

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STANOVENÍ SLOŽENÍ ŽÁRUVZDORNÝCH MATERIÁLŮ METODOU
RENTGENOVÉ FLUORESCENCE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTIN JANČA

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STANOVENÍ SLOŽENÍ ŽÁRUVZDORNÝCH MATERIÁLŮ METODOU RENTGENOVÉ FLUORESCENCE

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF REFRACTARY MATERIAL BY X-RAY
FLUORESCENCE.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTIN JANČA

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PAVEL ŠILER, Ph.D.

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo najít vhodný způsob pro opakovatelnou a relativně velmi přesnou analýzu žáruvzdorných materiálů. Jako nejvhodnější se jeví metoda rentgenové fluorescenční spektrometrické analýzy. Tato metoda je často využívána pro okamžitou kontrolu výrobní kvality v provozech, jako jsou cementárny a jiné průmyslové firmy. Při analýze touto metodou však dochází k mnoha zkreslujícím jevům. Z tohoto důvodu je potřebné nejdříve tyto jevy specifikovat a najít vhodné způsoby řešení jejich eliminace. Jelikož je na rentgenových fluorescenčních spektrometrech možné, aby byl vzorek v jakékoliv podobě, bylo potřeba najít vhodnou metodu přípravy vzorku, ale také vyhovující parametry pro samotné měření a dostatečnou eliminaci nežádoucích vlivů.

ABSTRACT

The goal of this Bachelor thesis is to find the right way for the analysis of the refractory materials that would be accurate and could be repeated. The ideal method that would help us achieve our goal seems to be the fluorescent spectrometric analysis. This method is used very often in case of instant control of the quality of production in the cement and other heavy industry enterprises. Using the fluorescent spectrometric analysis comes with one issue, which is the presence of many distorting interferences. From this particular reason it is necessary to identify these interferences and then find the ideal solution of their elimination. Because of the possibility to have the sample in any shape or form at the x-ray florescent spectrometer it was necessary to choose the right method of preparing the sample for the analysis as well as choose the right parameter for the measuring itself and for the elimination of undesirable interferences.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fluorescence, rentgenová spektrometrie, tavení, kalibrace, žáruvzdorné materiály.

KEYWORDS

Fluorescence, rentgen spektrometry, fusion, calibration, refractories.

JANČA, M. *Stanovení složení žáruvzdorných materiálů metodou rentgenové fluorescence*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 79 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Pavlu Šilerovi, Ph.D. za pomoc, cenné rady, ochotu a věnovaný čas. Dále pak Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za trpělivost při mé práci v laboratoři. V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat Centru materiálového výzkumu, za vloženou důvěru při poskytnutí laboratoří a měřících přístrojů.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Žárovzdorné materiály	8
2.1.1	Dělení žárovzdorných materiálu:.....	8
2.2	Rentgenová fluorescenční spektrometrie	8
2.2.1	Metoda rentgenové fluorescence	10
2.3	Energo dispersní rentgenová fluorescenční spektrometrie	11
2.3.1	Zpřesnění měření pomocí filtrů, terčíku a kolimátoru:.....	12
2.3.1.1	Filtr.....	12
2.3.1.2	Sekundární terčík	12
2.3.1.3	Detektory.....	14
2.3.1.4	Kolimátor	14
2.4	Vlnově disperzní rentgenový fluorescenční spektrometr (WDXRF)	15
2.5	Rozdíly mezi EDXRF a WDXRF	16
2.1	Vyhodnocovací metoda fundamentálních parametrů (FP)	17
2.1.1.1	Problémy související s přístroji měřícími na základě rentgenové fluorescenční spektrometrie:	17
2.2	Školní EDXRF spektrometr XENEMATRICS EX-6600 SSD.....	17
2.3	Využití boritanových solí pro instrumentální analytickou metodu XRF	18
2.3.1	Základy tavení perel pro měření na XRF	18
2.3.2	Důležité faktory při tavení boritanových perel.....	19
2.3.3	Výběr tavidla	19
2.3.3.1	Tetraboritan lithný	20
2.3.3.2	Metaboritan lithný.....	20
2.3.3.3	Směs lithných boritanů	20
2.3.4	Důležité parametry pro srovnání směsí	20
2.3.4.1	Příklady indexů kyselosti u tetraboritanu a metaboritanu lithného	20
2.3.5	Tavení	21
2.3.5.1	Nedostatečné rozpuštění vzorku v tavenině:.....	21
2.3.5.2	Oxidace vzorku:.....	22
2.3.5.3	Důležitost a množství přidávaného smáčedla	22
2.4	Tavička VULCAN	22
2.5	Platinové nádoby.....	23

2.6	Mlýn HK 40	23
3	Experimentální část	25
3.1	Použité chemikálie a suroviny	25
3.2	Příprava vzorku	25
3.2.1	Měření ve formě prášku	25
3.2.2	Měření ve formě vytavených perel	25
4	Výsledky a diskuze	27
4.1	Tabulky vypočítaných hodnot kyselosti certifikovaných standardů	27
4.1.1	Nastavení parametrů přístroje pro jednotlivá měření	33
4.1.1.1	Nastavení pro prášek na vzduchu	33
4.1.1.2	Nastavení pro prášek ve vakuu	33
4.1.1.3	Nastavení pro perlu na vzduchu	33
4.1.1.4	Nastavení pro perlu ve vakuu	33
4.2	Příklad naměřeného spektra	33
4.3	Proměření standardizovaných vzorků pomocí metody fundamentálních parametrů (FP)	34
4.4	Kalibrace	40
4.4.1	Kalibrace metody měření vzorku ve formě prášku	40
4.4.1.1	Kalibrace na vzduchu	40
4.4.1.2	Kalibrace ve vakuu	45
4.4.2	Kalibrace metody ve formě boritanových perel	51
4.4.2.1	Kalibrace na vzduchu	51
4.4.2.2	Kalibrace ve vakuu	56
4.4.3	Proměření vzorků z P–D Refractories pomocí kalibrace perly ve vakuu	62
5	Závěr	64
6	Literatura	66
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	69
8	Přílohy	70

1 Úvod

Existuje velká řada analytických metod pro stanovení kvalitativních i kvantitativních vlastností materiálu. Velmi přesnou metodou pro stanovení je rentgenová fluorescenční spektrometrie. Dnes se s těmito přístroji můžeme setkat buď v analytické laboratoři pro měření různých vzorků, nebo ve velkých průmyslových provozech. Kde tato metoda našla velmi dobré uplatnění díky své rychlosti a přesnosti měření. Po proměření trvajícím několik minut je tato metoda schopna poskytnout při správném nastavení přístroje výsledky s přesností na desetiny procent, ty pak mohou být ihned prezentovány kontrole kvality, která na jejich základě může zastavit provoz, nebo upravit výrobní parametry.

Cílem této práce je vytvořit vhodný způsob přípravu vzorků na měření metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie, najít vhodné podmínky ke stanovení žádaných oxidů, vytvoření kalibrace pro měření žáruvzdorných materiálů a definování možných problémů při stanovování touto metodou.

2 Teoretická část

2.1 Žáruvzdorné materiály

Obecně se za žáruvzdorné materiály považují takové, které jsou schopny po dlouhou dobu odolávat vysokým teplotám. Z toho vyplývá že, jde o látky s vysokou teplotou tání a látky stabilní, jelikož při vysokých teplotách všeobecně snáze probíhají chemické reakce, které by na materiál mohly mít degradační účinky [1].

2.1.1 Dělení žáruvzdorných materiálů:

Žáruvzdorné materiály můžeme dělit dle několika kritérií:

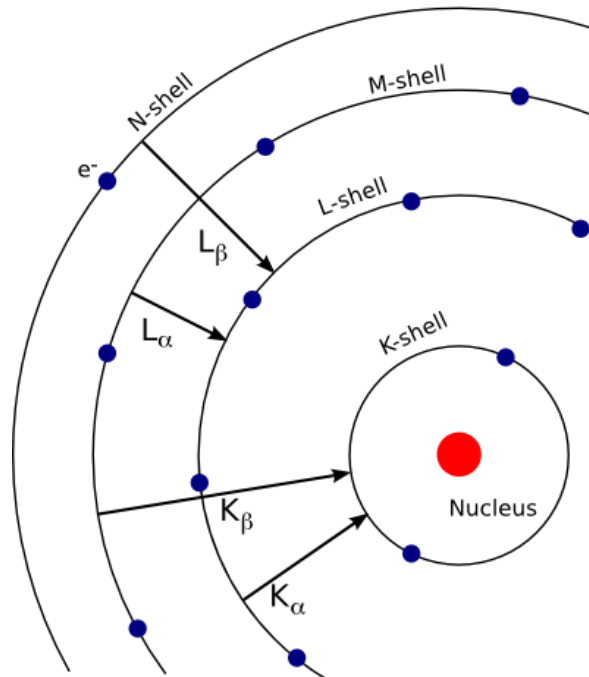
Podle chemického složení:

- a) Kyselé žáruvzdorné materiály: Jsou to materiály, které se skládají převážně z kyselého materiálu, jako je oxid hlinitý (Al_2O_3) a oxid křemičitý (SiO_2). Tento typ žáruvzdorných materiálů je velmi stabilní v kyselém prostředí, ale naproti tomu je velmi náchylný k degradaci v zásaditém prostředí. Kromě oxidu křemičitého a oxidu hlinitého sem patří také šamot, který obsahuje kromě těchto oxidů ($\pm 80\%$) i příměsi jako jsou železo, titan, zirkon, vápník a hořčík [1].
- b) Neutrální žáruvzdorné materiály: Jsou to materiály používané v prostředí, které je jak kyselé, tak i zásadité. Například tam kde je přítomna struska i přístup vzduchu. Mezi hlavní, suroviny nikoliv však jediné suroviny těchto materiálů patří oxidy, jejichž sumární vzorec lze vyjádřit jako R_2O_3 . Jako příklady těchto oxidů můžeme uvést oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid chromitý (Cr_2O_3), nebo uhlík [1].
- c) Bazické žáruvzdorné materiály: Tento typ žáruvzdorných materiálů se používá v prostředí, kde jsou struska a okolní atmosféra zásadité. Všeobecně můžeme pro látky tvořící tento typ žáruvzdorných materiálů napsat sumární vzorec jako RO. Patří sem například oxid hořečnatý (MgO). Dále mohou tyto typy materiálů obsahovat dolomit, oxid chromitý a oxid hořečnatý. Například v první polovině dvacátého století, se pro proces výroby oceli používal jako výstelka do pecí syntetický periklase, což je pečený magnezit, který tvoří kubickou formu oxidu hořečnatého [1].

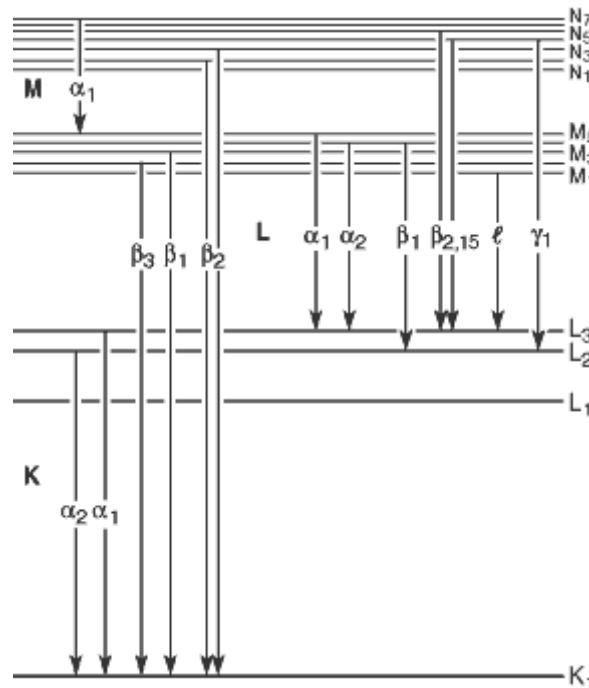
2.2 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenové záření je vytvářeno pomocí rentgenových lamp (rentgenek), například rentgenové výbojky. Pouze přibližně jedno procento dodávané energie do výbojky je vyzářeno ve formě rentgenových paprsků. Zbylá energie je rozptýlena ve formě tepla [6]. Dále toto záření můžeme získat ve formě gama záření z vhodných stabilních izotopů. Vysoko energetické záření je schopno vyrazit vnitřní elektron z obalu atomu. Ve chvíli, kdy se uvolní vnitřní elektron, elektrony z vyšších slupek deexcitací zaplní jeho místo a uvolní přebytečnou energii ve formě fotonu, která bude nižší (větší vlnová délka), než byla energie původního rentgenového fotonu (menší vlnová délka). Elektrony mohou deexcitovat kaskádovitě, takže se může objevit spektrum různých fotonů (přechodové linie jsou zobrazeny na obrázku 1 a 2), a právě toto fluorescenční spektrum se používá k identifikaci atomu. Metoda rentgenové fluorescenční spektrometrie má své postavení v analytické chemii díky několika svým důležitým vlastnostem jako je rychlé vyhodnocení výsledků a to kvalitativním i kvantitativním způsobem. Další velkou výhodou této metody je její nedestruktivnost. Je

vhodná například pro testování archeologických nálezů a to hlavně díky schopnosti stanovit majoritní povrchové složení materiálů [2, 3].



Obrázek 1: Přechodové linie pro jednotlivé elektronové vrstvy atomu [4].

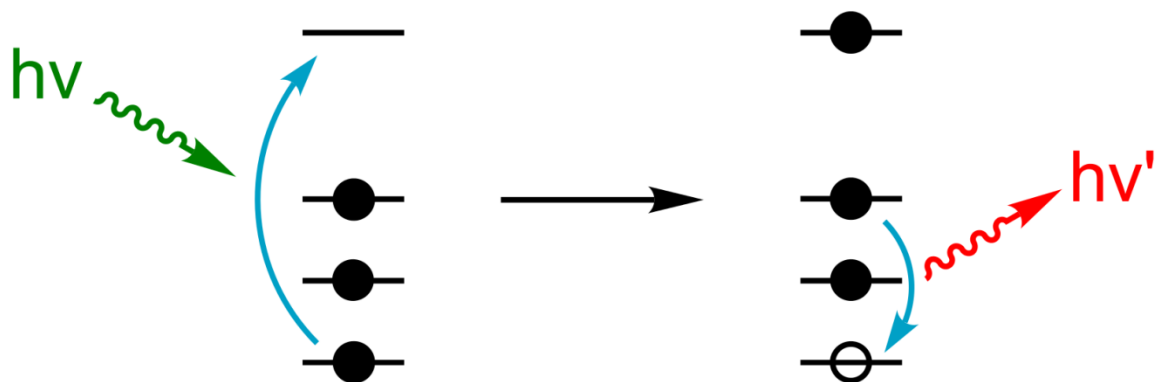


Obrázek 2: Přechody elektronů při deexcitaci [5].

- Jedná se o nedestruktivní analytickou metodu, po měření zůstane vzorek stejný jako před měřením.
- Jednoduchá příprava měřených vzorků, lze měřit vzorky v pevném, kapalném i plynném skupenství.
- Velmi rychlá a přesná metoda, která při správné kalibraci měří kvalitativní i kvantitativní vlastnosti měřeného vzorku a to pro prvky od beryllia až po transuranové prvky (radioaktivní prvky s větším atomovým číslem než 92 – uran).
- Limity detekce pro středně těžké prvky jsou až mg/kg^{-1} . U lehčích prvků jsou limity detekce vyšší.
- Dochází zde však k velkému ovlivnění během měření, z tohoto důvodu je třeba matrice standardů pro kalibraci přístroje [7, 9, 12, 13].

2.2.1 Metoda rentgenové fluorescence

Při této metodě dochází k vyrazení elektronu z jeho atomového orbitalu pomocí absorpce krátkovlnného záření (fotonu) s dostatečně velkým množstvím energie. Energie fotonu musí být větší, než je energie, která váže daný elektron k jádru atomu. Pokud je elektron pocházející z vnitřního orbitalu vyražen z atomu, elektron z vyšší energetické hladiny se přesune na jeho místo. Při tomto přechodu dojde k vyzáření fotonu z atomu. Toto fluorescenční záření je nazýváno charakteristickým rentgenovým zářením prvku, přičemž energie vyzářeného fotonu je rovna rozdílu energií zastoupených orbitalů, mezi kterými proběhl přechod elektronů [8]. Jelikož je energetický rozdíl mezi dvěma specifickými hladinami elektronů vždy charakteristický pro každý prvek, má emitovaný foton po přechodu elektronu mezi těmito dvěma hladinami stejnou energii. Tudiž díky tomu že dokážeme tuto energii (vlnovou délku) emitovaného fotonu změřit, je možné identifikovat, o jaký prvek se jedná. Schéma využívající absorpce energie rentgenového záření a následná excitace charakteristického záření atomu je ilustrována na obrázku 3 [10].



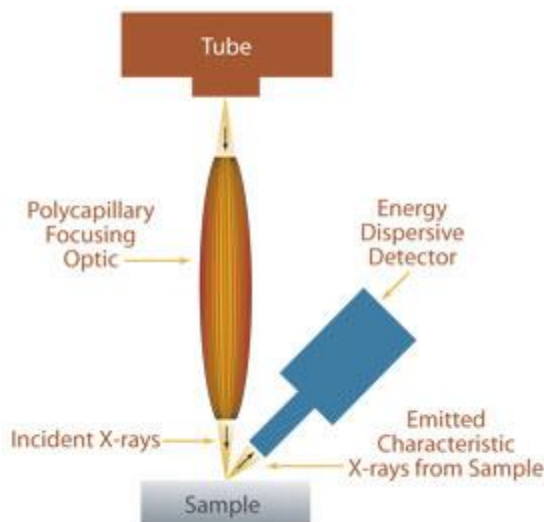
Obrázek 3: Schématické znázornění absorpce a vyzáření charakteristického záření atomu [11].

Pro konkrétní energie (vlnové délky) emitovaného fluorescenčního světla daným prvkem, je množství vyzářených fotonů za jednotku času (obvykle označováno jako intenzita píku, nebo counts per second (CPS), což je celá hodnota emise fotonů ve všech směrech), což odkazuje na množství uvedeného analytu ve vzorku. CPS pro všechny detekovatelné prvky ve vzorku je tedy určeno počítáním množství fotonů majících charakteristickou energii různých měřených prvků po určitou dobu. Tyto fluorescenční linie jsou ve skutečnosti pozorovány jako píky prezentované pomocí semi-Gaussova rozložení a to díky nedokonalému řešení moderních detektorů. Pomocí určení energie rentgenových píků ve spektru daného prvku a výpočtu counts per seconds z několika prvkových píků, je možné kvalitativně stanovit základní složení vzorku a při kvantitativních měřeních také koncentraci těchto prvků. Pro měření rentgenové fluorescenční spektrometrie se používají dvě různé metody: energo disperzní rentgenová spektrometrie (EDXRF) a vlnově disperzní rentgenová spektrometrie (WDXRF). U obou těchto technologií dochází k excitacím prvků ve vzorku pomocí rentgenového záření, u EDXRF mohou být použity různé druhy filtrů (nejenom u EDXRF) pro excitaci zájmových prvků. Proudů vyzářených fotonů ze vzorku dopadají na detektor, kde dochází pomocí multikanálového analyzátoru a programu k přiřazení jednotlivých pulsů k daným prvkům, zatímco u WDXRF záření ze vzorku dopadá na krystal nebo jiné difrakční zařízení. Excitované paprsky ze vzorku jsou pomocí prostředí rozděleny dle svých vlnových délek a dopadají na detektor postupně pomocí otáčení krystalu. V jednu chvíli tedy nedochází k měření všech prvků ve vzorku [7, 9, 12, 13, 16].

2.3 Energo disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie

EDXRF je jedna ze dvou hlavních typů rentgenových fluorescenčních technik, která se používá pro prvkové analýzy vzorků. U EDXRF spektrometrů dochází k tomu, že veškeré prvky ve vzorku jsou excitovány simultánně a energo disperzní detektor v kombinaci s více kanálovým analyzátozem dohromady shromažďují fluorescenční záření emitované ze vzorku a poté jej rozdělují na základě rozdílných energií charakteristického záření různých prvků vyskytujících se ve vzorku. Rozlišení EDXRF spektrometrů závisí na detektoru záření (typicky v rozmezí 150 eV – 600 eV). Výhody tohoto systému jsou v jeho jednoduchosti, rychlé činnosti, nepřítomnosti pohyblivých jemných součástí a vysoké efektivity [14]. Energo disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie (EDXRF) je relativně jednoduchá a levná v porovnání vůči ostatním instrumentálním laboratorním technikám. K jejímu použití je třeba rentgenka, která má výkon mezi 50–60 kV [15]. Rentgenky s těmito výkony se nacházejí v běžných laboratorních přístrojích. Další stěžejní součástí pro XRF přístroje je energo disperzní detektor rentgenového záření, ten je vytvořen tak, aby detekovanou intenzitu měřeného záření převáděl na elektrické impulsy, které jsou posléze zpracovávány. Mimo zdroj a detektor rentgenového záření jsou důležité také jeho filtry, terčiky a kolimátory. Tyto druhy filtrů se nachází téměř ve všech EDXRF zařízeních. Jejich funkcí je absorbovat, nebo

naopak excitovat a přenášet energie některých zdrojů rentgenového záření více než zdrojů ostatních. Těmito filtry se zabezpečí, že máme-li zájem měřit určitý druh atomů na EDXRF přístroji, tak pomocí filtru dojde k přednostnímu měření těchto zájmových prvků a k potlačení naměřených hodnot o podobných vlastnostech jako má zájmový prvek, a zamezí tak částečnému splývání těchto hodnot [16]. Schéma samotného EDXRF přístroje je znázorněno na obrázku 4 [7, 9, 12, 13].



Obrázek 4: Schéma EDXRF přístroje [17].

2.3.1 Zpřesnění měření pomocí filtrů, terčíku a kolimátoru:

- Redukce záření na pozadí (tento druh filtrů redukuje ostatní fluorescence, které námi nejsou požadovány a do popředí se tak dostává fluorescence prvků zájmu)
- Zlepšení fluorescence (s tímto filtrem dochází k zesílení fluorescence prvků zájmu a tím pádem k přesnějšímu měření)

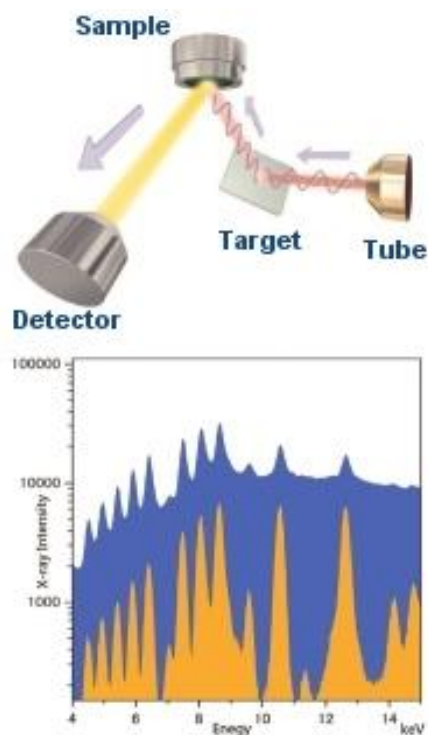
2.3.1.1 Filtr

Je to druh součástky, která je zařazena při měření do dvou možných pozic a to před nebo za vzorek. Před vzorkem dochází k filtrování primárního záření výbojky, aby dopadající fotony na vzorek měli požadovanou energii. Při zařazení za vzorkem dochází k filtrování excitovaného záření vzorku před dopadem na detektor. Díky tomu můžeme při měření vybrat konkrétní prvek, jehož signál bude pomocí filtru upřednostněn [12].

