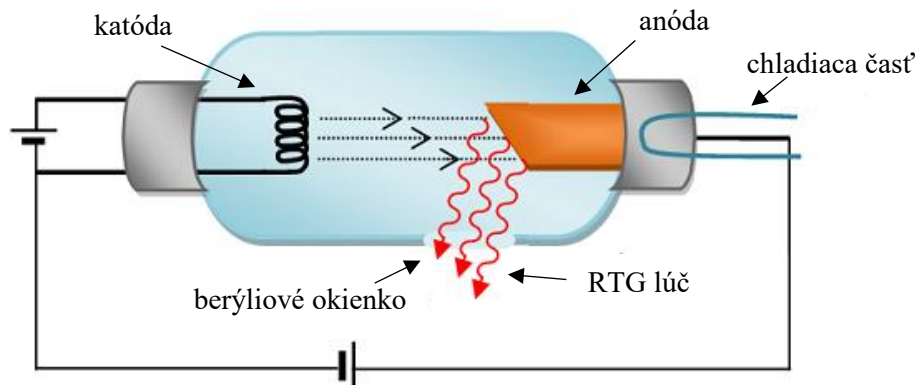
Medzi hlavné komponenty tvoriace XRF spektrometer sa radí zdroj röntgenového žiarenia určený na excitáciu atómov vo vzorke, držiak vzorky, detekčný systém zodpovedný za zber charakteristického žiarenia produkovaného vzorkou a v neposlednom rade zariadenie so softwarom, ktorý realizuje zhromažďovanie údajov a spracovávanie signálu.

Podľa detekčného systému možno RTG spektrometre rozdeliť na dve skupiny, ktorými sú vlnovo disperzný (WDXRF) a energeticky disperzný (EDXRF) spektrometer. Princíp vlnovo disperzného detekčného systému (WDXRF) spočíva v detekcii vlnovej dĺžky charakteristického sekundárneho röntgenového žiarenia, zatiaľ čo energeticky disperzný detekčný systém registruje energiu a intenzitu sekundárnych RTG lúčov. Výhodou EDXRF je, že umožňuje simultánnu detekciu širokej škály prvkov a zároveň v porovnaní s WDXRF predstavuje menej ekonomicky náročnú konfiguráciu na prevádzku. WDXRF poskytuje vysokú elementárnu špecifickosť a tiež vysokú citlivosť. Špeciálnou kategóriou je prenosný spektrometer (pXRF)^{17, 18}.

2.3.4 Zdroje RTG žiarenia

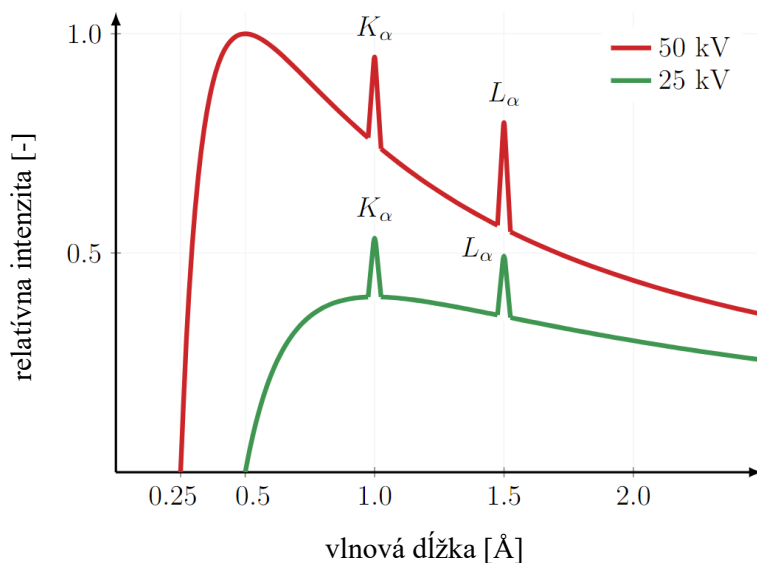
Röntgenová trubica

V XRF spektroskopii sa najčastejšie ako zdroj RTG žiarenia využíva röntgenka, ktorej konštrukcia je tvorená evakuovanou trubicou pozostávajúcou z volfrámového vlákna – katódy a medenej anódy, do povrchu ktorej môže byť zapustený iný kov ako kovový terč (napr.: W, Cr, Cu, Co, Ag, Fe) (Obrázok 5). Katóda sa žeraví prechádzajúcim elektrickým prúdom, aby elektróny produkované termoemisiou a akcelerované napätím boli sústredované na anódu. Dopadom elektrónov na anódu je emitované röntgenové žiarenie, ktorého intenzita je určená veľkosťou urýchľovacieho napätia. Aby bol zabezpečený prenos röntgenového žiarenia s minimálnym zoslabením, tak generované RTG lúče prechádzajú cez beryliové okienko umiestnené na bočnej strane trubice¹⁹.



Obrázok 5 – Schéma röntgenovej trubice (röntgenky)²⁰

Röntgenové spektrum röntgenky vzniknuté primárnou excitáciou je tvorené kontinuálnou časťou (spojité brzdné RTG žiarenie), ktorá vzniká spomalením elektrónov v dôsledku elektrostatických interakcií s jadrami atómov a charakteristickými čiarami (charakteristické RTG žiarenie) (Obrázok 6). Intenzita a poloha spojitej časti vychádza z veľkosti urýchľovacieho napätia, zatiaľ čo pozícia charakteristických čiar je určená materiálom tvoriacim anódu^{7, 21}.



Obrázok 6 – Röntgenové spektrum tvorené spojitou a charakteristickou časťou pri urýchľovacích napätiach 25 a 50 kV²²

Rádioizotopy

Použitie rádioizotopov ako zdrojov excitácie v EDXRF spektrometrii je realizované enkapsuláciou rádioaktívnych látok, ktorá zabraňuje kontaminácii laboratória počas doby používania. Rádionuklidy sa využívajú k radiácii vzorky, pretože pri rozpade emitujú α -častice, β -častice alebo vysokoenergetické žiarenie spôsobujúce excitáciu a pri následnej deexcitácii je vyžarované charakteristické röntgenové žiarenie^{19, 21}.

V súvislosti s technologickým pokrokom vo vývoji röntgenových trubíc a otázkou týkajúcou sa bezpečnosti ako aj zdravotných rizík spojených s použitím rádionuklidov, sa čoraz menej používajú rádioizotopy ako zdroje RTG žiarenia v EDXRF. Výhody röntgenových trubíc spočívajú vo viacerých aspektoch, medzi ktoré sa radí možnosť nastavenia energie emitovaných fotónov a skutočnosť, že v porovnaní s rádioizotopmi je intenzita fotónov produkovaných z röntgenovej trubice mnohonásobne vyššia. Keďže rádioaktívne izotopy reprezentujú zdroje emitujúce v kontinuálnom režime a nie je možné ich vypnúť, tak ich aktivita sa časom znižuje²³.

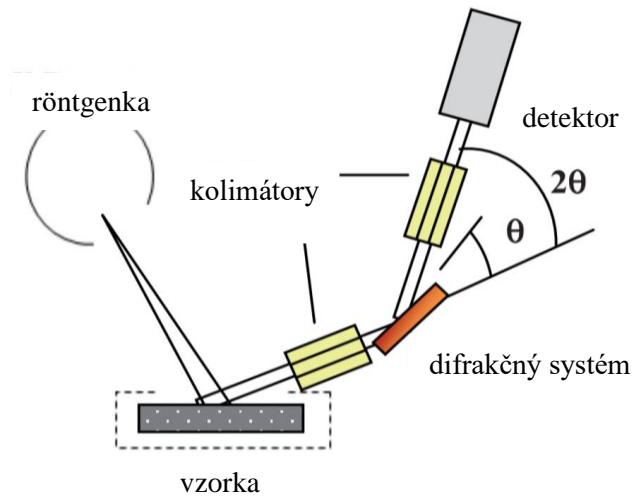
Synchrotrón

Pre špecifické aplikácie, najmä v oblasti fyziky, chémie i archeológie, sa v XRF spektrometrii aj napriek vysokým cenám vyplývajúcim z konštrukčných rozmerov zariadení a potreby silného vákua využívajú vysokointenzívne zdroje žiarenia – synchrotróny. Synchrotrón je definovaný ako urýchľovač častíc (najčastejšie elektrónov), ktorých trajektória sa vplyvom silného magnetického poľa zakrivuje a v závislosti od polomeru dráhy a rýchlosti častíc môže byť generované žiarenie s rozličnými vlnovými dĺžkami od röntgenového až po infračervenú oblasť. Produkované žiarenie s vysokou intenzitou je fokusované a polarizované v širokom rozmedzí vlnových dĺžok^{24, 25}.

2.3.5 Vlnovo disperzný spektrometer (WDXFR)

Medzi základné komponenty tvoriace vlnovo disperzný spektrometer sa zaraďuje RTG zdroj, kolimátor, difrakčný systém a detektor (Obrázok 7). Radiácia vzorky röntgenovým žiarením spôsobuje emisiu charakteristických röntgenových lúčov, následne je fluoreskované polychromatické žiarenie kolimátorom nasmerované na difrakčný kryštál alebo viacvrstvový systém, odkiaľ postupuje do detektora.

Vo WDXRF spektroskopii sa používajú difrakčné systémy rôznych druhov (napr. fluorid lítny), ktoré selektujú vlnové dĺžky dopadajúce do detektora a požadovaný uhol medzi difrakčným kryštálom a detektorom zabezpečuje goniometer. Zmenou uhla je možné skenovať široké spektrum a zistiť, ktoré charakteristické žiarenie a s akou intenzitou vychádza zo vzorky, pretože podstatou WDXRF je izolácia a meranie fluorescencie každého sledovaného prvku²⁶.

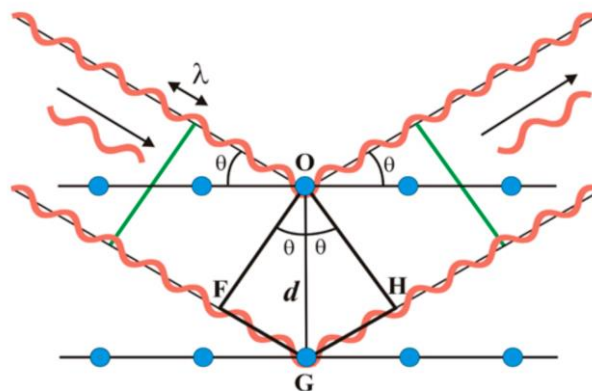


Obrázok 7 – Konfigurácia vlnovo disperzného XRF spektrometra²⁷

Atómy difrakčného systému separujú fotóny podľa Braggovho zákona (2), v ktorom n_0 symbolizuje celé číslo – rád reflexie, λ vlnovú dĺžku dopadajúceho RTG žiarenia, d vzdialenosť medzi dvomi rovinami atómov v mriežke a θ uhol medzi dopadnutým žiarením a rovinou, ktorá žiarenie rozptyľuje²⁸.

$$n_0 \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

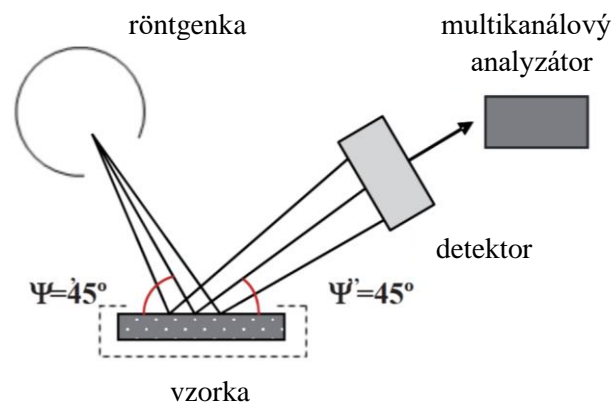
Po dopade röntgenového lúča s definovanou vlnovou dĺžkou na povrch kryštálu pod určitým uhlom θ sú splnené kritériá Braggovho zákona. Časť žiarenia sa rozptýli a zvyšok preniká hlbšie do štruktúry difrakčného systému. Kontakt s druhou vrstvou atómov sprevádza obdobný jav. Rozptyl na pravidelne sa opakujúcej štruktúre kryštálu, ktorého vzdialenosti medzi susednými vrstvami atómov približne odpovedajú vlnovej dĺžke žiarenia, spôsobuje difrakciu lúča. Rozptýlené lúče sú v rovnakej fáze, čo znamená, že dochádza ku konštruktívnej interferencii (Obrázok 8)^{19, 28}.



Obrázok 8 – Difrakcia RTG žiarenia na difrakčnom systéme²⁹

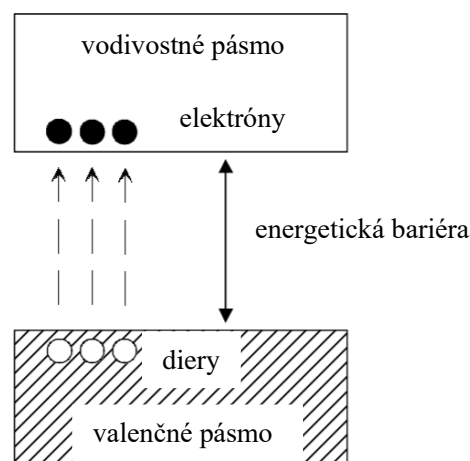
2.3.6 Energeticky disperzný spektrometer (EDXFR)

Hlavnými jednotkami tvoriacimi energeticky disperzný spektrometer sú zdroj RTG žiarenia a detektor (Obrázok 9). Usporiadanie EDXRF spektrometra nevyžaduje použitie kolimátora, zatiaľ čo v systéme WDXRF je kolimátor nevyhnutnosť. Najjednoduchšia konfigurácia pozostáva zo zdroja produkujúceho RTG žiarenie, ktoré dopadá na vzorku pod uhlom 45° a detektora, ktorý je rovnako pod uhlom 45° umiestený k vzorke²⁶.



Obrázok 9 – Konfigurácia energeticky disperzného XRF spektrometra²⁷

Najbežnejšie využívané detektory v EDXRF spektrometrii sú polovodičové detektory rozlišujúce energiu a intenzitu fotónov. V kryštalickej štruktúre polovodičov sa periodicky opakujú atómové jednotky a vytvárajú energetické pásma – valenčné a vodivostné, ktoré sú navzájom od seba oddelené energetickou bariérou – zakázaným pásmom. Minimálna hodnota energie, ktorá je potrebná k excitácii elektrónu z valenčného do vodivostného pásma odpovedá energii bariéry (Obrázok 10)³⁰.



Obrázok 10 – Štruktúra polovodiča²¹

Na úpravu vodivých vlastností polovodičov sa používajú dotujúce látky. Dotujúcu látku možno označiť ako donor alebo akceptor v závislosti od príspevku, ktorým vplýva na vodivosť materiálu. Nevlastná vodivosť spôsobená implantovaním donoru elektrónov do kryštalickej mriežky vedie k negatívnej elektrónovej vodivosti (polovodič typu N). Opačne, prímes akceptoru spôsobuje pozitívnu dierovú vodivosť (polovodič typu P)³⁰.

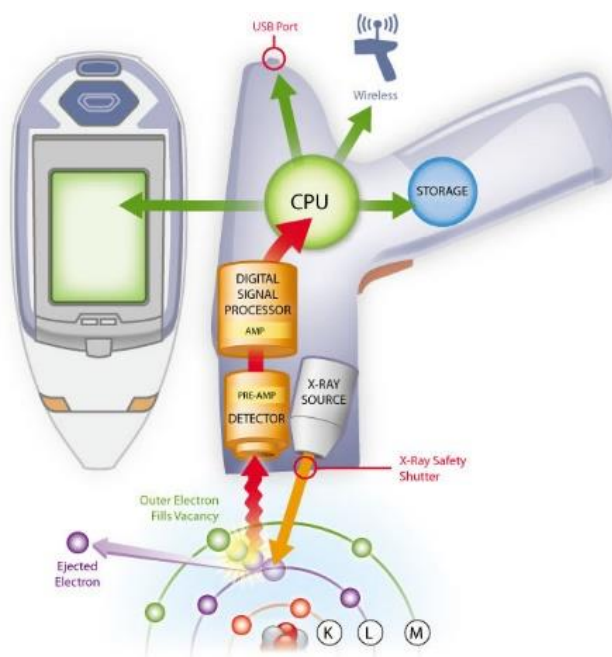
Detektor Si(Li) sa skladá z polovodičového materiálu umiestneného medzi dvomi nabitými elektródami. Dopadom RTG žiarenia na detektor sú generované elektróny, ktoré smerujú k anóde a vytvárajú výstupný impulz. Zariadenie si vyžaduje chladenie kvapalným dusíkom, a práve z tohto dôvodu sa využíva nová generácia detektorov na báze termoelektrického chladenia.

Kremíkový PIN detektor využívajúci termoelektrické chladenie sa skladá z vrstvy vysokočistého kremíka, ktorá je umiestnená medzi materiál typu P (kladná anóda) a materiál typu N (záporná katóda).

Kremíkový driftový detektor SDD je tiež vyrobený z vysoko čistého kremíka, ale jeho usporiadanie sa líši od PIN detektora. Skladá sa zo série prstencových elektród, ktoré vytvárajú radiálne elektrické pole smerujúce elektróny do anódy umiestnenej v strede detektora¹⁰.

2.3.7 Prenosný energeticky disperzný spektrometer (pXFR)

Prenosné energeticky disperzné spektrometre boli vyvinuté počas 90. rokov a vďaka svojim kvalitám našli uplatnenie v širokom spektre aplikácií. Usporiadanie prístroja je zostavené zo zdroja RTG žiarenia, detektora a vzorky, ktoré sú spolu v tesnej blízkosti (Obrázok 11). Prístroje pXRF fungujú na princípe disperzie energie, čo znamená, že po dopade charakteristického žiarenia fluoreskovaného vzorkou na detektor sa generuje pulz elektrónov a na základe signálov je vytvorené spektrum³¹.



Obrázok 11 – Schéma prenosného pXRF zariadenia³²

Hlavnými výhodami prenosných spektrometrov je ich veľkosť a malá hmotnosť, vďaka čomu poskytujú pohodlnú analýzu v teréne. Tieto prístroje nepotrebujú byť pevne pripojené k elektrickej sieti, pretože ako zdroj napätia používajú batérie. Zvyčajne sú inkorporované so zariadením, ktoré umožňuje ukladanie dát a celkovo predstavujú aparáty s nízkymi prevádzkovými nákladmi používané v analytickej chémii. Použitie pXRF spektrometrie je spojené aj s určitými obmedzeniami, medzi ktoré sa radí matricový efekt³³.

2.3.8 Vplyv matrice na meranie XRF

Za hlavný problém a zároveň najčastejšiu komplikáciu spojenú s XRF analýzou sa považuje matricový efekt, ktorý je nutné pre získanie spoľahlivých kvantitatívnych výsledkov korigovať. Efekt je zapríčinený tým, že analyzovaná látka aj matrica absorbujú a fluoreskujú žiarenie v RTG oblasti, čo má následne vplyv na veľkosť signálu analyzovanej látky.

Teória pojednávajúca o vzájomných vzťahoch medzi XRF intenzitou, koncentráciou a matricovým účinkom je popísaná vzťahom (3), v ktorom symbol I_i označuje XRF intenzitu prvku i , k_i proporčnú konštantu spektrometra pre prvok i , X_i hmotnostný zlomok prvku i , ρ hustotu vzorky, d hrúbku vzorky a μ hmotnostný absorpčný koeficient vzorky.

$$I_i = \frac{k_i \cdot X_i \cdot (1 - e^{-\mu\rho d})}{\mu} \quad (3)$$

Sľubné riešenie v oblasti kompenzácie zosilňovacieho účinku spôsobeného matricou poskytuje zavedenie vnútorného štandardu – prvku, ktorý sa s najväčšou pravdepodobnosťou nenachádza v pôvodnej vzorke. Vzorok by mala byť formulovaná ako tenký homogénny film s definovanou hrúbkou. Zakomponovanie tohto elementu do vzorky vedie spolu s ďalšími matematickými úpravami k lineárnej rovnici bez matricového efektu (4), kde I_i je XRF intenzita prvku i , I_Y je XRF intenzita štandardu, k_i proporčná konštanta spektrometra pre prvok i , k_Y proporčná konštanta spektrometra pre štandard ($k_Y = 1$), X_i hmotnostný zlomok prvku i , X_Y hmotnostný zlomok štandardu. Smernica figurujúca vo vzťahu (4) reprezentuje charakteristickú konštantu hľadaného prvku.

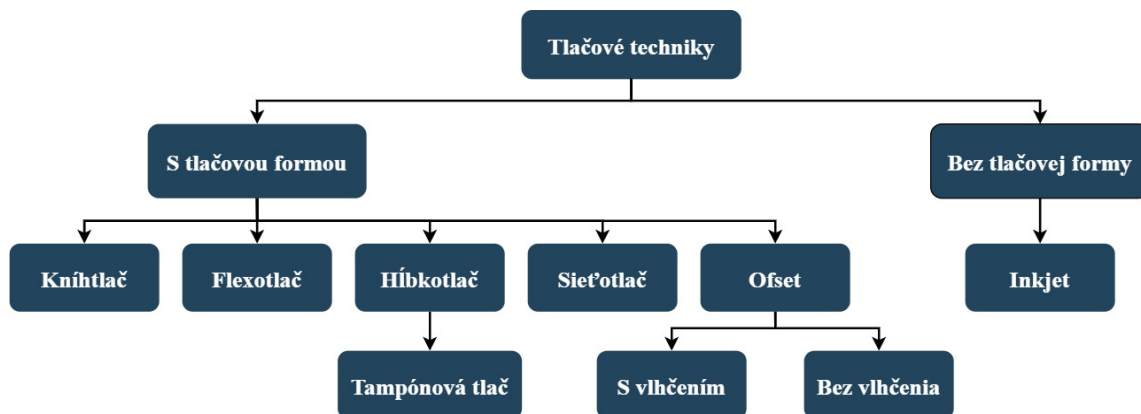
$$\frac{I_i}{I_Y} = \frac{k_i}{k_Y} \cdot \frac{X_i}{X_Y} = k_i \cdot \frac{X_i}{X_Y} \quad (4)$$

Matematickým odstránením matricového efektu je možné dospieť ku konštante – špecifickej intenzite ľubovoľného prvku k_i (5), ktorá poskytuje údaje o intenzite röntgenového žiarenia emitovaného prvkom i ³⁴.

$$k_i = \frac{\frac{I_i}{X_i}}{\frac{I_Y}{X_Y}} = \frac{\text{XRF intenzita na jednotku hmotnosti prvku } i}{\text{XRF intenzita na jednotku hmotnosti štandardu}} \quad (5)$$

2.4 Materiálová tlač

Materiálová tlač je definovaná ako proces reprodukcie písma, motívov i obrázkov tlačovými technikami, pričom na rozdiel od grafickej tlače sa namiesto atramentu používa funkčná kvapalina so špecifickými vlastnosťami. Tlačové techniky možno rozdeliť na dve kategórie (Obrázok 12), a to techniky, ktoré pri tlači využívajú tlačové formy (knihtlač, flexotlač, hĺbkotlač, sieťotlač) a techniky, ktoré realizujú tlač bez tlačovej formy (inkjet). Najväčšou výhodou materiálovej tlače je tvorba tenkých vrstiev funkčných kvapalín s hrúbkou 10 nm až 100 μm a tiež rôzne štruktúrované vrstvy a vzory. Nanášanie tenkých vrstiev prostredníctvom tlačových techník sa vyznačuje vysokou presnosťou, reprodukovateľnosťou a produktivitou³⁵.



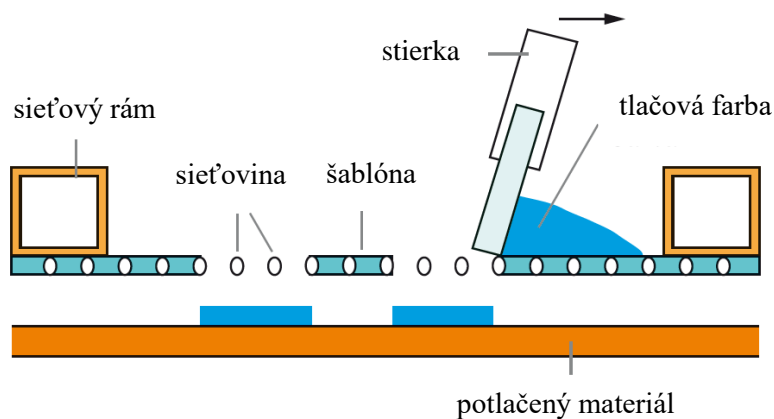
Obrázok 12 – Tlačové techniky používané v materiálovej tlači

2.4.1 Sieťotlač

Sieťotlač je technikou tlače, ktorá našla uplatnenie vo viacerých odvetviach priemyslu, pretože ňou možno vytvárať vzory na rôzne substráty, ktorými sú plast, sklo, keramika alebo textil. Na základe danej aplikácie sa kategorizuje ako textilná sieťotlač, grafická sieťotlač, umelecká sieťotlač a tiež technická sieťotlač³⁶.

Princíp sieťotlače spočíva v pretláčaní materiálu cez špeciálnu perforovanú sieť na povrch substrátu (Obrázok 13). Sieť je vytvorená z polyesterových, kovových, prípadne nerezových vlákien prepletených buď plátovou alebo keprovou väzbou. Je upnutá v pevnom ráme a predstavuje tlačovú formu, na ktorej je nanosená šablóna. Šablóna je nositeľom tlačiarenských informácií a reguluje prenos tlačovej farby na substrát, pretože obsahuje miesta prepúšťajúce a neprepúšťajúce kvapalinu. Najčastejšie sa vytvára fotomechanickým spôsobom, ktorý zahŕňa nanášanie vrstvy svetlocitlivej emulzie na sito, ktorá sa nechá uschnúť vo vodorovnej polohe, prikryje sa filmom s pozitívnym obrazom tlačového vzoru a exponuje sa UV žiarením. Vyvolanie prúdom vody spôsobí vymytie neexponovaných nevytvrdených miest, zatiaľ čo nezakryté miesta sú vytvrdené. Vzniknutý motív zapríčiní, že cez prázdne miesta tvorené iba sieťovinou môže prechádzať tlačová farba a následne byť nanosená na substrát. Materiál je možné nanášať štetcom alebo stierkou, prípadne striekať striekacou pištoľou.

Pred začatím procesu tlače je sito umiestnené nad substrátom približne vo vzdialenosti 2 mm. Pohybom stierky je pritlačené na substrát a keďže sieťovina je tvorená pružným materiálom, tak napnuté sito sa zodvihne a farba z oka sa preniesie na substrát. Je dôležité, aby adhézia tlačovej kvapaliny k vláknam siete bola minimálna a naopak, priľnavosť k substrátu bola maximálna. Po skončení tlače je nutné dokonale očistiť tlačovú formu od tlačovej farby^{36, 37}.



Obrázok 13 – Proces siet'otlače³⁶

Niektoré parametre, ktorými disponuje tlačová farba a sieťovina (hrúbka vlákien, veľkosť ôk) majú vplyv na kvalitu tlače. Použité kvapalín s vyššou viskozitou má pozitívnu odozvu na tlač, pretože nanosené motívy sú relatívne svetlostále a mechanicky odolné. Negatívnym aspektom je nízka presnosť spôsobená vlastnosťami sita, pretože vlákna sú pružné. Táto komplikácia zapríčiňuje vznik nepresných liniek tlačných motívov. Sieťotlač sa zaraďuje medzi relatívne technologicky nenáročné a cenovo dostupné tlačové techniky. Existuje aj ďalšia konfigurácia, ktorá sa nazýva rotačná sieťotlač^{36, 37}.

2.4.2 Tampónová tlač

Názov tampónovej tlače pochádza z francúzskeho slova „tampon“, čo v preklade znamená pečiatka. Technika spadá do kategórie hĺbkotlače a funguje na princípe prenášania tlačového motívu prostredníctvom tampónu na povrch substrátu. Zároveň ide o nepriamu metódu tlače, pretože tlačová forma neprichádza do styku s potlačovaným materiálom. Technika umožňuje aplikovať výtlačky na širokú škálu materiálov ako je plast, drevo, guma, sklo, porcelán, koža a mnohé iné. Najväčším benefitom je, že umožňuje tlač na nerovinné predmety, pretože tampón má schopnosť sa deformovať. Dnes sa považuje za jednu z najuniverzálnejších a osvedčených tlačových technológií. Špeciálnym druhom tampónovej tlače je rotačná tampónová tlač, ktorá sa využíva v priemysle ako jednoduchý mechanický spôsob značkovania veľkého množstva predmetov (napr. fľaš)³⁸.

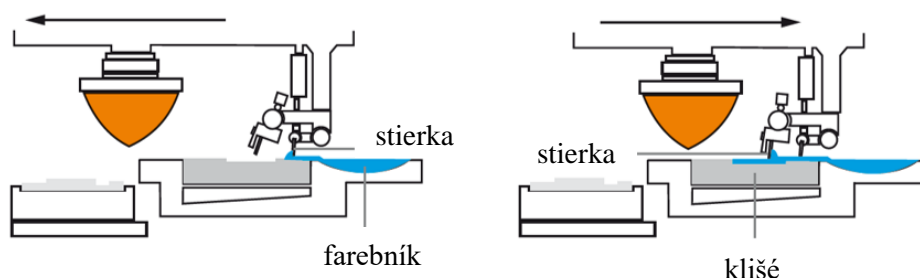
Tlačové stroje

Tampónové tlačové stroje sú používané v širokom spektre aplikácií v polygrafii, preto sa vyrábajú s rôznymi modifikáciami mechanizmu. Medzi základné komponenty tvoriace aparát sa zaraďuje tampón, tlačová forma – klišé, samotná konštrukcia mechanizmu a systém umožňujúci nanášanie farby, podľa ktorého sa zariadenia kategorizujú na systémy s otvoreným a uzavretým farebníkom. Podľa stupňa automatizácie možno stroje rozdeliť na ručné, poloautomatické a plne automatické zariadenia³⁶.

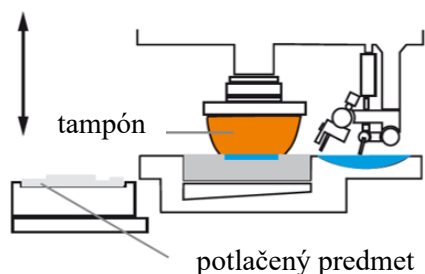
Systém s otvoreným farebníkom

Prvé tlačiarenské mechanizmy boli konštruované s otvoreným farebníkom (Obrázok 14). Ide o systém s otvorenou atramentovou nádržkou, ktorá sa nachádza vedľa tlačovej formy.

