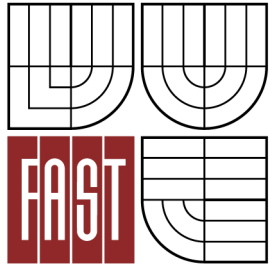




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

APLIKACE ANALYTICKÝCH METOD VYUŽÍVAJÍCÍCH RTG ZÁŘENÍ V OBLASTI ANALÝZ STAVEBNÍCH MATERIÁLŮ

THE APPLICATION OF ANALYTICAL METHODS BASED ON X-RAYS IN ANALYSIS OF
BUILDING MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MARTIN KLEKNER

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ÁMOS DUFKA, Ph.D.

BRNO 2012





VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomant	Bc. Martin Klekner
Název	Aplikace analytických metod využívajících RTG záření v oblasti analýz stavebních materiálů
Vedoucí diplomové práce	Ing. Ámos Dufka, Ph.D.
Datum zadání diplomové práce	31. 3. 2011
Datum odevzdání diplomové práce	13. 1. 2012
V Brně dne 31. 3. 2011	


prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Vedoucí ústavu


prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT



Podklady a literatura

- Lach, V., Daňková, M.: Mikrostruktura stavebních látek, VUT Brno 1991,
Šašek L.: Laboratorní metody v oboru silikátů, SNTL Praha 1981,
T. Shiraiwa and N. Fujino: Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis, Jpn. J. Appl. Phys. 5 (1966) (10), pp. 886–899,
Yoshiki K, Toshiada K, Ryuji T: Rapid and quantitative major element analysis, method for fine grained sediments using XRF microscanner, University of Tokyo, 2006, in sciencedirect.com,
Vekemans, L. Vincze, F. Wei, I. Deryck, O. Schalm, F. Adams, A. Rindby, A. Knöchel, A. Simionovici and A. Snigirev: Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry, X-ray Spectrom. 29 (2000), pp. 73–91,
V. S. Somerseta, L. F. Petrika, R. A. Whitea, M. J. Klinka, D. Keyb and E. Iwuoha: The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites, Department of Chemistry, University of the Western Cape, in sciencedirect.com.

Zásady pro vypracování

Jedním ze základních atributů pro korektní posouzení stavu stavebních hmot a rovněž tak pro vývoj materiálů nových s kvalitativně vyššími vlastnostmi je analýza jejich fyzikálně chemických parametrů. Skupinou analytických metod efektivně využívaných v těchto oblastech jsou metody pracující na bázi detekce rentgenova záření. Jedná se především o rentgenovou difrakční (metoda XRD) a rentgenovou fluorescenční analýzu (metoda XRF). Právě na problematiku využití XRF metod bude diplomová práce zaměřena. Konkrétními cíly diplomové práce bude:

- Provést rešerši analytických metod XRF a XRD,
- Realizovat rozbor vlivů limitujících reprodukovatelnost výsledků XRF v oblasti analýz silikátových materiálů,
- Experimentálně ověřit získané poznatky při analýzách typických silikátových materiálů,
- Navrhnout a experimentálně ověřit metodiku měření pro typické silikátové materiály (tzn. ověřit způsob přípravy vzorků, analyzovat variabilitu získávaných výsledků atd.).

Předepsané přílohy

Licenční smlouva o zveřejňování vysokoškolských kvalifikačních prací



Ing. Ámos Dufka, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá zejména rentgenovou fluorescenční analýzou (tzn. XRF analýzou) stavebních materiálů. Komplexním způsobem analyzuje vlivy, které limitují přesnost získávaných dat, vytváří nové metodiky pro rychlou analýzu silikátových materiálů pomocí XRF přístroje a rozebírá vlivy determinující reprodukovatelnost výsledků XRF analýzy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Elektromagnetické záření, rentgenové záření, rentgenka, rentgenová fluorescenční spektrometrie, kalibrace, rentgenová difrakční analýza, kvalitativní analýza, kvantitativní analýza, beton, popílek, cement, cementová matrice.

ABSTRACT

Master's thesis mainly deals with XRF analysis of building materials. Comprehensively analyzes the factors that limit the accuracy of the obtained data, creates a new methodology for the rapid analysis of silicate materials by XRF instrument and discusses the influences determining the reproducibility of the results of XRF analysis.

KEYWORDS

Electromagnetic radiation, X – rays, X – rays tube, XRF analysis, calibration, XRD analysis, qualitative analysis, quantitative analysis, concrete, fly ash, cement, cement matrix.

BIBLIOGRAFICKÁ CITATCE

KLEKNER, Martin. *Aplikace analytických metod využívajících RTG záření v oblasti analýz stavebních materiálů*. Brno, 2011. 100 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Ámos Dufka, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně, a že jsem uvedl všechny použité, informační zdroje.

V Brně dne 16.1.2012

.....
podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Ámosi Dufkovi Ph.D., za vedení, poskytnuté rady a věnovaný čas při zpracování.

OBSAH

1	ÚVOD.....	10
2	CÍL PRÁCE.....	11
3	TEORETICKÁ ČÁST	12
3.1	RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ.....	12
3.1.1	Vznik rentgenového záření	13
3.1.2	Zdroje rentgenového záření (rentgenky).....	14
3.1.3	Využití rentgenového záření	17
3.2	Metoda XRD	18
3.2.1	Princip metody.....	18
3.2.2	Difrakce rentgenového záření na krystalu.....	18
3.2.3	Zařízení pro rentgenovou difrakční analýzu	20
3.2.4	Příprava vzorku	21
3.2.5	Vyhodnocení rentgenogramů.....	21
3.3	Metoda XRF	22
3.3.1	Co je to XRF	22
3.3.2	Fyzikální základy XRF.....	23
3.3.3	XRF Spektrometr	27
3.3.4	Principy rentgenové spektrální analýzy	28
3.3.5	Kalibrační analýza	29
3.3.6	Matriční vlivy.....	29
3.3.7	Stav vzorku a způsob jeho přípravy.....	29
3.3.8	Spektrální interference	31
3.3.9	Absorpce a přibuzování.....	32
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
4.1	ÚVOD.....	34
4.2	METODIKA PRÁCE.....	35
4.2.1	ETAPA I.....	35
4.2.2	ETAPA II	38
4.2.3	ETAPA III.....	40
4.3	IDENTIFIKACE SUROVIN.....	43
4.3.1	Cement.....	43

4.3.2	<i>Popílky</i>	43
4.3.3	<i>Beton</i>	48
4.4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	50
4.4.1	<i>ETAPA I</i>	50
4.4.2	<i>Vyhodnocení první etapy</i>	51
4.4.3	<i>ETAPA II</i>	56
4.4.4	<i>Vyhodnocení druhé etapy</i>	68
4.4.5	<i>Vliv granulometrie na přesnost měření</i>	74
4.4.6	<i>Vyhodnocení vlivu granulometrie na přesnost měření</i>	78
4.4.7	<i>ETAPA III</i>	81
4.4.8	<i>Vytvoření kalibrace pro beton</i>	82
4.4.9	<i>Zhodnocení vytvořené kalibrace</i>	87
4.4.10	<i>Experimentální ověření vytvořené kalibrace pro betony</i>	87
4.5	Závěrečné srovnání a zhodnocení, diskuze výsledků	94
5	ZÁVĚR	97
6	POUŽITÁ LITERATURA	98
6.1	Seznam tabulek.....	99
6.2	Seznam obrázků.....	100
6.3	Seznam grafů	101

1 ÚVOD

Jedním ze základních atributů pro korektní posouzení stavu stavebních hmot a rovněž tak pro vývoj nových materiálů s kvalitativně vyššími vlastnostmi je analýza jejich fyzikálně chemických vlastností. Při vývoji analytických metod dochází k jejich neustálému zdokonalování a postupně převládají metody založené na fyzikálně-chemických principech nebo metody čistě fyzikální. Skupinou analytických metod efektivně využívaných v těchto oblastech jsou metody pracující na bázi detekce rentgenového záření. Skutečný odklon od klasické analytické chemie nastal již počátkem dvacátých let minulého století zavedením emisní spektrometrie a využitím rentgenového záření k určování chemického složení látek. O něco později se již začíná rentgenová spektrografie vyvíjet jako samostatný obor. Metody využívající rentgenového záření při analýze pronikají do všech odvětví vědy a průmyslu. Jedná se především o rentgenovou difrakční (metoda XRD) a rentgenovou fluorescenční analýzu (metoda XRF).

Právě problematikou využití XRF metod při analýze stavebních materiálů se tato práce zabývá. Mezi nesporné výhody XRF analýzy patří bezesporu její rychlost a přesnost, která je ovšem determinována mnoha faktory.

2 CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce je provedení rešerše analytických metod XRD a XRF, rozbor vlivů limitujících reprodukovatelnost výsledků XRF analýzy silikátových materiálů, experimentální ověření získaných poznatků při analýzách typických silikátových materiálů a zejména navržení a experimentální ověření metodik měření pro typické silikátové materiály.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ

Rentgenové záření objevil v roce 1895 německý vědec Wilhelm Conrad Röntgen, který o něm psal jako o paprscích X. Už za krátko navrhli jeho vědečtí kolegové, ať se nové záření jmenuje po něm. V dnešní době jsou tyto paprsky v Evropě označovány jako „rentgenovo záření“. V anglosaských zemích se používá původní název „X-ray“ [9].

Již Röntgenovy práce předznamenaly obrovské využití tohoto záření ve vědě, technice a medicíně. Tento zcela nový druh paprsků byl přitom objeven náhodou, když Röntgen při pokusech s katodovými paprsky zjistil, že při elektrickém výboji ve výbojové trubici, celé zabalené do černého papíru, světélkuje stínítko (pokryté vrstvou kyanidu platnobarnatého umístěného blízko trubice). Röntgen za své objevy obdržel vůbec první Nobelovu cenu za fyziku, a to v roce 1901 [6].

Následující týdny po objevu paprsků X strávil Röntgen ve své laboratoři a pracoval na výzkumu vlastností tajuplných paprsků. Podařilo se mu zjistit, že [9]:

- záření vzniká dopadem katodových paprsků na anodu
- šíří se přímočaře, vzduch je prakticky nezeslabuje
- nevychyluje se elektrickým ani magnetickým polem
- proniká i neprůhlednými látkami
- látky je pohlcují tím víc, čím větší mají hustotu
- ionizuje vzduch
- pronikavost záření se zvýší zvětšením napětí na trubici

Stejně jako například viditelné světlo, kosmické záření nebo radiové vlny je i rentgenové záření elektromagnetickým zářením. Liší se pouze vlnovou délkou, která je zhruba 1000 krát menší, než vlnová délka viditelného světla. Vlnové délky rtg. záření se pohybují zhruba od 0.01 až do 10 nm. Mimo nanometrů se v literatuře často používá jednotka angström [1].

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

Pro každé elektromagnetické záření platí tzv. dualismus. Což znamená, že je někdy výhodné ho chápat jako tok částic (fotonů) o určité energii a někdy jej popisovat jako záření o určité vlnové délce [1].

Pro převod mezi energií fotonů a vlnovou délkou stejného záření platí vztah [1]:

$$E \cdot \lambda = h \cdot c$$

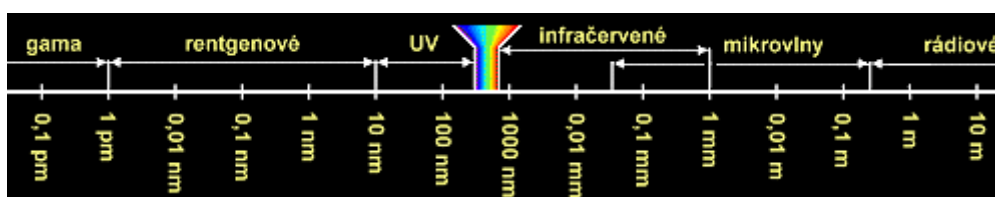
Kde: E ... energie [keV]

λ ... vlnová délka [nm], $\lambda = c/v$

h ... Planckova konstanta $h = 4,135 \cdot 10^{-15}$ [eVs]

c ... rychlost světla [m/s]

v ... frekvence fotonu [s^{-1}]



Obrázek 1 - Elektromagnetické záření [9]

3.1.1 Vznik rentgenového záření

Rentgenové záření je proud fotonů, ionizující elektromagnetické záření o energiích desítek až stovek KeV. Přírodními zdroji jsou hlavně hvězdy. Na zemi se mluví o rentgenovém záření ve spojení s blesky. Ovšem člověk si našel svoji cestu jak toto záření uměle vytvořit [8].

Rtg záření vzniká v zásadě třemi způsoby [10]:

- Dopadem urychleného elektronu na pevnou podložku
- Změnou dráhy relativistického elektronu – tzv. synchrotronové záření
- Vybuzení fluorescenční záření

3.1.2 Zdroje rentgenového záření (rentgenky)

Jako zdroje rtg záření v oblasti analýzy vzorků používáme zejména rentgenové lampy, tak zvané „rentgenky“.

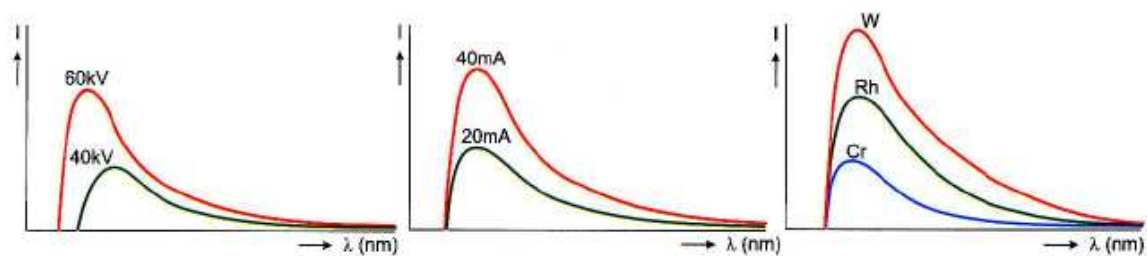


Obrázek 2 - Rentgenky - zdroje rentgenového záření [9]

Jedná se o skleněnou trubici s katodou a anodou, ve které je hluboké vakuum. Žhavicí wolframová katoda, která je připojena k zápornému pólu, vysílá proud elektronů. Elektrony jsou urychlovány vysokým napětím a velkou rychlostí dopadají na anodu. Při dopadu na anodu se jejich kinetická energie přeměňuje na teplo (z více než 99%) a jen nepatrná část se přemění v rentgenové záření. Kvůli velké přeměně dopadajících elektronů na teplo musí být anoda intenzivně chlazena buď vodou, nebo vzduchem [9].

Intenzita nebo-li množství rentgenového záření závisí na počtu elektronů dopadajících na anodu a dá se regulovat změnou proudu, kterým se vlákno katody žhává [9].

Pronikavost se potom reguluje změnou velikosti napětí mezi katodou a anodou. To znamená, že záření je tím pronikavější, čím větší je napětí. O málo pronikavém napětí říkáme, že je „měkké“, naopak o velmi pronikavém říkáme, že je „tvrdé“ [9].

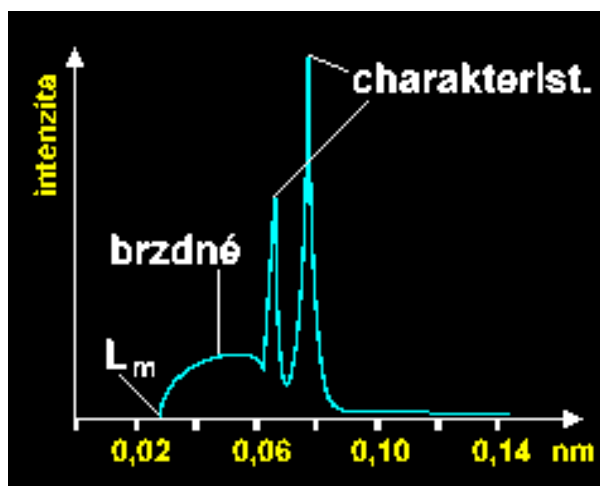


Obrázek 3 - Rentgenové záření v závislosti na proudu, napětí a materiálu anody [2]

Je potřeba si ujasnit jaké charakteristiky bude vzniklé záření mít. Z anody vystupuje rentgenové záření dvojího druhu:

Brzdné záření – Vzniká v důsledku náhlého zbrždění rychle letících elektronů dopadajících na anodu, čímž se jejich kinetická energie přemění na energii fotonů rentgenového záření. Brzdné záření obsahuje fotony všech vlnových délek počínaje tzv. mezní vlnovou délkou L_m . Proto je Spektrum brzdného záření spojité [9].

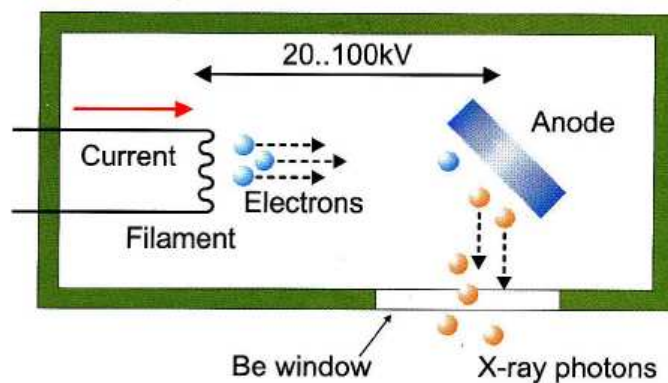
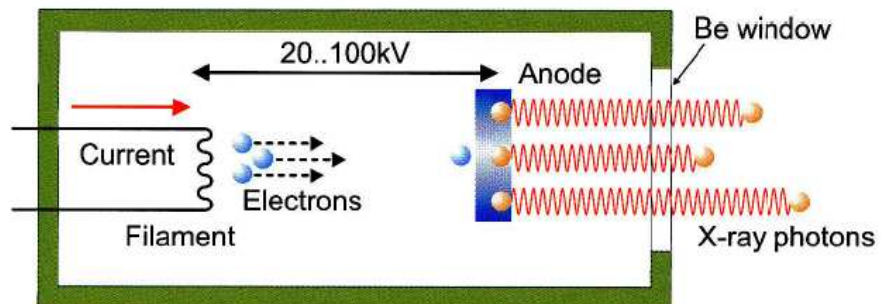
Charakteristické záření – urychlený elektron, který dopadá na anodu, může vyrazit některý elektron z nejnižších hladin K nebo L atomu materiálu anody. Atomy z takto vyraženým elektronem se dostávají do excitovaného stavu. Po vyraženém elektronu zůstane jakási díra, která je okamžitě nahrazena elektronem z některé vyšší hladiny (více vzdálené od jádra atomu). Při přeskočení elektronu dojde k emisi fotonu, ze kterých se skládá charakteristické rentgenové záření. Energie tohoto záření je rovna energetickému rozdílu mezi elektronovými hladinami. Charakteristické záření má proto čárové spektrum, které je závislé na materiálu anody [5].



Obrázek 4 - Spojité a charakteristické záření [9]

Rozdělení rentgenek [1]:

- Podle výkonu:
 - Nízkovýkonné (1 až 200 W)
 - Výkonné (1 – 3 kW)
 - Pulzní vysokovýkonné (50 – 100 kW)
- V praxi také dělíme rentgenky podle toho, jestli mají:
 - Uzemněnou anodu
 - Uzemněnou katodu
- Podle toho jestli primární záření anodou prochází nebo je jí odraženo:
 - Transparentní
 - Reflexní
- Podle umístění výstupního okénka:
 - Rentgenky s koncovým okénkem
 - Rentgenky s postranním okénkem

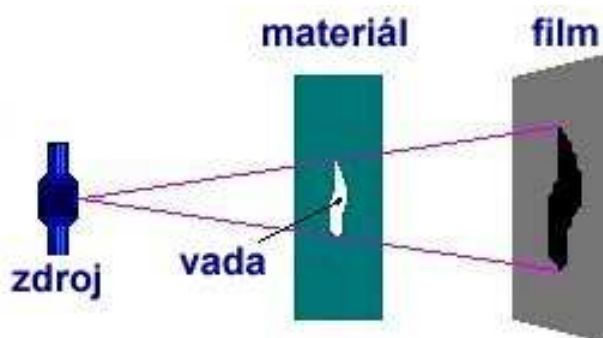


Obrázek 5 - Typy rentgenek - Transparentní s koncovým okénkem a reflexní s postranním okénkem [2]

3.1.3 Využití rentgenového záření

Röntgenův objev poskytl neocenitelné služby modernímu lékařství, které využívá rentgenových paprsků nejen k účelům diagnostickým, ale také pro léčení zhoubných nádorů. V dnešní době si už práci lékaře bez rentgenových přístrojů (klasický rentgen, CT) nedovedeme představit. Rentgenové paprsky našli uplatnění mimo lékařství v řadě dalších odvětví např. v průmyslu a umění. Spolu s objevem radioaktivity otevřelo rtg záření cestu ke vzniku moderní fyziky [9].

Rtg záření se využívá i při kontrole materiálů (defektoskopie). Cílem je najít skryté vnitřní vady. Každá taková vnitřní vada znamená zeslabení nebo změnu struktury prozařovaného materiálu. Na každém takovém místě se změní intenzita procházejícího záření [9].



Obrázek 6 - Využití rentgenového záření v defektoskopii [9]

Nás ovšem nejvíce zajímá využití rtg záření při analýze materiálů, což umožnily zejména práce M. von Laueho a P.P. Ewalda. Právě oni si uvědomili, že vlnová délka rtg záření je řádově stejná jako vzdálenost rozptylujících center v krystalických látkách. Na základě jejich objevu vznikla rentgenová strukturní krystalografie. Metodu dále rozpracovali otec a syn Braggové a dále potom P. Debye a P. Scherrer. Využití difrakce rtg záření je nepochybně nejvýznamnější metodou studia struktury krystalických látek a také kvalitativní i kvantitativní fázové analýzy pevných látek [1].

Nejvýznamnější metody sloužící k analýze materiálů, které využívají rtg záření, jsou rentgenová difrakční analýza (metoda XRD) a rentgenová fluorescenční analýza (metoda XRF).

3.2 METODA XRD

Metody rentgenové difrakční analýzy se používají ke stanovení mineralogického (fázového) složení všech látek, které mají krystalický charakter [5].

3.2.1 Princip metody

Rentgenová difrakční analýza vychází z těchto dvou principů [5]:

- Krystalografické uspořádání látek
- Interakce rentgenového záření s částicemi, které tvoří krystalickou mřížku látek

Každý krystal obsahuje soubor rovnoběžných, v různých směrech proložených mřížkových krystalových rovin. Roviny rovnoběžné a stejně od sebe vzdálené jsou označovány jako stejnocenné roviny a jsou identifikovány Millerovými indexy (h, k, l). Tyto indexy udávají polohu rovin v prostorové mřížce. Mezirovinná vzdálenost těchto rovin se označuje malým písmenem „d“ a je podle potřeby doplňována Millerovými indexy „ $d_{h,k,l}$ “.

Když známe hodnoty mezirovinných vzdáleností různých minerálů a zjistíme-li hodnotu mezirovinné vzdálenosti zkoumané látky pomocí rentgenové difrakční analýzy, můžeme určit, jaký minerál ji tvoří (respektive jaké minerály obsahuje).

Při rentgenové difrakční analýze se používá charakteristické rentgenové záření, které obsahuje spektrální linie s přesně měřitelnými vlnovými délkami. Charakteristické záření je dáno materiálem antikatody [5].

3.2.2 Difrakce rentgenového záření na krystalu

Dopadá-li na krystal monochromatický svazek rentgenových paprsků (takový, který má jen jednu vlnovou délku), rozptyluje se na atomech do všech směrů uvnitř krystalu. Protože jsou atomy v krystalu pravidelně uspořádány, vybuzené rozptýlené sekundární záření se interferencí (skládáním) v některých směrech zesiluje a produkuje tzv. difraktované záření. Na obrázku 7 je vidět jak k zesílení dochází a lze z něj odvodit podmínky potřebné k zesílení sekundárního záření.

Vidíme zde dvě roviny s mezirovinnou vzdáleností d. Monochromatický svazek rentgenových paprsků (paprsky 1 a 2) dopadá na krystal pod úhlem θ . Zesílení difraktovaných paprsků interferencí nastane pouze mezi takovými dvěma sekundárními paprsky, které splňují obě následující podmínky [5]:

- Jsou rovnoběžné
- Jejich dráhy se liší přesně o λ , 2λ , 3λ atd. Tedy $n \cdot \lambda$ (kde n je celé číslo)

První z obou podmínek nám říká, že společný úhel rozptylu obou paprsků musí být roven úhlu dopadu θ původního svazku.

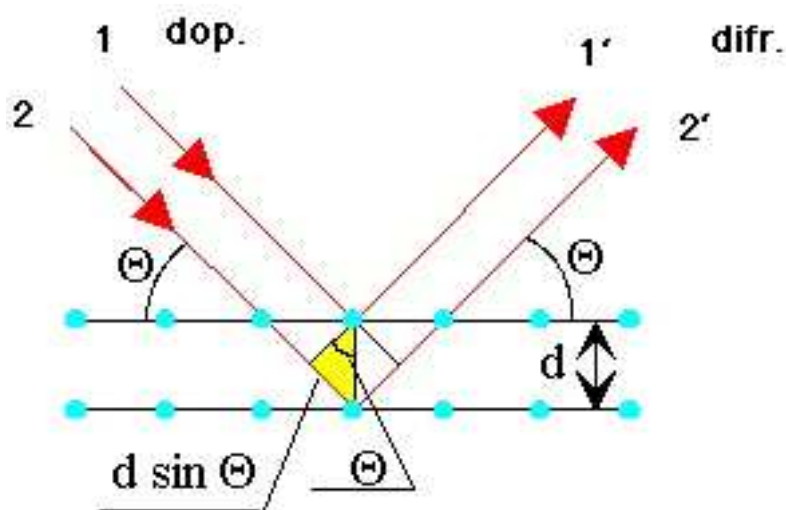
Druhá podmínka požaduje splnění tzv Braggovi rovnice [5]:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Rovnice nám říká, že paprsek „2“ musí proti paprsku „1“ urazit dráhu $n \cdot \lambda$ navíc. Z geometrického hlediska tento dráhový rozdíl představuje dvě stejné odvěsny $d \cdot \sin \theta$ (resp. $n \cdot \lambda / 2$) ve dvou stejných pravouhlých trojúhelnících.

Z podmínek difrakce rentgenového záření vyplývá vlastní postup celé metody. Budeme-li otáčet zkoušeným vzorkem tak, aby se plynule měnil úhel dopadu monochromatického svazku rentgenového záření na jeho povrch, dojde pod určitým úhlem ke splnění Braggovy podmínky a zesílení odraženého sekundárního záření interferencí. Pokud tedy známe vlnovou délku a úhel dopadu monochromatického záření, lze vypočítat z Braggovy rovnice mezorovinnou vzdálenost „ d “.

Při rentgenové difrakční analýze se volí takové monochromatické záření, které délkou jedné vlny řádově odpovídá mezirovinným vzdálenostem v krystalech [5].



Obrázek 7 - Difrakce rentgenového záření na krystalu [2]

3.2.3 Zařízení pro rentgenovou difrakční analýzu

Rentgenové difraktografy se obecně skládají ze tří základních částí:

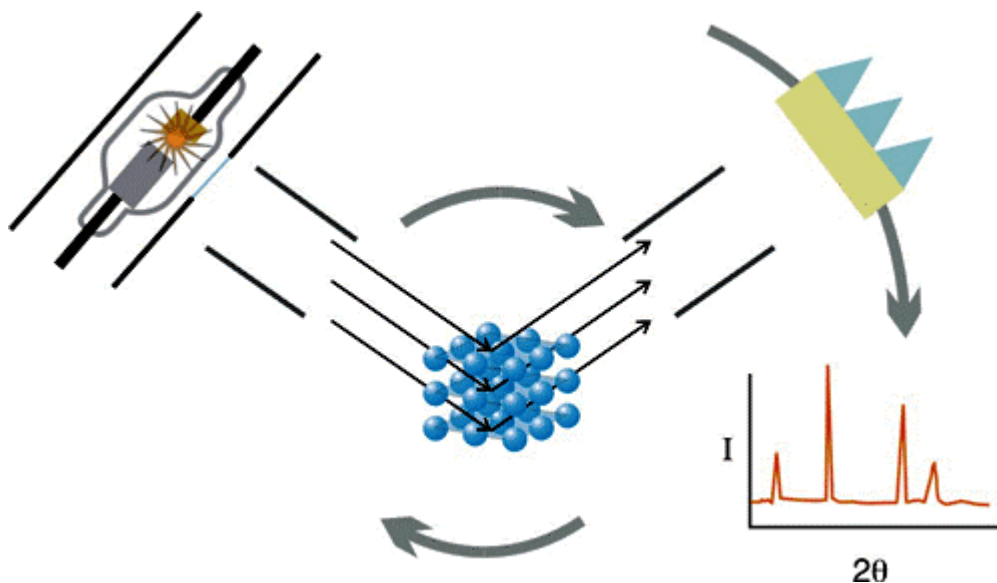
- Stabilizovaný zdroj záření
- Goniometr pro posuv vzorku a detektoru
- Detekční a registrační zařízení

Konstrukce difraktografu je znázorněna na obr. 8.

Zdrojem záření bývá především rentgenová trubice (neboli rentgenka). Ta vyzařuje svazek rentgenových paprsků, které monochromatizovány filtry a usměrněny kolimátory dopadají na povrch vzorku, umístěného v držáku goniometru. Goniometr se otáčí konstantní rychlostí, což způsobuje plynule se měnící úhel dopadu θ rentgenových paprsků na vzorek. Detektor je umístěn tak, aby registroval paprsky s úhlem rozptylu rovněž θ . Musí se tedy pohybovat dvojnásobnou rychlostí, než držák vzorku. Každý paprsek, který se odrazí od nějaké roviny rovnoběžné s povrchem vzorku a dopadá do detektoru, splňuje první Braggovu podmínku o rovnosti úhlu dopadu a odrazu [5].

Detektor zaznamená ostrá maxima intenzity difrakčních linií při určitých úhlech dopadu rentgenova záření. K tomu dochází, pokud je splněna druhá Braggova podmínka. Tedy pokud je úhel dopadu svazku primárních paprsků právě takový, že na dvou sousedních rovinách krystalu, rovnoběžných s povrchem vzorku, došlo k zesílení difraktovaných paprsků interferencí.

Detektor je připojen k počítači (u starších přístrojů k zapisovači), který zaznamenává intenzitu sekundárního záření v závislosti na úhlu dopadu primárního záření [5].



Obrázek 8 - Princip přístroje pro rtg difrakční analýzu [9]

3.2.4 Příprava vzorku

Látky, analyzované XRD metodou, je nutné před vlastním měřením převést do velmi jemného práškovitého stavu. Tak aby velikost částic byla nejméně pod 0,063 mm. Takto upravený vzorek se vloží do tzv. nosiče vzorku (plošná formička obdélníkového, nebo kruhovitého tvaru). Povrch vzorku v nosiči se zarovná do jedné roviny přitlačením krycího sklíčka.

Vzorek se do práškovitého tvaru převádí zejména proto, že i malý objem látky sestává z velkého množství mikroskopických zrn (krystalitů) nejrůzněji orientovaných. Vzhledem k velkému množství těchto mikrozn je i četnost krystalů, orientovaných souhlasně s krystalovou rovinou vzorku, dostačující k průkazné analýze [5].

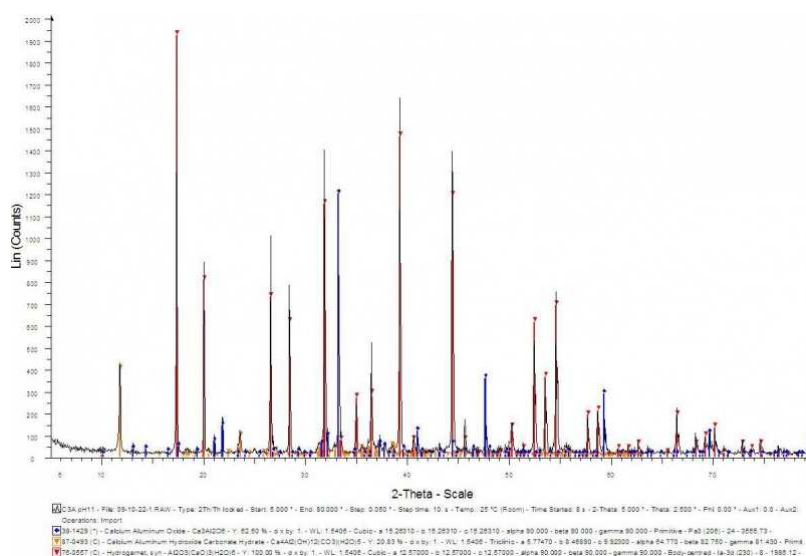
3.2.5 Vyhodnocení rentgenogramů

Rentgenogramy se většinou vyhodnocují z hlediska kvality. Určuje se, z jakých krystalických fází je vzorek složen. Dá se stanovovat i množství přítomných krystalických fází, tedy kvantita. Stanovení kvantity je ovšem, obzvlášť u polykomponentních (vícesložkových) látek, jimiž jsou téměř všechny stavební látky, výrazně složitější.

