



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

OPTIMALIZACE TISKU CHEMICKÉHO KÓDU S XRF IDENTIFIKACÍ

OPTIMIZATION OF CHEMICAL CODE PRINTING WITH XRF IDENTIFICATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tadeáš Uher

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1418/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Tadeáš Uher**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**

Název diplomové práce:

Optimalizace tisku chemického kódu s XRF identifikací

Zadání diplomové práce:

1. Vypracujte rešerši na téma chemické značení a chemické kódy jako skryté ochranné a identifikační prvky čitelné XRF spektroskopií.
2. Připravte kompozice obsahující práškové oxidy kovů podle klíče chemického kódu, připravte tiskové inkousty pro tisk chemických značek s chemickým kódem.
3. Ověřte chemické značky a jejich kód XRF spektroskopií a připravte způsob vyhodnocení naměřených spekter a chemického kódu.
4. Výsledky vyhodnoťte a diskutujte.

Termín odevzdání diplomové práce: 31.7.2020:

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

Bc. Tadeáš Uher
student(ka)

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá tlačou a optimalizáciou chemickej značky s kódom čitateľným XRF technikou. Štúdium sa sústreďí na identifikovateľnosť zložiek tvoriacich chemický kód, a to prostredníctvom analýzy dát v prostredí programu Origin a reprodukovateľnosť analýzy.

Boli študované odozvy XRF signálu na reálnych vzorkách historických dokumentov a identifikované možné rušiacie prvky. Na základe týchto analýz bolo formulované doporučenie pre spôsob vyhodnocovania získaných dát, analýzu kódu a tiež pre zloženie tlačovej formulácie.

ABSTRACT

The Master's thesis deals with study printing and optimization of a chemical labels with a code readable by XRF technique. The study is focusing on the identifiability of components in chemical code through data analysis in the Origin program environment and reproducibility of the analysis.

The responses of the XRF signal on real samples of historical documents were studied and possible interfering elements were identified. Based on these analyses, a recommendation was formulated for the method of evaluating the obtained data, code analysis and also for the composition of the printing formulation.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

XRF, chemické značky, chemický kód, tampónová tlač, ochranné prvky

KEYWORDS

XRF, chemical labels, chemical code, pad printing, protective tags

UHER, Tadeáš. *Optimalizace tisku chemického kódu s XRF identifikací*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124146>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.

PREHLÁSENIE

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

.....
podpis študenta

Podakovanie

V prvom rade sa chcem poďakovať vedúcemu diplomovej práce, pánovi prof. Ing. Michalovi Veselému, Csc., za jeho odborné vedenie, ochotu, rady, čas, ktorý mi pri práci venoval a predovšetkým za jeho trpezlivosť, bez ktorej by táto práca nevznikla. Ďalej by som sa chcel poďakovať Ing. Janovi Krejčímu z VŠCHT v Prahe za pomoc s meraním XRF spektier. V neposlednom rade ďakujem patri mojej rodine a priateľke, za ich porozumenie a podporu pri tvorbe diplomovej práce ako aj počas celého štúdia.

1. ÚVOD.....	6
2. TEORETICKÁ ČASŤ	7
2.1. Materiálová tlač.....	7
2.1.1. Sieťotlač	7
2.1.2. Tampónová tlač	8
2.2. XRF	13
2.2.1. Princíp XRF.....	14
2.2.2. Inštrumentácia XRF	16
2.3. Súčasný stav riešenej problematiky.....	19
2.3.1. Vnútorne morfológické a chemické vlastnosti papiera ako bezpečnostné prvky	19
2.3.2. ED-XRF spektrometria ako vhodná metóda na skúmanie pravosti dokumentov	19
2.3.3. Fotoluminiscentný Eu-dopovaný BaTiO ₃	20
2.3.4. Komerčné tlačové pigmenty obohatené o komplexy tenoyltrifluóracetátu prvkov vzácnych zemín	21
2.3.5. Nanovektory	22
2.3.6. Biluminiscenčný bezpečnostný atrament	23
2.3.7. Mn ²⁺ dopovaný na hexagonálnu fázu NaGdF ₄ Mn.....	24
2.3.8. Laserom indukované oxidačné značenie	24
2.3.9. Nanokryštály NaYF ₄ :Yb, Er stabilizované kyselinou olejovou	25
2.3.10. Modifikované celulózové vlákna.....	26
2.3.11. Luminiscenčné magnetické nanomateriály na báze fluoridov dopovaných lantanoidmi	27
2.3.12. Lantánmi dopované MOF ochranné kódy	28
3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	29
3.1. Chemikálie, zariadenia a software.....	29
3.1.1. Chemikálie a materiál.....	29
3.1.2. Zariadenia	29
3.1.3. Software	29
3.2. Príprava kompozícií.....	30
3.2.1. Mletie a zloženie zmesi S4444	30
3.2.2. Charakterizácia polyméru M (lak LibraPrint)	30
3.2.3. Príprava atramentu so zmesou S4444.....	30
3.2.4. Atrament s ESS a UCNP	30
3.3. Tlač kompozícií	31
3.4. Analýza prenosným ručným röntgenovým fluorescenčným spektrometrom	32
4. VÝSLEDKY PRÁCE A DISKUSIA.....	34
4.1. Porovnanie správnych pozícií prvkov skúmaných XRF technikou a s knihovňou Brucker	36
4.2. Opakovateľnosť merania pomocou XRF techniky	36
4.3. Vplyv príspevku La na pomer intenzít ostatných prvkov k Nb	37
4.4. Použitie ekvisignálnej zmesi v praxi – tlač značky na archiválie	38
5. ZÁVER.....	59
6. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV.....	60
7. LITERATÚRA.....	61

1. Úvod

Diplomová práca sa zaoberá značením archívnych papierových dokumentov a ich identifikáciou pomocou röntgenovej fluorescencie.

Vďaka rozšíreniu digitálnych technológií sa stále častejšie objavujú identifikačné prvky s elektronickým čítaním, medzi ktoré sa radia čiarové a šachovnicové QR kódy alebo taktiež aj čisté elektronické identifikačné prvky, ako sú napríklad RFID prvky a rôzne iné čipy s bezkontaktným čítaním. Z vyššie spomenutých elektronických prvkov sa za najrozšírenejšie a najčastejšie používané pokladajú systémy založené na čiarových alebo QR kódoch s optických čítaním. Tieto systémy sú dnes masívne rozšírené v celej rade oborov. V archívnej praxi je čiarový kód dostatočný pre presný popis typu dokumentu a jeho zaradenie. Technické vybavenie pre čítanie a tlač kódov nie je investične náročné. Avšak aj v tomto prípade je nevýhodou viditeľnosť značky, za najväčšie negatívum sa pokladá jeho jednoduchá kopírovateľnosť. Z toho vyplýva, že kódy tak nemajú prakticky žiadnu ochrannú funkciu. RF značky predstavujú technologickú evolúciu čiarových kódov v podobe bezkontaktného čítania. Medzi výhody používania takýchto typov značiek radíme ich minimálne estetické rušenie. Najbežnejším spôsobom aplikácia RF značky sú biele nálepky rádovo centimetrových rozmerov.

Avšak, vyššie popísané systémy nie sú primárne určené pre vlastnícku príslušnosť archiválií v prípade nájdenia po strate či zachytení odcudzeného dokumentu, ale prosté radenie a identifikáciu radov dokumentov zoskupených na určitom mieste. Pokiaľ je archívny dokument predmetom záujmu nepoctivého jednanca (krádež, odcudzenie, falšovanie), je odstránenie vyššie popisovaných značiek pre páchatel'a triviálne a následné určenie pôvodného vlastníka takmer nerealizovateľné.

Riešením takéhoto problému je postup, kedy sa archivovaný predmet označí spôsobom, ktorý nie je pri bežnom prezeraní evidentný a unikne tak pozornosti páchatel'a, ale pri prípadnom zachytení umožní prečítanie kódov a preukázanie pôvodného vlastníka archiválie. Je nutné podotknúť, že značka na archívnom dokumente by mala niesť aspoň krátku informáciu jednoznačne identifikujúcu vlastníka.