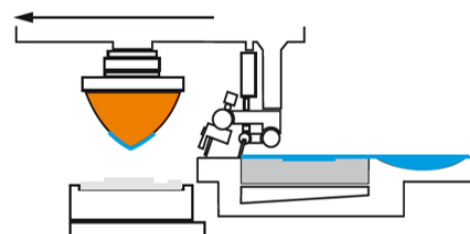
- 1: zaplňovanie klišé farbou pomocou stierky 2: odstránenie prebytočnej farby stierkou



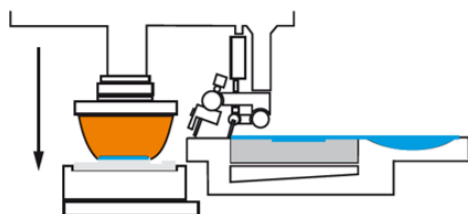
- 3: prenesenie motívu na tampón



- 4: presun tampónu nad predmet a zaplnenie klišé farbou



- 5: tlač motívu na substrát



- 6: zdvihnutie tampónu



Obrázok 14 – Proces tampónovej tlače³⁶

Proces tampónovej tlače je definovaný ako cyklický dej, ktorý prebieha vo viacerých krokoch. V počiatkovej pozícii sa tampón nachádza nad tlačovými štruktúrami v klišé. Súčasným posúvaním tampónu nad povrch substrátu dochádza k nanášaniu farby pomocou stierky z otvoreného atramentového zásobníka na celý povrch tlačovej formy. Spätným pohybom sa tampón opäť presúva nad zahĺbené tlačové prvky, stierkou sa zotrie nadmerné množstvo farby z klišé a nadbytočná farba je nasmerovaná do atramentovej nádržky. Výsledkom je atrament aplikovaný iba v zahĺbených tlačových štruktúrach. Následne sa tampón pritlačí k podložke a vďaka elasticite a flexibilitě sa farba z prvkov adsorbuje na povrch tampónu. Tampón sa zodvihne, opäť smeruje k substrátu a simultánne sa atrament nanáša na tlačovú podložku. Z riedkej farby otláčenej na tampóne sa odparí časť rozpúšťadla, čím sa zmení viskozita a farba získa väčšiu lepivosť. V ďalšom kroku sa pružný povrch tampónu uvedie do kontaktu s predmetom a tým sa na substrát preniesie motív tlačových prvkov. Po zodvihnutí tampónu sa celý proces opakuje. Substrát možno vymeniť alebo ak je požadované výrazné sfarbenie, tak substrát zotrva vo svojej polohe a tlač sa opakuje^{37, 39}.

Pre zachovanie kvality tlače je nutné počas celého procesu kontrolovať zloženie farby, pretože v systéme s otvoreným farebníkom nastáva vplyvom odparovania rozpúšťadla zmena viskozity tlačovej farby. Zloženie farby používanej pri tlači musí byť formulované tak, aby priľnula k tampónu aj napriek obsahu silikónového oleja, ktorý zaisťuje prenášanie farby na povrch substrátu. Pri týchto dejoch sa uplatňuje sila kohézie a adhézie na rozhraní pevná látka a kvapalina³⁸.

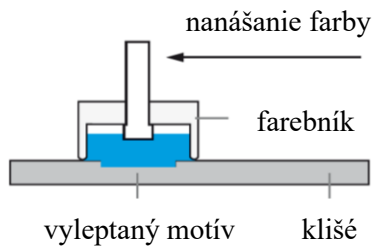
Systém s uzavretým farebníkom

Približne v 80. rokoch boli konštruované systémy, v ktorých je tlačová farba uzavretá v obrátenej nádobe (Obrázok 15). Práve takéto usporiadanie má vplyv na zamedzenie vyparovania rozpúšťadla z tlačovej farby počas procesu tlače, vďaka čomu si farba uchováva svoje vlastnosti a je reologicky stála³⁸.

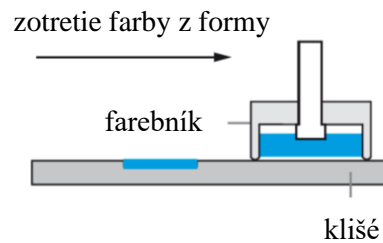
Uzavretý zásobník sa najčastejšie vyrába z ocele alebo keramiky a môže mať tvar kruhu, obdĺžnika alebo oválu. Svojím obvodom tesne dolieha na povrch klišé, čiže okraj farebníka zastáva funkciu stierky. Existuje viacero spôsobov uchytenia farebníka k tlačovej forme, prvá možnosť predstavuje mechanické upevnenie k tlačovej doske. Druhá cesta reprezentuje jednoduchší, praktickejší a zároveň modernejší spôsob, ktorý spočíva v upínaní farebníka na tlačovú formu pomocou magnetov^{36, 38}.

Proces tlače zahŕňa periodicky sa opakujúce kroky. Najskôr sa obrátená nádoba farebníka umiestni na povrch klišé, kde sa nenachádza tlačový motív. Pohybom farebníka po tlačovej forme sa vyhlbené tlačové štruktúry zaplnenia farbou. Nadbytočné množstvo tlačovej farby sa pri spätnom pohybe zotrie okrajom farebníka, ktorý má úlohu stierky. Farba nanosená iba v tlačových prvkoch môže byť otláčaná na tampón a ďalej prenesená na substrát. Keďže sa farebník posúva po tlačovej forme, tak plocha klišé musí byť dvakrát taká veľká ako je plocha farebníka. Súčasne rozloha tlačových prvkov formy musí byť menšia ako rozmer farebníka, aby boli všetky tlačové fragmenty zaplnené farbou^{37, 38}.

1: zaplnenie klišé tlačovou farbou



2: zotretie prebytočnej farby



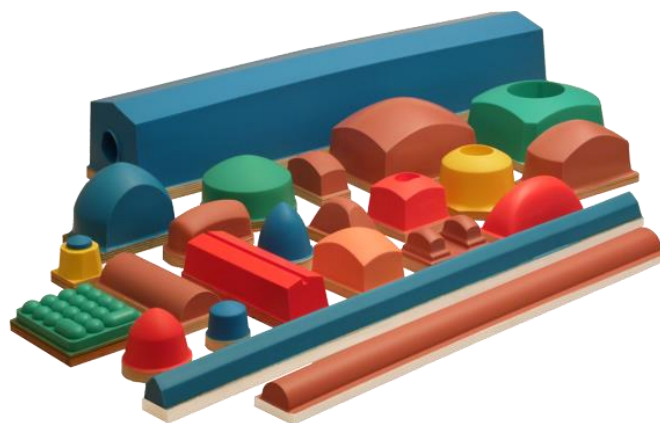
Obrázok 15 – Uzavretý farebník³⁶

Tlačové tampóny

Najrozšírenejším materiálom na výrobu tampónov bola v minulosti želatína. V súčasnosti je však preferovaná zmes silikónového oleja a silikónového kaučuku, pretože sú kladené vysoké nároky na mechanickú odolnosť, pružnosť materiálu, stále povrchové napätie a tiež rezistenciu voči oderu i rozpúšťadlám. Tampón disponuje viacerými kvalitatívnymi znakmi, za najhlavnejšie sa radí tvar, veľkosť a tvrdosť⁴⁰.

Rozhodujúcim faktorom pri výbere tampónu je, aby po kontakte s tlačovou formou nevznikali v nanesej vrstve kvapaliny bubliny. Bubliny sú príčinou nekvalitnej tlače, pretože ich kompresiou vznikajú miesta nezaplnené tlačovou farbou. Hlavne z tohto dôvodu sú vyrábané tampóny rôznych či už jednoduchších alebo zložitejších tvarov, prípadne si konkrétnu podobu tampónu môže navrhnúť užívateľ sám³⁸.

Najčastejšie sa v tampónovej tlačovej technike využívajú tampóny v tvare kužeľa, pretože reprezentujú univerzálny typ, ktorý vedie k bezchybnej tlači. Ďalšími možnosťami je tampón v tvare štvorca, guľatý tampón, obdĺžnikový tampón, sedlový tampón, tampón v tvare strechy a rôzne iné (Obrázok 16).



Obrázok 16 – Tlačové tampóny⁴⁰

Netradičné aplikácie tampónovej tlače si vyžadujú špecifické tvary, ktoré tampón nadobúda vyrezaním medzier, prípadne jeho orezaním do rôznych podôb. Individuálne uplatnenie má aj kombinácia viacerých tlačových tampónov osadených na pevnej doske. Ďalšou netradičnou formou sú tampóny s dutým vnútrom, vďaka čomu sa tampón lepšie prispôsobí tlačovej podložke a je možné jedným otláčkom nanášať motív na predmet tvaru gule⁴⁰.

Výber veľkosti tampónu sa odvíja od rozmerov tlačeného motívu. Aby sa zachovala kvalita tlače, tak parametre tampónu by mali byť minimálne o 20 % väčšie ako tlačové prvky. Veľkosť tampónu je však limitovaná, pretože použitie príliš veľkého tampónu má v dôsledku vibrácií spôsobených pohybom tlačového stroja za príčinu zníženú kvalitu tlače. Na výrobu tampónu značných rozmerov sa spotrebuje aj viac materiálu, čo sa odzrkadlí na jeho cene⁴⁰.

Tampóny sú dostupné v rôznych stupňoch tvrdosti, na ktorú má vplyv množstvo pridaného silikónového oleja. Vo všeobecnosti sa udáva, že tampón s vyššou tvrdosťou má dlhšiu životnosť a umožňuje kvalitnejšiu tlač v porovnaní s mäkkým tampónom. Tlač poskytuje ostrejšie linky tlačených motívov, pretože tvrdší tampón nie je toľko zaťažovaný vibráciami. Má však aj svoje obmedzenia, pretože niektoré substráty a tlačové formy sú náchylnejšie na poškodenie, a preto je uprednostňovaná tlač mäkkšími tampónmi. Mäkký tampón je tiež vhodnejší pre nanášanie motívov na väčšie povrchy s nerovnosťami^{38, 40}.

Je veľmi dôležité tampón po použití dôkladne a šetrne očistiť, aby bol jeho povrch bez stôp použitej tlačovej farby a zároveň, aby nebol poškodený. Správne zaobchádzanie s tampónom predlžuje jeho životnosť, počet výtlakov však závisí aj od druhu použitej farby, rozpúšťadla, veľkosti, tvaru a tvrdosti tampónu³⁸.

Tlačová forma – klišé

Tampónová tlačová technika využíva tlačovú formu nazývanú klišé, ktorá je nosičom tlačových prvkov. Tlačová forma môže byť valcová alebo rovinná a na jej výrobu sa používajú materiály ako fotopolymér, oceľ alebo keramika. Gravírovaný motív tlačovej dosky sa vytvára pomocou laseru alebo svetelnou expozíciou fotopolymérneho filmu a následným vyvolaním³⁸.

Vytváranie fotopolymérneho klišé je pomerne rýchly a jednoduchý proces sprevádzaný dvomi osvitmi a vymývaním. Využíva sa tenká kovová doska s nanosenou vrstvou fotopolyméru o určitej hrúbke, ktorá sa zakryje filmom s pozitívnym obrazom a exponuje sa UV žiarením v kopírovacej jednotke. Zatiaľ čo neexponované miesta sú nezmenené, nezakryté časti vystavené UV žiareniu sa vytvrdia fotopolymerizáciou. V druhej fáze expozície sa z negatívnej filmovej predlohy nakopíruje na tlačovú formu sieť kruhových bodov s definovanými rozmermi. Vymytím vznikajú body majúce funkciu opory stierky pri nanášaní tlačovej farby, najmä ak ide o veľké tlačové motívy³⁶.

Proces prípravy oceleového klišé je obdobný ako postup tvorby fotopolymérnej tlačovej formy. Namiesto fotopolyméru vytvárajúceho tlačovú vrstvu sa využíva chemicky odolná vrstva polyméru, ktorá má ochrannú funkciu pri leptaní. V leptacej zmesi sú leptané vymyté miesta nevytvrdnutého polyméru, ktoré vznikli dvomi po sebe nasledujúcimi osvitmi pri kopírovaní tlačového motívu a vytváraní oporných bodov. Tlačový obraz je zobrazený prostredníctvom hlboko leptaných štruktúr³⁶.

2.5 Výroba a zloženie papiera

Papier sa považuje za všestranný materiál, ktorý bol už od nepamäti využívaný ako médium pre zaznamenávanie informácií hospodárskeho, politického, kultúrneho či iného charakteru. Je definovaný ako nosič diel obrazového i textového formátu a keďže sprevádza ľudstvo pri rôznych dôležitých civilizačných míľnikoch, majú aj listiny z dávnych dôb najmä historický význam⁴¹.

Papierenský priemysel sa spolu s textilným zaraďuje medzi odvetvia, ktoré pri produkcii spotrebujú enormné množstvá vody a zároveň sú najviac zodpovedné za znečistenie vodných zdrojov. Majú nepriaznivý vplyv na vodný ekosystém a tiež inhibujú samočistiacu schopnosť vody. Kontaminácia vodných tokov produktmi z celulózo-papierenského priemyslu závisí predovšetkým od typu suroviny, použitých metód prípravy buničiny a od spôsobu bielenia. Z tohto dôvodu boli zavedené prísne environmentálne normy zabezpečujúce recykláciu a následné využívanie vody vo výrobniach. Znižovanie množstva vznikajúcej odpadovej vody sa dosiahlo aj inováciou technologického procesu výroby buničiny a papiera spolu s opätovným spracovaním zberového papiera⁴².

Výroba papiera má pôvod v začiatku nášho letopočtu a počas storočí sa neustále vyvíjala. Papier sa kedysi zhotovoval z handroviny tvorenej konopnými, ľanovými a bavlnenými vláknami. Vplyvom veľkého tlaku na trhu spôsobeného dopytom sa výroba papiera preorientovala na inú surovinu – drevnú buničinu. Najhlavnejšou zložkou produkcie je teda celulóza, ktorá je podľa typu zdroja a zároveň dĺžky vlákien rozdelená na dva druhy. Krátkovláknitá celulóza sa získava z listnatých stromov, dlhovláknitá sa obstaráva z ihličnatých stromov^{41, 43}.

Pri výrobe papiera je dôležitá príprava surovín, ktorá zhrňa opracovávanie i odkôrňovanie dreva. Vlákna z rastlinných zdrojov je vyrábaná tromi cestami a to mechanicky, chemicky alebo chemicko-mechanicky. Mechanický spôsob produkcie drevoviny využíva pôsobenie brúsnych kameňov, ktoré mechanickými silami v prítomnosti vody vytvárajú vodnú suspenziu vlákien. Chemická metóda prípravy buničiny je založená na použití chemických činidiel za tepla a tlaku, čo spôsobuje rozvláknenie dreva. Použitý lúh sa likviduje buď spálením ako opätovný zdroj tepla alebo sa recykluje. Posledný spôsob výroby polobuničiny, chemicko-mechanický, využíva čiastočné zmäkčenie dreva chemikáliami a rozvlákňuje sa mechanickou silou. Suspenzia vzniknutá spomenutými tromi spôsobmi rozvláknenia obsahuje približne 4 % vlákien.

Nasleduje mletie vlákniny strojmi, ktoré pracujú v kontinuálnom alebo diskontinuálnom režime. V zariadení pracujúcom kontinuálne je usporiadaných niekoľko mlynov za sebou, hmota je neustále dávkovaná a linka pracuje nepretržite, čo v porovnaní s diskontinuálnym režimom predstavuje časovú efektívnosť. Ďalším spracovaním (praním, čistením, bielením, zahusťovaním) sa pripravuje papierovina. Vláknu je možné bieliť, čo má však negatívny vplyv na výslednú pevnosť papiera. Využívajú sa činidlá, ktoré neobsahujú elementárny chlór (oxid chloričitý, kyselina chlorovodíková) alebo bielidlá bez obsahu chlóru (kyslík, peroxid, ozón), pretože chlór je považovaný za látku znečisťujúcu životné prostredie. Aby boli dosiahnuté požadované kvalitatívne parametre papiera, tak je nutné do vodnej suspenzie pridať plnidlá a pomocné papierenské prostriedky. Používajú sa plnidlá ako uhličitan vápenatý

vplyvajúci na belosť a opacitu, škrob zvyšujúci pevnosť papiera, ďalej titánová bieloba, kaolín, kremičitany a polyvinylalkohol. Dôležitým aditívom sú optické rozjasňovače, ktoré fungujú na princípe absorbovania ultrafialového žiarenia a fluorescenciou emitujú žiarenie v modrej oblasti.

Medzi posledné kroky sprevádzajúce výrobu papiera sa radí odstránenie prebytočnej vody a dosušovanie. Papierovina sa nechá natiecť na sito, vibrovaním sa rovnomerne rozloží na sieťovine, kde nastáva odvodňovanie suspenzie a čiastočná fixácia vlákien. Odsávaním vody sa zvyšuje množstvo sušiny. Mokrý list papiera sa ďalej lisuje, čím je mechanicky odstránená nadbytočná voda. Nasleduje proces predsušenia, počas ktorého sa zvýši obsah sušiny na 98 %. Takýto papier je pripravený na ďalšiu povrchovú úpravu nazývanú glejenie, čím sa zvyšuje pevnosť i odolnosť a finálny produkt sa vyhotoví dosušením.

Pri výrobe papiera je dôležitá kontrola kvality, preto každá várka vyrobeného produktu musí prejsť kontrolou v laboratóriu. Merajú sa najdôležitejšie parametre papiera: gramáž, belosť, porozita, hrúbka atď. Počas procesu výroby papiera môže dôjsť v štruktúre papiera k vzniku rôznych defektov, ktoré sa z dôvodu zachovania kvality detegujú kamerovým systémom. Papier vyhovujúci všetkým kontrolám je kalandrovaný, navíjaný na role, určený na ďalšie spracovanie rezaním a zaslaný zákazníčkovi.

Počas výroby papiera sa môžu do zmesi dostať rôzne kontaminanty, vo várke sa môže uchovať časť lignínu, ktorá spôsobuje podliehanie papiera fotooxidácii a následné žltnutie. Pre zlepšenie výsledných vlastností papiera sa používajú rôzne farbivá a tiež filmy poťahujúce vrstvu⁴².

Vplyvom svetla, znečistenia ovzdušia, oxidačných činidiel, v dôsledku kyslej hydrolyzy a tiež pôsobením rôznych mikroorganizmov môže papier podliehať degradácii, čo má za následok zníženie jeho kvality. Hydrolyzu podporuje kyslosť papiera a tento autokatalytický proces spôsobí štiepenie makromolekúl celulózy za vzniku kyseliny octovej, ktorá ďalej ako katalyzátor zapríčiňuje rozpad celulózy. V dôsledku rozkladu makromolekúl na kratšie reťazce papier krehne a po prehnutí praská. Preto sa do papiera pridáva tzv. alkalická rezerva tvorená zmesou solí vápnika a horčíka, ktorá zastáva významnú funkciu pri neutralizácii kyseliny octovej spôsobujúcej degradáciu celulózy⁴³.

Výrobu papiera sprevádza dodanie rôznych anorganických a organických prísad vďaka čomu má každá várka originálne zloženie. Prostredníctvom nedeštruktívnych analytických metód zachovávajúcich integritu objektu je možné podľa typu a množstva použitých aditív identifikovať pôvod, vek a tiež technologický proces výroby papieroviny. Na základe získaných dát sa vyhodnotí najvhodnejší spôsob skladovania, aby sa uchovala historická hodnota dokumentov^{41, 43}.

Vhodnou metódou pre stanovenie prvkového zloženia papierového dokumentu je röntgenová fluorescenčná spektrometria. Prostredníctvom tejto analytickej metódy bola v danej štúdií vykonaná elementárna charakterizácia papyrusu, pergamenu (historického pôvodu a z roku 2005) i novín (z rokov 1919, 1941 a 2005). Identifikáciou a kvantifikáciou bola zistená prítomnosť prvkov S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Ba a Pb v rôznych koncentráciách. Medzi spomínanými vzorkami pochádzajúcimi z viacerých časových období bol zistený ako prevládajúci prvok vápnik, ktorého prítomnosť vyplýva z použitia bieliacich

prostriedkov vo forme uhličitanových zlúčenín. Špecifickým aditívom novín z 20. storočia boli zlúčeniny obsahujúce bárium vplývajúce na lesk novín, preto sa staršie noviny vyznačujú vyšším leskom. V súčasnosti sa Ba nepoužíva ako prísada do novinového papiera, pretože znižuje jeho pevnosť. Rozličný obsah stopových prvkov stanovený v historickom i novodobom papieri môže mať prínos pri verifikácii dokumentov a identifikácii falzifikátov⁴⁴.

Röntgenovou fluorescenčnou spektrometriou boli taktiež skúmané vzorky papierových dokumentov z rokov 1555, 1575, 1724, 1748, 1779, 1782, 1787, 1806, 1861, 1919, 1941 a 2005. Spoločným znakom všetkých papierových dokumentov bola prítomnosť prvkov Cu, Fe, Zn, Sr a Ca, z ktorých mal najdominantnejšie zastúpenie vápnik. U dokumentov pochádzajúcich z roku 1779 a 1787 bolo zistené zastúpenie toxických prvkov Co, Ni, As a Pb. Analýza a vyhodnotenie vzoriek boli uskutočnené dendrogramom – diagramom, ktorý vývojové vzťahy objektov znázorňuje formou rozvetveného stromu. Dendrogram umožnil skúmané papierové listiny kategorizovať ako desať rôznych druhov papiera⁴⁵.

Prostredníctvom EDXRF spektrometrie bola tiež vykonaná elementárna charakterizácia papierových dokumentov z 18. a 19. Najvyššia koncentrácia bola nameraná pre prvky Ca, K, Fe a práve vysoké zastúpenie vápnika sa vysvetľuje použitím zlúčenín tohto elementu ako bielidla buničiny pri výrobe papiera. Pri produkcii sa vyžíval aj kamenec, síran hlinito-draselný, ktorý plnil funkciu minerálneho plnidla, preto je považovaný za zdroj draslíka. Vo všetkých dokumentoch sa vyskytovala meď i zinok a viaceré vzorky disponovali prítomnosťou titánu i olova, ktorých prítomnosť vyplýva z použitia titánovej a olovej bieloby ako bieleho pigmentu. V určitých listinách boli zistené vysoké hodnoty koncentrácií Co, Ni, As a Bi. Tieto prvky sa súčasne nachádzajú iba v zopár mineráloch (príkladom je smaltit), ktoré sú charakteristické špecifickým výskytom. Nachádzajú sa iba v zopár regiónoch, napríklad v Nemecku, a preto je možné vzorkám priradiť ich pôvod, prípadne identifikovať výrobcu⁴⁶.

V ďalšej štúdií boli analyzované kancelárske papiere produkované rôznymi výrobcami, a rovnako bol realizovaný rozbor papierov, na ktoré bola uskutočnená laserová tlač čiernym tonerom a atramentová tlač čiernym atramentom. Vzorky boli pripravené spálením papiera a následným lisovaním za vzniku peliet. Pomocou energeticky disperznej röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie bola uskutočnená kvantifikácia prvkov: Pb, Rb, Sr, Y, Zr, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Co. Analýzou sa dospelo k záveru, že prídavok Fe, Cu a Mn vo forme oxidov má negatívny vplyv na papier kvôli znižovaniu jeho pevnosti. Katióny Mn, Cr, Co, V a Cu sú zámerne dodané aditíva, pretože katalyzujú polymerizačné reakcie polymérov obsiahnutých v toneroch pre laserovú tlač. Prítomnosť katiónov Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} spôsobuje komplikácie pri recyklácii papiera. V závislosti od výrobcu sa podiel zastúpenia jednotlivých elementov vo vzorkách kancelárskych papierov líši, pretože každý výrobný proces papiera je unikátny a vyžaduje si použitie špecifických prísad. Jednotlivé aditíva nemusia predstavovať čisté chemické látky a preto sú považované za zdroje stopových prvkov⁴⁷.

2.6 Súčasný stav riešenej problematiky

V boji proti falšovaniu oficiálnych administratívnych dokumentov, bankoviek, historických listín a iných cenín je aktuálne diskutované široké spektrum materiálov i metód zabezpečujúcich identifikáciu falzifikátov od originálov, ktoré súčasne zachovávajú integritu objektu. V nasledujúcich kapitolách budú popisované vybrané analytické techniky, najmä XRF spektrometria ako nástroj vhodný pre overovanie pravosti bankoviek, kolkových známok, dokumentov či potravín spolu ďalšími technológiami označenia cenných papierov ako možné riešenie tejto problematiky.

2.6.1 Overovanie autenticity bankoviek XRF spektrometriou

Mnohé krajiny v súčasnosti čelia problematike týkajúcej sa falšovania peňazí, pretože v dôsledku technologického pokroku tlače vzrástla aj schopnosť páchatel'ov replikovať ochranné identifikačné prvky, ktorými sú fluorescenčné atramenty, látky senzibilné na UV a IR, kovové vlákna s odleskom alebo mikrotlač. Vytvorené falzifikáty majú podobné vlastnosti i štruktúru ako pravé bankovky, a práve z tohto dôvodu je vynaložená snaha o vývoj sofistikovanejších bezpečnostných prvkov, ktoré by neboli ľahko reprodukovateľné a ich aplikácia by bola nápomocná pri overovaní autenticity bankoviek.

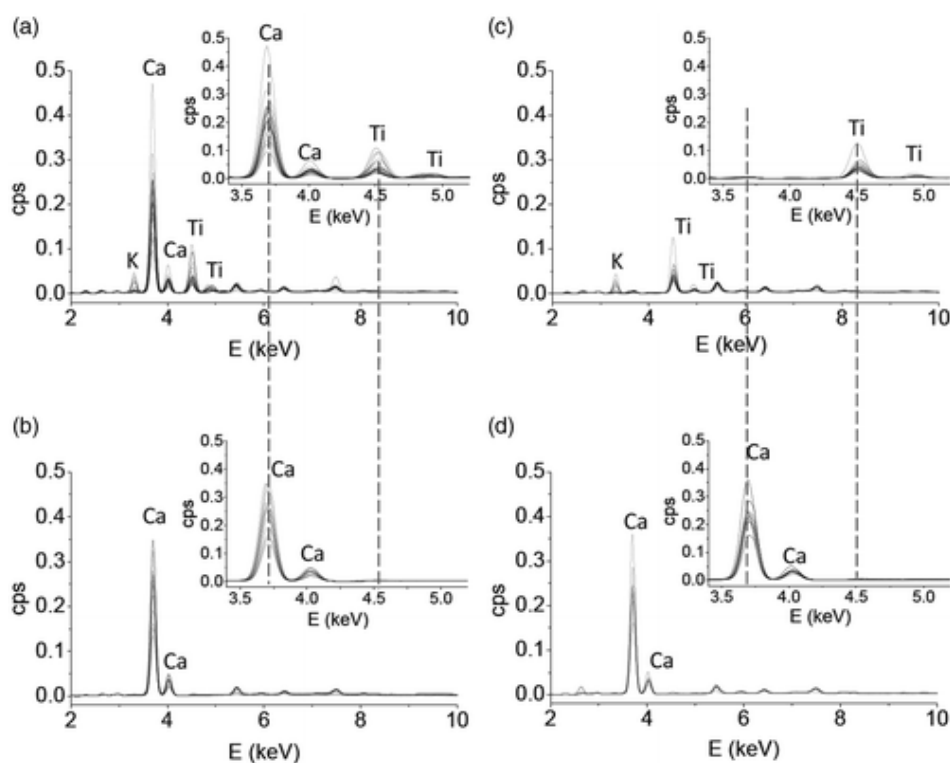
V danej štúdií bol preskúmaný potenciál pXRF spektrometrie pri rozpoznávaní bezpečnostných prvkov falošných bankoviek peruánskej meny nový sol. Analýza štyroch pravých a troch falošných bankoviek bola uskutočnená v 11 bodoch prednej a rubovej strany na miestach odlišujúcich sa pigmentáciou. Vykonaný rozbor papierovej meny odhalil, že kvantitatívne a kvalitatívne elementárne zloženie falzifikátov sa líši od originálov, ktorých prvkové zastúpenie tvorí Ca, Ti, Cl, Zn, Cu, Fe, K, Sr, Mn, Zr, Cr, S. U vzoriek falzifikátov boli navyše stanovené prvky As, Y, Pb, kde olovo bolo obsiahnuté v 7 z 11 analyzovaných farebných regiónoch falošných bankoviek. Aj keď sa falošné bankovky po vystavení UV žiareniu javili ako originálne, tak na základe elementárneho zloženia ich bolo možné vyhodnotiť ako falzifikáty, a práve z tohto dôvodu sa spektroskopická technika pXRF preukázala ako rýchla neinvazívna metóda schopná identifikovať falošné bankovky. Taktiež poukazovala na identifikačné prvky, ktoré boli falšovateľmi ľahko kopírovateľné, vďaka čomu sa pozornosť čoraz viac upriamuje na vývoj ochranných prvkov, ktoré by mali zabrániť páchaniu nelegálnej trestnej činnosti falšovania papierových mien⁴⁸.

2.6.2 Overovanie autenticity kolkových známok XRF spektrometriou

ED-XRF spektrometria bola v publikovanej štúdií skúmaná ako vhodná metóda verifikácie kolkových známok a zároveň adekvátny nástroj na rozpoznanie originálnych známok od falzifikátov, pretože vizuálna kontrola spolu s optickou mikroskopiou už nie sú považované za dostatočné spôsoby overenia dokumentov.

V experimentálnej časti bola prostredníctvom ED-XRF vykonaná elementárna charakterizácia devätnástich autentických známok a ôsmich falzifikátov. Na základe analýzy prvkového zloženia známok v miestach tlačených atramentom, v miestach bez atramentu a v holografickej oblasti boli vytvorené spektrálne profily. Porovnaním kompilácie spektier 19

vzoriek autentických (Obrázok 17, a) a 8 vzoriek falošných známok (Obrázok 17, b) zmeraných v oblasti atramentu bolo možné pozorovať absenciu K_{α} čiary Ti u vzoriek falzifikátov. Kompilácia spektier pravých známok (Obrázok 17, c) oproti kompilácii spektier napodobenín (Obrázok 17, d) získaných z holografickej oblasti poukazovala na prítomnosť K_{α} čiary Ti u originálov, zároveň však intenzita línie Ca bola nízka a práve v spektrách falzifikátov bol pozorovaný opak. Na základe kontrastných koncentrácií Ca a Ti spektrálnych profilov z atramentovej a holografickej oblasti bola XRF spektrometriou nedeštruktívnej povahy vyhodnotená ako analytická metóda schopná identifikovať falošné kolkové známky. Špeciálny význam by predstavovalo použitie ručných prenosných zariadení, ktoré by poskytovali rýchlu a efektívnu kontrolu kolkových známok vzbudzujúcich podozrenie⁴⁹.