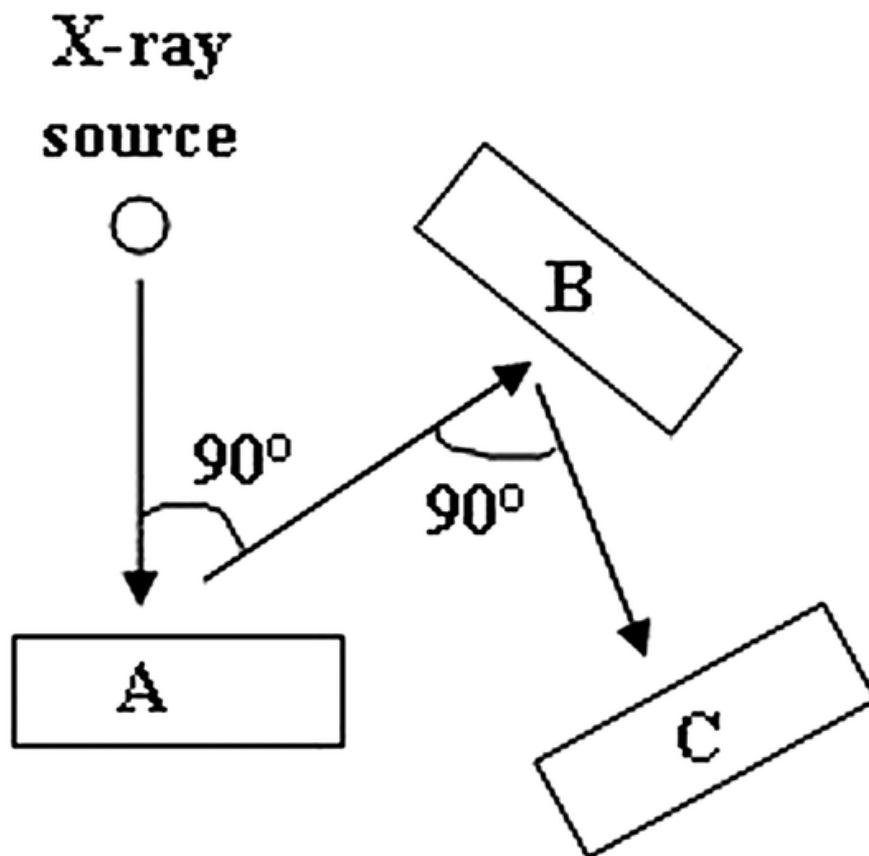
2.3.1.2 Sekundární terčik

Sekundární terčik se používá v rentgenových technologiích k předexcitaci, a dále z tohoto materiálu ke vzorku pokračuje jen sekundární záření terčíku, vybuzené primárním rentgenovým zářením z rentgenky. Toto emitované záření je charakteristické dle toho, jaký sekundární terčik byl použit. Tam kde je to vhodné, můžeme pomocí zařazení terčíku docílit snížení rušivých excitací na pozadí a zajistit lepší vybuzení požadovaných zájmových prvků

než u filtrů. Tento vliv na měření ilustruje obrázek 5, kde je vidět i místo zařazení v rámci přístrojové techniky. Na začátku je však potřeba až stokrát zvýšit intenzitu primárního rentgenového záření pocházejícího z rentgenky. Jedny ze speciálních typů, sekundárních terčků jsou takzvané polarizační terčiky. Ty využívají svých výhod, pokud je rentgenové záření rozptýleno na povrchu a je částečně polarizované. Sekundární terčik je proto umístěn do ortogonální osy (což využívá ortogonální soustavu souřadnic, pravouhlo), přičemž dojde k minimalizaci rozptýleného záření na pozadí detektoru. Toto uspořádání můžeme vidět na obrázku 6 [16, 23, 28].



Obrázek 5: Rozdíl zobrazených spekter po zařazení terčiku do měření. Modré spektrum odpovídá měření bez něj, oranžové spektrum bylo měřeno po přidání terčiku [18].



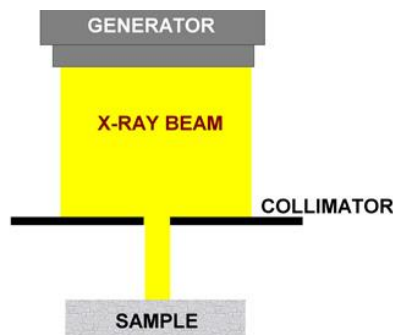
Obrázek 6: Zde můžeme vidět ortogonální uspořádání sekundárního terčíku (A), samotného vzorku (B) a detektoru (C) [19].

2.3.1.3 Detektory

Detektory jsou zařízení, která převádějí dopadající fotony RTG záření na napětí. Dělí se do tří základních skupin. Polovodičové, používané v energo disperzních spektrometrech a scintilační, nebo plynově proporcionální detektory, používané pro vlnově disperzní spektrometry [12].

2.3.1.4 Kolimátor

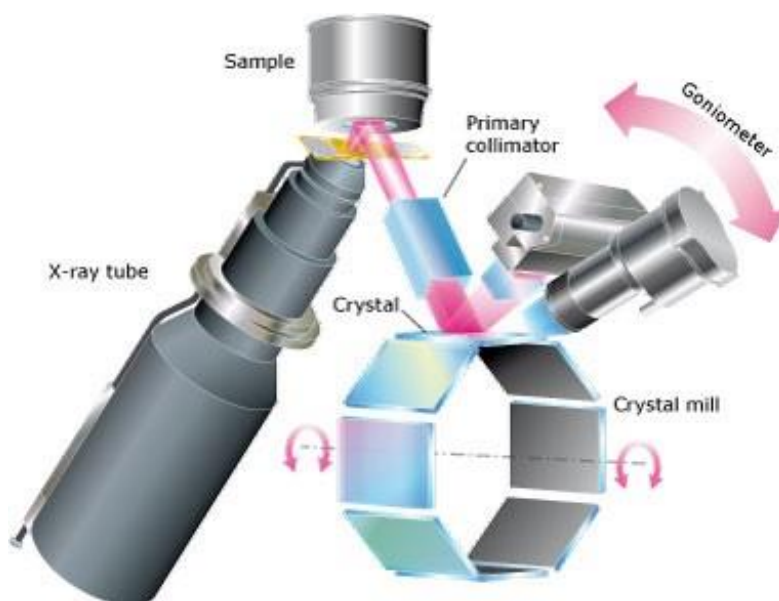
Kolimátor se používá k vytvoření úzkého paprsku rentgenového záření, zde však při tvorbě tohoto paprsku může dojít ke snížení jeho intenzity. Výsledkem je, že rentgenové paprsky vycházející z rentgenky jsou blokovány materiálem kolimátoru a skrz něj prochází jen část dopadajících paprsků samotným otvorem. Tímto získáme paprsek s daným průměrem jako je otvor v kolimátoru. Tento modelovaný paprsek poté dopadá na samotný vzorek, jak ukazuje obrázek 7 [12, 24, 28].



Obrázek 7: Kolimátor, na kterém dochází k zúžení záření vycházejícího z rentgenky [24].

2.4 Vlnově disperzní rentgenový fluorescenční spektrometr (WDXRF)

V případě technologií těchto spektrometrů dochází k průchodu záření z rentgenky skrz primární filtr z důvodů optimální excitace atomů ve vzorku. Nežádoucí a rušivé signály (například ze vzorkovacích kelímků) jsou odstraněny před vstupem do goniometrické komory. Jedná se o komoru, která může vůči vstupnímu rentgenovému záření změnit svou polohu na základě charakteristiky požadovaného měření. Je oddělena od komory se vzorkem pomocí vakuového těsnění. V kolimátorovém měniči dojde k potlačení nerovnoběžných paprsků, aby se dále jednalo z velké většiny o rovnoběžné paprsky, které pokračují na krystalový měnič. Tento krystalový měnič rozdělí fluorescenční spektrum na základě charakteristické vlnové délky jednotlivých prvků. Pro různé druhy zájmových prvků mohou být pro zlepšení rozlišení používány různé krystalové měniče, stejně jako pro lepší stabilitu měření a snížení detekčních limit přístroje. Rozdělení jednotlivých charakteristických signálů pro dané prvky vede k vysoké rozhodnosti a citlivosti vlnově disperzních rentgenových fluorescenčních přístrojů. Základní schéma WDXRF přístroje zobrazuje obrázek 8 [7, 9, 12, 13, 26, 28].



Obrázek 8: Schéma WDXRF přístroje [25].

2.5 Rozdíly mezi EDXRF a WDXRF

Hlavní rozdíl mezi těmito technikami měření je v použití krystalů jako monochromátorů (monochromátor je optické zařízení, které přenáší mechanicky volitelné úzké pásmo vlnových délek světla nebo jiného záření vybraného z širšího rozsahu vlnových délek, které jsou k dispozici na vstupu a pocházejí z rentgenové výbojky). Pro různé prvky jsou tedy používány různé krystaly, které jsou umístěny v měniči krystalů (WDXRF). Další významnou součástí WDXRF je goniometr (goniometr je nástroj, který umožňuje otočit daný objekt do přesně dané úhlové polohy).

U WDXRF přístrojů dochází k rozložení záření na krystalu na základě jeho vlnových délek. A toto rozdělené záření je poté detekováno. Díky tomu mají WDXRF přístroje lepší rozlišení, jak ilustruje obrázek 9 [12, 16,21].

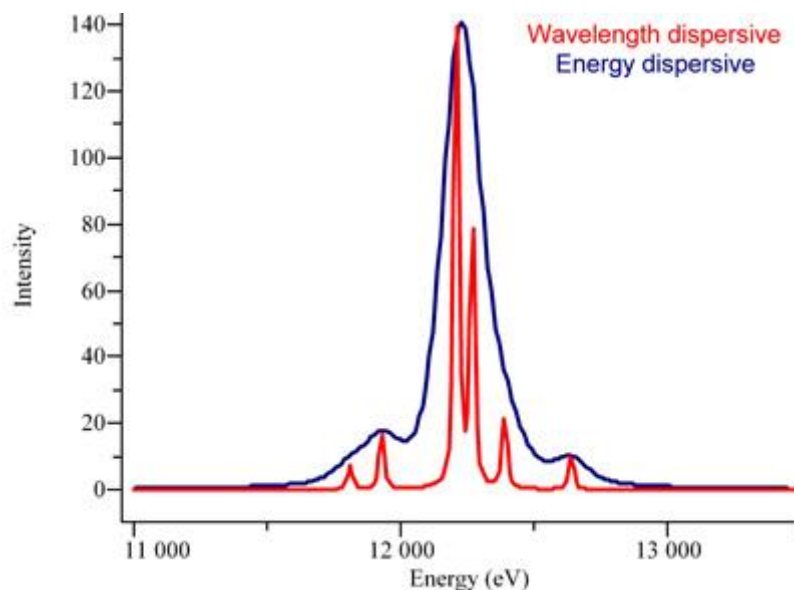
Výhody jednotlivých spektrometrů:

WDXRF:

- Lepší rozlišení přístroje a malé překryvy signálu sousedících prvků.
- Nízký rušivý signál z pozadí a tedy lepší odečítání velikosti píků.
- Rychlá analýza jen pro pár nastavených prvků.

EDXRF:

- U EDXRF se energie fotonů snímá polovodičovým detektorem s dostatečnou přesností.
- Rychlá a souběžná analýza všech prvků, které dokáže přístroj měřit na základě kalibrace.
- Rychlé semi–kvantitativní měření
- Nižší cena
- Velká stabilita a velikost přístroje



Obrázek 9: Rozdíl při měření stejného vzorku na EDXRF a WDXRF spektrometrech [21].

2.1 Vyhodnocovací metoda fundamentálních parametrů (FP)

Metoda fundamentálních parametrů (FP) umožňuje výpočet analytického složení vzorku z naměřených hodnot intenzity a tabelovaných hodnot tří fundamentálních parametrů (spektrální distribuce, koeficient absorpce, fluorescenční výnos). Je to absolutní (bezstandardová) metoda. Naměřené intenzity záření se zpracovávají matematicky s využitím zmíněných známých fyzikálních a instrumentálních charakteristik. Tyto parametry jsou uloženy v počítači a automaticky jsou přiřazovány pro jednotlivé prvky při vyhodnocování naměřených spekter. Další výhodou této metody je, že není potřeba vytvářet žádné regresivní metody, nejsou potřeba zprostředkující normy nebo empirické koeficienty pro každou matici. [28].

2.1.1.1 Problémy související s přístroji měřícími na základě rentgenové fluorescenční spektrometrie:

- Rozptyl (zpětný rozptyl) – některé zdroje rentgenového záření jsou po zásahu vzorku rozptýleny na detektor přístroje.
- Rayleighův rozptyl – záření pocházející z rentgenky po dopadu na atom a nedochází u něj k vytvoření fluorescence (nedochází k excitaci, čili ztrátě energie záření). Toto záření se poté po dopadu na detektor může objevovat ve formě velkých píků výsledných spekter.
- Comptonův rozptyl – primární záření z rentgenky dopadne na atom bez propagace fluorescence. Dojde však ke ztrátě energie díky kolizi atomu a záření. Toto záření po zasáhnutí detektoru pozorujeme jako zdroj píku v naměřeném spektru, který má o něco nižší energii než pík charakterizující Rayleighův rozptyl.
- Součet energií fotonů – pokud dva fotony stejného prvku dopadnou na detektor ve stejnou chvíli, mohou být analyzátozem popsány jako jeden foton o dvojnásobné energii, než je reálné. Vrchol tohoto píku se ve spektru objeví na místě, které odpovídá dvojnásobné velikosti charakteristického záření daného prvku.
- Unikající píky – Po dopadu záření na vzorek dojde k vyvolání elementární fluorescence.
- Spektrální interference – Jsou to píky ve spektru, které překrývají oblast zájmu analyzovaného prvku.
- Metoda analýzy bez standardů – Metoda fundamentálních parametrů. Tato metoda je založena na základě teoretického výpočtu intenzity záření vzorku se stejným průměrným složením. Výsledky vyhodnocené pomocí této metody však vykazují velké nepřesnosti.
- Důležitost nastavení přístrojů využívající XRF – Energie musí být dostatečná k excitaci veškerých měřených prvků, zatímco „dead time“ (interval ve kterém nemůže být žádný druhý foton měřen, jelikož už je předešlý foton vyhodnocován), je vhodný (přibližně 30 sekund) a odpovídající počet částic je detekován (ideální množství je přibližně 20 000 za sekundu) [27].

2.2 Školní EDXRF spektrometr XENEMATRICS EX-6600 SSD

Jedná se o energo disperzní rentgenový spektrometr znázorněný na obrázku 10, mající sekundární polarizační filtry, primární terčíky na upřesnění měření a sekundární kolimátor. Na tomto přístroji je možné měřit i bez standardizovaných metod. Dokáže stanovit kvalitativní i

kvantitativní složení prvků ve vzorku od fluoru po uran. Pro větší přesnost měření je však třeba provést kalibraci daného materiálu. Analyzuje vzorky v pevném, práškovém, kapalném i plynném složení. Při měření ve formě prášků a kapalin je potřeba speciálních kelímků. Je možné měřit v různých ochranných atmosférách, například v héliové, nebo ve vakuu. Pro větší přesnost výsledků je nejlepší měření ve vytavených boritanových perlách [32].



Obrázek 10: EDXRF spektrometr od firmy XENEMATRICS, který je na Fakultě Chemické VUT v Brně [33].

2.3 Využití boritanových solí pro instrumentální analytickou metodu XRF

Díky měření vzorků ve vytavených boritanových perlách jsme schopni získávat dobře kalibrovaným měřením přesnější a správnější výsledky. Tato vlastnost boritanových perel je způsobena hlavně potlačením matričního efektu [29].

2.3.1 Základy tavení perel pro měření na XRF

Pro laboratorní rentgenovou fluorescenční spektrometrii se k měření nejčastěji používá vzorek k měření ve formě tavených boritanových perel. Tavení vzorků na bázi oxidů (geologické materiály, tmely apod.) s alkalickými boritany, patří mezi efektivní a jednoduché přípravy vzorků pro přesná měření [31]. Základním procesem při výrobě těchto perel je tavení vzorků, které probíhá při teplotách od 900 °C většinou v platinových kelímcích. Do těchto kelímků se vloží zvážený boritanový prášek v množství, které bylo zjištěno jako optimální. Přidá se vzorek ve formě jemně rozemletého prášku a také smáčedlo. V platinovém kelímku je směs žhána do roztavení a rozpuštění vzorku. Směs je poté vylita na platinovou misku, na které dojde k vytvarování perly, a v této formě je ponechána, dokud nevychladne. Důležité je, najít správný poměr různých druhů tavidel, jelikož při některých poměrech může dojít při tuhnutí perly k popraskání, nebo k zakalení [34].

2.3.2 Důležité faktory při tavení boritanových perel

- Nejdůležitější v rámci měření je vybrat druh boritanových solí (tetraboritan sodný, tetraboritan lithný, metaboritan lithný) a jejich poměr pro vytvoření kvalitní a námi požadované perly o dobrých vlastnostech.
- Další důležitý prvek pro vytvoření vyhovující perly pro měření je poměr tavidla (boritanů) k množství taveného vzorku.
- Důležitá je i teplota tavení, aby směs byla dostatečně homogenizována a po tavení byla transparentní.
- Chlazení vytavené perly musí probíhat rovnoměrně a dostatečně rychle, aby si perla zachovala amorfní charakter, ale ne příliš rychle, jelikož by mohlo dojít k objemové kontrakci, a tím pádem k prasknutí a zničení perly.
- V perle musí být veškeré částice rozpuštěny, nemohou v ní zůstat nečistoty ve formě nevytavených center a to ať už u vzorku nebo u tavidla.
- Oxidace vzorku je důležitý krok při tavení a přípravě vzorku. Při oxidacích je dosaženo přechodu veškerých atomů daného prvku na jednotnou formu plně oxidované molekuly. Pokud by atomy některých prvků kovů nebyly převedeny na oxidy, mohlo by dojít při vysokých teplotách k jejich zabudování do mřížky platinového nádoby a tím i k jeho zničení.
- Musí být také vyzkoušeno, jaké množství smáčedla bude do směsi přidáváno, aby tato složka neměla negativní vliv na měření. Jako tyto média se nejčastěji používají halogenové sloučeniny (obvykle s obsahem jodu nebo fluoru), které zajistí, aby se tavenina nelepila na platinové nádoby. Tyto smáčedla se do směsi přidávají většinou ve stopovém množství oproti vzorku a boritanům (miligramy).
- Důležité je hlídat povrch formy, do které se tavenina vylévá, forma by neměla být poškrábána nebo jinak znehodnocena. Tyto nepatrné chyby na perle mohou způsobovat špatné procházení rentgenových paprsků a tím pádem i chybu měření. Jelikož se jedná o platinové kalibrované díly, je jejich znehodnocení velmi finančně nákladné.

2.3.3 Výběr tavidla

Nejčastěji používanými tavidly jsou boritanové soli a to lithné a sodné. Dekahydrát tetraboritan sodný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (borax), přesněji ve formě oktahydrátového komplexu $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. V analytické chemii je směs tetraboritanu sodného s uhličitanem sodným univerzálním tavidlem, používaným pro rozklady geologických a dalších obtížně rozpustných vzorků. Tetraboritan lithný ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) a metaboritan lithný (LiBO_2) jsou lithné soli kyseliny borité. Jsou používány při tavení boraxu v rámci analytických metod pro zeskenatění minerálních práškových vzorků na analýzu například u metod rentgenových fluorescenčních spektrometrií. Boritany lithné jsou preferovanější než boritany sodné a to hlavně z důvodu nižšího obsahu vody v jejich struktuře a tím pádem nižší absorpci vody.

Zatímco tetraboritan sodný se může používat jakou součást tavicí směsi z důvodu snížení teploty tání (742,5 °C). Oproti tomu lithné soli mají vyšší teplotu tání. Lithium tetraboritan má vyšší teplotu tání (920 °C) a tvoří acidickou směs, zatímco metaboritan lithný (teplota tání 850 °C) a jeho směsi mají spíše bazický charakter. Pro složení směsi je důležitá basicko/acidická rovnováha. Ke kyseljším vzorkům se volí spíše zásaditá směs boritanů a k bazickým vzorkům se volí spíše kyselá směs boritanů [34].

2.3.3.1 Tetraboritan lithný

Je to kyselé tavidlo, jehož teplota tání je 920 °C. Vytváří stabilní skleněné perly. Patří mezi velmi dobrá tavidla pro tavení zásaditých oxidů. Je jemně hygroskopické [34, 36].

2.3.3.2 Metaboritan lithný

Patří mezi zásaditá tavidla, jeho teplota tání je 850 °C. Pokud je toto tavidlo použito samostatně, dojde u něj zcela jistě ke krystalizaci, tím pádem dojde k porušení fyzikálních vlastností (optických mechanických a tepelných). Metaboritan lithný je tedy používán k výrobě perel z vysoce kyselých oxidů. Je velmi dobrý pro přípravu roztoků [34, 36].

2.3.3.3 Směs lithných boritanů

Díky metaboritanu dojde ke snížení teploty tání směsi oproti čistému tetraboritanu. Při tavení bude mít směs lepší tekutost a menší schopnost lepení. Vytváří stabilní skleněné perly. Koncentrační poměry jsou od 90 % tetraboritanu ku 10 % metaboritanu, až po 20 % směsi tetraboritanu ku 80 % metaboritanu. Univerzální směs boritanů je v poměru 1:1 tetraboritanových a metaboritanových solí, tato směs je nejlepším měřicím médiem pro většinou vzorků [34, 36].

2.3.4 Důležité parametry pro srovnání směsí

Index kyselosti:

$$\text{Index kyselosti} = \frac{x \text{ kyslíkových atomů}}{y \text{ bezkyslíkových atomů}} \quad (1)$$

2.3.4.1 Příklady indexů kyselosti u tetraboritanu a metaboritanu lithného

1) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ kyselější tavidlo:

$$\text{Index kyselosti} = \frac{7}{6} = 1,17 \quad (2)$$

2) LiBO_2 zásaditější tavidlo:

$$\text{Index kyselosti} = \frac{2}{2} = 1 \quad (3)$$

3) Oxid křemičitý SiO_2 :

$$\text{Index kyselosti} = \frac{2}{1} = 2 \quad (4)$$

4) Oxid vápenatý CaO :

$$\text{Index kyselosti} = \frac{1}{1} = 1 \quad (5)$$

Zde u dvou vzorků můžeme pozorovat jejich kyselost, kde oxid křemičitý má vysoký index kyselosti, zatímco oxid vápenatý ho má nízký a shodný jako metaboritan lithný. Materiály mající vysoký index kyselosti se z pravidla taví s větším množstvím zásaditých tavidel, tedy metaboritanem lithným. Zatímco materiály s nízkým indexem kyselosti jsou taveny s větším množstvím tetraboritanu lithného.

2.3.5 Tavení

Při tavení dochází k rozpuštění částic vzorku v tavidle. V rámci měření a přesnosti výsledků je vyžadováno, aby v perle byl vzorek dostatečně zastoupen, ale také aby neměl žádné negativní účinky na vytvořenou perlu. Například při přesycení materiálu pro výrobu perly vzorkem může dojít ke zhoršení optických vlastností, nedokonalému rozpuštění vzorku v perle a tím ke vzniku nerozpuštěných center nebo k mechanickým poruchám perly (praskání).