Postup při vyhodnocování lze rozdělit do tří částí [5]:

- Vyznačení hodnot úhlů na záznamovém papíře
- Stanovení mezirovinných vzdáleností
- Určení minerálů podle mezirovinných vzdáleností

U moderních přístrojů je vyhodnocování prováděno přímo v softwaru počítače, což velice usnadňuje práci při analýze krystalických látek [5].



Obrázek 9 - Rentgenogram

3.3 METODA XRF

3.3.1 Co je to XRF

Základy rentgenové spektrální analýzy byly položeny když H.G.J. Moseley našel vztah mezi vlnovou délkou rentgenového záření a atomovým číslem prvku, který je vyzařuje a dále závislost mezi intenzitou tohoto záření a obsahem prvku ve vzorku [1].

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) je analytická metoda na zjišťování chemického složení téměř všech druhů materiálů. Analyzovaný materiál může být v pevné, tekuté, práškové, filtrované nebo jiné formě. XRF může být také použito pro zjišťování tloušťky a složení povrchových vrstev a nátěrů [2].

Jedná se o metodu rychlou, přesnou a nedestruktivní, u které jsou obvykle kladeny poměrně malé nároky na přípravu vzorků. Aplikace této metody je velice široká a používá se v mnoha odvětvích průmyslu [2].

Při rentgenové fluorescenční analýze působí na vzorek energie ve formě rentgenového záření z rentgenové lampy nebo radioaktivní záření z radionuklidu. Tímto zářením dojde k vybuzení charakteristických spektrálních čar prvků vzorku. Takto vzniklé fluorescenční (sekundární) záření v sobě nese informaci o kvalitativním prvkovém složení vzorku (vlnové délky resp. energie spektrálních čar) a kvantitativním složení vzorku (četnost fotonů resp. intenzita daných spektrálních čar). Právě kvůli dualismu fluorescenčního záření jej lze zpracovávat dvěma způsoby. Proto mluvíme o energiově disperzním systému (EDXRF) a vlnově disperzním systému (WDXRF) [1].

XRF má mezi metodami kvantitativní i kvalitativní chemické analýzy zvláštní postavení kvůli svým vlastnostem jako jsou [1]:

- Analýza je nedestruktivní, lze ji opakovat a je případně možné použít analyzovaný vzorek k dalším operacím.
- Snadná a rychlá příprava vzorků. Ty mohou být pevné (kompaktní, práškové, tenké vrstvy) i kapalné.
- Rychlá kvalitativní analýza (případně i semikvantitativní analýza) poskytující přehled o velmi široké škále prvků (dnes od berylia po transurany).
- Velmi rychlá kvantitativní analýza vybraných prvků
- Limity detekce u středně těžkých a těžkých prvků řádově v mg/kg (u nejlehčích prvků zatím výrazně vyšší)

- Je třeba počítat se silnou interferencí, proto je nutné používat matriční standardy při kalibraci.

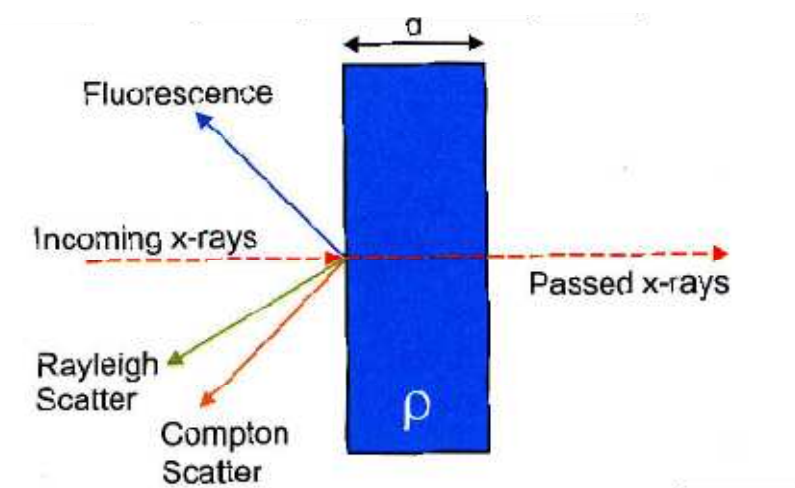
3.3.2 Fyzikální základy XRF

Problematice rentgenových paprsků byla věnována kapitola „3.1 Rentgenové záření“. Ovšem je potřeba objasnit ještě několik poznatků týkajících se rentgenové fluorescenční analýzy.

Interakce záření se hmotou

Vzájemné působení záření na hmotu a naopak je mnohostranný děj, na který mají vliv jak vlastnosti záření, tak vlastnosti hmotné překážky, přes kterou záření prochází. Interakce rentgenového záření se hmotou je základem rentgenové fluorescenční analýzy, ale zároveň i zdrojem komplikací.

Na obrázku 10 vidíme, že když rentgenové paprsky dopadají na materiál, část záření projde skrz, část je absorbována a produkuje fluorescentní záření, a část je rozptýlena [2].



Obrázek 10 - Interakce rtg záření se hmotou [2]

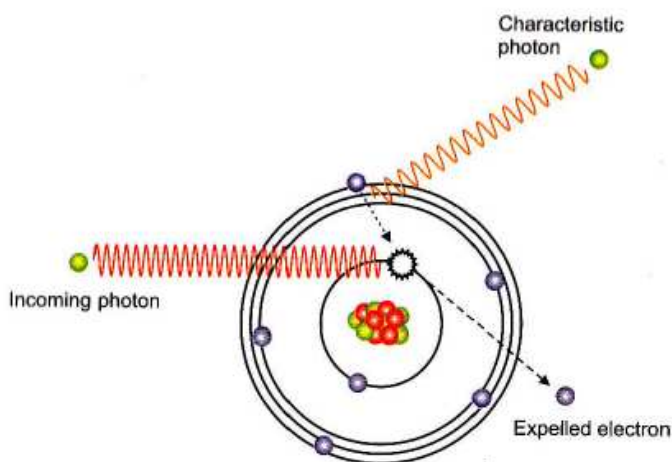
Rozptyl může proběhnout buď tak, že:

- Energie fotonu (tedy i vlnová délka) se nezmění. Dojde pouze ke změně směru. Takový rozptyl je nazýván „koherentní“ (Rayleighův) rozptyl.
- Změní se energie i směr fotonu. Původní energie fotonu se sníží (zvětší se vlnová délka). Rozptyl se nazývá „nekoherentní“ (Comptonův) rozptyl.

Vznik charakteristického fluorescenčního záření

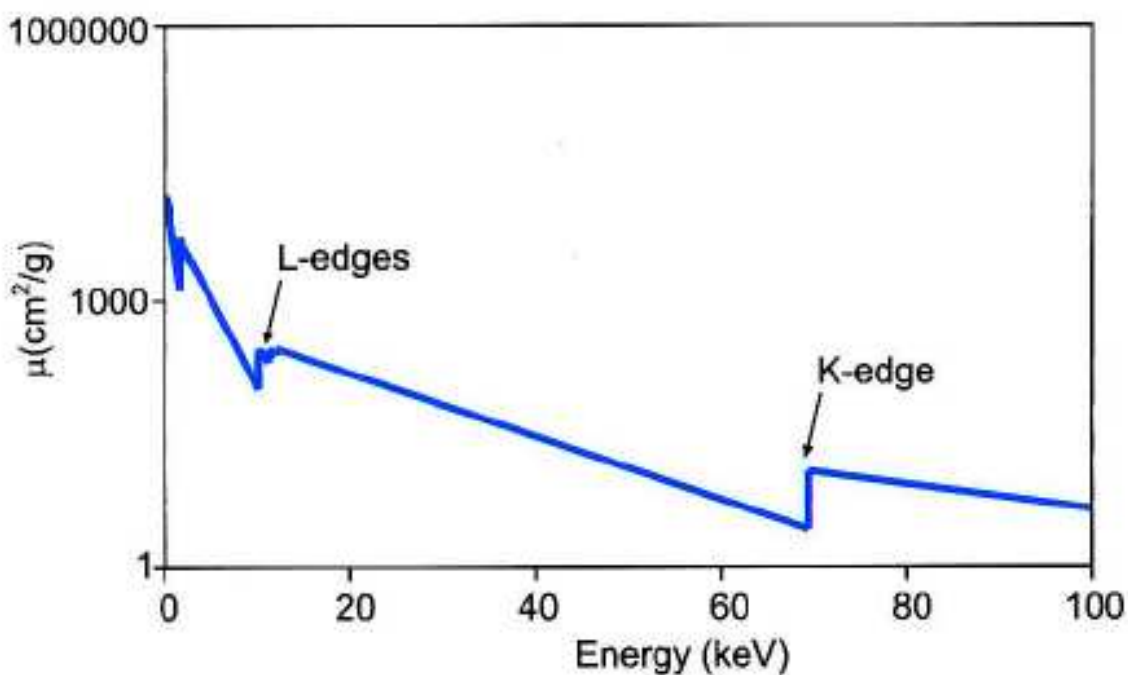
Klasický model atomu je jádro s kladně nabitými protony a elektricky neutrálními neutrony obklopené zápornými elektrony. Elektrony jsou uspořádány do hladin nebo orbitalů. Nejnižší hladina se jmenuje K, následuje hladina L, hladina M atd. Hladina L má tři „slupky“ označené L_I , L_{II} a L_{III} . Hladina M má pět takovýchto slupek: M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} a M_V . Hladina K má pouze jednu slupku a může obsahovat 2 elektrony, hladina L 8 a hladina M 18 elektronů. Vazebná energie elektronu závisí na hladině, ve které se nachází, a na prvku, který tvoří. Vzhledem ke stoupajícímu náboji jádra jsou elektrony stejných hladin vázány v atomech s větším atomovým číslem Z stále silněji [2].

Ozáření atomu, např. fotonem rentgenového záření s dostatečnou energií, může vyrazit elektron z atomu. Tím vzniká díra v hladině (na obrázku 11 vidíme díru na nejnižší hladině K), která uvádí atom do nestabilního stavu s vyšší energií. Atom má tendenci vrátit se do původního stavu a to provede zaplněním díry elektronem z nějaké vzdálenější hladiny (na obrázku vidíme přesun elektronu z hladiny L do díry na hladině K). Ve spektru to pak sledujeme jako čáru. Elektron v hladině L má vyšší energii, než elektron v hladině K. Při přesunu elektronu z hladiny L do hladiny K se přebytečná energie vyzáří jako rentgenové záření (foton). Energie fotonu vyzářeného ve formě rentgenového záření je závislá na rozdílu energie hladiny, kde vznikla díra, a energie elektronu, který díru zaplňuje (na obrázku tedy rozdíl mezi energiemi hladin K a L). Každý atom má své specifické hodnoty energií na hladinách, takže vzniklé záření je pro každý atom charakteristické. Atom může vyzářit více než jeden foton o určité vlnové délce (energii), protože mohou vznikat díry na různých hladinách a mohou být zaplňovány elektrony z různých hladin. Soubor vyzářených čar je pro daný prvek charakteristický [2].



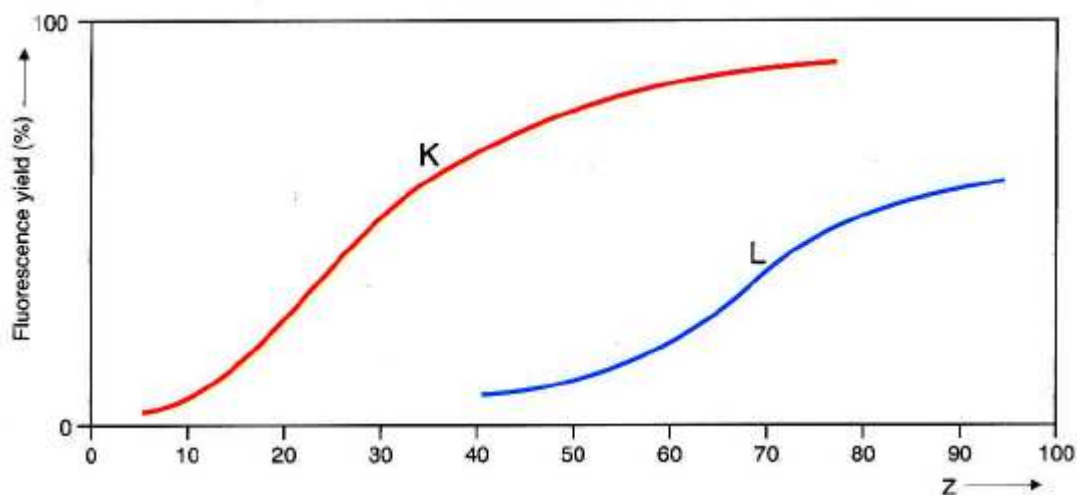
Obrázek 11 - Vznik charakteristického fluorescenčního záření [2]

Aby mohl foton rentgenova záření vyrazit elektron z některé hladiny atomu, musí mít energii vyšší, než je vazební energie daného elektronu. Když je elektron vyražen z atomu, říkáme, že dopadající záření je absorbováno. Platí, že čím větší absorpce, tím větší je fluorescence. Na druhou stranu je třeba říct, že když je energie příliš vysoká, tak mnoho fotonů projde skrz atom a jen málo elektronů jej opustí. Obr 12 ukazuje, že vysoké energie jsou těžko absorbovány a vzniká málo fluorescenčního záření. Vidíme, že když se energie snižuje směrem k vazební energii elektronu hladiny K zvyšuje se množství absorbovaného záření (tzn. zvyšuje se produkce fluorescenčního záření). Je patrné, že klesneme-li těsně nad minimální energii potřebnou k vyražení elektronu na hladině K, dostáváme se na jakési lokální maximum pohlceného záření. Jakmile klesne energie pod tuto hodnotu, vidíme jakýsi skok (pokles). Energie je nyní příliš malá na vyražení elektronu z hladiny K a zároveň příliš velká na vyražení elektronu z hladiny L. Obrázek nám ukazuje jeden takovýto skok pro hladinu K a tři pro hladinu L, které reprezentují tři slupky v této hladině L_I , L_{II} a L_{III} [2].



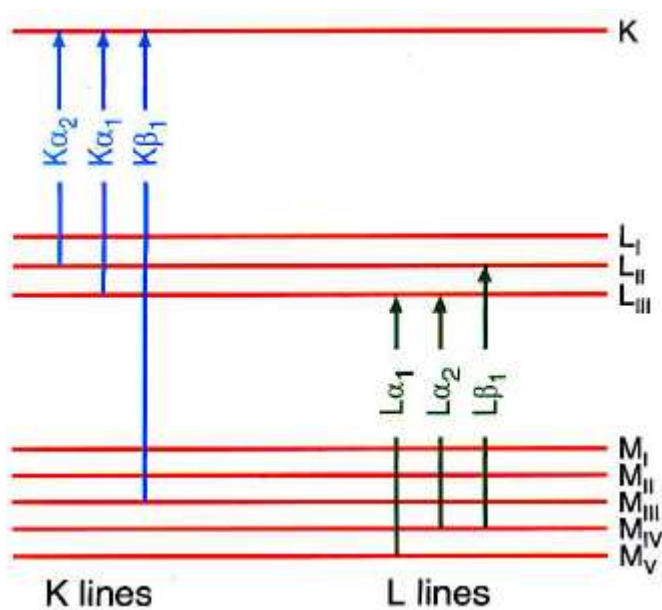
Obrázek 12 - Absorpce vs energie [2]

Ne všechny dopadající fotony rentgenova záření produkují fluorescenční záření. Fluorescenční výtěžek je podíl vyzářených fluorescenčních fotonů a počtu dopadajících fotonů. Průběh fluorescenčního výtěžku v závislosti na atomovém čísle Z je ukázán na obrázku 13. Vidíme, že výtěžek je malý u velmi lehkých prvků, což vysvětluje, proč je tak těžké tyto prvky měřit [2].



Obrázek 13 - Fluorescenční výtěžek [2]

Jednotlivé čáry se značí symbolem prvku následovaným označením hladiny, na které vznikla díra a řeckým písmenem. Řecké písmeno nese informaci o relativní intenzitě čáry. Například Fe-K α je nejsilnější čára železa, protože byl vyražen elektron z nejvnitřnější hladiny K. Elektron ovšem nemůže přecházet z libovolné vyšší hladiny, protože platí tzv. výběrová pravidla. Na obrázku 14 je zobrazen přehled těch nevýznamnějších čar [2].

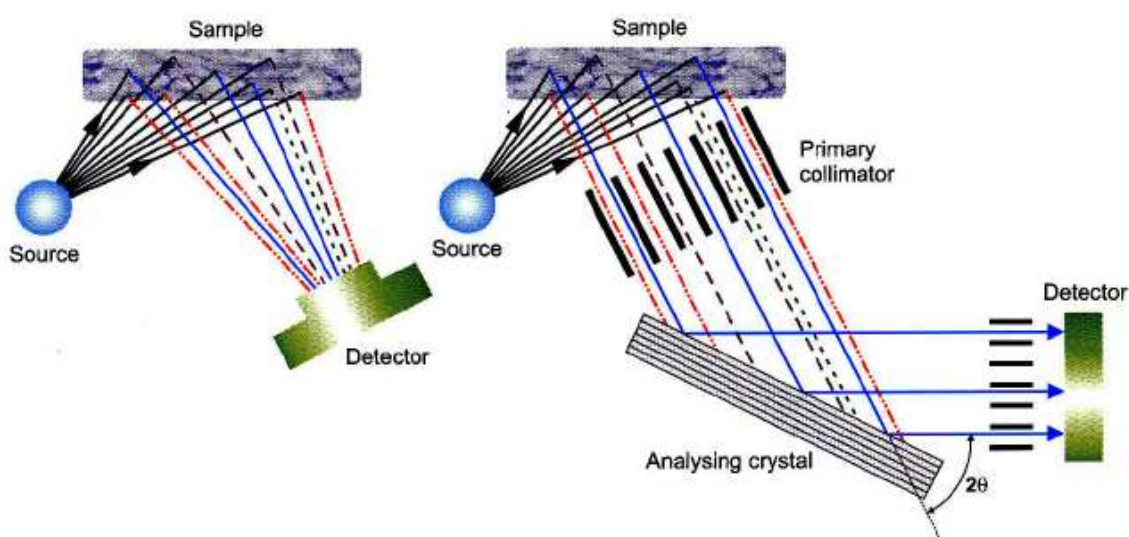


Obrázek 14 - Hlavní čáry a jejich přechody [2]

3.3.3 XRF Spektrometr

Přístroje pro rentgenovou fluorescenční analýzu jsou poměrně složitá zařízení, která se obvykle skládají ze tří samostatných částí [4]:

- Zdroj primárního záření
- Monochromátor
- Zařízení pro detekci fluorescenčního rtg záření



Obrázek 15 - Schéma energiově disperzního a vlnově disperzního přístroje [2]

První fází XRF analýzy je vybuzení charakteristického čárového spektra stanovovaného prvku. Prakticky se používá dvou druhů buzení, a to primárním záření rtg lampy nebo svazkem rychle letících elektronů. V ojedinělých případech lze použít i buzení gama zářením. Buzení rtg lampou je nejrozšířenější, protože provoz přístroje je podstatně jednodušší než při použití elektronového děla [4].

Rentgenové záření různých vlnových délek lze rozložit čistě elektronicky (energodisperzní zařízení), které je zatím používáno především u mikrosond. Naprostá většina přístrojů pro fluorescenční rtg analýzu používá k rozkladu polychromatického záření difrakce na monokrystalech podle podmínky Braggovy rovnice (viz kapitola „1.2.2 Difrakce rentgenového záření na krystalu“) [4].

K detekci a měření intenzity rentgenového záření se používají dva typy detektorů, a to scintilační a plynový proporcionální detektor. Úkolem detektorů je absorbovat dopadající fotony rentgenového záření a jejich energii přeměnit na elektrický signál [4].

3.3.4 Principy rentgenové spektrální analýzy

Podle způsobu buzení rozdělujeme rentgenospektrální analýzu na primární a sekundární. U prvního způsobu je analyzovaná látka součástí antikatody rentgenky. Druhá metoda označovaná jako sekundární nebo také fluorescenční je v praxi daleko rozšířenější. U této metody se analyzovaný vzorek nachází mimo trubici a analyzované spektrum se získává ozařováním primárním rentgenovým zářením. Spektrum sekundární emise má výrazně nižší pozadí, intenzita čar není tak velká jako u primární emise [4].

Každý prvek je charakterizován souborem K, L, M emisních linií, které mají definovanou vlnovou délku. Právě na základě charakteristických vlnových délek jednotlivých čar ve vyzářeném spektru můžeme určit prvky obsažené ve studovaném materiálu. Na tomto principu funguje kvalitativní XRF analýza.

Princip kvantitativní analýzy je založen na poznatku, že intenzita charakteristické linie je závislá na koncentraci příslušného prvku. Úkolem rentgenspektrální analýzy je převod naměřených intenzit na hodnoty koncentrací jednotlivých prvků ve vzorku. Podle způsobu jakým je tento problém řešen lze všechny metody kvantitativní XRF analýzy rozdělit na [4]:

- Metody absolutní
- Metody opírající se o standardy

Absolutní metody řeší převod intenzity na koncentraci stanovovaného prvku matematickou cestou a jejich uplatnění je zatím pouze v jednoduchých případech.

Kvantitativní XRF metody opírající se o standardy lze rozdělit na [4]:

- Metody standardního přidání a ředění
- Metoda srovnávacích standardů
- Metoda vnitřního standardu

Mezi nejrozšířenější z těchto metod patří metoda srovnávacích standardů.

3.3.5 Kalibrační analýza

Kalibrace rtg spektrometru je nalezení funkční závislosti mezi koncentrací analytu a intenzitou měřeného signálu. Problematikou kalibrací se podrobněji zabývá třetí etapa experimentální části této práce.

Měřená intenzita analytické čáry je však ovlivněna maticí vzorku, která způsobuje interferenci a vliv pozadí a dále pak absorpci a přibuzování. Další jev, který má vliv na intenzitu analytické čáry je stav vzorku a způsob jeho přípravy [7].

3.3.6 Matriční vlivy

Jevy, které mají vliv na měřenou intenzitu, se dělí na [1]:

- Stav vzorku a způsob jeho přípravy
- Spektrální interference a vliv pozadí
- Absorpce a přibuzování

Zanedbání těchto vlivů vede ve většině případů ke znehodnocení výsledků analýzy, proto je nutné se těmto vlivům věnovat. Nejprve je potřeba eliminovat nebo alespoň minimalizovat rušivé vlivy vhodnou přípravou vzorků a volbou parametrů přístroje [1].

3.3.7 Stav vzorku a způsob jeho přípravy

Stav, ve kterém se vzorek nachází, může působit na výsledek analýzy zejména velikostí částic, fázovým složením (vliv krystalické struktury a chemické vazby) a kvalitou ozařovaného povrchu. Jednotlivé metody přípravy vzorků k analýze více či méně tyto vlivy potlačují. Pro XRF analýzu se nejčastěji používají následující metody [4]:

- Metoda lisovací
- Metoda tavicí

Metoda lisovací – lisování tablet

Metoda lisovací je velmi rozšířená a oblíbená pro jednoduchost přípravy. Pokud jde o vybavení je však pořizovací cena lisu několikanásobně vyšší než cena vysokofrekvenční tavicí pece. V provozu jsou však lisovací metody levnější než metody tavicí díky vyšším nákladům na tavidlo a přepracování tavicích PtAuRh kelímků [4].

Lisovací metoda je značně ovlivnitelná mineralogickým, krystalografickým, chemickým a především granulometrickým složením vzorku. Například intenzita Fe K α je značně závislá na tom, zda jde o Fe kov, FeO či Fe₂O₃ a rozdíl je až 30%. Nejde tu o přímý

vliv vazby, který není velký, ale o rozdíly v krystalové mřížce. Vlivy rozdílné krystalové mřížky jde však eliminovat tak, že se vzorek pomele na koloidní jemnost, čímž krystalovou mřížku zrušíme [4].

Granulometrické vlivy samy o sobě mohou v mezním případě způsobit chybu až 1 000% z výsledku. Bylo to dokázáno na modelově připravených směsích takového složení, aby byl vliv maximální. Při nespolehlivé kontrole granulometrie se běžně setkáváme s chybou $\pm 50\%$ [4].

Samotné lisování se provádí strojně na konstantní tlak a výdrž. Nejčastěji se používá tlak od deseti do šedesáti tun. Vylisovaná tableta musí být odolná při manipulaci, musí mít hladkou plochu a nesmí obsahovat nevázanou vodu. Pro zvýšení pevnosti se nejčastěji používají hliníkové misky či prstence z olova (příp. z oceli) [1].

Většina silikátů je nelisovatelných. Aby bylo možné získat dostatečně pevné, hladké a lesklé tablety je třeba přidat pojidlo. U vzorků lisovaných s pojidlem se však granulometrický vliv často uplatní ještě výrazněji, protože jsou od sebe jednotlivá zrna oddělena pojidlem [4].

Metoda tavící – příprava perel

V současné době je příprava perel nejspolehlivější metoda pro XRF analýzu. Metoda je vhodná zejména pro analýzu silikátů. Tavením se myslí chemické rozpuštění vzorku v tavenině alkalické soli. Účelem tavení je dokonalá homogenizace vzorku, úplná eliminace granulometrických, mineralogických, krystalografických i chemických ovlivnění a minimalizace intermolekulárních vlivů. Toho se dosáhne vytavením oxidického materiálu s vhodným tavidlem, kterým mohou být boritany, fosforečnany, sírany, soda apod. Tavení je v podstatě dosti jednoduchý a rychlý proces, pokud je již zaveden. Při vývoji je však potřeba si osvojit základní znalosti ze sklářství [4].

Je potřeba zdůraznit, že tavící metoda je velmi rozsáhlá problematika a její hlubší zkoumání přesahuje rámec této práce. Pro účely této práce postačí fakt, že metoda perel dává výsledky maximální spolehlivosti srovnatelné s ověřenými klasickými metodami a uvedení hlavních výhod a nevýhod této metody.

Mezi výhody metody perel patří [1]:

- Vysoká spolehlivost výsledků
- Eliminace vlivu granulometrického, mineralogického, krystalografického a fázového složení
- Eliminace vlivů chemické vazby
- Odstranění vlivů heterogenity
- Podstatné snížení mezivzorkového ovlivnění
- Široká použitelnost a neselektivnost (na jednom programu je možno analyzovat řadu rozdílných materiálů)
- Možnost použití syntetických a polysyntetických standardů
- Možnost současného stanovení ztráty tavením, závislé na ztrátě žíháním
- Krátká doba trvání rozboru ve srovnání s jinými stejně spolehlivými metodami.
- Vysoká produktivita i kultura práce

K nevýhodám metody perel patří [1]:

- Snížení citlivosti a zvýšení meze důkazů 1,5 až 4 krát
- Problémy se stanovením některých těkavých prvků (As, S, K a jiné)
- Potřeba tavidel, speciálního nádobí ze slitin PtAu nebo PtAuRh
- Potřeba tavící pece (nejlépe vysokofrekvenční), digestoře a někdy i sklářské brusky
- Vyšší nároky na odbornost a pečlivost provedení
- Ve srovnání s metodou lisovací vyšší provozní náklady

3.3.8 Spektrální interference

Spektrální interference znamená, že analytickou čáru překrývá některá ze spektrálních čar jiného prvku matrice. To znamená, že analytická čára a čára ovlivňujícího prvku nejsou optickým a elektronickým systémem přístroje dostatečně odseparovány. Může se jednat čáru téže série blízkého prvku nebo o čáru jiné série nebo jiného řádu spektra prvku výrazně těžšího nebo lehčího než je analyt [1].

Záření ovlivňujícího prvku se přičte k měřenému záření a to se potom jeví jako zesílené. Teoreticky je možné vytipovat spektrální interference pomocí tabulek. Objevovat a řešit spektrální interference v praxi se však musí proměřením okolí analytické čáry. Pokud se objeví rušivá čára, proměří se další oblasti spektra, aby bylo možné identifikovat prvek, kterému rušivá čára patří [4].

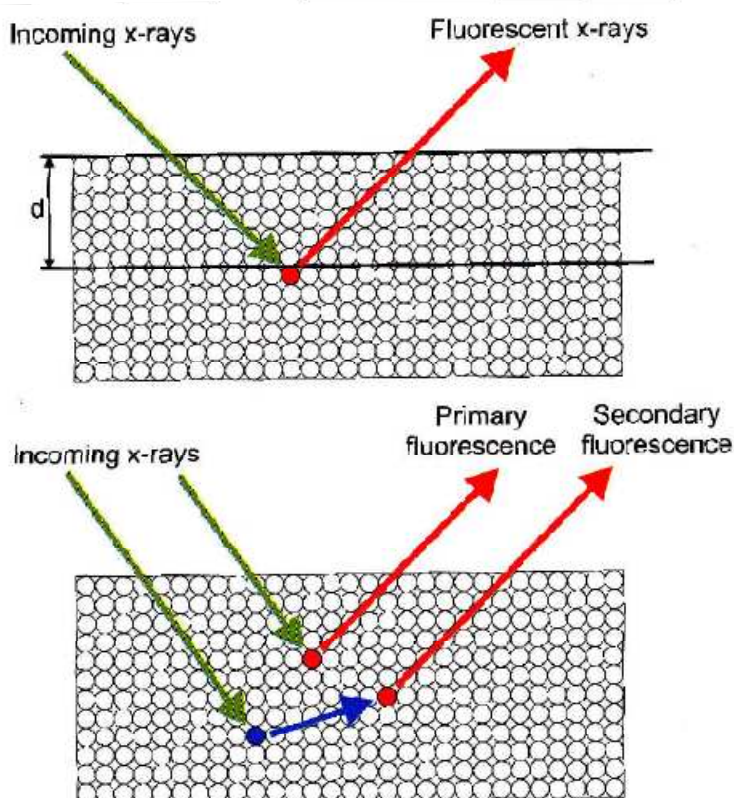
Spektrální interferenci je někdy možné se vyhnout i vhodnou volbou spektrální čáry. Vhodná volba přístrojových parametrů (volba napětí rentgenky, nastavení diskriminátoru výšky pulzů, krystalu a kolimátoru) může také vést k potlačení spektrálních interferencí [4].

3.3.9 Absorpce a přibuzování

Přítomnost dalšího prvku ve vzorku může ovlivňovat intenzitu záření analyzovaného prvku i takzvanými absorpčně přibuzovacími efekty [1]:

- Primární absorpce – absorpce (zeslabení) budícího záření prvkem matrice
- Sekundární absorpce – absorpce měřeného sekundárního záření prvkem matrice
- Přibuzování – buzení analyzovaného prvku zářením prvku matrice

Dominantním jevem je zde sekundární absorpce.



Obrázek 16 - Princip absorpce a přibuzování [2]

Odhad prvků působících absorpci

Záření analytické čáry stanovovaného prvku nejvíc absorbují ty prvky, jejichž absorpční hrana je o málo delší než vlnová délka analytické čáry. Pro čáry série K platí, že „nejsilnějším absorbérem“ je pro lehké prvky (po titan) jejich „soused zleva“ v Mendělejevově tabulce. Pro středně těžké prvky je to vždy prvek s atomovým číslem o dva nižším. Při stanovování lehkých a středně těžkých prvků v přítomnosti těžkých prvků, je třeba brát v úvahu absorpční hrany série L, případně M těchto „těžkých absorbérů“ [4].

Odhad prvků působících přibuzování

Obecně se přibuzování uplatňuje asi v desetkrát menší míře než absorpce. Nejsilnější přibuzování způsobuje prvek, který je stanovovaným prvkem nejvíce absorbován. Jde tedy o prvek ležící nejbliže na krátkovlnné straně absorpční hrany stanovovaného prvku. U lehčích prvků (po skandium) je to „soused zprava“, u těžších prvků se jedná o prvek s atomovým číslem vyšším o dva [4].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 ÚVOD

Metoda XRF umožňuje jak kvalitativní, tak kvantitativní analýzu. Výhoda kvalitativní analýzy je možnost postihnout široké spektrum prvků (vzhledem ke konstrukci přístroje vlastně všechny těžší, než dusík). Ve srovnání s klasickými metodami, kdy je potřeba definovat jaké prvky se budou stanovovat, se jedná o velkou výhodu.

Obrovskou výhodou jak kvalitativní, tak kvantitativní XRF analýzy je bezesporu její rychlost. Při kvantitativní XRF analýze je ovšem potřeba vytvářet kalibrace pro analyzované materiály. Pro některé specifické stavební materiály, jako jsou např. cement a jíly, existují kalibrace pro měření a jsou již experimentálně ověřeny pomocí přístroje XRF na ústavu THD fakulty stavební v Brně.