Obrázok 17 – Kompilácie spektier ED-XRF a) 19 vzoriek originálnych známok meraných v oblasti tlačenej atramentom, b) 8 vzoriek falošných známok meraných v oblasti tlačenej atramentom, c) 19 vzoriek originálnych známok meraných v holografickej oblasti, d) 8 vzoriek falošných známok meraných v holografickej oblasti⁴⁹

2.6.3 Overovanie autenticity potravín XRF spektrometriou

Hlavnou motiváciou páchatel'ov uvádzať na trh falošné produkty a potravinové komodity s upraveným originálnym zložením je finančný zisk. Nahradenie drahých prísad lacnejšími alternatívami je jednoduchou cestou ako dospieť k tomuto ekonomickému úžitku. V dôsledku podvodných praktík sa kladie stále väčší dôraz na prevenciu potravín, aby bola zaistená ich bezpečnosť a autenticita. Viaceré analytické metódy, vrátane XRF, poskytujú sľubný prístup pri overovaní pôvodu a elementárneho zloženia potravín.

Podvodné praktiky sú najviac uplatňované na výrobkoch evidovaných ako CHOP (chránené označenie pôvodu). Označenie CHOP identifikuje produkt pochádzajúci z konkrétnej geografickej lokality, od ktorej výhradne závisí jeho kvalita a zároveň všetky výrobné procesy musia byť uskutočnené v danej zemepisnej oblasti. Častými terčmi nepoctivého manipulovania s potravinovými komoditami sú paprikové prášky, do ktorých sa pre zvýraznenie farby pridávajú farbivá alebo sa maskuje ich pôvod, aby mohli byť na trh uvádzane ako CHOP výrobky. Produkcia týchto komodít je založená na presne definovaných postupoch výroby zo špeciálnych odrôd papriek rastúcich iba v určitých zemepisných polohách. Od lokality sa odvíja aj špecifické elementárne zloženie výsledných práškov, ktoré by mohlo byť analyzované EDXRF spektrometriou a bolo by charakterizované ako jedinečná známka pre danú zemepisnú oblasť, čo by eliminovalo riziko zakúpenia produktov s upraveným zložením na globálnom trhu. Bolo by však potrebné uskutočniť ďalšie podrobné štúdie klasifikácie práškov, pretože spôsob balenia, skladovania a prepravy môžu mať vplyv na výsledný obsah prvkov vo vzorkách⁵⁰.

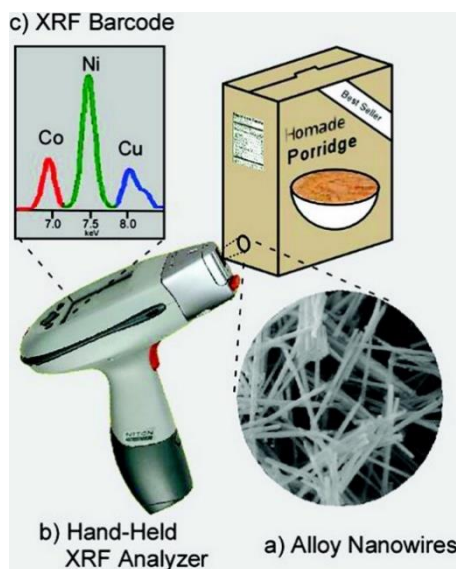
Ďalšou komoditou podliehajúcou na trhu podvodnej manipulácii je kokosový cukor, ktorý sa v porovnaní s trstinovým vyníma prospešnejšími vlastnosťami (nízky glykemický index, vysoký obsah minerálov). Spotrebiteľia sú ochotní zaplatiť nemalé sumy za benefity spojené s konzumáciou kokosového cukru, čo je dôvodom, prečo práve predaj tejto komodity sprevádzajú potravinové podvody, ktoré spočívajú v nahradení drahých surovín lacnejšími variantami – trstinovým cukrom. Tieto substitučné praktiky profitujúce z falšovania cukrov je možné odhaliť prostredníctvom EDXRF, pretože elementárny obsah trstinového cukru sa líši od prvkového zloženia a hmotnostných frakcií P, Cl, S, K, Ca, Fe, Cu, Br, Rb cukru kokosového, ktoré je vnímané ako jedinečný identifikačný údaj daného typu sladidla. Zloženie ale môže byť ovplyvnené aj jednotlivými fázami výrobného procesu a tiež pestovaním rastlín v rôznych geografických podmienkach⁵¹.

2.6.4 Ternárne Ni-Co-Cu zliatinové nanodráty

Dvojrozmerné čiarové kódy na báze nanomateriálov sú považované za kódy novej generácie, pretože ich technické prevedenie sa v porovnaní s klasickými čiarovými kódmi komplikovane replikuje. Kódy zastávajú funkciu autentifikačných značiek rôznych objektov, ktoré je možné identifikovať aj ručnými prenosnými zariadeniami poskytujúcimi analýzu v teréne. Vďaka svojim fyzikálnym vlastnostiam reprezentujú označenia za bežných podmienok neviditeľné pre ľudské oko.

V článku boli diskutované ternárne zliatinové nanodráty vyrobené jedнокrokovým elektrolytickým nanášaním zo zmesi iónov Ni, Co a Cu na šablónu (membránu) vo vodnom síranovom pokovovacom kúpeli. Vytvorené segmentované nanodráty boli použité ako čiarové kódy, ktorých elementárna identifikácia a kvantifikácia bola uskutočnená nedeštruktívnou analytickou metódou – XRF spektrometriou. Čiarové kódy mohli byť buď zabudované do označovaného materiálu alebo vytlačené špeciálnym atramentom na substrát. XRF analýza kódov poskytovala informácie o intenzite K_{α} čiar prvkov Co (6,9 keV), Ni (7,4 keV), Cu (8 keV) v zložení kompozične kódovanej zliatiny a tieto dáta korelovali s koncentraciami kovových iónov obsiahnutých v pokovovacom roztoku použitom na prípravu nanodrátov.

Koncentračnou variabilitou pokovovacieho kúpeľa teda možno regulovať XRF intenzity pre Co, Ni a Cu, čo prináša možnosť vytvorenia veľkého počtu čiarových kódov čitateľných XRF spektrometriou s rôznou úrovňou intenzity pre použité prvky a bez zjavného matricového efektu⁵².



Obrázok 18 – Analýza čiarových kódov Ni-Co-Cu zliatinových nanodrôtov ručným prístrojom XRF⁵²

2.6.5 Ternárne Ni-Zn-In zliatinové nanodrôty

Ternárne zliatinové nanodrôty sa javia ako potenciálne užitočné prvky v problematike zaoberajúcej sa verifikáciou originálnych dokumentov a identifikáciou falzifikátov. Poskytujú možnosť vytvárania veľkého počtu kódov s rôznym stupňom intenzity pre jednotlivé obsiahnuté prvky, avšak väčšinou sa spoliehajú na identifikáciu jednou analytickou metódou. Pre zvýšenie úroveň bezpečnosti boli vyvinuté integrované čiarové kódy na báze ternárnych Ni-Zn-In zliatinových nanodrôtov, ktoré je možné dekódovať na základe optických, elektrochemických alebo magnetických charakteristík. Nanodrôty boli pripravené elektrolytickým nanášaním z pokovovacieho kúpeľa v jednom kroku. Koncentrácia elementov Ni, Zn a In pokovovacieho roztoku mala vplyv na výsledné kompozičné zloženie nanodrôtov. Preskúmaním tejto závislosti je možné vytvárať čiarové kódy s rôznym stupňom intenzity prvkov Ni, Zn a In detekovateľnej XRF spektrometriou (Ni-Zn), (SWV) square-wave voltametrou (Zn-In) a (VSM) vibračným magnetometrom (Ni), ktoré poskytujú informácie o signáloch analyzovaných prvkov Ni, Zn a In. Magnetické, elektrochemické a XRF kódovanie vykazuje novú perspektívu overovania autenticity v širokom spektre aplikácií⁵³.



Obrázok 19 – Analýza čiarových kódov Ni-Zn-In zliatinových nanodrôtov XRF, VSM a SWV⁵³

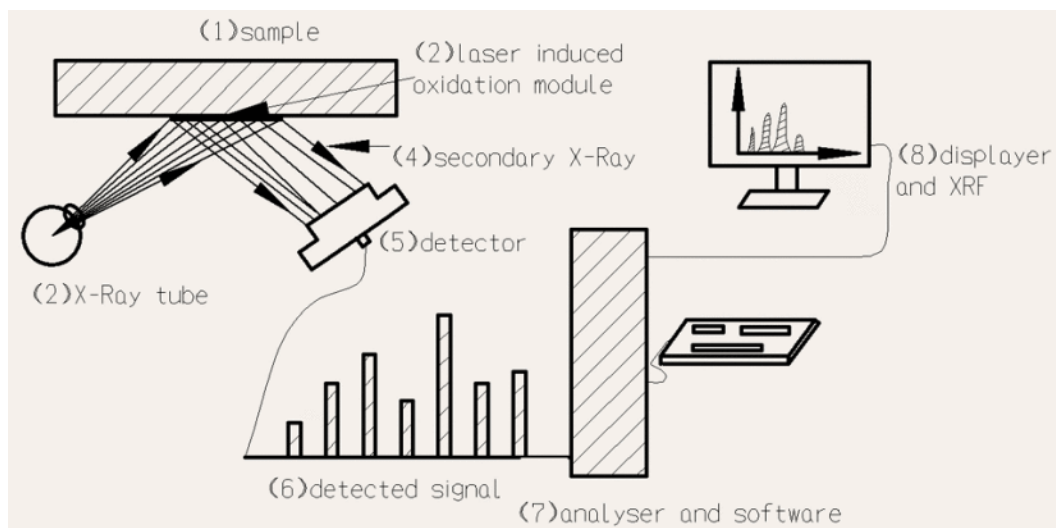
2.6.6 Oxidačné značenie indukované laserom

Súčasný trend výroby komponentov spočíva v produkcii súčiastok s najmenšími rozmermi, ktoré sú požadované v rôznych priemyselných aplikáciách, z čoho vyplýva potreba využiť maloformátové identifikačné značky. Vhodnou metódou značenia týchto certifikovaných výrobkov sa javí technológia laserového priameho označovania dielov DM kódmi, ktoré zaberajú malé rozmery a sú schopné kódovať veľké množstvo znakov (textové a číselné údaje). Použitie tejto kombinácie je však obmedzené veľkosťou komponentov, pretože značenie príliš malých súčiastok vysokoenergetickým laserom spôsobuje prehriatie okrajov materiálu a následné poškodenie kódu zapríčiňuje jeho nečitateľnosť.

Z tohto dôvodu bola vyvinutá nová metóda – oxidačné značenie indukované laserom. Technológia sa týka procesu vytvárania identifikačných značiek čitateľných XRF, ktorých rozmery sú minimalizované (menšie ako $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ a zároveň väčšie ako $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$). Použitím laserov s rôznymi parametrami vplyvujúcimi na citlivosť oxidácie sa laserom indukovanou oxidáciou získavajú špecifické moduly. Niektoré moduly sú charakterizované ako štandardy, ktorých detekciou prostredníctvom XRF sa získa kalibrované XRF spektrum, s ktorým sú porovnávané XRF údaje ostatných modulov.

V tejto štúdii bol na prípravu identifikačných značiek na substrátoch hliníkových zliatin použitý Nd^{3+} :YAG monokryštalický optický laser (vlnová dĺžka 1064 nm). Pracovný režim laseru spolu s vytváraním geometrických vzorov boli riadené špeciálnym softwarom inštalovaným v počítači. Využitie softwaru tiež spočívalo v zaznamenávaní XRF spektier a vyhodnocovaní špecifického elementárneho zloženia oblasti značenia.

Implementácia technológie priameho značenia štítkov s minimálnymi rozmermi laserom indukovaným oxidačným procesom a zároveň čitateľných XRF spektrometriou je efektívna ako aj dobre reprodukovateľná metóda s jednoduchým kontrolovaním veľkosti a oxidácie štítkov⁵⁴.



Obrázok 20 – XRF detekcia laserom indukovaného oxidačného modulu⁵⁴

2.6.7 Zapuzdrené jadro ako systém identifikácie a autentifikácie produktu

V komerčnom boji proti falšovaniu sa v súčasnosti kladie osobitná pozornosť identifikačným značkám založeným na röntgenovej fluorescencii. Označenia známeho zloženia čitateľné XRF spektrometriou reprezentujúce tajný neviditeľný kód môžu byť vytlačené špeciálnymi atramentami na substrát alebo priamo implantované do vonkajšej štruktúry označovaného predmetu. Takéto značky majú však tendenciu ovplyvňovať kvalitu povrchu materiálu a preto bola vyvinutá nová technológia označovania objektov ECPIAS (encased core product identification and authentication system) – systém identifikácie a autentifikácie jadra produktu. Metóda zapuzdrených označovacích prvkov detekovateľných XRF spektrometriou uložených priamo v objekte záujmu má potenciál využitia pri autentifikácii výrobkov v širokom spektre aplikácii.

Prikladom možného použitia technológie ECPIAS je označovanie zrníčok, ktoré by boli vkladané do ustríc za účelom výroby perál. Princíp by spočíval v aplikovaní jedinečnej identifikačnej zmesi prvkov na zrníčko, ktoré by bolo implantované do ustríc, čiže novovzniknuté perly by vo svojom vnútri obsahovali zabudované značenia čitateľné XRF spektrometriou. Tieto neoddeliteľné súčasti každej perly by zároveň niesli informácie charakteristické pre každého jedného producenta perál, na základe čoho by mohli byť perly ľahko rozoznané od perál iných výrobcov. Spektrálne dátové výstupy získané XRF spektrometriou by sa v digitálnom ekvivalentnom dátovom systéme prevádzali na alfanumerické údaje, ktoré by slúžili na identifikáciu perál vo všetkých fázach obchodu, od producenta až po zákazníka.

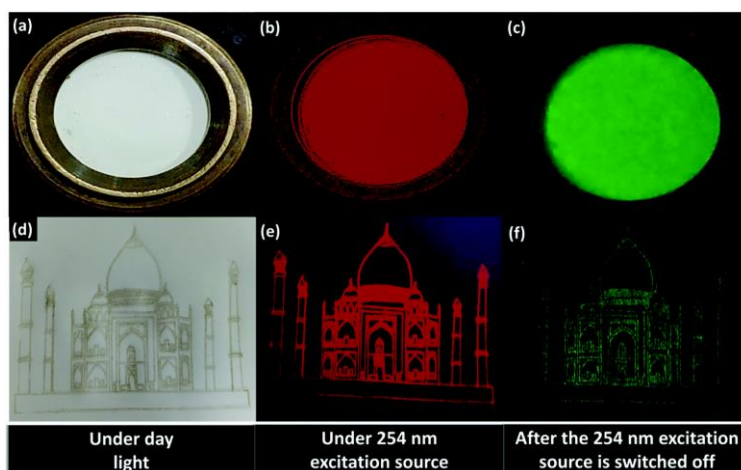
Koncept ECPIAS by sa mohol uplatniť aj v ďalšej aplikácii, konkrétne na značenie jadra softbalových loptičiek, ktorých jadro a poťah sa vyrábajú v USA, ale zošívajú sa mimo kontinentu. Tento spôsob verifikácie by nahradzoval klasickú cestu overovania pôvodu spätne zaslaných loptičiek do Spojených štátov spočívajúcu v rozrezaní loptičiek a skúmaní jadra. Celkovo tak možno metódu ECPIAS uplatniť pri označovaní športového náčinia, vrstvených odevov, topánok alebo aj rôznych komponentov tvoriacich konštrukciu lietadiel⁵⁵.

2.6.8 Luminiscenčný atrament s dvomi emisiami

Technológia overenia autenticity dokumentov založená na aplikácii fluorescenčných materiálov emitujúcich žiarenie jednej vlnovej dĺžky sa nepovažuje za prínosnú v boji proti falšovaniu, pretože je ľahko kopírovateľná. Z tohto dôvodu bol vyvinutý luminiscenčný atrament využívajúci fluorescenčno-fosforečný atrament, ktorého falšovanie je vzhľadom na zložitý proces syntézy príliš komplikované a páchatelia tak nie sú schopní reverzne vytvárať označenia. Využitie tejto technológie by bolo prínosné v boji proti falšovaniu bankoviek i cestovných pasov.

Formulácia luminiscenčného atramentu založená na koncepcii duálnej emisie bola vytvorená dispergovaním luminiscenčného pigmentu vo vhodnom médiu. Pigment sa skladal z kombinácie dvoch lumiscenčných komponentov $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ a $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ vytvorených zložitou syntézou v hmotnostnom pomere 3:1. Posúdenie vlastností novovytvoreného atramentu s dvojitou emisiou bolo vykonané tlačou motívov prostredníctvom sieťotlače na nefluorescenčný papier. Ak samotný pigment aj motív vytvorený fluorescenčným

atramentom boli vystavené UV zdroju s excitačnou vlnovou dĺžkou 254 nm, tak obe vzorky emitovali intenzívne fluorescenčné žiarenie červenej farby (611 nm). Po vypnutí UV lampy bolo možné pozorovať intenzívne zelené fosforeskujúce žiarenie (532 nm). Morfológický tvar použitých pigmentov zabezpečoval, aby intenzita luminiscencie VIS svetla jednej zložky nemala vplyv na kvantový výťažok druhej komponenty. Sériou ďalších experimentov bola potvrdená chemická stabilita luminiscenčného atramentu a tiež stálosť jeho reologických vlastností⁵⁶.

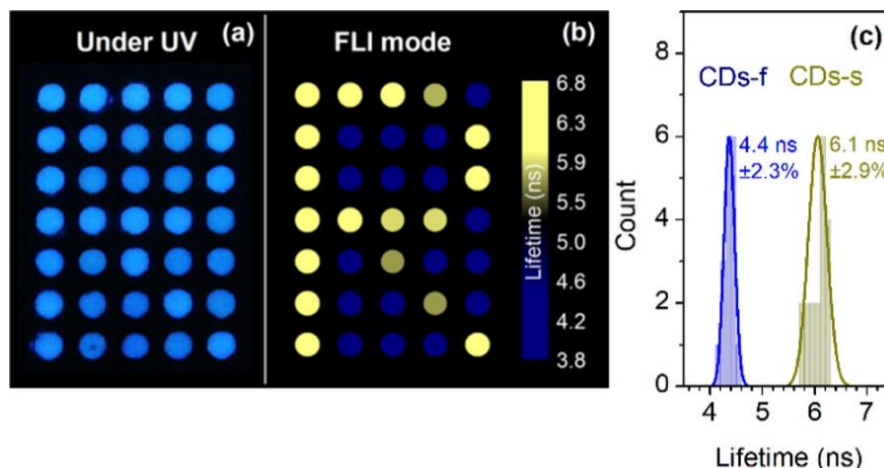


Obrázok 21 – Luminiscenčný pigment a motív tlačný luminiscenčným atramentom za denného svetla, po ožiarení UV zdrojom, po vypnutí UV zdroja⁵⁶

2.6.9 Fluorescenčné atramenty na báze kvantových bodiek CD

Nové koncepčné riešenie v boji proti falšovaniu vládnych dokumentov, bankoviek a cenného tovaru prinášajú uhlíkové bodky (CDs) ako nanomateriály vykazujúce silnú luminiscenciu, vysokú fotostabilitu, dobrú biokompatibilitu a žiadnu toxicitu. Syntéza uhlíkových bodiek prebiehala zmiešaním a rozpustením kyseliny citrónovej s etyléndiamínom vo vode s následnou karbonizáciou. V závislosti od teplotných podmienok syntézy boli vytvorené bezpečnostné atramenty na báze CD s identickou emisnou farbou, ale s odlišnou životnosťou fluorescencie – krátkou (CDs-s) a dlhou (CDs-f).

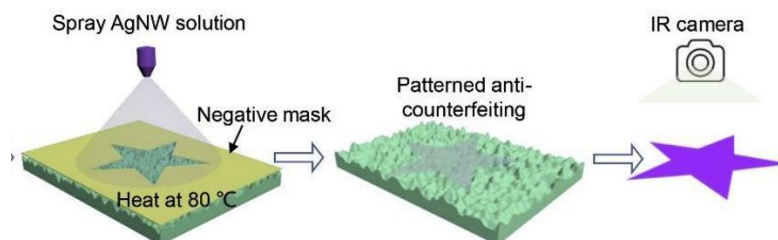
Stratégia zabezpečenia založená na rozdielnej dobe životnosti fluorescencie bola experimentálne overená tlačou 35 pixelov dvomi atramentmi CD-s a CD-f o rovnakej koncentrácii na nefluorescenčný papier. Prvky šifrovali symbol „R“ a mohli byť tlačené inkjetovou tlačou, transferovou tlačou alebo vytvárané ručne. Keďže oba použité atramenty po vystavení UV žiareniu vykazovali identicky intenzívnu emisiu modrého žiarenia, tak zakódovaný znak nebol rozpoznateľný (Obrázok 22, a). Až zobrazením životnosti fluorescencie (FLI – fluorescence lifetime imaging) možno šifrovaný symbol vizuálne dekódovať (Obrázok 22, b). Posledná časť obrázka (Obrázok 22, c) zobrazuje histogram životnosti fluorescencie z rôznych pixelov, ktoré sú označené pseudofarbami. Aplikácia atramentov kódovaných podľa životnosti fluorescencie ako ochranných a identifikačných prvkov slúžiacich na verifikáciu dokumentov, bankoviek a hodnotného tovaru má veľký potenciál, pretože preukazujú zvýšenú úroveň bezpečnosti a je náročné ich duplikovať⁵⁷.



Obrázok 22 – Symbol šifrovaný prostredníctvom atramentov CDs-s a CDs-f⁵⁷

2.6.10 Strieborné nanoštruktúry

Štúdia sa zaoberala testovaním filmov vytvorených zo strieborných nanoštruktúr (nanodrôtov – AgNWs) ako identifikačných prvkov využiteľných pre označovanie dokumentov, cenných predmetov, umeleckých diel či bankoviek. Strieborné nanoštruktúry majúce priemer cca 25 nm a pomer dĺžky k priemeru s hodnotu 1000 boli nanášané na substrát striekaním vo forme disperzie cez masku s negatívnym obrazom. Vďaka ich prispôsobivosti bolo možné vytvoriť požadovaný vzor na hladkom alebo štruktúrovanom povrchu. V experimentálnej časti bola na základe vykonaných testov posúdená stabilita nanosených filmov, vzorky boli vyhodnotené ako rezistentné voči poškrabaniu a tiež tepelne odolné⁵⁸.



Obrázok 23 – Film AgNWs vytvorený striekaním na substrát cez masku s negatívnym obrazom⁵⁸

Variabilita vrstiev spočívala v nanosennej hrúbke hmoty. Meraním transmitancie a reflektancie bolo zistené, že práve tenký film tvorený sieťou nanoštruktúr striebra s hustotou striekania $6,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bol zo všetkých vzoriek vysoko transparentný v rozsahu vlnových dĺžok viditeľného svetla a vykazoval malú odrazivosť. Naopak, v infračervenom pásme sa hodnota reflektancie zvyšovala. Znamená to, že vytvorené motívy teda nie sú viditeľné ľudským okom, ale môžu byť detegované infračervenou kamerou a práve z tohto dôvodu aplikácia strieborných nanoštruktúr napĺňa predpoklad ideálneho prvku prínosného v identifikácii dokumentov⁵⁸.

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité chemikálie, laboratórne vybavenie a software

3.1.1 Požité chemikálie

- Oxid lantanitý, 99,99 %, Sigma-Aldrich
- Oxid samaritý, 99,9 %, Sigma-Aldrich
- Oxid gadolinitý, 99,9 %, Sigma-Aldrich
- Oxid dysprositý, 99,9 %, Sigma-Aldrich
- Oxid niobičný, 99,9 %, Sigma-Aldrich
- DISPERBYK®-103, BYK-Chemie GmbH
- Dowanol PM, OQEMA s.r.o.
- Roztok polyméru F
- Up-konverzný prášok, frakcia pod 25 mikrometrov
- Lukopren® N 1522, Lučební závody a.s. Kolín
- Lukopren® Katalyzátor N, Lučební závody a.s. Kolín

3.1.2 Použité laboratórne a špecifické vybavenie

- Laboratórne sklo, MERCI s.r.o
- FTO sklo (50×25 mm), Sigma-Aldrich
- Sklo na tampónovú tlač
- Pasteurova pipeta 3 ml, PE, MERCI s.r.o
- Mikropipeta s nastaviteľným objemom, 10-100 µl, MERCI s.r.o
- Guličky technické sklenené, 1 mm, MERCI s.r.o
- Parafilm PM-992, Sigma-Aldrich
- Analytické digitálne váhy Sartorius Entris 224i – 1S
- Viacfunkčná váha Salter 1049 Heston Blumenthal
- Laserový gravírovací stroj Rayjet 50
- Kontaktní profilometr Dektak XT, Bruker
- Spin-coater KW-4A, Chemat Technology
- Mechanická míchačka Eurostar 20 digital, IKA
- Laboratórna trepačka Vibramax 100, Heidolph
- Ručný tampónový tlačový stroj HM 101, Teca-Print, SERVIS CENTRUM a.s.
- Ručný spektrometer VANTA, Rudice s.r.o
- Zetasizer nano ZS, Malvern Panalytical
- Skenovací elektrónový mikroskop FEI Verios 460L, Thermo fisher

- PET fólia TENOLAN®, Fatra a.s.
- Štandardný ISO papier definovaný podľa normy ISO 9706
- Filtračný papier Whatman®
- Kancelársky xerografický papier Plano® Superior

3.1.3 Použitý software

- Microsoft Word
- Microsoft Excel
- Origin 2019b
- Vanta Desktop App
- Vanta Data Manager
- Vision 64
- Zetasizer software
- SEM software

3.2 Príprava disperzií

3.2.1 Zloženie disperzií

Príprava disperzií s príslušným chemickým kódom, ktoré sa neskôr používali na vyhotovenie tlačových formulácií, spočívala v použití oxidov lantanoidov, pretože žiaden z lantanoidov spoľahlivo nebol prítomný ani ako stopové množstvo v papieroch. Pre túto aplikáciu bol vybraný práve kvôli rozlíšiteľnosti spektrálnych maxím oxid lantanitý, samaritý, gadolinitý a dysprózitý. Keďže sa na analýzu chemických kódov tvorených oxidmi použila XRF spektrometria, tak bolo potreba zaviesť vnútorný štandard – oxid niobičný.

V experimentálnej časti bol preštudovaný proces mletia agregátov ekvisignálnej zmesi a taktiež boli pripravené tlačové atramenty bez a s up-konverzným práškom pre tlač identifikačných značiek s chemickými kódmi S4444–S4440. Vo všetkých experimentoch boli vytvorené 40 % disperzie oxidov lantanoidov v dowanole s prídavkom 0,5 g dispergačného aditíva DISPERBYK-103, ktorých príslušné teoretické (m_i) a konkrétne (m) návážky sú uvedené v tabuľkách (Tabuľka 2–4).

Experiment orientovaný na preskúmanie procesu mletia agregátov zmesi S4444 spočíval v mletí suspenzií (zmes 1–10) v časových intervaloch 4, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56 a 80 hodín, ktorých zloženie je uvedené v tabuľkách (Tabuľka 2, 3). Vyhodnotením relatívnych intenzít La, Sm, Gd, Dy pre značky obsahujúce zmes 1 sa prišlo k záveru, že relatívne intenzity nedosahujú hodnotu 1, preto bola návážka oxidu lantanitého zvýšená o 10 %, množstvo oxidu niobičného zostalo konštantné a návážky ostatných oxidov sa zvýšili o 5 % (zmes 2–10).