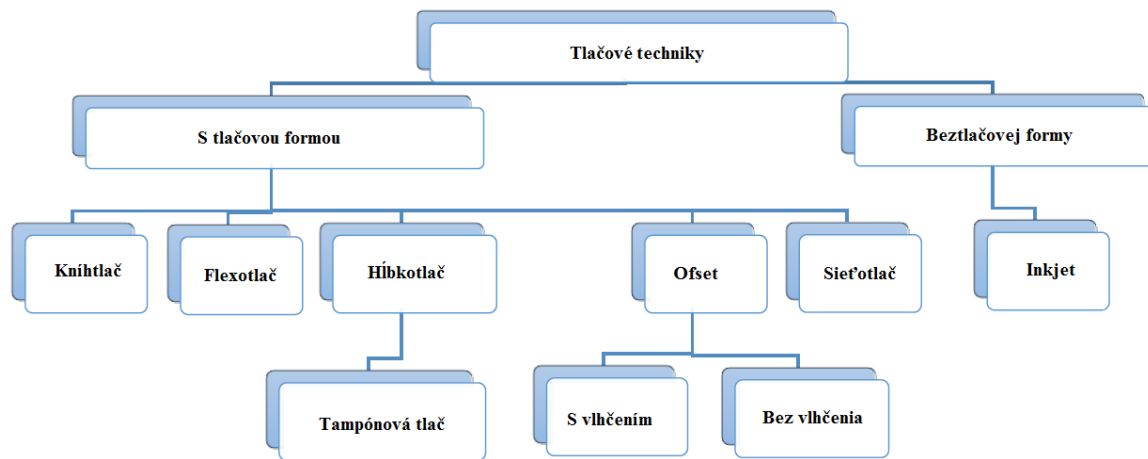
Za týmto účelom bolo popísaných niekoľko riešení pre tvorbu a čítanie krátkych skrytých kódov založených na veľmi širokej škále technologických princípov. Zďaleka najpopulárnejším princípom je využitie fluorescencie.

Pre bezkontaktné čítanie kódov založených na prvku zložení značky sa veľmi perspektívne javí röntgenová fluorescencia XRF. Röntgenová fluorescenčná spektrometria poskytuje meranie a identifikáciu prvku pomocou jeho charakteristickej emisnej vlnovej dĺžky alebo energie. Touto metódou je možné odlišovať rôzne prvky, a preto nám táto metóda analýzy môže poskytnúť dostatočnú kapacitu pre tvorbu krátkych kódov a ich pohodlné nedeštruktívne čítanie pomocou ručného teda prenosného prístroja, čo umožňuje analýzy aj v teréne – v archívoch, múzeách, či miestach, kde sa našiel konkrétny odcudzený dokument [1, 2].

2. Teoretická časť

2.1. Materiálová tlač

Princípom materiálovej tlač je nanášanie materiálu na substrát pomocou niektorej z tlačových techník. Pri týchto technikách funkčná kvapalina nahradzuje farbu alebo atrament. Materiálová tlač spočíva v nanášaní materiálu do tenkých vrstiev. Toto nanášanie môže byť realizované pomocou tlačových foriem alebo bez nich. Tlačové techniky sa teda môžu rozdeliť do dvoch hlavných skupín a to na techniky s tlačovou formou a bez tlačovej formy. Do kategórie techník s tlačovou formou je možné zaradiť flexotlač, hĺbkotlač, tampónovú tlač, ofset a sieťotlač. Všetky tieto techniky potom môžu byť realizované ako sheet-to-sheet tlač alebo roll-to-roll. Do kategórie techník bez tlačovej formy patrí napríklad ink jet [3].



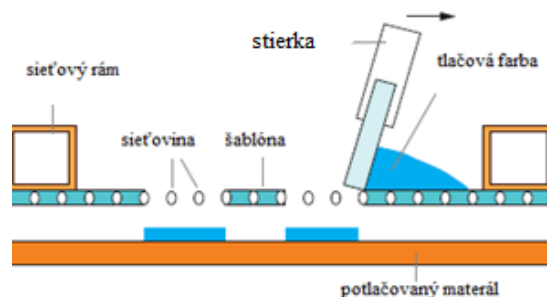
Obr. 1: Klasické tlačové techniky vhodné pre materiálovú tlač [4]

2.1.1. Sieťotlač

Sieťotlač je jednou z najstarších tlačiarenských techník. Je to technika využívajúca tlačovú formu z materiálu, ktorý umožňuje pretlačenie farby na potlačovaný materiál len v miestach, kde sa má vytvoriť obraz. Táto technika nachádza široké uplatnenie mimo klasickú polygrafickú výrobu. Podľa oblastí využitia sa sieťotlač delí na umeleckú, grafickú, technickú a textilnú.

Výsledkom umeleckej sieťotlače (serigrafie) bývajú zvyčajne originálne výtvarné diela alebo série autorizovaných grafických listov. Do oblasti grafickej sieťotlače sa radia prevažne nízkonákladové tlačiarenské zákazky, obsahujúce grafické motívy alebo text, napr. tlač plagátov, parciálne lakovanie ofsetových tlačí, potlač kartonáže či tlač na samolepiace materiály alebo plastové dosky. Hlavné využitie grafickej sieťotlače je v oblasti reklamy (reklamné pútače, informačné cedule). Technickou sieťotlačou sa rozumie potlač najrôznejších predmetov, napr. výliskov, optických diskov, plastových ovalov, hračiek, palubných dosiek automobilov, autoskla, obalov, fľašiek, keramiky a mnoho ďalších výrobkov. Špeciálnou oblasťou technickej sieťotlače je výroba plošných spojov v elektrotechnike alebo potlač skla a keramiky špeciálnymi farbami. Technickou sieťotlačou sa taktiež nanášajú lepidlá na rôzne výrobky v automobilovom a galantérnom priemysle, krycie vrstvy pred práškovým lakovaním alebo máčaním výrobkov, leptacie kryty pre galvanoplastiku a pokovovanie, sklenené vitráže atď. V textilnom priemysle sa sieťotlač používa pre potlač konfekcie, tričiek, vlajok,

prestierania, rôznych reklamných predmetov a taktiež k potlači pásov tkanín a textílii (filmová tlač) [3].