Metoda XRF se velmi často používá při sériové výrobě pro kontrolu chemického složení výrobků, meziproductů či vstupních surovin. V takovém případě známe chemické složení, jaké by měl analyzovaný materiál mít, a sledujeme odchylky. Ovšem velice často se v praxi setkáváme s analýzou téměř neznámého materiálu (resp. víme, o jaký materiál se jedná, ale neznáme jeho původ). Tehdy nejsou všechny materiály, se kterými se běžně setkáváme, zcela vhodné pro kvantitativní analýzu pomocí přístroje XRF. Důvodem je poměrně veliká rozmanitost jejich chemického a mineralogického složení, způsobená zejména různým původem vzniku. Často se jedná například o druhotné materiály, které vznikly jako odpad z výroby jiných produktů. Ve stavebnictví se často setkáváme např. s křemičitým úletem, popílkem, struskou nebo se škvárou. Je zřejmé, že u takových materiálů nemůžeme čekat stálé chemické složení, právě vzhledem k jejich vzniku a odpadnímu charakteru.

Dále se jedná o různé heterogenní materiály, jako je např. beton. Chemické složení takového materiálu je ovlivněno mnoha faktory. Zejména použitými materiály na jeho výrobu (cement, kamenivo, příměsi a přísady...), které se mohou často lišit.

Pro tyto typy materiálů neexistují žádné kalibrace, protože je velký problém vytvořit odpovídající standard. Proto se experimentální část zabývá využitelností metody XRF u těchto typů materiálů. Zejména se zabývá snahou o vytvoření metodiky měření, která by umožnila využití daných kalibrací pro takovéto z chemického hlediska různorodé materiály.

4.2 METODIKA PRÁCE

Celá experimentální část je rozdělena na tři dílčí etapy:

- Etapa I: První část experimentu se zabývá kvalitativní prvkovou analýzou – možností identifikace popílků v heterogenním materiálu.
- Etapa II: Druhá část je zaměřena na problematiku kvantitativní analýzy popílků - analýza charakteristik testovaných materiálů z hlediska přesnosti měření, vytvoření obecné metodiky pro optimální volbu kalibrace.
- Etapa III: Cílem třetí části je využít poznatků získaných v rámci řešení Etapy I a Etapy II k vytvoření kalibrace pro heterogenní materiál jako je např. beton.

4.2.1 ETAPA I

Etapa I je zaměřena na kvalitativní prvkovou analýzu. Cílem etapy je nalezení metodiky měření k rychlé identifikaci popílku v heterogenních materiálech. Protože je častým požadavkem praxe určení přítomnosti popílku v betonu, byl jako zástupce heterogenního materiálu vybrán právě beton.

V praxi se často setkáváme s používáním popílků. Ať už jako náhrada cementu ve směsných cementech, nebo jako vhodná příměs do betonů se popílek díky svým vynikajícím vlastnostem velmi hojně využívá. Proto patří mezi velmi časté požadavky praxe určení přítomnosti popílku v betonu. Vzhledem k podobnosti hydratačních produktů cementu a popílku je identifikace přítomnosti popílku v betonu velmi náročný úkol. Pomocí klasických metod chemického rozboru se přítomnost popílku v betonu určit nedá.

Cílem první etapy je nalezení nějakého jedinečného prvku, který je obsažen v popílku a není v cementové matici, a jeho následná identifikace v cementových trámečcích, do kterých byl popílek použit jako příměs. Pomocí klasických metod chemického rozboru by se jednalo o nelehký úkol. Musí se totiž definovat prvek, který se hledá a zdlouhavými metodami jeho existence dokazovat. Zde se nabízejí výhody kvalitativní XRF analýzy, kdy je možné postihnout velmi široké spektrum prvků během poměrně krátkého časového intervalu. Vzhledem ke konstrukci přístroje jde vlastně o všechny prvky těžší než dusík.

Pro první etapu byly použity dva druhy často používaných popílků. Záměrně byl vybrán jeden černouhelný popílek a jeden hnědouhelný. A to hnědouhelný popílek z elektrárny Chvaletice a černouhelný z elektrárny Dětmárovice. Oba zmíněné popílků se u nás často používají jako příměs do betonu.

Z obou popílků byly vyrobeny zkušební tablety a provedena kvalitativní prvková analýza na XRF přístroji. Dále byly vytvořeny tři cementové trámečky o rozměrech 2x2x10cm. Jeden referenční, který obsahuje pouze cement a vodu. Jeden, který obsahuje 75% cementu a 25% popílku z elektrárny Chvaletice. A jeden trámeček stejného složení, ovšem s popílkem z elektrárny Dětmarovice. Tyto vzorky byly upraveny a také na nich byla provedena kvalitativní prvková analýza. Výsledky se následně srovnávaly a hledala se cesta, jak identifikovat popílek v cementovém trámečku.

Výroba trámečků

Pro experiment byly použity cementové trámečky s obsahem 25% popílku, což vychází ze stanovení indexu účinnosti dle ČSN EN 450 [11]. Byly tedy namíchány následující tři směsi:

	CEM I 42,5 R (g)	Popílek (g)	Voda (g)
Referenční	200	0	65
Chvaletice	120	40	65
Dětmarovice	120	40	65

Tabulka 1- Navržené složení směsí

Z každé čerstvé směsi byl vytvořen jeden trámeček. Tudíž postačila jedna trojforma, která byla naplněna a 24 hodin se nechala zrát. Po uplynutí dvaceti čtyř hodin se trámečky odformovaly a vložily se do komory s vysokou vlhkostí na dalších 27 dní. Po dvacetiosmi dnech byly trámečky připraveny k další úpravě.

Příprava vzorků pro XRF analýzu

Po dvacetiosmidenním zrání byly trámečky rozdrobeny pomocí mechanických úderů kladiva a vloženy do mlecího zařízení. Pomleté vzorky bylo ještě třeba prosít přes síto o velikosti oka 0,063 mm.

Výroba tablet pro XRF analýzu

Metodický postup přípravy vzorků (stejně tak i provádění měření) pro XRF analýzu byl prováděn dle doporučení výrobce přístroje resp. postupem obvyklým pro přípravu vzorků [1].

Pomleté vzorky se smíchaly s celulózou v poměru 10g vzorku a 2g celulózy. Dostatečně homogenizovaný vzorek je připraven k vylisování tablety pro XRF analýzu.

Tablety se lisují ve speciálních formách v lise s dostatečným výkonem. Samotné lisování vyžaduje zatížení 200kN, které musí na formu působit po dobu jedné minuty. Po uvolnění tlaku je z formy vytlačena hotová tableta, která po důkladném očištění je připravena na vložení do XRF přístroje a na samotné měření.

Kvalitativní prvková analýza

Samotná kvalitativní analýza je poměrně jednoduchá. Musí se ovšem dbát na správný postup přípravy vzorků a na správné nastavení přístroje. Samotné měření jedné tablety trvá cca šedesát minut.

4.2.2 ETAPA II

Druhá etapa se zabývá problematikou kvantitativní XRF analýzy. Je zaměřena na analýzu charakteristik testovaných materiálů z hlediska přesnosti měření a na vytvoření obecné metodiky pro optimální volbu kalibrace.

Kalibrační křivky pro kvantitativní XRF analýzu se získávají proměřováním komerčně vyráběných standardů o známém složení. Hledá se vztah mezi intenzitou charakteristického záření a koncentrací daného prvku v analyzovaném vzorku. V ideálním případě analyzujeme materiál, na který již máme vytvořenou kalibraci. Jenže v praxi se často setkáváme s mnoha různými materiály, ke kterým žádné kalibrace zatím nejsou vytvořeny. Proto je cílem experimentu najít metodiku, která by nám na základě znalosti daného materiálu (zejména jeho mineralogického složení) umožnila rozhodnutí, kterou ze stávajících kalibrací je optimální použít, abychom získali výsledek zatížený minimální chybou.

Časté využívání popílků a problematika kolem jeho chemického složení vedla k tendenci vytvořit nějakou metodiku, která by umožnila rychlou kvantitativní analýzu popílků. Proto se velká část této práce zabývá právě popílků. Rychlá metoda pro zjištění chemického složení popílků by byla ve výzkumu i v praxi velkým přínosem. Vzhledem k charakteru tohoto materiálu, jeho různému původu a různému složení je komplikované najít kalibrační vztahy pro měření na XRF přístroji.

Druhá etapa experimentální části je zaměřena blíže na problematiku kvantitativní analýzy popílků pomocí XRF přístroje. Jak již bylo řečeno, neexistují zatím použitelné kalibrace pro kvantitativní analýzu popílků. Cílem této etapy je vytvořit metodiku, která by umožňovala rychlé a do určité míry přesné kvantitativní měření i bez kalibrace na popílků. Samotná kvantitativní analýza na XRF přístroji bez kalibračních křivek není možná. Jde tedy o hledání optimalizace volby kalibrace pro materiály neznámého složení dle jejich charakteru, chemického a mineralogického složení. Velký důraz je dán na všechny vlivy ovlivňující samotnou kvantitativní analýzu, jako jsou:

- matriční vlivy
- vlivy absorpce a přibuzování
- vlivy fázového a mineralogického složení.

Materiály, které jsou z chemického hlediska podobné popílkům a zároveň na ně jsou již vytvořené kalibrační křivky, jsou:

- Cementy
- Jíly

Tyto kalibrace byly vytvořeny podle etalonů speciálně vyráběných pro XRF.

Dá se očekávat, že při měření popílků podle těchto kalibrací bude docházet k chybám vzniklým právě kvůli odlišným matričním vlivům a vlivům způsobeným odlišnou mineralogií a fázovým složením popílků. Proto je nutné znát přesné chemické složení analyzovaných vzorků a srovnávat ho s naměřenými hodnotami podle výše uvedených kalibrací. Aby experiment přinesl co nejvyšší informativní hodnotu, bylo použito větší množství popílků. Popílků hnědouhelné i černouhelné. Popílků fluidní i klasické. Popílků z různých elektráren. Celkem bylo pro druhou etapu použito 10 popílků.

Z každého popílku byly vyrobeny dvě rozdílně připravené tablety, aby se prozkoumal i vliv granulometrie a měrného povrchu vzorku. Mezi hlavní cíle druhé etapy dále patří zjištění, jaký vliv na přesnost měření má:

- Mineralogické složení vzorku
- Granulometrie vzorku

Příprava vzorků pro XRF analýzu

První várka vzorků byla připravena podle pokynů výrobce XRF přístroje. To znamená, že vzorky popílků byly pomlety a prosety přes síto s velikostí oka 0,063mm.

Druhá várka popílků nebyla nijak upravována a byla přímo připravena k výrobě tablet ve stavu, v jakém vznikají a jsou zachycovány v odlučovačích.

Výroba tablet pro XRF analýzu

Ať už pomleté nebo neupravené vzorky byly smíchány s celulórou v poměru 10g vzorku a 2g celulózy. Po důkladném zhomogenizování směsi byly z takto připravených vzorků vylisovány tablety. Lisování tablet proběhlo v souladu s doporučením výrobce XRF přístroje a je popsáno v předchozí kapitole.

Kvantitativní XRF analýza

Metodika měření byla prováděna podle pokynů výrobce XRF přístroje.

Všechny tablety byly změřeny nejprve podle kalibrace pro cementy (nazvané „60IA“) a následně podle kalibrace pro jíly (nazvané „35IL“).

4.2.3 ETAPA III

Cílem třetí části je využít poznatků získaných v rámci řešení Etapy I a Etapy II k vytvoření kalibrace pro heterogenní materiál jako je např. beton. Z literatury je známé, že kalibrace rtg. spektrometru je nalezení funkční závislosti mezi známým množstvím nebo koncentrací analytu a úrovní měřeného signálu [1]:

$$I_1 = f(c_1)$$

I... intenzita analytické čáry, obvykle [cps]

c... koncentrace analytu

Měřená intenzita analytické čáry je však ovlivněna matricí vzorku, to znamená dalšími prvky matrice a stavem, ve kterém se vzorek nachází [1]:

$$I_1 = f(c_1, c_2 \dots c_n)$$

Výsledkem je tvorba kalibračního modelu, poskytujícího kvantitativní analýzu neznámého vzorku [1].

Jak již bylo zmíněno, kalibrační křivky pro XRF analýzu se získávají proměřováním komerčně vyráběných standardů o známém složení. Ovšem ne vždy jsou komerčně vyráběné standardy k dispozici. V literatuře je zmíněno, že v dnešní době jsou výrobci schopni dodávat analyzátory již nakalibrované nebo s předem nastavenými analytickými podmínkami podle druhu matrice a přání zákazníka. To má ovšem význam jen pro závody s poměrně úzkým výrobním programem. Ve většině oborů, jejímž typickým příkladem může být analýza stavebních materiálů (např. analýza betonu), geologie nebo kontrola životního prostředí, se však bez vývoje vlastních metod neobejdeme [1].

Předchozí etapa se zabývá kvantitativní analýzou popílků a mluví se v ní o velké variabilitě chemického složení jednotlivých popílků v závislosti na původu vzniku. Variabilita chemického složení betonů může být relativně ještě výraznější. Závisí totiž na mnoha faktorech, zejména na množství a charakteru materiálů použitých na výrobu betonu, jako jsou cement, kamenivo a různé přísady a příměsi.

Na XRF přístroji, který je na ústavu THD fakulty stavební v Brně a na kterém je celá experimentální část prováděna, zatím nebyla vytvořena žádná použitelná kalibrace pro betony. Vytvoření plně funkční kalibrace pro beton, vzhledem k heterogenitě betonu,

přesahuje rámec diplomové práce, proto jsou cíle třetí etapy experimentální části následující:

- provedení prvních kroků k vytvoření kalibrace pro betony
- experimentální ověření vytvořené kalibrace kvantitativní analýzou betonů
- navržení směru, jakým by vývoj kalibrace měl pokračovat.

Na vytvoření kalibrace pro beton bylo použito pět vzorků betonů různých pevnostních tříd, které byly odebrané v rámci stavebně technických průzkumů. Pro experimentální ověření vytvořené kalibrace byly použity dohromady tři vzorky betonů, které byly rovněž odebrány v rámci stavebně technického průzkumu. Chemické složení těchto betonů bylo získáno z chemického rozboru provedeného akreditovanou chemickou laboratoří.

Příprava vzorků pro XRF analýzu

Všechny vzorky betonů byly připraveny podle pokynů výrobce XRF přístroje. Byly pomlety a prosety přes síto o velikosti oka 0,063mm. Takto upravené vzorky jsou připraveny na výrobu tablet pro XRF analýzu.

Výroba tablet pro XRF analýzu

Vzorky betonu byly smíchány s celulózou v poměru 10g betonu a 2g celulózy. Po důkladném zhomogenizování směsi byly z takto připravených vzorků vylišovány tablety. Lisování tablet proběhlo v souladu s doporučením výrobce XRF přístroje a je popsáno v kapitole „4.2.1 Etapa I“.

Vytvoření kalibrace pro betony

Při tvorbě nové kalibrace je potřeba vzít do úvahy vhodnost všeobecných parametrů přístroje. Je potřeba správně zvolit napětí rentgenky a zvolit absorpční filtry, je také potřeba dbát na správnou volbu krystalu, kolimátoru a na nastavení diskriminátoru výšky pulzů (PHD). Dále je třeba při vytváření kalibrace zohlednit matriční vlivy vzorku, které ovlivňují přesnost měření.

V odborné literatuře se píše, že při vývoji nového analytického programu na spektrometru, který již pracuje v rutinním provozu, musíme přistupovat velmi obezřetně ke změnám všeobecných parametrů přístroje. Změna některého z nich může totiž vyžadovat novou kalibraci všech stávajících programů [1]. Na základě zkušeností s analýzami obdobných silikátových materiálů (jako je třeba cement či jíly) bylo použito nastavení, které se v těchto případech jeví jako optimální.

Do softwaru přístroje byly zadány hodnoty chemického složení standardů a ty byly následně přeměřeny XRF přístrojem. K přístroji dodaný software už sám přiřadil naměřené impulsy k hodnotám koncentrací daných sloučenin a vytvořil jednotlivé kalibrační křivky.

Z podstaty kalibrační metody vyplývá, že analýza některých oxidů nebude zcela přesná. Jde o takové prvky, které se v analyzovaném materiálu vyskytují ve více formách (valencích). Například v popílcích může být železo ve formě oxidu železitého (Fe_2O_3) a oxidu železnatého (FeO). Přístroj ovšem měří pouze intenzitu analytické čáry charakteristické pro železo (ta je navíc valencí ovlivněna) a na základě kalibrační křivky ji přiřadí pouze oxidu železitému (Fe_2O_3). S tímto nedostatkem kalibrační metody je potřeba při analýze počítat. Podobný problém nastává také u detekce oxidů síry (SO_3).

Ověření vytvořené kalibrace pro betony

Z každého betonu, určeného pro kontrolu vytvořené kalibrace, byly vytvořeny dvě tablety pro zvýšení přesnosti experimentu. Vzorky byly proměřeny přes vytvořenou kalibraci pro betony a výsledky byly srovnány s chemickým složením betonů získaným z chemického rozboru provedeného akreditovanou chemickou laboratoří.

4.3 IDENTIFIKACE SUROVIN

4.3.1 Cement

V experimentu byl použit cement z cementárny Mokrá. Pevnostní třída 42,5 byla zvolena, protože je běžně používána. Jedná se o cement s rychlým nárůstem počátečních pevností. Jeho označení je CEM 42,5 R.

Tento cement byl použit v první etapě experimentální části pro výrobu trámečků o rozměrech 2x2x10cm. Technické parametry jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3.

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Blaine
51,10%	26,10%	3,80%	12,50%	3900 cm ² .g ⁻¹

Tabulka 2- Technické parametry - mineralogické složení a měrný povrch CEM 42,5 R

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O _{aq}	Na ₂ O _a	SO ₃	CaO _{vol}	MgO	Zž (1000°C)
61,24%	21,68%	4,99%	3,47%	0,91%	0,23%	0,64%	0,09%	2,93%	-	1,08%	-

Tabulka 3 - Technické parametry - chemické složení CEM 42,5 R

4.3.2 Popílký

Popílek je nejjemnější frakce zbytku ze spalování uhlí. Usazuje se v usazovacích a jiných zachytných zařízeních. Mezi ně patří především komory, cyklony a mechanické či elektrické filtry. Popílek je heterogenní materiál složený z částic o rozdílných fyzikálních, mineralogických a chemických vlastnostech. Popílký obsahují vždy mimo nerostné zbytky ještě zbytky původního nebo do různého stupně přeměněného paliva. Vlastnosti popílků tedy záleží zejména na chemickém složení spalovaného uhlí a chemických reakcích probíhajících během spalování. Vlastnosti popílků závisí také na konstrukci topeniště a na postupu spalování [7].

Značení popílků

V experimentu se použilo celkem 10 druhů popílků. Následující tabulka popisuje označení jednotlivých popílků, jejich původ a charakter.

Označení	Závod	Typ popílku
EDĚ	Elektrárna Dětmorovice	klasický, černouhelný
EPC	Elektrárna Počerady	klasický, hnědouhelný
EPR	Elektrárna Pruněřov	klasický, hnědouhelný
EMĚ	Elektrárna Mělník	klasický, hnědouhelný
EPO	Elektrárna Poříčí	fluidní, hnědouhelný
ECH	Elektrárna Chvaletice	klasický, hnědouhelný
ETU EO1	Elektrárna Tušimice	klasický (1. elektroodlučovač), hnědouhelný
ETU EO2	Elektrárna Tušimice	klasický (2. elektroodlučovač), hnědouhelný
ETU LJ	Elektrárna Tušimice	klasický (odlučovač výměníku Ljunkström), hnědouhelný
ETI	Elektrárna Tisová	fluidní, hnědouhelný

Tabulka 4 - Značení, původ a typ popílků

Popílků byly pro potřeby experimentu připraveny dvěma způsoby a pro přehlednost se dále v textu budou uvádět následující označení:

- „Pomleté popílků“ – Popílků byly připraveny podle doporučení výrobce XRF přístroje. Popílků byly pomlety a přesety přes síto o velikosti oka 0,063mm. Z takto upravených vzorků popílků byly následně vylisovány tablety pro XRF analýzu.
- „Neupravené popílků“ - Popílků nebyly nijak upravovány a ve stavu, v jakém vznikají a jsou zachycovány v odlučovačích, byly rovnou vylisovány do tablet.

Chemické složení popílků

Popílký jsou z chemického hlediska složeny zejména z oxidu křemičitého a hlinitého. Podstatně méně je zastoupen oxid železitý, vápenatý, hořečnatý, alkálie a sírany. Přitom vyšší obsah síranů je obsažen v popílcích hnědouhelných (80% popílků používaných v ČR jsou hnědouhelné). Fluidní popílký jsou zase charakteristické vyšším obsahem Ca, který je přidáván do spalovacího procesu kvůli odsíření zejména ve formě vápence [7].

Pro zjištění přesnosti měření podle jednotlivých kalibrací, je potřeba srovnat naměřené výsledky se skutečným složením měřených vzorků. Proto byla u jednotlivých druhů popílků provedena chemická analýza akreditovanou chemickou laboratoří. Tabulka 5 ukazuje výsledky chemického složení jednotlivých popílků. Tyto výsledky jsou brány jako skutečné chemické složení a je srovnáváno s naměřenými hodnotami.

Chemické složení popílků										
[%]	EDE	EPC	EPR	EMĚ	EPO	ECH	EO1	EO2	LJ	ETI
SiO₂	52,400	50,900	49,000	53,710	39,120	50,160	50,000	48,300	49,500	29,300
Al₂O₃	24,200	30,200	22,300	30,940	19,920	27,540	23,400	22,800	21,900	18,200
CaO	4,000	1,810	3,250	2,080	19,410	2,510	3,420	3,700	3,510	20,900
Fe₂O₃	6,400	5,310	14,000	6,000	5,630	13,080	14,500	16,600	12,500	7,190
K₂O	2,800	1,590	1,320	1,670	1,440	1,350	1,065	1,163	0,745	0,474
MgO	2,800	1,080	1,750	1,280	1,080	1,460	1,720	1,730	1,850	0,971
MnO	0,100	0,041	0,107	0,020	0,060	0,060	0,092	0,064	0,081	0,052
Na₂O	0,300	0,205	0,385	0,280	0,340	0,350	0,291	0,447	0,236	0,285
P₂O₅	0,400	0,134	0,188	0,240	0,270	0,190	0,164	0,177	0,172	0,223
SO₃	0,000	0,080	0,410	0,270	7,050	0,380	0,723	1,023	0,723	5,700
TiO₂	1,000	1,750	1,250	1,950	1,420	1,720	1,526	1,324	1,254	3,620
Σ	94,4	93,100	93,960	100,120	95,740	102,760	94,560	94,917	90,413	86,915

Tabulka 5 - Chemické složení použitých popílků

Mineralogické složení popílků

Při vlastním spalování jsou všechny mineralogické složky vystaveny vysokým teplotám po různě dlouhou dobu. Navíc ještě mohou procházet oxidačním nebo redukčním prostředím. Z toho vyplývá různé mineralogické složení popílků [7].

Fázové složení popílků používaných v ČR bývá [12]:

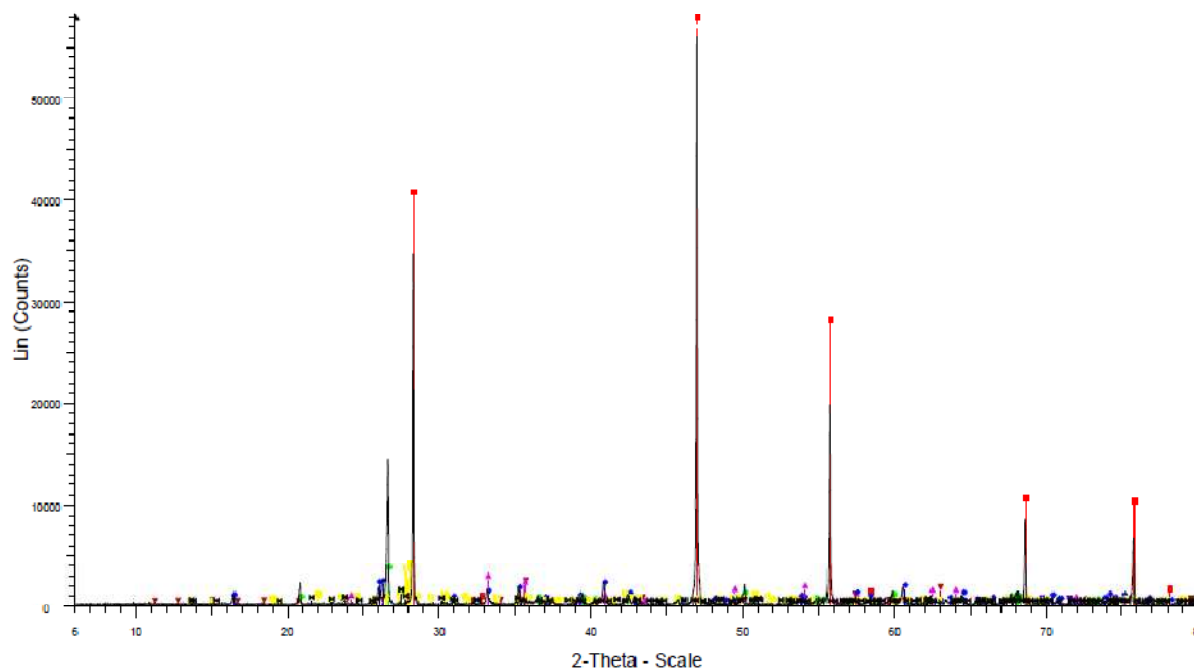
- 4,5 – 23 % - β -křemen
- 3,0 – 27 % - mullit
- 3 – 7 % - hematit (Fe_2O_3)
- 0,3 – 3 % - rutil (TiO_2 – anatas)
- Do 1 % - volné CaO
- 0,6 % - cristobalit
- 0,6 – 2,5 % - uhlík

U všech použitých popílků byla provedena rentgenová difrakční analýza pro zjištění mineralogického složení. Tabulka 6 ukazuje jednotlivé minerály, obsažené v analyzovaných popílcích.

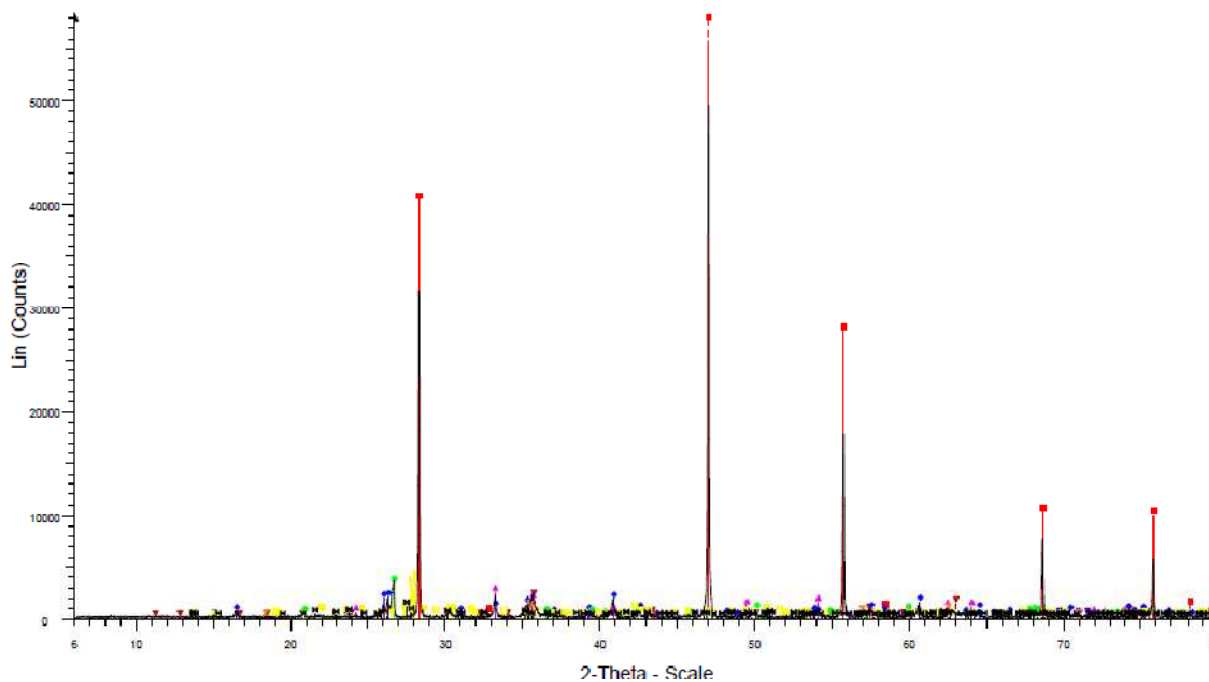
Mineralogické složení popílků	
EDĚ	Mullit, β -křemen
EPC	Mullit, β -křemen
EPR	Mullit, β -křemen
EMĚ	Mullit, β -křemen
EPO	β -křemen, anhydrit, portlandit
ECH	Mullit, β -křemen
ETU EO1	Mullit, β -křemen, stopově tridymit
ETU EO2	Mullit, β -křemen, stopově cristobalit
ETU LJ	Mullit, β -křemen, stopově cristobalit
ETI	β -křemen, anhydrit, portlandit

Tabulka 6 - Mineralogické složení použitých popílků

Na následujících obrázcích jsou vidět charakteristické rentgenografy popílků. Pro ilustraci byli vybráni dva zástupci, aby byla ukázána velká podobnost výsledků rentgenové difrakční analýzy jednotlivých popílků.



Obrázek 17 - Rentgenograf popílku z elektrárny Dětmarovice



Obrázek 18 - Rentgenograf popílku z elektrárny Chvaletice

Granulometrie popílků

Zrnitost popílků je závislá na použitých odlučovačích. Popílek z mechanických odlučovačů je hrubší. Obsahuje nad 20% zrn větších než 0,09 mm a jeho sypaná hmotnost je 900 – 1200 kg.m⁻³. Naproti tomu popílek z elektrostatických odlučovačů není tak hrubý, obsahuje méně než 20% zrn nad 0,09 mm a jeho sypaná hmotnost se pohybuje kolem 800 kg.m⁻³ [12].

Problematikou granulometrie popílků a jejího vlivu na přesnost měření se dále zabývá kapitola „4.4.5 Vliv granulometrie na přesnost měření“. Pro přehlednost jsou veškeré informace o granulometrii použitých popílků uvedeny právě tam.

4.3.3 Beton

Beton je kompozitní materiál, který je základním materiálem soudobého stavebnictví. Proto se v praxi velmi často setkáváme s potřebou zjišťování jeho vlastností a jeho složení. Rychlá metoda pro zjištění chemického složení by byla pro analýzu betonu a betonových konstrukcí velkým přínosem.

Značení betonů

Na vytvoření kalibrace pro beton bylo použito pět vzorků betonů. Jedná se o vzorky betonů odebrané v rámci stavebně technických průzkumů reálných konstrukcí. Pro vytvoření standardů byly záměrně voleny betony různých typů konstrukcí, tzn. jednalo se o betony různých pevnostních tříd a též o betony konstrukcí exploatovaných v různých podmínkách, resp. různého stáří.

- Beton A - pevnostní třída C30/37, prostředí XC2
- Beton C - pevnostní třída C25/30, prostředí XC1
- Beton D - pevnostní třída C35/45, prostředí XC2
- Beton E - pevnostní třída C20/25, prostředí XC0
- Beton H - pevnostní třída C16/20, prostředí XC2

Na experimentální ověření vytvořené kalibrace byly použity dohromady tři vzorky betonů, které byly rovněž odebrány v rámci stavebně technického průzkumu reálných konstrukcí. Konkrétně se jednalo o tyto vzorky:

- V1 - C30/37 - beton odebrán ze stěn bílé vany
- V2 – C12/15 - beton odebrán z nájezdové rampy
- V3 - C20/25 - beton odebraný ze dna silážní jámy

Chemické složení použitých betonů

Pro vytvoření kalibrace je potřeba znát přesné chemické složení použitých standardů. Stejně tak je potřeba znát přesné chemické složení analyzovaných vzorků určených pro kontrolu přesnosti měření podle vytvořené kalibrace. Proto byla u jednotlivých vzorků betonů provedena chemická analýza akreditovanou chemickou laboratoří. Tabulka 7 ukazuje výsledky chemického složení standardů použitých pro tvorbu kalibrace a tabulka 8 udává chemické složení betonů určených pro kontrolu vytvořené kalibrace.