Tabuľka 2 – Navážky oxidov lantanoidov (zmes 1-5) pre experiment zameraný na preskúmanie procesu mletia

zmes	1			2			3			4			5		
oxid prvku	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]
La	4,210	4,209	0,17	4,439	4,440	0,18	4,439	4,439	0,18	4,439	4,440	0,18	4,439	4,437	0,18
Sm	3,398	3,396	0,14	3,420	3,421	0,14	3,420	3,422	0,14	3,420	3,422	0,14	3,420	3,425	0,14
Gd	3,702	3,704	0,15	3,726	3,727	0,15	3,726	3,725	0,15	3,726	3,725	0,15	3,726	3,727	0,15
Dy	6,047	6,041	0,24	6,087	6,087	0,24	6,087	6,084	0,24	6,087	6,086	0,24	6,087	6,083	0,24
Nb	7,644	7,645	0,31	7,328	7,327	0,29	7,328	7,328	0,29	7,328	7,327	0,29	7,328	7,323	0,29
celkom	25	25	1	25	25	1	25	25	1	25	25	1	25	25	1
$m_{\text{DISPERBYK-103}}$ [g]	0,506			0,506			0,504			0,500			0,509		
m_{DOWANOL} [g]	37,5			37,5			37,5			37,5			37,5		
čas mletia [hod]	4			4			8			16			24		

Tabuľka 3 – Navážky oxidov lantanoidov (zmes 6-10) pre experiment zameraný na preskúmanie procesu mletia

zmes	6			7			8			9			10		
oxid prvku	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]
La	4,439	4,436	0,18	4,439	4,437	0,18	4,439	4,441	0,18	4,439	4,436	0,18	4,439	4,439	0,18
Sm	3,420	3,425	0,14	3,420	3,421	0,14	3,420	3,423	0,14	3,420	3,423	0,14	3,420	3,425	0,14
Gd	3,726	3,729	0,15	3,726	3,723	0,15	3,726	3,726	0,15	3,726	3,724	0,15	3,726	3,728	0,15
Dy	6,087	6,086	0,24	6,087	6,082	0,24	6,087	6,086	0,24	6,087	6,088	0,24	6,087	6,087	0,24
Nb	7,328	7,324	0,29	7,328	7,328	0,29	7,328	7,325	0,29	7,328	7,323	0,29	7,328	7,323	0,29
celk. m	25	25	1	25	25	1	25	25	1	25	25	1	25	25	1
$m_{\text{DISPERBYK-103}}$ [g]	0,503			0,510			0,506			0,506			0,506		
m_{DOWANOL} [g]	37,5			37,5			37,5			37,5			37,5		
čas mletia [hod]	32			40			48			56			80		

V záverečnej časti experimentov boli pripravené disperzie, ktoré sa neskôr použili na vyhotovenie tlačových kompozíc s obsahom a bez obsahu up-konverzného prášku s chemickými kódmi S4444–S4440 (Tabuľka 4):

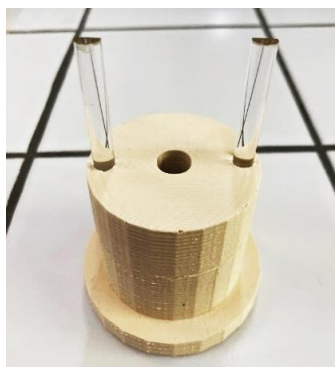
- S4444 – ekvisignálna zmes
- S4443 – navážka Dy_2O_3 znížená na 75 %
- S4442 – navážka Dy_2O_3 znížená na 50 %, navážka Gd_2O_3 znížená na 85 %
- S4441 – navážka Dy_2O_3 znížená na 25 %, navážky oxidov La_2O_3 , Sm_2O_3 a Gd_2O_3 podelené priemermi relatívnych intenzít zmesi S4442 určenými pre ISO papier, navážka Nb_2O_5 konštantná
- S4440 – navážka Dy_2O_3 znížená na 0 %, navážky oxidov La_2O_3 , Sm_2O_3 a Gd_2O_3 podelené priemermi relatívnych intenzít zmesi S4441 určenými pre ISO papier, navážka Nb_2O_5 konštantná

Tabuľka 4 – Navážky oxidov lantanoidov pre vytvorenie zmesí S4444-S4440

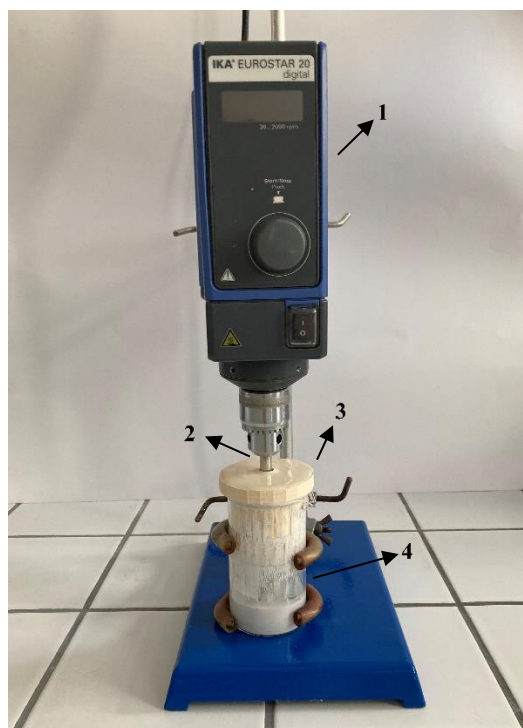
zmes	S4444			S4443			S4442			S4441			S4440		
oxid prvku	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]	m_i [g]	m [g]	w [%]
La	4,439	4,437	0,18	4,439	4,441	0,19	4,439	4,438	0,21	4,382	4,385	0,22	4,312	4,313	0,24
Sm	3,420	3,421	0,14	3,420	3,421	0,15	3,420	3,420	0,16	3,240	3,241	0,17	3,227	3,228	0,18
Gd	3,726	3,723	0,15	3,726	3,723	0,16	3,167	3,164	0,15	3,067	3,070	0,16	2,897	2,896	0,16
Dy	6,087	6,082	0,24	4,565	4,563	0,19	3,043	3,046	0,14	1,522	1,523	0,08	0,000	0,000	0,00
Nb	7,328	7,328	0,29	7,328	7,328	0,31	7,328	7,326	0,34	7,328	7,326	0,37	7,328	7,326	0,41
celkom	25	25	1	23	23	1	21	21	1	20	20	1	18	18	1
$m_{DISPERBYK-103}$ [g]	0,510			0,508			0,510			0,502			0,509		
$m_{DOWANOL}$ [g]	37,5			34,5			31,5			30,0			27,0		
čas mletia [hod]	40			40			40			40			40		

3.2.2 Mletie disperzií

Všetky vzorky disperzií oxidov lantanoidov boli mleté v aparátúre pozostávajúcej z mechanickej miešačky s nastaviteľnými otáčkami, nerezového miešadla s priemerom 37 mm, 150 ml sklenej vysokej kadičky a viečka, ktorého obvodová stena bola obalená parafilmom ako tesniacim materiálom (Obrázok 24). Viečko bolo vyrobené odliatím z vopred vyhotovenej formy tlačenej 3D tlačiarňou. Na odliatie bolo použitých 140 g silikónového kaučuku Lukopren N 1522, ktorý sa javí ako materiál inertný voči rozpúšťadlám, a k tomuto množstvo boli pridané 4 g katalyzátora. Hmota bola opatrne miešaná laboratórnou špachtľou tak, aby sa zamedzilo vniknutiu vzduchových inklúzií a vznikla homogénna zmes, ktorá bola aplikovaná do formy a dosiahla výslednú tvrdosť po 24 hodinách. Viečko obsahovalo dva otvory, do ktorých boli nasadené sklenené tyčinky s dĺžkou 50 mm a priemerom 6 mm s cieľom rozrušať tok. Otvorom v strede viečka viedlo miešadlo a tieto dva komponenty boli umiestnené na 150 ml kadičku obsahujúcu 40 % disperziu oxidov lantanoidov, do ktorej bolo pridaných 25 g sklenených guľčiek s priemerom 1 mm ako mlecieho elementu. Kadička sa upevnila pomocou laboratórneho držiaka spôsobom, aby jej dno doliehalo k laboratórnemu stojanu. Následne bola na miešadlo nasadená mechanická miešačka, ktorej frekvencia otáčania bola nastavená na 850 otáčok/min a zmes sa mlela v definovaných časových intervaloch. Vzhľadom na relatívne vysoké otáčky bola miešačka upevnená k dvom laboratórnym stojanom, aby sa zamedzilo vzniku vibrácií (Obrázok 25).



Obrázok 24 – Viečko s nasadenými sklenenými tyčinkami



Obrázok 25 – Mlecia aparátúra (1 – mechanická miešačka, 2 – nerezové miešadlo $d = 10$ mm, 3 – mlecie viečko, 4 – 150 ml vysoká kadička)

3.3 Príprava tlačovej kompozície

3.3.1 Tlačová formulácia

Kompozícia použitá pri tampónovej tlači bola vyhotovená zmiešaním príslušnej mletej disperzie oxidov lantanoidov v dowanole (5 g) s roztokom polyméru F (10 g). Disperzia bola pred aplikáciou pretrepaná na laboratórnej trepačke, aby sa sedimentované častice oxidov rozptýlili.

K novovzniknutým zmesiam obsahujúcim disperziu S4444, S4443, S4442, S4441 a S4440 bola navyše primiešaná frakcia up-konverzného prášku pod $25\ \mu\text{m}$ ako lokalizačného elementu vykazujúceho luminiscenciu po ožiarení NIR laserom. Optimálne množstvo UPC pre vytvorenie adekvátnej vizuálnej odozvy bolo stanovené na 260 mg.

Z vytvorených zmesí (5 g príslušnej disperzie oxidov lantanoidov + 10 g roztoku polyméru F + 260 mg UPC pre zmesi S4444–S4440) boli do 50 ml sklenej kadičky odobrané 2 g, ku ktorým bolo pridané 0,3 g dowanolu kvôli zriedeniu. Zmes pripravená týmto postupom bola vhodná pre tlač vzoriek tampónovou tlačou.

3.4 Tlač kompozíc tampónovou tlačou

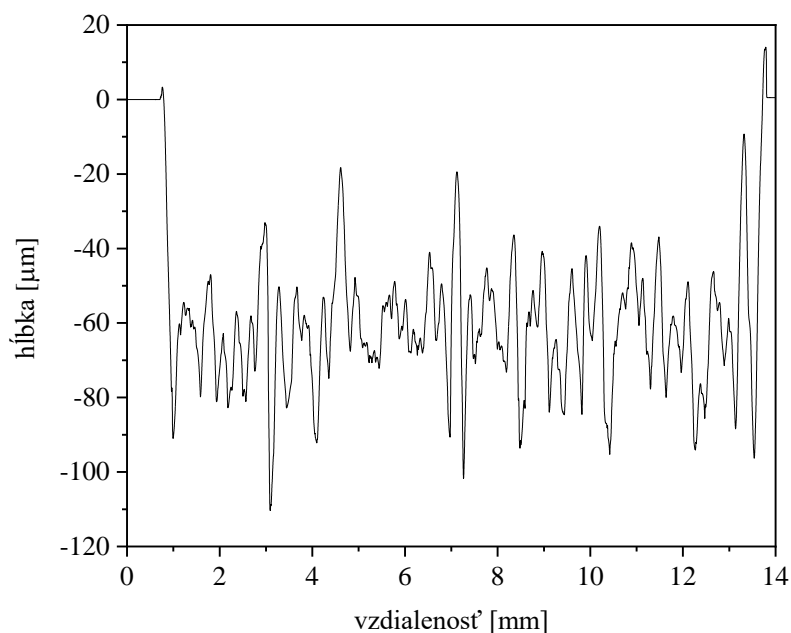
3.4.1 Laserom gravírované klišé

Ako tlačová forma pri tampónovej tlači bolo použité sklené klišé s rozmermi 220×100 mm a hrúbkou 4 mm vyhotovené laserovým gravírovacím strojom Rayjet 50. Hodnoty parametrov gravírovania CO₂ laseru výkon a rýchlosť boli nastavené na 100 % a 40 % z maximálneho možného rozsahu. Pre vytvorenie odpovedajúcej hĺbky profilu bolo gravírovanie opakované 4x na tom istom mieste a proporcie motívu boli volené tak, aby nevznikol pravidelný obrazec.



Obrázok 26 – Sklené klišé s tlačovým motívom

Profilometrická analýza vytvoreného motívu bola vykonaná kontaktným profilometrom Dektak XT, ktorý sa ovláda pomocou softwaru Vision 64. Parametre merania boli nasledovné: typ skenovania (Standard Scan), rozsah (6,5 μm; 65,5 μm), profil (Hills & Valleys), typ sondy (Radius 12,5 μm), sila (3 mg), vzdialenosť (14000 μm), doba (70 pt) a rozlíšenie (0,666 μm/pt). Priemerná hĺbka profilu gravírovaného motívu (Obrázok 27) sa analyzovala pozdĺž celej jeho šírky a bola stanovená na 60,478 μm.



Obrázok 27 – Hĺbkový profil gravírovaného motívu klišé

3.4.2 Tampónová tlač

Vzorky boli vyhotovené tampónovým tlačovým strojom HM 101, ktorý sa zaraďuje medzi ručné zariadenia obsluhované operátorom. Pred začatím procesu tlače bolo sklenené klišé uložené na podložku tlačového stroja tesne ku kovovým zarážkam slúžiacim k tomu, aby pri samotnej tlači bola tlačová forma správne umiestnená a tampón doliehal k tlačovému motívu. Klišé bolo jemne upevnené skrutkami, čím sa behom tlačového procesu zafixovalo na odpovedajúcom mieste. Na tlačovú formu, konkrétne na miesto bez tlačového motívu, bol umiestnený čepeľami nadol farebník, ktorý sa pomocou skrutkového mechanizmu upevnil k posuvnej konštrukcii. Povrch silikónového tampónu okrúhleho tvaru bol dôkladne očistený bezprašnou utierkou a namiešaná tlačová formulácia bola aplikovaná pomocou Pasteurovej pipety do farebníka. Farebník bol uzavretý gumovou zátkou, aby sa pri tlači zabezpečila stálosť reologických vlastností tlačovej kompozície.



Obrázok 28 – Tlač značky tampónovým tlačovým strojom na ISO papier

3.5 Použité substráty

3.5.1 BO PET fólia TENOLAN®

Biaxiálne orientované polyetyléntereftalátové (BOPET) fólie TENOLAN® sú vyrábané technológiou vytlačovania, ktorá umožňuje produkciu viacvrstvových substrátov. Fólie s rôznou povrchovou úpravou a farebným prevedením sa používajú najmä ako obalové materiály v potravinárstve, uplatňujú sa v elektrotechnickom priemysle pri výrobe káblov i elektromotorov a taktiež pri produkcii kancelárskych pomôcok, platobných či identifikačných kariet. Konkrétna transparentná (BOPET) fólia TENOLAN® mala hrúbku 150 μm ⁵⁹.

3.5.2 Štandardný ISO papier definovaný podľa normy ISO 9706

Norma ISO 9706 definuje a identifikuje papier s vysokou fyzikálnou a chemickou stabilitou pretrvávajúcou veľmi dlhé časové obdobie, počas ktorého je dokument uskladnený v knižniciach alebo archívoch. Papier s plošnou hmotnosťou 70 g/m² musí pri namáhaní silou 350 mN disponovať pevnosťou, musí obsahovať alkalickú rezervu neutralizujúcu kyselinu vznikajúcu v dôsledku starnutia (množstvo odpovedajúce 0,4 mol kyseliny na 1 kg), musí byť odolný voči oxidácii (Kappa menšia ako 5) a pH výluhu papiera za studena musí byť stanovené v intervale hodnôt 7,5 až 10. Ak papier vyhovuje všetkým predpokladom, tak sa označuje značkou zhody⁶⁰.

3.5.3 Filtračný papier Whatman®

Filtračný celulóзовý papier Whatman® 1. stupňa má využitie v kvalitatívnych analytických technikách, predovšetkým na stanovenie a identifikáciu materiálov. Papier je charakterizovaný hrúbkou 180 µm, plošnou hmotnosťou 87 g/m² a veľkosť pórov je určená na 11 µm, vďaka čomu sa kategorizuje ako filtračný papier pre bežné laboratórne aplikácie so stredným prietokom a retenciou. Uplatňuje sa pri separácii zrazenín v laboratóriách i v potravinárskom priemysle, v poľnohospodárstve na analýzu pôdy a na monitorovanie znečistenia ovzdušia⁶¹.

3.5.4 Kancelársky xerografický papier Plano® Superior

Kancelársky xerografický papier Plano® Superior je vhodný pre kopírovacie stroje, faxy, laserovú i atramentovú tlač. Ide o formát A4, ktorý sa vyznačuje gramážou 80 g/m², opacitou 92 %, belosťou 168 podľa CIE a je bielený bielidlami bez obsahu elementárneho chlóru. Opacita definuje nepriehľadnosť papiera a je veľmi významným údajom pri obojstrannej tlači, kde sa kladie dôraz na nepresvitanie textu. Hodnota CIE belosti charakterizuje vizuálny vzhľad papiera, či už bez alebo s obsahom farbív alebo optických rozjasňovačov, ktorá je definovaná za svetelných podmienok podobných dennému svetlu (D65)⁶².

3.6 XRF analýza

3.6.1 Meranie XRF spektrometrom VANTA

XRF analyzátor VANTA sa zaraďuje do kategórie EDXRF spektrometrov analyzujúcich prvkové zloženie kovov, zliatin či iných materiálov na škále prvkov od Mg po U. Prístroj využíva ako zdroj budenia 4 W RTG lampu s anódou, ktorej prevedenie závisí od požiadaviek užívateľa. Ďalej obsahuje SDD detektor s Axon technológiou, konkrétne elektroniku s ultra nízkym šumom, aby bola odozva signálu väčšia s čím súvisí jeho presnejšie a rýchlejšie spracovanie. Zariadenie má 14,4 V vyberateľnú nabíjaciu Li-ionovú batériu, ktorej zabudovanie je v spojitosti s nízkou hmotnosťou aparátu (1,48 kg) vhodné najmä pre aplikácie priamo v teréne. Spektrometer VANTA sa práve z tohto dôvodu využíva pri pozitívnej materiálovej identifikácii (PMI), kontrole a zabezpečovaní kvality (QC a QA), pre rýchly screening zliatin, šrotu, zvarov i galvanických kúpeľov⁶³.



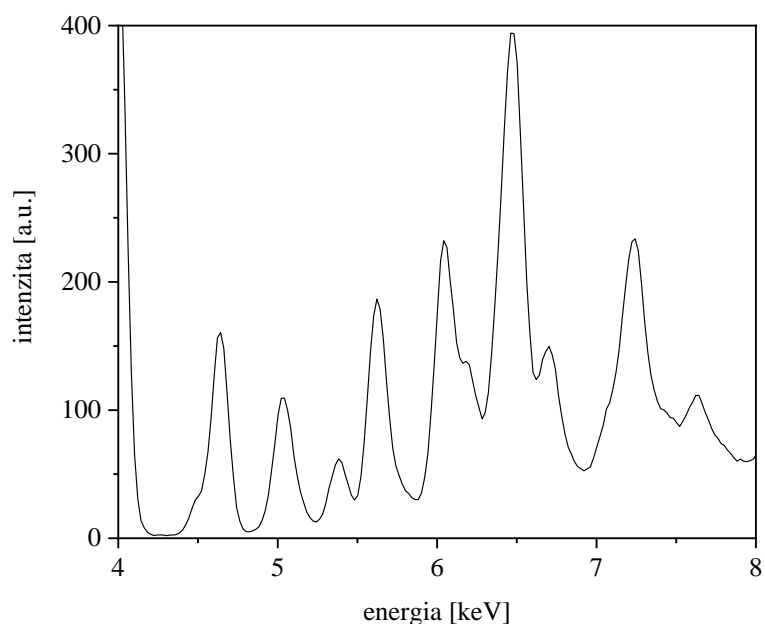
Obrázok 29 – XRF analyzátor VANTA⁶³

Všetky vzorky zmesí lantanoidov vytlačené tampónovou tlačou na substrátoch PET , ISO, Whatman a kancelárskom papieri boli analyzované ručným spektrometrom VANTA, ktorý bol vsadený do stolovej konštrukcie a pripojený k PC. Jednotlivé výtlčky boli umiestnené na výstup RTG žiarenia a v softwari Vanta Desktop app sa vybrala metóda Soil-Extra-fix-Cl, ktorá spočívala v meraní vzoriek pri dvoch napätiach – 15 kV pre oxidy lantanoidov a 40 kV pre oxid nióbu v časových intervaloch 1 minúta pre každé napätie. Týmto spôsobom bola uskutočnená analýza všetkých vzoriek na jednom ľubovoľnom mieste výtlčku. Bol však realizovaný aj experiment, v ktorom sa jedna značka vytlačená na danom type papiera analyzovala na šiestich miestach.

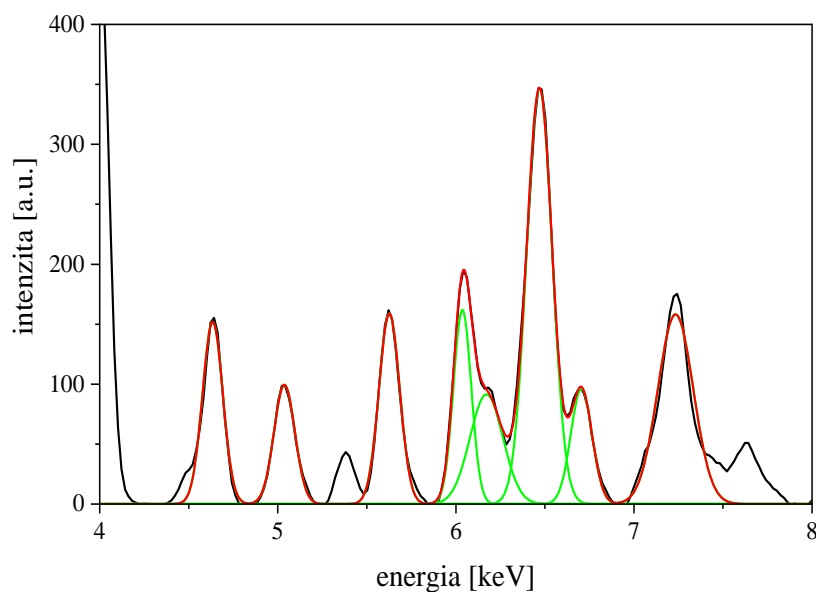
3.6.2 Vyhodnotenie spektier v Origin 2019b

EXR spektrá poskytujú kvalitatívne a kvantitatívne informácie o analyzovaných vzorkách. Kvalitatívne údaje možno určiť z osi x, pretože spektrálne maximá pre každý prvok nadobúdajú charakteristické hodnoty energií, na základe čoho možno energiu röntgenovej fluorescencie korelovať s konkrétnym prvkom. Informácie o kvantite poskytuje po úprave na nulovú líniu výška píku, ktorá priamo súvisí s koncentráciou prvku v objeme vzorky.

Namerané dáta boli uložené do Microsoft Excel a spracované v programe Origin 2019b, v ktorom boli vykreslené zvlášť spektrá pre lantanoidy a niób, ktoré si vyžadovali úpravu na nulovú líniu (Obrázok 30). Úprava bola uskutočnená manuálne prostredníctvom analýzy píkov, kde bol zvolený Baseline Mode – Asymmetric Least Squares Smoothing, vďaka ktorému minimá pásov doľahli na krivku. Po dokončení tohto procesu boli nájdené píky a vykreslené spektrum. Čierna farba znázorňovala pôvodné spektrum, červená farba spektrum vypočítané programom Origin 2019b a zelená farba zobrazovala vypočítané spektrum rozložené na pásy (Obrázok 31).



Obrázok 30 – XRF spektrum oxidov lantanoidov bez úpravy na nulovú líniu (ISO papier)

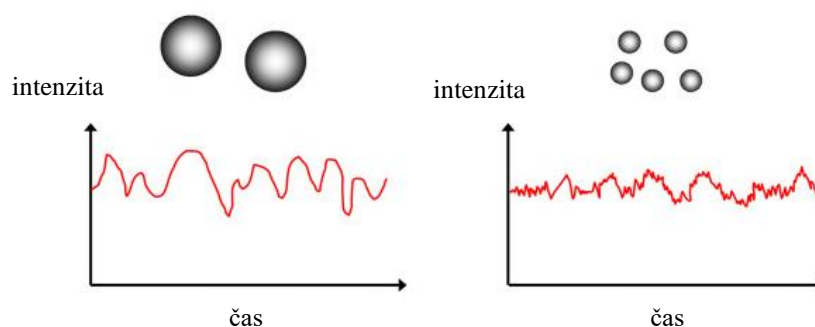


Obrázok 31 – XRF spektrum oxidov lantanoidov po úprave na nulovú líniu (ISO papier)

Vďaka úprave na nulovú líniu a preložení krivkou boli jednotlivé píky s príslušnými spektrálnymi maximami a intenzitami rozlíšené. Na výpočet relatívnych intenzít (pomer intenzity daného prvku lantanoidu k intenzite nióbu) bola odčítaná intenzita K_{α} čiary nióbu a intenzity signálov L_{α} čiary lantánu, samária a gadolína. Signál emisnej čiary L_{α} dysprózia ruší emisná čiara K_{α} železa, ktoré je s najväčšou pravdepodobnosťou rozptýlené v celej ploche vo väčšine typov papierov, a práve z tohto dôvodu bola pre dyspróziu vybraná emisná čiara L_{β} . V experimentálnej časti práce bol preskúmaný vplyv emisnej čiary K_{β} železa na spoľahlivosť určenia signálu čiary L_{β} dysprózia.

3.7 Stanovenie veľkosti častíc metódou DLS

Dynamický rozptyl svetla (dynamic light scattering) je neinvazívna analytická metóda vhodná pre stanovenie veľkosti častíc a distribúcie veľkosti častíc v oblasti submikrometra. Princípom je meranie fluktuácie intenzity rozptýleného svetla laserového lúča prechádzajúceho disperziou v kyvete. Rozptyl svetla zapríčiňujú častice disperznej fázy, ktoré sa vplyvom Brownovho pohybu neusporiadane pohybujú. Menšie častice v porovnaní s väčšími migrujú rýchlejšie, preto sa aj intenzita rozptýleného svetla na malých nestacionárnych časticách rýchlejšie mení v závislosti na čase, rozptýlené svetlo teda poskytuje informácie o distribúcii veľkosti častíc. Fluktuácia súvisí s interferenciou rozptýleného žiarenia pohybujúcimi sa časticami. Ak by boli nehybné, tak by bola zmeraná intenzita rozptýleného svetla konštantná⁶⁴.



Obrázok 32 – Dynamický rozptyl svetla vzorky obsahujúcej väčšie častice (A) a menšie častice (B)⁶⁵

Rýchlosť Brownovho pohybu je kvantifikovaná ako translačný difúzny koeficient D , ktorý prístroj vyhodnotí korelačnou analýzou. Po dosadení do Stokes-Einsteinovej rovnice (6) je možné pri známej teplote T a viskozite disperzného prostredia η_0 určiť hydrodynamický polomer R_H , kde k_B je Boltzmanova konštanta ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$). Hydrodynamický polomer je polomer sférickej častice, ktorá za daných teplotných podmienok a v rovnakom disperznom prostredí má rovnaký difúzny koeficient ako sledovaná disperzná častica.

$$R_H = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_0 \cdot D} \quad (6)$$

Veľkosť častíc disperzií oxidov lantanoidov s chemickým kódom S4444 mletých v laboratórnom zariadení v časových intervaloch 4 až 80 hodín bola analyzovaná prístrojom Zetasizer nano ZS s príslušným softwarom. Pôvodné disperzie s koncentraciami 40 hm. % boli zriedené na 0,05 hm. %, pretože stanovená veľkosť častíc príliš koncentrovaných vzoriek metódou DLS by bola nepresná z dôvodu viacnásobného rozptylu svetla. Meranie veľkosti častíc a distribúcie veľkosti častíc sa realizovalo v režime size a bola použitá sklená kyveta. Optická dráha v kyvete, teda pozícia, z ktorej sa zbieralo rozptýlené svetlo, bola 6 mm. Medzi ďalšie nastavené parametre spadala typ rozpúšťadla – dowanol s príslušnou hodnotou viskozity a indexu lomu a taktiež bola zvolená teplota 25 °C. Aby nenastali teplotné rozdiely vo vzorke, tak sa temperovanie nastavilo na 20 sekúnd. Počet opakovaní, teda počet desaťsekundových skenov, ktoré boli realizované pre stanovenie priemernej hodnoty jedného merania, sa zvolil 12. Celkovo sa každá vzorka pre čas mletia 4 až 80 hod zmerala trikrát⁶⁴.

3.8 Stanovenie veľkosti častíc metódou SEM

Skenovacia elektrónová mikroskopia (scanning electron microscopy) je technika, ktorá sa používa pre charakterizáciu materiálov, poskytuje informácie o povrchovej štruktúre i chemickom zložení. V porovnaní s klasickou optickou mikroskopiou využívajúcou VIS žiarenie sníma povrchy objektov pomocou vysokoenergetického lúča elektrónov. Zväzok elektrónov je produkovaný žeraveným volfrámovým vláknom, kryštálom LaB₆ alebo FEG (field emission gun) vo veľmi vysokom vákuu, ktoré je dôležité hlavne kvôli minimalizácii rozptylu či absorpcii elektrónového zväzku. Elektróny urýchlené napätím prechádzajú cez stĺpec skladajúci sa zo sady šošoviek (elektrostatických, magnetických) i cievok zaostrujúcich elektrónový lúč na vzorku, ktorej povrch musí byť pre zhotovenie SEM snímky vodivý. Interakciou elektrónov so vzorkou vznikajú sekundárne elektróny (SE), späťne odrazené elektróny (BSE), Augerove elektróny, charakteristické röntgenové žiarenie, brzdné žiarenie i elektroluminiscencia, avšak pre vytvorenie SEM snímok sú primárne detegované sekundárne elektróny a späťne odrazené elektróny. Sekundárne elektróny sú výsledkom nepružných zrážok primárneho elektrónového lúča so vzorkou, pochádzajú z povrchových oblastí a poskytujú informácie o povrchu vzorky. Späťne rozptýlené elektróny sa po elastických interakciách s atómami vzorky odrážajú späť, majú vyššie energie, pochádzajú z hlbších miest vzorky a detegujú kontrast miest s rôznym chemickým zložením, pretože intenzita signálu BSE závisí od atómového čísla. Ťažšie prvky odrážajú viac elektrónov a na obraze sa javia jasnejšie⁶⁶.

Pre stanovenie veľkosti častíc skenovacou elektrónovou mikroskopiou, konkrétne skenovacím elektrónovým mikroskopom FEI Verios 460L, boli metódou spin-coating vytvorené vzorky obsahujúce disperzie oxidov lantanoidov S4444 s mlecím časom 4 a 40 hod na vodivých FTO sklách (FTO – fluórom dopovaný oxid ciničitý). Spin-coating je technika vhodná pre vytváranie uniformných tenkých filmov pomocou odstredivej sily. Proces tvorby vrstiev spočíva v nanášaní malého množstva kvapaliny na rovinný substrát, ktorý sa po nastavení rotačných otáčok začne otáčať vysokou rýchlosťou. Odstredivá sila spôsobí rozšírenie deponovaného média po celom povrchu materiálu, ktorého prebytok sa vylučuje z okrajov substrátu. Počas rozlievania kvapaliny nastáva vyparovanie rozpúšťadla s následným vznikom tenkej vrstvy. Hrúbka výsledného filmu závisí od viacerých parametrov ako je uhlová rýchlosť otáčania plochého substrátu, rýchlosť vyparovania rozpúšťadla a tiež od viskozity použitej kvapaliny⁶⁷.

Funkčná kvapalina, ktorá bola aplikovaná na FTO sklá obsahovala 40 μl príslušnej disperzie oxidov lantanoidov s kódom S4444, 40 μl roztoku polyméru F a 2 ml dawanolu. FTO sklo s rozmermi 1×1 cm bolo pomocou obojstrannej lepiacej pásky prichytené na stred držiaka substrátu v spin-coateri a prostredníctvom automatickej pipety naň bolo nadávkovaných 100 μl pripravenej kompozície. Prvá fáza rotácie bola stanovená na 1000 otáčok a trvala 3 sekundy, v druhej fáze boli otáčky nastavené na hodnotu 3000 a čas na 10 sekúnd. Týmto spôsobom boli vyhotovené 2 vzorky FTO skiel, na ktorých boli nanosené disperzie S4444 mleté v časových intervaloch 4 hod a 40 hod určené na SEM analýzu.

3.9 Studentov test t

Štatistická významnosť rozdielov priemerov relatívnych intenzít bola posudzovaná na základe Studentovho testu, ktorý spočíva v porovnávaní hodnoty Studentovho kritéria t spočítaného z výsledkov analýz podľa vzťahu (7) s kritickou hodnotou Studentovho rozdelenia t_α uvádzanou v tabuľkách pre počet stupňov voľnosti v ($v = 2n_m - 2$) a hladinu významnosti α , kde \bar{x}_A a \bar{x}_B sú priemery relatívnych intenzít vypočítané z intenzít nameraných XRF spektrometriou na konkrétnych substrátoch pre počet meraní n_m a s_A , s_B sú príslušné smerodajné odchýlky.

$$t = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B| \cdot \sqrt{(n_m - 1)}}{\sqrt{(s_A^2 + s_B^2)}} \quad (7)$$

Hodnota smerodajnej odchýlky sa počíta podľa vzťahu (8), v ktorom figuruje x (konkrétna hodnota relatívnej intenzity), \bar{x} (priemerná hodnota relatívnej intenzity) a n_m (počet meraní).