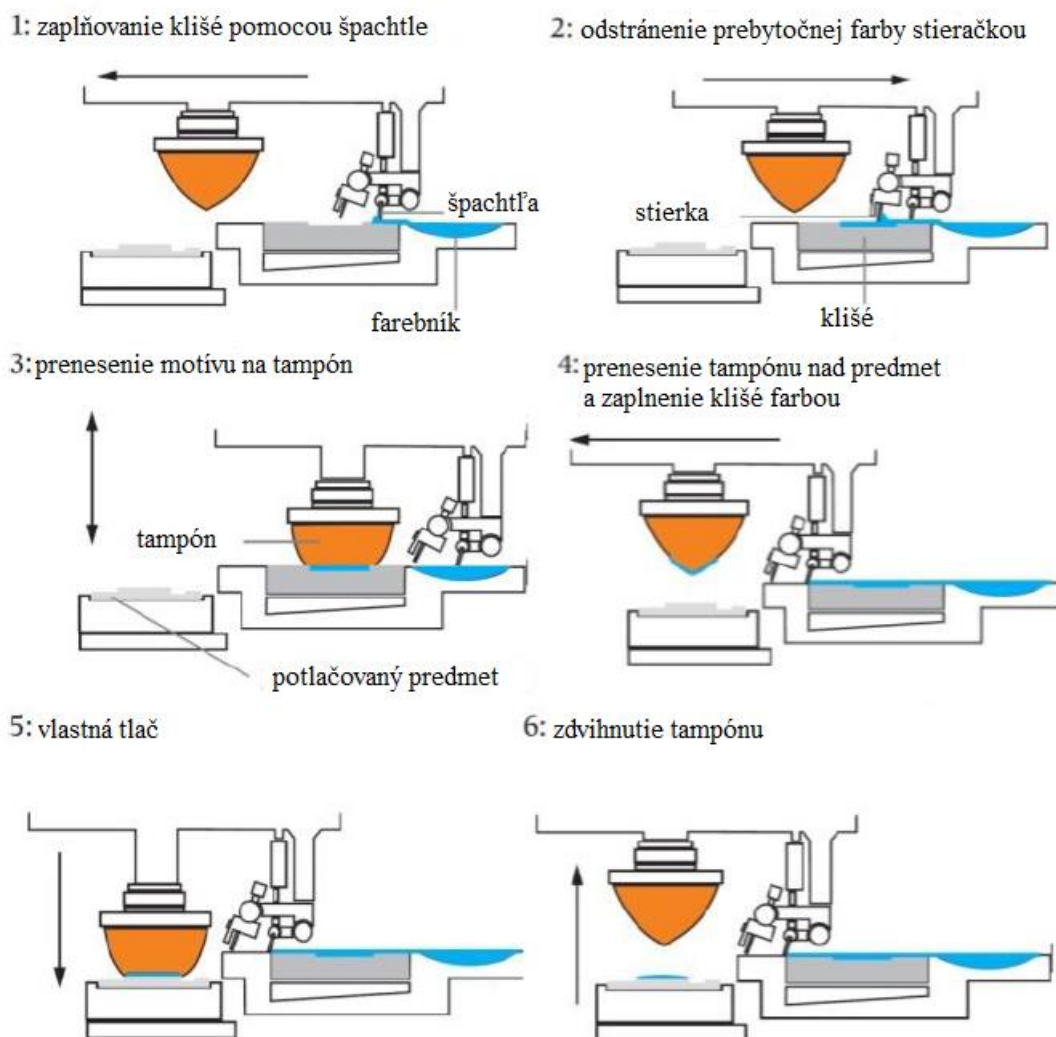
Obr. 2: Schéma prenosu tlačovej farby v sieťotlačí [3]

2.1.2. Tampónová tlač

Tampónová tlač je tlačová technika, ktorá nachádza svoje uplatnenie mimo klasickú polygrafiu. Využíva sa k potlači reklamných predmetov menších rozmerov, hračiek, domácich potrieb, sklenených alebo keramických predmetov rôznych varov, obalov, športových potrieb alebo autopríslušenstva. Tampónovou tlačou sa tlačia stupnice a označenia na meracích, optických alebo lekárskeho prístrojov a pomôcok, využíva sa pre označenie rôznych súčiastok aj v elektrotechnike.

Tampónová tlač je technika nepriamej tlače z hĺbky a používa sa pre tlač jednou alebo viacerými farbami. Tlačová forma, označovaná ako kliše, môže byť plochá alebo valcová; tlačové prvky sú zahĺbené do povrchu. Pri tlači je tlačová forma zaplnená tlačovou farbou, ktorá je následne z tlačových jamiek pod tlakom prenesená najprv na pružný tampón a z neho na potlačovaný predmet. Ten môže byť rôzne tvarovaný, zaoblený, alebo vyvýšený. Pri príprave tlače musí byť predloha korigovaná na deformáciu obrazu s ohľadom na tvar potlačovaného predmetu.

Tlačový proces prebieha cyklicky v niekoľkých krokoch. Najprv je stierkou na kliše nanosená tlačová farba z farebníka. Následne je prebytočná farba zotrená z povrchu kliše stierkou tak, aby zostala len v zahĺbených tlačových jamkách a zároveň sa presúva tampón nad kliše. V ďalšom kroku sa tampón pritlačí na povrch formy a opäť zdvihne. Potom sa presunie späť nad potlačovaný predmet a súčasne je forma opäť zaplnená farbou. Z farby na tampóne sa čiastočne odparí rozpúšťadlo, a tak sa farba stane viac lepkavou. V ďalšom kroku sa tampón pritlačí na potlačovaný predmet a preniesie naň tlačový obraz. Potom sa tampón zdvihne, vráti nad kliše s farbou a celý cyklus sa opakuje. Jednotlivé kroky spolu s hlavnými súčasťami tlačovej jednotky znázorňuje obr. 3 [3].



Obr. 3: Schematický postup prevedenia tampónovej tlače [3]

2.1.2.1. Farby pre tampónovú tlač

Tlačová farba musí byť formulovaná tak, aby dobre priľnula na silikónový povrch tampónu, ktorý má nízke povrchové napätie. Pigmenty sú mleté výrazne jemne a dávajú sa vo vyššom podiele, aby sa zvýšila krycia schopnosť farieb v tenšej vrstve. Používajú sa farby jednozložkové, dvojitkové, tvrditeľné UV žiarením a špeciálne. Výber farby sa riadi druhom potlačovaného materiálu. Pre potlač papiera a bežných plastov sa používajú jednozložkové farby zasychajúce odparením rozpúšťadla, pre potlač neporéznych povrchov (kovy a sklo) dvojitkové farby a UV žiarením tvrditeľné farby, pre potlač keramiky špeciálne druhy farieb. Pre zrýchlenie zasychania farieb a zlepšenia adhézie farby sa predovšetkým pri tlači viacej farbami používa sušenie teplým vzduchom, infračerveným žiarením alebo plameňom [3].

2.1.2.2. Tlačové formy pre tampónovú tlač

Hĺbka jamiek v tlačovej forme je asi 20-30 μm . Kliše môže byť vyrobené z rôznych materiálov, používajú sa kliše fotopolymérne, oceľové (s hrúbkou 0,5 mm alebo 10 mm) a keramické.

Fotopolymérne kliše, v praxi označované ako polymérne, sú zhotovené z tenkej kovovej doštičky hrúbky 0,3-0,4 mm, na ktorú je nanosená rovnako silná vrstva fotopolyméru.

Do vrstvy negatívneho fotopolyméru sa v kopírovacej jednotke z pozitívnej filmovej predlohy nakopíruje obrazový motív. Miesta, ktoré sú exponované, sa polymeráciou vytvrdia, neexponované časti fotopolymérnej vrstvy zostávajú nezmenené.

Po osvite tlačového motívu nasleduje ešte druhý osvit, pri ktorom sa na tlačovú formu nakopíruje z negatívnej filmovej predlohy sieť kruhových bodov. Používajú sa siete o hustote 80-120 lpc s tónovou hodnotou 75-80 % (tzv. technologické rastre).

Pri druhom osvite sa v miestach, ktoré pri prvom osvite neboli exponované, vytvorí sieť kruhových bodov, ktoré po vymytí neexponovaného polyméru z tlačiacich miest vytvorí oporné body pre stierku. Vytvorenie oporných bodov je nevyhnutné u väčších farebných plôch, pretože bráni možnému zanoreniu stierky do vyhlbeného miesta klišé pri stieraní farby z povrchu formy.

Po osvite nasleduje vymytie nevytvrdeného fotopolyméru vodou alebo alkoholom (podľa typu klišé), sušenie a dodatočný osvit, ktorý dokončí dotvrdenie fotopolymérneho materiálu a zaistí tak väčšiu tvrdosť a dlhšiu životnosť klišé.

Vďaka jednoduchšej výrobe sú polymérne klišé v praxi najviac používané. Je možné s nimi dosiahnuť okolo 30 tis. tlačí.

Oceľové klišé s hrúbkou kovovej doštičky 0,5 mm (*tlačové planžety*), sú určené pre 200-300 tis. výtlačkov. Na kovovú doštičku je nanosená fotocitlivá, chemicky odolná vrstva. Táto vrstva slúži ako obrazotvorná vrstva, ktorá plní funkciu ochrannej masky pri následnom procese leptania.

Do fotocitlivej vrstvy sa v osvitovej jednotke nakopíruje tlačový motív, potom druhým osvitom sieť kruhových bodov pre vytvorenie oporných miest. Nasleduje vyvolanie, pri ktorom sa odplaví nevytvrdený materiál. Tým sa obnažia miesta, ktoré budú v ďalšom kroku vyleptané v leptacom kúpeli. Po vyleptaní nasleduje opláchnutie vodou, prípadne neutralizácia a odstránenie zvyškov fotocitlivej vrstvy organickým rozpúšťadlom.