Chemické složení použitých standardů [%]					
Parametr	Beton A	Beton C	Beton D	Beton E	Beton H
Al₂O₃	9,220	9,370	7,910	11,820	10,990
Fe₂O₃	5,620	5,720	5,060	5,910	4,670
CaO	23,040	20,060	26,610	18,290	16,610
K₂O	1,370	1,150	1,640	1,280	1,930
MnO	0,105	0,130	0,089	0,092	0,390
Na₂O	1,370	1,460	1,080	1,440	1,470
P₂O₅	0,150	0,130	0,260	0,130	0,170
MgO	2,910	3,810	2,610	3,540	4,080
SiO₂	45,120	47,160	42,050	44,610	46,910
TiO₂	0,470	0,440	1,140	0,460	0,520
SO₃	0,950	1,240	1,200	1,580	1,060
Cl	0,010	0,018	0,022	0,022	0,031
Σ	90,335	90,688	89,671	89,174	88,831

Tabulka 7 - Chemické složení použitých standardů

Chemické složení kontrolních betonů [%]			
Parametr	siláž	vana 1	vana 2A
Al₂O₃	3,620	8,830	5,440
Fe₂O₃	1,280	3,080	2,130
CaO	1,727	4,880	8,360
K₂O	1,030	1,770	1,160
MnO	0,008	0,057	0,043
Na₂O	0,430	7,830	0,993
P₂O₅	0,389	0,107	0,023
MgO	0,854	1,290	0,883
SiO₂	87,215	73,900	75,000
TiO₂	0,205	0,436	0,266
SO₃	0,398	0,430	0,550
Cl	0,009	0,010	0,010
Σ	97,165	102,620	94,858

Tabulka 8 - Chemické složení kontrolních betonů

4.4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

4.4.1 ETAPA I

První etapa experimentální části byla zaměřena na vytvoření metodiky měření pro jednoznačnou identifikaci popílku ve stavebních materiálech a to pomocí kvalitativní XRF analýzy. Zástupcem stavebního materiálu, na kterém se měření provedlo, byl beton. Beton byl zvolen proto, že častým požadavkem praxe je právě stanovení příměsi popílku v betonu. Tento úkol je poměrně náročný, protože z hlediska chemického složení (resp. z hlediska zastoupení majoritních složek) jsou beton i většina typů potenciálně používaných popílků de facto podobné. V případě „klasického“ chemického rozboru je nutno definovat látky (tzn. zejména oxidy), které mají být stanoveny. XRF analýza naopak v kvalitativní rovině umožňuje analyzovat velmi široké spektrum prvků, rozsah měření je pak determinován konstrukcí přístroje resp. jeho rozlišovací schopností.

V první etapě byla provedena postupně kvalitativní analýza na pěti vzorcích:

- DPK 1 – tableta vyrobená z referenční cementové matrice
- DPK 2 – tableta vyrobená z cementové matrice obsahující hnědouhelný popílek z elektrárny Chvaletice
- DPK 3 – tableta vyrobená z cementové matrice obsahující černouhelný popílek z elektrárny Dětmarovice
- DPK 4 – tableta vyrobená z černouhelného popílku Dětmarovického
- DPK 5 – tableta vyrobená z hnědouhelného popílku Chvaletického

Výsledkem kvalitativní analýzy je soupis prvků, které vzorek obsahuje. Tento soupis je zobrazen v tabulce 9. Na této tabulce můžeme vidět, jak vypadá výstup při kvalitativní XRF analýze (s tím rozdílem, že při měření dostaneme výsledky vždy jen jednoho vzorku). Každý řádek reprezentuje jeden sken. Každý sken potom reprezentuje určité rozmezí úhlu dopadu fluorescenčního záření do detektoru (např. sken č. 10 charakterizuje rozmezí mezi 60° - 104°). Celkové rozmezí úhlů, reprezentované na všech třinácti skenech, je 18° - 148° .

Číslo skenu	DP K1	DP K2	DP K3	DP K4	DP K5
1	Cu Zn Tl	Cu Zn Tl	Cu Zn Tl	Zn	Cu Zn Tl
2	Mn Fe Bi	Mn Fe	Mn Fe Bi	Mn Fe Pt Bi	Mn Fe Bi Am
3	Cr Mn Fe Bi	Cr Mn Fe	Cr Mn Fe Bi	Cr Mn Fe Pt Bi	Cr Mn Fe Bi Am
4	Ti I	Sc Ti I	Sc Ti I	Sc Ti I	Sc Ti I
5	Ca In	Ca In	Ca In	Ca	Ca
6	Ca In	Ca In	Ca In	Ca	Ca
7	Ca In	Ca In	Ca In	Ca	Ca
8	K	K	K	K	K
9	Si	Si Yb	Si	Si	Si
10	Si P S Cl Ca Cr Mo Rh Ag Am	Si P S Cl Ca Ti Fe Mo Rh Ag Yb Am	Si P S Cl Ca Fe Mo Rh Ag Am	Si P S Cl Fe Co Mo Rh Ag Am	Si P S Cl Ti Fe Co Mo Rh Ag Am
11	Al	Al	Al	Al	Al
12	Mg Al As	Mg Al As	Mg Al As	Mg Al	Mg Al
13	Mg Al Fe As Ce	Mg Al Fe As Ce	Mg Al Fe As Ce	Mg Al Mn Fe Co Ce	Mg Al Fe Co Ce

Tabulka 9 - Výsledek kvalitativní XRF analýzy

4.4.2 Vyhodnocení první etapy

Cílem první etapy bylo najít metodiku pro jednoznačnou identifikaci popílku v betonu. Pozornost byla zaměřena na takové prvky, které nejsou obsaženy v referenčním vzorku a zároveň jsou obsaženy v samotném popílku a v cementové matrici obsahující popílek.

Identifikace hnědouhelného popílku z elektrárny Chvaletice

Pro identifikaci hnědouhelného popílku z elektrárny Chvaletice v cementové matrici potřebujeme znát komparaci výsledků měření popílku, cementové matrice a cementopopílkové matrice.

Z tabulky 9 byly vyškrtány všechny výsledky, které splňují alespoň jednu z následujících podmínek:

- Prvek daného skenu je obsažen ve všech třech vzorcích.
- Prvek daného skenu není zároveň obsažen v popílku samotném a v cementové matrici s popílkem.

Tabulka 10 ukazuje, že jediná rozdílnost, která by mohla souviset s obsahem popílku v cementové matrici, je viditelná na skenu č. 4 a skenu č. 10

skenu	DP K1 (referenční cementová matrice)	DP K2 (cementová matrice s popílkem)	DP K5 (popílek z elektrárny Chvaletice)
4		Sc	Sc
10	Cr	Ti Fe Yb	Ti Fe Co

Tabulka 10 - Identifikace popílku z elektrárny Chvaletice - komparace výsledků

Z teorie kvalitativní analýzy vyplývá, že počítač určuje jednotlivé prvky podle vlnové délky charakteristického záření. Ta je pro každý prvek specifická. Fluorescenční záření vyzářené vzorkem (obsahující velké množství charakteristických čar) dopadá na monokrystal. Krystal se otáčí konstantní rychlostí a díky interferenci dochází k rozdělení jednotlivých charakteristických spektrálních čar. Přístroj tedy pouze měří intenzitu záření při měnícím se úhlu a pomocí softwaru rozhoduje, jaké prvky vzorek obsahuje. Je velice nevěrohodné vynášet závěry na základě informací, které nám dává tabulka 10, protože nevíme, na základě jaké intenzity rozhodl software o přítomnosti daných prvků ve vzorku. Je potřeba ověřit věrohodnost výsledků v tabulce 10 bližším prozkoumáním jednotlivých skenů.

Titan a železo

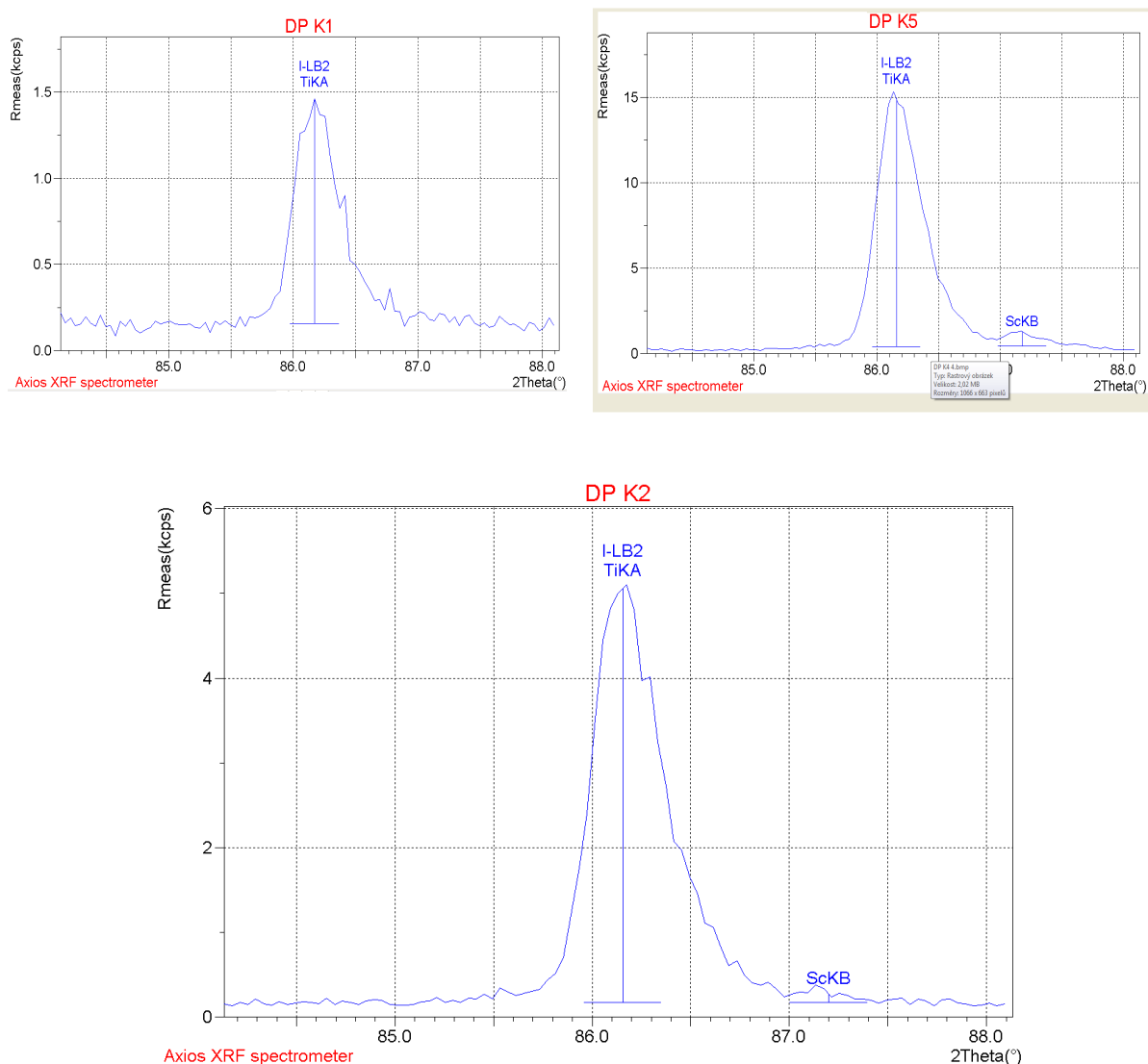
Podle výsledků uvedených v tabulce 10 by se dalo usuzovat, že popílek lze identifikovat na základě přítomnosti titanu a železa v analyzovaném vzorku detekovaného na skenu č 10. Ovšem z předchozí tabulky 9 je patrné, že přítomnost titanu i železa byla prokázána ve všech měřených vzorcích (na jiných skenech). Z chemické podstaty hydratačních produktů cementu je zřejmé, že železo je nepopíratelnou součástí cementové matrice. Stejně tak je v cementové matrici vždy obsažen i titan. Detekce železa, ani titanu tedy nevede k identifikaci popílku v cementové matrici.

Skandium

Daleko zajímavější výsledek je vidět na skenu č. 4. Zde je patrná přítomnost skandia. Podle tabulky 10 je skandium obsažené pouze v popílkem a cementové matrici s popílkem. Navíc není skandium přítomné na žádném jiném skenu. Podařilo se tedy identifikovat

jedinečný prvek, který je obsažen pouze v popílku a jeho přítomnost v cementové matrici by mohla prokázat přítomnost popílku.

Na obrázku 19 vidíme sken č. 4 všech tří analyzovaných vzorků. Na prvním grafu (DP K1 – cementová matrice) je patrné, že vzorek skandium neobsahuje. Na druhém grafu (DP K5 – samotný popílek z Chvaletic) vidíme detekci spektrální čáry „ScKB“. Intenzita této čáry sice není příliš veliká, ovšem určení přítomnosti skandia na základě tohoto výsledku je věrohodné. Dá se předpokládat, že koncentrace skandia v popílku je velmi nízká. Po přimíchání popílku do cementové matrice bude jeho koncentrace ještě výrazně snížena. Toto tvrzení potvrzuje třetí graf (DP K2 – cementová matrice s popílkem), kde je vidět velmi nízká intenzita spektrální čáry „ScKB“.



Obrázek 19 - Detekce skandia na skenu č.4 - Chvaletice

Identifikace černouhelného popílku z elektrárny Dětmrovice

Pro identifikaci černouhelného popílku z elektrárny Dětmrovice v cementové matrici potřebujeme znát kvalitativní prvkovou analýzu referenčního cementové matrice, samotného popílku z Dětmrovic a cementové matrice, která obsahuje tento popílek.

Výsledky, které jsou klíčové z hlediska prokázání přítomnosti popílku v cementové matrici, jsou uvedeny v tabulce 11.

skan	DP K1 (referenční cementová matrice)	DP K2 (cementová matrice s popílkem)	DP K5 (popílek z elektrárny Chvaletice)
4		Sc	Sc
10	Cr	Fe	Fe Co

Tabulka 11 - Klíčové výsledky při snaze identifikovat popílek z Dětmrovic

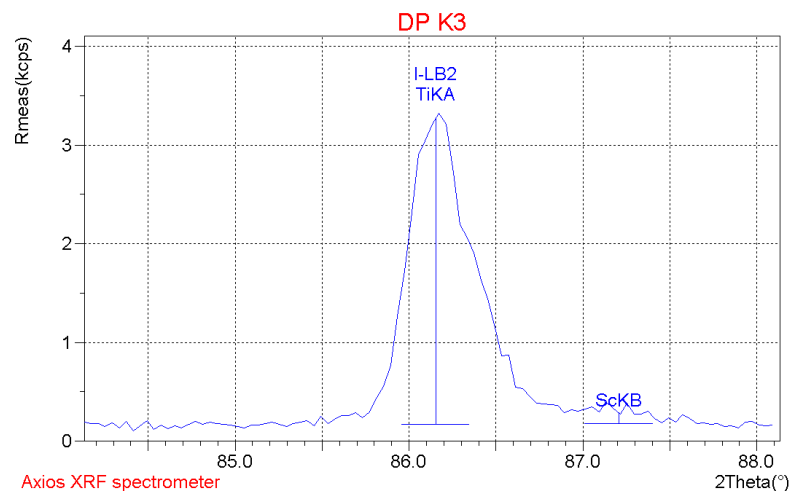
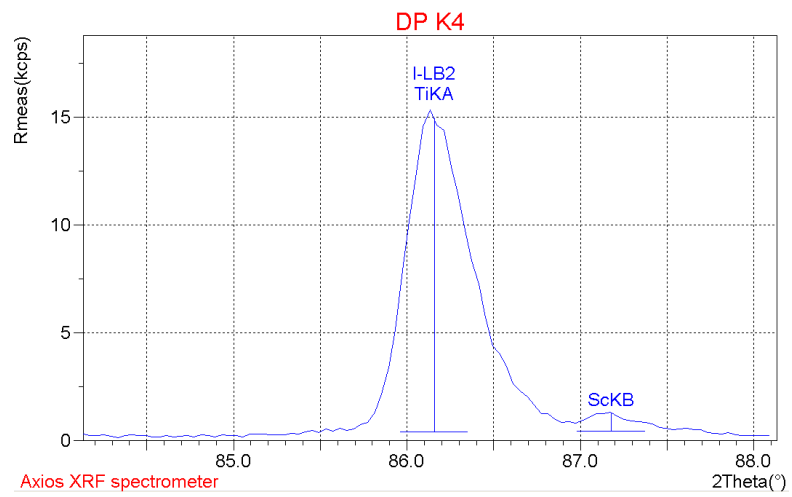
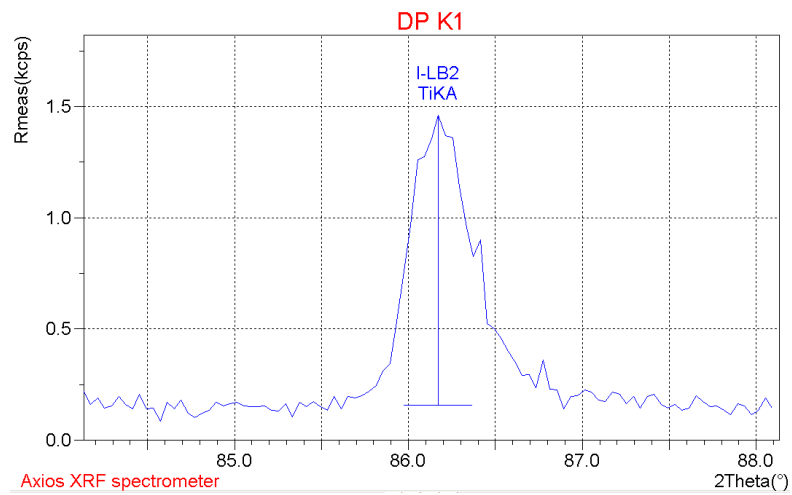
V tabulce 11 je vidět rozdílnost na skenech č. 4 a 10. Jak již bylo řečeno, je velice nevěrohodné vynášet závěry na základě informací, které nám dává tato tabulka, protože nevíme, na základě jaké intenzity rozhodl software o přítomnosti daných prvků ve vzorku. Je potřeba ověřit věrohodnost výsledků v tabulce 11 bližším prozkoumáním jednotlivých skenů.

Železo

Jak již bylo řečeno, vzhledem k prokazatelné přítomnosti železa ve všech třech analyzovaných vzorcích, nelze na základě detekce tohoto prvku identifikovat popílek v cementové matrici.

Skandium

Výsledky zobrazené na skenech č. 4 jsou podobné jako v předchozím případě. Opět zobrazují detekci skandia u samotného popílku (DP K4), jeho absenci v cementu (DP K1) a poměrně nízkou koncentraci po smíchání popílku v cementové matrici (DP K3).



Obrázek 20 – Skeny č. 4 všech tří analyzovaných vzorků

Shrnutí

Cílem Etapy I bylo navržení metodiky pro rychlou identifikaci popílku v cementových kompozitech. Snahou bylo objevení nějakého jedinečného prvku obsaženého v popílku, jehož detekce v cementové matrici by jednoznačně dokazovala přítomnost popílku. Takovýto jedinečný prvek se objevit podařilo. Skandium je totiž v malé míře obsaženo v popílku, zatímco v cementové matrici jeho přítomnost objevena nebyla. Pomocí kvalitativní XRF analýzy byla přítomnost skandia v cementové matrici obsahující popílek prokázána.

Na základě výsledků experimentu lze předpokládat, že popílek obsahuje poměrně malé množství skandia. Po přidání malého množství popílku do cementového kompozitu bude obsah skandia v celém kompozitu velmi nízký. Potom by mohla být jeho detekce velmi složitá.

Detekce skandia vykazuje velký potenciál pro identifikaci popílku v cementových kompozitech. Navrhovaná metodika tedy vypadá tak, že na vhodně upraveném analyzovaném vzorku cementového kompozitu (např. betonu) se provede kvalitativní XRF analýza a na základě přítomnosti skandia ve vzorku se rozhodne, zda cementový kompozit obsahuje popílek či nikoliv. Pravdivost této metodiky je však potřeba ověřit širším experimentem.

4.4.3 ETAPA II

Druhá etapa experimentální části byla zaměřena na analýzu charakteristik testovaných materiálů z hlediska přesnosti měření a vytvoření obecné metodiky pro optimální volbu kalibrace. Na XRF přístroji, který je v ústavu THD fakulty stavební v Brně a na němž je celý experiment prováděn, již byly vytvořeny některé kalibrace z komerčně vyráběných standardů. Zatím neexistuje použitelná kalibrace pro popílky a z toho důvodu bude druhá etapa zaměřena na optimální volbu kalibrace pro kvantitativní XRF analýzu právě popílků. Jak již bylo řečeno v kapitole „4.2.2 Etapa II“ budou pro druhou etapu experimentální části použity následující kalibrace:

- „35IL“ – kalibrace pro jíly
- „60IA“ – kalibrace pro cementy

Tyto kalibrace byly vybrány, protože jíly i cementy mají do jisté míry podobné rysy jako popílký, co se chemického a mineralogického složení týče. Cementy jsou podobně jako popílký tvořeny jak krystalickými složkami (slínkové minerály), tak poměrně výrazným procentem amorfni fáze. Jíly zase obsahují podobné minerály.

Pro experiment bylo použito deset druhů popílků. Byly vybrány popílký zahrnující široké spektrum chemického a mineralogického složení, se kterým se v praxi můžeme setkat. Jsou mezi nimi jak hnědouhelné, tak černouhelné popílký. Jak klasické, tak i fluidní popílký. Všechny popílký byly zpracovány dvěma způsoby (viz „4.2.2 Etapa II“), aby se ověřil vliv granulometrie vzorku na přesnost měření. Vzhledem k údajům psaným v literatuře [1] byla pozornost zaměřena zejména na vliv:

- granulometrie vzorku
- mineralogického složení vzorku.

U všech vzorků popílků byla provedena kvantitativní analýza nejprve podle kalibrace pro jíly a následně podle kalibrace pro cementy. Od každého z deseti druhů popílků byly tedy získány čtyři výsledky:

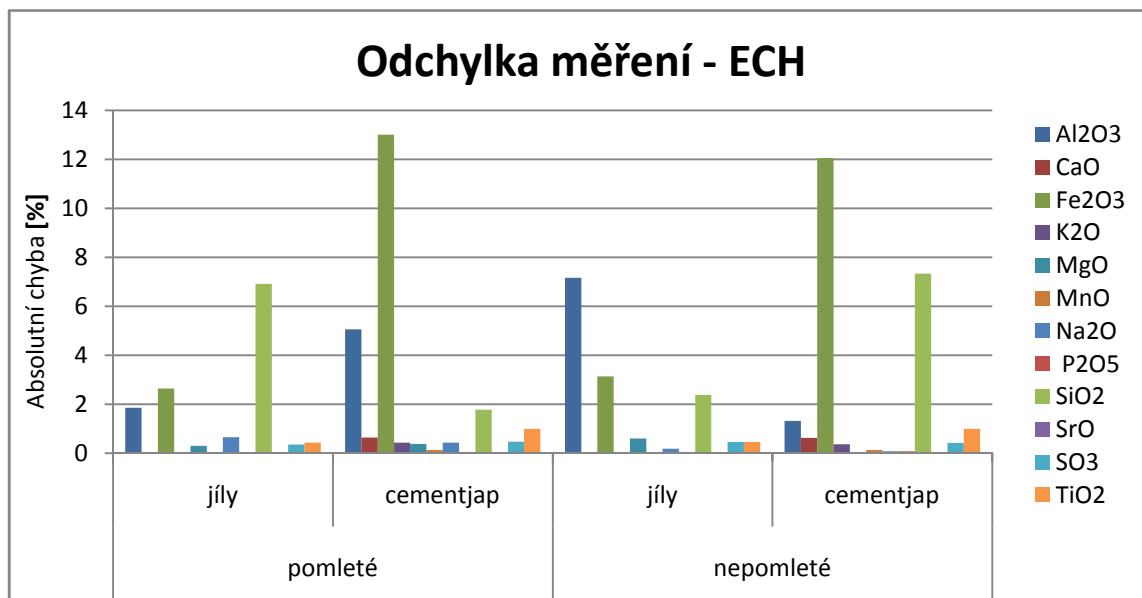
- Pomletý vzorek změřený podle kalibrace pro jíly „35IL“
- Pomletý vzorek změřený podle kalibrace pro cementy „60IA“
- Neupravený vzorek změřený podle kalibrace pro jíly „35IL“
- Neupravený vzorek změřený podle kalibrace pro cementy „60IA“

Parametr, který nám umožnil posoudit vhodnost daných kalibrací, je porovnání naměřených hodnot s výsledky chemického rozboru provedeného akreditovanou zkušební laboratoří. Na následujících stránkách jsou zobrazeny výsledky měření jednotlivých popílků. U každého popílků je zobrazena tabulka a graf. Tabulka ukazuje chemické složení získané z chemického rozboru a srovnává je s výsledky naměřenými pomocí kvantitativní XRF analýzy podle jednotlivých kalibrací. Graf zobrazuje odchylku měření dané kalibrace vzhledem k výsledkům chemického rozboru.

ECH – klasický hnědouhelný popílek z elektrárny Chvaletice

Chvaletice - ECH					
[%]	Chemické složení stanovené AZL	Pomleté vzorky		Neupravené vzorky	
		Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“	Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“
Al ₂ O ₃	27,540	25,688	32,605	20,383	26,217
CaO	2,510	2,545	3,140	2,514	3,126
Fe ₂ O ₃	13,080	10,442	26,082	9,946	25,134
K ₂ O	1,350	1,403	0,913	1,400	0,980
MgO	1,460	1,159	1,844	0,853	1,438
MnO	0,060	0,091	0,195	0,085	0,197
Na ₂ O	0,350	0,998	0,783	0,527	0,434
P ₂ O ₅	0,190	0,166	0,139	0,142	0,114
SiO ₂	50,160	57,080	51,932	47,781	42,833
SrO	-	-	0,046	-	0,043
SO ₃	0,380	0,729	-0,085	0,841	-0,041
TiO ₂	1,720	1,291	2,713	1,260	2,717
Σ	98,742	101,592	120,307	85,732	103,192

Tabulka 12 - ECH - komparace výsledků druhé etapy

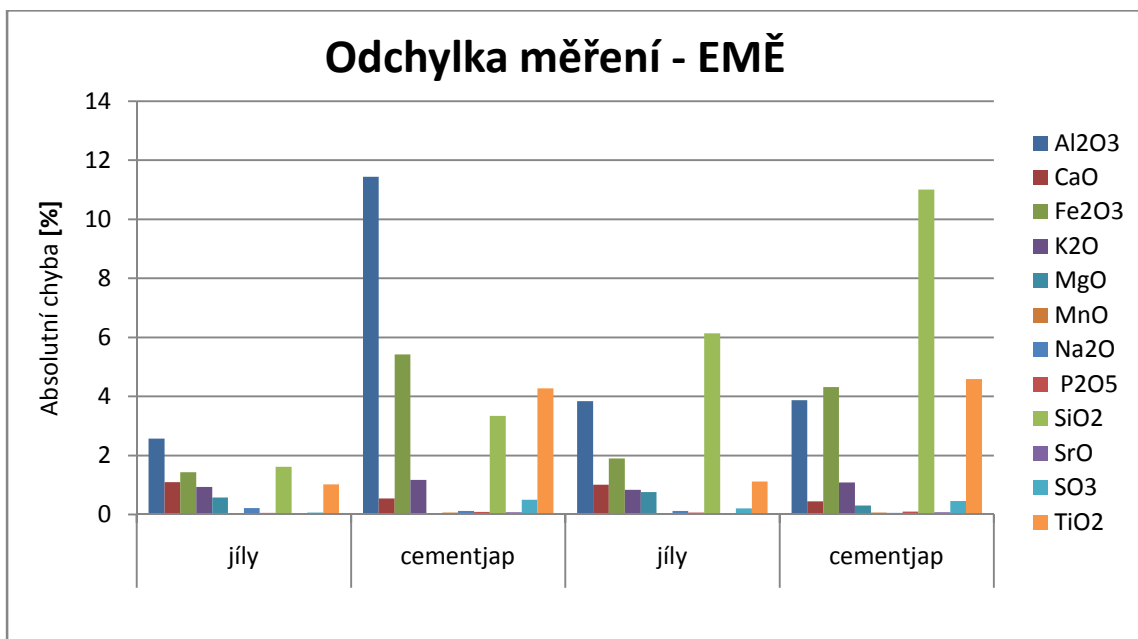


Graf 1 - ECH – Odchylka měření

EMĚ - klasický hnědohelný popílek z elektrárny Mělník

Mělník - EMĚ					
[%]	Chemické složení stanovené AZL	Pomleté vzorky		Neupravené vzorky	
		Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“	Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“
Al ₂ O ₃	30,940	33,507	42,383	27,099	34,812
CaO	2,080	0,985	1,540	1,075	1,635
Fe ₂ O ₃	6,000	4,566	11,421	4,097	10,318
K ₂ O	1,670	0,734	0,503	0,833	0,590
MgO	1,280	0,710	1,235	0,521	0,976
MnO	0,020	0,025	0,074	0,024	0,076
Na ₂ O	0,280	0,498	0,404	0,403	0,337
P ₂ O ₅	0,240	0,187	0,158	0,175	0,146
SiO ₂	53,710	55,331	50,368	47,577	42,702
SrO	0,000	0,000	0,076	0,000	0,077
SO ₃	0,270	0,336	-0,233	0,476	-0,187
TiO ₂	1,950	2,972	6,222	3,064	6,541
Σ	98,440	99,851	114,151	85,344	98,023

Tabulka 13 - EMĚ - komparace výsledků druhé etapy

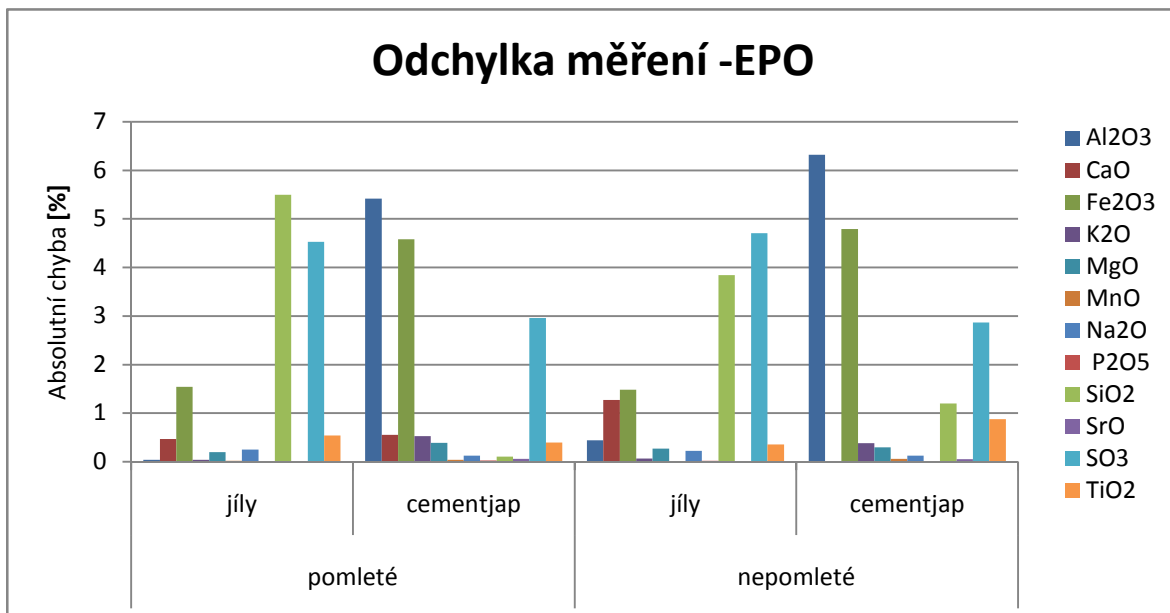


Graf 2 - EMĚ - Odchylka měření

EPO – fluidní hnědohelný popálek z elektrárny Počeradý

Počeradý - EPO					
[%]	Chemické složení stanovené AZL	Pomleté vzorky		Neupravené vzorky	
		Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“	Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“
Al ₂ O ₃	19,920	19,882	25,337	20,361	26,242
CaO	19,410	18,942	19,960	18,142	19,415
Fe ₂ O ₃	5,630	4,087	10,208	4,149	10,420
K ₂ O	1,440	1,403	0,912	1,504	1,057
MgO	1,080	0,883	1,466	0,812	1,379
MnO	0,060	0,040	0,102	0,046	0,120
Na ₂ O	0,340	0,589	0,468	0,562	0,464
P ₂ O ₅	0,270	0,270	0,244	0,295	0,268
SiO ₂	39,120	44,617	39,225	42,966	37,919
SrO	0,000	0,000	0,057	0,000	0,056
SO ₃	7,050	11,577	4,092	11,755	4,180
TiO ₂	1,420	0,881	1,817	1,066	2,297
Σ	95,740	103,171	103,888	101,658	103,817