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{(n_m - 1)}} \quad (8)$$

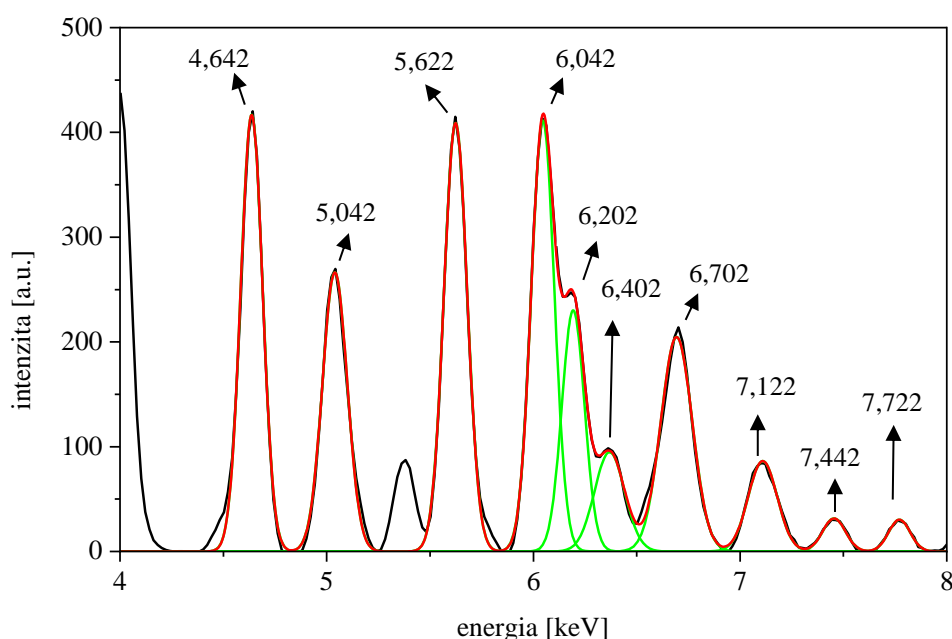
Keďže na každej vzorke bolo uskutočnených 6 paralelných stanovení XRF spektrometriou ($n_m = 6$), tak počet stupňov voľnosti činil 10. Hladiny významnosti sa pre testovanie štatistickej významnosti zvolili 0,05 alebo 0,01, od ktorých sa odvíjala kritická hodnota t_α , ktorá bola stanovená pre $\alpha = 0,05$ na 2,228 a pre $\alpha = 0,01$ na 3,169.

Rozhodovanie ohľadom prijímania nulovej hypotézy sa uskutočňuje porovnaním t_α a t . Ak je hodnota $t_\alpha > t$, tak sa prijíma nulová hypotéza: rozdiel oboch priemerov nie je štatistický významný na zvolenej hladine významnosti α a vysvetľuje sa náhodnými chybami, ktoré v tomto konkrétnom prípade mohli byť spôsobené vážením práškových oxidov, prípravou tlačového atramentu, prípadne pri samotnej tlači, kde zdrojom náhodných chýb môže byť neúplné prenášanie tlačovej kompozície z jamiek kliše na tampón a následne na substrát. V opačnom prípade, ak $t_\alpha \leq t$, tak je rozdiel štatisticky významný na hladine významnosti α ⁶⁸.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

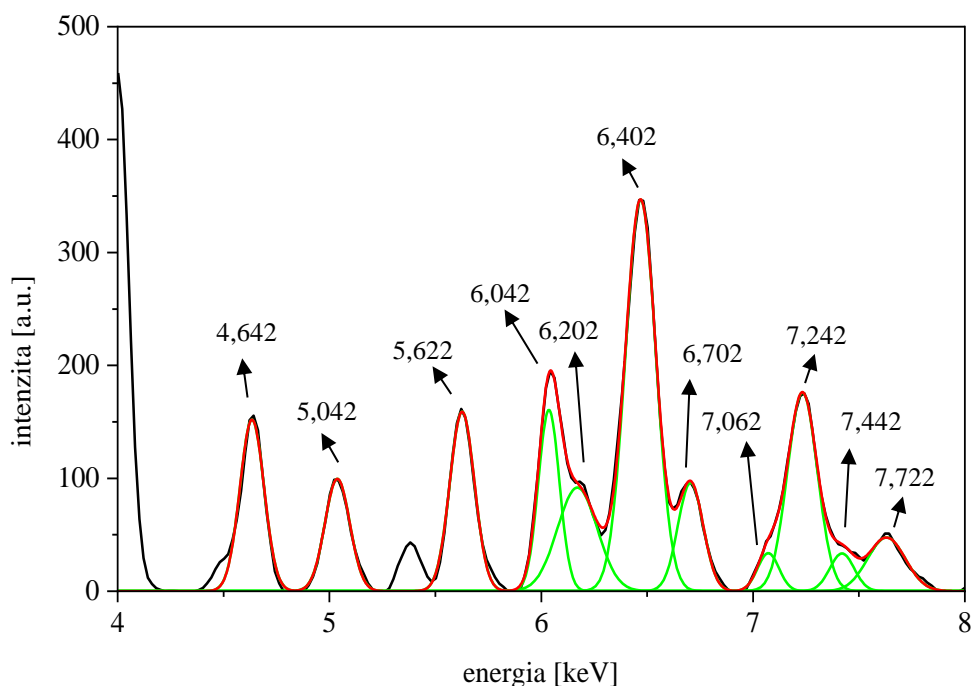
4.1 Analýza spektier S4444 až S4440

Každé XRF spektrum namerané pre značky s chemickými kódmi S4444 až S4440 bolo vyhodnocované v Origin 2019b. XRF spektrá značiek s chemickým kódom S4440 neobsahujúce oxid dysprózitý tlačené na ISO papier, PET fóliu, papier Whatman i kancelársky papier boli preložené krivkou (Obrázok 33), čím sa poukázalo na prítomnosť píku so spektrálnym maximom 7,122 keV, ktorý by s najväčšou pravdepodobnosťou odpovedal energii emisnej čiary K_{β} železa (7,059 keV). Spektrálne maximum pozorovaného susedného píku s hodnotou 7,442 keV by korešpondovalo s energiou emisnej čiary K_{α} niklu (7,480 keV). Prítomnosť týchto dvoch prvkov by mohla byť vysvetlená tým, že počas procesu mletia oxidov lantanoidov v downole dochádza nárazmi sklenených guľčiek na lopatky nerezového miešadla k jeho opotrebovaniu a tým sa dostanú do zmesí prvky C, Fe, Ni, prípadne mnohé ďalšie.



Obrázok 33 – XRF spektrum značky s chemickým kódom S4440 preložené krivkou

Na základe tohto zistenia boli s cieľom preložiť krivkou aj pík s hodnotou spektrálneho maxima 7,122 keV spätne analyzované spektrá značiek s chemickými kódmi S4444 až S4441. V XRF spektrách značiek obsahujúcich aj oxid dysprózitý bol rozpoznávaný pík s hodnotou 7,062 keV (Obrázok 34), ktorého spektrálne maximum by bolo približne súhlasné s hodnotou 7,122. Pre stanovenie relatívnej intenzity Dy v kóde je teda vždy nutné odčítať intenzitu čiary, ktorej prislúcha spektrálne maximum $7,24 \pm 0,02$, čo odpovedá energii emisnej čiary dysprózia.



Obrázok 34 – XRF spektrum značky s chemickým kódom S4444 preložené krivkou

Bolo pozorované, že pík emisnej čiary K_{β} železa rozširuje pík emisnej čiary L_{β} dysprózia a má vplyv na určenie výsledných relatívnych intenzít Dy, ale nie až v takej miere ako má čiara K_{α} železa vplyv L_{α} dysprózia. Analýzou spektier bolo vyvrátené tvrdenie, že intenzita emisnej čiary K_{β} železa nemá vplyv na spoľahlivosť určenia Dy.

4.2 Vplyv doby mletia na výsledné hodnoty relatívnych intenzít

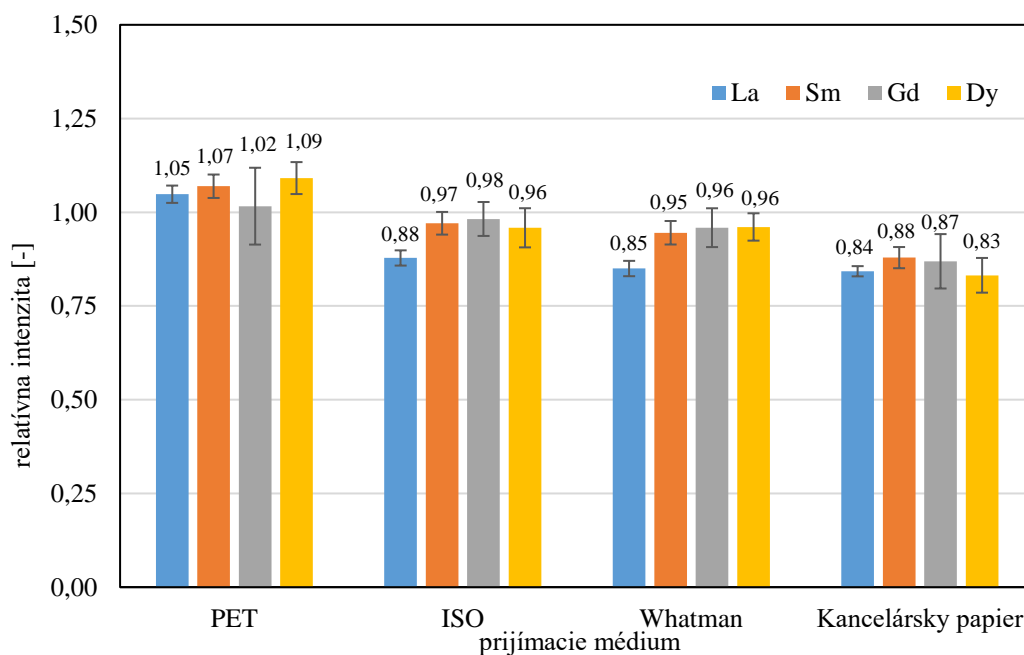
Cieľom tohto experimentu bolo preštudovať vplyv času mletia na priemerné hodnoty intenzít prvkov La, Sm, Gd, Dy k Nb a určiť časový interval zodpovedný za dosiahnutie výsledných relatívnych intenzít s hodnotou 1, ktoré by odpovedali chemickému kódu S4444.

Experiment bol realizovaný mletím zmesi oxidov lantanoidov v dowanole v časových intervaloch 4, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56 až 80 hodín so zložením uvedeným v tabuľkách (Tabuľka 2–3). Vzniknuté disperzie sa použili na prípravu tlačových kompozíc pre tlač značiek tampónovou tlačovou technikou na prijímacie médiá PET fólia, ISO papier, papier Whatman a kancelársky papier. Na každom substráte bolo vytvorených 6 značiek, ktoré sa analyzovali ručným XRF spektrometrom VANTA.

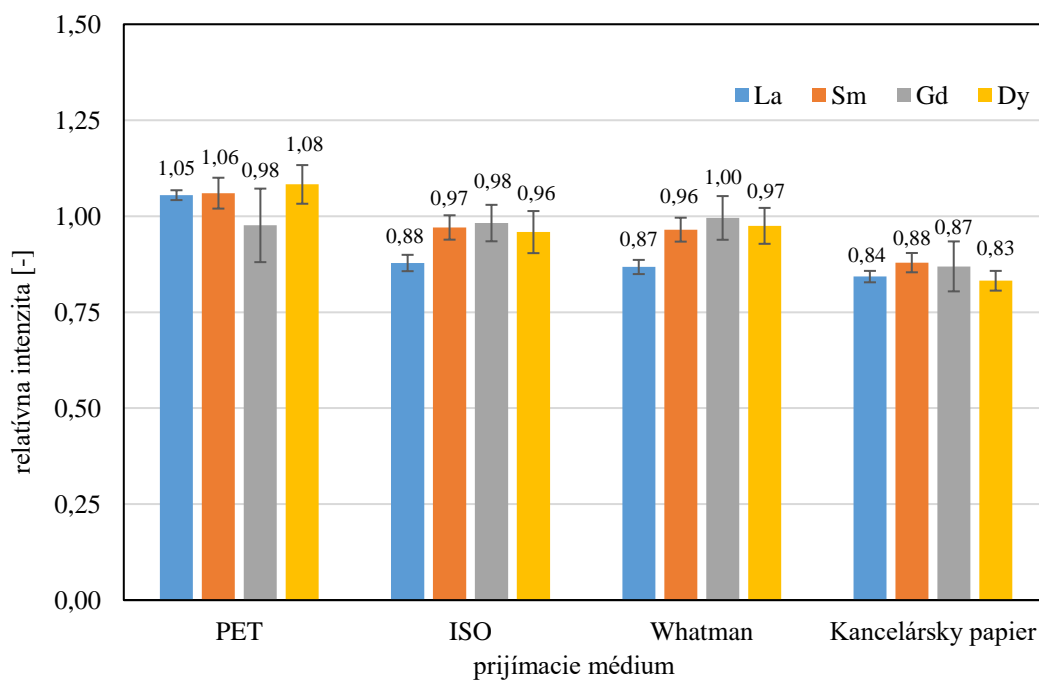
Pre všetky značky bola vyhodnotená relatívna intenzita, ktorá sa počítala ako pomer intenzity daného prvku k intenzite nióbu. Zo získaných šiestich hodnôt bol určený aritmetický priemer a interval spoľahlivosti podľa vzťahu (9), v ktorom s symbolizuje smerodajnú odchýlku, n_m počet meraní a t_{α} je kritická hodnota Studentovho rozdelenia, ktorej hodnota je stanovená na 2,571 pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$ a počet stupňov voľnosti v ($v = n_m - 1$).

$$IS = s \cdot \frac{t_{\alpha}}{\sqrt{n_m}} \quad (9)$$

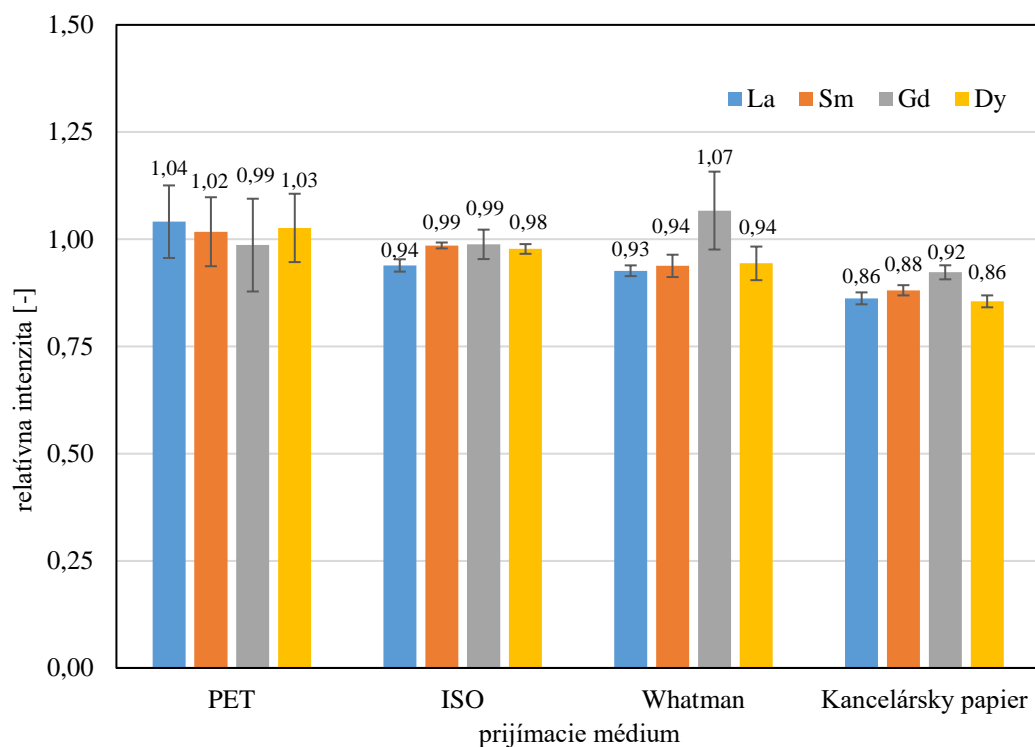
Priemerné hodnoty relatívnych intenzít prvkov La, Sm, Gd, Dy na prijímacom médiu PET, ISO, Whatman a kancelárskom papieri pre jednotlivé časy mletia sú znázornené na obrázkoch (Obrázok 35–43). Chybové úsečky vynesené pre každý prvok obsahujú hodnoty vypočítaných intervalov spoľahlivosti.



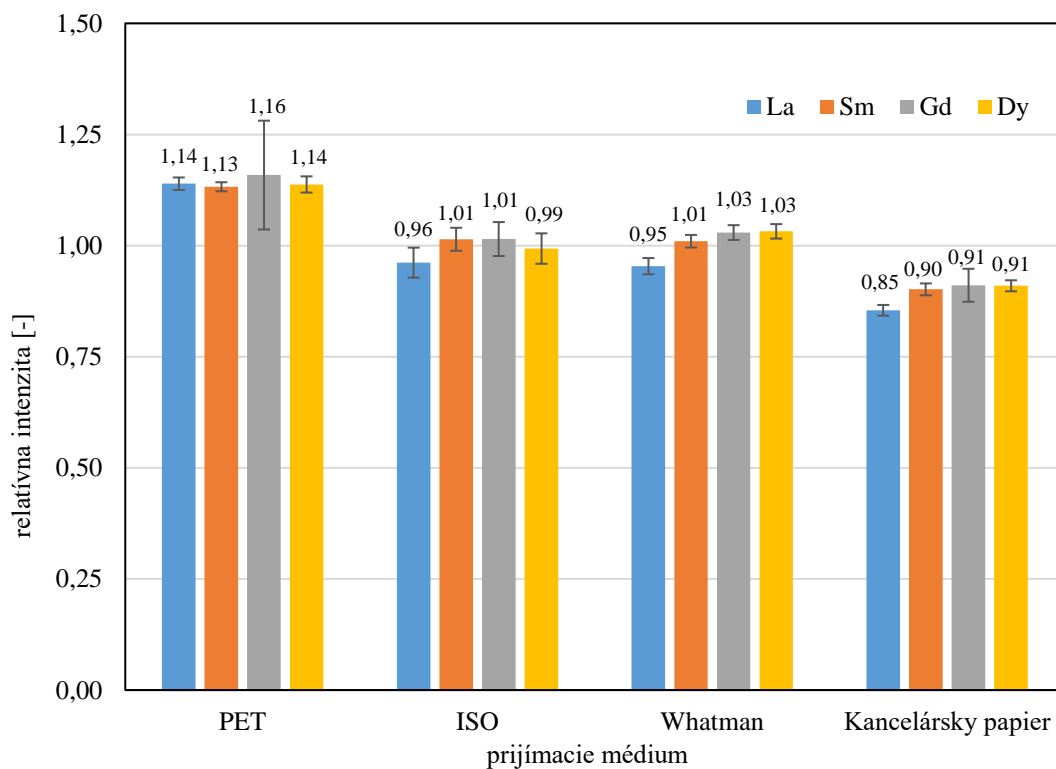
Obrázok 35 – Priemerné relatívne intenzity značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 4 hodiny



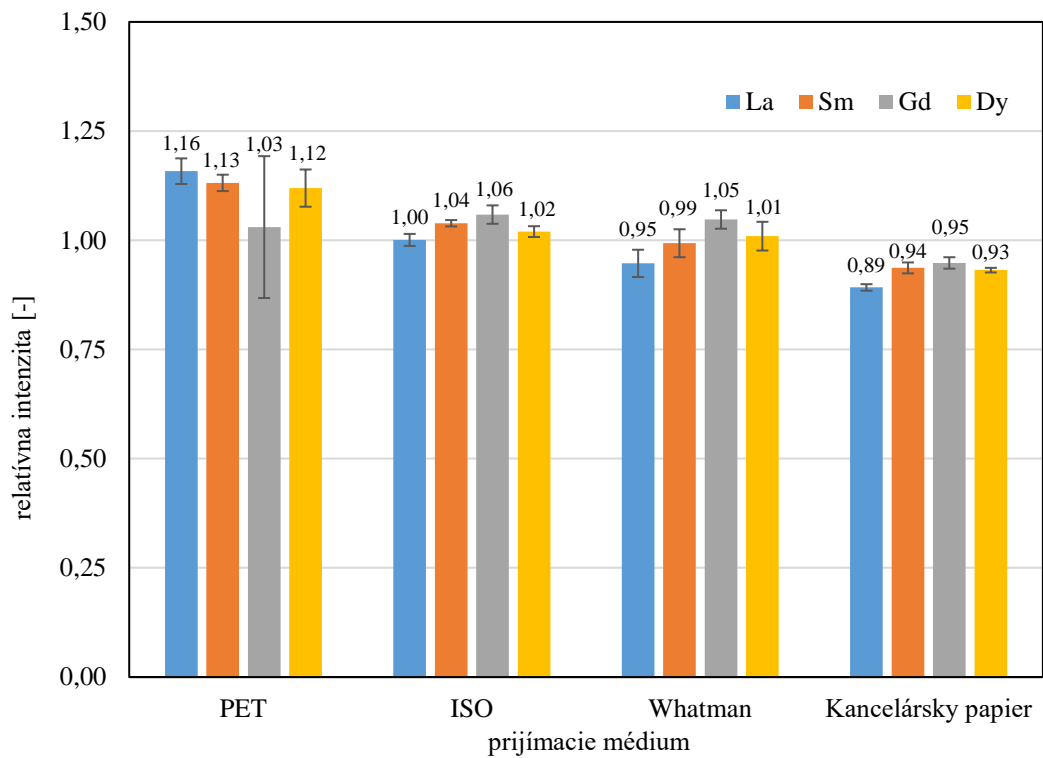
Obrázok 36 – Priemerné relatívne intenzity značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 8 hodín



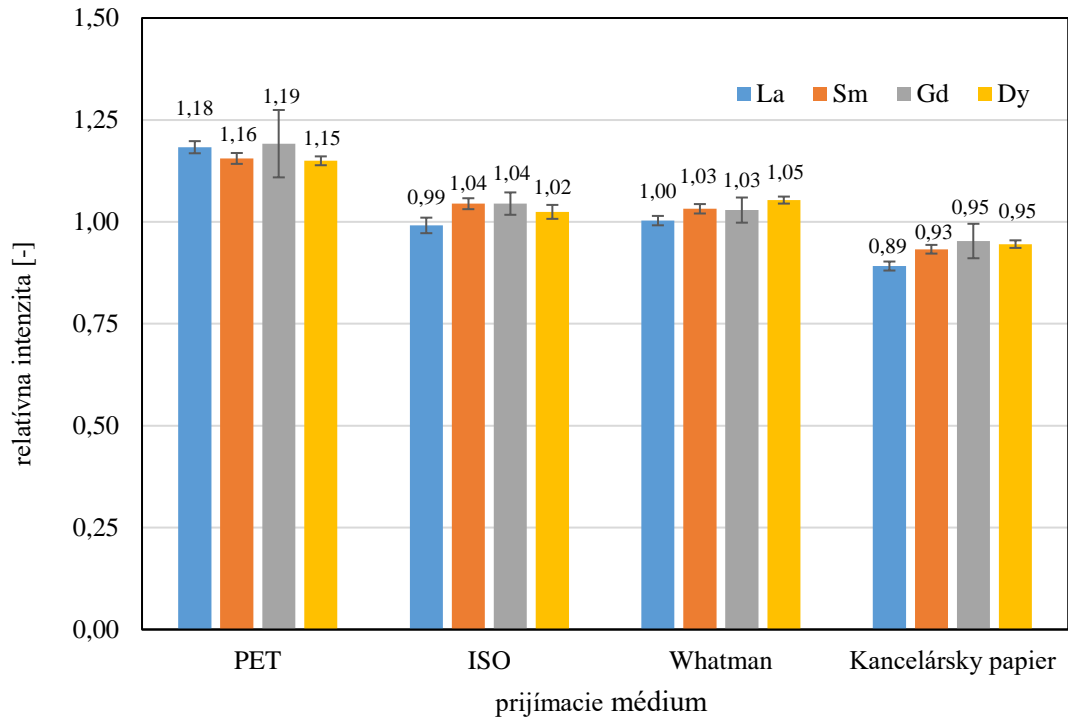
Obrázok 37 – Priemerné relatívne intenzity značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 16 hodín



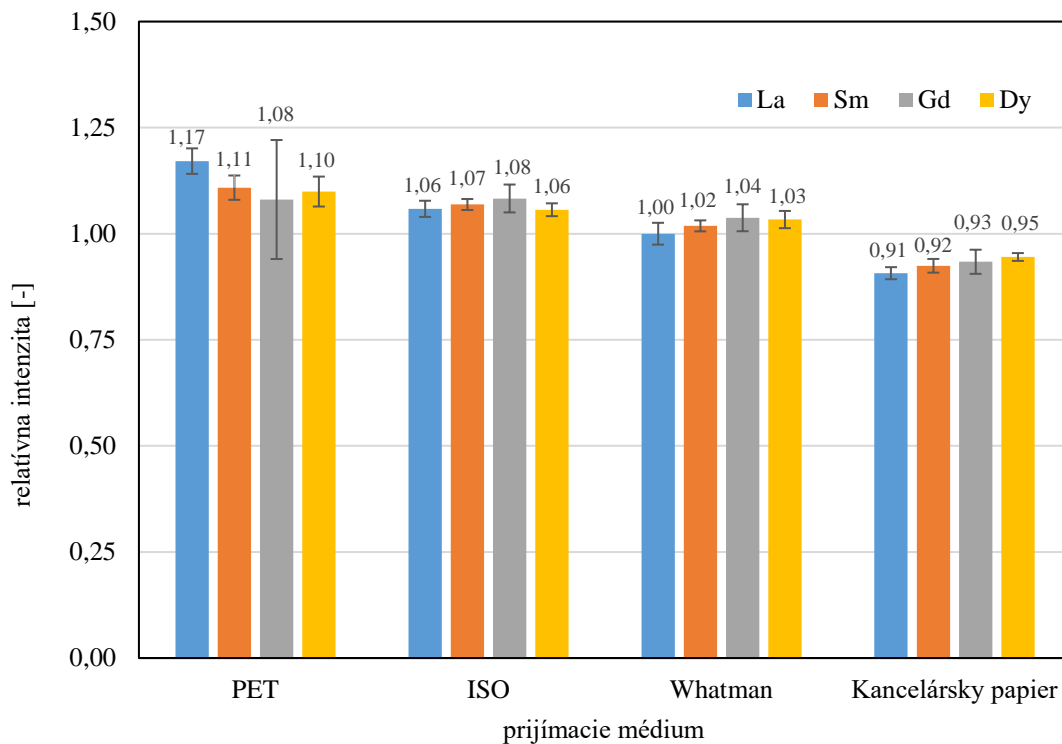
Obrázok 38 – Priemerné relatívne intenzity značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 24 hodín



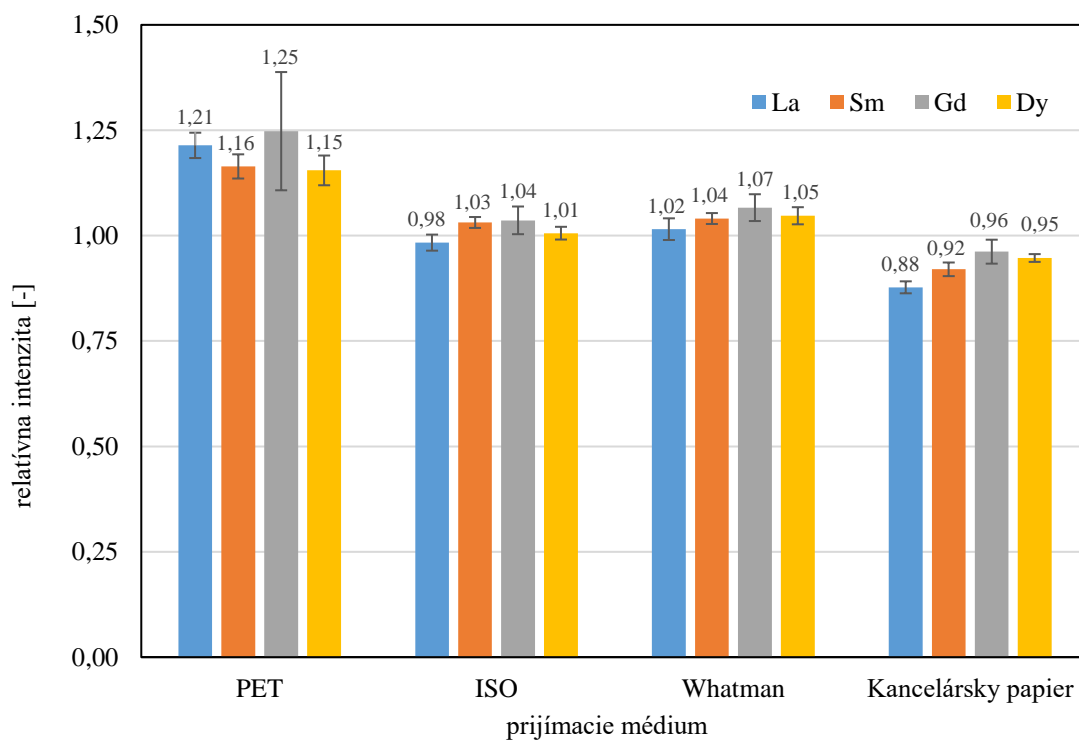
Obrázok 39 – Priemerné relatívne intenzity značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 32 hodín



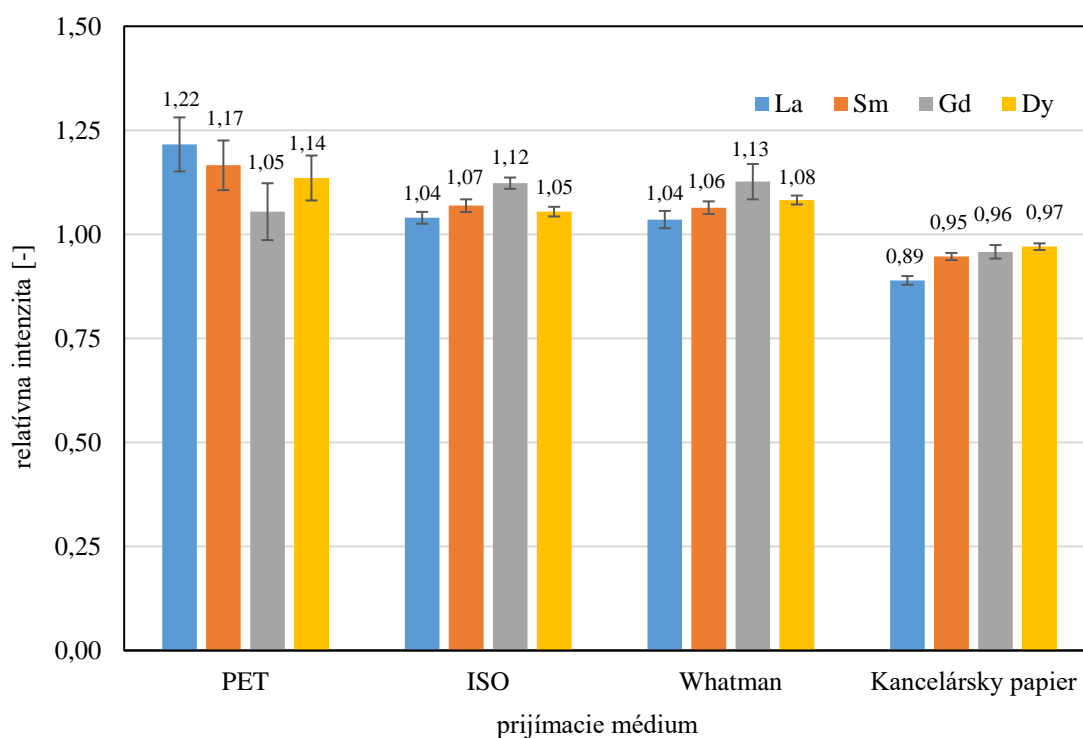
Obrázok 40 – Priemerné relatívne intenzity značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 40 hodín



Obrázok 41 – Priemerné relatívne intenzity značiek obsahujúcich disperziu S444 mletú 48 hodín



Obrázok 42 – Priemerné relatívne intenzity značiek obsahujúcich disperziu S444 mletú 56 hodín



Obrázok 43 – Priemerné relatívne intenzity značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 80 hodín

Časový interval mletia disperzií použitých na prípravu kompozíc pre tlač značiek mal výrazný vplyv na výsledné hodnoty priemerných relatívnych intenzít na jednotlivých prijímacích médiách, najmä na relatívnu intenzitu lantanu. S narastajúcou dobou mletia sa veľkosť častíc zmenšovala, čo zapríčinilo vznik vzorky s povrchom vykazujúcim väčšiu homogenitu. Tento jav sa prejavil v úprave hodnôt relatívnych intenzít na približnú hodnotu 1 (doba mletia 40 hodín) a taktiež sa odzrkadlil na stanovených intervaloch spoľahlivosti, ktorých rozpätie sa znížilo. Mletie disperzií počas dlhších časových úsekov (80 hodín) spôsobilo, že relatívna intenzita bola vyššia ako 1, preto bol pre ďalšie experimenty stanovený čas 40 hodín ako doba mletia vhodná pre dosiahnutie pomerov približujúcich sa 1. Taktiež bol tento časový interval dodržaný pri príprave disperzií s kódmi S4444 až S4440.