Při volbě daných poměrů tavidel, jak už bylo zmíněno, jsme schopni ovlivnit teplotu tání dané směsi. Tato informace je pro nás důležitá z několika důvodů. Při vysoké teplotě přesahující 1050°C dochází ke ztrátám smáčecích činidel, lehkou odpařitelných prvků, nebo oxidů s nízkou teplotou varu ($\text{SO}_3 - 45^\circ\text{C}$). Dále se nižší teplotou omezí vypařování tavidel a opotřebování platinového nádobí. Při nižších teplotách tedy získáváme výsledky s vyšší přesností a můžeme přesněji stanovovat atomy a molekuly s nízkou teplotou varu, současně nedochází k materiálovým ztrátám.

Po vytavení je směs vylita na platinovou misku kalibrovanou pro žádaný tvar perly a dochází k ochlazení taveniny. Pro nás je důležité, aby rychlost ochlazení byla „ideální“. To znamená, že tavenina bude ochlazená dostatečně rychle, aby nedošlo ke krystalizaci a tím k zhoršení optických vlastností, ale ne příliš rychle kdy by objemová kontrakce v závislosti na šokovém snížení teploty mohla způsobit popraskání připravené perly se vzorkem [34, 37].

2.3.5.1 Nedostatečné rozpuštění vzorku v tavenině:

Tento problém je často pro jednotlivé druhy vzorků řešen experimentálně kdy se pomocí volby směsi tavidel a jejich poměru můžou optické vlastnosti vylepšit. Dále také tuto

rozpuštnost můžeme ovlivňovat prodloužením času tavení, nebo dostatečnou homogenizací vzorku. Můžeme také snížit poměr přidávaného vzorku k množství použitých tavidel [34, 37].

2.3.5.2 Oxidace vzorku:

Oxidace vzorku je součástí procesu úpravy vzorku před samotným měřením. Dojde při ní k převedení veškerých atomů prvků ve vzorku na jejich oxidy. Plně oxidované molekuly jsou pro měření ideální díky své stabilitě. Oxidace vzorku je také nejjednodušší způsob, jak veškeré atomy jednoho prvku převést na stejnou molekulu což je pro nás při měření zásadní. V neposlední řadě je tento proces nutný z důvodu používání platinového nádobí. Pokud by ve vzorku byly zastoupeny atomy například kovů, mohlo by docházet při vysokých teplotách k zabudování atomů daných prvků do krystalické mřížky platinového nádobí a tím pádem k jeho zničení.

Pro úplnou oxidaci se nejčastěji vzorek vystavuje vysoké teplotě za přístupu vzduchu (O_2), pokud nestačí vysoká teplota mohou se do směsi přidat oxidační činidla ($LiNO_3$, NH_4NO_3 , $NaNO_3$). Při náročnějších oxidacích je potřeba několika druhů oxidačních činidel ($KIO_3+K_2CO_3$) [34, 37].

2.3.5.3 Důležitost a množství přidávaného smáčedla

Při výrobě perel je důležité zvážit množství přidaného činidla, které zamezuje smáčení stěn platinového nádobí. Tyto činidla se do směsi pro tavení přidávají v množství miligramů na gramy, je však důležité i v těchto malých množstvích určit, kolik přesně daného činidla bylo do směsi přidáno. Z toho důvodu je důležité přesné dávkování těchto smáčedel, které zaručuje opakovatelnost postupu. Při nedostatečném přidání k tavenině mohou vznikat perly s konkávní povrchovou hladinou (jako rtuť), naopak při vysokých množstvích vznikají perly s konvexní povrchovou hladinou [34].

2.4 Tavička VULCAN

K vytavení boritanových perel bylo používáno zařízení od společnosti FLUXANA zobrazené na obrázku 11. Přístroj má ve svém softwaru vytvořenou metodu pro tavení skládající se ze tří základních procesů. Nejprve dochází k předeřtání směsi, poté k vlastnímu tavení, při kterém je směs promíchávána a v poslední fázi dojde k předeřtání platinové misky, do níž je směs vylita. Toto předeřtání je důležitým krokem, kterým dokážeme předejít popraskání perly z důvodu teplotního šoku. V platinové misce je nejdřív perla ponechána volně chládnout a po jedné minutě je ochlazována proudem vzduchu aby nedošlo ke krystalizaci materiálu [35].



Obrázek 11: Tavička VULCAN.

2.5 Platinové nádobí

Pro přesnost měření je zásadní kvalita platinového nádobí. Je důležité aby byl povrch chladících platinových misek pro přípravu perel byl bez škrábanců, výstupků, nebo špinavých míst. Veškeré tyto nedokonalosti se projeví na povrchu připravené perly a mohou také způsobit nepřesnost měření. Z tohoto důvodu je nutná při práci s platinovým nádobím jeho dostatečná údržba (mytí, leštění) a také správné a opatrné zacházení. Při čištění platinového nádobí můžeme provést postup tavení bez jakékoliv směsi uvnitř kelímku. Efektivnější je však žihání platinového kelímku s 20% kyselinou sírovou při 90 °C. Nejlepší metoda, jejíž nevýhodou je však značná časová náročnost, je umístit znečištěné nádobí s 22% roztokem kyseliny citronové do ultrazvukové čističky. Leštění platinového nádobí může probíhat v každé laboratoři a díky šetrnosti dojde k menší ztrátě platinové vrstvy a tento proces může být několikrát opakován. Není však možné opravit větší povrchové vady. K čištění je také možné využít služeb specializovaných firem, které se tímto zabývají a dokáží obnovit i velmi zničené, či napadené povrchy nádobí. Z důvodu velké ztráty platinové vrstvy je však toto leštění nevratně degradabilní vůči nádobí [40].

2.6 Mlýn HK 40

K homogenizaci materiálu byl použit vibrační mlýn od firmy HK LABORATORY EQUIPMENT model HK 40 zobrazený na obrázku 12. Na mletí byla použita železná nádoba s železným mlecím tělesem, které bylo spolu se vzorkem vloženo do nádoby a umístěno na upínací místo přístroje. Krycí poklop přístroje byl uzavřen a mletí bylo nastaveno na dvacet vteřin. Poté byl veškerý homogenizovaný materiál odebrán a nádoba i těleso byly očištěny [41].



Obrázek 12: Vibrační mlýn HK 40 [41].

3 Experimentální část

Pomocí metody XRF spektrometrie je možné provádět jak kvalitativní, tak i kvantitativní analýzu. Pokud jde o kvalitativní analýzu, je možné měřit neznámý vzorek bez jakékoliv znalosti jeho prvkového složení. K omezení dochází pouze u lehkých prvků (ve vakuu je možno identifikovat až beryllium) [32].

Velkou předností měření kvalitativní i kvantitativní XRF analýzy je rychlost měření. Pokud nás zajímá složení vzorku, není potřeba žádných kalibrací. Naproti tomu při kvantitativním stanovování jsou nutné kalibrace na dané druhy materiálů. Při správných kalibracích je možné stanovit složení neznámého vzorku jak kvalitativně, tak i kvantitativně během velmi krátké doby.

Kromě použití v analytických laboratorních podmínkách se tato metoda využívá v průmyslu, například u velkoobjemových průmyslových výrob, například cementu. V cementárenském průmyslu dlouho chyběl způsob okamžité kontroly kvality vyrobeného slínku. Samozřejmě ke kontrole vyrobeného materiálu docházelo, ale analýza trvala v laboratoři například i půl dne, během kterého bylo vyrobeno několik dalších tun v té chvíli neznámého materiálu. Tento problém se podařilo minimalizovat pomocí XRF spektrometrie, která se zařadila do výrobní linky. V každé továrně je přístroj kalibrován na daný materiál a přímo z výroby do něj putuje vzorek. Poté dochází k samotnému měření. Do zhruba deseti minut od automatického odebrání vzorku jsou známy výsledky analýzy a obsluha řídicího střediska je schopna kdykoliv okamžitě zastavit výrobu, pokud by docházelo k výrobě nekvalitního materiálu.

3.1 Použité chemikálie a suroviny

Při přípravě vzorků a následném měření byly používány tyto chemikálie a suroviny.

- Sada standardů žáruvzdorných materiálů (The Okayama Ceramics Research Foundation).
- Metaboritan lithný (firma CLAISSE)
- Tetraboritan lithný (firma Fluxana)
- Vzorky žáruvzdorných materiálů (P–D Refractories CZ)

3.2 Příprava vzorku

Pro žáruvzdorné materiály, byly zvoleny jako nejlepší formy vzorku pro měření prášek a vytavená boritanová perla.

3.2.1 Měření ve formě prášku

Při měření ve formě prášku stačí jen daný materiál homogenizovat na mlýnu či jiném zařízení a poté naplnit do kapslí pro měření na XRF spektrometru. Tyto kapsle na straně přiléhající k detektoru kryje fólie, která nepropouští plyny, zatímco na opačné straně je fólie pro plyny propustná, díky čemuž je možné měřit i práškové vzorky pomocí vakua.

3.2.2 Měření ve formě vytavených perel

Největší výhodou při měření ve formě perel oproti měření práškových vzorků, je potlačení matričního efektu a tím získávání přesnějších výsledků. Při přípravě perel pro měření pomocí rentgenové fluorescence je krok homogenizace materiálu stejný jako u měření ve formě

prášku. Dále však příprava pokračuje navážením materiálu a tavením. Průměrná hodnota indexu kyselosti standardů žáruvzdorných materiálu byla přibližně 1,5. Tato hodnota napovídá, že tyto materiály bude třeba tavit pomocí zásaditějšího metaboritanu lithného. Jelikož však samotný metaboritan lithný velmi jednoduše krystalizuje, byl vybrán poměr tavidel 3:1 (metaboritanu k tetraboritan). V tomto poměru se také taví například oxid křemičitý. Dle zkušeností byl tento poměr zvolen i pro výrobu perel ze standardů pro naši kalibraci. Celková navážka byla 5 gramů tavidel a 0,5 gramu vzorku/standardu.

$$m_{\text{tetrabor.}} = \frac{5}{4} \cdot 1 = 1,25 \text{ g} \quad (6)$$

$$m_{\text{metabor.}} = \frac{5}{4} \cdot 3 = 3,75 \text{ g} \quad (7)$$

Takto připravené navážky byly v platinovém kelímku umístěny do tavicího zařízení VULCAN od společnosti Fluxana. V tomto zařízení došlo k roztavení vzorku a následnému vylití taveniny na platinovou misku, ve které byla perla ochlazená.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Tabulky vypočítaných hodnot kyselosti certifikovaných standardů

Metoda rentgenové fluorescenční spektrometrie je velmi univerzální, pro výsledky na úrovni analytického stanovení je však potřeba kalibrace přístroje na jednotlivé druhy materiálu. Kalibrace pomocí standardů je jednou z možností pro zpřesnění výsledků měření na těchto přístrojích. Pomocí správné kalibrace je možno potlačit matriční efekt, mezivzorkové ovlivnění a měřit stopová množství prvků testovaného vzorku.

Na Fakultě Chemické VUT jsou k dispozici standardy žáruvzdorných materiálů firmy The Okayama Ceramics Research Foundation [38]. Tato sada standardů obsahuje deset druhů žáruvzdorných materiálů o různém procentuálním složení vybraných prvků. Každý z těchto vzorků tak může při tavení vykazovat různé vlastnosti. Najít jednu metodu vhodnou pro tavení všech druhů materiálů není jednoduché. Z tohoto důvodu byla pro každý z řady standardů vypočítána orientační čísla kyselosti. Nejvhodnější směs tavidel, by poté měla odpovídat průměru vypočítaných indexů kyselosti. V tabulkách 1–10 jsou vypočítány hodnoty všech indexů kyselosti. Na základě těchto indexů byl stanoven průměrný index kyselosti uvedený v tabulce 11, který by měl teoreticky nejvíce vyhovovat tavení. Takto zjištěný index však bylo nutné prakticky ověřit a složení vhodné tavící směsi upravit na základě získaných experimentálních dat.

Tabulka 1: JRRM 301

Oxid prvku	Množství v daném vzorku [%]	Číslo kyselosti pro daný oxid	Teoretický výpočet čísla kyselosti směsi oxidů
SiO ₂	43,9	2	0,88
Al ₂ O ₃	46,8	1,5	0,70
Fe ₂ O ₃	3,53	1,5	0,05
TiO ₂	1,03	2	0,02
MnO	0,01	1	0,00
CaO	0,79	1	0,01
MgO	0,69	1	0,01
Na ₂ O	0,17	0,5	0,00
K ₂ O	2,01	0,5	0,01
B ₂ O ₃ *	0,87	1,5	0,01
Teoretické výsledné číslo kyselosti:			1,69

* Necertifikovaná hodnota

Příklad výpočtu čísla kyselosti pro standart JRRM 301:

Výpočet přínosu do čísla kyselosti pro oxid křemičitý (SiO_2):

$$\text{SiO}_2 \text{ v JRRM 301} = \frac{x [\%]}{100 [\%]} \cdot \check{c}k_{(\text{SiO}_2)} = \frac{43,9 \%}{100 \%} \cdot 2 = 0,88 \quad (8)$$

Výpočet čísla kyselosti JRRM 301:

$$\text{JRRM 301} = \sum \check{c}k_{(\text{XO}_y)} = 1,69 \quad (9)$$

Tabulka 2: JRRM 302

Oxid prvku	Množství v daném vzorku [%]	Číslo kyselosti pro daný oxid	Teoretický výpočet čísla kyselosti směsi oxidů
SiO_2	37,70	2	0,75
Al_2O_3	53,90	1,5	0,81
Fe_2O_3	4,49	1,5	0,07
TiO_2	0,59	2	0,01
MnO	0,20	1	0,00
CaO	0,87	1	0,01
MgO	0,69	1	0,01
Na_2O	0,56	0,5	0,00
K_2O	0,66	0,5	0,00
B_2O_3 *	–	1,5	
Teoretické výsledné číslo kyselosti:			1,67

Tabulka 3: JRRM 303

Oxid prvku	Množství v daném vzorku [%]	Číslo kyselosti pro daný oxid	Teoretický výpočet čísla kyselosti směsi oxidů
SiO ₂	36,10	2	0,72
Al ₂ O ₃	59,20	1,5	0,89
Fe ₂ O ₃	1,47	1,5	0,02
TiO ₂	0,16	2	0,00
MnO	0,00	1	0,00
CaO	1,04	1	0,01
MgO	0,85	1	0,01
Na ₂ O	0,70	0,5	0,00
K ₂ O	0,20	0,5	0,00
B ₂ O ₃ *	–	1,5	
Teoretické výsledné číslo kyselosti:			1,66

Tabulka 4: JRRM 304

Oxid prvku	Množství v daném vzorku [%]	Číslo kyselosti pro daný oxid	Teoretický výpočet čísla kyselosti směsi oxidů
SiO ₂	27,50	2	0,55
Al ₂ O ₃	63,00	1,5	0,95
Fe ₂ O ₃	3,46	1,5	0,05
TiO ₂	4,33	2	0,09
MnO	0,05	1	0,00
CaO	0,18	1	0,00
MgO	0,37	1	0,00
Na ₂ O	0,27	0,5	0,00
K ₂ O	0,38	0,5	0,00
B ₂ O ₃ *	–	1,5	
Teoretické výsledné číslo kyselosti:			1,64

Tabulka 5: JRRM 305

Oxid prvku	Množství v daném vzorku [%]	Číslo kyselosti pro daný oxid	Teoretický výpočet čísla kyselosti směsi oxidů
SiO ₂	20,00	2	0,40
Al ₂ O ₃	68,70	1,5	1,03
Fe ₂ O ₃	2,82	1,5	0,04
TiO ₂	3,30	2	0,07
MnO	0,01	1	0,00
CaO	0,65	1	0,01
MgO	0,30	1	0,00
Na ₂ O	0,80	0,5	0,00
K ₂ O	3,12	0,5	0,02
B ₂ O ₃ *	–	1,5	
Teoretické výsledné číslo kyselosti:			1,57

Tabulka 6: JRRM 306

Oxid prvku	Množství v daném vzorku [%]	Číslo kyselosti pro daný oxid	Teoretický výpočet čísla kyselosti směsi oxidů
SiO ₂	17,30	2	0,35
Al ₂ O ₃	74,30	1,5	1,11
Fe ₂ O ₃	1,95	1,5	0,03
TiO ₂	2,68	2	0,05
MnO	0,01	1	0,00
CaO	0,62	1	0,01
MgO	0,10	1	0,00
Na ₂ O	0,99	0,5	0,00
K ₂ O	1,76	0,5	0,01
B ₂ O ₃ *	–	1,5	
Teoretické výsledné číslo kyselosti:			1,56

Tabulka 7: JRRM 307

Oxid prvku	Množství v daném vzorku [%]	Číslo kyselosti pro daný oxid	Teoretický výpočet čísla kyselosti směsi oxidů
SiO ₂	10,90	2	0,22
Al ₂ O ₃	80,50	1,5	1,21
Fe ₂ O ₃	2,98	1,5	0,04
TiO ₂	1,23	2	0,02
MnO	0,01	1	0,00
CaO	0,15	1	0,00
MgO	0,61	1	0,01
Na ₂ O	1,08	0,5	0,01
K ₂ O	2,37	0,5	0,01
B ₂ O ₃ *	–	1,5	
Teoretické výsledné číslo kyselosti:			1,52

Tabulka 8: JRRM 308

Oxid prvku	Množství v daném vzorku [%]	Číslo kyselosti pro daný oxid	Teoretický výpočet čísla kyselosti směsi oxidů
SiO ₂	10,20	2	0,20
Al ₂ O ₃	86,50	1,5	1,30
Fe ₂ O ₃	0,41	1,5	0,01
TiO ₂	1,79	2	0,04
MnO	0,11	1	0,00
CaO	0,09	1	0,00
MgO	0,05	1	0,00
Na ₂ O	0,26	0,5	0,00
K ₂ O	0,10	0,5	0,00
B ₂ O ₃ *	–	1,5	
Teoretické výsledné číslo kyselosti:			1,55

Tabulka 9: JRRM 309

Oxid prvku	Množství v daném vzorku [%]	Číslo kyselosti pro daný oxid	Teoretický výpočet čísla kyselosti směsi oxidů
SiO ₂	2,12	2	0,04
Al ₂ O ₃	89,90	1,5	1,35
Fe ₂ O ₃	1,27	1,5	0,02
TiO ₂	3,86	2	0,08
MnO	0,00	1	0,00
CaO	1,02	1	0,01
MgO	0,28	1	0,00
Na ₂ O	0,42	0,5	0,00
K ₂ O	0,92	0,5	0,00
B ₂ O ₃ *	–	1,5	
Teoretické výsledné číslo kyselosti:			1,51

Tabulka 10: JRRM 310

Oxid prvku	Množství v daném vzorku [%]	Číslo kyselosti pro daný oxid	Teoretický výpočet čísla kyselosti směsi oxidů
SiO ₂	0,41	2	0,01
Al ₂ O ₃	94,90	1,5	1,42
Fe ₂ O ₃	0,02	1,5	0,00
TiO ₂	2,06	2	0,04
MnO	0,04	1	0,00
CaO	0,03	1	0,00
MgO	0,98	1	0,01
Na ₂ O	0,08	0,5	0,00
K ₂ O	1,32	0,5	0,01
B ₂ O ₃ *	–	1,5	
Teoretické výsledné číslo kyselosti:			1,49

Tabulka 11: Výpočet průměrného čísla kyselosti.

Standart	JRRM 301	JRRM 302	JRRM 303	JRRM 304	JRRM 305	JRRM 306	JRRM 307	JRRM 308	JRRM 309	JRRM 310	Průměrný index kyselosti
Číslo kyselosti	1,69	1,67	1,66	1,64	1,57	1,56	1,52	1,55	1,51	1,49	1,59

Výpočet průměrného čísla kyselosti:

$$\bar{ck} = \frac{\sum ck_{(JRRM301-310)}}{10} = 1,59 \quad (10)$$

4.1.1 Nastavení parametrů přístroje pro jednotlivá měření

Pro analýzu bylo mimo jiné důležité vyhledání vhodných parametrů měření pro každou formu vzorku (prášek/perla) a prostředí, ve kterém k měření docházelo (vzduch/vakuum). Hlavní nastavované parametry jsou čas měření a nastavení rentgenové výbojky. Pro rentgenovou výbojku se nastavuje množství přiváděného napětí a elektrického proudu. Hodnota napětí byla nastavena pevně na 20 kV. Největší energii potřebnou pro excitaci má železo (6,4 kV) [39]. Běžně je doporučeno při měřeních nejvyšší hodnotu excitace prvku násobit 1,6 krát, ale ze zkušeností z praxe bylo doporučeno nastavení 20 kV. Při změnách proudu jsou pozorovanými údaji „counts per second“ (CPS), a „dead time“. Count per second je běžně udáván jako počet částic dopadajících na detektor za jednu sekundu a měl by se pohybovat kolem hodnoty 20 000. Dead time poukazuje na dobu, po kterou systém není schopen zaznamenávat další měření a měl by se pohybovat kolem hodnoty 30. Dále byl vždy nastaven filtr měření na kolimátor a prostředí měření. Čas byl u každého měření nastaven na 300 sekund.

4.1.1.1 Nastavení pro prášek na vzduchu

Pro měření ve formě prášku na vzduchu byly parametry výbojky nastaveny na 20 kV a 1900 μ A. Prostor měření bylo nastaveno na vzduch.

4.1.1.2 Nastavení pro prášek ve vakuu

Pro měření ve formě prášku ve vakuu byly parametry výbojky nastaveny na 20 kV a 1200 μ A. Prostor měření bylo nastaveno na vakuum.

4.1.1.3 Nastavení pro perlu na vzduchu

Pro měření ve formě perly na vzduchu byly parametry výbojky nastaveny na 20 kV a 1100 μ A. Prostor měření bylo nastaveno na vzduch.

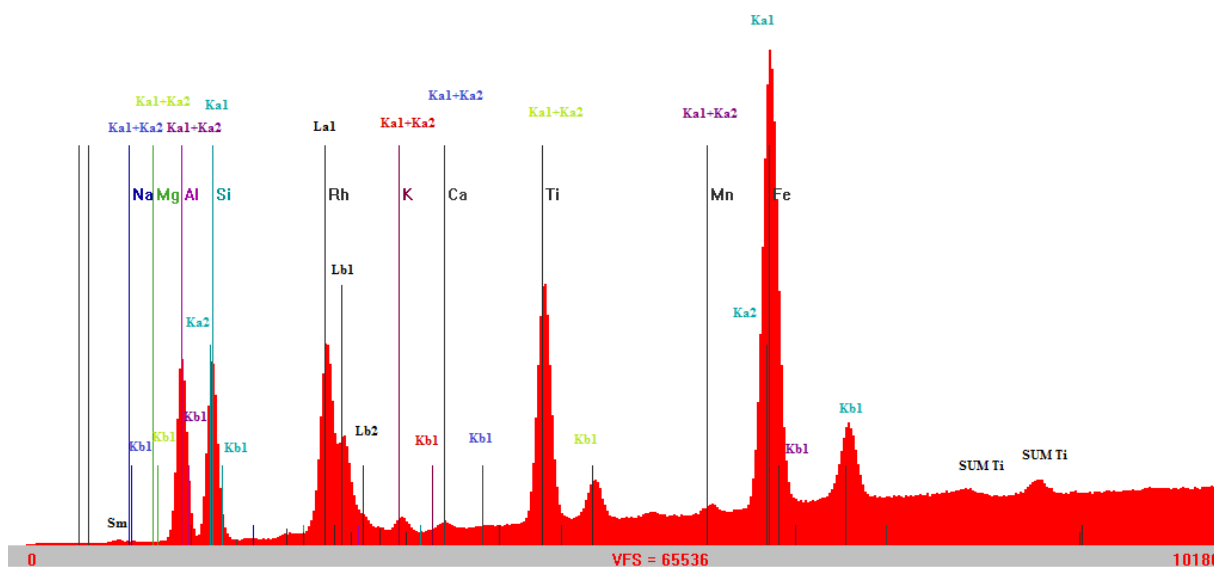
4.1.1.4 Nastavení pro perlu ve vakuu

Pro měření ve formě perly ve vakuu byly parametry výbojky nastaveny na 20 kV a 1100 μ A. Prostor měření bylo nastaveno na vakuum.