Tabulka 14 - EPO - komparace výsledků druhé etapy

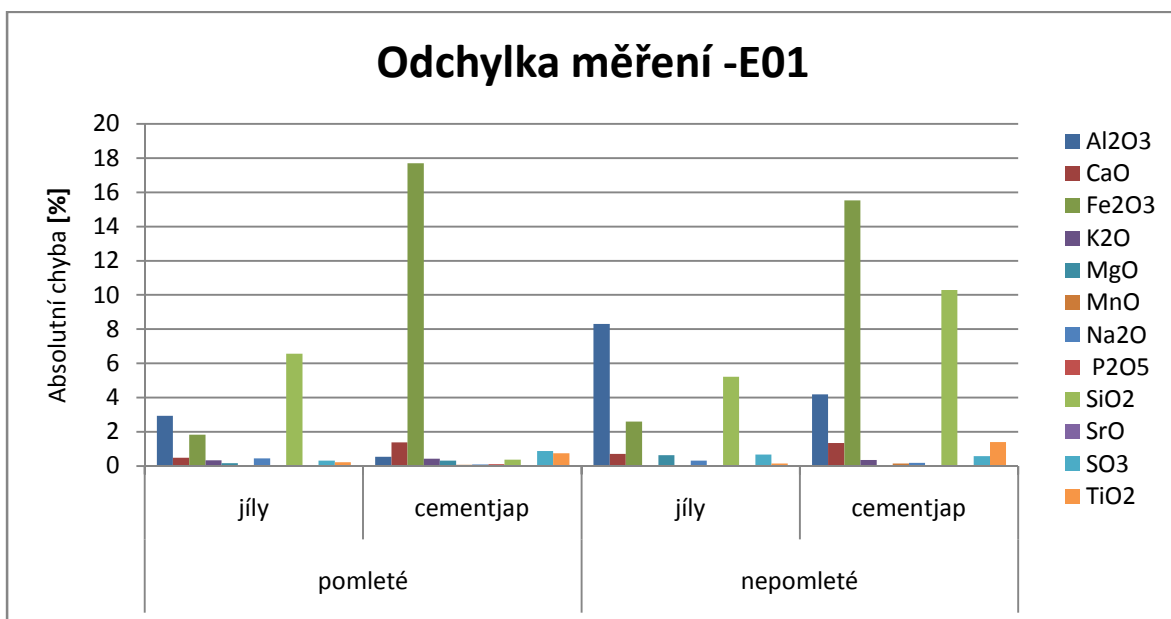


Graf 3 - EPO – Odchylka měření

EO1- klasický hnědouhelný popálek z elektrárny Tušimice

Tušimice – EO1					
[%]	Chemické složení stanovené AZL	Pomleté vzorky		Neupravené vzorky	
		Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“	Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“
Al ₂ O ₃	23,400	20,472	23,944	15,097	19,204
CaO	3,420	3,912	4,807	4,129	4,759
Fe ₂ O ₃	14,500	12,673	32,198	11,892	30,030
K ₂ O	1,065	0,722	0,632	1,008	0,718
MgO	1,720	1,555	2,029	1,078	1,740
MnO	0,092	0,079	0,150	0,101	0,228
Na ₂ O	0,291	0,739	0,390	0,603	0,487
P ₂ O ₅	0,164	0,190	0,052	0,183	0,153
SiO ₂	50,000	56,565	49,622	44,774	39,707
SrO	-	0,000	0,034	0,000	0,036
SO ₃	0,723	1,035	-0,148	1,401	0,142
TiO ₂	1,526	1,296	0,772	1,376	2,935
Σ	94,560	99,238	114,482	81,642	100,139

Tabulka 15 - EO1 - komparace výsledků druhé etapy

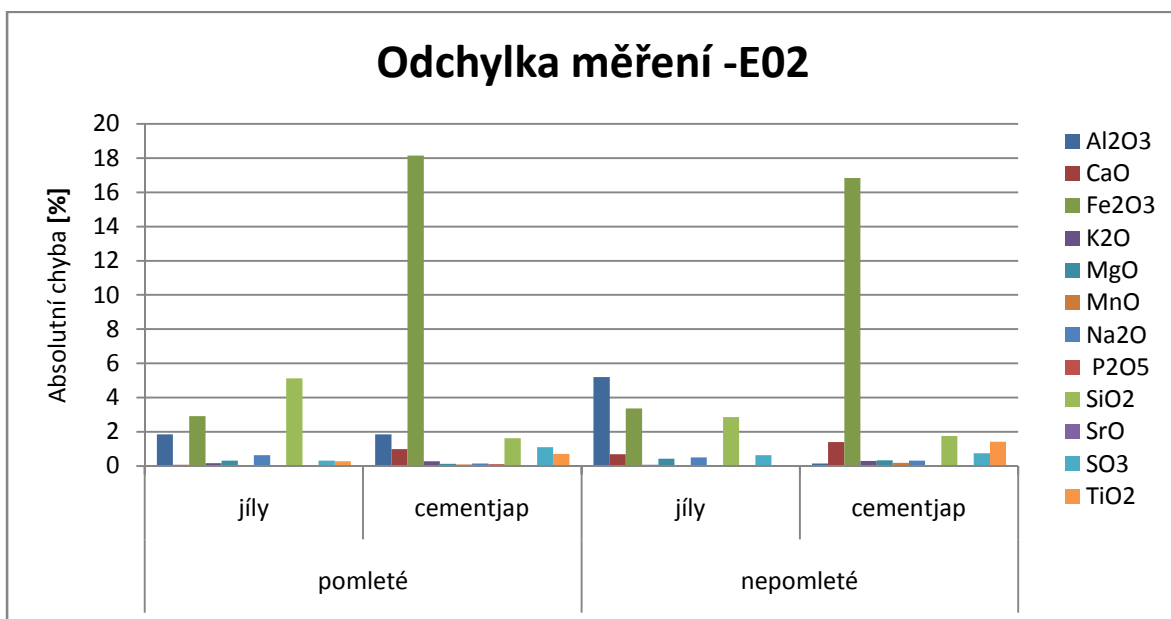


Graf 4 - EO1 – Odchylka měření

E02 – Klasický hnědouhelný popílek z elektrárny Tušimice

Tušimice – E02					
[%]	Chemické složení stanovené AZL	Pomleté vzorky		Neupravené vzorky	
		Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“	Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“
Al ₂ O ₃	22,800	20,953	24,660	17,591	22,654
CaO	3,700	3,774	4,686	4,393	5,110
Fe ₂ O ₃	16,600	13,682	34,751	13,226	33,441
K ₂ O	1,163	0,991	0,874	1,240	0,873
MgO	1,730	1,420	1,854	1,308	2,058
MnO	0,064	0,070	0,137	0,107	0,241
Na ₂ O	0,447	1,080	0,598	0,947	0,758
P ₂ O ₅	0,177	0,222	0,066	0,214	0,188
SiO ₂	48,300	53,432	46,663	51,159	46,541
SrO	-	0,000	0,039	0,000	0,037
SO ₃	1,023	1,347	-0,075	1,652	0,277
TiO ₂	1,324	1,052	0,611	1,284	2,751
Σ	94,917	98,023	114,864	93,121	114,929

Tabulka 16 - E02 - komparace vsledků druhé etapy

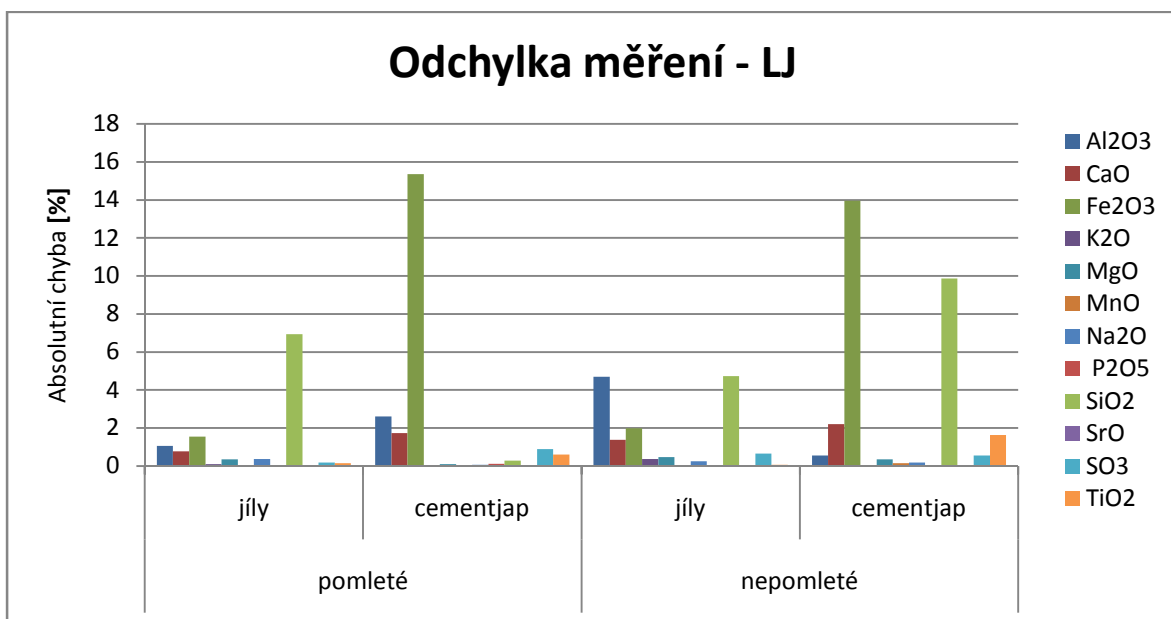


Graf 5 - E02 – Odchylka měření

LJ – klasický hnědouhelný popílek z elektrárny Tušimice

Tušimice – LJ					
[%]	Chemické složení stanovené AZL	Pomleté vzorky		Neupravené vzorky	
		Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“	Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“
Al ₂ O ₃	21,900	20,832	24,514	17,203	22,455
CaO	3,510	4,279	5,243	4,894	5,721
Fe ₂ O ₃	12,500	10,957	27,854	10,517	26,456
K ₂ O	0,745	0,846	0,730	1,102	0,735
MgO	1,850	1,494	1,955	1,375	2,203
MnO	0,081	0,070	0,134	0,105	0,232
Na ₂ O	0,236	0,604	0,310	0,489	0,421
P ₂ O ₅	0,172	0,218	0,062	0,204	0,161
SiO ₂	49,500	56,436	49,789	44,768	39,626
SrO	-	0,000	0,045	0,000	0,048
SO ₃	0,723	0,916	-0,170	1,387	0,172
TiO ₂	1,254	1,103	0,641	1,189	2,891
Σ	92,471	97,755	111,107	83,233	101,121

Tabulka 17 - LJ - komparace výsledků druhé etapy

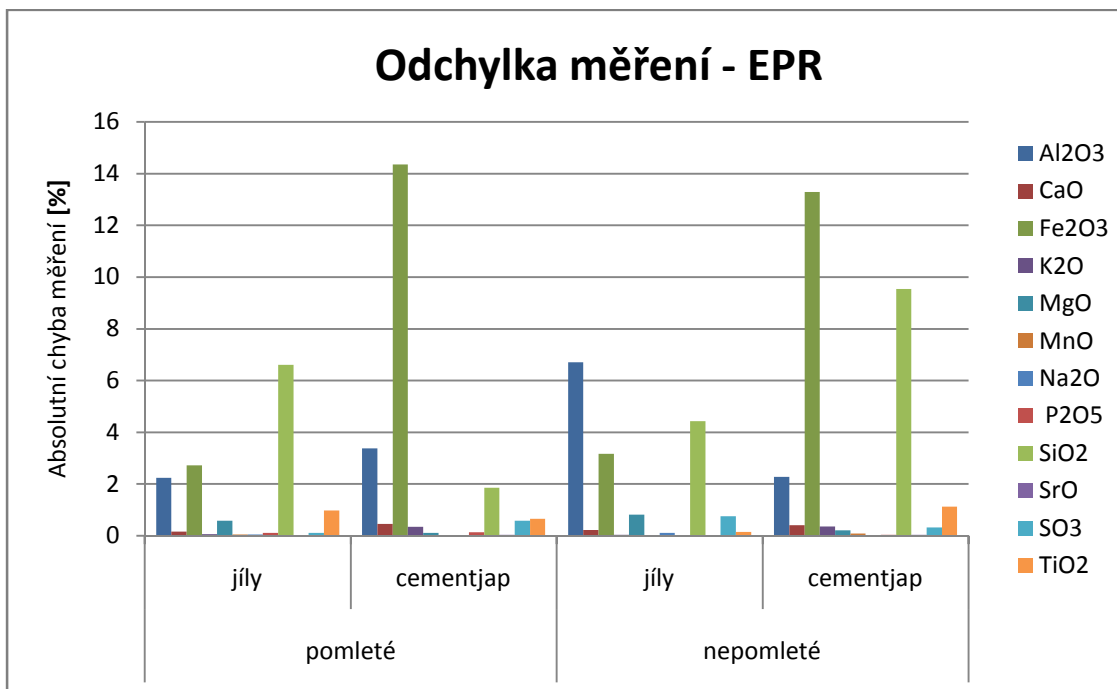


Graf 6 - LJ – Odchylka měření

EPR – klasický hnědouhelný popílek z elektrárny Prunéřov

Prunéřov – EPR					
[%]	Chemické složení stanovené AZL	Pomleté vzorky		Neupravené vzorky	
		Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“	Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“
Al ₂ O ₃	22,300	20,056	25,682	15,598	20,024
CaO	3,250	3,083	3,707	3,028	3,660
Fe ₂ O ₃	14,000	11,279	28,351	10,828	27,287
K ₂ O	1,320	1,376	0,969	1,354	0,955
MgO	1,750	1,171	1,858	0,930	1,537
MnO	0,107	0,055	0,134	0,085	0,196
Na ₂ O	0,385	0,438	0,355	0,502	0,408
P ₂ O ₅	0,188	0,081	0,053	0,179	0,151
SiO ₂	49,000	55,613	50,859	44,576	39,464
SrO	0,000	0,000	0,036	0,000	0,036
SO ₃	0,410	0,524	-0,166	1,162	0,091
TiO ₂	1,250	0,271	0,589	1,106	2,380
Σ	93,960	93,947	112,427	79,348	96,189

Tabulka 18 - EPR - komparace výsledků druhé etapy

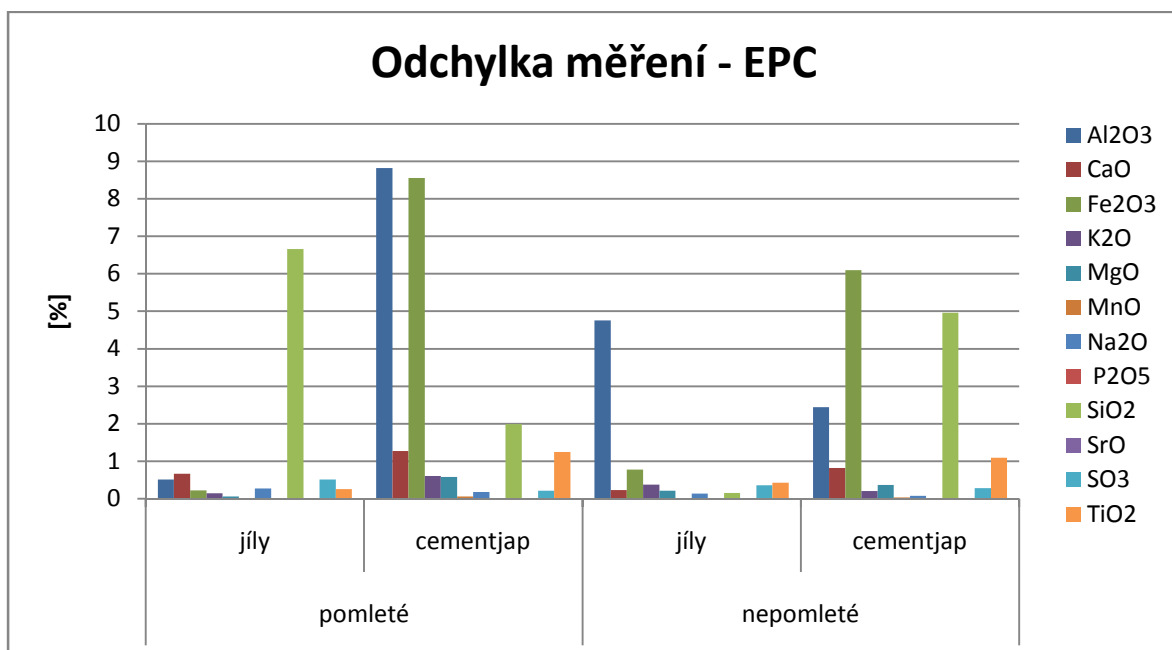


Graf 7 - EPR – Odchylka měření

EPC – klasický hnědouhelný popílek z elektrárny Počerady

Počerady – EPC					
[%]	Chemické složení stanovené AZL	Pomleté vzorky		Neupravené vzorky	
		Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“	Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“
Al ₂ O ₃	30,200	30,711	39,020	25,440	32,644
CaO	1,810	2,475	3,084	2,039	2,626
Fe ₂ O ₃	5,310	5,529	13,869	4,536	11,404
K ₂ O	1,590	1,442	0,981	1,970	1,386
MgO	1,080	1,022	1,660	0,870	1,448
MnO	0,041	0,039	0,104	0,023	0,074
Na ₂ O	0,205	0,477	0,381	0,342	0,281
P ₂ O ₅	0,134	0,151	0,121	0,147	0,117
SiO ₂	50,900	57,560	52,891	50,750	45,936
SrO			0,079		0,082
SO ₃	0,080	0,589	-0,136	0,436	-0,202
TiO ₂	1,750	1,490	2,999	1,325	2,844
Σ	93,1	101,485	115,053	87,878	98,640

Tabulka 19 - EPC - komparace výsledků druhé etapy

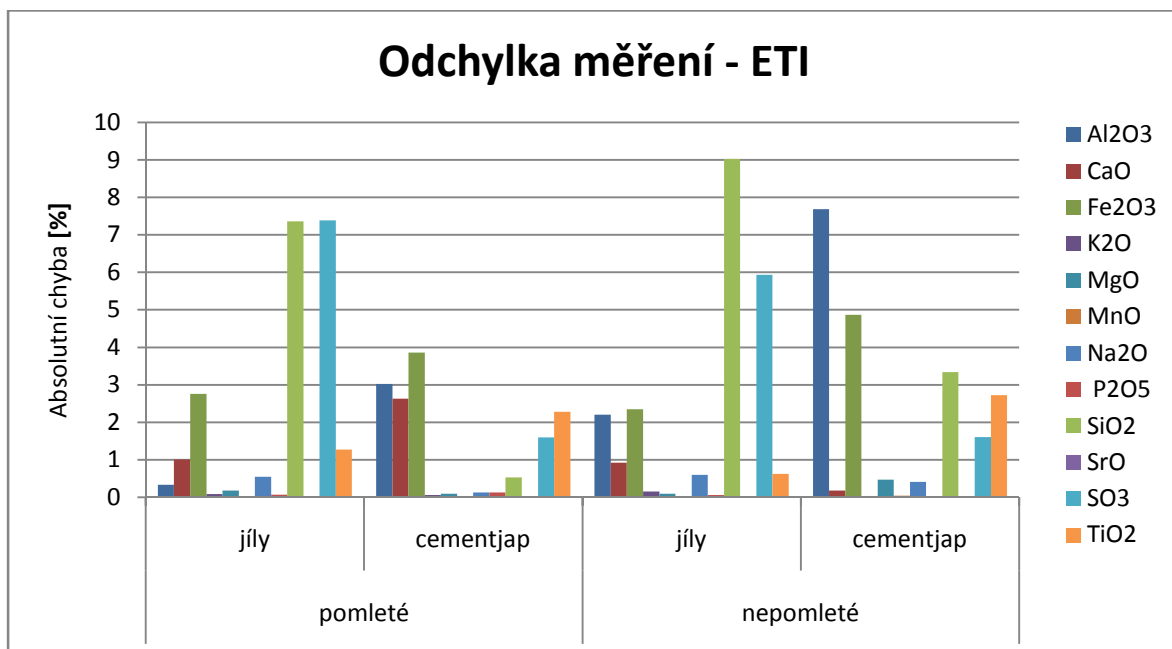


Graf 8 - EPC – Odchylka měření

ETI – fluidní hnědouhelný popílek z elektrárny Tisová

Tisová – ETI					
[%]	Chemické složení stanovené AZL	Pomleté vzorky		Neupravené vzorky	
		Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“	Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“
Al ₂ O ₃	18,200	18,537	21,219	20,403	25,887
CaO	20,900	21,905	23,534	19,976	21,080
Fe ₂ O ₃	7,190	4,428	11,053	4,845	12,058
K ₂ O	0,474	0,562	0,417	0,627	0,438
MgO	0,971	0,793	1,066	0,879	1,444
MnO	0,052	0,031	0,060	0,036	0,098
Na ₂ O	0,285	0,833	0,413	0,884	0,693
P ₂ O ₅	0,223	0,290	0,092	0,281	0,251
SiO ₂	29,300	36,664	28,774	38,327	32,642
SrO	0,000	0,000	0,077	0,000	0,081
SO ₃	5,700	13,087	4,102	11,634	4,096
TiO ₂	3,620	2,349	1,339	2,998	6,340
Σ	86,915	99,479	92,146	100,890	105,108

Tabulka 20 - ETI - komparace výsledků druhé etapy

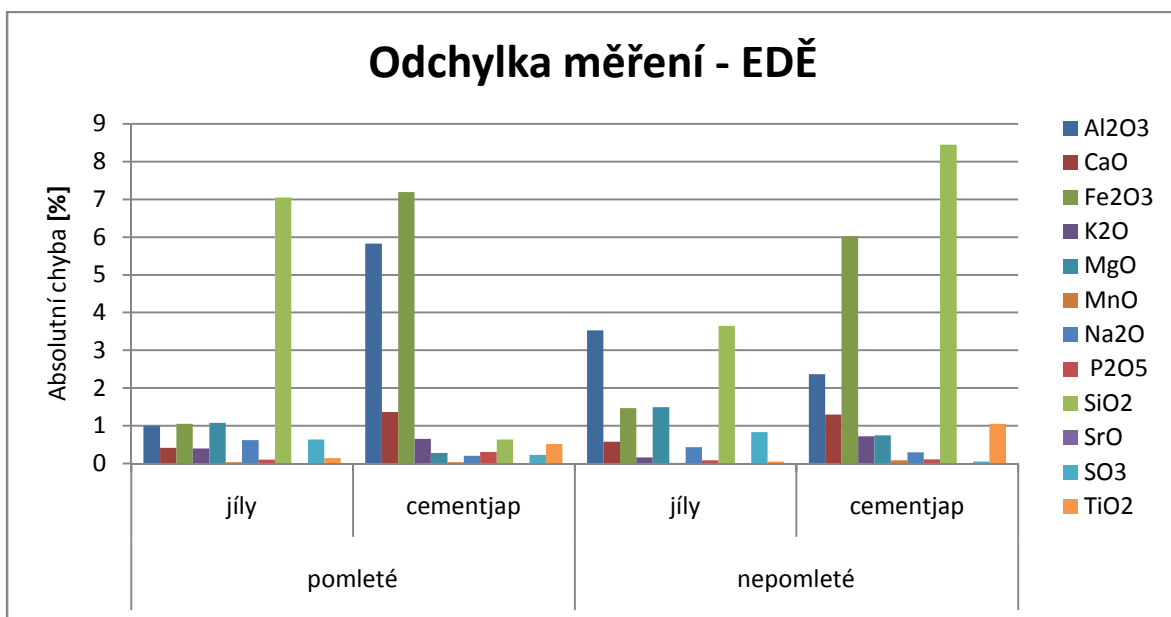


Graf 9 - ETI – Odchylka měření

EDĚ – Klasický černouhelný popílek z elektrárny Dětmarovice

Dětmarovice – EDĚ					
[%]	Chemické složení stanovené AZL	Pomleté vzorky		Neupravené vzorky	
		Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“	Kalibrace pro jíly „35IL“	Kalibrace pro cement „60IA“
Al ₂ O ₃	24,200	25,193	30,027	20,673	26,567
CaO	4,000	4,415	5,367	4,576	5,298
Fe ₂ O ₃	6,400	5,352	13,594	4,936	12,425
K ₂ O	2,800	2,400	2,145	2,960	2,081
MgO	2,800	1,722	2,524	1,305	2,052
MnO	0,100	0,070	0,133	0,081	0,189
Na ₂ O	0,300	0,919	0,501	0,730	0,593
P ₂ O ₅	0,400	0,298	0,097	0,314	0,286
SiO ₂	52,400	59,450	53,035	48,751	43,948
SrO	0,000	0,000	0,070	0,000	0,071
SO ₃	0,500	0,639	-0,231	0,829	-0,051
TiO ₂	1,000	0,852	0,483	0,952	2,051
Σ	94,400	101,310	107,745	86,107	95,510

Tabulka 21 - EDĚ - komparace výsledků druhé etapy



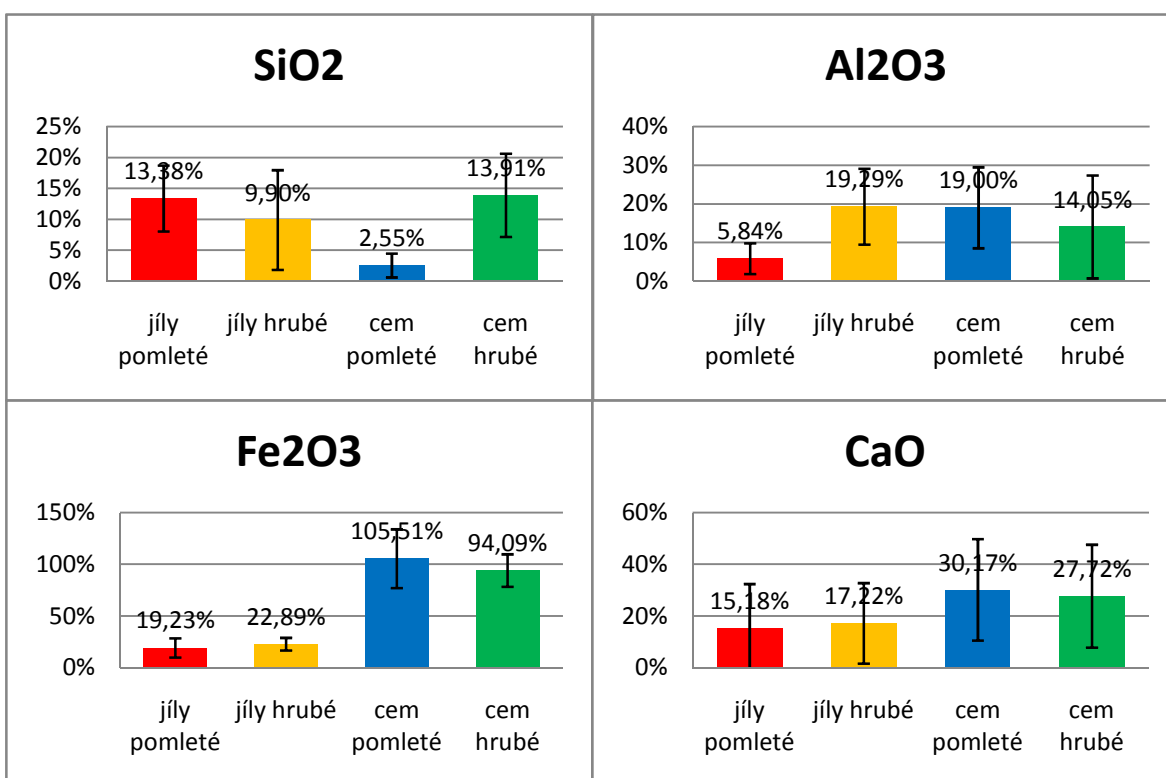
Graf 10 - EDĚ – Odchylka měření

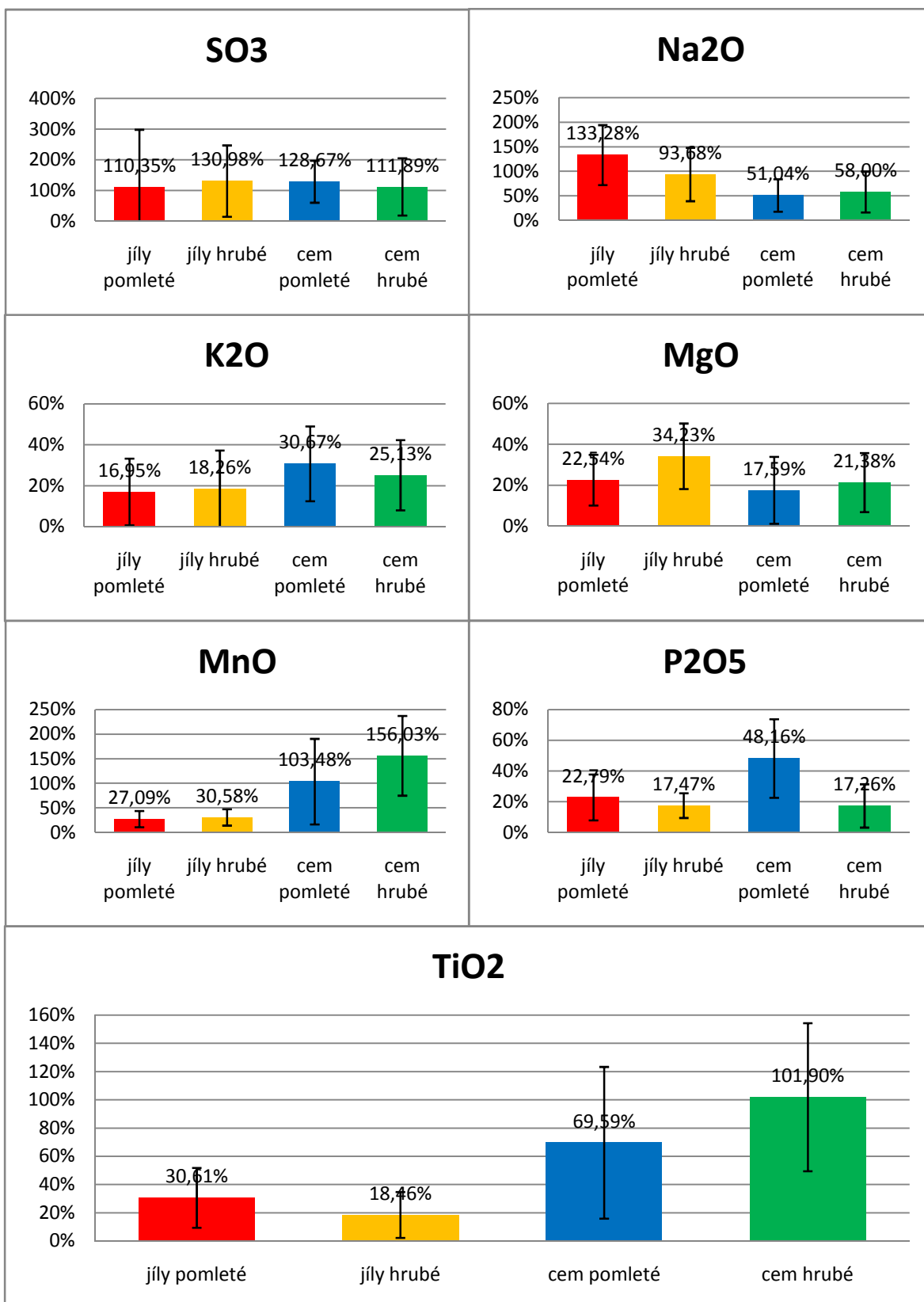
4.4.4 Vyhodnocení druhé etapy

Norma ČSN EN 450 „Popílek do betonu – definice, požadavky a kontrola jakosti“ [11] říká, že objednateli na jeho žádost musí být sděleno typické složení vysušeného popílku sestávající z obsahu oxidu křemičitého (SiO_2), oxidu hlinitého (Al_2O_3), oxidu železitého (Fe_2O_3) a oxidu vápenatého (CaO). Tyto oxidy patří k majoritním oxidům, proto nás nejvíce zajímá právě jejich obsah v popílku.

Norma dále klade důraz na oxid sírový (SO_3), jehož obsah v popílku nemá být vyšší než 3%, a na obsah alkálií.

Pro korektní posouzení vhodnosti daných kalibrací pro kvantitativní analýzu popílků je potřeba znát relativní přesnosti měření podle jednotlivých kalibrací. Následující grafy znázorňují průměrnou relativní chybu měření u jednotlivých oxidů a variabilitu získaných výsledků.