4.2.1 Studentov test t pre časy mletia 4 a 40 hodín

Štatistická významnosť rozdielov priemerov relatívnych intenzít pre časy mletia 4 a 40 hodín bola analyzovaná Studentovým testom t (Tabuľka 5–8). Cieľom bolo zistiť, či odlišnosť spočítaných priemerov relatívnych intenzít je štatisticky významná alebo či ide o odchýlku spôsobenú náhodnými chybami. Rozdiely priemerov relatívnych intenzít pre dobu mletia 4 a 40 hodín stanovené na materiáloch PET, ISO, Whatman a kancelárskom papieri boli vo všetkých prípadoch štatisticky významné. Tým sa potvrdzuje, že mletím oxidov lantanoidov vznikajú menšie častice majúce vplyv na výsledné hodnoty intenzít La, Sm, Gd a Dy k Nb.

Tabuľka 5 – Štatistická významnosť rozdielov priemerov rel. intenzít značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 4 a 40 hodín tlačných na substrát PET pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

čas [hod]	4 hod		40 hod		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,05	0,02	1,18	0,01	2,228	11,139	áno
Sm	1,07	0,03	1,16	0,01	2,228	5,708	áno
Gd	1,02	0,10	1,19	0,08	2,228	3,035	áno
Dy	1,09	0,04	1,15	0,01	2,228	2,984	áno

Tabuľka 6 – Štatistická významnosť rozdielov priemerov rel. intenzít značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 4 a 40 hodín tlačných na substrát ISO pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

čas [hod]	4 hod		40 hod		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,88	0,02	0,99	0,02	2,228	9,287	áno
Sm	0,97	0,03	1,04	0,01	2,228	5,031	áno
Gd	0,98	0,05	1,04	0,03	2,228	2,678	áno
Dy	0,96	0,05	1,02	0,02	2,228	2,691	áno

Tabuľka 7 – Štatistická významnosť rozdielov priemerov rel. intenzít značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 4 a 40 hodín tlačných na substrát Whatman pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

čas [hod]	4 hod		40 hod		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,85	0,04	1,00	0,01	2,228	8,051	áno
Sm	0,95	0,04	1,03	0,01	2,228	4,213	áno
Gd	0,96	0,04	1,03	0,03	2,228	2,955	áno
Dy	0,96	0,04	1,05	0,01	2,228	5,287	áno

Tabuľka 8 – Štatistická významnosť rozdielov priemerov rel. intenzít značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 4 a 40 hodín tlačných na kancelárskom papieri pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

čas [hod]	4 hod		40 hod		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,84	0,01	0,89	0,01	2,228	6,208	áno
Sm	0,88	0,02	0,93	0,01	2,228	4,618	áno
Gd	0,87	0,06	0,95	0,04	2,228	2,530	áno
Dy	0,83	0,02	0,95	0,01	2,228	9,741	áno

4.2.2 Studentov test t pre relatívne intenzity

Medzi použitými substrátmi bola v hodnotách priemerných relatívnych intenzít značiek pozorovaná odchýlka, a preto bola posudzovaná štatistická významnosť rozdielov priemerov relatívnych intenzít pre zvolenú hladinu významnosti $\alpha = 0,05$ (Tabuľka 9–14), ktorá mohla vychádzať z konkrétnych vlastností daného materiálu alebo byť spôsobená náhodnými chybami.

Štatistická významnosť rozdielov priemerov medzi prijímacími médiami PET a ISO, PET a Whatman, PET a kancelársky papier bola očakávaná, pretože proces tampónovej tlače na PET fóliu s nesajúcim povrchom prebieha v porovnaní s papierovými médiami v odlišnom režime. Vlastnosti povrchu spôsobujú, že pri tampónovej tlači, priamo po kontakte tampónu s polyetylénereftalátovou fóliou, vznikajú miesta obsahujúce väčší nános farby.

Medzi papierovými médiami so savým povrchom bol rozdiel priemerov relatívnych intenzít očakávaný ako štatisticky nevýznamný, čo sa potvrdilo pri porovnávaní substrátov ISO a Whatman. Medzi materiálmi ISO a kancelársky papier, Whatman a kancelársky papier bola zistená štatistická významnosť, ktorá mohla byť zapríčinená finálnou povrchovou úpravou papiera uskutočnenou pri jeho výrobe. Modifikácia papiera mohla spôsobiť, že priemerné hodnoty relatívnych intenzít prvkov nedosahovali hodnotu 1, ale boli pod týmto limitom.

Tabuľka 9 – Štatistická významnosť rozdielov priemerov rel. intenzít značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 40 hodín tlačenú na substrátoch PET a ISO pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

substrát	PET		ISO		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,18	0,01	0,99	0,02	2,228	18,619	áno
Sm	1,16	0,01	1,04	0,01	2,228	13,773	áno
Gd	1,19	0,08	1,04	0,03	2,228	3,960	áno
Dy	1,15	0,01	1,02	0,02	2,228	14,524	áno

Tabuľka 10 – Štatistická významnosť rozdielov priemerov rel. intenzít značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 40 hodín tlačenú na substrátoch PET a Whatman pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

substrát	PET		Whatman		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,18	0,01	1,00	0,01	2,228	22,457	áno
Sm	1,16	0,01	1,03	0,01	2,228	16,418	áno
Gd	1,19	0,08	1,03	0,03	2,228	4,333	áno
Dy	1,15	0,01	1,05	0,01	2,228	16,330	áno

Tabuľka 11 – Štatistická významnosť rozdielov priemerov rel. intenzít značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 40 hodín tlačenú na substrátoch PET a kancelársky papier pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

substrát	PET		Kancelársky papier		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,18	0,01	0,89	0,01	2,228	36,919	áno
Sm	1,16	0,01	0,93	0,01	2,228	30,585	áno
Gd	1,19	0,08	0,95	0,04	2,228	6,035	áno
Dy	1,15	0,01	0,95	0,01	2,228	33,548	áno

Tabuľka 12– Štatistická významnosť rozdielov priemerov rel. intenzít značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 40 hodín tlačenú na substrátoch ISO a Whatman pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

substrát	ISO		Whatman		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,99	0,02	1,00	0,01	2,228	1,240	nie
Sm	1,04	0,01	1,03	0,01	2,228	1,655	nie
Gd	1,04	0,03	1,03	0,03	2,228	0,905	nie
Dy	1,02	0,02	1,05	0,01	2,228	3,547	áno

Tabuľka 13 – Štatistická významnosť rozdielov priemerov rel. intenzít značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 40 hodín tlačenú na substrátoch ISO a kancelársky papier pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

substrát	ISO		Kancelársky papier		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,99	0,02	0,89	0,01	2,228	10,625	áno
Sm	1,04	0,01	0,93	0,01	2,228	15,282	áno
Gd	1,04	0,03	0,95	0,04	2,228	4,272	áno
Dy	1,02	0,02	0,95	0,01	2,228	9,543	áno

Tabuľka 14 – Štatistická významnosť rozdielov priemerov rel. intenzít značiek obsahujúcich disperziu S4444 mletú 40 hodín tlačenú na substrátoch Whatman a kancelársky papier pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

substrát	Whatman		Kancelársky papier		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,00	0,01	0,89	0,01	2,228	16,410	áno
Sm	1,03	0,01	0,93	0,01	2,228	14,783	áno
Gd	1,03	0,03	0,95	0,04	2,228	3,401	áno
Dy	1,05	0,01	0,95	0,01	2,228	20,015	áno

4.3 Opakovateľnosť stanovenia relatívnych intenzít XRF spektrometriou

S cieľom preveriť opakovateľnosť merania s následným určením hodnôt relatívnych intenzít prvkov La, Sm, Gd a Dy bol uskutočnený experiment, ktorý spočíval v meraní značky s chemickým kódom S4444 (mletie 40 hodín) potlačenej na prijímacích médiách – PET fólii, ISO papieri, papieri Whatman a kancelárskom papieri na 6 miestach. Aby bola značka analyzovaná v šiestich odlišných bodoch, tak sa vždy pred každým meraním substrát obsahujúci chemickú značku otočil na výstupe RTG žiarenia o 60°. Z nameraných hodnôt intenzít boli vypočítané relatívne intenzity, priemerná hodnota relatívnych intenzít a interval spoľahlivosti (Tabuľka 15–18).

Intenzity signálov prvkov La, Sm, Gd, Dy a Nb zmerané na jednej konkrétnej značke nanesej na danom médiu boli výrazne odlišné (Obrázok 44, Obrázok 46, Obrázok 48, Obrázok 50). Rozdielne hodnoty však nemali vplyv na výsledné relatívne intenzity lantánu, samária, gadolína a dysprózia (Obrázok 45, Obrázok 47, Obrázok 49, Obrázok 51), preto treba vyzdvihnúť dôležitosť zavedenia nióbu ako vnútorného štandardu.

Tabuľka 15 – Priemerná hodnota rel. intenzít a interval spoľahlivosti značky na PET fólii

č. vzorky	1	2	3	4	5	6	priemer	interval spoľahlivosti
La	1,21	1,21	1,20	1,22	1,24	1,19	1,21	0,02
Sm	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,14	1,15	0,01
Gd	1,24	1,20	1,14	1,19	1,09	1,08	1,16	0,07
Dy	1,15	1,13	1,14	1,15	1,15	1,15	1,14	0,01

Tabuľka 16 – Priemerná hodnota rel. intenzít a interval spoľahlivosti značky na ISO papieri

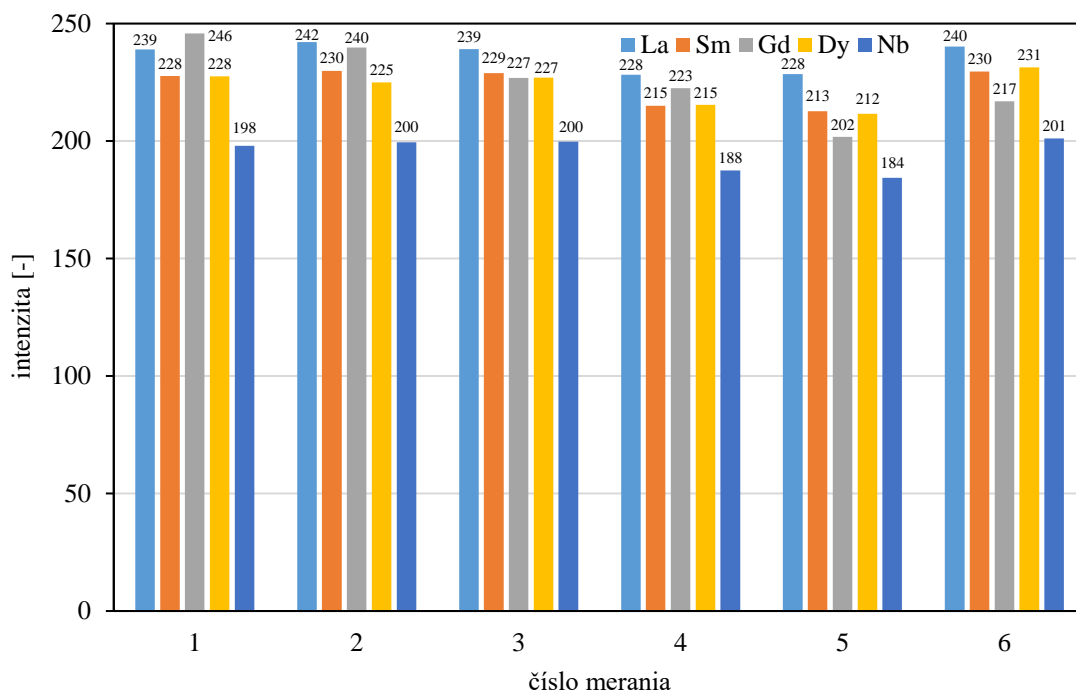
č. vzorky	1	2	3	4	5	6	priemer	interval spoľahlivosti
La	1,05	1,03	1,04	1,05	1,02	1,04	1,04	0,01
Sm	1,06	1,03	1,05	1,06	1,05	1,03	1,05	0,01
Gd	1,04	1,07	1,03	1,10	1,04	1,04	1,05	0,03
Dy	1,04	1,02	1,03	1,04	1,02	1,04	1,03	0,01

Tabuľka 17 – Priemerná hodnota rel. intenzít a interval spoľahlivosti značky na papieri Whatman

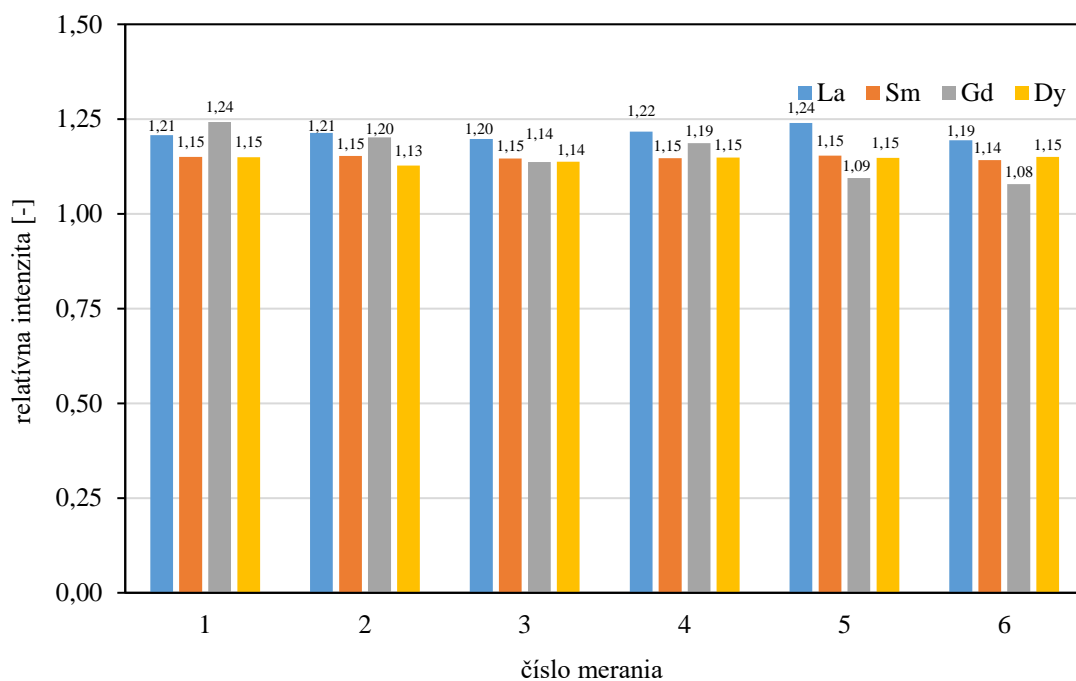
č. vzorky	1	2	3	4	5	6	priemer	interval spoľahlivosti
La	1,05	1,04	1,04	1,04	1,03	1,03	1,04	0,01
Sm	1,05	1,04	1,03	1,04	1,02	1,03	1,04	0,01
Gd	1,08	1,04	1,02	1,08	0,99	1,08	1,05	0,04
Dy	1,06	1,07	1,05	1,04	1,03	1,03	1,05	0,02

Tabuľka 18 – Priemerná hodnota rel. intenzít a interval spoľahlivosti značky na kancelárskom papieri

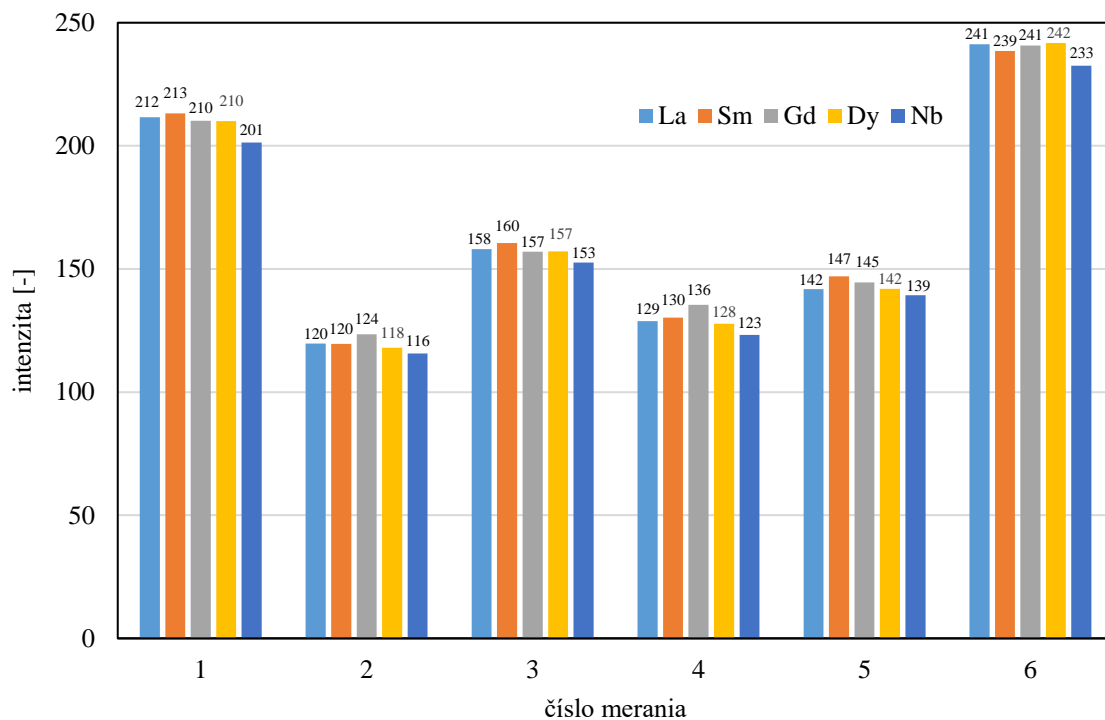
č. vzorky	1	2	3	4	5	6	priemer	interval spoľahlivosti
La	0,92	0,93	0,93	0,94	0,93	0,94	0,93	0,01
Sm	0,92	0,94	0,94	0,94	0,95	0,93	0,94	0,01
Gd	0,95	0,96	0,96	0,99	0,91	0,98	0,96	0,03
Dy	0,94	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95	0,01



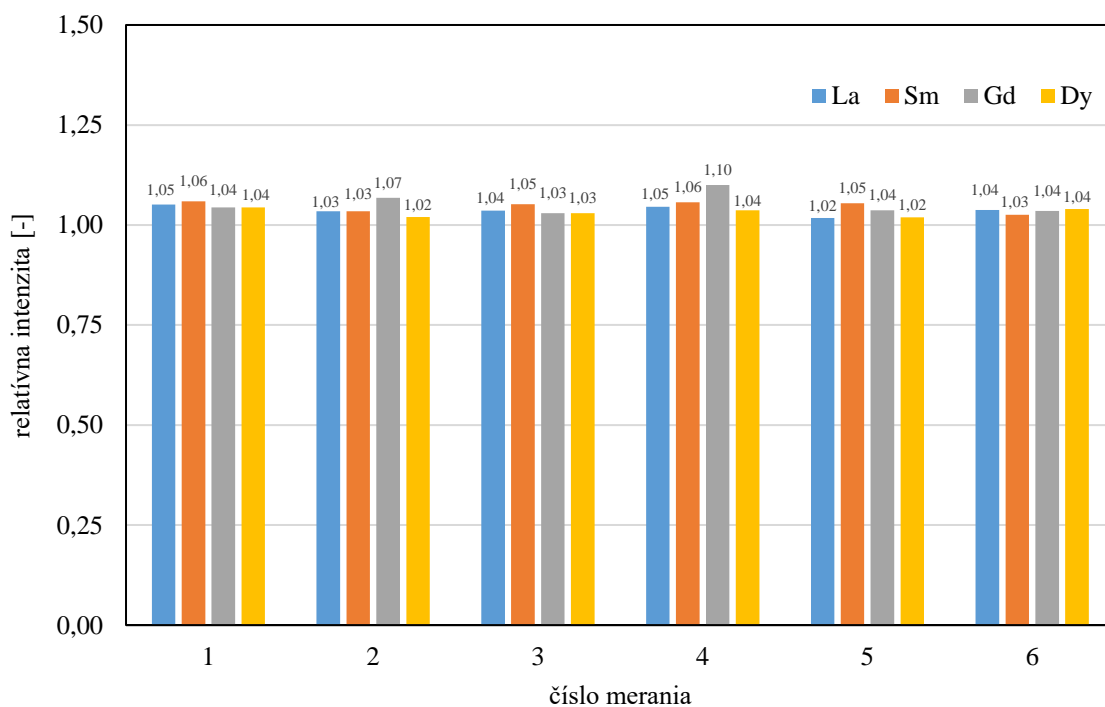
Obrázok 44 – Intenzity signálov namerané na 6 miestach značky vytlačenej na PET fólii



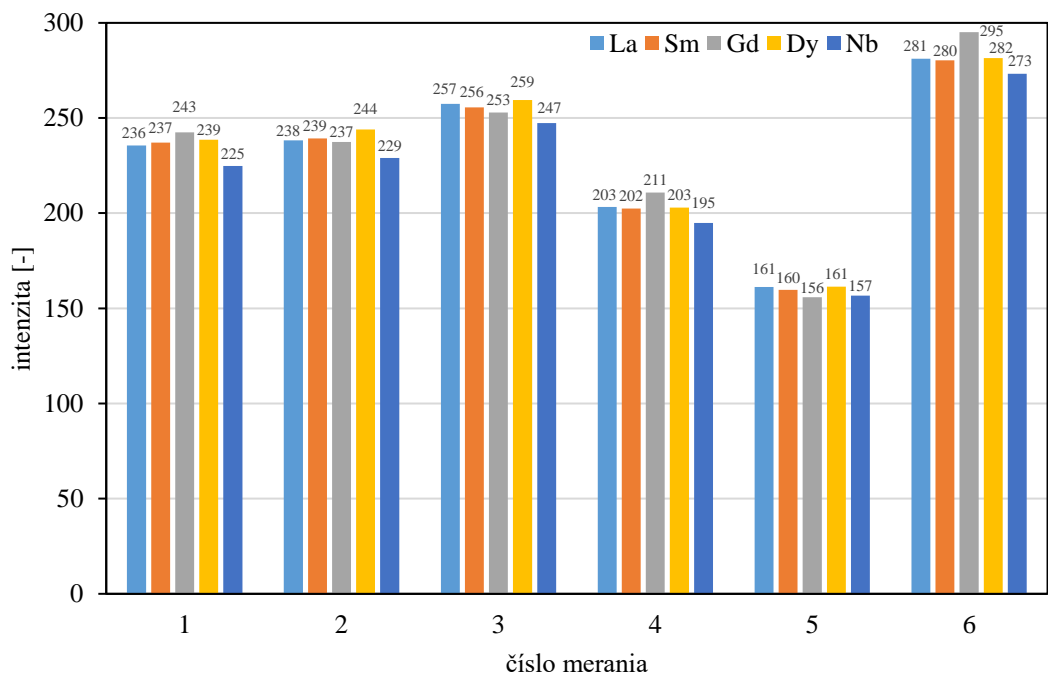
Obrázok 45 – Relatívne intenzity značky vytlačenej na PET fólii určené pre 6 miest



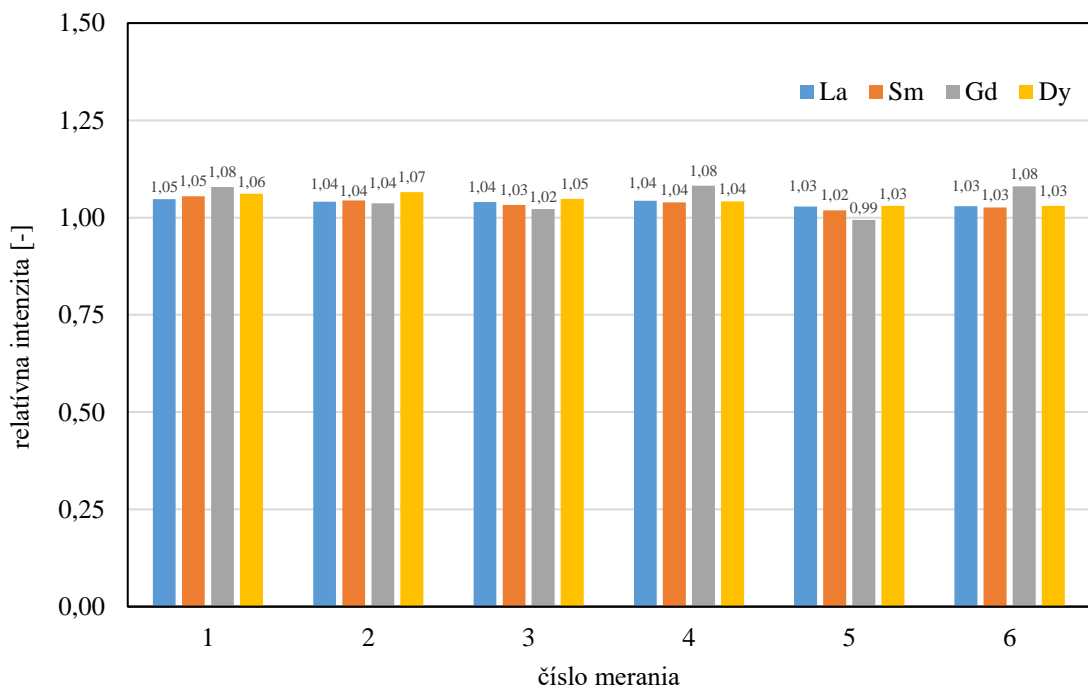
Obrázok 46 – Intenzity signálov namerané na 6 miestach značky vytlačenej na ISO papieri



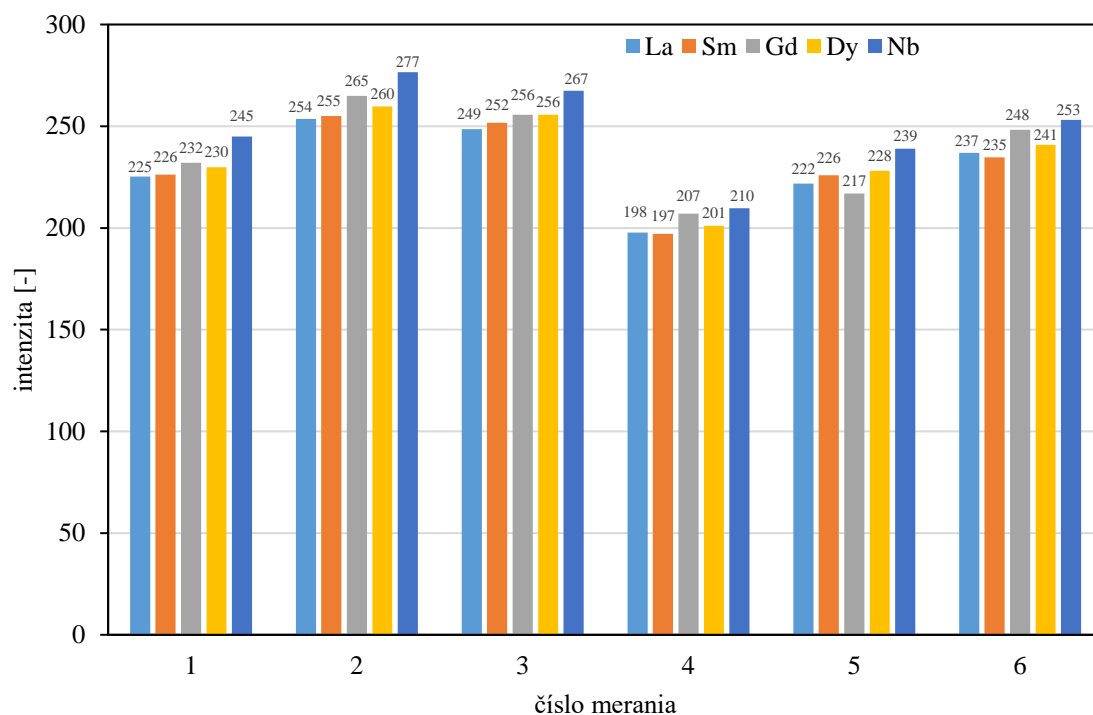
Obrázok 47 – Relatívne intenzity značky vytlačenej na ISO papieri určené pre 6 miest



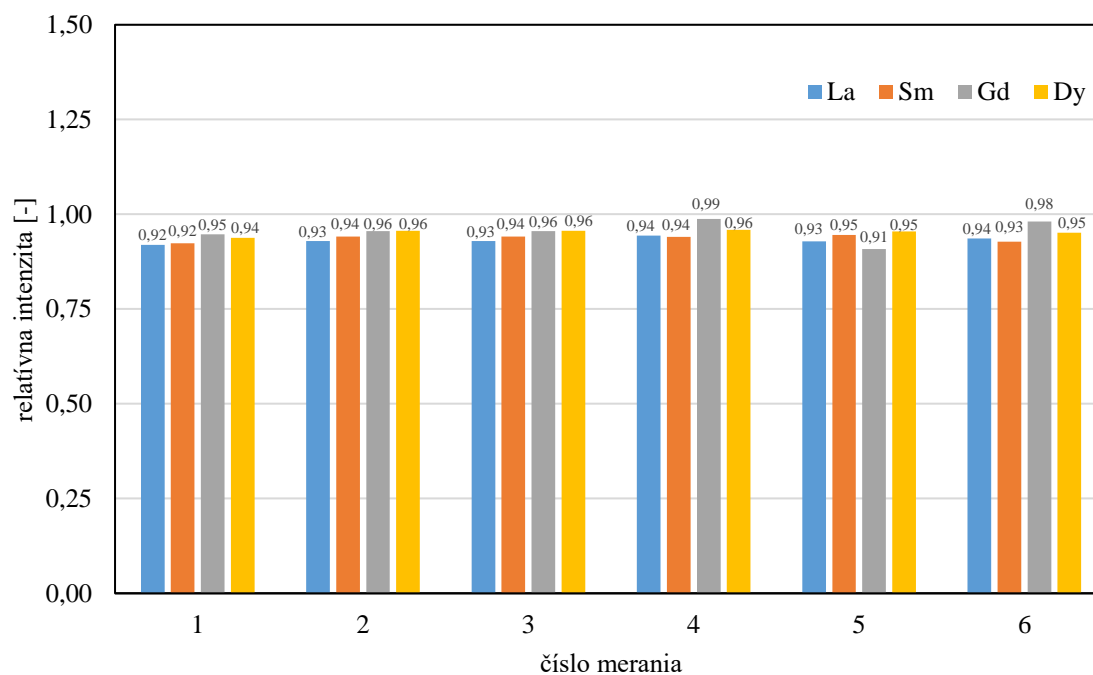
Obrázok 48 – Intenzity signálov namerané na 6 miestach značky vytlačenej na papieri Whatman



Obrázok 49 – Relatívne intenzity značky vytlačenej na papieri Whatman určené pre 6 miest



Obrázok 50 – Intenzity signálov namerané na 6 miestach značky vytlačenej na kancelárskom papieri



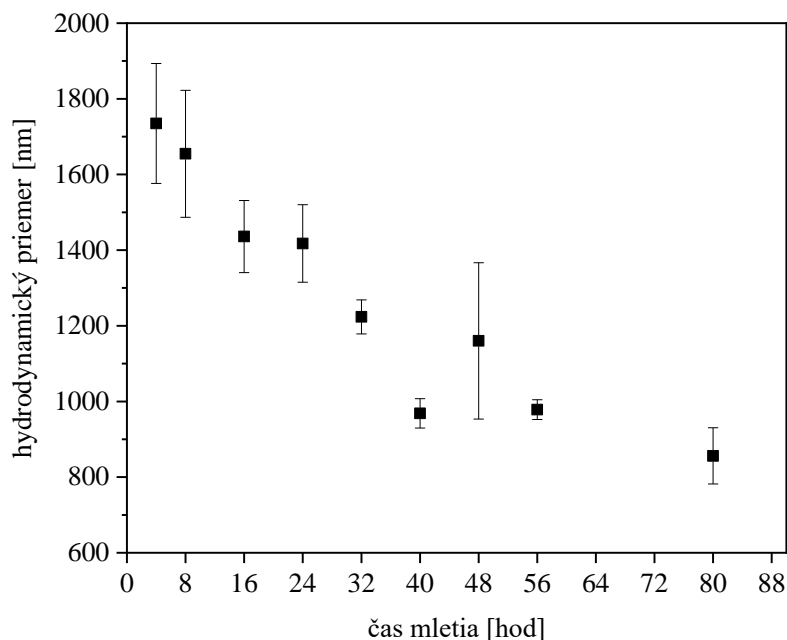
Obrázok 51 – Relatívne intenzity značky vytlačenej na kancelárskom papieri určené pre 6 miest

4.4 Vplyv procesu mletia na výslednú veľkosť častíc

Experiment orientovaný na preštudovanie procesu mletia agregátov zmesi S4444 bol realizovaný mletím práškových oxidov v rozpúšťadle – dowlanol, pretože v dôsledku vyššej viskozity rozpúšťadla je mletie v kvapalnom prostredí účinnejšie ako mletie iba suchej práškovej zmesi. Cieľom bolo účinkom mechanickej energie pomlieť zmes oxidov v laboratórnom zariadení na veľkosť približne 250 nm. Sledoval sa tiež vplyv doby mletia (4, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56 a 80 hodín) na výslednú veľkosť častíc, ktorá bola stanovená metódou DLS a SEM .