4.2 Příklad naměřeného spektra

Na obrázku 13 je zobrazeno vyhodnocené spektrum pomocí rentgenové fluorescence. Kromě měřených prvků byl vyhodnocen další naměřený pík jako rhodium, které můžeme očekávat při každém měření, jelikož je ve školním spektrometru využívána rhodiová výbojka.

Často se také s rhodiem můžou objevovat další prvky jako ruthenium a palladium. Vzácně také samarium, kterému nejspíše odpovídá pík nalevo označený Sm. Vlivem průchodu záření přes nějakou překážku může dojít ke změně signálu, která poté odpovídá hodnotám prvků blízkých k rhodiu (palladium, ruthenium). Dva píky v pravé části obrázku jsou sumární píky titanu, které se mohou objevit ve chvíli, kdy dva vyražené fotony titanu dopadnou ve stejnou chvíli na detektor, který poté zaznamená dvojnásobnou energii fotonu (viz. kapitola 2.1.1.1)

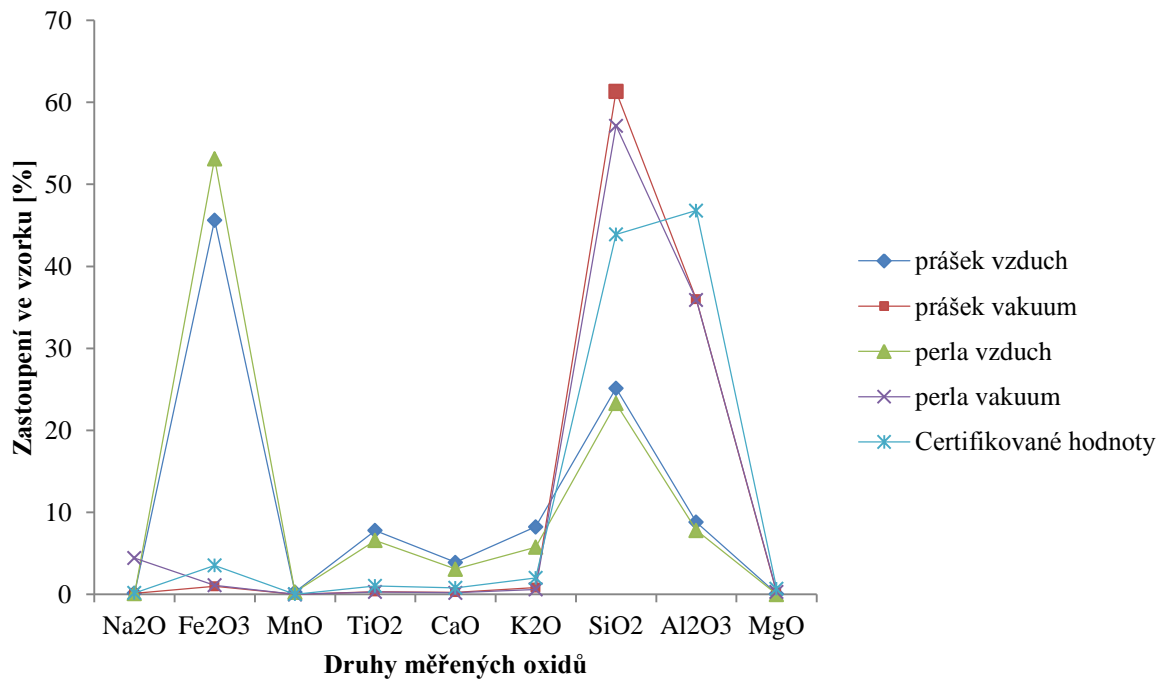


Obrázek 13: Příklad vyhodnoceného spektra.

4.3 Proměření standardizovaných vzorků pomocí metody fundamentálních parametrů (FP)

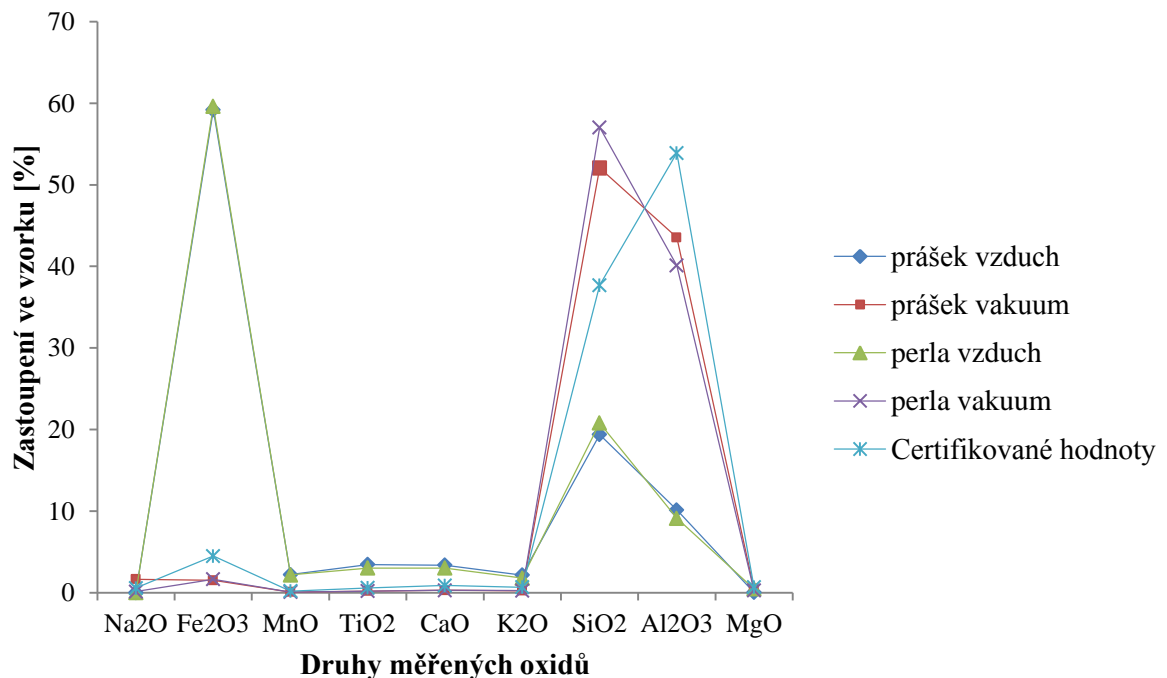
Nejdříve byly připravené vzorky jak ve formě prášku, tak i ve formě tavených perel proměřeny metodou FP, kterou má školní XRF spektrometr ve svém vyhodnocovacím softwaru. Tyto měření byly provedeny nejdříve se vzduchem v měřicí komoře a poté také ve vakuu. Při každém měření deseti vzorků byla nastavena dávka a každý vzorek byl postupně změřen třikrát. Z výsledků těchto tří měření vždy bylo vybráno jedno spektrum, podle kterého byla následně sestavena kalibrace. V grafech 1–10 je patrné jak se liší jednotlivé naměřené hodnoty metodou fundamentálních parametrů od známých koncentračních hodnot, které byly dodány společně s řadou standardů pro žáruvzdorné materiály od firmy The Okayama Ceramics Research Foundation. Hodnoty pro vytvoření těchto grafů jsou uvedeny v příloze v tabulkách 55–64.

JRRM 301



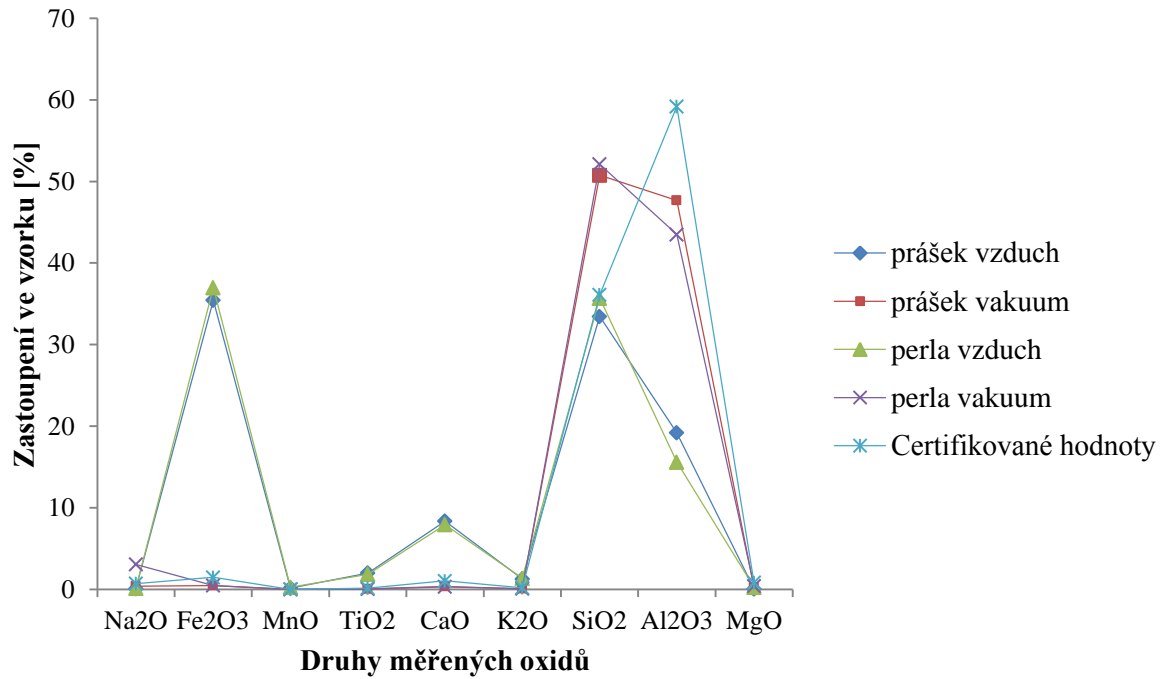
Graf 1: Naměřené hodnoty oxidů pomocí různých metod měření, vyhodnocené metodou fundamentálních parametrů JRRM 301.

JRRM 302



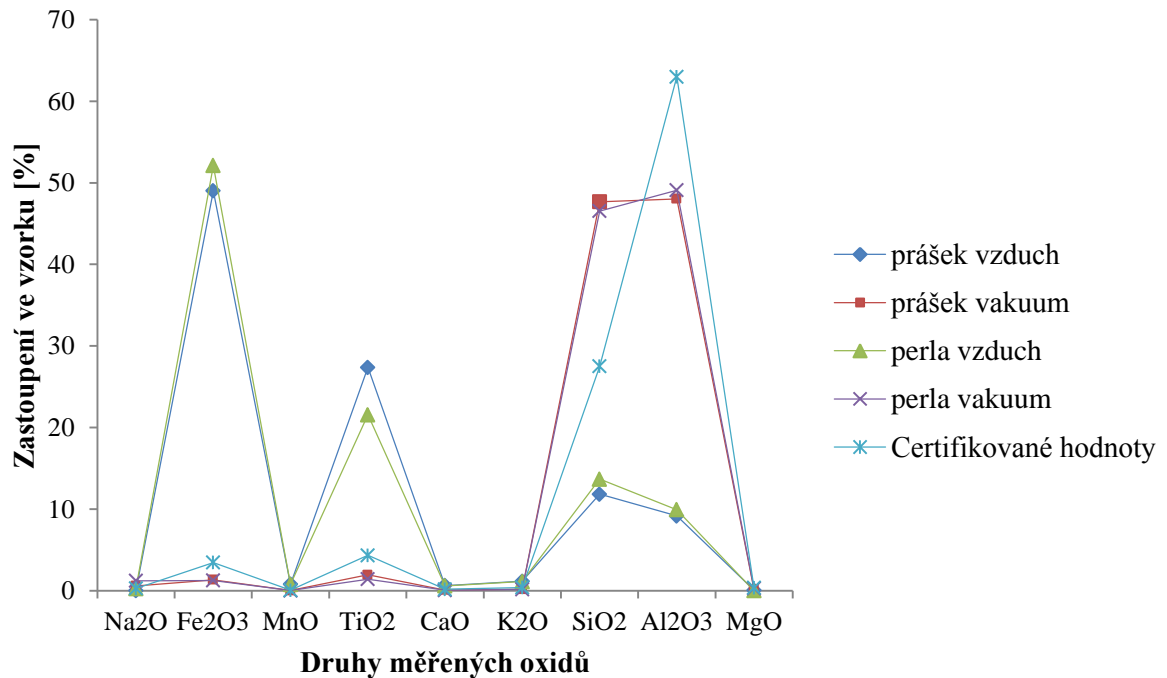
Graf 2: Naměřené hodnoty oxidů pomocí různých metod měření, vyhodnocené metodou fundamentálních parametrů JRRM 302.

JRRM 303



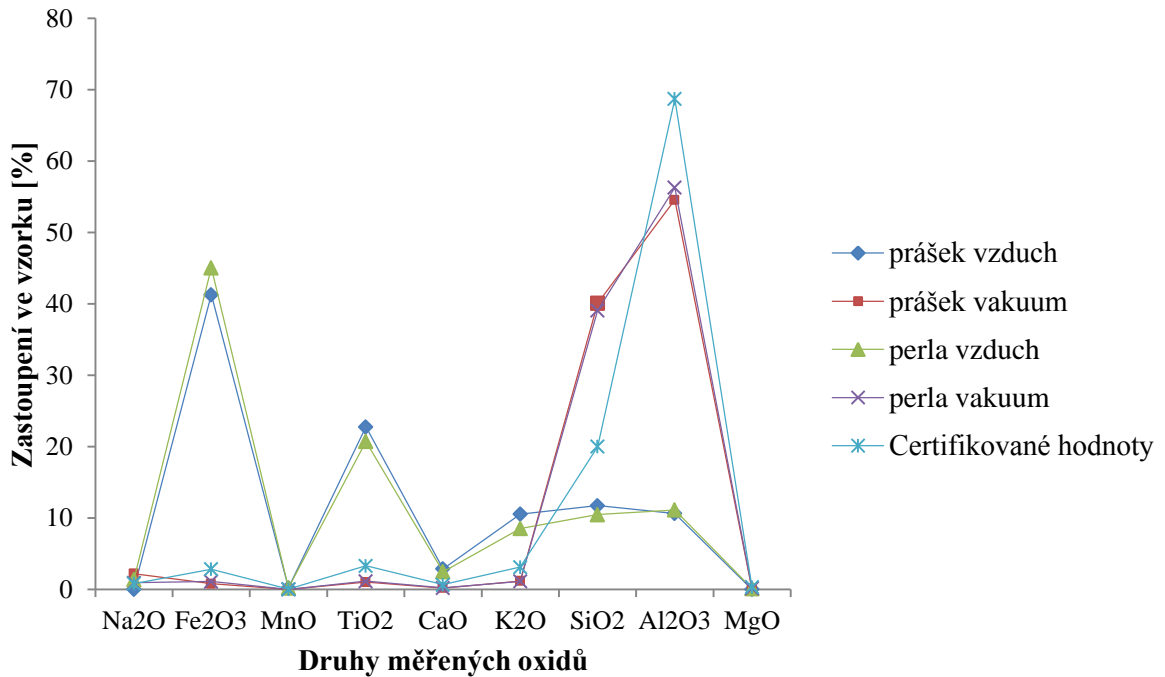
Graf 3: Naměřené hodnoty oxidů pomocí různých metod měření, vyhodnocené metodou fundamentálních parametrů JRRM 303.

JRRM 304



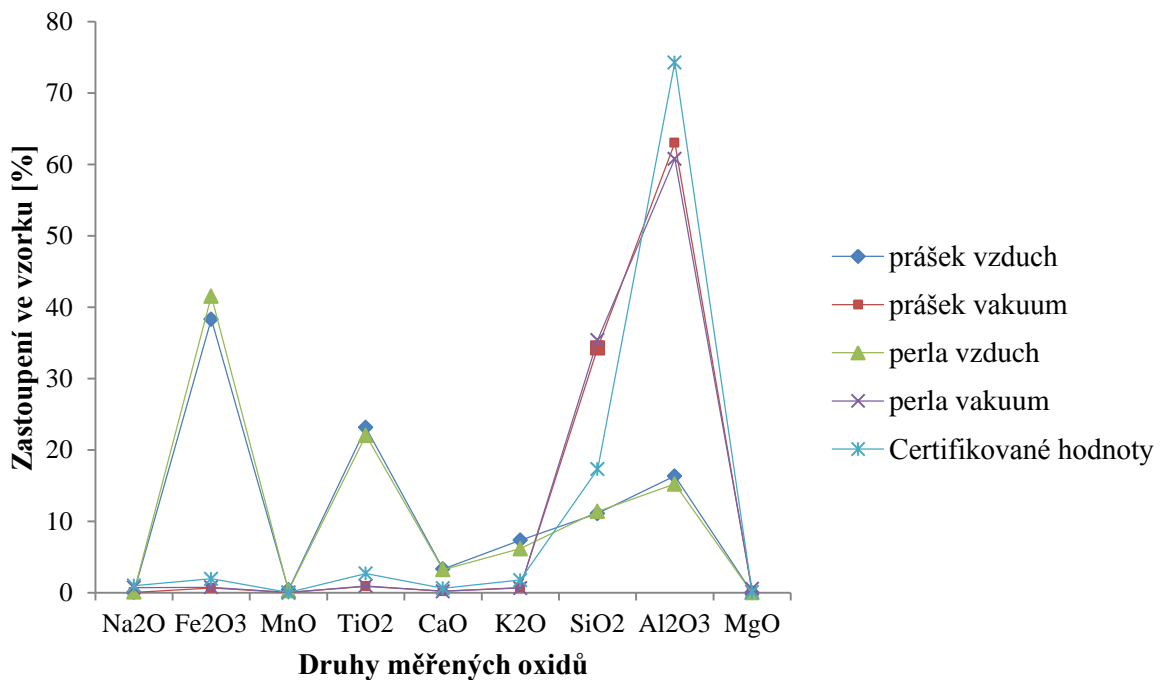
Graf 4: Naměřené hodnoty oxidů pomocí různých metod měření, vyhodnocené metodou fundamentálních parametrů JRRM 304.

JRRM 305



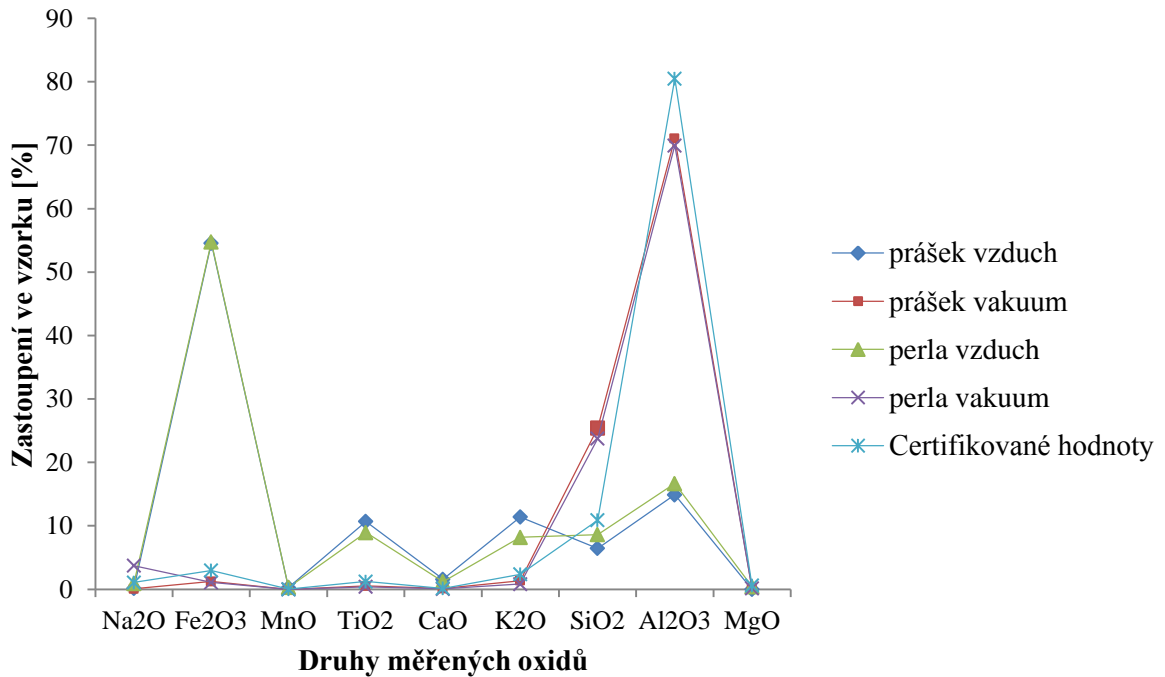
Graf 5: Naměřené hodnoty oxidů pomocí různých metod měření, vyhodnocené metodou fundamentálních parametrů JRRM 305.

JRRM 306



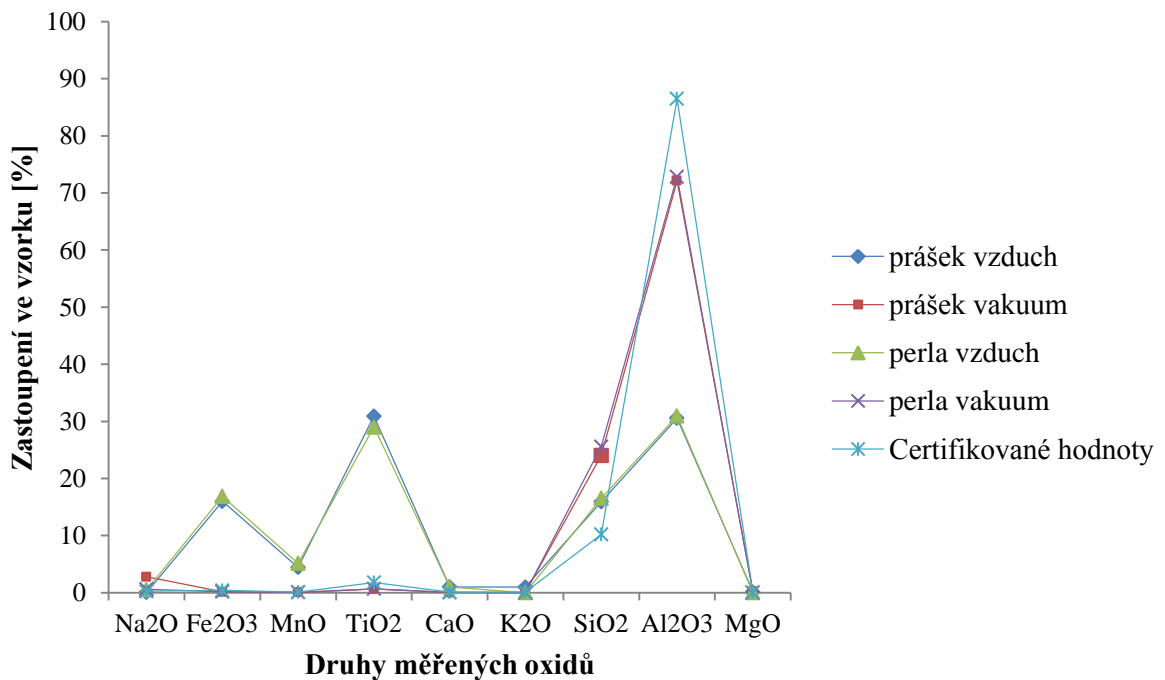
Graf 6: Naměřené hodnoty oxidů pomocí různých metod měření, vyhodnocené metodou fundamentálních parametrů JRRM 306.