Existujú aj *hliníkové* alebo *oceľové* klišé so špeciálnou vrchnou vrstvou, do ktorých sa tlačový motív vypaľuje laserom.

Oceľové klišé s hrúbkou kovovej doštičky 10 mm sú vyrobené zo špeciálnej nástrojovej oceli, ktorá je potiahnutá fotocitlivou vrstvou. Taktiež sa pripravujú leptaním, ale po leptaní sa pre zvýšenie tvrdosti ešte kalia. V oceľovej doske je možné tlačové jamky vypáliť priamo, digitálne riadeným laserovým lúčom. Tento typ klišé sa využíva pri vysokých tlačových nákladoch vyžadujúcich vysokú presnosť tlače. Uplatnenie má predovšetkým v priemyslových výrobných podnikoch, kde sa potláčajú sériovo vyrábané predmety. Životnosť je až milión tlačí.

Keramické klišé sú taktiež určené pre veľké tlačové série. Sú vyrobené zo špeciálnej keramiky. Ich životnosť je až dva milióny tlačí. Povrch keramického klišé sa do povrchu dosky vypaľuje laserom [3].

2.1.2.3. Tlačové tampóny a druhy tlačových tampónov

Tlačové tampóny sa odlievajú zo silikónového kaučuku pomocou formy a po vulkanizácii sú nalepené na držiak. Pre rotačnú tampónovú tlač sa používajú tampóny upevnené na kovovom

valci. Silikónový tampón by mal byť pružný a odolný voči oderu, mechanickému namáhaniu a voči používaným farbám a riedidlám. Jeho povrch by mal byť dokonale hladký a mal by mať stabilnú hodnotu povrchového napätia. Silikónový olej obsiahnutý v tampóne zaisťuje dokonalé oddelenie tlačovej farby od povrchu tampónu, a tak je všetká farba z tampónu prenášaná na potlačovaný predmet.

Tvrdosť tampónov sa bežne pohybuje v rozmedzí 2-20 Shore A, rotačné tampóny, tampóny so segmentmi a tampóny pre niektoré špeciálne aplikácie majú tvrdosť vyššiu (30-40 Shore A). Tampóny bývajú podľa tvrdosti farebne rozlíšené. Tvrdý tampón lepšie prenáša farbu, umožňuje väčšiu jemnosť a brilantnosť tlače, má väčšiu životnosť a menší sklon ku kmitaniu v rýchlobežných strojoch. Mäkké tampóny sa zase používajú pre tlač veľkých plôch a predmetov tlačových skúšok. Životnosť tampónov sa pohybuje v rozmedzí 20-500 tis. výtlakov. Ostré hrany a čiastočky nečistôt na potlačovanom predmete, neodborné čistenie a skladovanie životnosť znižuje. Tampóny by mali byť skladované pri stálej teplote (18 °C) v tmavom priestore. Nový tampón je potrebné pred prvou tlačou otrieť mäkkou buničitou vatou s riedidlom do farby. Po ukončení tlače sa musí tampón očistiť a ošetriť silikónovým olejom. Nesmie sa utierať do sucha alebo otierať rukou.

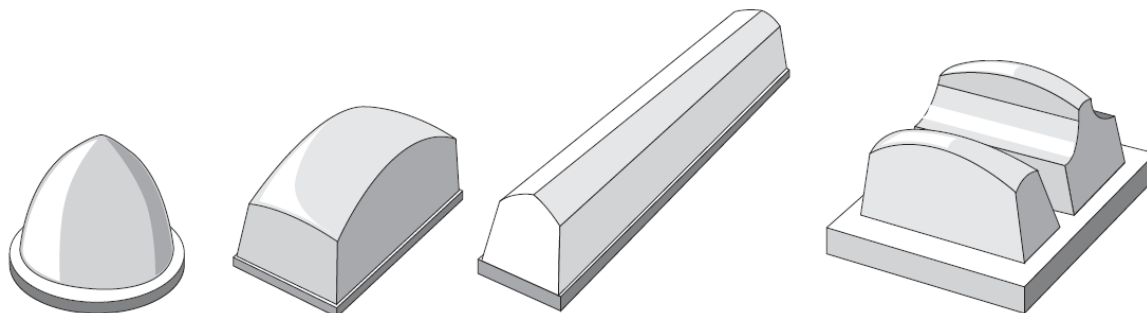
Tampóny môžu mať tvar okrúhly, uhlový, rozšírený alebo špeciálny.

Pre *okruhly tvar* je ideálnym zástupcom polkruhový špicatý tampón. Charakteristickou vlastnosťou tohto tvaru je, že rozloženie na každú stranu je rovnaké, a preto sa nemôže zachytiť vzduch medzi tampónom a povrchom atramentového filmu. Takýto tampón dokonale zachycuje a prenáša atrament z platne na výrobok.

Pri využití tampónu *uhlového tvaru* sa dajú tlačiť obrazy, ktoré majú rozšírené a hranaté strany. Aby sa dosiahol dobrý výsledok odrazu, je nevyhnutné mať tampón s viac špicatým stredom.

Valcovanie rozšírenými tvarmi tampónov sa uskutočňuje len na dvoch stranách, výsledok tlače je často horší. Ak sú takéto tampóny zaoblené na vrchu, tak toto zaoblenie spôsobuje zlú tlač práve v tejto zaoblenej oblasti.

Zaujímavým druhom tampónov sú tampóny so *špeciálnym tvarom*. Sú najdrahšie, ich výroba je náročná, zdĺhavá a často sa musia testovať pre dosiahnutie konkrétneho výsledku, ktorý zákazník požadoval [3].



Obr. 4: Druhy tampónov – zľava doprava: okrúhly tvar, rozšírený tvar, uhlový tvar a tampón so špeciálnym tvarom [3]

2.1.2.4. Tlačové stroje pre tampónovú tlač

Stroje sa delia podľa veľkosti potlačovanej plochy, počtom tlačných farieb, stupňom automatizácie, typom farebníku a ďalšími konštrukčnými prvkami, odvodenými od potlačovaných predmetov.

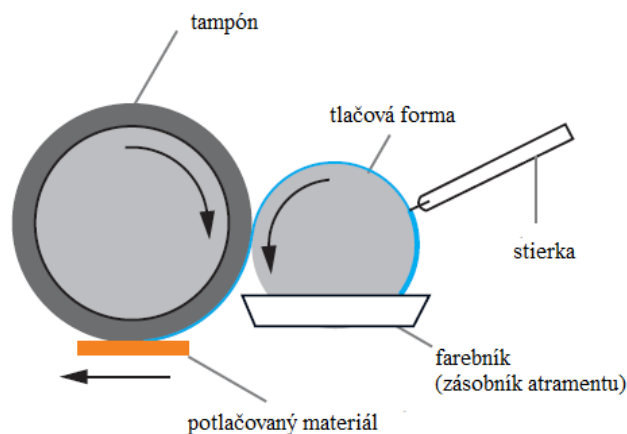
Podľa stupňa automatizácie sa tlačové stroje delia na ručné tlačové zariadenia, poloautomaty a automaty.

Ručné zariadenia sú najjednoduchšie a najlacnejšie, bez akýchkoľvek prvkov automatizácie. Pohyb tampónu, nanášanie aj stieranie farby sa ovláda rukou pomocou jednej alebo dvoch pák.

V prípade *poloautomatických zariadení* obsluha vykonáva ručné nakladanie a vykladanie potlačovaných predmetov. Vlastná tlač prebieha automaticky. Pri vlastnej tlači sa dá nastaviť a regulovať počet a rýchlosť jednotlivých taktov. Vďaka presnému súradnicovému nastaveniu tampónu je zabezpečená súťaž všetkých farieb.

V prípade *automatických strojov* prebieha automaticky celý tlačový proces vrátane nakladania a vykladania potlačovaných predmetov. Tieto predmety sú umiestnené na transportnom dopravníku alebo v zásobníku. Výhodou automatických strojov je vybavenosť, ktorú predstavuje súčasť pre automatické čistenie tampónu.