4.4.1 Veľkosť častíc stanovená metódou DLS

Metódou DLS bol zmeraný hydrodynamický priemer, ktorého závislosť na príslušnom čase mletia je uvedená na obrázku (Obrázok 52) so smerodajnými odchýlkami určenými pre 3 merania. Porovnaním priemerných hodnôt hydrodynamických priemerov častíc, ktoré boli vytvorené uvedeným spôsobom mletia pre časy 4–80 hod, možno vyvodit' záver, že mletie malo význam, pretože s narastajúcou dobou mletia sa dosiahla menšia veľkosť častíc. Je tiež možné uvažovať, že disperzie obsahujú aj častice menších rozmerov, ale keďže rozptyl svetla závisí na veľkosti častíc (čím menšie častice tým menší rozptyl, ktorý zatieni rozptyl väčších častíc), tak je ich počet pravdepodobne výrazne nižší. Rovnako je možné, že v disperzii sú prítomné aj častice väčšie ako 1800 nm, ktoré ale nie sú zaznamenané, pretože pri meraní sedimentovali na dno kyvety.



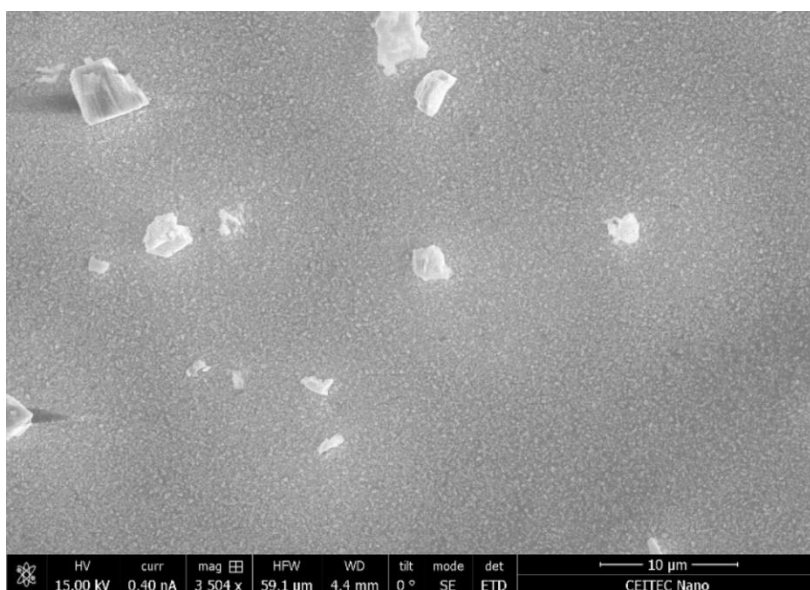
Obrázok 52 – Závislosť hydrodynamického priemeru častíc na dobe mletia

Pre vytvorenie častíc menších rozmerov by bolo potrebné zvýšiť čas doby mletia, čo však v tomto prípade nie je optimálny spôsob, pretože mletím oxidov v dowlanole v sklenej kadičke so sklenenými guľôčkami ako mlecím elementom dochádza k značnému opotrebovaniu

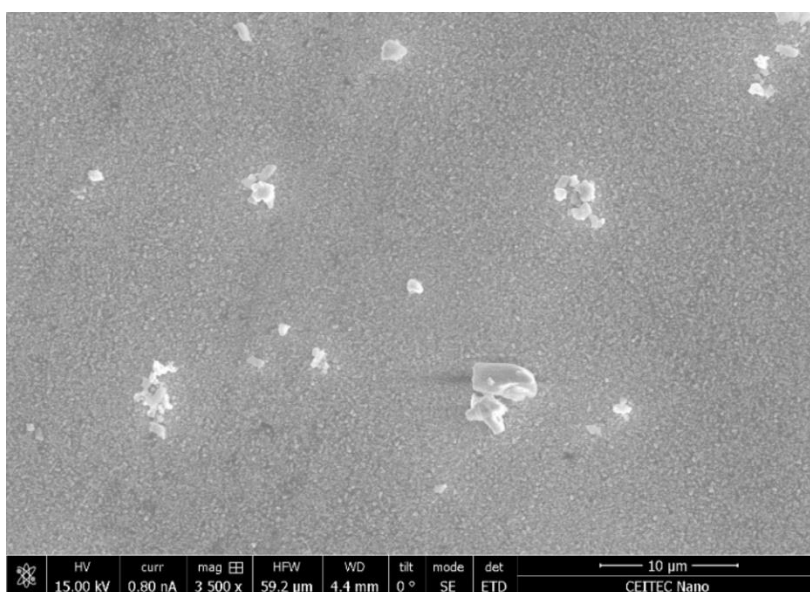
nerozového miešadla. Tento likvidačný účinok môže mať vplyv na výsledné zloženie disperzií oxidov lantanoidov, ktoré následne môžu obsahovať stopové množstvo prvkov ako je C, Fe, Ni, Cr a iné. Oxidy lantanoidov sú charakteristické vyššou tvrdosťou v porovnaní napr. s oxidom titaničitým, a práve z tohto dôvodu je pre produkciu častíc menších rozmerov potreba navrhnuť nový a účinnejší spôsob vysokoenergetického mletia.

4.4.2 Veľkosť častíc stanovená metódou SEM

Snímky vytvorené skenovacím elektrónovým mikroskopom poukazovali na prítomnosť častíc, ktorých veľkosť sa nachádza v intervale od 1 do 3 μm (Obrázok 53, 54).



Obrázok 53 – SEM snímka zmesi oxidov lantanoidov, mletá 4 hodiny, nanosená na FTO skle



Obrázok 54 – SEM snímka zmesi oxidov lantanoidov, mletá 40 hodín, nanosená na FTO skle

4.4.3 Studentov test t pre hydrodynamický priemer

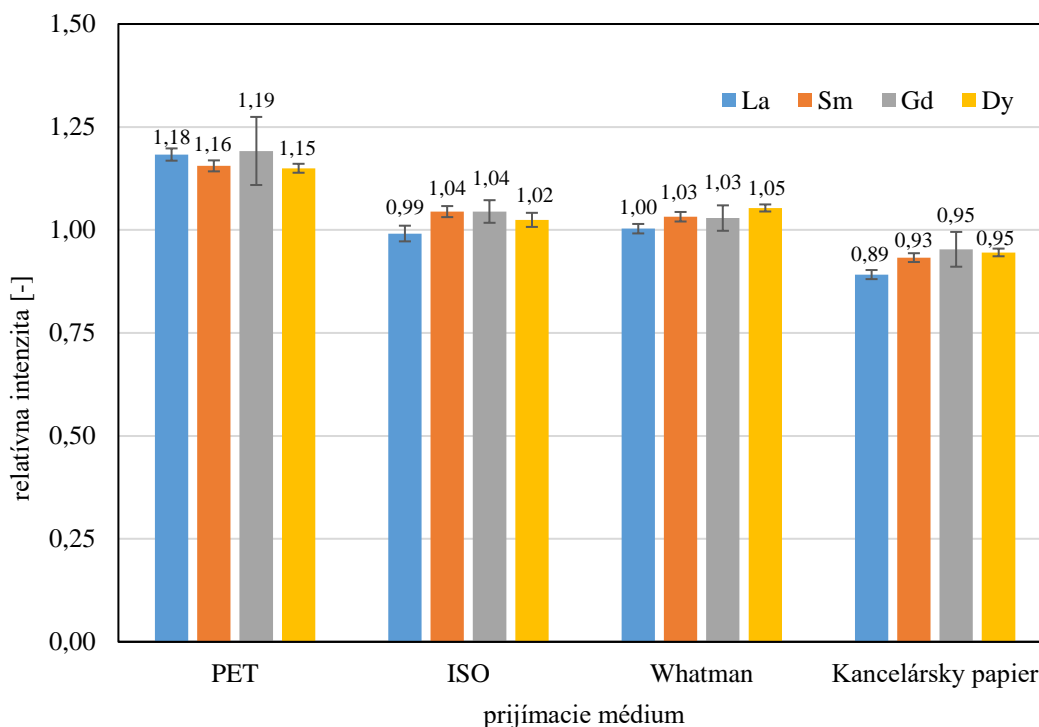
Určenie štatistickej významnosti rozdielov hydrodynamických priemerov bolo uskutočnené pre disperzie S4444 s časom mletia 4 a 40 hodín. Porovnanie poukazuje na to, že aj keď výsledná veľkosť častíc nie je optimálna, tak uvedeným spôsobom mletia dochádza k znižovaniu častíc.

Tabuľka 19 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných hodnôt hydrodynamických priemerov určených pre disperziu S4444 mletú 4 a 40 hodín so zvolenou hladinou významnosti $\alpha = 0,05$

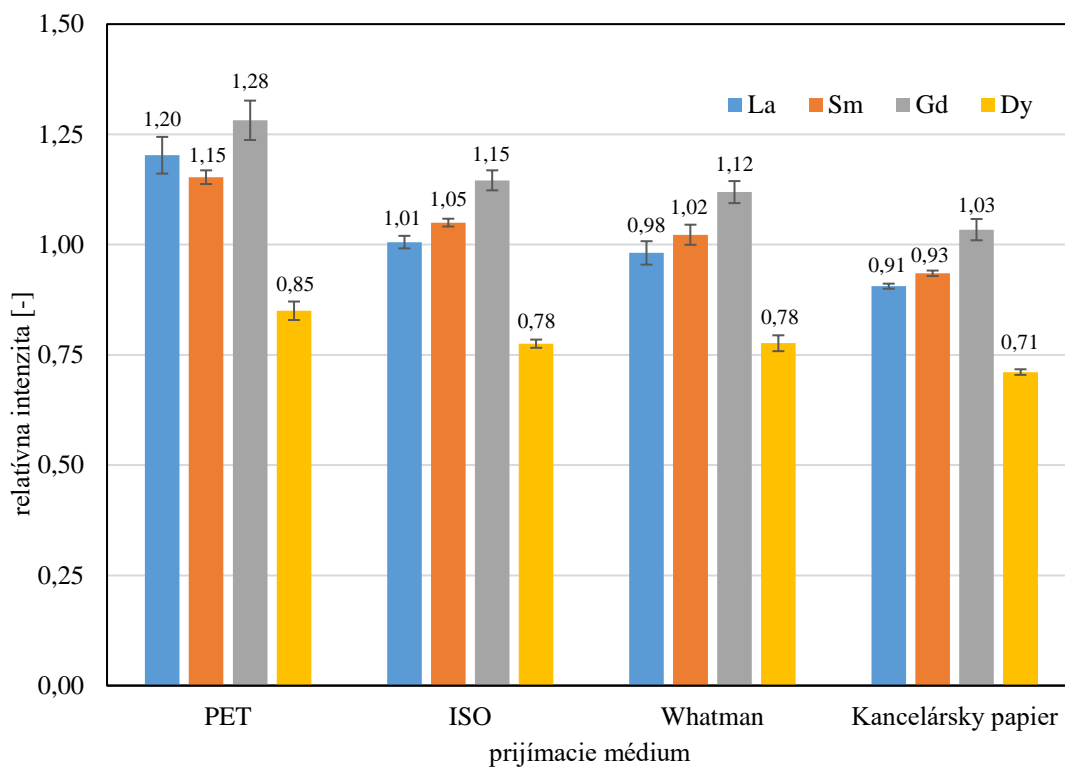
čas mletia [hod]	4		40		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	sm. odchýlka	priemer	sm. odchýlka			
hydrodynamický priemer [nm]	1735	159	969	39	2,228	10,470	áno

4.5 Chemické značky s kódmi S4444 až S4440

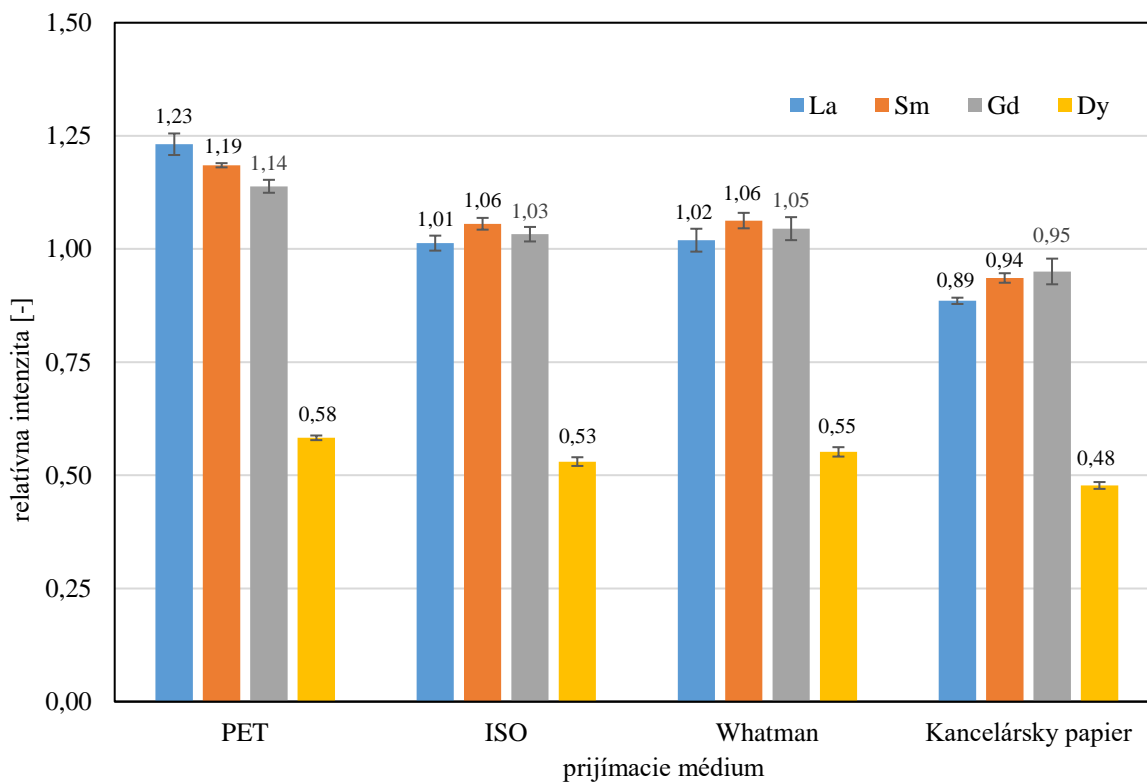
Cieľom práce bolo pripraviť tlačové formulácie s kódmi S4444 až S4440 s hodnotami relatívnych intenzít 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0 pre dysprózium a overiť ich spoľahlivosť čítania a rozpoznania XRF spektrometriou. Dosiahnutie jednotlivých úrovní bolo uskutočnené znížením hmotnosti oxidu dysprózitého z počiatočnej hodnoty na $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, až 0, ktoré sú spolu s navážkami ostatných oxidov uvedené v tabuľke (Tabuľka 4). Výsledné hodnoty relatívnych intenzít pre značky s chemickými kódmi S4444 až S4440 potlačené na prijímacích médiách PET, ISO, Whatman a kancelárskom papieri sú uvedené na obrázkoch (Obrázok 55–59).



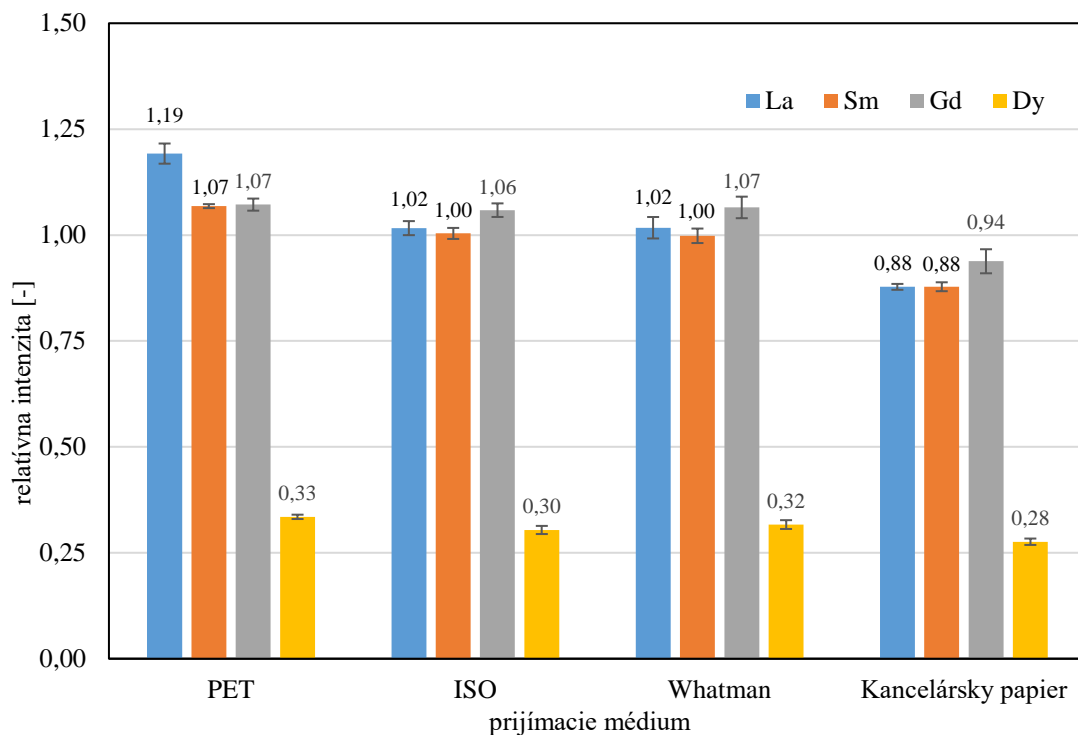
Obrázok 55 – Priemerné relatívne intenzity značiek s chemickým kódmi S4444 vytičené na substrátoch PET, ISO, Whatman a kancelárskom papieri



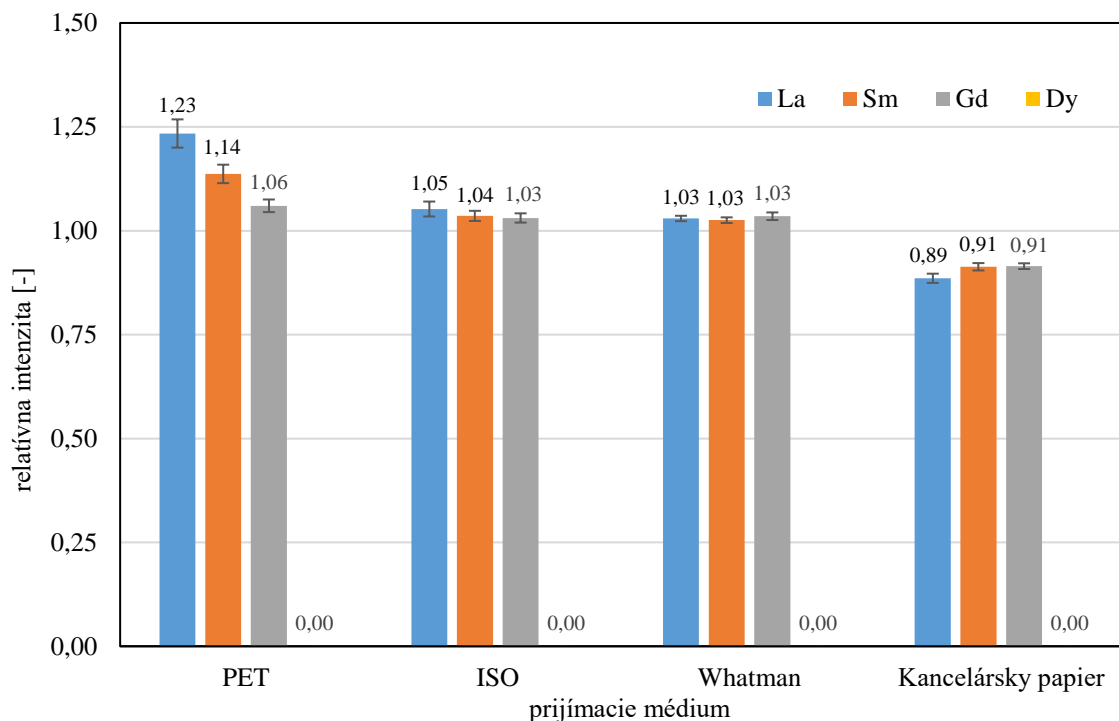
Obrázok 56 – Priemerné relatívne intenzity značiek s chemickým kódom S4443 vytlačené na substrátoch PET, ISO, Whatman a kancelársky papier



Obrázok 57 – Priemerné relatívne intenzity značiek s chemickým kódom S4442 vytlačené na substrátoch PET, ISO, Whatman a kancelársky papier



Obrázok 58 – Priemerné relatívne intenzity značiek s chemickým kódom S441 vyťažené na substrátoch PET, ISO, Whatman a kancelársky papier



Obrázok 59 – Priemerné relatívne intenzity značiek s chemickým kódom S440 vyťažené na substrátoch PET, ISO, Whatman a kancelársky papier

4.5.1 Studentov test t pre značky s kódmi S4444 až S4440

Studentovým testom bola určovaná štatistická významnosť rozdielov priemerov relatívnych intenzít dysprózia vždy pre dvojicu chemických kódov, ktorých intenzita sa líši o jednu úroveň. Štatistická významnosť bola vyhodnotená porovnaním Studentovho kritéria s kritickou hodnotou Studentovho rozdelenia $t_{\alpha 1=0,05} = 2,228$ a $t_{\alpha 2=0,01} = 3,169$.

Vo všetkých analýzach vykonaných pre obe hladiny významnosti bol rozdiel priemerov relatívnych intenzít dysprózia pre danú dvojicu chemických kódov vyhodnotený ako štatisticky významný (Tabuľka 20–23).

Práve z tohto dôvodu bolo uskutočnené modelovanie simulujúce hodnoty relatívnych intenzít Dy na substráte ISO s príslušnými smerodajnými odchýlkami pre susedné dvojice chemických kódov, ktoré by boli štatisticky nevýznamné pre obe hladiny významnosti (Tabuľka 24–27, vyznačené sivou). Cieľom modelovania bolo overiť, či napr. kód S4444 by nemohol byť namiesto S4444 rozpoznávaný ako S4443. Výsledky poukazujú na to, že zameniteľnosť kódov je veľmi nepravdepodobná, pretože aby bol rozdiel relatívnych intenzít Dy medzi S4444 a S4443 štatisticky nevýznamný, tak hodnota relatívnej intenzity Dy na substráte ISO pre S4444 by musela nadobúdať hodnotu 0,90 a 0,88 pre S4443, čo je vysoko nepravdepodobné.

Tabuľka 20 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít Dy medzi značkami s kódmi S4444 a S4443 pre všetky prijímacie média a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4444		S4443		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
PET	1,15	0,01	0,85	0,02	30,211	áno	áno
ISO	1,02	0,02	0,78	0,01	30,044	áno	áno
W	1,05	0,01	0,78	0,02	32,602	áno	áno
KP	0,95	0,01	0,71	0,01	48,825	áno	áno

Tabuľka 21 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít Dy medzi značkami s kódmi S4443 a S4442 pre všetky prijímacie média a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4443		S4442		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
PET	0,85	0,02	0,58	0,01	29,066	áno	áno
ISO	0,78	0,01	0,53	0,01	43,004	áno	áno
W	0,78	0,02	0,55	0,01	25,382	áno	áno
KP	0,71	0,01	0,48	0,01	55,526	áno	áno

Tabuľka 22 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít D_y medzi značkami s kódmi S4442 a S4441 pre všetky prijímacie média a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4442		S4441		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
PET	0,58	0,01	0,33	0,02	25,787	áno	áno
ISO	0,53	0,01	0,30	0,01	45,993	áno	áno
W	0,55	0,01	0,32	0,01	47,908	áno	áno
KP	0,48	0,01	0,28	0,01	56,767	áno	áno

Tabuľka 23 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít D_y medzi značkami s kódmi S4441 a S4440 pre všetky prijímacie média a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4441		S4440		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
PET	0,33	0,02	0,00	0,00	35,748	áno	áno
ISO	0,30	0,01	0,00	0,00	110,743	áno	áno
W	0,32	0,01	0,00	0,00	148,625	áno	áno
KP	0,28	0,01	0,00	0,00	183,134	áno	áno

Tabuľka 24 – Štatistická významnosť rozdielov simulovaných hodnôt relatívnych intenzít D_y medzi značkami s kódmi S4444 a S4443 pre všetky prijímacie médium ISO a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4444		S4443		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
ISO	0,90	0,02	0,88	0,02	1,976	nie	nie
ISO	0,90	0,02	0,87	0,02	2,372	áno	nie
ISO	0,90	0,02	0,85	0,02	3,953	áno	áno

Tabuľka 25 – Štatistická významnosť rozdielov simulovaných hodnôt relatívnych intenzít D_y medzi značkami s kódmi S4443 a S4442 pre všetky prijímacie médium ISO a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4443		S4442		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
ISO	0,70	0,02	0,68	0,02	1,976	nie	nie
ISO	0,70	0,02	0,67	0,02	2,372	áno	nie
ISO	0,70	0,02	0,65	0,02	3,953	áno	áno

Tabuľka 26 – Štatistická významnosť rozdielov simulovaných hodnôt relatívnych intenzít Dy medzi značkami s kódmi S4442 a S4441 pre všetky prijímacie médium ISO a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4442		S4441		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
ISO	0,45	0,02	0,43	0,02	1,581	nie	nie
ISO	0,45	0,02	0,42	0,02	2,372	áno	nie
ISO	0,45	0,02	0,40	0,02	3,953	áno	áno

Tabuľka 27 – Štatistická významnosť rozdielov simulovaných hodnôt relatívnych intenzít Dy medzi značkami s kódmi S4441 a S4440 pre všetky prijímacie médium ISO a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4441		S4440		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
ISO	0,20	0,02	0,18	0,02	1,581	nie	nie
ISO	0,20	0,02	0,17	0,02	2,372	áno	nie
ISO	0,20	0,02	0,15	0,02	3,953	áno	áno

4.6 Chemické značky s kódmi S4444 až S4440 s aditívom UCP

Posledný experiment zameraný na preskúmanie vplyvu prídavku up-konverzného prášku na výsledné hodnoty relatívnych intenzít prvkov bol vykonaný vytvorením tlačových atramentov obsahujúcich okrem roztoku polyméru F a disperzie s príslušným chemickým kódom aj UPC prášok, konkrétne 260 mg. Značky boli tlačene na PET fóliu, ISO papier, papier Whatman i kancelársky papier a po ožiarení NIR laserom vykazovali luminiscenciu s adekvátnou vizuálnou odozvou, čo potvrdzuje prenos up-konverzného prášku pri tlači.