JRRM 307



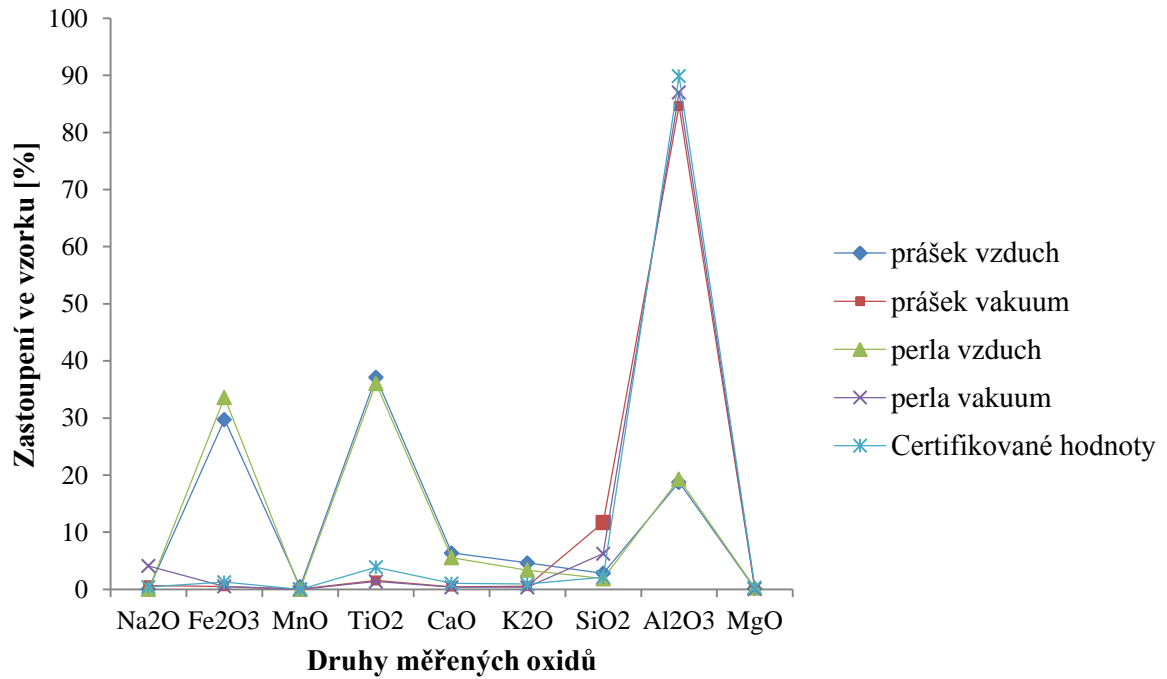
Graf 7: Naměřené hodnoty oxidů pomocí různých metod měření, vyhodnocené metodou fundamentálních parametrů JRRM 307.

JRRM 308



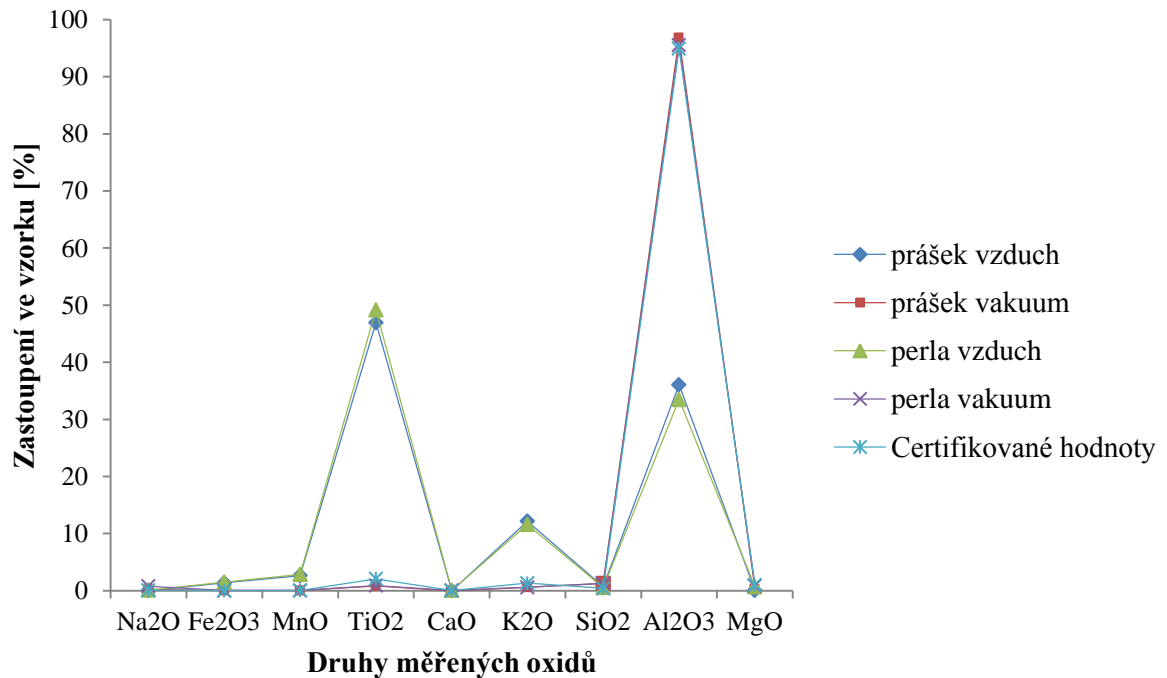
Graf 8: Naměřené hodnoty oxidů pomocí různých metod měření, vyhodnocené metodou fundamentálních parametrů JRRM 308.

JRRM 309



Graf 9: Naměřené hodnoty oxidů pomocí různých metod měření, vyhodnocené metodou fundamentálních parametrů JRRM 309.

JRRM 310



Graf 10: Naměřené hodnoty oxidů pomocí různých metod měření, vyhodnocené metodou fundamentálních parametrů JRRM 310.

Z grafů 1 – 10 je patrné, že metodou fundamentálních parametrů dochází k výrazným koncentračním odchylkám od standardizovaných hodnot. Dále je také znatelná vyšší přesnost při měření ve vakuu, než při měření na vzduchu. Zkreslení, patrné při měření na vzduchu, je způsobeno pohlcováním záření molekulami plynů ve vzduchu a tím pádem zhášením záření nebo také zvyšováním intenzity měřených oxidů, jejichž rozdíl energií elektronů je podobný, jako je tomu u daných molekul obsažených ve vzduchu.

4.4 Kalibrace

Kalibrace byla vytvořena na základě naměřených spekter sady standardizovaných vzorků. Každé spektrum bylo proměřeno třikrát a z naměřených spekter bylo vybráno vždy jedno, odpovídající průměrným hodnotám, které bylo použito pro sestavení kalibrační křivky pomocí lineární regrese.

4.4.1 Kalibrace metody měření vzorku ve formě prášku

Metoda měření ve formě prášku je výhodná svou velmi rychlou přípravou vzorku, kdy stačí pouze vzorek homogenizovat použitím například vibračního mlýnu s mlecím tělesem. Dodaná sada standardů byla již homogenizovaná, proto stačilo nadávkovat vzorek do kapslí určených pro měření vzorku ve formě prášku.

4.4.1.1 Kalibrace na vzduchu

Připravené vzorky byly změřeny metodou fundamentálních parametrů. Poté byla vytvořena kalibrace pomocí standardů a pro porovnání přesnosti byly standardy proměřeny pomocí této kalibrace. Naměřené hodnoty jsou pro porovnání uvedeny v tabulkách 12–21. Parametry měření byly nastaveny na 20 kV a 1900 μ A.

Tabulka 12: JRRM 301, prášek, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,17	0,13	22,19	0,04	0,56	228,99	0,39
Fe ₂ O ₃	3,53	45,64	1192,94	42,11	2,41	31,68	1,12
MnO	0,01	0,28	2702,70	0,27	0,00	69,82	0,01
TiO ₂	1,03	7,78	655,57	6,75	0,68	33,97	0,35
CaO	0,79	3,91	395,07	3,12	0,55	30,37	0,24
K ₂ O	2,01	8,23	309,61	6,22	1,54	23,58	0,47
SiO ₂	43,90	25,14	42,73	18,76	43,78	0,26	0,12
Al ₂ O ₃	46,80	8,80	81,19	38,00	50,11	7,08	3,31
MgO	0,69	0,08	88,95	0,61	0,36	47,30	0,33

Relativní odchylka je procentuální chyba vztahovaná pouze k danému oxidu, zatímco absolutní odchylka je procentuální chyba vztahovaná k celému vzorku.

Příklad výpočtu relativní odchylky oxidu sodného před kalibrací:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{O v JRRM 301}_{\text{p.k.}} &= \left| \frac{x_{\text{změře}} [\%]}{x_{\text{standart}} [\%]} \cdot 100 [\%] - 100 [\%] \right| = \\ &= \left| \frac{0,13 \%}{0,17 \%} \cdot 100 \% - 100 \% \right| = 22,19 \% \end{aligned} \quad (11)$$

Příklad výpočtu absolutní odchylky oxidu sodného před kalibrací:

$$\text{Na}_2\text{O v JRRM 301}_{\text{p.k.}} = |x_{\text{změře}} [\%] - x_{\text{standart}} [\%]| = |0,13 \% - 0,17 \%| = 0,04 \% \quad (12)$$

Tabulka 13: JRRM 302, prášek, vzduch.

Oxidy obsažené ve standartu	Obsah oxidů ve standartu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,56	0,02	95,65	0,54	1,22	116,98	0,66
Fe ₂ O ₃	4,49	59,20	1218,51	54,71	3,97	11,67	0,52
MnO	0,20	2,22	1008,27	2,02	0,16	22,00	0,04
TiO ₂	0,59	3,45	485,19	2,86	0,44	25,82	0,15
CaO	0,87	3,38	287,96	2,51	0,66	24,39	0,21
K ₂ O	0,66	2,16	226,73	1,50	0,46	30,31	0,20
SiO ₂	37,70	19,39	48,56	18,31	34,37	8,85	3,33
Al ₂ O ₃	53,90	10,14	81,18	43,76	58,30	8,17	4,40
MgO	0,69	0,04	94,38	0,65	0,44	36,59	0,25

Tabulka 14: JRRM 303, prášek, vzduch.

Oxidy obsažené ve standartu	Obsah oxidů ve standartu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,70	0,10	86,27	0,60	0,32	54,85	0,38
Fe ₂ O ₃	1,47	35,43	2310,03	33,96	1,38	6,31	0,09
MnO	0,00	0,16	–	0,16	0,00	–	0,00
TiO ₂	0,16	1,99	1146,19	1,83	0,13	19,70	0,03
CaO	1,04	8,35	703,20	7,31	0,82	20,89	0,22
K ₂ O	0,20	1,28	540,07	1,08	0,17	16,06	0,03
SiO ₂	36,10	33,46	7,31	2,64	38,18	5,77	2,08
Al ₂ O ₃	59,20	19,18	67,60	540,02	58,61	0,99	0,59
MgO	0,85	0,05	93,71	0,80	0,39	54,32	0,46

Tabulka 15: JRRM 304, prášek, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,27	0,00	100,00	0,27	0,42	54,58	0,15
Fe ₂ O ₃	3,46	49,02	1316,81	45,56	3,09	10,75	0,37
MnO	0,05	0,79	1471,05	0,74	0,04	14,25	0,01
TiO ₂	4,33	27,37	532,03	23,04	4,19	3,31	0,14
CaO	0,18	0,62	246,22	0,44	0,19	8,16	0,01
K ₂ O	0,38	1,16	204,39	0,78	0,32	16,22	0,06
SiO ₂	27,50	11,83	56,99	15,67	29,39	6,86	1,89
Al ₂ O ₃	63,00	9,17	85,44	53,83	61,81	1,89	1,19
MgO	0,37	0,05	86,88	0,32	0,56	50,67	0,19

Tabulka 16: JRRM 305, prášek, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,80	0,03	96,67	0,77	1,40	74,72	0,60
Fe ₂ O ₃	2,82	41,28	1363,89	38,46	2,29	18,74	0,53
MnO	0,01	0,20	1886,10	0,19	0,01	30,08	0,00
TiO ₂	3,30	22,76	589,83	19,46	2,43	26,31	0,87
CaO	0,65	2,86	340,14	2,21	0,48	25,80	0,17
K ₂ O	3,12	10,53	237,38	7,41	2,47	20,84	0,65
SiO ₂	20,00	11,72	41,41	8,28	25,61	28,05	5,61
Al ₂ O ₃	68,70	10,62	84,55	58,08	64,81	5,67	3,89
MgO	0,30	0,01	97,72	0,29	0,50	67,86	0,20

Tabulka 17: JRRM 306, prášek, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,99	0,05	95,05	0,94	0,45	54,79	0,54
Fe ₂ O ₃	1,95	38,31	1864,66	36,36	1,79	8,37	0,16
MnO	0,01	0,40	3929,62	0,39	0,01	27,53	0,00
TiO ₂	2,68	23,13	763,25	20,45	2,17	18,90	0,51
CaO	0,62	3,31	433,94	2,69	0,51	17,38	0,11
K ₂ O	1,76	7,34	317,16	5,58	1,43	18,74	0,33
SiO ₂	17,30	11,09	35,87	6,21	20,07	16,03	2,77
Al ₂ O ₃	74,30	16,33	78,02	57,97	73,08	1,64	1,22
MgO	0,10	0,02	78,06	0,08	0,48	382,11	0,38

Tabulka 18: JRRM 307, prášek, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	1,08	0,14	87,40	0,94	1,07	1,24	0,01
Fe ₂ O ₃	2,98	54,57	1731,18	51,59	3,13	4,91	0,15
MnO	0,01	0,26	2539,82	0,25	0,00	62,84	0,01
TiO ₂	1,23	10,70	770,30	9,47	1,21	1,73	0,02
CaO	0,15	1,58	951,66	1,43	0,29	95,00	0,14
K ₂ O	2,37	11,39	380,68	9,02	2,60	9,82	0,23
SiO ₂	10,90	6,44	40,89	4,46	12,43	14,07	1,53
Al ₂ O ₃	80,50	14,91	81,47	65,59	78,81	2,10	1,69
MgO	0,61	0,00	99,95	0,61	0,45	25,45	0,16

Tabulka 19: JRRM 308, prášek, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,26	0,05	79,34	0,21	0,67	159,47	0,41
Fe ₂ O ₃	0,41	16,00	3803,65	15,59	0,31	24,00	0,10
MnO	0,11	4,42	3914,06	4,31	0,11	4,44	0,00
TiO ₂	1,79	30,92	1627,28	29,13	1,89	5,61	0,10
CaO	0,09	1,01	1023,74	0,92	0,12	32,19	0,03
K ₂ O	0,10	0,98	882,31	0,88	0,12	15,96	0,02
SiO ₂	10,20	15,93	56,17	5,73	15,38	50,80	5,18
Al ₂ O ₃	86,50	30,55	64,69	55,95	80,97	6,39	5,53
MgO	0,05	0,14	176,09	0,09	0,42	736,44	0,37

Tabulka 20: JRRM 309, prášek, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,42	0,02	94,25	0,40	0,38	9,83	0,04
Fe ₂ O ₃	1,27	29,75	2242,33	28,48	1,24	2,15	0,03
MnO	0,00	0,44	–	0,44	0,01	–	0,01
TiO ₂	3,86	37,14	862,10	33,28	3,61	6,51	0,25
CaO	1,02	6,35	522,34	5,33	1,04	1,49	0,02
K ₂ O	0,92	4,63	403,52	3,71	1,04	12,62	0,12
SiO ₂	2,12	2,79	31,84	0,67	5,16	143,59	3,04
Al ₂ O ₃	89,90	18,76	79,13	71,14	87,04	3,18	2,86
MgO	0,28	0,12	58,74	0,16	0,49	73,37	0,21

Tabulka 21: JRRM 310, prášek, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,08	0,00	100,00	0,08	0,33	315,87	0,25
Fe ₂ O ₃	0,02	1,38	6813,12	1,36	0,00	100,00	0,02
MnO	0,04	2,62	6454,97	2,58	0,04	12,34	0,00
TiO ₂	2,06	46,96	2179,62	44,90	2,12	3,05	0,06
CaO	0,03	0,00	100,00	0,03	0,03	5,01	0,00
K ₂ O	1,32	12,16	821,39	10,84	1,36	2,90	0,04
SiO ₂	0,41	0,74	79,37	0,33	0,60	46,96	0,19
Al ₂ O ₃	94,90	36,08	61,98	58,82	95,10	0,21	0,20
MgO	0,98	0,06	94,10	0,92	0,41	57,93	0,57

Z výsledků měření vyplývá, že pomocí kalibrace bylo měření žáruvzdorných materiálů ve formě prášků velmi zpřesněno. Měřením pomocí fundamentálních parametrů se absolutní chyba pohybovala až v desítkách procent, zatímco po kalibraci je to s maximální absolutní chybou do šesti procent. Tato chyba se vyskytuje u oxidu hlinitého a křemičitého, které jsou ve vzorcích vždy zastoupeny v největším množství.

4.4.1.2 Kalibrace ve vakuu

Připravené vzorky byly změřeny metodou fundamentálních parametrů. Poté byla vytvořena kalibrace pomocí standardů a pro porovnání přesnosti a standardy byly proměřeny pomocí této kalibrace. Naměřené hodnoty jsou pro porovnání uvedeny v tabulkách 22–31. Parametry měření byly nastaveny na 20 kV a 1200 μ A.

Tabulka 22: JRRM 301, prášek, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,17	0,13	26,45	0,04	0,35	108,77	0,18
Fe ₂ O ₃	3,53	0,97	72,56	2,56	2,31	34,55	1,22
MnO	0,01	0,01	41,01	0,00	0,00	93,45	0,01
TiO ₂	1,03	0,33	68,27	0,70	0,69	33,09	0,34
CaO	0,79	0,25	68,90	0,54	0,56	29,42	0,23
K ₂ O	2,01	0,82	59,33	1,19	1,41	29,62	0,60
SiO ₂	43,90	61,33	39,71	17,43	44,29	0,89	0,39
Al ₂ O ₃	46,80	35,97	23,15	10,83	49,87	6,57	3,07
MgO	0,69	0,21	69,40	0,48	0,51	26,00	0,18

Tabulka 23: JRRM 302, prášek, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,56	1,65	195,44	1,09	0,49	13,07	0,07
Fe ₂ O ₃	4,49	1,52	66,24	2,97	3,79	15,53	0,70
MnO	0,20	0,07	66,87	0,13	0,15	24,99	0,05
TiO ₂	0,59	0,19	67,51	0,40	0,48	18,41	0,11
CaO	0,87	0,28	67,54	0,59	0,68	21,95	0,19
K ₂ O	0,66	0,24	64,24	0,42	0,48	26,55	0,18
SiO ₂	37,70	52,06	38,10	14,36	35,32	6,32	2,38
Al ₂ O ₃	53,90	43,53	19,24	10,37	58,02	7,64	4,12
MgO	0,69	0,46	33,45	0,23	0,59	14,77	0,10

Tabulka 24: JRRM 303, prášek, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,70	0,40	43,49	0,30	0,44	36,58	0,26
Fe ₂ O ₃	1,47	0,48	67,52	0,99	1,37	7,03	0,10
MnO	0,00	0,00	–	0,00	0,00	–	0,00
TiO ₂	0,16	0,05	70,09	0,11	0,16	0,02	0,00
CaO	1,04	0,34	67,13	0,70	0,84	19,08	0,20
K ₂ O	0,20	0,07	66,41	0,13	0,16	17,54	0,04
SiO ₂	36,10	50,75	40,59	14,65	36,11	0,04	0,01
Al ₂ O ₃	59,20	47,67	19,48	11,53	60,36	1,97	1,16
MgO	0,85	0,24	71,19	0,61	0,55	35,82	0,30

Tabulka 25: JRRM 304, prášek, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,27	0,59	118,92	0,32	0,56	108,13	0,29
Fe ₂ O ₃	3,46	1,34	61,31	2,12	2,97	14,26	0,49
MnO	0,05	0,03	49,09	0,02	0,05	8,69	0,00
TiO ₂	4,33	1,94	55,28	2,39	4,17	3,68	0,16
CaO	0,18	0,07	62,55	0,11	0,19	5,04	0,01
K ₂ O	0,38	0,17	54,99	0,21	0,35	6,79	0,03
SiO ₂	27,50	47,69	73,40	20,19	28,82	4,79	1,32
Al ₂ O ₃	63,00	48,03	23,76	14,97	62,58	0,67	0,42
MgO	0,37	0,15	58,56	0,22	0,31	14,94	0,06

Tabulka 26: JRRM 305, prášek, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,80	2,19	174,31	1,39	0,52	35,60	0,28
Fe ₂ O ₃	2,82	0,79	72,02	2,03	2,19	22,40	0,63
MnO	0,01	0,01	40,15	0,00	0,01	2,60	0,00
TiO ₂	3,30	1,00	69,66	2,30	2,48	24,76	0,82
CaO	0,65	0,19	71,45	0,46	0,50	23,29	0,15
K ₂ O	3,12	1,17	62,55	1,95	2,51	19,43	0,61
SiO ₂	20,00	40,10	100,48	20,10	25,97	29,87	5,97
Al ₂ O ₃	68,70	54,56	20,58	14,14	65,62	4,48	3,08
MgO	0,30	0,00	100,00	0,30	0,20	34,79	0,10

Tabulka 27: JRRM 306, prášek, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,99	0,04	95,75	0,95	0,34	65,79	0,65
Fe ₂ O ₃	1,95	0,64	67,39	1,31	1,77	9,29	0,18
MnO	0,01	0,01	2,73	0,00	0,01	18,52	0,00
TiO ₂	2,68	0,89	66,74	1,79	2,17	18,93	0,51
CaO	0,62	0,19	68,59	0,43	0,51	17,23	0,11
K ₂ O	1,76	0,70	60,17	1,06	1,45	17,75	0,31
SiO ₂	17,30	34,30	98,27	17,00	19,33	11,76	2,03
Al ₂ O ₃	74,30	63,05	15,15	11,25	74,24	0,09	0,06
MgO	0,10	0,18	79,31	0,08	0,18	76,37	0,08

Tabulka 28: JRRM 307, prášek, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	1,08	0,08	92,90	1,00	0,28	73,71	0,80
Fe ₂ O ₃	2,98	1,24	58,38	1,74	3,31	11,24	0,33
MnO	0,01	0,01	23,36	0,00	0,00	55,20	0,01
TiO ₂	1,23	0,54	56,25	0,69	1,26	2,32	0,03
CaO	0,15	0,12	20,20	0,03	0,34	126,65	0,19
K ₂ O	2,37	1,36	42,68	1,01	2,68	12,89	0,31
SiO ₂	10,90	25,40	133,03	14,50	12,05	10,56	1,15
Al ₂ O ₃	80,50	71,07	11,71	9,43	79,53	1,20	0,97
MgO	0,61	0,19	69,41	0,42	0,54	11,54	0,07

Tabulka 29: JRRM 308, prášek, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,26	2,77	965,27	2,51	0,47	80,74	0,21
Fe ₂ O ₃	0,41	0,13	68,78	0,28	0,37	10,80	0,04
MnO	0,11	0,04	61,44	0,07	0,11	3,25	0,00
TiO ₂	1,79	0,63	64,65	1,16	1,86	3,66	0,07
CaO	0,09	0,03	64,58	0,06	0,12	30,02	0,03
K ₂ O	0,10	0,04	55,79	0,06	0,13	33,61	0,03
SiO ₂	10,20	24,03	135,61	13,83	14,64	43,50	4,44
Al ₂ O ₃	86,50	72,16	16,58	14,34	82,14	5,04	4,36
MgO	0,05	0,16	217,47	0,11	0,17	230,94	0,12

Tabulka 30: JRRM 309, prášek, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,42	0,65	55,87	0,23	0,56	32,86	0,14
Fe ₂ O ₃	1,27	0,49	61,28	0,78	1,28	0,87	0,01
MnO	0,00	0,01	–	0,01	0,02	–	0,02
TiO ₂	3,86	1,54	60,00	2,32	3,66	5,17	0,20
CaO	1,02	0,44	56,73	0,58	1,07	5,12	0,05
K ₂ O	0,92	0,51	44,13	0,41	1,15	24,50	0,23
SiO ₂	2,12	11,71	452,29	9,59	4,10	93,21	1,98
Al ₂ O ₃	89,90	84,63	5,86	5,27	87,83	2,31	2,07
MgO	0,28	0,00	100,00	0,28	0,34	21,62	0,06

Tabulka 31: JRRM 310, prášek, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,08	0,19	138,20	0,11	0,46	479,56	0,38
Fe ₂ O ₃	0,02	0,01	49,47	0,01	0,00	–	0,02
MnO	0,04	0,02	46,99	0,02	0,05	13,83	0,01
TiO ₂	2,06	0,81	60,51	1,25	2,07	0,50	0,01
CaO	0,03	0,00	100,00	0,03	0,03	3,50	0,00
K ₂ O	1,32	0,58	56,20	0,74	1,34	1,39	0,02
SiO ₂	0,41	1,27	209,27	0,86	0,00	100,00	0,41
Al ₂ O ₃	94,90	96,82	2,03	1,92	95,38	0,51	0,48
MgO	0,98	0,29	69,98	0,69	0,67	31,95	0,31

Z výsledků je patrné, že kalibrace vytvořená pro měření ve vakuu je přesnější metoda, než je tomu u měření na vzduchu. Měřením pomocí fundamentálních parametrů se absolutní chyba pohybovala v nejhorších případech kolem dvaceti procent. Po kalibraci a proměření vzorků se absolutní chyba pohybovala do dvou procent, pouze v šesti případech z devadesáti měřených oxidů prvků chyba přesáhla tři procentní hranici.