Rotačná tampónová tlač sa uplatňuje pri potlači malých predmetov vo vysokom počte. Tlačová forma, ktorá má tvar valca, sa otáča v otvorenom farebníku (zásobníku pre farbu), stierka odstraňuje tlačovú farbu z netlačiacich miest povrchu valca a farba tak zostáva vo vyhlbených miestach. Tlačový motív sa preniesie na otáčajúci sa valcový tampón alebo na jednotlivé menšie tampóny symetricky umiestnené po obvodu tlačového valca. Synchronne dochádza k prenosu farby z tampónu na potlačované predmety, ktoré do miesta tlače privádza špeciálny dopravník.

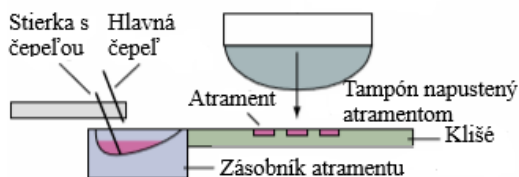


Obr. 5: Schéma funkcie rotačného tampónového stroja [3]

Podľa konštrukcie zásobníka atramentu (farebníku) sa tlačové stroje delia na stroje s otvoreným systémom a stroje s uzatvoreným systémom.

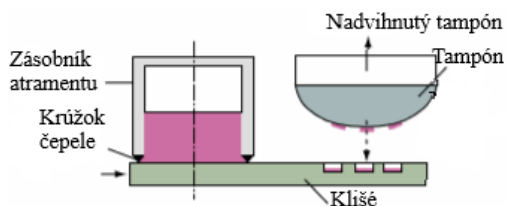
Otvorený zásobník atramentu (farebník) tvorí otvorená nádobka s tlačovou farbou. Počas tlače dochádza k odporovaniu rozpúšťadla a tým k zmene vlastností farby. Pri tlači väčšieho množstva je potrebné farbu kontrolovať a upravovať. Nádobka farebníku je vedľa klišé pod

jeho úrovňou, farba sa na tlačovú formu nanáša valčekom alebo špachtličkou na nanášanie. Prebytočná farba sa stiera z neodtlačených miest stierkou.



Obr. 6: Schéma funkcie otvoreného zásobníku atramentu (farebníku)[3,5]

Uzatvorený zásobník atramentu (farebník) tvorí nádoba obdĺžnikového, oválneho alebo kruhového profilu. Svojimi hranami prilieha tesne k tlačovej forme. Farba je uzatvorená v nádobke. Z toho vyplýva, že sa počas tlače nemenia vlastnosti farby. Zásobník atramentu sa pohybuje po tlačovej forme. V momente, keď sa presunie na tlačový motív, dochádza k zaplneniu klišé farbou. Pri spätnom pohybe farebníku dôjde k šetreniu prebytočnej farby jeho hranami. Za najväčšie plus takéhoto systému sa považuje spomalenie respektíve zamedzenie odparovania rozpúšťadla. Tým sa reologické vlastnosti farby zachovávajú dlhodobo, tlač je stabilnejšia. V neposlednom rade nám takýto systém umožňuje zvýšiť rýchlosť tlače a taktiež aj zvýšiť kvalitu tlače pri viacfarebnej tlači [3,5].



Obr. 7: Schéma funkcie zatvoreného zásobníku atramentu (farebníku) [3,5]

2.2. XRF

Röntgenová fluorescenčná spektrometria je analytická metóda, ktorá sa využíva na charakterizovanie chemického zloženia rôznych druhov materiálov. Tieto materiály môžu byť pevnej, kvapalnej, práškovej alebo inej formy. XRF taktiež môže byť využívaná pre určenie hrúbky a zloženia vrstiev a povrchov.

XRF je rýchla nedeštruktívna metóda a zvyčajne vyžaduje len minimálnu prípravu a úpravu vzorky. Uplatnenie tejto analytickej metódy je veľmi široké, zahrňuje napr. kovový, cementársky, ropný, plastový a potravinársky priemysel spolu s ťažbou surovín, mineralógiu a geológiu, analýzu životného prostredia (voda a odpady). Svoje uplatnenie má táto technika aj vo výskume a farmácii.

Táto analytická metóda sa rozdeľuje na dva hlavné systémy: energetický disperzný systém (EDXRF) a vlnovo disperzný systém. (WDXRF). Prvky, ktoré možno analyzovať EDXRF, sú v rozsahu od Na po U a pre WDXRF od Be po U [6,7].

2.2.1. Princíp XRF

Emisia röntgenového žiarenia

Elektrónový obal atómu obsahuje vrstvy K (hlavné kvantové číslo $n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), atď. Elektróny ich zaplňujú za splnenia elektrónovej konfigurácie tak, aby zaujali najnižšie energetické hladiny. Energetické rozdiely medzi susednými vnútornými vrstvami sú veľké a výrazne sa znižujú smerom od jadra.

Ak je vnútorný elektrón vyrazený z atómu prudko letiacim zdrojovým elektrónom alebo účinkom iného röntgenového žiarenia (excitácia elektrónu), vzniká vakancia, do ktorej rýchlo padá vzdialenejší elektrón. Prebytočná energia sa uvoľní ako fotón röntgenového žiarenia (fotoelektrón). Energetické rozdiely medzi týmito hladinami závisia na protónovom čísle, preto je aj energia röntgenového žiarenia jeho funkciou. Elektróny vnútorných vrstiev sa nezúčastnia väzieb, a tak na tom, ako je atóm chemicky viazaný, závisí minimálne.

Túto vakanciu na danej vrstve doplňuje elektrón z rôzne vzdialených hladín (relaxácia). Dochádza pri tom k emisii sekundárneho RTG žiarenia. Pre každú vrstvu K, L, M atď., na ktorú sa elektrón vracia, existujú skupiny emisných čiar nazývaných ako K séria, L séria, M séria atď. Najnižšia vlnová dĺžka v danej sérii čiar odpovedá preskoku elektrónu na danú vrstvu z najvyššej vrstvy atómu a najvyššia vlnová dĺžka odpovedá preskoku elektrónu z najbližšej vrstvy. Čiary majú rôznu intenzitu, ktorá závisí na pravdepodobnosti prechodu. S rastúcim protónovým číslom Z klesá vlnová dĺžka sledovanej série čiar. Nie všetky prechody sú možné. Dovoľené sú prechody elektrónov, ktoré sa riadia výberovými kvantovými pravidlami [6,7].

Javy, ktoré nastávajú pri vyžiarení elektrónu z vnútornej hladiny:

1. Primárna excitácia

- *Pružná zrážka* – zrazenie elektrónu s jadrom atómu, energia elektrónu sa nemení, mení sa smer elektrónu
- *Nepružná zrážka* – pri zrážke tohto typu elektrón stráca časť energie alebo celú svoju energiu
 - elektrón je vyrazený z vnútornej hladiny atómu, primárny elektrón zmenšuje svoju kinetickú energiu o súčet ionizačnej energie hladiny, kde vakancia vznikla. Pri procese relaxácie dochádza buď k emisii Augerových elektrónov alebo RTG žiarenia
 - elektrón je v elektrickom poli atómu brzdený, vzniká tzv. spojité (brzdé) žiarenie
 - môže dôjsť k excitácii a následnej deexcitácii valenčných elektrónov, táto deexcitácia je spojená s emisiou žiarenia z ultrafialovej a viditeľnej oblasti spektra

2. Sekundárna excitácia: uskutočňuje sa vplyvom vysokoenergetických fónov. Ak je látka ožiarená RTG žiarením, dochádza k budeniu charakteristického röntgenového žiarenia. Tento druh excitácie poskytuje iba čiarové spektrum (primárna excitácia poskytuje prekrytie

spektrálnych čiar). Prechádzajúce röntgenové žiarenie hmotou je zoslabované. Prebiehajú tieto deje:

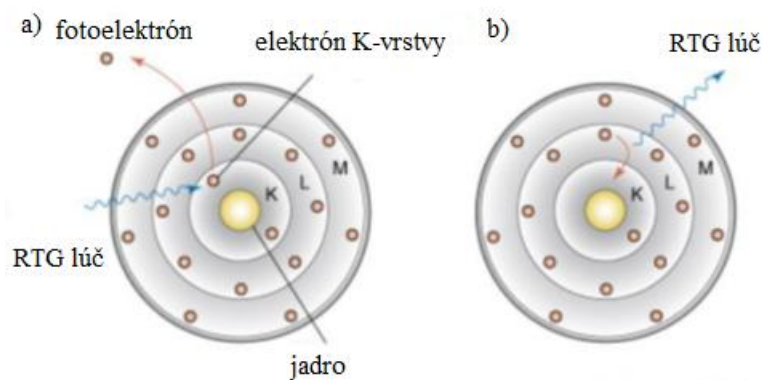
- Absorpcia fotónu elektrónom, ktorý sa nachádza na vnútornej vrstve, následne je tento elektrón uvoľnený (fotoefekt) a na jeho mieste vzniká vakancia
- Koherentný (Rayleigh) rozptyl
- Nekoherentný (Comptonov) rozptyl

Vzniknutá vakancia môže byť zaplnená dvoma spôsobmi:

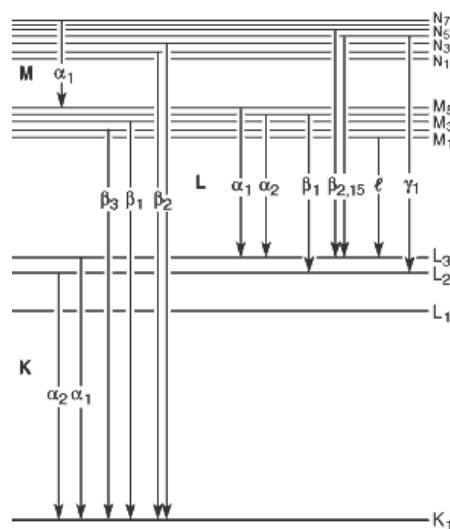
1. Žiarivým prechodom – emisia röntgenového žiarenia
2. Nežiarivým prechodom – emisia Augerových elektrónov

Pre využití tejto techniky ako analytickej metódy je dôležité to, koľko vakancií sa zaplní žiarivým prechodom. Popisuje to rovnica röntgenofluorescenčného výt'azku ω_q , ktorá udáva pre sériu q počet žiarivých prechodov n_z z celkového počtu vakancií n_q na hladine q [8,9].

$$\omega_q = \frac{n_z}{n_q} \quad (1)$$



Obr. 8: Princíp XRF, a) vyrazenie elektrónu, b) obsadenie vakancie [10]



Obr. 9: Schematické zobrazenie vzniku röntgenového čiarového spektra, prechody elektrónov pri deexcitácii [11]

2.2.2. Inštrumentácia XRF

XRF analýza sa skladá z troch základných blokov: budenia charakteristického žiarenia, monochromatizácii vybudeneho žiarenia, detekcii a vyhodnotenie spektra.

Zdrojom budiaceho rtg. žiarenia je röntgenová trubica tzv. **röntgenka**. V klasickom prevedení röntgenku tvorí evakuovaná banka, v ktorej sú umiestnené dve elektródy a to katóda K a anóda A. Elektróny emitované z katódy žhavené elektrickým prúdom sú urýchľované anódovým napätím U_a o veľkosti rádovo desiatok až stoviek keV. Katóda je obklopená (Wehneltovým) valcom W, ktorý je vodivo spojený s katódou. Tento valec tvorí fokusačnú elektródu sústreďujú elektrónový zväzok do malej oblasti na povrchu anódy. V mieste dopadu elektrónov na anódu vzniká röntgenové žiarenie. V tomto usporiadaní môže röntgenka tvoriť takmer bodový zdroj spojitého (brzdného) žiarenia a taktiež zdroj charakteristického žiarenia s diskretným spektrom. Po technickej stránke prešla röntgenka v posledných desaťročiach procesom miniaturizácie, čo umožnilo z pôvodných sálových xrf spektrometrov prejsť na stolné a dokonca na prenosné ručné prístroje [12].

Ďalším spôsobom budenia je **budenie rádioizotpmi**, ktoré produkujú stabilné žiarenie vhodné pre budenie stredne ťažkých a ťažkých prvkov. Dochádza k priamemu ožarovaniu vzoriek vysokoenergetickým žiarením alebo elektrónmi, ktoré sú produkované pri rádioaktívnom rozpadne príslušného rádionuklidu. Rozmerovo sú to malé a lacné zdroje bez nutnosti napájania.

Posledným spôsobom budenia je **budenie polarizovaným žiarením**, používa sa pri znížení pozadia spektier. Žiarenie z röntgenky dopadá pod ostrým uhlom na odrazený polarizačný filter, z ktorého sa odráža konkrétne polarizované žiarenie [13].

Kolimátor xrf spektrometra pozostáva z tenkých kovových tyčí alebo platničiek. Jeho funkciou je vytvárať paralelný zväzok lúčov.

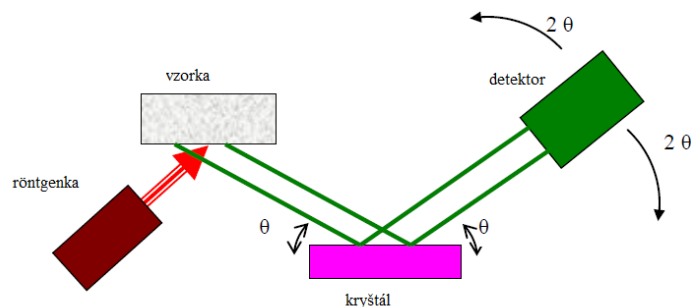
Detektormi fotónov, ktoré sa pri tejto analytickej metóde najčastejšie používajú, sú prietokový plynový, scintilačný zberný detektor, polovodičové detektory a Geigerov-Müllerov sčítač [8].

Ako bolo v úvode spomenuté, spektrometrický systém môže byť rozdelený na dve hlavné skupiny:

- **Vlnovo disperzný systém (WDXRF)** – monochromatizácia prebieha v monochromátore na základe určenia vlnovej dĺžky fotónu, na disperziu monochromatického žiarenia sa používa vhodný kryštál
- **Energetický disperzný systém (EDXRF)** – monochromatizácia prebieha v detektore na základe určenia energie fotónu

Vlnovo disperzný systém

Rozklad fluorescenčného žiarenia vo vlnovo disperzných prístrojoch sa deje difrakciou na kryštálovej mriežke. Braggov popis difrakcie vychádza z predstavy, že difraktovaný lúč vzniká odrazom od určitej sústavy rovnobežných rovín, v ktorých sú atómy v kryštáli lokalizované.

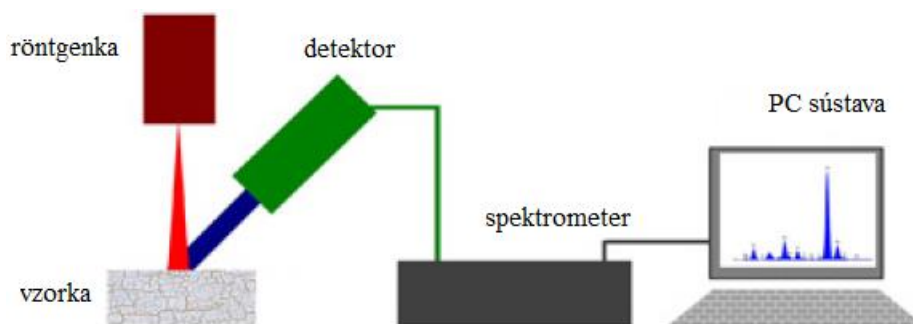


Obr. 10: Schéma usporiadania vlnovo disperzného XRF spektrometru [12]

Dopadajúci aj difraktovaný lúč zvierajú s uvažovanou sústavou rovín rovnaký uhol, ktorý odpovedá zákonu odrazu – žiarenie difraktované rôznymi atómami danej roviny sa superponuje s rovnakou fázou podobne, ako je tomu pri obyčajnom odraze na rovinnom rozhraní [12].