Obrázek 21 - Průměrná relativní chyba měření jednotlivých oxidů

Z uvedených grafů vyplývá, že pro kvantitativní analýzu popílků pomocí XRF přístroje je vhodnější použití kalibrace pro jíly. Protože tato kalibrace dosahuje u většiny oxidů vyšší přesnosti měření. Pravděpodobně to souvisí s tím, jakým způsobem jsou jednotlivé oxidy v popílků vázány z hlediska mineralogického složení.

mineralogické složení		
jíly	cementy	popílků
β-křemen	skelná fáze	skelná fáze
illit	C3S	β-křemen
chlorit	C2S	mullit
montmorillonit	C3A	hematit
kaolinit	C4AF	rutil
živce	volné CaO	volné Cao
vápenec	Volné MgO (periklas)	Cristobalit

Tabulka 22 - Mineralogické složení jednotlivých materiálů

Na druhou stranu je patrná i jistá podobnost mezi popílkem a cementem. Oba tyto materiály prošli při svém vzniku velkými teplotami a obsahují tedy větší či menší množství skelné fáze. Tento fakt má s největší pravděpodobností za následek výrazně přesnější výsledky při detekci oxidu křemičitého (SiO_2) při použití kalibrace pro cementy. Dále dosahujeme při použití této kalibrace přesnějšího měření alkálií ve formě Na_2O . V případě oxidu sírového (SO_3) sice kalibrace pro cementy nedosahuje lepší průměrné hodnoty, ale zato vykazuje výrazně menší variabilitu výsledků.

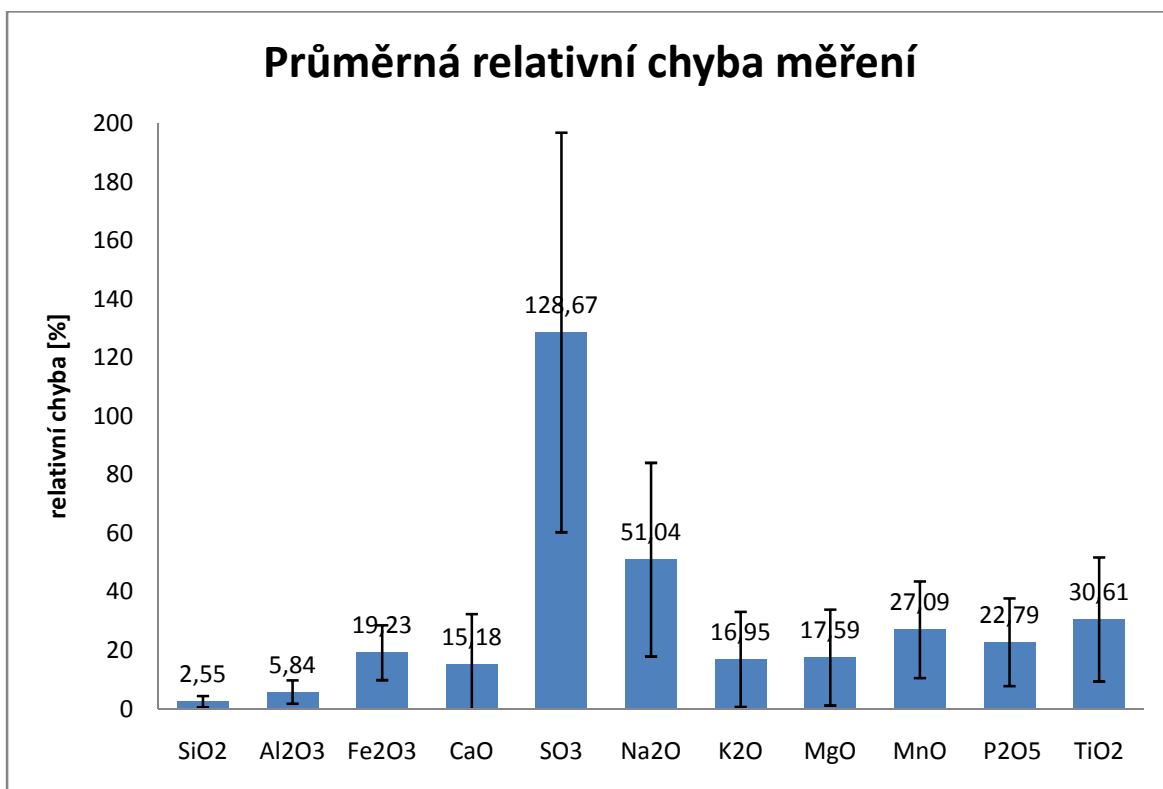
Dokud nebude vytvořena vhodná kalibrace pro popílků, je možné s určitou mírou přesnosti používat pro kvantitativní XRF analýzu popílků kalibrace pro jíly („35IL“) a pro cementy („60IA“). Na základě výsledků experimentu byla vytvořena metodika pro měření chemického složení popílků na XRF přístroji za využití kombinace obou výše zmíněných kalibrací. Metodika spočívá v tom, že správně upravený vzorek pro analýzu se nechá proměřit přes obě kalibrace a výsledky měření se zkombinují podle tabulky 23. Tabulka dále ukazuje, jak velkou relativní chybu měření lze předpokládat (průměrná hodnota spočítaná z relativních chyb měření daného prvku u jednotlivých popílků), jaké odchylce měření hodnota relativní chyby odpovídá a jaká variabilita výsledků měření (směrodatná odchylka) se u daného prvku vyskytovala.

Z tabulky 23 je patrné, že u minoritních prvků je velikost relativní chyby poměrně alarmující, protože při velmi nízkých koncentracích stačí drobná odchylka a relativní chyba je obrovská. Pohled na sloupec průměrné odchylky měření je naopak velmi pozitivní. Průměrná odchylka od skutečné hodnoty nepřesahuje u žádného oxidu hranici dvou procent. Navíc největší odchylka je zaznamenána u oxidu železitého, který už z principu přístroje nemůže být naměřen správně [4]. Tento výsledek je považován za velmi pozitivní.

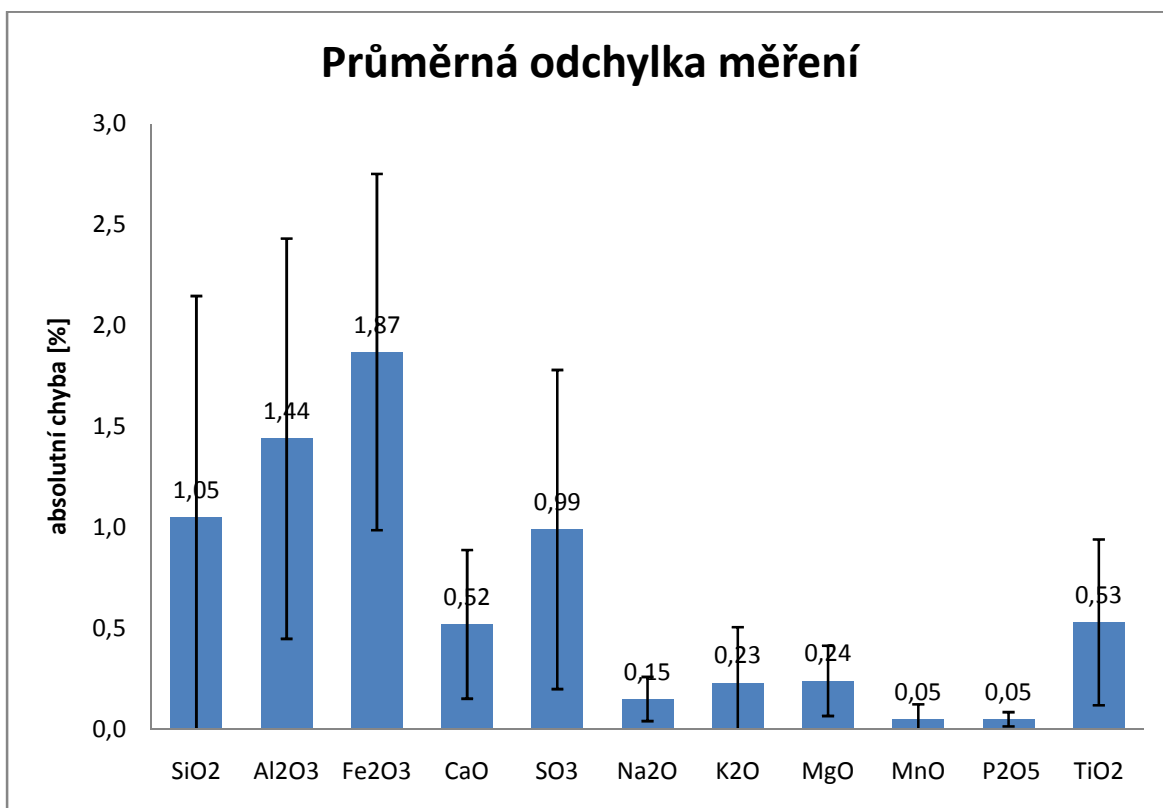
Parametr	Jednotka	Průměrná relativní chyba měření	Směrodatná odchylka	Průměrná odchylka měření	Použitá kalibrace
SiO ₂	%	2,55	1,92	1,05	60IA
Al ₂ O ₃	%	5,84	3,99	1,44	35IL
Fe ₂ O ₃	%	19,23	9,36	1,87	35IL
CaO	%	15,18	17,23	0,52	35IL
SO ₃	%	128,67	68,29	0,99	60IA
Na ₂ O	%	51,04	33,09	0,15	60IA
K ₂ O	%	16,95	16,27	0,23	35IL
MgO	%	17,59	16,36	0,24	60IA
MnO	%	27,09	16,51	0,05	35IL
P ₂ O ₅	%	22,79	14,98	0,05	35IL
TiO ₂	%	30,61	21,2	0,53	35IL

Tabulka 23 - Charakteristiky navržené metodiky pro kvantitativní XRF analýzu popílků

Na grafu 11 je vidět průměrná relativní chyba měření jednotlivých oxidů a graf 12 ukazuje, jaké odchylce tato chyba odpovídá. Oba grafy ukazují i odpovídající variabilitu výsledků, ze kterých byla průměrná hodnota spočtena. Z obou grafů je patrné, že největší chybu lze očekávat při určování obsahu oxidu železitého a sírového v analyzovaném vzorku popílků, což není nedostatek navržené metodiky, ale vlastnost XRF kvantitativní analýzy, vyplývající ze samotné kalibrační metody, se kterou je potřeba počítat.



Graf 11 - Průměrná relativní chyba měření navržené metodiky



Graf 12 - Průměrná odchylka měření navržené metodiky

Shrnutí

Navržená metodika je vytvořena na základě rozsáhlého experimentu a přináší poměrně přesnou a velice rychlou kvantitativní analýzu popílků pomocí XRF přístroje bez použití kalibrace pro popílků (která zatím nebyla vytvořena, protože vzhledem k variabilitě popílků je obtížné vybrat správné standardy). Výsledky experimentu dokazují, že na základě znalosti chemického a mineralogického složení analyzovaného materiálu, pro který neexistuje žádná kalibrace, je možné použít kalibrací jiných, chemickou a mineralogickou podstatou podobných materiálů.

Z podstaty XRF přístroje vyplývá, že i navržená metodika nebude při určení oxidu železitého (Fe_2O_3) a oxidu sírového (SO_3) nikdy zcela přesná. Přístroj totiž detekuje pouze intenzitu charakteristické čáry železa (respektive síry) a na základě kalibrační křivky ji přepočítává na množství oxidu železitého (respektive sírového). Software není schopný rozlišit valence, ve kterých se železo (síra) ve vzorku vyskytuje. Proto se při určování těchto oxidů musí tento „nedostatek“ XRF kvantitativní analýzy brát v potaz.

Navržená metodika nemůže plně nahrazovat chemický rozbor provedený v chemické laboratoři, protože je zatížena poměrně velikou chybou. V mnoha případech však může být velkým přínosem zejména pro svou s chemickým rozbohem nesrovnatelnou rychlost. Od přípravy vzorku mohou být výsledky k dispozici během několika minut, zatímco výsledky z chemické analýzy během několika týdnů.

Dokud nebude vytvořena kvalitní kalibrace pro popílků, je možné používat navrženou metodiku pro rychlé orientační zjištění chemického složení popílků. K dosažení stejně rychlé a s klasickými metodami srovnatelně spolehlivé analýzy popílků by s největší pravděpodobností vedlo využití tavící metody pro přípravu vzorků jak pro kalibraci, tak pro samotnou analýzu.

4.4.5 Vliv granulometrie na přesnost měření

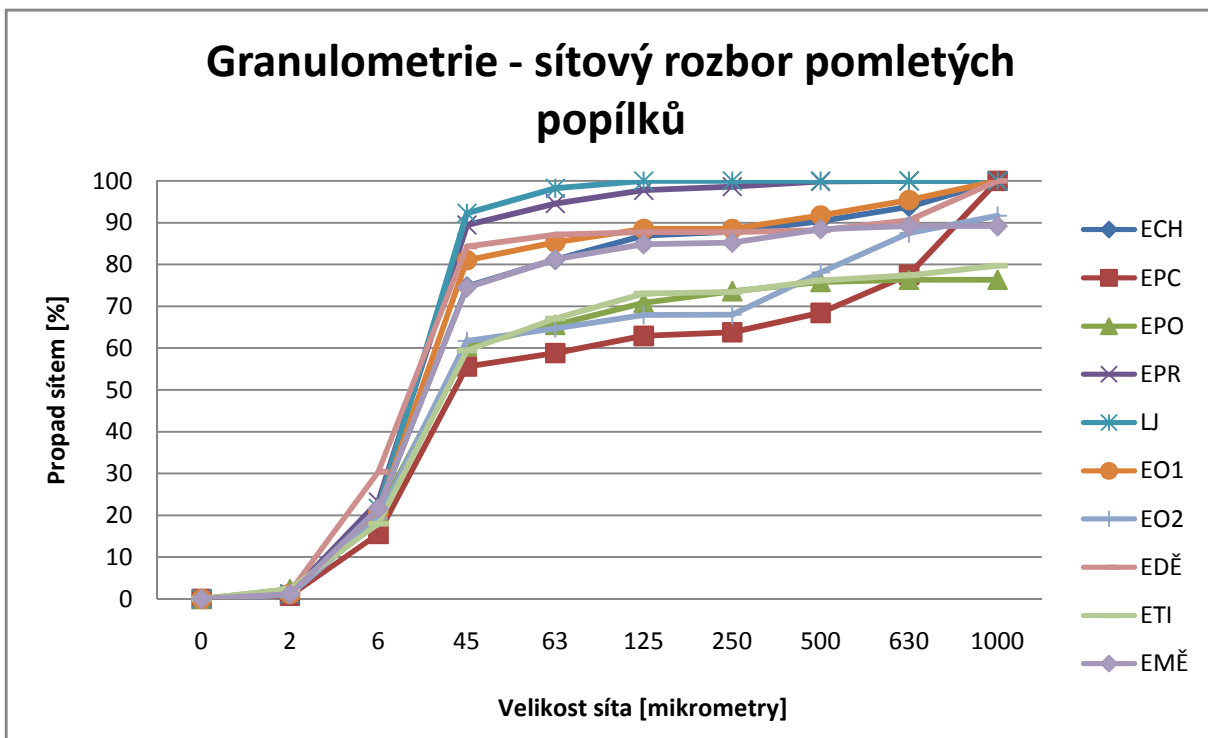
Součástí výše navržené metodiky je i vhodná příprava vzorků, proto se tato část věnuje vlivu granulometrie na přesnost měření popílků.

Z teorie o metodě XRF je známé, že granulometrie analyzovaného vzorku má výrazný vliv na přesnost měření. Pokud je analyzovaný vzorek připraven vylisováním do tablety, je vliv granulometrie značný. V literatuře se dokonce mluví o tom, že při nespolehlivé kontrole granulometrie se běžně setkáváme s chybou $\pm 50\%$ [4]. Zejména při analýze jemných materiálů, jako je např. popílek, se musí na přípravu vzorků klást velký důraz. Tyto materiály se totiž zdají být dost jemné na to, aby se musely pro analýzu upravovat.

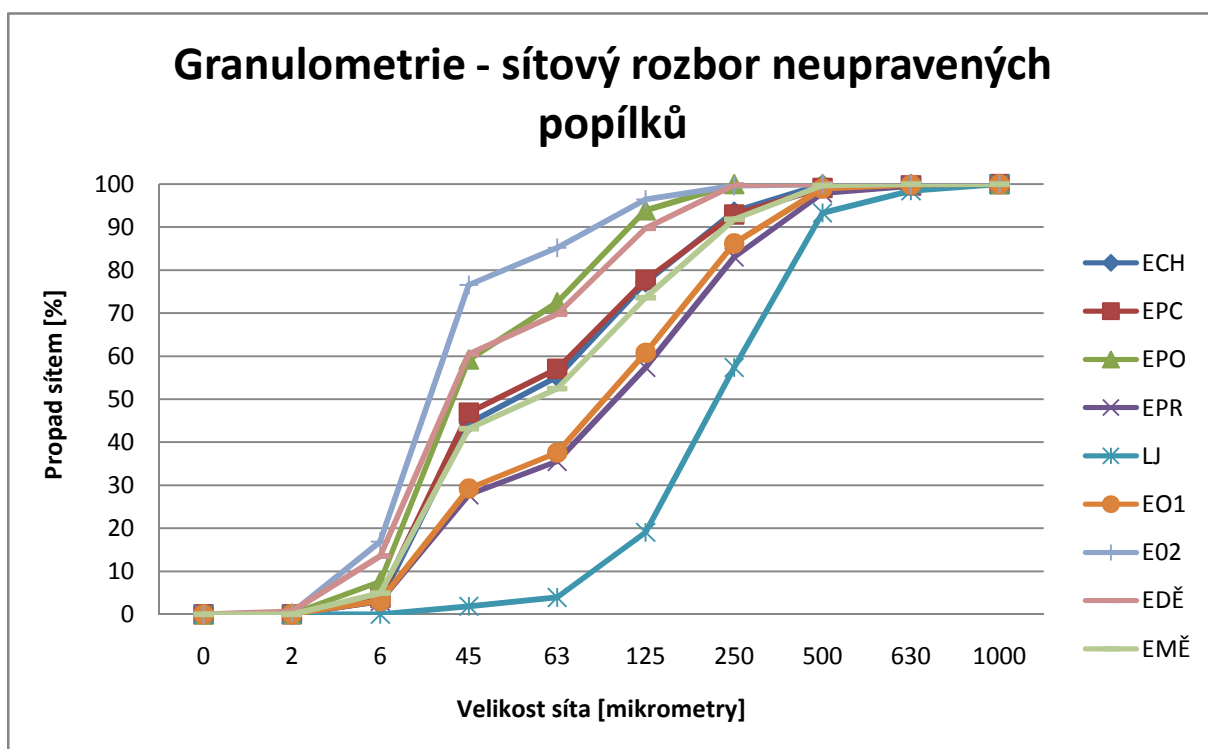
Do jisté míry se dá vliv granulometrie omezit vhodným pomletím vzorku. Jediná možnost jak úplně eliminovat vliv granulometrie, je přetavení vzorku do perly. Přetavením dosáhneme nejen úplné eliminace granulometrických vlivů, ale i eliminace mineralogických, krystalografických a chemických ovlivnění. Navíc dosáhneme dokonalé homogenizace vzorku. Příprava perel je však technologicky poměrně náročná a v praxi se velmi často setkáváme s lisováním do tablet.

Druhá etapa experimentální části se zabývá kvantitativní XRF analýzou popílků. V experimentu bylo použito deset různých druhů popílků (hnědouhelné i černouhelné, klasické i fluidní). Aby se ověřil vliv granulometrie a tím de facto i vliv přípravy vzorků, byly tyto popílků připraveny k analýze dvěma způsoby:

- „Pomleté popílků“ – Popílků byly připraveny podle doporučení výrobce XRF přístroje. Popílků byly pomlety a přesety přes síto o velikosti oka 0,063mm. Z takto upravených vzorků popílků byly následně vylisovány tablety pro XRF analýzu.
- „Neupravené popílků“ - Popílků nebyly nijak upravovány a ve stavu, v jakém vznikají a jsou zachycovány v odlučovačích, byly rovnou vylisovány do tablet.



Graf 13 - Granulometrie - síťový rozbor pomletých popílků

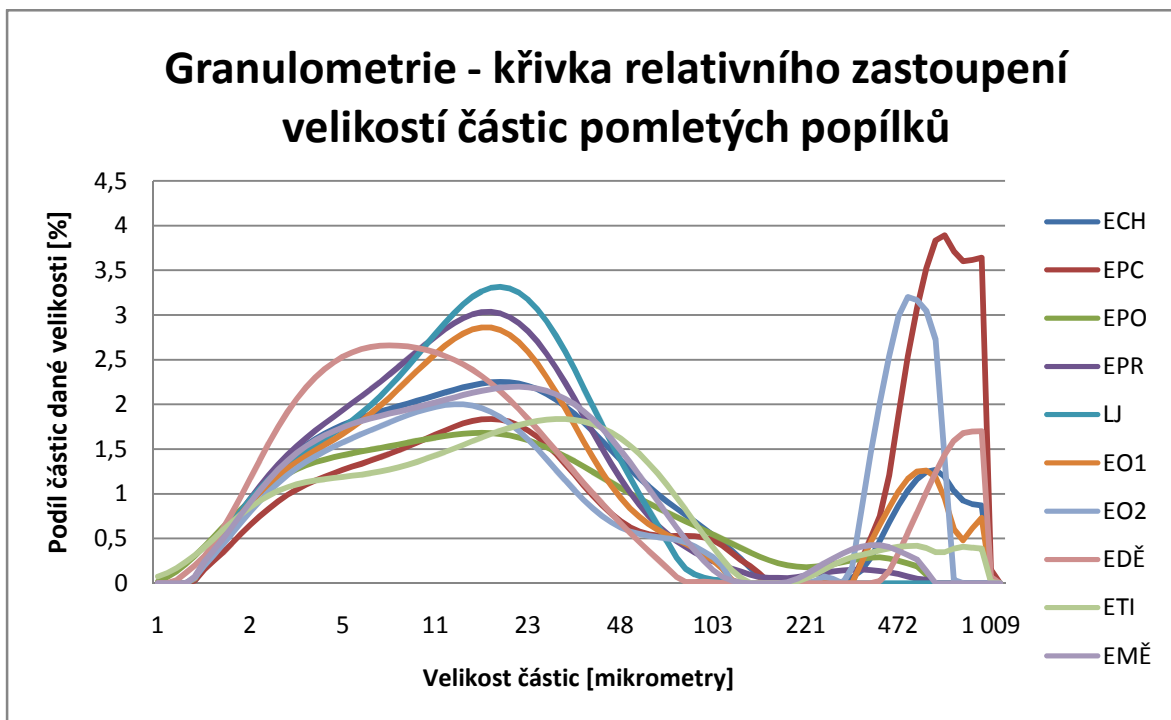


Graf 14 - Granulometrie - síťový rozbor neupravených popílků

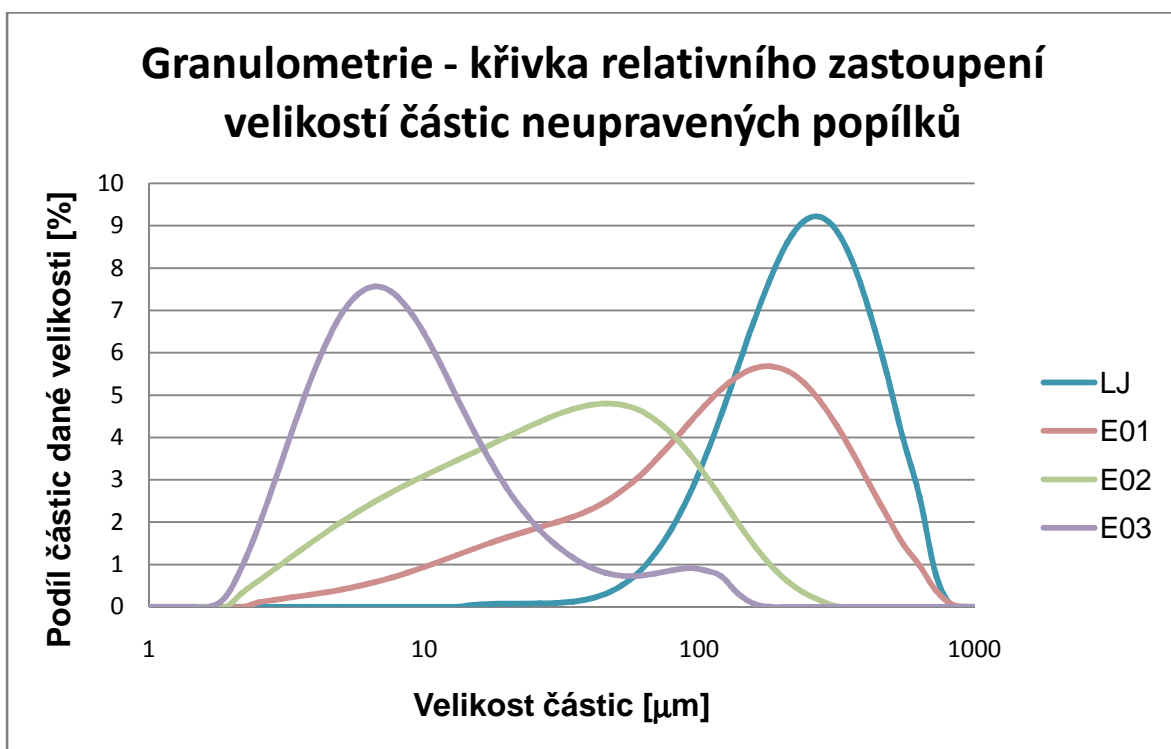
Na grafu 14 je vidět granulometrie neupravených popílků znázorněná sítovým rozbořem. Graf 13 zobrazuje zase sítový rozbor pomletých popílků. Při pohledu na sítový rozbor pomletých popílků je zarážející, že obsahují poměrně velké množství zrn větších než 0,063mm, což je velikost síta, přes které byly přesety. Další zarážející fakt je, že ne všechny křivky v grafu končí na hodnotě 100%. Tyto nepřesnosti výsledků se připisují tendenci velmi jemných pomletých částic popílku shlukovat se do větších zrn. Toto tvrzení potvrzuje graf 15, ilustrující relativní zastoupení velikostí částic v pomletých popílcích. Křivka relativního zastoupení velikostí částic pomletých popílků vykazuje dvojí maximum. Nejprve křivka vystoupá k maximu a kolem hodnoty 0,1mm klesne k nule a následně začne znovu stoupat v hodnotách, ve kterých se nepředpokládá výskyt zrn. Jedná se s největší pravděpodobností o taková zrna, která vznikla shlukováním jemných pomletých částic.

Naopak graf plynulé křivky zrnitosti neupraveného popílku ukazuje přirozenější průběh. Pro ilustraci byly do grafu vybrány pouze popílků z elektrárny Tušimice, aby byla ukázána velká variabilita granulometrie popílků v závislosti na použitém odlučovači.

- LJ – odlučovač výměníku Ljunkström
- EO1 – 1. odlučovač
- EO2 – 2. odlučovač
- EO3 – 3. odlučovač



Graf 15 - Granulometrie - křivka relativního zastoupení velikostí částic pomletých popílků



Graf 16 - Granulometrie - křivka relativního zastoupení velikostí částic neupravených popílků

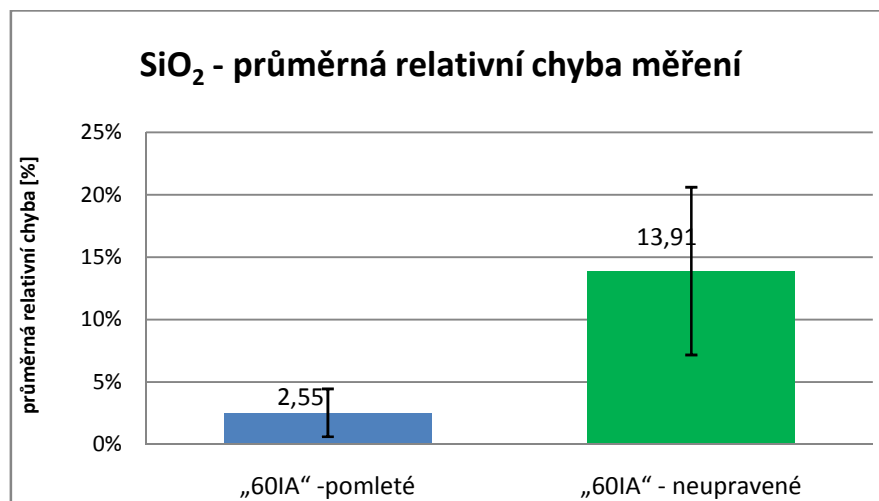
4.4.6 Vyhodnocení vlivu granulometrie na přesnost měření

Výsledkem druhé etapy experimentální části diplomové práce je navržená metodika pro měření kvantitativní XRF analýzy popílků pomocí kalibrací pro jíly a cementy (viz kapitola „4.4.2 Vyhodnocení druhé etapy“). Cílem této kapitoly je zhodnocení vlivu granulometrie popílků na přesnost měření. Jinými slovy jde o to, jak velký důraz musí být kladen na úpravu popílku. Zda je nutné popílků jakožto velmi jemné materiály vůbec nějak upravovat.

Z výsledků uvedených v kapitole „4.4.2 Vyhodnocení druhé etapy“ je zřejmé, že nejvíce se vliv granulometrie projeví při stanovení oxidu křemičitého (SiO_2) a oxidu hlinitého (Al_2O_3).

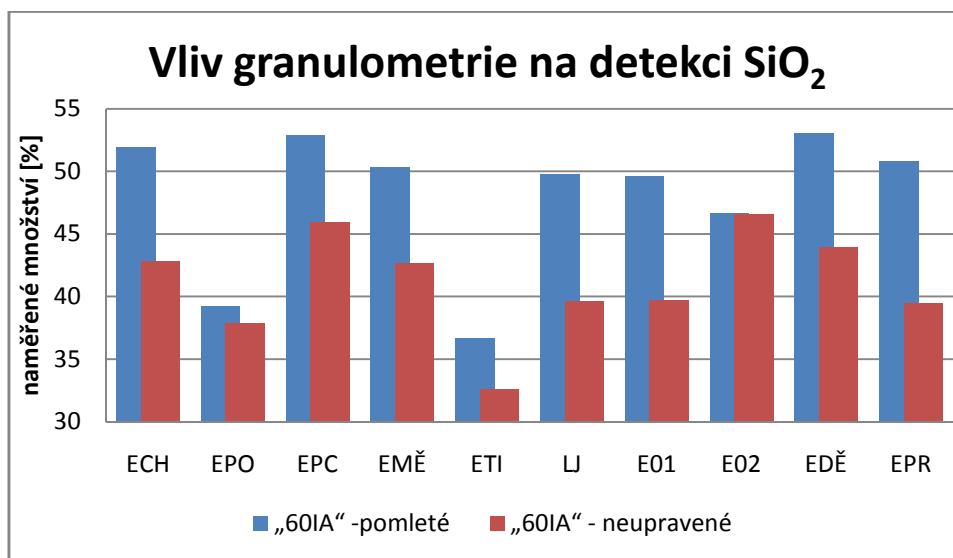
Oxid křemičitý (SiO_2)

Dle navrhované metodiky se oxid křemičitý určuje pomocí kalibrace pro cementy „60IA“. Graf 17 ukazuje průměrnou relativní chybu naměřenou na pomletých popílcích a na popílcích neupravených. Z grafu je patrné, že při správné úpravě vzorků dosahujeme daleko přesnějších výsledků při měření množství SiO_2 v popílku.



Graf 17 - SiO_2 - průměrná relativní chyba měření

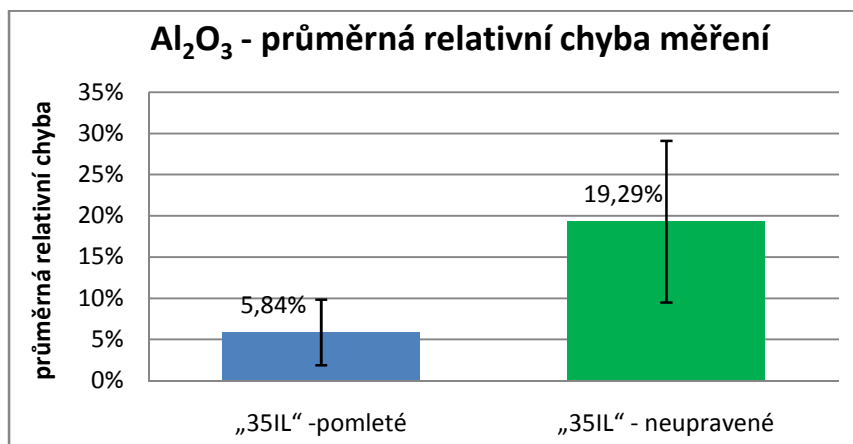
Komplexněji popisuje vliv úpravy vzorku na detekci SiO_2 v popílku graf 18. Tento graf ukazuje výsledky naměřené na všech popílcích pomocí kalibrace „60IA“. Modře jsou zobrazeny výsledky naměřené na pomletých vzorcích, které byly proseté přes síto 0,063mm. Červeně jsou zobrazeny výsledky naměřené na neupravených vzorcích popílků. Z grafu je patrný velmi výrazný vliv úpravy vzorku na výsledek měření. U některých druhů popílků se naměřená hodnota množství SiO_2 liší o více než 10%.