4.4.2 Kalibrace metody ve formě boritanových perel

Při měření ve formě perel bylo nutné nejdříve najít správný poměr tavidel vyhovujících žáruvzdorným materiálům, aby připravené perly byly bez kazu ve formě nerozpuštěného vzorku, zabarvení a jiných vad. Tento poměr byl stanoven v poměru 3:1 metaboritanu k tetraboritanu lithnému. Mezi největší výhody měření v této formě vzorku patří kromě jednoduchého skladování i po delší dobu také potlačení matričního efektu. Z čehož vyplývá, že při měření vzorku ve formě perel dostáváme při správném postupu a kalibraci přesnějších výsledků.

4.4.2.1 Kalibrace na vzduchu

Připravené vzorky byly změřeny metodou fundamentálních parametrů. Poté byla vytvořena kalibrace pomocí standardů a pro porovnání přesnosti byly standardy proměřeny pomocí této kalibrace. Naměřené hodnoty jsou pro porovnání uvedeny v tabulkách 32–41. Parametry měření byly nastaveny na 20 kV a 1100 μ A.

Tabulka 32: JRRM 301, perla, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,17	0,10	40,60	0,07	0,42	147,05	0,25
Fe ₂ O ₃	3,53	53,14	1405,27	49,61	2,66	24,68	0,87
MnO	0,01	0,28	2694,71	0,27	0,01	24,46	0,00
TiO ₂	1,03	6,57	538,20	5,54	0,73	29,19	0,30
CaO	0,79	3,07	289,15	2,28	0,55	30,71	0,24
K ₂ O	2,01	5,75	185,92	3,74	1,61	19,82	0,40
SiO ₂	43,90	23,28	46,98	20,62	46,83	6,69	2,93
Al ₂ O ₃	46,80	7,81	83,31	38,99	46,65	0,31	0,15
MgO	0,69	0,00	99,95	0,69	0,53	22,93	0,16

Tabulka 33: JRRM 302, perla, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,56	0,00	100,00	0,56	0,56	0,12	0,00
Fe ₂ O ₃	4,49	59,64	1228,27	55,15	3,46	22,95	1,03
MnO	0,20	2,18	988,98	1,98	0,15	26,89	0,05
TiO ₂	0,59	3,01	410,61	2,42	0,43	26,77	0,16
CaO	0,87	3,02	246,81	2,15	0,64	26,49	0,23
K ₂ O	0,66	1,78	170,15	1,12	0,57	13,54	0,09
SiO ₂	37,70	20,79	44,86	16,91	40,35	7,02	2,65
Al ₂ O ₃	53,90	9,12	83,09	44,78	53,59	0,58	0,31
MgO	0,69	0,47	32,52	0,22	0,25	63,08	0,44

Tabulka 34: JRRM 303, perla, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,70	0,12	83,35	0,58	0,43	38,96	0,27
Fe ₂ O ₃	1,47	36,98	2415,71	35,51	1,14	22,18	0,33
MnO	0,00	0,26	–	0,26	0,00	–	0,00
TiO ₂	0,16	1,84	1047,69	1,68	0,10	36,62	0,06
CaO	1,04	7,93	662,46	6,89	0,83	20,54	0,21
K ₂ O	0,20	1,35	577,27	1,15	0,23	12,98	0,03
SiO ₂	36,10	35,68	1,15	0,42	38,43	6,45	2,33
Al ₂ O ₃	59,20	15,59	73,67	43,61	58,55	1,10	0,65
MgO	0,85	0,25	70,72	0,60	0,29	65,39	0,56

Tabulka 35: JRRM 304, perla, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,27	0,26	4,38	0,01	0,46	68,86	0,19
Fe ₂ O ₃	3,46	52,11	1406,09	48,65	2,72	21,51	0,74
MnO	0,05	0,77	1430,98	0,72	0,04	14,77	0,01
TiO ₂	4,33	21,56	398,00	17,23	3,46	20,03	0,87
CaO	0,18	0,59	228,89	0,41	0,15	15,21	0,03
K ₂ O	0,38	1,12	194,61	0,74	0,37	3,66	0,01
SiO ₂	27,50	13,67	50,29	13,83	30,09	9,43	2,59
Al ₂ O ₃	63,00	9,92	84,25	53,08	62,46	0,86	0,54
MgO	0,37	0,00	100,00	0,37	0,25	32,14	0,12

Tabulka 36: JRRM 305, perla, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,80	1,35	69,11	0,55	0,35	56,25	0,45
Fe ₂ O ₃	2,82	45,04	1497,25	42,22	2,15	23,87	0,67
MnO	0,01	0,19	1827,34	0,18	0,00	95,95	0,01
TiO ₂	3,30	20,72	528,00	17,42	2,52	23,53	0,78
CaO	0,65	2,47	279,65	1,82	0,48	26,14	0,17
K ₂ O	3,12	8,51	172,81	5,39	2,76	11,67	0,36
SiO ₂	20,00	10,48	47,61	9,52	21,16	5,81	1,16
Al ₂ O ₃	68,70	11,12	83,81	57,58	70,16	2,12	1,46
MgO	0,30	0,11	63,88	0,19	0,43	41,80	0,13

Tabulka 37: JRRM 306, perla, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,99	0,11	88,97	0,88	0,86	13,18	0,13
Fe ₂ O ₃	1,95	41,55	2030,97	39,60	1,46	24,99	0,49
MnO	0,01	0,30	2857,12	0,29	0,01	26,58	0,00
TiO ₂	2,68	22,05	722,72	19,37	2,00	25,39	0,68
CaO	0,62	3,23	420,49	2,61	0,46	26,25	0,16
K ₂ O	1,76	6,16	250,10	4,40	1,45	17,53	0,31
SiO ₂	17,30	11,38	34,21	5,92	17,43	0,77	0,13
Al ₂ O ₃	74,30	15,22	79,52	59,08	76,07	2,38	1,77
MgO	0,10	0,00	97,37	0,10	0,26	162,02	0,16

Tabulka 38: JRRM 307, perla, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	1,08	0,91	16,04	0,17	0,35	67,26	0,73
Fe ₂ O ₃	2,98	54,73	1736,71	51,75	2,48	16,85	0,50
MnO	0,01	0,29	2765,12	0,28	0,01	10,23	0,00
TiO ₂	1,23	8,95	627,53	7,72	0,98	20,55	0,25
CaO	0,15	1,20	701,66	1,05	0,22	44,78	0,07
K ₂ O	2,37	8,20	246,19	5,83	2,25	4,93	0,12
SiO ₂	10,90	8,63	20,86	2,27	11,57	6,12	0,67
Al ₂ O ₃	80,50	16,66	79,30	63,84	81,66	1,45	1,16
MgO	0,61	0,43	29,86	0,18	0,48	21,15	0,13

Tabulka 39: JRRM 308, perla, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,26	0,49	88,44	0,23	0,32	22,08	0,06
Fe ₂ O ₃	0,41	16,88	4017,76	16,47	0,28	31,78	0,13
MnO	0,11	5,14	4573,13	5,03	0,09	21,85	0,02
TiO ₂	1,79	29,02	1521,15	27,23	1,39	22,08	0,40
CaO	0,09	1,01	1020,29	0,92	0,11	20,74	0,02
K ₂ O	0,10	0,00	100,00	0,10	0,15	45,55	0,05
SiO ₂	10,20	16,53	62,05	6,33	10,83	6,18	0,63
Al ₂ O ₃	86,50	30,93	64,24	55,57	86,54	0,05	0,04
MgO	0,05	0,00	100,00	0,05	0,30	495,20	0,25

Tabulka 40: JRRM 309, perla, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,42	0,00	100,00	0,42	0,34	18,80	0,08
Fe ₂ O ₃	1,27	33,60	2545,56	32,33	1,03	18,93	0,24
MnO	0,00	0,00	–	0,00	0,00	–	0,00
TiO ₂	3,86	36,07	834,58	32,21	3,19	17,45	0,67
CaO	1,02	5,55	444,23	4,53	0,84	17,80	0,18
K ₂ O	0,92	3,37	266,35	2,45	0,85	7,77	0,07
SiO ₂	2,12	1,86	12,20	0,26	2,28	7,34	0,16
Al ₂ O ₃	89,90	19,31	78,52	70,59	91,24	1,49	1,34
MgO	0,28	0,23	17,84	0,05	0,24	13,49	0,04

Tabulka 41: JRRM 310, perla, vzduch.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,08	0,11	34,45	0,03	0,34	330,97	0,26
Fe ₂ O ₃	0,02	1,50	7377,87	1,48	0,01	27,34	0,01
MnO	0,04	2,87	7068,36	2,83	0,03	25,93	0,01
TiO ₂	2,06	49,15	2286,03	47,09	1,75	14,98	0,31
CaO	0,03	0,05	76,01	0,02	0,00	90,63	0,03
K ₂ O	1,32	11,60	778,91	10,28	1,22	7,88	0,10
SiO ₂	0,41	0,56	36,28	0,15	0,61	47,99	0,20
Al ₂ O ₃	94,90	33,50	64,70	61,40	95,79	0,94	0,89
MgO	0,98	0,66	32,40	0,32	0,24	75,01	0,74

Z výsledků měření vyplývá, že pomocí kalibrace bylo měření žáruvzdorných materiálů ve formě perly na vzduchu velmi zpřesněno. Měřením pomocí fundamentálních parametrů se absolutní chyba pohybovala v až desítkách procent, zatímco po kalibraci je to s maximální chybou do tří procent. Tato chyba se vyskytuje u oxidu hlinitého a křemičitého, které jsou ve vzorcích vždy zastoupeny v největším množství. Také je patrné, že měření ve formě perly na vzduchu je dokonce přesnějším měřením, než je tomu u prášku ve vakuu. Je to zejména díky potlačenému matričnímu efektu, který výsledky zkresluje a ve vzorcích ve formě perel se neuplatňuje tak, jako je tomu ve formě prášku.

4.4.2.2 Kalibrace ve vakuu

Připravené vzorky byly změřeny metodou fundamentálních parametrů. Poté byla vytvořena kalibrace pomocí standardů a pro porovnání přesnosti byly standardy proměřeny pomocí této kalibrace. Naměřené hodnoty jsou pro porovnání uvedeny v tabulkách 42–51. Parametry měření byly nastaveny na 20 kV a 1100 μ A.

Tabulka 42: JRRM 301, perla, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,17	4,43	2503,34	4,26	0,42	149,16	0,25
Fe ₂ O ₃	3,53	1,11	68,58	2,42	2,93	17,08	0,60
MnO	0,01	0,01	42,95	0,00	0,01	44,68	0,00
TiO ₂	1,03	0,29	72,10	0,74	0,82	20,14	0,21
CaO	0,79	0,20	75,18	0,59	0,59	24,78	0,20
K ₂ O	2,01	0,59	70,43	1,42	1,79	10,90	0,22
SiO ₂	43,90	57,15	30,18	13,25	45,25	3,07	1,35
Al ₂ O ₃	46,80	35,92	23,26	10,88	47,79	2,12	0,99
MgO	0,69	0,32	53,93	0,37	0,39	44,15	0,30

Tabulka 43: JRRM 302, perla, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,56	0,13	76,63	0,43	0,42	25,00	0,14
Fe ₂ O ₃	4,49	1,65	63,28	2,84	3,78	15,78	0,71
MnO	0,20	0,08	62,09	0,12	0,16	19,00	0,04
TiO ₂	0,59	0,20	66,49	0,39	0,47	20,17	0,12
CaO	0,87	0,29	66,90	0,58	0,74	14,88	0,13
K ₂ O	0,66	0,25	62,29	0,41	0,61	7,60	0,05
SiO ₂	37,70	57,04	51,31	19,34	38,60	2,40	0,90
Al ₂ O ₃	53,90	40,10	25,60	13,80	54,91	1,88	1,01
MgO	0,69	0,26	62,07	0,43	0,30	56,89	0,39

Tabulka 44: JRRM 303, perla, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,70	3,06	337,68	2,36	0,41	41,25	0,29
Fe ₂ O ₃	1,47	0,47	68,07	1,00	1,25	15,08	0,22
MnO	0,00	0,00	–	0,00	0,00	–	0,00
TiO ₂	0,16	0,05	71,85	0,11	0,12	27,08	0,04
CaO	1,04	0,30	70,72	0,74	0,89	14,58	0,15
K ₂ O	0,20	0,08	58,23	0,12	0,22	7,89	0,02
SiO ₂	36,10	52,11	44,35	16,01	36,89	2,18	0,79
Al ₂ O ₃	59,20	43,51	26,51	15,69	59,88	1,15	0,68
MgO	0,85	0,42	51,02	0,43	0,35	58,49	0,50

Tabulka 45: JRRM 304, perla, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,27	1,21	347,43	0,94	0,42	56,86	0,15
Fe ₂ O ₃	3,46	1,25	64,00	2,21	2,86	17,43	0,60
MnO	0,05	0,02	55,09	0,03	0,04	19,26	0,01
TiO ₂	4,33	1,40	67,57	2,93	3,65	15,63	0,68
CaO	0,18	0,05	69,89	0,13	0,13	25,91	0,05
K ₂ O	0,38	0,16	58,60	0,22	0,39	2,40	0,01
SiO ₂	27,50	46,54	69,22	19,04	28,32	2,99	0,82
Al ₂ O ₃	63,00	49,10	22,07	13,90	63,97	1,54	0,97
MgO	0,37	0,28	25,04	0,09	0,21	43,75	0,16

Tabulka 46: JRRM 305, perla, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,80	0,92	15,57	0,12	0,45	43,78	0,35
Fe ₂ O ₃	2,82	1,08	61,55	1,74	2,33	17,43	0,49
MnO	0,01	0,00	100,00	0,01	0,00	53,35	0,01
TiO ₂	3,30	1,14	65,34	2,16	2,76	16,50	0,54
CaO	0,65	0,20	69,17	0,45	0,48	25,68	0,17
K ₂ O	3,12	1,13	63,88	1,99	2,98	4,57	0,14
SiO ₂	20,00	39,08	95,42	19,08	20,66	3,30	0,66
Al ₂ O ₃	68,70	56,29	18,07	12,41	69,97	1,85	1,27
MgO	0,30	0,15	50,18	0,15	0,37	23,26	0,07

Tabulka 47: JRRM 306, perla, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,99	0,71	28,29	0,28	0,43	56,60	0,56
Fe ₂ O ₃	1,95	0,75	61,33	1,20	1,63	16,39	0,32
MnO	0,01	0,01	12,47	0,00	0,01	15,13	0,00
TiO ₂	2,68	0,94	64,94	1,74	2,23	16,67	0,45
CaO	0,62	0,21	66,62	0,41	0,50	18,97	0,12
K ₂ O	1,76	0,64	63,59	1,12	1,70	3,28	0,06
SiO ₂	17,30	35,41	104,66	18,11	17,94	3,70	0,64
Al ₂ O ₃	74,30	60,80	18,17	13,50	75,34	1,40	1,04
MgO	0,10	0,53	434,63	0,43	0,21	111,94	0,11

Tabulka 48: JRRM 307, perla, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	1,08	3,73	245,00	2,65	0,42	60,76	0,66
Fe ₂ O ₃	2,98	1,09	63,50	1,89	2,56	13,96	0,42
MnO	0,01	0,01	26,46	0,00	0,01	4,74	0,00
TiO ₂	1,23	0,40	67,10	0,83	1,01	18,11	0,22
CaO	0,15	0,08	44,46	0,07	0,20	32,99	0,05
K ₂ O	2,37	0,82	65,55	1,55	2,30	2,95	0,07
SiO ₂	10,90	23,76	118,02	12,86	11,37	4,32	0,47
Al ₂ O ₃	80,50	69,96	13,10	10,54	81,87	1,71	1,37
MgO	0,61	0,15	74,93	0,46	0,25	58,75	0,36

Tabulka 49: JRRM 308, perla, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,26	0,62	139,82	0,36	0,40	55,28	0,14
Fe ₂ O ₃	0,41	0,15	62,41	0,26	0,32	21,66	0,09
MnO	0,11	0,05	52,54	0,06	0,09	19,03	0,02
TiO ₂	1,79	0,67	62,46	1,12	1,48	17,17	0,31
CaO	0,09	0,04	54,22	0,05	0,07	20,59	0,02
K ₂ O	0,10	0,00	100,00	0,10	0,17	74,85	0,07
SiO ₂	10,20	25,59	150,92	15,39	11,13	9,10	0,93
Al ₂ O ₃	86,50	72,86	15,76	13,64	86,13	0,43	0,37
MgO	0,05	0,00	100,00	0,05	0,20	298,31	0,15

Tabulka 50: JRRM 309, perla, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,42	4,10	875,27	3,68	0,40	4,90	0,02
Fe ₂ O ₃	1,27	0,49	61,21	0,78	1,06	16,36	0,21
MnO	0,00	0,00	–	0,00	0,00	–	0,00
TiO ₂	3,86	1,38	64,33	2,48	3,24	15,98	0,62
CaO	1,02	0,36	65,01	0,66	0,88	13,67	0,14
K ₂ O	0,92	0,35	61,92	0,57	0,91	1,46	0,01
SiO ₂	2,12	6,24	194,39	4,12	2,66	25,25	0,54
Al ₂ O ₃	89,90	87,02	3,20	2,88	90,65	0,83	0,75
MgO	0,28	0,06	77,77	0,22	0,20	27,72	0,08

Tabulka 51: JRRM 310, perla, vakuum.

Oxidy obsažené ve standardu	Obsah oxidů ve standardu [%]	Naměřený obsah oxidů FP [%]	Relativní chyba měření FP [%]	Absolutní chyba měření FP [%]	Naměřený obsah oxidů po kalibraci [%]	Relativní chyba měření po kalibraci [%]	Absolutní chyba měření po kalibraci [%]
Na ₂ O	0,08	0,79	889,26	0,71	0,41	410,79	0,33
Fe ₂ O ₃	0,02	0,01	35,56	0,01	0,02	18,08	0,00
MnO	0,04	0,02	43,35	0,02	0,03	15,37	0,01
TiO ₂	2,06	0,88	57,12	1,18	1,75	15,09	0,31
CaO	0,03	0,06	94,30	0,03	0,00	100,00	0,03
K ₂ O	1,32	0,60	54,77	0,72	1,25	5,32	0,07
SiO ₂	0,41	1,25	204,77	0,84	1,04	153,56	0,63
Al ₂ O ₃	94,90	95,53	0,66	0,63	95,09	0,20	0,19
MgO	0,98	0,86	12,34	0,12	0,40	58,91	0,58

Z výsledků měření vyplývá, že pomocí kalibrace bylo měření žáruvzdorných materiálů ve formě perly ve vakuu zpřesněno. Měřením pomocí fundamentálních parametrů se absolutní chyba pohybovala do dvaceti procent, zatímco po kalibraci je to s maximální chybou do procenta a půl. Tato chyba se vyskytuje u oxidu hlinitého a křemičitého, které jsou ve vzorcích vždy zastoupeny v největším množství. Je patrné, že měření perlou ve vakuu je nejpřesnějším prováděným měřením a to ze dvou hlavních důvodů, kterými jsou potlačení

matričního efektu vytavením vzorku do perly a měřením bez přítomnosti molekul vzduchu, které mohou také excitovat a vysílat na detektor sekundární záření.

4.4.3 Proměření vzorků z P–D Refractories pomocí kalibrace perly ve vakuu

Z žáruvzdorných výrobků firmy P–D Refractories byly odebrány vzorky a byly proměřeny pomocí kalibrace, která byla vyhodnocena jako nejpřesnější. Vzorky byly nejdříve homogenizovány a vytaveny do perel. Hodnoty jednotlivých oxidů byly porovnávány se známým složením materiálu, které je k dispozici na webových stránkách P–D Refractories [42].

Tabulka 52: Tabulka naměřených a vypočítaných hodnot pro materiál A65S.

Měřené oxidy	Obsah oxidů ve vzorku [%]	Naměřený obsah oxidů [%]	Relativní chyba měření [%]	Absolutní chyba měření [%]
Na ₂ O	0,2	0,4	93,4	0,2
Fe ₂ O ₃	0,9	0,7	20,3	0,2
MnO	–	0,0	–	–
TiO ₂	0,2	0,1	47,9	0,1
CaO	0,3	0,1	68,0	0,2
K ₂ O	0,3	0,2	25,9	0,1
SiO ₂	35	33,8	3,3	1,2
Al ₂ O ₃	63	64,3	2,0	1,3
MgO	0,2	0,3	68,8	0,1

Tabulka 53: Tabulka naměřených a vypočítaných hodnot pro materiál A55S.

Měřené oxidy	Obsah oxidů ve vzorku [%]	Naměřený obsah oxidů [%]	Relativní chyba měření [%]	Absolutní chyba měření [%]
Na ₂ O	0,2	0,4	101,4	0,2
Fe ₂ O ₃	1,2	1,2	0,4	0,0
MnO	–	0,0	–	–
TiO ₂	0,3	0,2	33,7	0,1
CaO	0,3	0,1	55,4	0,2
K ₂ O	0,4	0,4	3,9	0,0
SiO ₂	40	40,5	1,2	0,5
Al ₂ O ₃	57	56,6	0,8	0,4
MgO	0,2	0,6	200,8	0,4

Tabulka 54: Tabulka naměřených a vypočítaných hodnot pro materiál A90K.