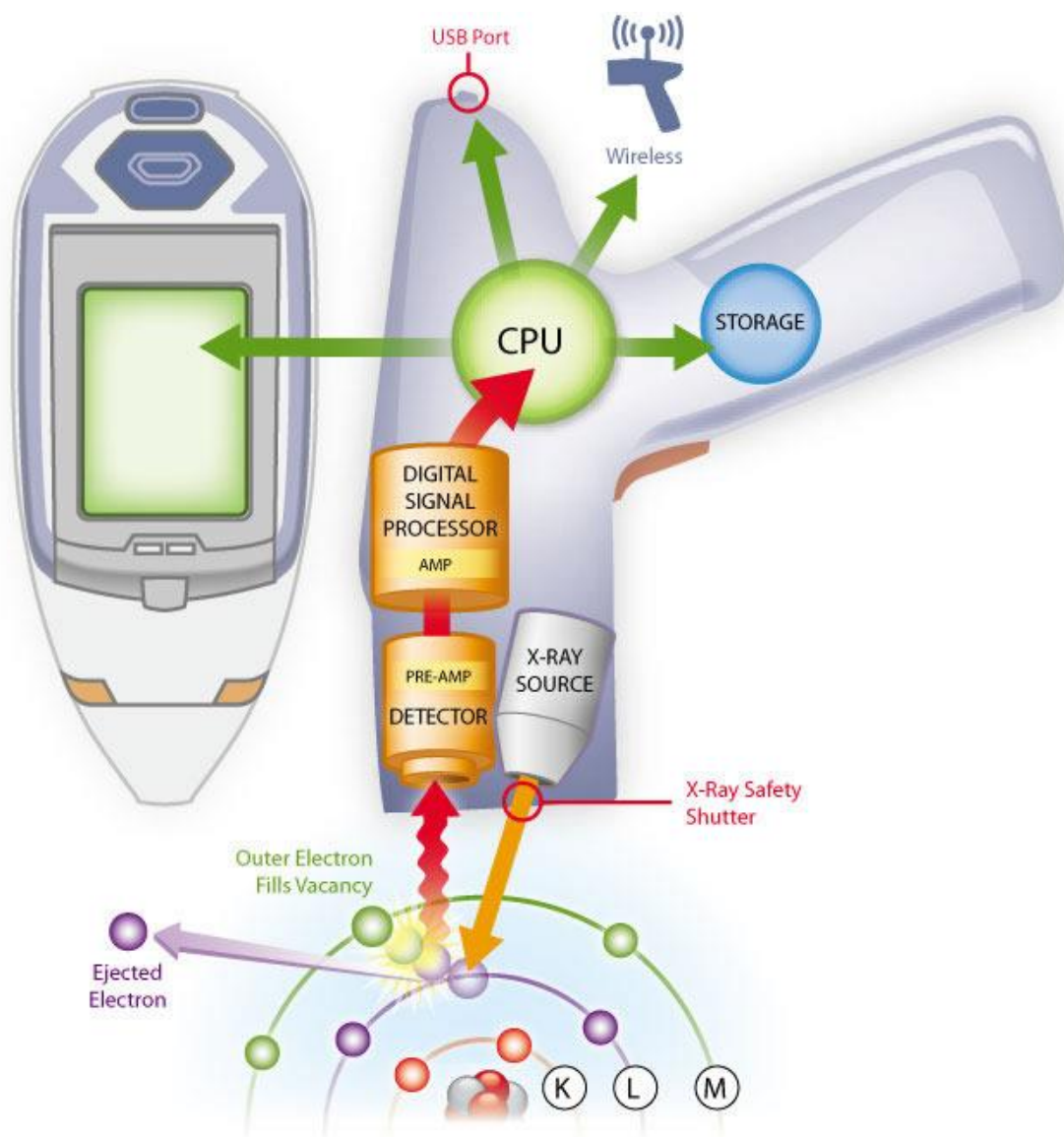
Energetický disperzný systém

Energetické disperzný spektrometre k svojej činnosti nepotrebujú monochromátor, a preto v ich konštrukcii nie sú žiadne pohyblivé prvky. Avšak, vyžadujú si použitie proporcionálneho detektoru rozlišujúceho nie len počet fotónov, ale aj ich energií. V súčasnosti sa využívajú hlavne polovodičové detektory. Sú obvykle vyrobené z veľmi čistého germánia alebo kremíku dotovaného lítiom – tzv. Si(Li) detektory. Ak vnikne do aktívnej vrstvy detektoru kvantum ionizujúcich žiarení, ionizačné energie spôsobia v polovodiči preskok úmerného množstva elektrónov do vodivého pásma a vznik elektrón-dierových párov. Tieto elektróny sa v elektrickom poli okamžite začnú pohybovať ku kladnej elektróde (a diery k zápornej). Z toho vyplýva, že elektrickým obvodom prejde krátky prúdový pulz, na pracovnom odpore R vznikne napäťový úbytok a cez kondenzátor C sa elektrický pulz prevedie k predzosilňovaču [12].



Obr. 11: Schéma usporiadania energetického disperzného XRF spektrometru [12]

Ako už bolo spomenuté, EDXRF spektrá sú detekované pomocou polovodičového detektora s pomerne vysokým energetickým rozlíšením. WDXRF využíva kryštalický analyzátor, ktorý triedi fotóny podľa ich energie. Takáto konštrukcia prístroju poskytuje vyššie rozlíšenie a nižšie detekčné limity, analýza vzoriek však požaduje dlhší čas na nahromadenie spektra a, samozrejme, zariadenie je celkovo drahšie a objemnejšie. Oproti tomu EDXRF je pomerne rýchla a kompaktná a na základe tohto princípu je možné vytvoriť aj ručné xrf zariadenia. Je možné povedať, že používanjšie EDXRF je častejšie a obľúbenejšie a finančne menej nákladné [6].



Obr. 12: Schéma zobrazenia ručného XRF analyzátora [14]

2.3. Súčasný stav riešenej problematiky

2.3.1. Vnútorne morfológické a chemické vlastnosti papiera ako bezpečnostné prvky

Výskum sa zaoberal používaním vnútorných bezpečnostných prvkov, čo predstavuje výzvu na zníženie nákladov na ochranu dokumentov. Pomocou ESEM-EDS a ED-XRF sa ako reprezentatívne vzorky skúmali tri typy papiera – lesklý biely papier, obyčajný biely papier a dokumentový papier. Štúdiá sa zároveň zamerala na charakterizáciu papiera pri potlačí gulôčkovým perom.