Graf 18 - Vliv granulometrie na detekci SiO_2

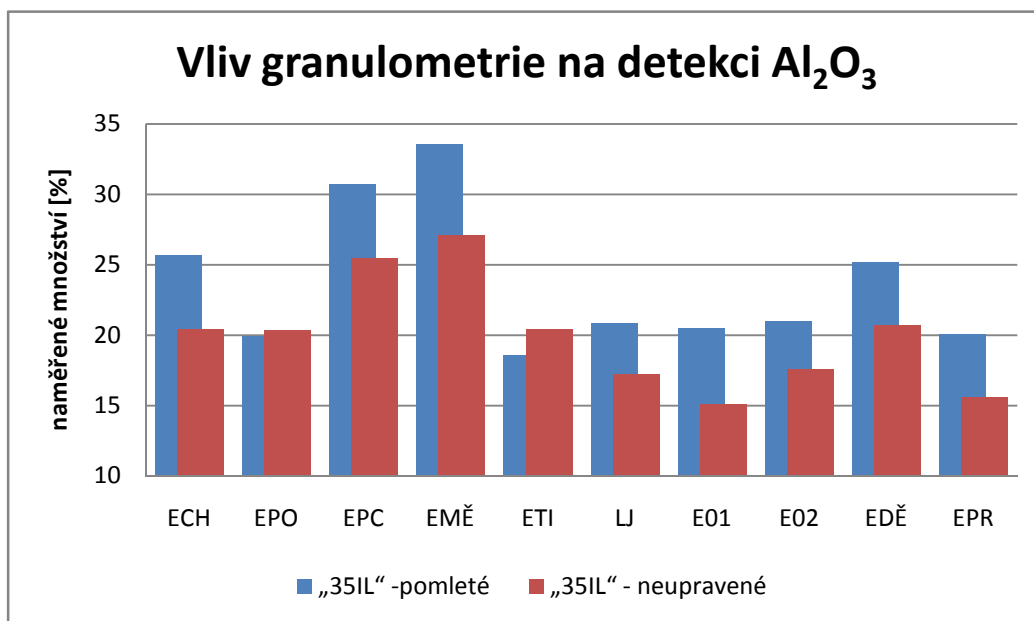
Oxid hlinitý (Al_2O_3)

Dle navrhované metodiky se oxid hlinitý měří přes kalibraci pro jíly „35IL“. Graf 19 ukazuje průměrnou relativní chybu naměřenou na pomletých popílcích a na popílcích neupravených. I zde vidíme, že správná úprava vzorků vede ke kvalitnějšímu výsledku.



Graf 19 - Al_2O_3 - průměrná relativní chyba měření

Graf 20 ukazuje výsledky naměřené na všech popílcích pomocí kalibrace „35IL“. Modře jsou zobrazeny výsledky naměřené na pomletých vzorcích, které byly proseté přes síto 0,063mm. Červeně jsou zobrazeny výsledky naměřené na neupravených vzorcích. Z grafu je patrný velmi výrazný vliv úpravy vzorku na výsledek měření. U některých druhů popílků se naměřená hodnota množství Al_2O_3 liší o více než 5%.



Graf 20 - Vliv granulometrie na detekci Al_2O_3

Shrnutí

Z údajů uvedených v této kapitole vyplývá, že granulometrie popílků má na výsledky kvantitativní XRF analýzy velký vliv. Na přípravu vzorků se musí klást velký důraz. Je nutné vzorek pomlít a prosít přes síto o velikosti oka 0,063mm. Z výsledků uvedených v grafech 17 a 19 je patrné, že správná úprava vzorků má pozitivní vliv i na výsledky analýzy při použití dříve navrhované metodiky.

4.4.7 ETAPA III

Cílem třetí etapy experimentální části je využití poznatků získaných v rámci řešení Etapy I a Etapy II k vytvoření kalibrace pro heterogenní materiál. Jako zástupce heterogenního materiálu byl vybrán beton, protože jak již bylo řečeno, je beton základním materiálem soudobého stavebnictví a zjištění jeho chemického složení patří k častým požadavkům praxe. Rychlá metoda zjištění chemického složení, jakou metoda kvantitativní XRF analýzy bezesporu je, by byla velkým přínosem pro ústav THD fakulty stavební v Brně.

Kalibrace rtg. spektrometru je nalezení funkční závislosti mezi známým množstvím nebo koncentrací analytu a úrovní měřeného signálu. Aby byl nalezen vztah mezi intenzitou fluorescenčního signálu a koncentrací stanovovaného prvku, musí se proměřit řada standardů o známém složení. Standardy by měli splňovat následující požadavky [3]:

- Složením mají pokrývat rozsah analyzovaných vzorků
- Příprava má být shodná s přípravou analyzovaných vzorků
- Chemické složení má být určeno na základě statistického zpracování výsledků z většího počtu laboratoří, včetně testů homogenity.
- Potřebný počet vzorků (PPV) je dán následujícím vzorcem:

$$PPV = 2n^2$$

Kde „n“ je počet vypočítávaných koeficientů v kalibrační křivce. Takže například pro přímku prvního stupně je potřeba $2 \times 2^2 = 8$ standardů.

Základní vztah mezi intenzitou a koncentrací je dán rovnicí křivky obvykle prvního nebo druhého řádu [3]:

$$C = A_0 + A_1 \times I + A_2 \times I^2$$

C ... koncentrace stanovovaného prvku [%]

I ... intenzita analytické čáry

A_0, A_1, A_2 ... koeficienty kalibrační křivky

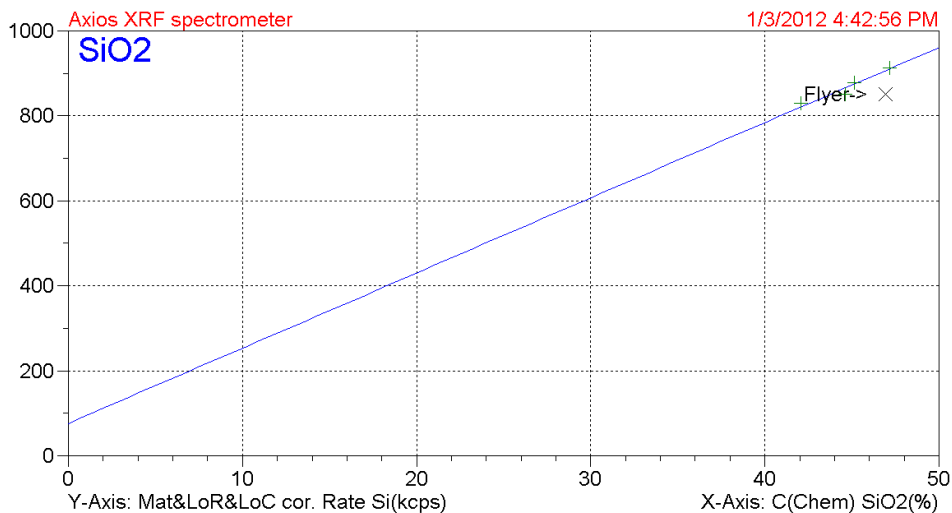
Tento vztah však ještě nepočítá s mezivprvkovým ovlivněním. Když předpokládáme, které prvky nám analýzu ovlivňují, musíme pro ně vypočítat koeficienty, díky kterým lze přepočítat „ovlivněné“ výsledky odečtené ze základní křivky na výsledky správné [3].

Z podstaty kalibrační metody vyplývá, že analýza některých oxidů nebude zcela přesná. Jde o takové prvky, které se v analyzovaném materiálu vyskytují ve více formách (valencích). Například v popílcích může být železo ve formě oxidu železitého (Fe_2O_3) a oxidu železnatého (FeO). Přístroj ovšem měří pouze intenzitu analytické čáry charakteristické pro železo (ta je navíc valencí ovlivněna) a na základě kalibrační křivky ji přiřadí pouze oxidu železitému (Fe_2O_3). S tímto nedostatkem kalibrační metody je potřeba při analýze počítat. Podobný problém nastává také u detekce oxidů síry (SO_3).

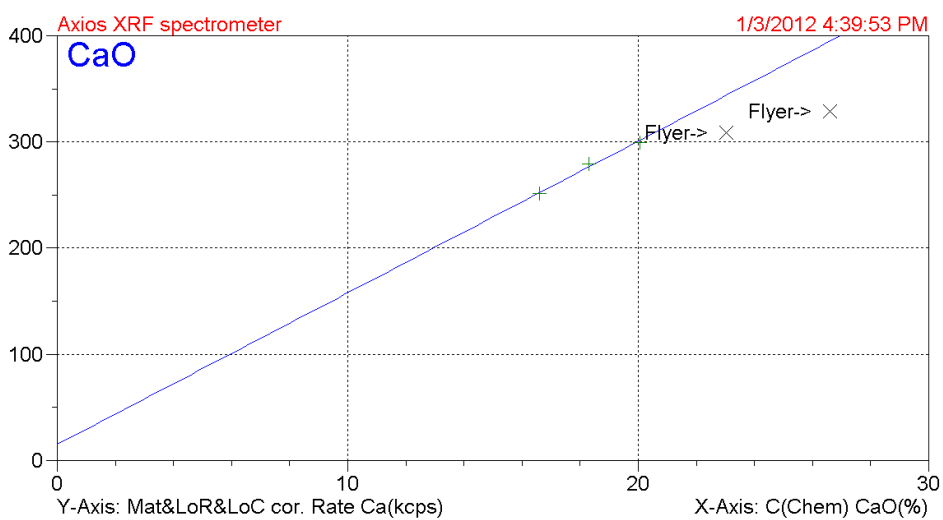
4.4.8 Vytvoření kalibrace pro beton

Jak již bylo řečeno, vytvoření plně funkční kalibrace pro beton je natolik složitý proces, že přesahuje rámec diplomové práce. Navíc není známo, že by se někdo problematikou vytvoření takové kalibrace zabýval. Vzhledem k tomu je třetí etapa zaměřena na vytvoření prvních kroků pro vznik této kalibrace, ověření jejich správnosti a navržení jakým směrem by se měla tvorba kalibrace vyvíjet.

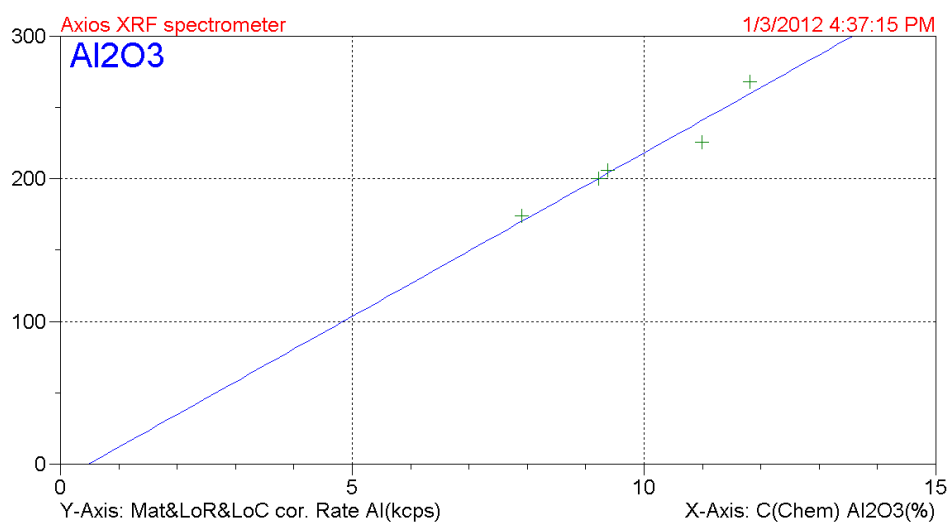
Pro vytvoření kalibrace pro betony bylo použito dohromady pět standardů charakterizujících běžně používané betony. Tyto betony byly odebrány z existujících konstrukcí v rámci stavebně technického průzkumu. Samotný postup vytvoření kalibračních křivek byl poměrně jednoduchý. Na základě zkušeností s analýzami obdobných silikátových materiálů bylo použito nastavení přístroje, které se v těchto případech jevílo jako optimální. Dál bylo třeba zadat přístroji hodnoty chemického složení standardů, získané z chemického rozboru provedeného akreditovanou zkušební laboratoří a následně proměřit sadu vhodně upravených standardů. Na základě těchto informací software přístroje sám vytvořil kalibrační křivky pro jednotlivé prvky. Funkční závislost mezi intenzitou analytické čáry a koncentrací daného prvku ve vzorku je zobrazena na následujících obrázcích. Obrázky znázorňují jednotlivé kalibrační křivky vytvořené pro kalibraci pro beton.



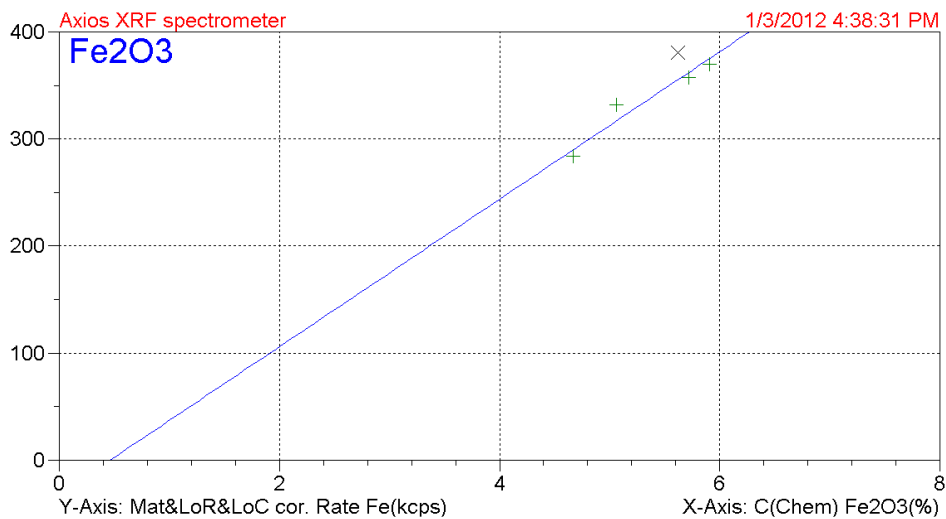
Obrázek 22 - Kalibrační křivka pro oxid křemičitý



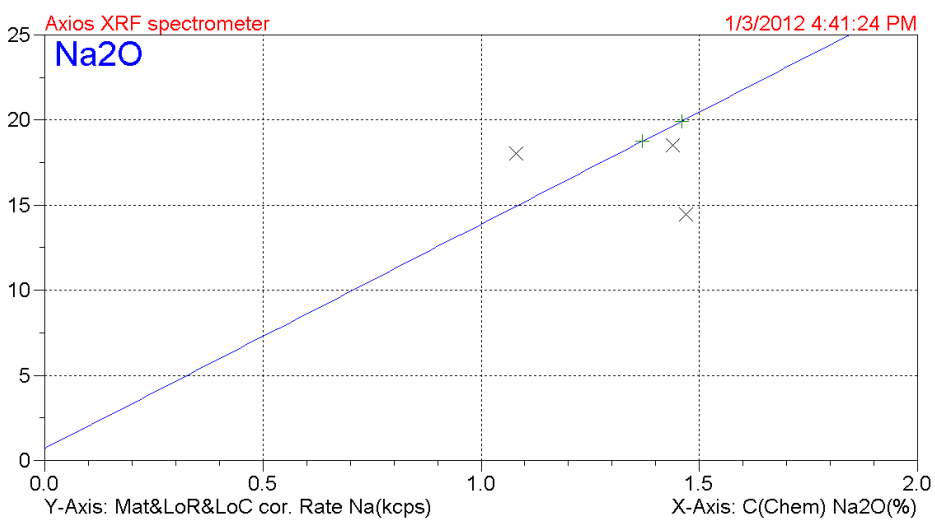
Obrázek 23 - Kalibrační křivka pro oxid vápenatý



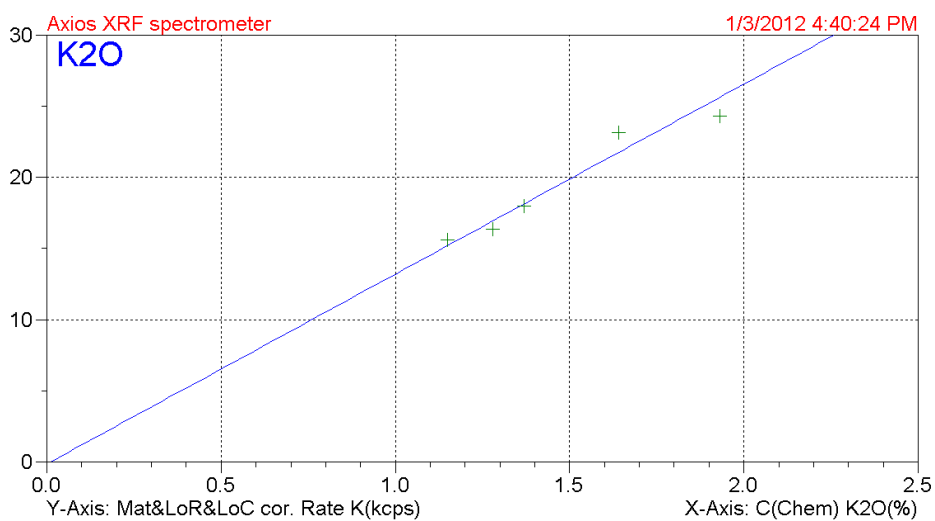
Obrázek 24 - Kalibrační křivka pro oxid hlinitý



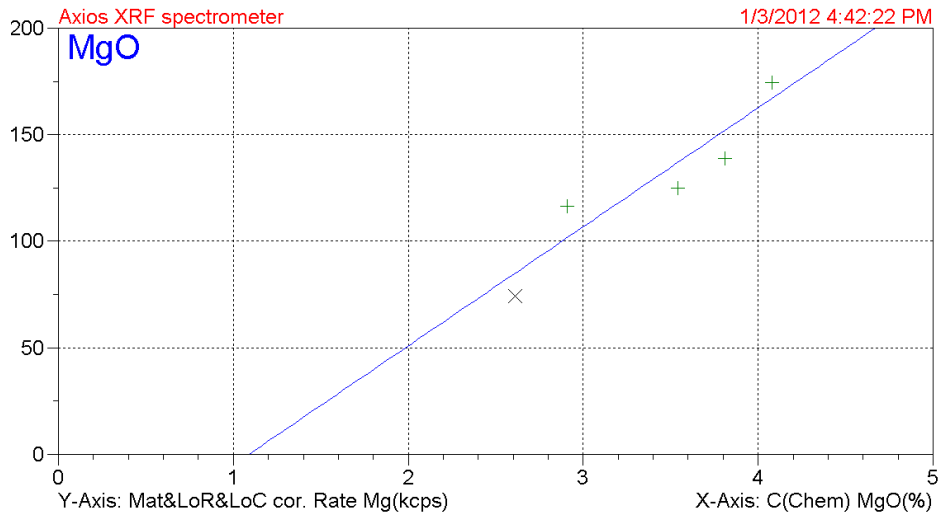
Obrázek 25 - Kalibrační křivka pro oxid železitý



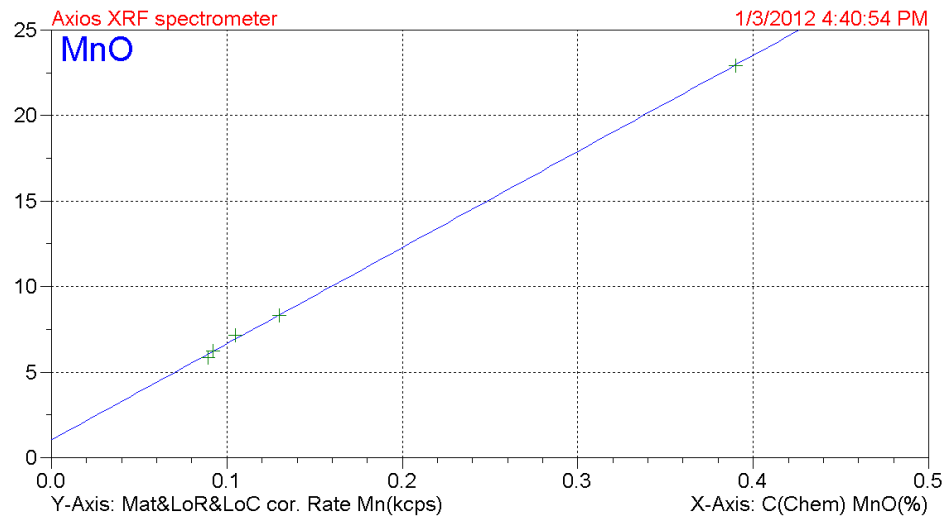
Obrázek 26 - Kalibrační křivka pro oxid sodný



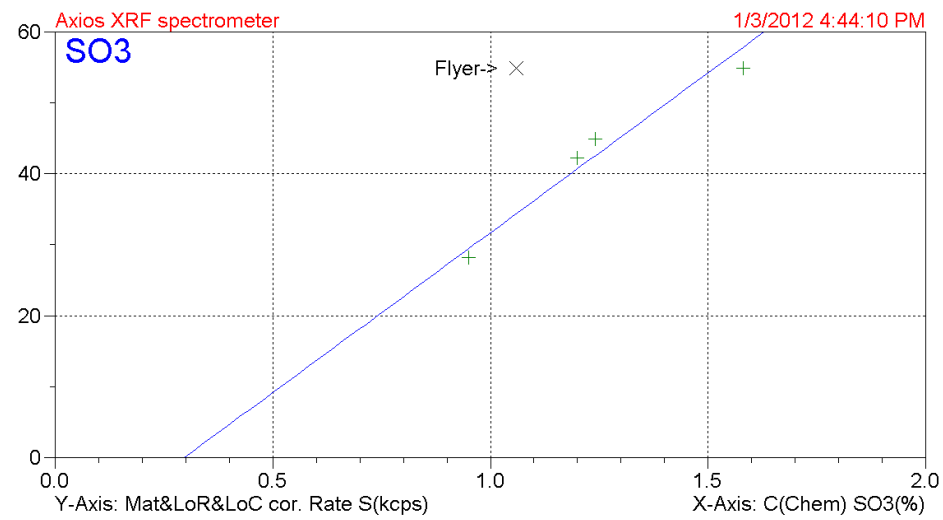
Obrázek 27 - Kalibrační křivka pro oxid draselný



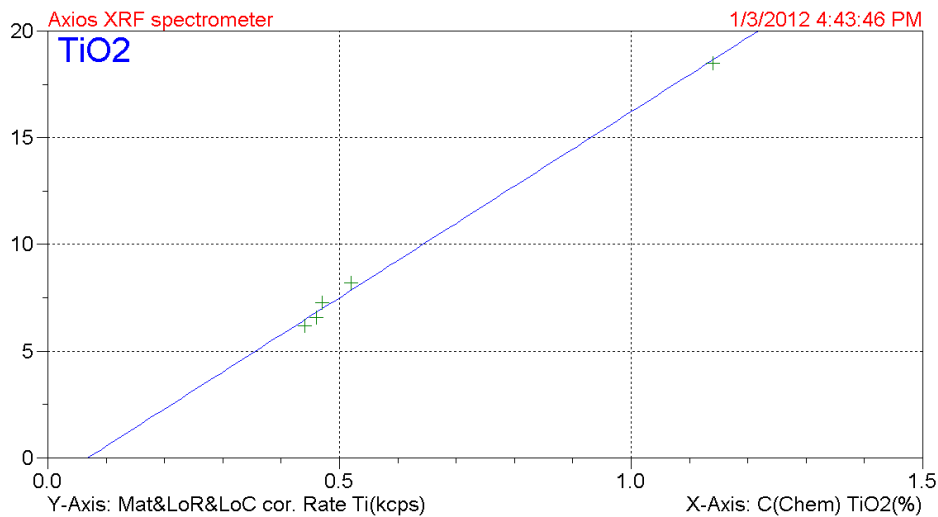
Obrázek 28 - Kalibrační křivka pro oxid hořečnatý



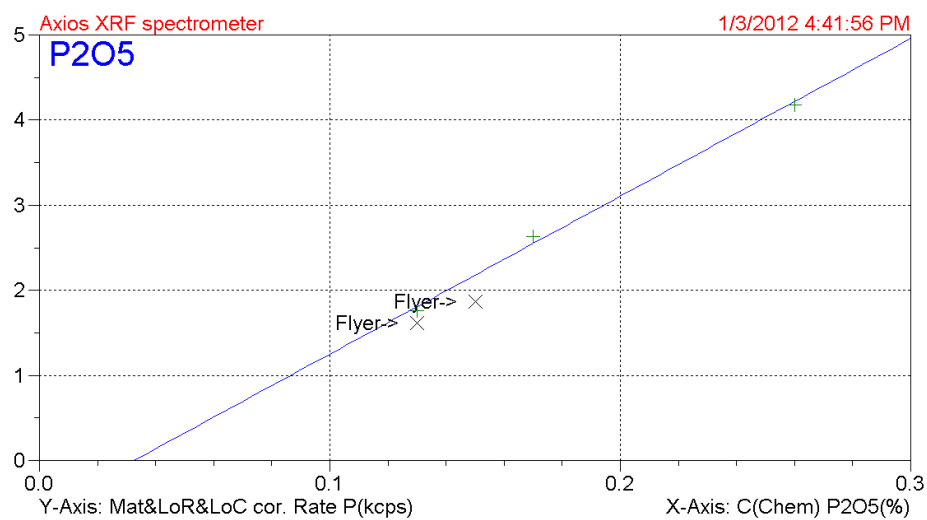
Obrázek 29 - Kalibrační křivka pro oxid manganatý



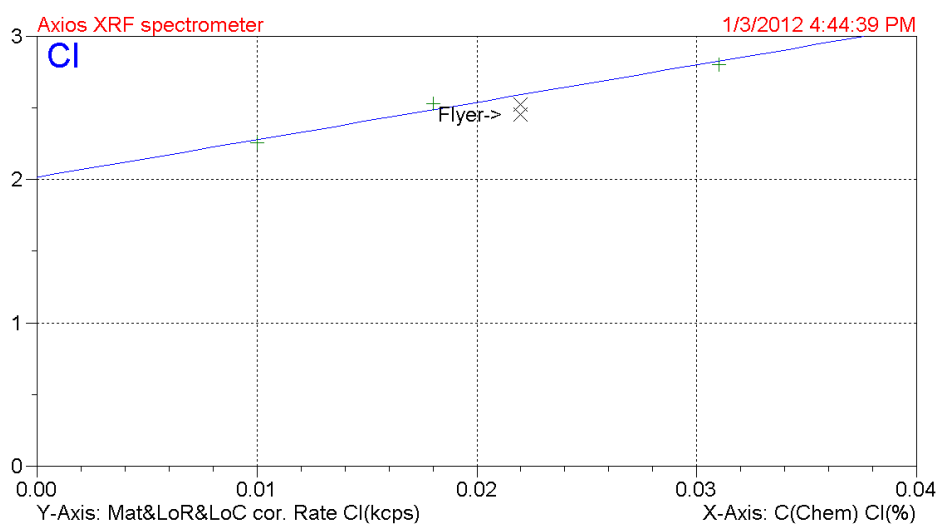
Obrázek 30 - Kalibrační křivka pro oxid sírový



Obrázek 31 - Kalibrační křivka pro oxid titaničitý



Obrázek 32 - Kalibrační křivka pro oxid fosforečný



Obrázek 33 - Kalibrační křivka pro chlór

4.4.9 Zhodnocení vytvořené kalibrace

Z výše uvedených obrázků zobrazujících jednotlivé kalibrační křivky je zřejmé, že je potřeba rozšířit soubor standardů tvořících kalibraci pro betony. Software dokáže analyzovat nevhodné výsledky a ty potom nepoužije do tvorby kalibrační křivky. Takové nevhodné výsledky označí jako „Flyer“. Například při tvorbě kalibrační křivky pro oxid sodný (Na_2O) byly jako nevhodné výsledky vyhodnoceny dokonce tři z pěti standardů. Je zřejmé, že kalibrační křivka vytvořená pouze ze dvou hodnot není pro korektní měření vhodná. Podobná situace je zřetelná například i na kalibrační křivce pro oxid vápenatý (CaO), oxid fosforečný (P_2O_5) a dalších.

Další důvod pro rozšíření souboru standardů je dobře viditelný např. na kalibrační křivce pro oxid křemičitý (SiO_2). Z chemického složení je patrné, že vzorky betonu vybrané pro vytvoření kalibrace obsahují podobné množství oxidu křemičitého, které se pohybuje v rozmezí 42 – 47 %. Toto malé rozmezí je na kalibrační křivce viditelné nakumulováním výsledků blízko k sobě. Vzhledem k velké rozmanitosti používaných betonů a charakteristik vstupních materiálů používaných na výrobu betonu se setkáváme s velkou variabilitou chemického složení. Oxid křemičitý, jako jeden z majoritních oxidů v betonu obsažených, vykazuje největší variabilitu. Proto je nutné rozšířit soubor standardů o takové betony, které zahrnují širší rozmezí obsahu oxidu křemičitého. Podobná situace je viditelná například i na kalibrační křivce pro oxid železitý (Fe_2O_3).

Pro vytvoření co nejkvalitnější kalibrace pro betony nestačí pouze rozšířit soubor standardů o betony vhodného složení, ale je také třeba omezit chyby vzniklé kvůli matričním vlivům, zejména vlivům absorpce a přibuzování.

4.4.10 Experimentální ověření vytvořené kalibrace pro betony

Ve třetí etapě experimentální části byly provedeny první kroky k vytvoření kalibrace pro kvantitativní XRF analýzu betonu. Pro ověření vytvořené kalibrace na ní byla provedena analýza tří náhodně vybraných betonů odebraných z reálných konstrukcí v rámci stavebně technického průzkumu. Výsledky kvantitativní XRF analýzy podle vytvořené kalibrace pro betony byly srovnány s výsledky chemického rozboru provedeného akreditovanou chemickou laboratoří. Srovnání je pro jednotlivé betony zobrazeno na následujících tabulkách.

V1 - C30/37 (beton odebrán ze stěn bílé vany)				
Parametr	Chemické složení stanovené AZL [%]	Chemické složení stanovené pomocí XRF kvantitativní analýzy při použití vytvořené kalibrace pro beton [%]		
		Vzorek 1	Vzorek 2	průměr
Al ₂ O ₃	8,830	9,079	8,896	8,988
Fe ₂ O ₃	3,080	3,425	3,386	3,406
CaO	4,880	4,177	4,089	4,133
K ₂ O	1,770	2,084	2,056	2,070
MnO	0,057	0,015	0,015	0,015
Na ₂ O	1,830	1,383	1,354	1,369
P ₂ O ₅	0,107	0,070	0,069	0,070
MgO	1,290	1,975	1,961	1,968
SiO ₂	73,900	73,995	71,841	72,918
TiO ₂	0,436	0,117	0,116	0,117
SO ₃	0,430	0,416	0,414	0,415
Cl	0,010	-0,047	-0,051	-0,049
Σ	96,620	96,689	94,146	95,418

Tabulka 24 - V1 - C30/37 - komparace výsledků

V2 – C12/15 (beton odebrán z nájezdové rampy)				
Parametr	Chemické složení stanovené AZL [%]	Chemické složení stanovené pomocí XRF kvantitativní analýzy při použití vytvořené kalibrace pro beton [%]		
		Vzorek 1	Vzorek 2	průměr
Al ₂ O ₃	5,440	5,528	5,837	5,683
Fe ₂ O ₃	2,130	2,584	2,631	2,608
CaO	8,360	7,829	8,015	7,922
K ₂ O	1,160	1,418	1,435	1,427
MnO	0,043	0,009	0,010	0,010
Na ₂ O	0,993	0,787	0,812	0,800
P ₂ O ₅	0,023	0,065	0,064	0,065
MgO	0,883	1,686	1,705	1,696
SiO ₂	75,000	70,544	71,538	71,041
TiO ₂	0,266	0,103	0,104	0,104
SO ₃	0,550	0,478	0,482	0,480
Cl	0,010	-0,048	-0,049	-0,049
Σ	94,858	90,983	92,584	91,784

Tabulka 25 - V2 - C12/15 - komparace výsledků

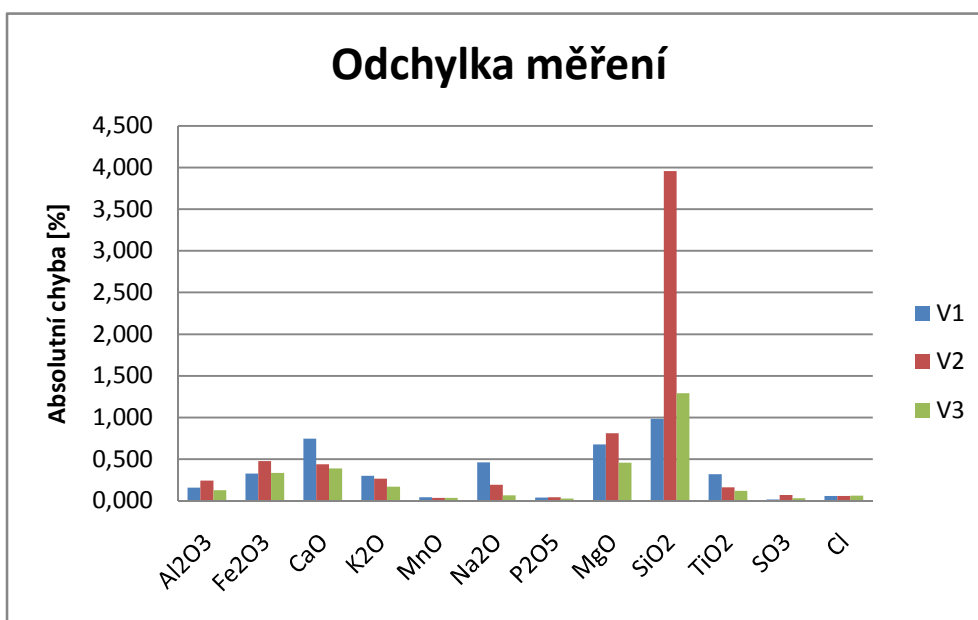
V3 – C20/25 (beton odebraný ze dna silážní jámy)				
Parametr	Chemické složení stanovené AZL [%]	Chemické složení stanovené pomocí XRF kvantitativní analýzy při použití vytvořené kalibrace pro beton [%]		
		Vzorek 1	Vzorek 2	průměr
Al₂O₃	3,620	3,741	3,749	3,745
Fe₂O₃	1,280	1,585	1,640	1,613
CaO	1,727	1,331	1,347	1,339
K₂O	1,030	1,210	1,190	1,200
MnO	0,008	-0,007	-0,007	-0,007
Na₂O	0,430	0,371	0,357	0,364
P₂O₅	0,389	0,414	0,421	0,418
MgO	0,854	1,310	1,312	1,311
SiO₂	87,215	86,158	85,693	85,926
TiO₂	0,205	0,088	0,086	0,087
SO₃	0,398	0,369	0,367	0,368
Cl	0,009	-0,050	-0,056	-0,053
Σ	97,185	96,520	96,099	96,310

Tabulka 26 - V3 - C20/25 - komparace výsledků

Vyhodnocení

Výsledky experimentálního ověření vytvořené kalibrace pro betony jsou překvapivě pozitivní. I vzhledem k poměrně malému množství standardů jsou výsledky analýzy chemického složení betonů pomocí vytvořené kalibrace relativně přesné. Navíc výsledky potvrzují tvrzení uvedená v kapitole „4.4.9 Zhodnocení vytvořené kalibrace“.