Měřené oxidy	Obsah oxidů ve vzorku [%]	Naměřený obsah oxidů [%]	Relativní chyba měření [%]	Absolutní chyba měření [%]
Na ₂ O	0,2	0,4	97,6	0,2
Fe ₂ O ₃	0,6	0,2	61,9	0,4
MnO	–	0,0	–	–
TiO ₂	0,2	0,0	98,6	0,2
CaO	0,2	0,1	69,1	0,1
K ₂ O	0,2	0,0	78,8	0,2
SiO ₂	8	6,5	18,7	1,5
Al ₂ O ₃	90	91,8	1,9	1,8
MgO	0,1	1,0	906,9	0,9

Z hodnot uvedených v tabulkách je patrné, že pomocí kalibrační metody měření perly ve vakuu je přístroj schopen kvantitativně stanovit vybrané oxidy prvků s absolutní chybou do dvou procent. Částečné zkreslení je způsobeno i tím, že firma P–D Refractories na svých stránkách neuvádí úplné analytické stanovení svých materiálů včetně všech obsažených oxidů prvků.

5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo prozkoumat možnosti měření kvalitativních i kvantitativních vlastností žáruvzdorných materiálů. Pro toto stanovení byla vybrána metoda rentgenové fluorescenční spektrometrie, která se pro měření žáruvzdorných a jiných materiálů (například cementu) používá i v průmyslu. Pomocí této metody můžeme měřit vzorek v různých stavech kapalina, plyn a různé formy pevné látky (prášek, perla, kus materiálu) musela být nejdříve vybrána jeho forma pro měření. Jelikož se jedná o žáruvzdorné materiály, bylo vybráno měření ve formě prášku a vytavených boritanových perlách.

Prášek byl pouze nadávkován do speciálních kapslí tak, aby pokrýval celou plochu kapsle, na které dochází k měření. U boritanových perl byly stanoveny teoretická čísla kyselosti pro jednotlivé standardy. Z těchto čísel byl poté vypočítán aritmetický průměr. Pro žáruvzdorné materiály byl vybrán poměr 3:1 metaboritanu lithného k tetraboritanu lithnému, z důvodu kyselosti materiálu. Čistý metaboritan lithný nebyl použit, protože by mohlo dojít po vytavení k jeho krystalizaci a z toho důvodu byl přidán díl tetraboritanu lithného. V tomto poměru tedy byly vytaveny i perly žáruvzdorných materiálů.

Nejdříve byly proměřeny veškeré standardy pomocí metody fundamentálních parametrů, kterou obsahuje software na školním XRF spektrometru. Tato metoda měla velmi vysoké relativní i absolutní chyby a nedosahovala požadované přesnosti. Z těchto měření bylo patrné, že měření ve vakuu dostáváme přesnější výsledky, než je tomu na vzduchu. Tento trend byl pozorován i u dalších měření kalibrace. Pomocí naměřených spekter pro sadu standardů byly vytvořeny kalibrace vždy pro danou formu vzorku (prášek, perla) a prostředí měření (vzduch, vakuum). Tyto kalibrace byly vytvořeny pomocí lineární regrese, kde bylo využito závislosti intenzity vyzářeného záření na koncentraci daného prvku ve vzorku.

U kalibrací ve formě prášku bylo měření přesnější, než je tomu pomocí metody fundamentálních parametrů a ve vakuu bylo měření přesnější než na vzduchu. Absolutní chyby naměřených hodnot se pohybovaly na vzduchu do šesti a ve vakuu maximálně kolem tří procent. Parametry nastavení proudu u kalibrace prášku na vzduchu byly o 700 μA vyšší než je tomu při měření ve vakuu. Tento rozdíl je zejména způsoben interakcí primárního záření výbojky s molekulami obsaženými ve vzduchu.

U kalibrací ve formě perly došlo k dalšímu zpřesnění výsledků oproti hodnotám naměřených ve formě prášku. Toto zpřesnění je hlavně způsobeno potlačením matričního efektu rozpuštěním vzorku v tavenině. Jako u ostatních metod i zde platilo, že měření ve vakuu bylo přesnější než na vzduchu. Absolutní chyby naměřených hodnot se pohybovaly na vzduchu do tří procent a ve vakuu s přesností do jednoho a půl procenta. Parametry nastavení jsou u vzorku ve formě perly stejné jak na vzduchu, tak i ve vakuu. Toto nastavení je však nižší o 100 μA než je tomu ve formě prášku ve vakuu. A to z důvodu, že záření prochází přes krycí fólii nebo různou velikostí měřených částic.

Pro prověření nejpřesnější kalibrační metody, tedy měření ve formě perly a ve vakuu, byly odebrány vzorky žáruvzdorných materiálu firmy P-D Refractories. Tato firma dává na svých stránkách k dispozici složení svých materiálů. Toto složení bylo poté použito jako

standardizované hodnoty. Byly tedy připraveny perly a obsahující vzorky jednotlivých druhů žáruvzdorných materiálu, které byli proměřeny pomocí vytvořené kalibrace měřením perly ve vakuu. Z výsledků vyplývá, že pomocí kalibrace na perlu ve vakuu je možné měřit neznámé vzorky žáruvzdorných materiálu s absolutní chybou do dvou procent u nejméně zastoupených oxidů prvků.

Největší absolutní chyby u naměřených hodnot byly nejčastěji u oxidů prvků majoritně zastoupených ve vzorku. Naopak největší relativní chyby se vyskytují u prvků zastoupených minoritně. Tyto nepřesnosti jsou z velké části způsobeny tím, že u minoritních prvků dochází k naměření nižších intenzit záření. Z toho důvodu nemůže spektrometr odstranit naměřené hodnoty takzvaného šumu. Díky těmto nepřesnostem se standardně u tohoto druhu spektrometrů udává absolutní chyba měření kolem jednoho procenta. Dále je z výsledků patrné, že i po kalibraci dochází k méně přesnému stanovení u oxidů sodného a oxidu hořečnatého. Důvody těchto nepřesností jsou u obou hlavně stopové zastoupení ve vzorku a zvláště u prvku sodíku je to jeho nízká energie excitace a tedy i nízká energie vyzářeného záření. Sodík se díky svému nízkému počtu elektronů a poloze v periodické tabulce nachází na pomyslném okraji měřitelných prvků pro rentgenovou fluorescenční spektrometrii. Na obrázcích 14–22 v příloze je patrné, že kalibrace týkající se sodíku a hořčíku jsou velmi nepřesné. Pokud by bylo potřeba stanovovat sodík a hořčík přesněji, byla by potřeba nová kalibrace vztahující se pouze k těmto jednotlivým prvkům, nebo volba jiné analytické metody (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, atomová emisní spektrometrie). U žáruvzdorných materiálů jsou tyto oxidy zastoupeny pouze v nízkých koncentracích, čili jejich vliv na vlastnosti daného materiálu nejsou velké. Naopak u majoritních prvků je kalibrace přesná, což je také patrné z obrázků lineární regrese. Dle porovnání lineárních regresí docházíme opět k závěru, že nejpřesnější měření je ve formě perly ve vakuu.

6 Literatura

- [1] PEREPELITSYN, V. A., A. M. GOROKHOVSKII, L. A. KARPETS, P. A. KARPETS a A. V. FEDOROVITSEVA. Thermal stability of fused materials. *Refractories and Industrial Ceramics*[online]. 2012, vol. 53, issue 4, s. 232-237 [cit. 2015-01-15]. DOI: 10.1007/s11148-012-9498-y. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11148-012-9498-y>.
- [2] OKADA, Tatsuaki, Manabu KATO, Akio FUJIMURA, Hiroshi TSUNEMI a Shunji KITAMOTO. 2000. X-ray fluorescence spectrometer onboard Muses-C. *Advances in Space Research*. **25**(2): 345-348. DOI: 10.1016/S0273-1177(99)00942-4. ISSN 02731177. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0273117799009424>.
- [3] X-ray. Wikipedia: The free encyclopedia [online]. 2014 [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray>.
- [4] *Archaeometallurgy portal* [online]. 2008. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://www.ucl.ac.uk/archmat/tools/emission.php>.
- [5] *X-Ray Data Booklet* [online]. 2010. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-2.html.
- [6] X-ray imaging. In: [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: dspace.jorum.ac.uk/xmlui/bitstream/handle/10949/961/Items/S809_1_section3.html.
- [7] ČERNOHORSKÝ, Tomáš. Atomová spektroskopie. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997, 218 s. ISBN 80-719-4114-X.
- [8] KANIU, M.I., K.H. ANGEYO, Akio FUJIMURA, Hiroshi TSUNEMI a Shunji KITAMOTO. 2015. Challenges in rapid soil quality assessment and opportunities presented by multivariate chemometric energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectroscopy. *Geoderma*. **241-242**(2): 32-40. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.10.014. ISSN 00167061. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706114003814>.
- [9] DOČEKAL, Bohumil. Atomová absorpční spektrometrie: sborník přednášek z kurzu. 2., upr. a dopl. vyd. Český Těšín: 2 THETA, 2003, 164 s. ISBN 80-863-8016-5.
- [10] Basic theory of X-ray fluorescence. In: LearnXRF.com [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://learnxrf.com/nunc-libero-elit-iaculis-nec-augue-non/#more-25>.
- [11] *Chemwiki* [online]. 2006. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/X-ray_Spectroscopy/XANES%3A_Theory.
- [12] BERTIN, Eugene P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. 2nd ed. New York: Plenum Press, [1975]., xxxii, 1079 s. ISBN 978-1-4613-4418-6.
- [13] VÁVRA PH.D., RNDr. Václav a Doc. RNDr. Zdeněk LOSOS CSC. [online]. [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola5/1.html>.
- [14] Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). XOS [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: www.xos.com/techniques/xrf/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/.
- [15] XRF an introduction of technology. *Maxsell TM* [online]. 2009 [cit. 2015-05-6]. Dostupné z: www.goldtester.in/introduction-of-XRF-technology.html.

- [16] SHANKAR, R. ED - XRF & WD - XRF. *Blogger* [online]. 2009 [cit. 2015-05-6]. Dostupné z: aviabi2001.blogspot.cz/2009/03/ed-xrf-wd-xtf.html.
- [17] XOS [online]. 2015. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://www.xos.com/technologies/xrf/>.
- [18] *Advanced Cartesian geometry EDXRF for rapid qualitative and quantitative elemental analysis* [online]. 2014. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://www.rigakuedxrf.com/edxrf/nex-cg.html>.
- [19] AKBULUT, S. 2014. Validation of classical quantitative fundamental parameters method using multivariate calibration procedures for trace element analysis in ED-XRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **29**(5): 853-. DOI: 10.1039/c3ja50377a. ISSN 0267-9477. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ja50377a>.
- [20] EDXRF VS WDXRF. In: [online]. [cit. 2015-01-08]. Dostupné z: <http://www.absotecthailand.com/EDXRF%20VS%20WDXRF.pdf>.
- [21] Comparison between EDXRF and WDXRF. *Horiba scientific* [online]. [cit. 2015-05-6]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/cz/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/comparison-between-edxrf-and-wdxrf//tutorial/comparison-between-edxrf-and-wdxrf/>.
- [22] MILDE, PH.D., Ing. David. Atomová spektrometrie subvalenčních elektronů: Atomic X-Ray Spectrometry. 2006. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/08-asx-rfs-1321623223.pdf>.
- [23] LearnXRF. [online]. [cit. 2015-01-08]. Dostupné z: <http://learnxrf.com/festibulum-purus-odio-ornare-non-posuere/#more-19>.
- [24] Collimators. *Horiba scientific* [online]. [cit. 2015-01-08]. Dostupné z: www.horiba.com/fr/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/collimators/.
- [25] *Nalkho Techno* [online]. 2013. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://www.nalkho.com/information/xrf/>.
- [26] Wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF). *XOS* [online]. [cit. 2015-01-08]. Dostupné z: www.xos.com/techniques/xrf/wavelength-dispersive-x-ray-fluorescence-xrf/.
- [27] *Rentgenová spektrometrie: Sborník přednášek z kursu*. 2005. Český Těšín: THETA, 285 s. ISBN 80-863-8017-3.
- [28] BOUNAKHLA, Moussa a Mounia TAHRI. CNESTEN. [online]. [cit. 2015-01-08]. Dostupné z: <http://www.cnstn.rnrt.tn/afra-ict/NAT/xrf/XRF%20V1.pdf>.
- [29] ENZWEILER, Jacinta a Peter C. WEBB. 1996. Determination of trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry on 1: 5 glass discs. *Chemical Geology*. **130**(3-4): 195-202. DOI: 10.1016/0009-2541(96)00022-8. ISSN 00092541. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009254196000228>.
- [30] THOMSEN, V. Basic fundamental parameters in x-ray fluorescence. *Spectroscopy*. 2007, roč. 22, č. 5 s. 46–50.
- [31] LUESAIWONG, Wandee a R.Kenneth MARCUS. 2003. Lithium-fusion sample preparation method for radio frequency glow discharge optical emission spectroscopy (rf-GD-OES): analysis of coal ash specimens. *Microchemical Journal*. **74**(1): 59-73. DOI: 10.1016/S0026-

- 265X(02)00154-6. ISSN 0026265x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X02001546>.
- [32] KOPLÍK PH.D, Ing. Jan. [online]. [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie>.
- [33] *Xenometrix EDXRF Laboratory Solution EX-6600 SDD* [online]. 2014. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://www.efg-berlin.de/products/xenometrix-edxrf-elemental-analysis/xenometrix-edxrf-laboratory-solution-ex-6600-sdd/>.
- [34] ARSENAULT BSC., Charles-Olivier. CHEMIST TECHNICAL REPRESENTATIVE CORPORATION SCIENTIFIQUE CLAISSE. Basic of fusion [Prezentace]. 2006.
- [35] Vulcan tavicí zařízení [online]. 2014 [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: http://fluxana.com/sample-preperation/vulcan-fusion-technology/vulcan-icp-aas/downloads/dl/file/id/38/01_flyer_fxmm_0007_05e_vulcan_fusion_pdf.pdf.
- [36] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie* [Klikorka, 1989] a. 2. nezměn. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989. 592 s.
- [37] ČSN EN ISO 12677: Chemický rozbor žáruvzdorných výrobků rentgenovou fluorescenční analýzou – Metoda tavené perly (duben 2004).
- [38] OKAYAMA CERAMICS RESEARCH FOUNDATION [online]. 2015 [cit. 2015-04-28]. Dostupné z: <http://occ.optic.or.jp/pages/display/english/index.html>.
- [39] LAHAV, G., S. SHILSTEIN, S. SHCHEMELININ, S. IKHER, D. HALPERIN, R. CHECHIK a A. BRESKIN. 2015. X-ray fluorescence-based differentiation of neck tissues in a bovine model: Implications for potential intraoperative use. *Physica Medica*. **31**(3): 233-241. DOI: 10.1016/j.ejmp.2015.01.012. ISSN 11201797. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1120179715000265>.
- [40] PITRE MSC., Janice. CHEMIST SALES MANAGER CORPORATION SCIENTIFIQUE CLAISSE. Importance of Pt-ware maintenance [Prezentace]. 2009.
- [41] Mlýn HK 40 [online]. 2015 [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.hk-lab.com/en/hk-40/>.
- [42] P–D Refractories Výrobní program [online]. 2015 [cit. 2015-04-29]. Dostupné z: <http://www.pd-refractories.cz/vyrobni-program?id=1>.

7 Seznam použitých zkratek a symbolů

FP	Fundamentální parametry
XRF	Rentgenová fluorescence
EDXRF	Energo disperzní rentgenová fluorescence
WDXRF	Vlnově disperzní rentgenová fluorescence
JRRM	Označení sady žáruvzdorných standardů

8 Přílohy

Tabulka 55: Naměřené hodnoty pro vytvořený graf JRRM 301.

Oxidy obsažené ve standardu	Koncentrace oxidů ve standardu [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vakuum [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vakuum [%]
Na ₂ O	0,17	0,13	0,13	0,10	4,43
Fe ₂ O ₃	3,53	45,64	0,97	53,14	1,11
MnO	0,01	0,28	0,01	0,28	0,01
TiO ₂	1,03	7,78	0,33	6,57	0,29
CaO	0,79	3,91	0,25	3,07	0,20
K ₂ O	2,01	8,23	0,82	5,75	0,59
SiO ₂	43,90	25,14	61,33	23,28	57,15
Al ₂ O ₃	46,80	8,80	35,97	7,81	35,92
MgO	0,69	0,08	0,21	0,00	0,32

Tabulka 56: Naměřené hodnoty pro vytvořený graf JRRM 302.

Oxidy obsažené ve standardu	Koncentrace oxidů ve standardu [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vakuum [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vakuum [%]
Na ₂ O	0,56	0,02	1,65	0,00	0,13
Fe ₂ O ₃	4,49	59,20	1,52	59,64	1,65
MnO	0,20	2,22	0,07	2,18	0,08
TiO ₂	0,59	3,45	0,19	3,01	0,20
CaO	0,87	3,38	0,28	3,02	0,29
K ₂ O	0,66	2,16	0,24	1,78	0,25
SiO ₂	37,70	19,39	52,06	20,79	57,04
Al ₂ O ₃	53,90	10,14	43,53	9,12	40,10
MgO	0,69	0,04	0,46	0,47	0,26

Tabulka 57: Naměřené hodnoty pro vytvořený graf JRRM 303.

Oxidy obsažené ve standardu	Koncentrace oxidů ve standardu [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vakuum [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vakuum [%]
Na ₂ O	0,70	0,10	0,40	0,12	3,06
Fe ₂ O ₃	1,47	35,43	0,48	36,98	0,47
MnO	0,00	0,16	0,00	0,26	0,00
TiO ₂	0,16	1,99	0,05	1,84	0,05
CaO	1,04	8,35	0,34	7,93	0,30
K ₂ O	0,20	1,28	0,07	1,35	0,08
SiO ₂	36,10	33,46	50,75	35,68	52,11
Al ₂ O ₃	59,20	19,18	47,67	15,59	43,51
MgO	0,85	0,05	0,24	0,25	0,42

Tabulka 58: Naměřené hodnoty pro vytvořený graf JRRM 304.

Oxidy obsažené ve standardu	Koncentrace oxidů ve standardu [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vakuum [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vakuum [%]
Na ₂ O	0,27	0,00	0,59	0,26	1,21
Fe ₂ O ₃	3,46	49,02	1,34	52,11	1,25
MnO	0,05	0,79	0,03	0,77	0,02
TiO ₂	4,33	27,37	1,94	21,56	1,40
CaO	0,18	0,62	0,07	0,59	0,05
K ₂ O	0,38	1,16	0,17	1,12	0,16
SiO ₂	27,50	11,83	47,69	13,67	46,54
Al ₂ O ₃	63,00	9,17	48,03	9,92	49,10
MgO	0,37	0,05	0,15	0,00	0,28

Tabulka 59: Naměřené hodnoty pro vytvořený graf JRRM 305.

Oxidy obsažené ve standardu	Koncentrace oxidů ve standardu [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vakuum [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vakuum [%]
Na ₂ O	0,80	0,03	2,19	1,35	0,92
Fe ₂ O ₃	2,82	41,28	0,79	45,04	1,08
MnO	0,01	0,20	0,01	0,19	0,00
TiO ₂	3,30	22,76	1,00	20,72	1,14
CaO	0,65	2,86	0,19	2,47	0,20
K ₂ O	3,12	10,53	1,17	8,51	1,13
SiO ₂	20,00	11,72	40,10	10,48	39,08
Al ₂ O ₃	68,70	10,62	54,56	11,12	56,29
MgO	0,30	0,01	0,00	0,11	0,15

Tabulka 60: Naměřené hodnoty pro vytvořený graf JRRM 306.

Oxidy obsažené ve standardu	Koncentrace oxidů ve standardu [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vakuum [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vakuum [%]
Na ₂ O	0,99	0,05	0,04	0,11	0,71
Fe ₂ O ₃	1,95	38,31	0,64	41,55	0,75
MnO	0,01	0,40	0,01	0,30	0,01
TiO ₂	2,68	23,13	0,89	22,05	0,94
CaO	0,62	3,31	0,19	3,23	0,21
K ₂ O	1,76	7,34	0,70	6,16	0,64
SiO ₂	17,30	11,09	34,30	11,38	35,41
Al ₂ O ₃	74,30	16,33	63,05	15,22	60,80
MgO	0,10	0,02	0,18	0,00	0,53

Tabulka 61: Naměřené hodnoty pro vytvořený graf JRRM 307.

Oxidy obsažené ve standardu	Koncentrace oxidů ve standardu [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vakuum [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vakuum [%]
Na ₂ O	1,08	0,14	0,08	0,91	3,73
Fe ₂ O ₃	2,98	54,57	1,24	54,73	1,09
MnO	0,01	0,26	0,01	0,29	0,01
TiO ₂	1,23	10,70	0,54	8,95	0,40
CaO	0,15	1,58	0,12	1,20	0,08
K ₂ O	2,37	11,39	1,36	8,20	0,82
SiO ₂	10,90	6,44	25,40	8,63	23,76
Al ₂ O ₃	80,50	14,91	71,07	16,66	69,96
MgO	0,61	0,00	0,19	0,43	0,15

Tabulka 62: Naměřené hodnoty pro vytvořený graf JRRM 308.

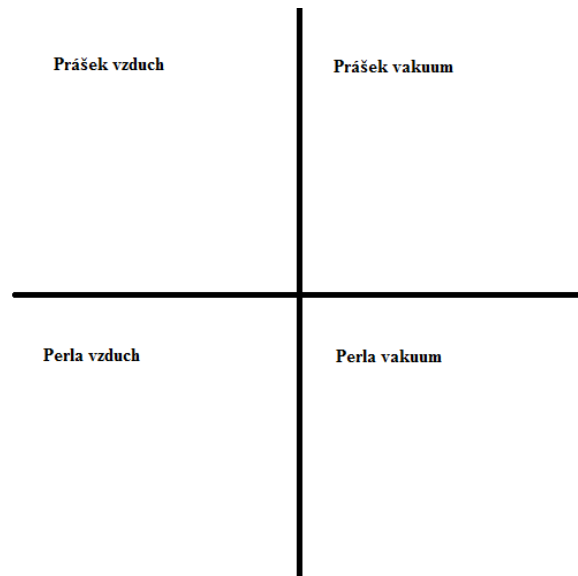
Oxidy obsažené ve standardu	Koncentrace oxidů ve standardu [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vakuum [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vakuum [%]
Na ₂ O	0,26	0,05	2,77	0,49	0,62
Fe ₂ O ₃	0,41	16,00	0,13	16,88	0,15
MnO	0,11	4,42	0,04	5,14	0,05
TiO ₂	1,79	30,92	0,63	29,02	0,67
CaO	0,09	1,01	0,03	1,01	0,04
K ₂ O	0,10	0,98	0,04	0,00	0,00
SiO ₂	10,20	15,93	24,03	16,53	25,59
Al ₂ O ₃	86,50	30,55	72,16	30,93	72,86
MgO	0,05	0,14	0,16	0,00	0,00

Tabulka 63: Naměřené hodnoty pro vytvořený graf JRRM 309.