4.6.1 Studentov test t pre značky s kódmi S4444 až S4440 s UCP

Obdobný test ako v kapitole 4.5.1 bol realizovaný s výtlačkami obsahujúcimi up-konverzný prášok ako lokalizačný element. Štatistická významnosť rozdielov priemerov relatívnych intenzít Dy bola vyhodnotená Studentovým testom t pre každú dvojicu značiek s chemickými kódmi, ktorých hodnota sa líšila o jeden stupeň (Tabuľka 28–31). Na základe porovnania Studentovho kritéria t s kritickou hodnotou Studentovho rozdelenia $t_{\alpha 1=0,05} = 2,228$ a $t_{\alpha 2=0,01} = 3,169$ boli rozdiely priemerov relatívnych intenzít vo všetkých prípadoch klasifikované ako štatisticky významné, čím bolo potvrdené, že zameniteľnosť kódov značiek ktoré obsahujú aj up-konverzný prášok je vysoko nepravdepodobná.

Tabuľka 28 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít D_y medzi značkami s kódmi S4444 a S4443 obsahujúcimi UCP pre všetky prijímacie média a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4444+UCP		S4443+UCP		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
PET	1,02	0,05	0,78	0,01	11,156	áno	áno
ISO	0,95	0,01	0,70	0,01	36,951	áno	áno
W	0,96	0,02	0,70	0,01	25,405	áno	áno
KP	0,86	0,01	0,64	0,01	44,112	áno	áno

Tabuľka 29 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít D_y medzi značkami s kódmi S4443 a S4442 obsahujúcimi UCP pre všetky prijímacie média a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4443+UCP		S4442+UCP		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
PET	0,78	0,01	0,54	0,02	25,966	áno	áno
ISO	0,70	0,01	0,46	0,01	31,309	áno	áno
W	0,70	0,01	0,50	0,01	31,247	áno	áno
KP	0,64	0,01	0,42	0,01	34,709	áno	áno

Tabuľka 30 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít D_y medzi značkami s kódmi S4442 a S4441 obsahujúcimi UCP pre všetky prijímacie média a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4442+UCP		S4441+UCP		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
PET	0,54	0,02	0,29	0,03	16,632	áno	áno
ISO	0,46	0,01	0,24	0,01	35,809	áno	áno
W	0,50	0,01	0,28	0,01	33,070	áno	áno
KP	0,42	0,01	0,22	0,01	31,773	áno	áno

Tabuľka 31 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít D_y medzi značkami s kódmi S4441 a S4440 obsahujúcimi UCP pre všetky prijímacie média a zvolené hladiny významnosti

zmes	S4441+UCP		S4440+UCP		t	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,05$)	štatistická významnosť rozdielov priemerov ($\alpha=0,01$)
	priemer	odchýlka	priemer	odchýlka			
PET	0,29	0,03	0,00	0,00	23,877	áno	áno
ISO	0,24	0,01	0,00	0,00	86,470	áno	áno
W	0,28	0,01	0,00	0,00	62,984	áno	áno
KP	0,22	0,01	0,00	0,00	81,501	áno	áno

4.6.2 Studentov test t pre značky s kódmi S4444 až S4440 bez a s UCP

Z grafických závislostí priemerných relatívnych intenzít prvkov La, Sm, Gd, Dy určených pre všetky substráty nebol pozorovaný vplyv prídavku UCP na výsledné hodnoty. Preto bola Studentovým testom vyhodnotená štatistická významnosť medzi priemernými hodnotami relatívnych intenzít značiek s obsahom a bez obsahu up-konverzného prášku pre $\alpha = 0,05$ (Tabuľka 32–51).

Očakávala sa štatistická významnosť medzi priemernými relatívnymi intenzitami pre značky bez UPC a priemernými relatívnymi intenzitami pre značky tlačené atramentom, do ktorého bol inkorporované mikročastice UPC, konkrétne frakcia pod 25 μm , pretože ich rozmer sa diametrálne odlišuje od veľkosti častíc oxidov lantanoidov, ktoré boli pomleté na veľkosť nachádzajúcu sa v intervale 3 μm až cca 800 nm. Tento veľký rozdiel mohol zapríčiniť nehomogenitu pri plnení tlačového klišé a následne pri tlači. Predpoklad, že prídavok UCP bude vyhodnotený ako štatisticky významný sa nepotvrdil, možno však na základe určenej štatistickej významnosti jednoznačne povedať, že aditívum UPC má vplyv na výsledné relatívne intenzity dysprózia. Nedá sa s určitosťou vyhodnotiť, či má vplyv aj na ostatné prvky, pretože v niektorých testovaniach je rozdiel priemerov relatívnych intenzít klasifikovaný ako štatisticky významný a inokedy je spôsobený náhodnými chybami.

Tabuľka 32 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenými na PET fóliu

zmes	S4444		S4444 + UCP		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,18	0,01	1,15	0,05	2,228	1,181	nie
Sm	1,16	0,01	1,10	0,05	2,228	2,441	áno
Gd	1,19	0,08	1,10	0,07	2,228	1,916	nie
Dy	1,15	0,01	1,02	0,05	2,228	6,218	áno

Tabuľka 33 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenými na ISO papier

zmes	S4444		S4444 + UCP		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,99	0,02	1,02	0,02	2,228	2,702	áno
Sm	1,04	0,01	1,03	0,01	2,228	1,931	nie
Gd	1,04	0,03	1,05	0,02	2,228	0,310	nie
Dy	1,02	0,02	0,95	0,01	2,228	7,947	áno

Tabuľka 34 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačnými na papier Whatman

zmes	S4444		S4444 + UCP		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,00	0,01	0,98	0,01	2,228	3,526	áno
Sm	1,03	0,01	1,01	0,01	2,228	3,302	áno
Gd	1,03	0,03	1,04	0,02	2,228	0,975	nie
Dy	1,05	0,01	0,96	0,02	2,228	9,653	áno

Tabuľka 35 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačnými na kancelársky papier

zmes	S4444		S4444 + UCP		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,89	0,01	0,91	0,02	2,228	2,137	nie
Sm	0,93	0,01	0,93	0,01	2,228	0,442	nie
Gd	0,95	0,04	0,96	0,03	2,228	0,122	nie
Dy	0,95	0,01	0,86	0,01	2,228	15,197	áno

Tabuľka 36 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačnými na PET fóliu

zmes	S4443		S4443 + UCP		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,20	0,04	1,24	0,01	2,228	2,051	nie
Sm	1,15	0,01	1,15	0,01	2,228	0,083	nie
Gd	1,28	0,04	1,28	0,01	2,228	0,050	nie
Dy	0,85	0,02	0,78	0,01	2,228	6,966	áno

Tabuľka 37 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačnými na ISO papier

zmes	S4443		S4443 + UCP		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,01	0,01	1,06	0,01	2,228	5,849	áno
Sm	1,05	0,01	1,05	0,01	2,228	0,783	nie
Gd	1,15	0,02	1,14	0,03	2,228	0,570	nie
Dy	0,78	0,01	0,70	0,01	2,228	12,368	áno

Tabuľka 38 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenými na papier Whatman

zmes	S4443		S4443 + UCP		$t_{\alpha 1=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,98	0,03	1,02	0,02	2,228	2,428	áno
Sm	1,02	0,02	1,01	0,02	2,228	0,747	nie
Gd	1,12	0,02	1,11	0,01	2,228	0,749	nie
Dy	0,78	0,02	0,70	0,01	2,228	8,300	áno

Tabuľka 39 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenými na kancelársky papier

zmes	S4443		S4443 + UCP		$t_{\alpha 1=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,91	0,01	0,95	0,02	2,228	5,433	áno
Sm	0,93	0,01	0,95	0,01	2,228	1,770	nie
Gd	1,03	0,02	1,05	0,03	2,228	0,626	nie
Dy	0,71	0,01	0,64	0,01	2,228	20,171	áno

Tabuľka 40 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenými na PET fóliu

zmes	S4442		S4442 + UCP		$t_{\alpha 1=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,23	0,02	1,26	0,02	2,228	1,761	nie
Sm	1,19	0,01	1,17	0,01	2,228	3,393	áno
Gd	1,14	0,01	1,14	0,01	2,228	0,064	nie
Dy	0,58	0,01	0,54	0,02	2,228	5,395	áno

Tabuľka 41 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenými na ISO papier

zmes	S4442		S4442 + UCP		$t_{\alpha 1=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,01	0,02	1,02	0,02	2,228	0,792	nie
Sm	1,06	0,01	1,05	0,02	2,228	0,278	nie
Gd	1,03	0,02	1,03	0,02	2,228	0,084	nie
Dy	0,53	0,01	0,46	0,01	2,228	9,509	áno

Tabuľka 42 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačеныmi na papier Whatman

zmes	S4442		S4442 + UCP		$t_{\alpha 1=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,02	0,02	1,04	0,02	2,228	1,350	nie
Sm	1,06	0,02	1,06	0,02	2,228	0,412	nie
Gd	1,05	0,02	1,08	0,03	2,228	1,914	nie
Dy	0,55	0,01	0,50	0,01	2,228	7,832	áno

Tabuľka 43 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačеныmi na kancelársky papier

zmes	S4442		S4442 + UCP		$t_{\alpha 1=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,89	0,01	0,90	0,01	2,228	2,867	áno
Sm	0,94	0,01	0,94	0,01	2,228	0,122	nie
Gd	0,95	0,03	0,93	0,01	2,228	1,304	nie
Dy	0,48	0,01	0,42	0,01	2,228	8,522	áno

Tabuľka 44 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačеныmi na PET fóliu

zmes	S4441		S4441 + UCP		$t_{\alpha 1=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,19	0,03	1,25	0,02	2,228	3,568	áno
Sm	1,07	0,03	1,12	0,01	2,228	3,958	áno
Gd	1,07	0,04	1,12	0,01	2,228	2,818	áno
Dy	0,33	0,02	0,29	0,03	2,228	2,813	áno

Tabuľka 45 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačеныmi na ISO papier

zmes	S4441		S4441 + UCP		$t_{\alpha 1=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,02	0,01	1,05	0,01	2,228	3,666	áno
Sm	1,00	0,01	1,02	0,01	2,228	1,901	nie
Gd	1,06	0,01	1,05	0,02	2,228	0,550	nie
Dy	0,30	0,01	0,24	0,01	2,228	17,703	áno

Tabuľka 46 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenejmi na papier Whatman

zmes	S4441		S4441 + UCP		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,02	0,03	1,02	0,01	2,228	0,367	nie
Sm	1,00	0,02	1,00	0,01	2,228	0,603	nie
Gd	1,07	0,03	1,07	0,01	2,228	0,044	nie
Dy	0,32	0,01	0,28	0,01	2,228	7,468	áno

Tabuľka 47 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenejmi na kancelársky papier

zmes	S4441		S4441 + UCP		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,88	0,01	0,88	0,02	2,228	0,592	nie
Sm	0,88	0,01	0,88	0,01	2,228	0,408	nie
Gd	0,94	0,01	0,92	0,01	2,228	2,709	áno
Dy	0,28	0,01	0,22	0,01	2,228	24,730	áno

Tabuľka 48 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenejmi na PET fóliu

zmes	S4440		S4440 + UCP		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,23	0,03	1,21	0,01	2,228	1,731	nie
Sm	1,14	0,02	1,13	0,01	2,228	0,830	nie
Gd	1,06	0,02	1,10	0,02	2,228	4,285	áno
Dy	0,00	0,00	0,00	0,00	2,228	-	-

Tabuľka 49 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenejmi na ISO papier

zmes	S4440		S4440 + UCP		$t_{\alpha=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,05	0,02	1,05	0,02	2,228	0,101	nie
Sm	1,04	0,01	1,04	0,02	2,228	0,152	nie
Gd	1,03	0,01	1,03	0,01	2,228	0,172	nie
Dy	0,00	0,00	0,00	0,00	2,228	-	-

Tabuľka 50 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenými na papier Whatman

zmes	S4440		S4440 + UCP		$t_{\alpha_1=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	1,03	0,01	1,02	0,01	2,228	2,015	nie
Sm	1,03	0,01	1,02	0,01	2,228	1,957	nie
Gd	1,03	0,01	1,02	0,01	2,228	2,002	nie
Dy	0,00	0,00	0,00	0,00	2,228	-	-

Tabuľka 51 – Štatistická významnosť rozdielov priemerných relatívnych intenzít medzi značkami bez a s obsahom UCP prášku tlačenými na kancelársky papier

zmes	S4440		S4440 + UCP		$t_{\alpha_1=0,05}$	t	štatistická významnosť rozdielov priemerov
	priemer	smer. odchýlka	priemer	smer. odchýlka			
La	0,89	0,01	0,92	0,03	2,228	2,632	áno
Sm	0,91	0,01	0,93	0,02	2,228	1,333	nie
Gd	0,91	0,01	0,93	0,02	2,228	1,394	nie
Dy	0,00	0,00	0,00	0,00	2,228	-	-

5 ZÁVER

Cieľom diplomovej práce bolo pripraviť zmesi tvorené oxidmi lantanoidov, ktorých agregáty boli mleté v zostavenej laboratórnej aparatúre v kvapalnom prostredí. Z disperzií s obsahom oxidu lantanitého, samaritého, gadolinitého, dysprozitého a niobičného ako vnútorného štandardu boli vyhotovené atramenty pre tlač značiek s chemickým kódom S4444 na vybrané substráty (PET fólia, ISO papier, papier Whatman a kancelársky papier) ako prijímacie médiá. Cieľom tiež bolo pripraviť tlačové formulácie s kódmi s piatimi úrovňami relatívnych intenzít (1; 0,75; 0,5; 0,25; 0) – S4444 až S4440, overiť ich spoľahlivosť čítania a rozpoznania XRF spektrometriou. Taktiež bol študovaný vplyv prídavku up-konverzného prášku na výsledné relatívne intenzity zmesí s kódmi S4440–S4444.

Počas procesu mletia, ktorý spočíval v mletí agregátov zmesi oxidov lantanoidov v dowanole v laboratórnej aparatúre so sklenými guľčkami ako mlecím elementom, dochádzalo účinkom mechanickej energie k zmenšovaniu častíc. Prítomnosť častíc menších rozmerov pohybujúcich sa cca od 1700 do 850 nm bola potvrdená prostredníctvom metódy DLS. Analýza metódou SEM preukázala, že vytvorené suspenzie obsahujú aj častice s veľkosťou približne 3 μm .

Mletie zmesí prebiehajúce v časových intervaloch 4, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56 a 80 hodín malo vplyv na výslednú veľkosť častíc obsiahnutých v tlačových atramentoch pre značky s chemickým kódom S4444 tlačené tampónovou tlačovou technikou na 4 konkrétne prijímacie médiá. Význam zvyšovania doby mletia spočíval v príprave značiek s povrchom vykazujúcim väčšiu homogenitu, vďaka ktorej hodnoty relatívnych intenzít (pomery intenzít prvkov La, Sm, Gd, Dy k intenzite Nb) oscilovali okolo požadovanej úrovne. S cieľom dosiahnuť tento efekt bol časový interval mletia zodpovedný za dosiahnutie pomerov blížiacich sa hodnote 1 stanovený na 40 hodín.

Študovaná forma mletia bola zhodnotená ako nedostatočná, pretože aj keď sa rozmery častíc zmenšovali, tak výsledná veľkosť nebola považovaná za optimálnu. Charakteristickým znakom oxidov lantanoidov je vyššia tvrdosť, ktorá je dôvodom, prečo je potrebné navrhnuť nový a účinnejší spôsob vysokoenergetického mletia.

Počas mletia v laboratórnom zariadení dochádzalo vplyvom zrážok sklených guľčiek s lopatkami miešadla k jeho opotrebovaniu. Kontaminácia spôsobená nárazmi mala za následok, že pripravené suspenzie obsahovali aj prvky Fe a Ni, ktorých prítomnosť bola potvrdená v XRF spektrách. Analýzou XRF spektier bol vyvrátený predpoklad, ktorého formulácia znie: intenzita emisnej čiary K_{β} železa nemá vplyv na spoľahlivosť určenia dysprózia. Pre správne určenie relatívnej intenzity Dy v chemickom kóde je nutné po odseparovaní píku K_{β} železa odčítať intenzitu emisnej čiary s prislúchajúcim spektrálnym maximom $7,24 \pm 0,02$.

Experiment zameraný na opakovateľnosť merania uskutočnený viacnásobnou analýzou jednej značky poukázal na význam zavedenia nióbu ako vnútorného štandardu. Namerané intenzity signálov pre jednotlivé prvky La, Sm, Gd, Dy boli rozdielne, ale výsledné relatívne intenzity dosahovali požadované úrovne.

V poslednej časti experimentov boli tlačene značky s chemickými kódmi S4444 až S4440 bez obsahu a s prídavkom UCP s hladinami relatívnych intenzít dysprózia nadobúdajúcimi 5 úrovni, u ktorých sa overovala spoľahlivosť čítania a rozpoznania XRF spektrometriou. Na základe Studentovho testu rozdielov priemerov simulovaných relatívnych intenzít je možné s 99 % pravdepodobnosťou tvrdiť, že zameniteľnosť kódov nie je možná. Je teda vysoko nepravdepodobné, že napr. značka s chemickým kódom S4444 by bola rozpoznaná ako S4443.

Na záver bol preskúmaný vplyv up-konverzného prášku na výsledné relatívne intenzity La, Sm, Gd a Dy pre konkrétne značky. Zhodnotením štatistickej významnosti výsledných relatívnych intenzít pre značky bez obsahu a s obsahom aditíva UCP možno určiť, že prídavok up-konverzného prášku má vplyv na určenie relatívnych intenzít dysprózia, ale nedá sa jednoznačne vyhodnotiť, či má vplyv aj na výsledné relatívne intenzity ostatých prvkov. Treba však dodať, že sa očakávala štatistická významnosť, pretože veľkosť častíc UCP a oxidov lantanoidov je výrazne odlišná a tento rozdiel bol považovaný za zdroj nehomogenity pri plnení tlačového klišé a následne pri tlači.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

1. Benetková B, Krejčí J, Drábková K, et al. Long-term stability of invisible X-ray fluorescence identification tags. *X-Ray Spectrometry*. 2020;49(2):302-307. doi:10.1002/xrs.3119
2. Halliday D. *Fyzika : vysokoškolská učebnice obecné fyziky. Část 4, Elektromagnetické vlny-Optika-Relativita*. Vyd. 1. ed. Překlady vysokoškolských učebnic. VUTIUM ; Prometheus; 2000.
3. Skoog DA. *Analytická chemie*. Vydání: první ed. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze; 2019.
4. Šimončíčová M. Venkovní aplikace fotokatalytických materiálů. 2019.
5. Seidl Z. *Radiologie pro studium i praxi*. Vydání 1. ed. Grada Publishing; 2012.
6. Valkovic V. First centenary of Röntgen's discovery of X-rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1996;109-110:1-8. doi:https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00877-2
7. Garaj J. *Analytická chemie*. 1. vyd. ed. Alfa; 1987.
8. Van Grieken R, Markowicz A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Practical Spectroscopy. CRC Press; 2001.
9. Nair R. *Atomic Spectroscopy*. 2012.
10. Schlemmer G, Balcaen L, Todolí JL, Hinds MW. *Elemental Analysis: An Introduction to Modern Spectrometric Techniques*. De Gruyter; 2019.
11. *Analytical Chemistry for Cultural Heritage*. Topics in Current Chemistry Collections. Springer International Publishing; 2017.
12. Joshi DR. *Engineering Physics*. McGraw-Hill Education (India) Pvt Limited; 2010.
13. Hellwig M. *Influence of 3D geometry and surface roughness on plasma-wall interaction processes on tungsten surfaces*. 2016.
14. Dolenko GN, Poleshchuk OK, Latosińska JN. *X-Ray Emission Spectroscopy, Methods*. 2017:691-694.
15. Dunlap RA. X-ray diffraction techniques. *Novel Microstructures for Solids*. Morgan & Claypool Publishers; 2018. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-2571/aae653ch2>
16. Periodic Table of elements an X-ray Energies. <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/applications/pxrf4learning.html>
17. Chen ZW, Gibson WM, Huang H. High Definition X-Ray Fluorescence: Principles and Techniques. *X-Ray Optics and Instrumentation*. 2008/05/26 2008;2008:318171. doi:10.1155/2008/318171
18. Marguá E, Van Grieken R. State-of-the-art of X-ray fluorescence instrumentation for chemical analysis. *Petro Industry News*. 01/01 2013;June/July:16-18.
19. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning; 2017.
20. X-ray tube. <https://sites.google.com/site/nuclearremotelaboratory/x-ray/how-x-ray-spectrometer-works>
21. Beckhoff B. *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Berlin, New York : Springer; 2006.
22. Singh J. Characteristic and Continuous X-rays. <https://www.concepts-of-physics.com/modern/characteristic-and-continuous-x-rays.php>
23. Roshani M, Muhammad Ali PJ, Roshani GH, et al. X-ray tube with artificial neural network model as a promising alternative for radioisotope source in radiation based two phase flowmeters. *Applied radiation and isotopes*. 2020;164doi:10.1016/j.apradiso.2020.109255

24. Van Loon LL, McIntyre NS, Bauer M, Sherry NSA, Banerjee NR. Peakaboo: Advanced software for the interpretation of X-ray fluorescence spectra from synchrotrons and other intense X-ray sources. *Software Impacts*. 2019;2doi:10.1016/j.simpa.2019.100010
25. Radtke M, Reinholz U, Riesemeier H. Synchrotron Radiation Induced X-Ray Fluorescence for the characterization of ancient gold objects. *ArchéoSciences*. 2009;(33):39-44. doi:10.4000/archeosciences.1969
26. Hall M. X-Ray Fluorescence-Energy Dispersive (ED-XRF) and Wavelength Dispersive (WD-XRF) Spectrometry. 2017;doi:10.1093/oxfordhb/9780199681532.013.21
27. Marguá E, Hidalgo M, Queralt I. XRF spectrometry for trace element analysis of vegetation samples. *Spectroscopy Europe*. 06/01 2007;19:13-17.
28. Shackley MS. *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. Springer New York; 2010.
29. Scattering and diffraction. The Bragg's Law. https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html
30. Housecroft CE. *Inorganic chemistry*. 4th ed. Pearson; 2012.
31. Crocombe RA. Portable Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2018;72(12):1701--1751.
32. Nummi E. Technology Focus: X-ray Fluorescence (XRF) in Mining. <https://www.thermofisher.com/blog/mining/technology-focus-x-ray-fluorescence-xrf-in-mining/>
33. Pinto A. Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry: Principles and Applications for Analysis of Mineralogical and Environmental Materials. *Aspects in Mining & Mineral Science*. 2018;1doi:10.31031/AMMS.2018.01.000506
34. Chung FH. Unified Theory for Decoding the Signals from X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction of Mixtures. *Applied spectroscopy*. 2017;71(5):1060-1068. doi:10.1177/0003702816664105
35. Engineers NBC. *Handbook on Printing Technology (Offset, Flexo, Gravure, Screen, Digital, 3D Printing with Book Binding and CTP) 4th Revised Edition*. ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc.; 2019.
36. Kaplanová M. *Moderní polygrafie*. Praha : Svaz polygrafických podnikatelů; 2010.
37. Kipphan H. *Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods*. Springer-Verlag; 2006.
38. Urbas R, Elesini US, Cigula T, Poljaček SM. 16 - Pad Printing. In: Izdebska J, Thomas S, eds. *Printing on Polymers*. William Andrew Publishing; 2016:263-278.
39. Ashby MF, Johnson K. *Materials and Design: The Art and Science of Material Selection in Product Design*. Elsevier Science; 2013.
40. The pad printing book. microPrint LC GmbH. <http://www.microprint.ch/pdf/The-pad-printing-book.pdf>
41. Pessanha S, Manso M, Costa M, et al. Suitability of X ray spectrometry to distinguish a handwritten 16th century real estate sales document from its copy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. Aug 2018;146:21-27. doi:10.1016/j.sab.2018.04.021
42. Bajpai P. *Anaerobic Technology in Pulp and Paper Industry*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Springer Singapore; 2017.
43. Manso M, Carvalho ML. Application of spectroscopic techniques for the study of paper documents: A survey. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. Jun 2009;64(6):482-490. doi:10.1016/j.sab.2009.01.009
44. Manso M, Costa M, Carvalho ML. From papyrus to paper: Elemental characterization by X-ray fluorescence spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2007/09/21/ 2007;580(1):732-734. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.05.136>

45. Manso M, Costa M, Carvalho ML. Comparison of elemental content on modern and ancient papers by EDXRF. *Materials Science & Processing*. 2008;90(1):43-48. doi:10.1007/s00339-007-4235-y
46. Manso M, Costa M, Carvalho ML. X-ray fluorescence spectrometry on paper characterization: A case study on XVIII and XIX century documents. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2008/11/01/ 2008;63(11):1320-1323. doi:https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.07.001
47. Rožić M, Mačefat MR, Oreščanin V. Elemental analysis of ashes of office papers by EDXRF spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2005/02/01/ 2005;229(1):117-122. doi:https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.11.011
48. Zamalloa Jara MA, Luízar Obregón C, Araujo Del Castillo C. Exploratory analysis for the identification of false banknotes using portable X-ray Fluorescence spectrometer. *Applied radiation and isotopes*. 2018;135:212-218. doi:10.1016/j.apradiso.2018.01.043
49. Melendez-Perez JJ, Correa DN, Hernandez VV, et al. Forensic Application of X-ray Fluorescence Spectroscopy for the Discrimination of Authentic and Counterfeit Revenue Stamps. *Applied spectroscopy*. 2016;70(11):1910-1915. doi:10.1177/0003702816645352
50. Fiamegos Y, Dumitrascu C, Papoci S, de La Calle MB. Authentication of PDO paprika powder (Pimentón de la Vera) by multivariate analysis of the elemental fingerprint determined by ED-XRF. A feasibility study. *Food control*. 2021;120doi:10.1016/j.foodcont.2020.107496
51. Zdiniakova T. Feasibility study about the use of element profiles determined by ED-XRF as screening method to authenticate coconut sugar commercially available. *European Food Research and Technology = Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung A*. 2020;246(10):2101-2109. doi:10.1007/s00217-020-03559-z
52. Sattayasamitsathit S, Burdick J, Bash R, Kanatharana P, Thavarungkul P, Wang J. Alloy nanowires bar codes based on nondestructive x-ray fluorescence readout.(Technical Notes). *Analytical Chemistry*. 2007;79(19):7571. doi:10.1021/ac071206m
53. Demirok UK, Burdick J, Wang J. Orthogonal multi-readout identification of alloy nanowire barcodes. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(1):22-23. doi:10.1021/ja806396h
54. Xiashuang L, Weiping H, Lei L, et al. Controlled Laser-Induced Oxidation Marking for Submillimeter Unique Identification Tags Based on X-Ray Fluorescence. *IEEE Photonics Journal*. 2016;8(2):1-14. doi:10.1109/JPHOT.2016.2531584
55. Anonymous. Identifying Objects via Encased X-Ray-Fluorescent Materials - the Bar Code Inside. *NASA Tech Briefs*. 2005;29(5):59--60.
56. Gangwar AK, Kanika G, Kedawat GS, Papanai BK, Gupta BK. Single excitable dual emissive novel luminescent pigment to generate advanced security features for anti-counterfeiting applications. *J Mater Chem C*. 2019;7(44):13867-13877. doi:10.1039/c9tc04492b
57. Kalytchuk S, Wang Y, Poláková K, Zbořil R. Carbon Dot Fluorescence-Lifetime-Encoded Anti-Counterfeiting. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018/09/05 2018;10(35):29902-29908. doi:10.1021/acsami.8b11663
58. Wang Y, Bai N, Yang J, et al. Silver nanowires for anti-counterfeiting. *Journal of Materiomics*. 2020/03/01/ 2020;6(1):152-157. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.01.008
59. BOPET fólie a lamináty. <https://www.tenolan.cz/>
60. ČSN ISO 9706. Český normalizační institut; 1998.

61. Aldrich S. Whatman® qualitative filter paper, Grade 1. <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/wha1001185?context=product>
62. Kancelársky xerografický papier Plano Superior. <https://www.b2bpartner.sk/kancelarsky-xerograficky-papier-plano-superior/>
63. Ruční spektrometr VANTA. <https://www.bas.cz/xrf-vanta-rucni-spektrometr/vanta-rucni-rtg-analyzator.php>
64. Berne BJ, Pecora R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Dover Books on Physics. Dover Publications; 2013.
65. Lim J, Yeap S, Che H, Low S. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Research Letters*. 2013;8(1):1-14. doi:10.1186/1556-276X-8-381
66. Reimer L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Series in Optical Sciences. Springer Berlin Heidelberg; 2013.
67. Sahu N, Parija B, Panigrahi S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*. 2009;83(4):493-502. doi:10.1007/s12648-009-0009-z
68. Eckschlager K. *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. 1. vyd. ed. Praha : Státní nakladatelství technické literatury; 1980.

7 ZOZNAM SKRATIEK A POUŽITÝCH SYMBOLOV

RTG	röntgenové žiarenie
UV	ultrafialové žiarenie
IR	infračervené žiarenie
NIR	blízka infračervená oblasť
n	hlavné kvantové číslo
l	vedľajšie kvantové číslo
j	vnútorné kvantové číslo
n_0	rád reflexie
λ	vlnová dĺžka
d	vzdialenosť medzi dvomi rovinami atómov v mriežke
θ	uhol medzi dopadnutým žiarením a rovinou rozptyľujúcou žiarenie
WDXRF	vlnovo disperzný spektrometer
EDXRF	energeticky disperzný spektrometer
pXRF	prenosný energeticky disperzný spektrometer
I_i	XRF intenzita prvku i
k_i	proporčná konštanta spektrometra pre prvok i
X_i	hmotnostný zlomok prvku i
ρ	hustota vzorky
d	hrúbka vzorky
μ	hmotnostný absorpčný koeficient vzorky
CHOP	chránené označenie pôvodu
SWV	square-wave voltametria
VSM	vibračným magnetometer
ECPIAS	systém identifikácie a autentifikácie jadra produktu
CDs-s	uhlíkové bodky s krátkou dobou životnosti fluorescencie
CDs-f	uhlíkové bodky s dlhou dobou životnosti fluorescencie
AgNWs	strieborné nanodrôty
m_t	teoretická navážka
m	konkrétne navážka
UCP	up-konverzný prášok
DLS	dynamický rozptyl svetla
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia
PMI	pozitívna materiálová identifikácia
QC	kontrola kvality
QA	zabezpečovanie kvality

D	difúzny koeficient
T	teplota
η_0	viskozita disperzného prostredia
R_H	hydrodynamický priemer
k_B	Boltzmanova konštanta
BSE	spätne odrazené elektróny
SE	sekundárne elektróny
FTO	fluórom dopovaný oxid ciničitý
t	Studentovo kritérium
t_α	kritická hodnota Studentovho kritéria
v	počet stupňov voľnosti
α	hladina významnosti
\bar{x}_A, \bar{x}_B	priemery relatívnych intenzít vypočítané z intenzít nameraných XRF spektrometriou na konkrétnych substrátoch pre počet meraní n
s_A, s_B	smerodajné odchýlky
n_m	počet meraní
x	konkrétna hodnota relatívnej intenzity
\bar{x}	priemerná hodnota relatívnej intenzity
IS	interval spoľahlivosti