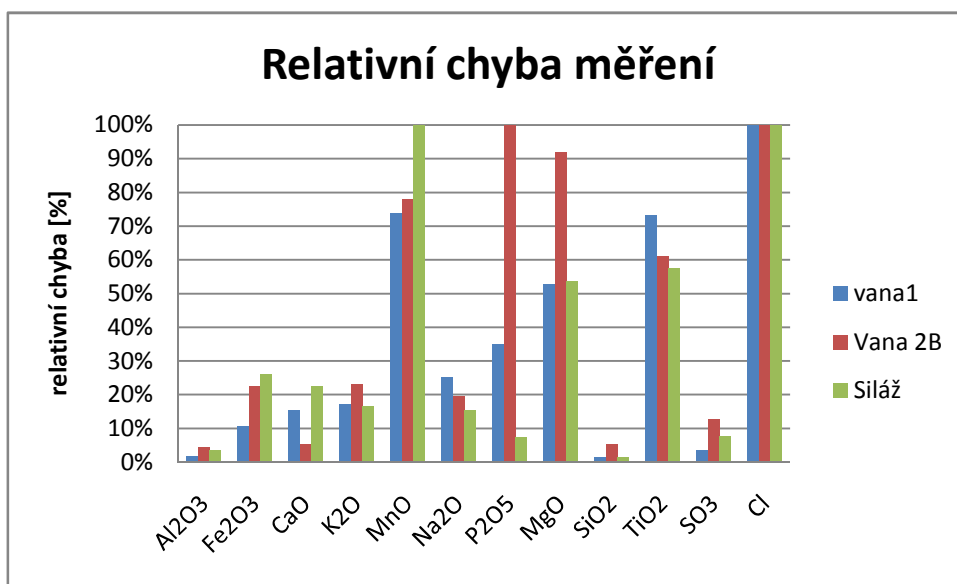
Z grafu 21, který ukazuje odchylku naměřených hodnot podle kalibrace pro betony, je zřejmé, že kromě oxidu křemičitého (SiO_2) se při analýze pohybujeme hluboko pod hranicí jednocentní odchylky od skutečných hodnot. Při prvním pohledu na graf je patrná výraznější odchylka měření u oxidu křemičitého. Zde se potvrzuje tvrzení vyřčené v předchozí kapitole, a sice že soubor standardů pro vytvoření kalibrace se skládá z betonů o velmi nízké variabilitě obsahu SiO_2 . U standardů se obsah oxidu křemičitého pohybuje blízko hodnoty 45 %, zatímco betony, na nichž byla kalibrace ověřována, obsahují přes 70% stejného oxidu. K výraznému zpřesnění analýzy by došlo rozšířením souboru standardů o betony obsahující rozdílná množství oxidu křemičitého.



Graf 21 - Odchylka měření podle kalibrace pro beton

Pro minoritní prvky, které jsou v betonu zastoupeny jen ve velmi nízkých koncentracích (ale přesto jsou pro korektní posouzení důležité), není úplně vhodné posuzovat přesnost měření na základě odchylky měření. Jinými slovy jednoprocenní odchylka od skutečné hodnoty může znamenat i několikanásobně odlišný výsledek. Proto graf 22 ukazuje relativní chybu měření. Největší problém je vidět na první pohled u stanovení obsahu chlóru v betonu, který vykazuje relativní chybu měření dokonce přes 500%. Počítač totiž na základě kalibrační křivky vyhodnotil, že obsah chlóru v betonu je záporný, což je z logického hlediska naprostý nesmysl, ale čistě z matematického hlediska se jedná o správné vyhodnocení provedené na základě nevhodně vytvořené kalibrační křivky. Při pohledu na obrázek 33 (str. 80), zobrazující kalibrační křivku pro chlór, je zřejmé, že křivka protíná osu Y v hodnotě 2 kcps. Jinými slovy pokud má charakteristické záření vyzářené chlórem nižší intenzitu než 2kcps, bude podle kalibrační křivky obsah chlóru v betonu záporný. Je tedy potřeba rozšířit soubor standardů o takové betony, které obsahují výrazně nižší obsah chlóru, než standardy stávající.

I další prvky resp. oxidy vykazují chybu způsobenou malým souborem standardů. Například oxidu hořečnatého (MgO) je v analyzovaných betonech kolem jednoho procenta, zatímco ve standardech je oxidu hořečnatého třikrát až čtyřikrát víc. Podobná situace je patrná u stanovení oxidu vápenatého, železitého, hořečnatého a oxidu sírového.

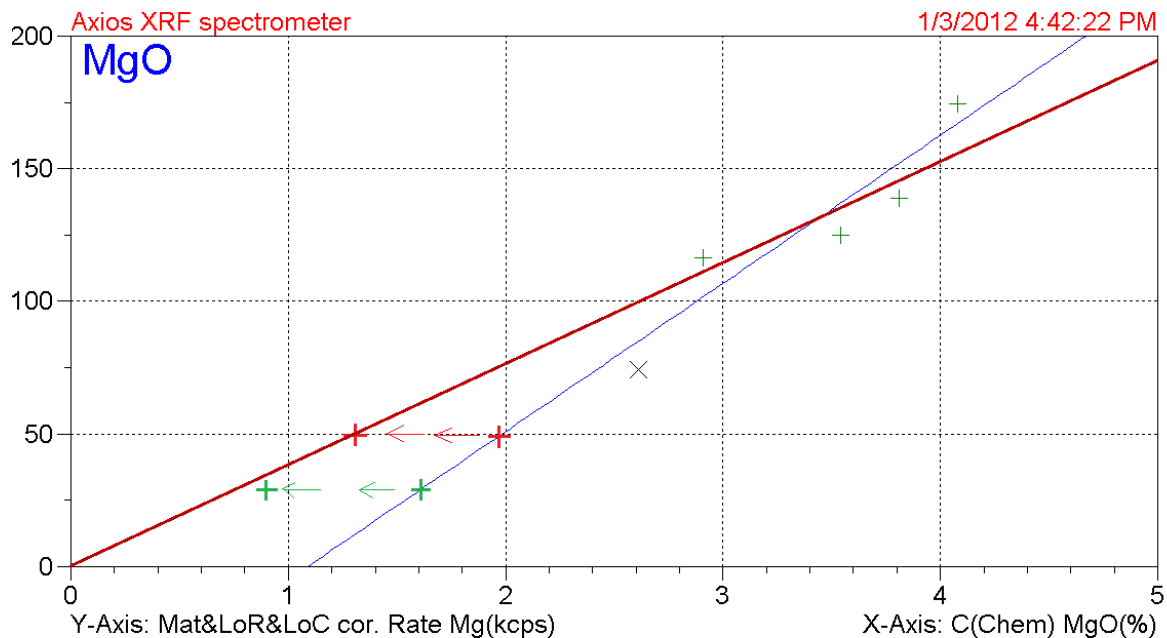


Graf 22 - Relativní chyba měření podle kalibrace pro beton

Shrnutí

Jak z vytvořených kalibračních křivek, tak z jejich experimentálního ověření je zřejmé, že jsou vytvořeny z malého množství standardů. Nejde ovšem jen o množství, ale velký důraz při rozšiřování souboru standardů se musí dát na výběr z chemického hlediska vhodných betonů. Musí se jednat o betony s rozdílným chemickým složením, aby byly jednotlivé kalibrační křivky tvořeny body od sebe pokud možno co nejvíce vzdálenými a zároveň byly co nejbližže proložené křivce.

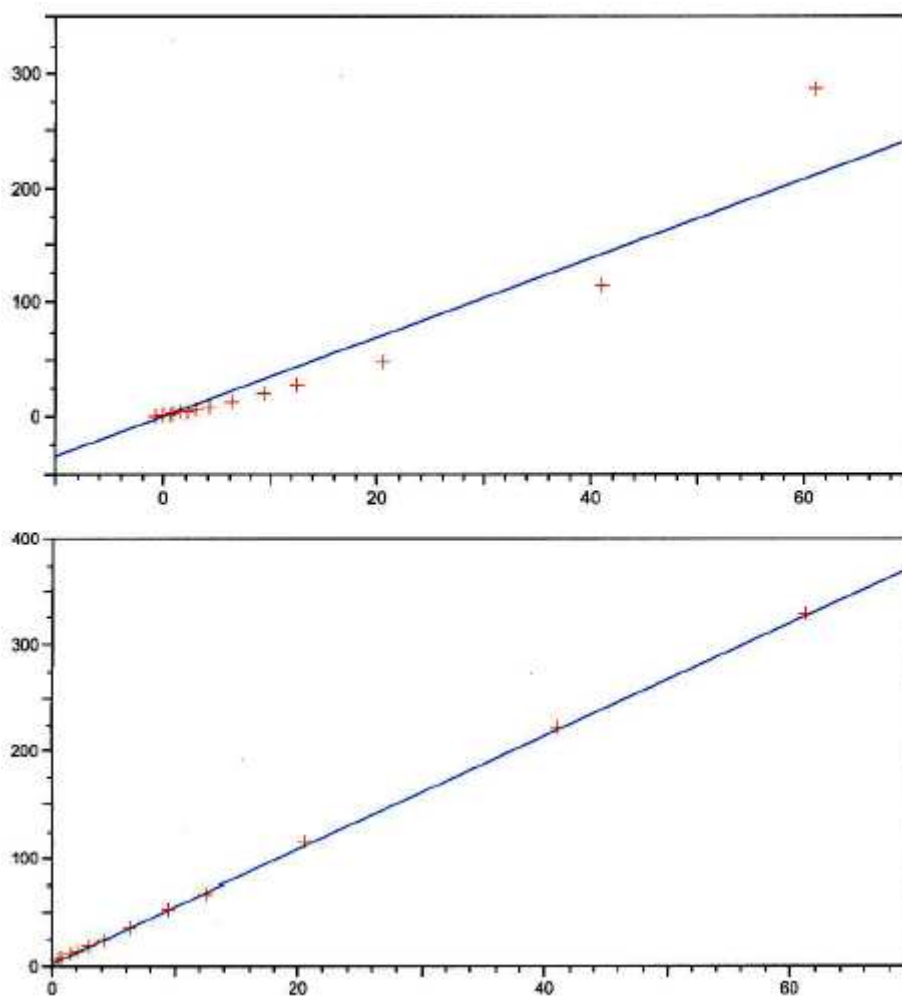
Na obrázku 34 je uveden názorný příklad, jak by mohla vhodná volba standardů ovlivnit kalibrační křivku oxidu hořečnatého. Obrázek ukazuje, co by se mohlo stát, kdyby se do souboru standardů přidaly vzorky betonů V1 a V2. Na existující kalibrační křivce (znázorněná modrou barvou) je vidět detekce oxidu hořečnatého v analyzovaném vzorku na základě naměřené intenzity. Tyto body jsou po směru šipek posunuty na skutečnou hodnotu koncentrace při stejné intenzitě. Získávají se tak vlastně další body stávající kalibrace, ovšem proložení těmito body by bylo rozdílné a je na obrázku znázorněno červenou křivkou. Po přidání dvou nových, vhodně vybraných standardů dojde k posunu kalibrační křivky a tím k výraznému zpřesnění při měření vzorků s nižším obsahem MgO.



Obrázek 34 - Předpokládaný posun kalibrační křivky po přidání vhodných standardů

Při vhodném rozšíření souboru standardů se s největší pravděpodobností získají výrazně kvalitnější kalibrační křivky a tím kvalitnější kalibrace pro beton. Ovšem jednotlivá měření budou pořád ovlivněna matričními vlivy. Aby bylo dosaženo výrazně větší přesnosti měření, je potřeba odstranit chyby měření způsobené matričními vlivy, zejména potom vlivy absorpce a přibuzování.

Z literatury [1] je patrné, že vliv absorpce a přibuzování je značný a při použití korekcí, které je minimalizují, dochází k výraznému zpřesnění výsledků. Obrázek 35 ukazuje nejprve výsledky naměřené bez použití korekce a následně s použitím korekce zohledňující vlivy absorpce a přibuzování.



Obrázek 35 - Kalibrační křivka bez použití korekce a s použitím korekce zohledňující vlivy absorpce a přibuzování [2]

Na obrázku je vidět, že nemusí dojít k výrazné změně kalibrační křivky, ale ke zpřesnění naměřených výsledků.

4.5 ZÁVĚREČNÉ SROVNÁNÍ A ZHODNOCENÍ, DISKUZE VÝSLEDKŮ

Experimentální část diplomové práce je zaměřena na problematiku rentgenové fluorescenční analýzy a je rozdělena na tři dílčí etapy.

První z nich se zaměřuje na problematiku kvalitativní XRF analýzy. Zejména na možnost identifikovat popílek v heterogenních materiálech pomocí této metody. V experimentu bylo využito velkých výhod XRF kvalitativní analýzy, a sice že není potřeba definovat přítomnost jakého prvku se prokazuje a že je možné postihnout široké spektrum prvků za velmi krátkou dobu.

Při kvalitativní XRF analýze byla prokázána přítomnost skandia v analyzovaných vzorcích popílků a vyloučená přítomnost stejného prvku v cementové matrici. Vzhledem k detekci skandia v cementové matrici obsahující popílek byla navržena metodika na identifikaci popílku v cementovém kompozitu, založena na základě přítomnosti skandia v analyzovaném vzorku. Z výsledků první etapy se dá předpokládat, že skandium je v popílku zastoupeno minoritním až stopovým podílem a po přidání popílku do cementového kompozitu bude jeho množství výrazně sníženo a tím bude i složitější jeho detekce ve vzorku.

Vzhledem k nízkému obsahu skandia v popílku a malému rozsahu experimentu, na základě kterého byla metodika navržena, by bylo vhodné použitelnost metodiky ověřit širším experimentem. Přesto vykazuje detekce skandia velký potenciál při snaze identifikovat popílek v cementových kompozitech.

Druhá etapa se zabývá problematikou kvantitativní analýzy a je zaměřena zejména na vytvoření metodiky pro optimální volbu kalibrace a analýzu testovaných materiálů z hlediska přesnosti měření. Protože dosud nebyla vytvořena kalibrace pro popílek (a to s ohledem na variabilitu jejich složení), byl experiment proveden právě na tomto v technologii stavebních materiálů velmi hojně využívaném materiálu. Předpokladem k vytvoření metodiky byla znalost materiálů, co se chemického a mineralogického složení týká. Z materiálů, pro které již je vytvořena kalibrace pro kvantitativní XRF analýzu, mají podobné rysy, co se chemického a mineralogického složení týká, jíly a cementy. Proto byla

provedena kvantitativní analýza deseti charakteristických druhů popílků pomocí kalibrace pro jíly a pro cementy.

Ze získaných výsledků je zřejmé, že obě kalibrace se více či méně dají použít k rychlé orientační analýze popílku, avšak obě mají své specifické nevýhody. Kalibrace pro jíly vykazuje sice při stanovení většiny oxidů výrazně přesnější výsledky, ale je nevhodná pro stanovení množství majoritního oxidu, tzn. pro stanovení SiO_2 . Při stanovení množství oxidu křemičitého (SiO_2) se odchylka měření často blíží sedmi procentům. Naopak při použití kalibrace pro cementy, podle které je většina oxidů určena výrazně hůř, se dosahuje velmi přesného stanovení oxidu křemičitého (v průměru je odchylka při použití této kalibrace kolem jednoho procenta a pouze u jednoho z deseti popílků překročila pomyslnou hranici dvou procent).

Na základě uvedených výsledků byla navržena metodika pro kvantitativní analýzu popílků založená na kombinaci výsledků získaných měření za pomoci obou výše zmíněných kalibrací. Navržená metodika je vytvořená na základě rozsáhlého experimentu a přináší poměrně přesnou a velice rychlou kvantitativní analýzu popílků pomocí XRF přístroje bez použití kalibrace pro popílků (která zatím nebyla vytvořena). Výsledky experimentu dokazují, že na základě znalosti chemického a mineralogického složení analyzovaného materiálu, pro který neexistuje žádná kalibrace, je možné použití kalibrací jiných, chemickou a mineralogickou podstatou podobných materiálů.

Součástí navržené metodiky je také velký důraz kladený na vhodnou úpravu popílků pro analýzu. Přestože se popílků zdají být dosti jemné a jejich další úprava pro analýzu se může zdát zbytečná, je potřeba popílků před analýzou pomlít a prosít přes síto o velikosti oka 0,063mm. Experimentem bylo prokázáno, že vliv granulometrie je velmi výrazný a může naprosto znehodnotit získané výsledky. Například rozdíl při stanovení oxidu křemičitého byl až 10% (na upraveném popílků se navrženou metodou stanovilo 50% SiO_2 a na neupraveném 40%). Literatura [4] udává, že při nespolehlivé kontrole granulometrie se běžně setkáváme s relativní chybou $\pm 50\%$. Proto je nutné klást na přípravu vzorků velký důraz.

Cílem třetí etapy je využít poznatků získaných v rámci celé diplomové práce pro vytvoření kalibrace pro kvantitativní XRF analýzu betonu.

Protože vytvoření plně funkční kalibrace pro beton, jakožto heterogenní materiál, je velmi složitý a dlouhý proces, který přesahuje rámec diplomové práce, jsou ve třetí etapě provedeny pouze první kroky pro její vytvoření. Pro vytvoření kalibrace bylo použito dohromady pět standardů charakterizujících běžně používané betony. Tyto betony byly odebrány z existujících konstrukcí v rámci stavebně technického průzkumu. Takto vytvořená kalibrace byla jak teoreticky zhodnocena, tak experimentálně ověřena. Pro ověření na ní byla provedena analýza tří náhodně vybraných betonů známého složení, taktéž odebraných z reálných konstrukcí v rámci stavebně technického průzkumu. Výsledky experimentálního ověření jsou překvapivě pozitivní. I vzhledem k poměrně malému množství standardů jsou výsledky analýzy chemického složení betonů pomocí vytvořené kalibrace relativně přesné. Při analýze se kromě oxidu křemičitého (SiO_2) pohybujeme hluboko pod hranicí jednoprocenní odchylky od skutečných hodnot.

Jak ze zkoumání vytvořených kalibračních křivek, tak z jejich experimentálního ověření vyplývá, že jsou vytvořeny z malého množství standardů a je potřeba je rozšířit. Nejde ovšem pouze o množství, ale velký důraz při rozšiřování souboru standardů se musí dát na výběr z chemického hlediska vhodných betonů. Musí se jednat o betony s rozdílným chemickým složením, aby byly jednotlivé kalibrační křivky tvořeny body od sebe pokud možno co nejvíce vzdálenými, ale zároveň byly co nejbližší proložené křivce.

Při vhodném rozšíření souboru standardů se s největší pravděpodobností získají výrazně kvalitnější kalibrační křivky a tím kvalitnější výsledná kalibrace pro beton. Ovšem jednotlivá měření budou pořád ovlivněna matričními vlivy. Aby bylo dosaženo výrazně větší přesnosti měření je potřeba odstranit chyby měření způsobené matričními vlivy, zejména potom vlivy absorpce a přibuzování. Z literatury [1] je patrné, že vliv absorpce a přibuzování je značný a při použití korekcí, které je minimalizují, dochází k výraznému zpřesnění výsledků.

Vzhledem k tomu, že už analýza podle prozatímní kalibrace vykazuje velmi dobrých výsledků, dá se předpokládat, že kalibrace vytvořená z vhodně rozšířeného souboru standardů a ošetřená korekcemi o vlivy absorpce a přibuzování bude pro svou rychlost a relativní přesnost velkým přínosem při analýze betonů.

5 ZÁVĚR

Diplomová práce je zaměřena zejména na rentgenovou fluorescenční spektrometrii. Tato metoda pro interpretaci naměřených hodnot vyžaduje vytvoření kalibrací, které jsou vázány vždy na konkrétní materiál. Je tedy ideální v případech, kdy jsou známé charakteristiky hodnoceného materiálu a je sledována např. jeho variabilita v čase apod. Typickým příkladem využití metody XRF je kontrola výrobků, meziproduktů či vstupních surovin při sériové výrobě. Využití této metody pro analýzy neznámých materiálů je limitováno například tím, že je obtížné zvolit optimální kalibraci, podle které má být materiál hodnocen. Častým požadavkem praxe je ovšem analýza širokého spektra materiálů (např. betony, popílků, strusky apod.). Předmětem této práce je tedy zejména využití XRF metody při analýze neznámých stavebních materiálů.

V souladu se zadáním byla v rámci řešení diplomové práce vytvořena funkční metodika pro identifikaci příměsi popílků v betonu. Dále pak byla navržena metodika pro stanovení chemického složení popílků. U popílků je, vzhledem k jejich variabilitě, obtížné vytvoření platných kalibrací. Dále pak bylo započato s vývojem kalibrace pro rychlé a přesné zjišťování chemického složení betonů pomocí XRF přístroje a návrh, jakým směrem by se měla tato kalibrace dále vyvíjet.

Výsledky této práce předznamenávají široké využití XRF metody v oblasti analýzy stavebních materiálů. Mezi nesporné výhody této metody patří rychlost a přesnost. Přesnost měření je ovšem zásadně determinována řadou faktorů. Výsledky měření jsou výrazně ovlivněny stavem analyzovaného vzorku, zejména pak jeho granulometrií, krystalografií, mineralogickým složením a chemickou vazbou.

Úplné eliminace výše zmíněných negativních vlivů na přesnost měření lze dosáhnout tím, že se vzorek analyzovaného materiálu připraví tavením (tzn. ve formě „perly“). Tento postup umožňuje vytvoření výrazně kvalitnějších, obecně použitelných, kalibrací pro všechny typy materiálů. Zavedení tavicích metod při přípravě vzorků pro XRF analýzu by pravděpodobně vedlo k získání metody pro zjištění chemického složení srovnatelné s klasickými chemickými metodami, co se spolehlivosti výsledků týče, avšak nesrovnatelně rychlejší.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] HELÁN, Václav. *Rentgenová spektrometrie: Sborník přednášek z kurzu*. 2. upravené a doplněné vydání. Český Těšín: 2 THETA, 2005. 285 s. ISBN 80-86380-17-3
- [2] BROUWER, Peter. *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. Lelyweg: PANanalytical B.V., 2003. 71 s. ISBN 90-9016758-7
- [3] HELÁN, Václav. *Automatická spektrometrie: Sborník přednášek z kurzu*. 3. upravené a doplněné vydání. Český Těšín: 2 THETA, 1998. 340 s. ISBN 80-902432-2-3
- [4] Kolektiv autorů. *Automatická spektrometrie: pro začátečníky a mírně pokročilé*. Ostrava: Dům techniky ČSVTS, 1983. 136 s.
- [5] LACH, Vladimír; DAŇKOVÁ, Marcela. *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. vydání. Brno: VUT, 178s.
- [6] GOGOLOVÁ, Klára. *XRF analýza*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2009. 66 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.
- [7] ZAPLETALOVÁ, Lucie. *XRF analýza produktů spalování uhlí*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany živ. Prostředí, 2008. 64 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.
- [8] MARTYKÁNOVÁ, Eva. *Rtg záření, jeho vlastnosti a využití*. Brno: Masarykova univerzita, Pedagogická fakulta, Katedra fyziky, 2007. 48 s. Vedoucí diplomové práce Prof.RNDr. Vladislav Navrátil, CSc.
- [9] KUSALA, Jaroslav. *Rentgenové záření: Součást vzdělávacího programu SVĚT ENERGIE* [online]. 2004 [cit. 2011-11-16]. Dostupné na:
<http://www.cez.cz/edee/content/microsites/rtg/rtg.htm>
- [10] BRÁDLER, J. *Zdroje rentgenového záření* [online]. Praha: Fyzikální ústav AV ČR. [cit. 2011-11-18]. Dostupné na: <http://www.xray.cz/kryst/difrakce/bradler/zdroje.htm>
- [11] ČSN EN 450. *Popílek do betonu – Definice, požadavky a kontrola jakosti*. Praha: Český normalizační institut, 1995. 11 s.
- [12] HELA, Rudolf. *Technologie betonu*. Brno: VUT, FAST, 2005. 110 s.

6.1 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1- Navržené složení směsí.....	36
Tabulka 2- Technické parametry - mineralogické složení a měrný povrch CEM 42,5 R...	43
Tabulka 3 - Technické parametry - chemické složení CEM 42,5 R.....	43
Tabulka 4 - Značení, původ a typ popílků.....	44
Tabulka 5 - Chemické složení použitých popílků.....	45
Tabulka 6 - Mineralogické složení použitých popílků.....	46
Tabulka 7 - Chemické složení použitých standardů.....	49
Tabulka 8 - Chemické složení kontrolních betonů.....	49
Tabulka 9 - Výsledek kvalitativní XRF analýzy.....	51
Tabulka 10 - Identifikace popílku z elektrárny Chvaletice - komparace výsledků.....	52
Tabulka 11 - Klíčové výsledky při snaze identifikovat popílek z Dětmovic.....	54
Tabulka 12 - ECH - komparace výsledků druhé etapy.....	58
Tabulka 13 - EMĚ - komparace výsledků druhé etapy.....	59
Tabulka 14 - EPO - komparace výsledků druhé etapy.....	60
Tabulka 15 - EO1 - komparace výsledků druhé etapy.....	61
Tabulka 16 - EO2 - komparace výsledků druhé etapy.....	62
Tabulka 17 - LJ - komparace výsledků druhé etapy.....	63
Tabulka 18 - EPR - komparace výsledků druhé etapy.....	64
Tabulka 19 - EPC - komparace výsledků druhé etapy.....	65
Tabulka 20 - ETI - komparace výsledků druhé etapy.....	66
Tabulka 21 - EDĚ - komparace výsledků druhé etapy.....	67
Tabulka 22 - Mineralogické složení jednotlivých materiálů.....	70
Tabulka 23 - Charakteristiky navržené metodiky pro kvantitativní XRF analýzu popílků.....	71
Tabulka 24 - V1 - C30/37 - komparace výsledků.....	88
Tabulka 25 - V2 - C12/15 - komparace výsledků.....	88
Tabulka 26 - V3 - C20/25 - komparace výsledků.....	89

6.2 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Elektromagnetické záření [9].....	13
Obrázek 2 - Rentgenky - zdroje rentgenového záření [9]	14
Obrázek 3 - Rentgenové záření v závislosti na proudu, napětí a materiálu anody [2]	14
Obrázek 4 - Spojité a charakteristické záření [9]	15
Obrázek 5 - Typy rentgenek - Transparentní s koncovým okénkem a reflexní s postranním okénkem [2].....	16
Obrázek 6 - Využití rentgenového záření v defektoskopii [9]	17
Obrázek 7 - Difrakce rentgenového záření na krystalu [2]	19
Obrázek 8 - Princip přístroje pro rtg difrakční analýzu [9]	20
Obrázek 9 - Rentgenogram.....	21
Obrázek 10 - Interakce rtg záření se hmotou [2]	23
Obrázek 11 - Vznik charakteristického fluorescenčního záření [2]	24
Obrázek 12 - Absorpce vs energie [2]	25
Obrázek 13 - Fluorescenční výtěžek [2].....	26
Obrázek 14 - Hlavní čáry a jejich přechody [2]	26
Obrázek 15 - Schéma energiovědisperzního a vlnově disperzního přístroje [2].....	27
Obrázek 16 - Princip absorpce a přibuzování [2].....	32
Obrázek 17 - Rentgenograf popílku z elektrárny Dětmárovice.....	47
Obrázek 18 - Rentgenograf popílku z elektrárny Chvaletice	47
Obrázek 19 - Detekce skandia na skenu č.4 - Chvaletice.....	53
Obrázek 20 – Skeny č. 4 všech tří analyzovaných vzorků	55
Obrázek 21 - Průměrná relativní chyba měření jednotlivých oxidů.....	69
Obrázek 22 - Kalibrační křivka pro oxid křemičitý	83
Obrázek 23 - Kalibrační křivka pro oxid vápenatý	83
Obrázek 24 - Kalibrační křivka pro oxid hlinitý	83
Obrázek 25 - Kalibrační křivka pro oxid železitý	84
Obrázek 26 - Kalibrační křivka pro oxid sodný	84
Obrázek 27 - Kalibrační křivka pro oxid draselný	84
Obrázek 28 - Kalibrační křivka pro oxid hořečnatý	85
Obrázek 29 - Kalibrační křivka pro oxid manganatý	85
Obrázek 30 - Kalibrační křivka pro oxid sírový.....	85
Obrázek 31 - Kalibrační křivka pro oxid titaničitý.....	86
Obrázek 32 - Kalibrační křivka pro oxid fosforečný.....	86
Obrázek 33 - Kalibrační křivka pro chlór.....	86
Obrázek 34 - Předpokládaný posun kalibrační křivky po přidání vhodných standardů.....	92
Obrázek 35 - Kalibrační křivka bez použití korekce a s použitím korekce zohledňující vlivy absorpce a přibuzování [2]	93

6.3 SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 - ECH – Odchylka měření.....	58
Graf 2 - EMĚ – Odchylka měření	59
Graf 3 - EPO – Odchylka měření	60
Graf 4 - EO1 – Odchylka měření	61
Graf 5 - EO2 – Odchylka měření	62
Graf 6 - LJ – Odchylka měření.....	63
Graf 7 - EPR – Odchylka měření	64
Graf 8 - EPC – Odchylka měření	65
Graf 9 - ETI – Odchylka měření.....	66
Graf 10 - EDĚ – Odchylka měření	67
Graf 11 - Průměrná relativní chyba měření navržené metodiky	72
Graf 12 - Průměrná odchylka měření navržené metodiky.....	72
Graf 13 - Granulometrie - síťový rozbor pomletých popílků	75
Graf 14 - Granulometrie - síťový rozbor neupravených popílků	75
Graf 15 - Granulometrie - křivka relativního zastoupení velikostí částic pomletých popílků	77
Graf 16 - Granulometrie - křivka relativního zastoupení velikostí částic neupravených popílků.....	77
Graf 17 - SiO ₂ - průměrná relativní chyba měření.....	78
Graf 18 - Vliv granulometrie na detekci SiO ₂	79
Graf 19 - Al ₂ O ₃ - průměrná relativní chyba měření.....	79
Graf 20 - Vliv granulometrie na detekci Al ₂ O ₃	80
Graf 21 - Odchylka měření podle kalibrace pro beton	90
Graf 22 - Relativní chyba měření podle kalibrace pro beton	91