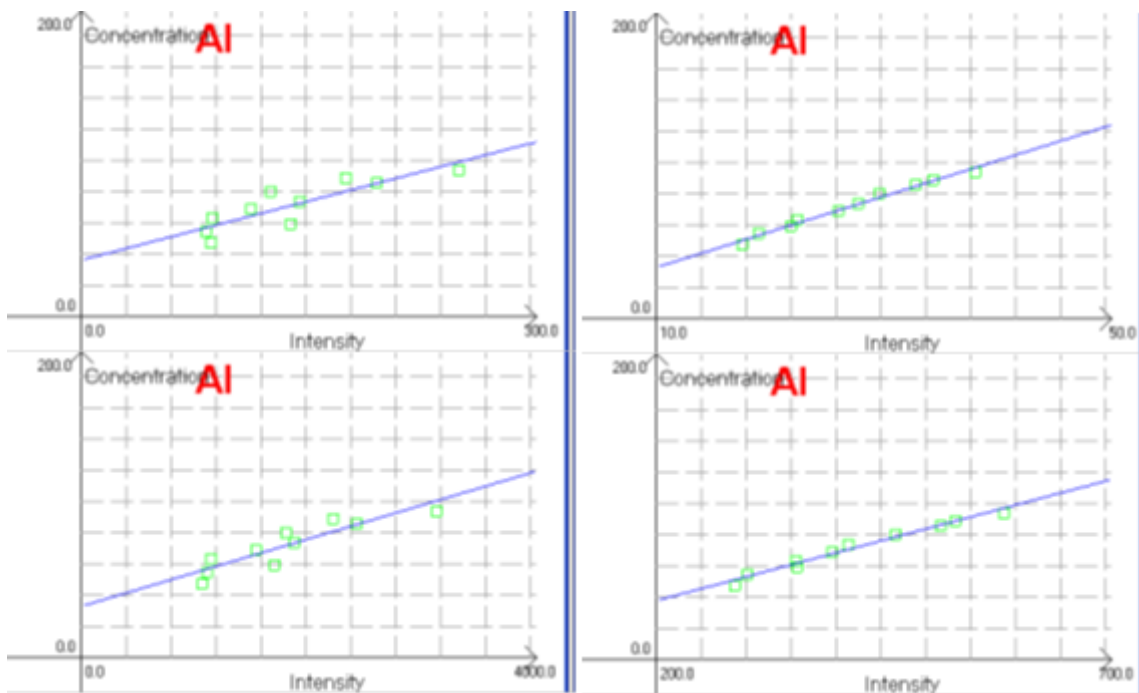
Oxidy obsažené ve standardu	Koncentrace oxidů ve standardu [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vakuum [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vakuum [%]
Na ₂ O	0,42	0,02	0,65	0,00	4,10
Fe ₂ O ₃	1,27	29,75	0,49	33,60	0,49
MnO	0,00	0,44	0,01	0,00	0,00
TiO ₂	3,86	37,14	1,54	36,07	1,38
CaO	1,02	6,35	0,44	5,55	0,36
K ₂ O	0,92	4,63	0,51	3,37	0,35
SiO ₂	2,12	2,79	11,71	1,86	6,24
Al ₂ O ₃	89,90	18,76	84,63	19,31	87,02
MgO	0,28	0,12	0,00	0,23	0,06

Tabulka 64: Naměřené hodnoty pro vytvořený graf JRRM 310.

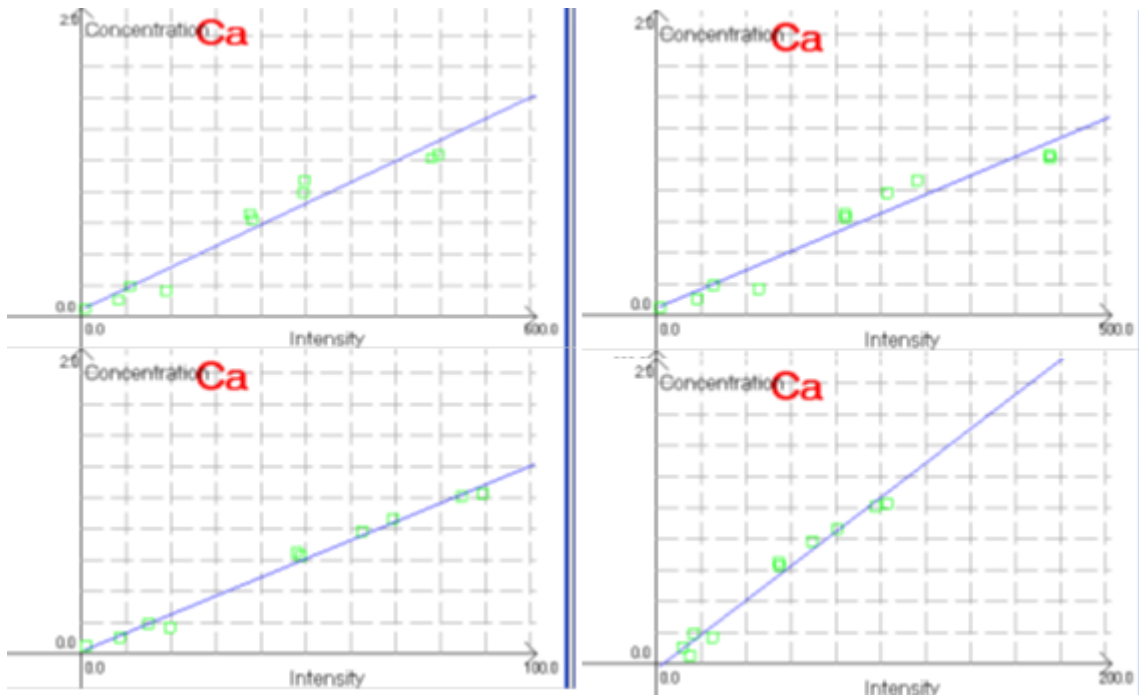
Oxidy obsažené ve standardu	Koncentrace oxidů ve standardu [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů prášek vakuum [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vzduch [%]	Vypočítaný obsah oxidů perla vakuum [%]
Na ₂ O	0,08	0,00	0,19	0,11	0,79
Fe ₂ O ₃	0,02	1,38	0,01	1,50	0,01
MnO	0,04	2,62	0,02	2,87	0,02
TiO ₂	2,06	46,96	0,81	49,15	0,88
CaO	0,03	0,00	0,00	0,05	0,06
K ₂ O	1,32	12,16	0,58	11,60	0,60
SiO ₂	0,41	0,74	1,27	0,56	1,25
Al ₂ O ₃	94,90	36,08	96,82	33,50	95,53
MgO	0,98	0,06	0,29	0,66	0,86



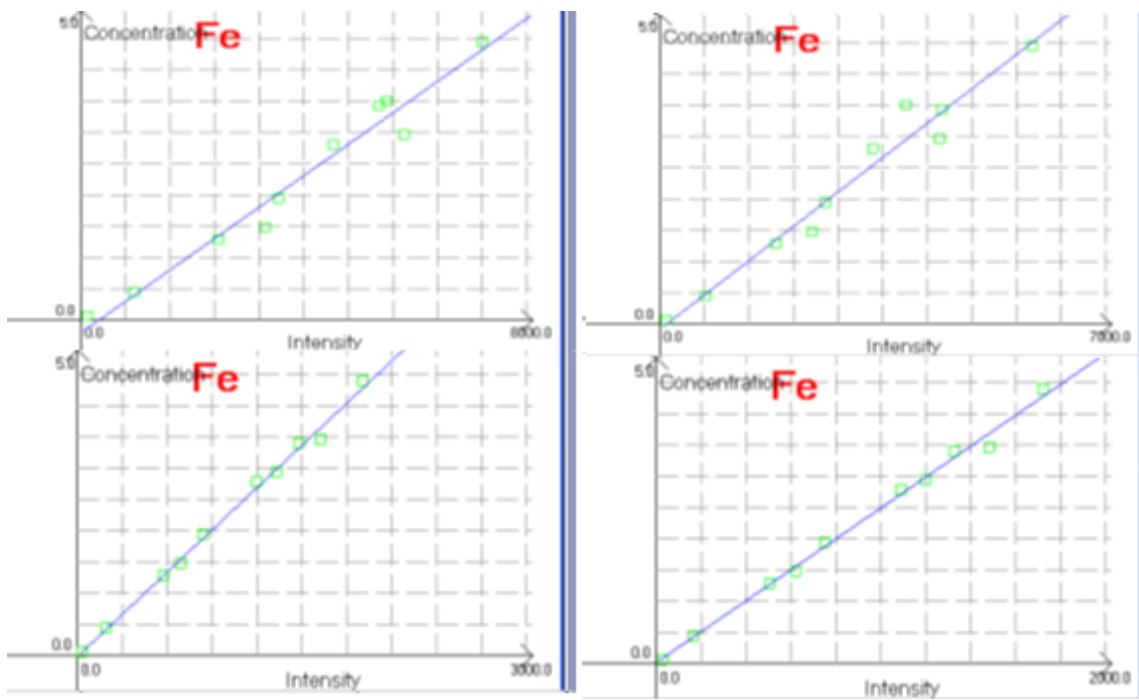
Obrázek 14: Vzor sestavení obrázků pro jednotlivé kalibrační křivky u každého prvku.



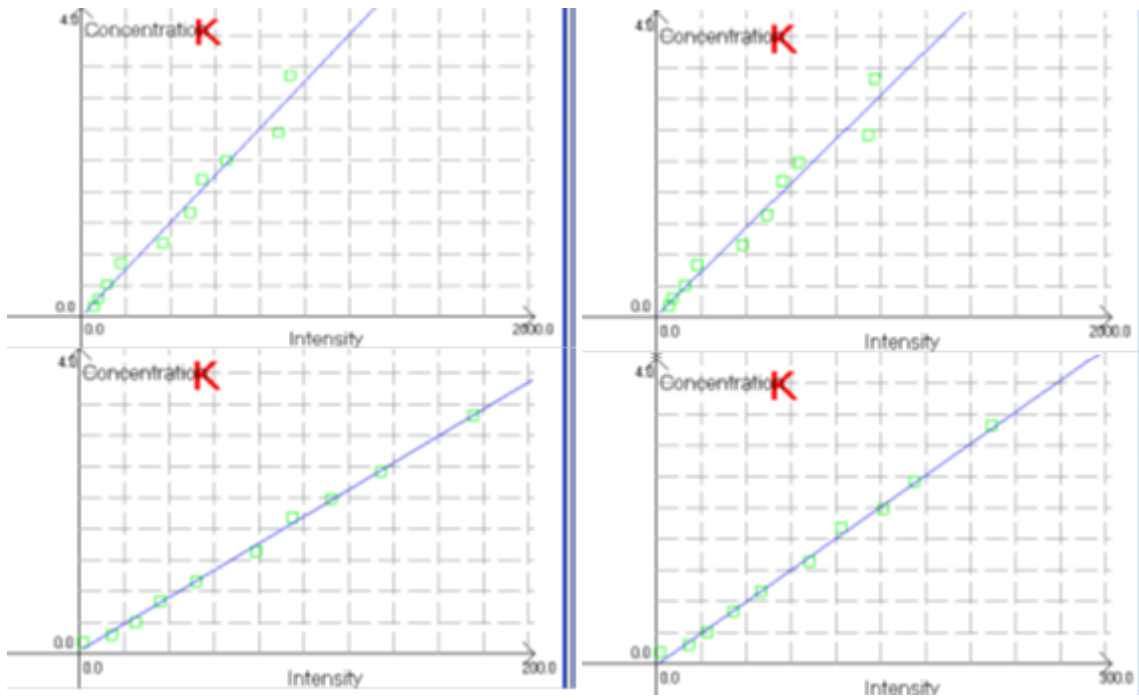
Obrázek 15: Kalibrační křivky pro hliník.



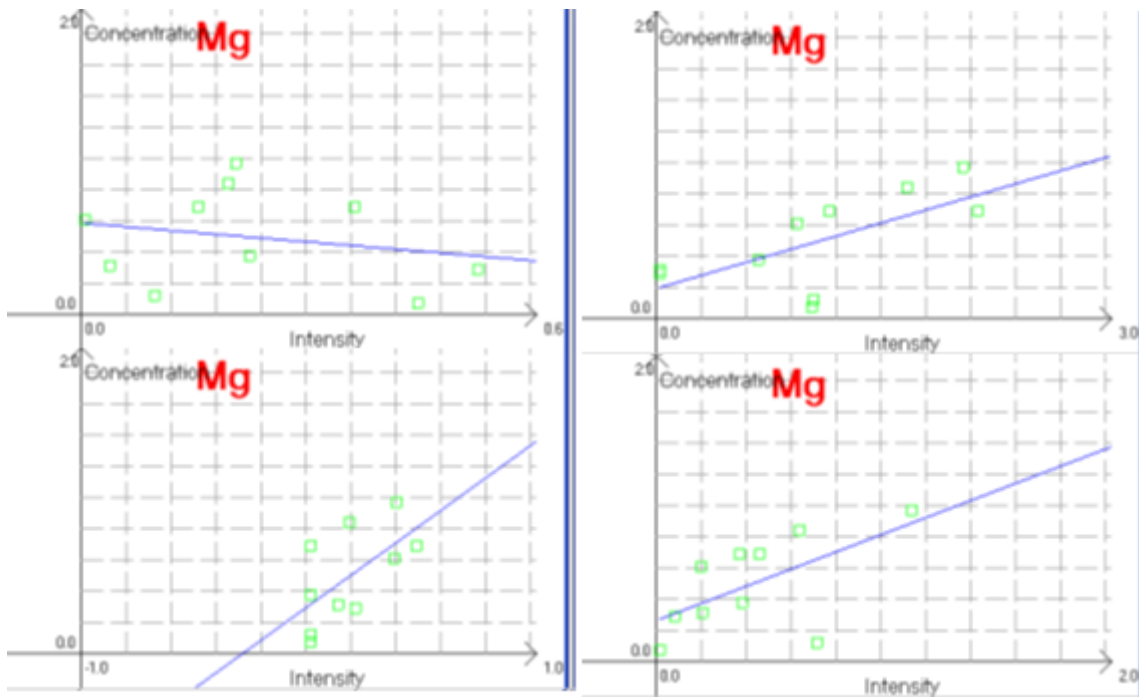
Obrázek 16: Kalibrační křivky pro vápník.



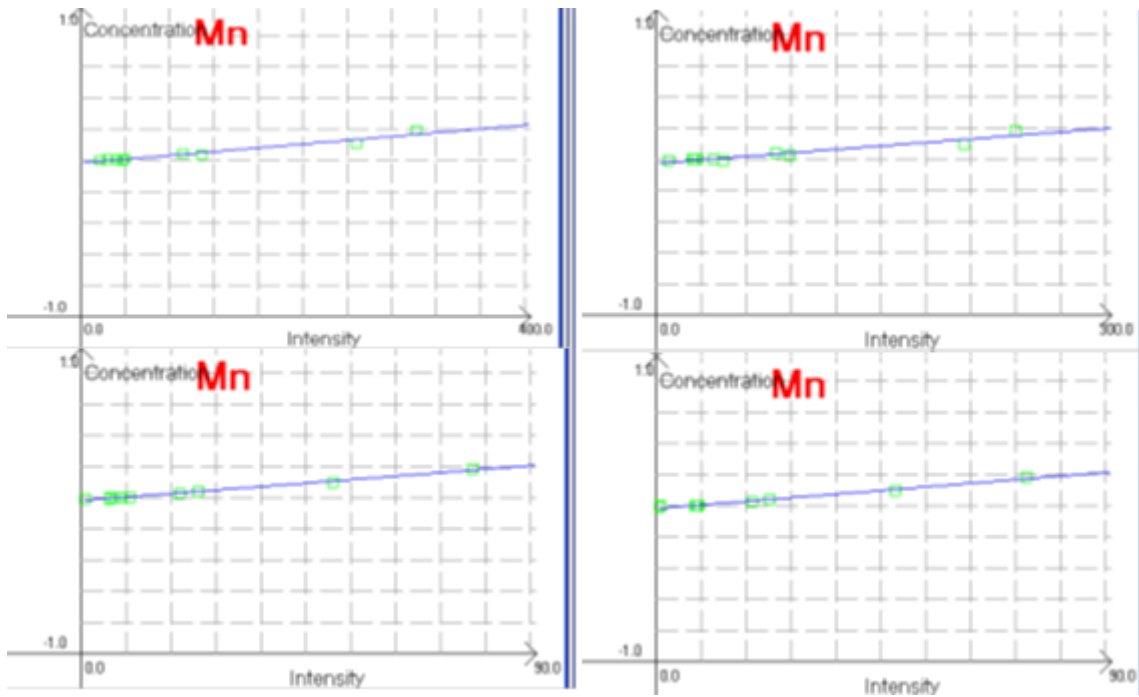
Obrázek 17: Kalibrační křivky pro železo.



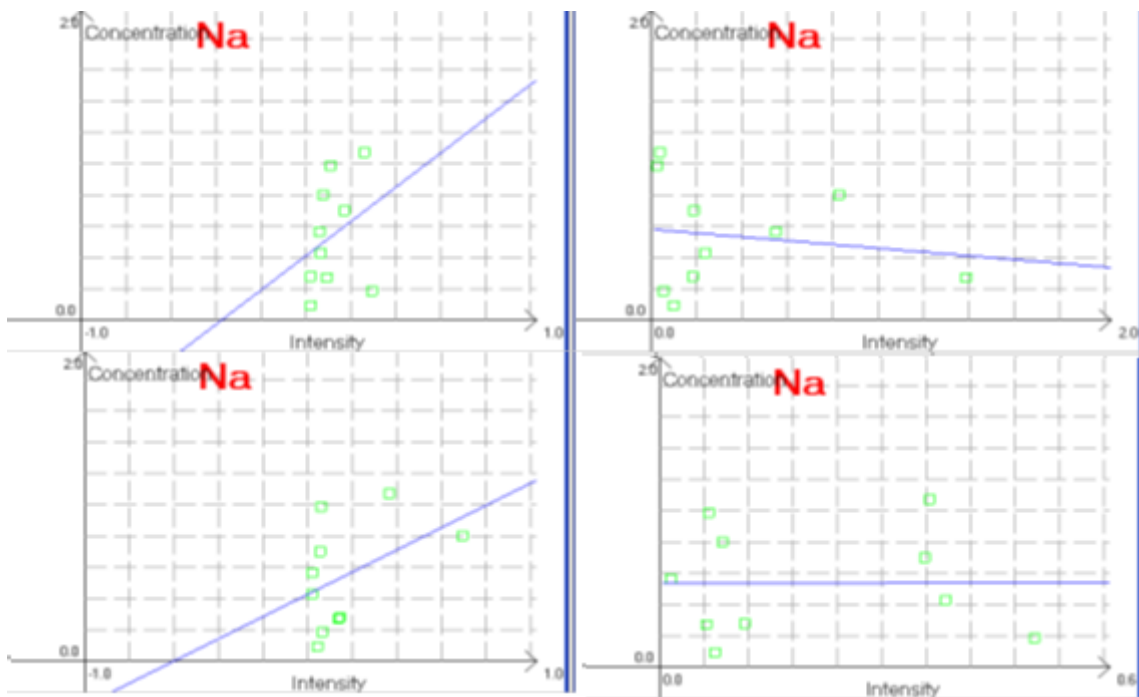
Obrázek 18: Kalibrační křivky pro draslík.



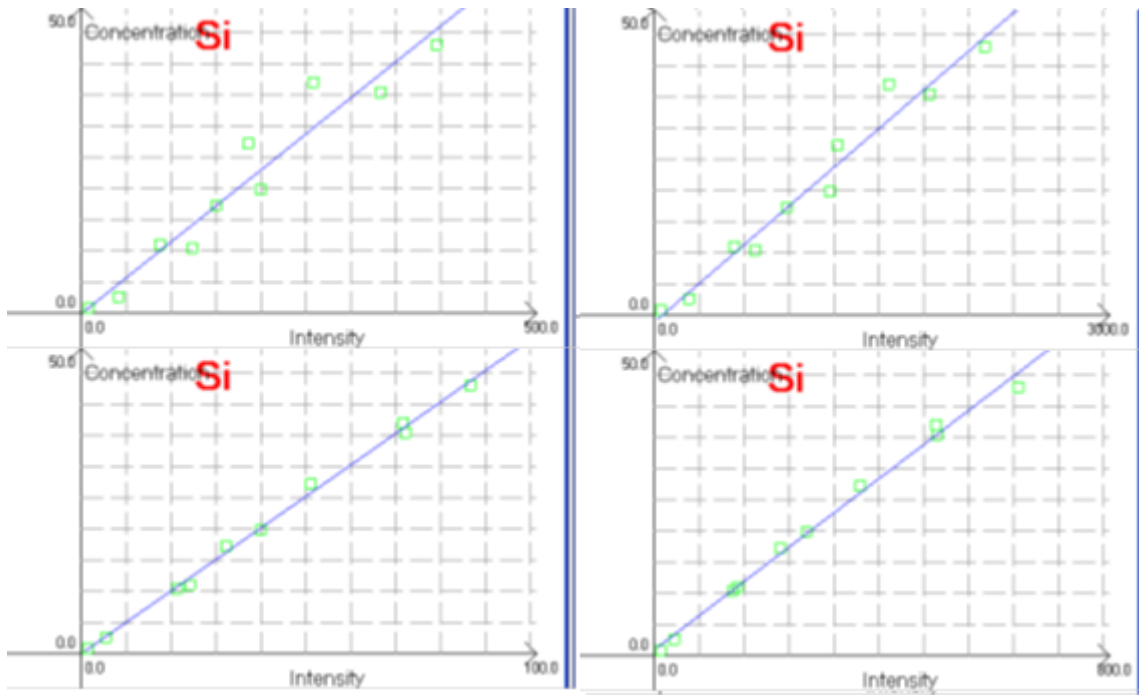
Obrázek 19: Kalibrační křivky pro hořčík.



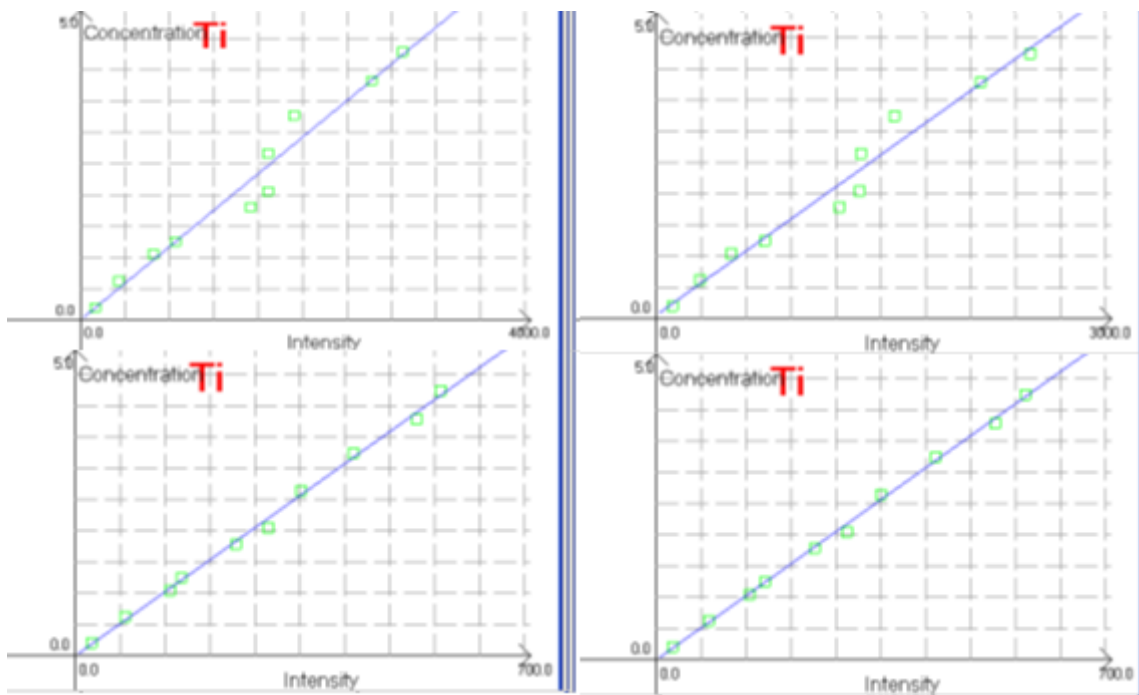
Obrázek 20: Kalibrační křivky pro mangan.



Obrázek 21: Kalibrační křivky pro sodík.



Obrázek 22: Kalibrační křivky pro křemík.



Obrázek 23: Kalibrační křivky pro titan.