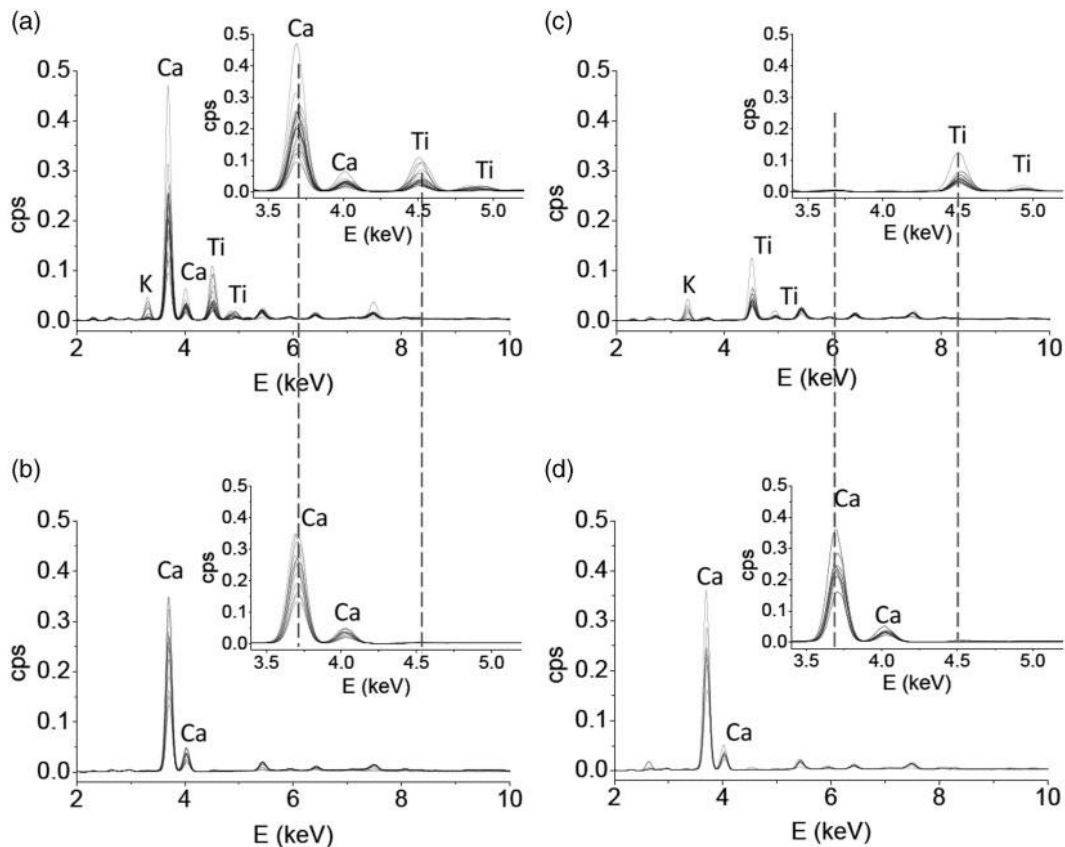
Zistilo sa, že morfológické vlastnosti troch vyššie spomenutých typov papiera preukazujú určitú podobnosť a to konkrétne vlákňité vzory s komplexným prepletением. Ďalším zistením bolo, že morfológické znaky pri lesklom a obyčajnom bielom papieri, ako sú štrbiny, trhliny alebo jamy, sa nemôžu považovať za potencionálne vnútorné bezpečnostné prvky, pretože následné skladanie alebo ohýbanie papierov môže zmeniť počiatočnú konfiguráciu štrbín alebo trhlín a určite môže viesť k zániku rýdzich znakov. Avšak, v prípade dokumentového papiera je morfológický obrazec homogénny a dá sa teda použiť ako vnútorný bezpečnostný znak.

Chemické zloženie merané pomocou ED-XRF lesklého a obyčajného bieleho papiera si je veľmi podobné, preto sa nemôže použiť ako bezpečnostný prvok. Naopak, použitie červeného a modrého gulôčkového pera má forenzný význam. Taktiež aj úmyselné primiešanie lacnejších látok (Fe_2CO_3 , FeO , Fe_3O_4 , NiO , TiO_2 , ZnO , atď.) sa javí ako možný skrytý bezpečnostný prvok [22].

2.3.2. ED-XRF spektrometria ako vhodná metóda na skúmanie pravosti dokumentov

V štúdiu sa zisťovala vhodnosť použitia ED-XRF spektrometrie ako analytického nástroja na skrining daňových známk, ktoré sú častým predmetom falšovania.

Prostredníctvom ED-XRF bolo priamo analyzovaných 19 autentických a 8 falšovaných daňových známk bez úpravy vzorky v potlačenej a holografickej oblasti. Určité známky boli analyzované aj v nepotlačených oblastiach, aby sa zistili rozdiely v základných profiloch papiera a atramentu.

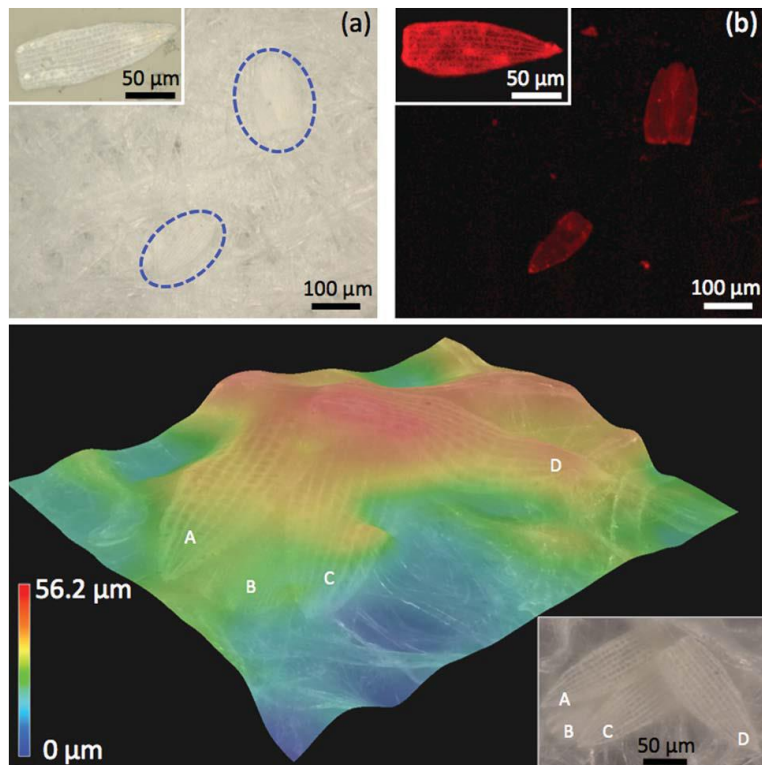


Obr. 13: Porovnanie ED-XRF spektier pre a) 19 autentických daňových známok v potlačenej oblasti, b) 8 falšovaných daňových známok v potlačenej oblasti, c) 19 autentických daňových známok v holografickej oblasti, d) 8 falšovaných daňových známok v holografickej oblasti. Porovnávané sú a+b, c+d spektrá [17]

Preukázalo sa, že ED-XRF môže byť použitá ako rýchly, jednoduchý a nákladovo efektívny protokol na rozlíšenie pôvodných a falšovaných daňových známok. Technika poskytuje podrobné a zreteľné elementárne profily z potlačených a holografických oblastí v dôsledku kontrastných koncentrácií Ti a Ca. Rozšírenie tejto metodiky na prenosný XRF spektrometer sa javí ako sľubný spôsob na rutinnú kontrolu v oblasti podozrivých kolkov [17].

2.3.3. Fotoluminiscenčný Eu-dopovaný BaTiO₃

Konformná, povrchová vrstva po vrstve sol-gél úprava a mikrovlnná hydrotermálna reakcia spracovania boli kombinované pre konvertovanie 3D bioorganických foriem na fotoluminiscenčné Eu-dopované BaTiO₃ repliky. Autori práce využili užitočnosť takýchto 3D štruktúr Eu-dopovaného BaTiO₃ na nenápadné označovanie bieleného papiera. Suspenzia repliky v izopropylalkohole bola umiestnená do centrifugačnej filtračnej skúmavky, ktorá bola potiahnutá bielym filtračným papierom. Po centrifugovaní sa filtračný papier vybral zo skúmavky a sušil sa jednu hodinu pri 70 °C. Meranie vzoriek prebiehalo kvalitatívne pomocou ED-XRF a emisnou spektroskopiou a kvantitatívne LA-ICP-MS [15].



Obr. 14: Eu-dopovaný BaTiO₃ na bielom filtračnom papieri, a) snímka čistej plochy papiera, b) fluorescenčná snímka papiera, c) topografická farebná mapa stupňov výskytu [15]

Zistilo sa, že po centrifugovaní a následnom sušení nedochádza k poškodeniu Eu-dopovanej BaTiO₃ repliky. Je možné tvrdiť, že táto povrchová úprava je robustná. Tieto konformné biele repliky sú ťažko detekovateľné na bielom filtračnom papieri vo viditeľnom svetle, ale sú jasne detekovateľné ako fotoluminiscenčné značky na fluorescenčných obrazoch. Tento proces 3D chemickej konverzie zachovávajúci morfológické znaky poskytuje možnosť vytvárania vzorovaných fotoluminiscenčných anorganických štruktúr s obrovskou variáciou morfológií odvodených z (bio)organických šablón a prispôsobiteľných farieb na nenápadné, veľmi zreteľné označovanie dokumentov na ochranu proti odcudzeniu alebo falšovaniu dokumentov [15].

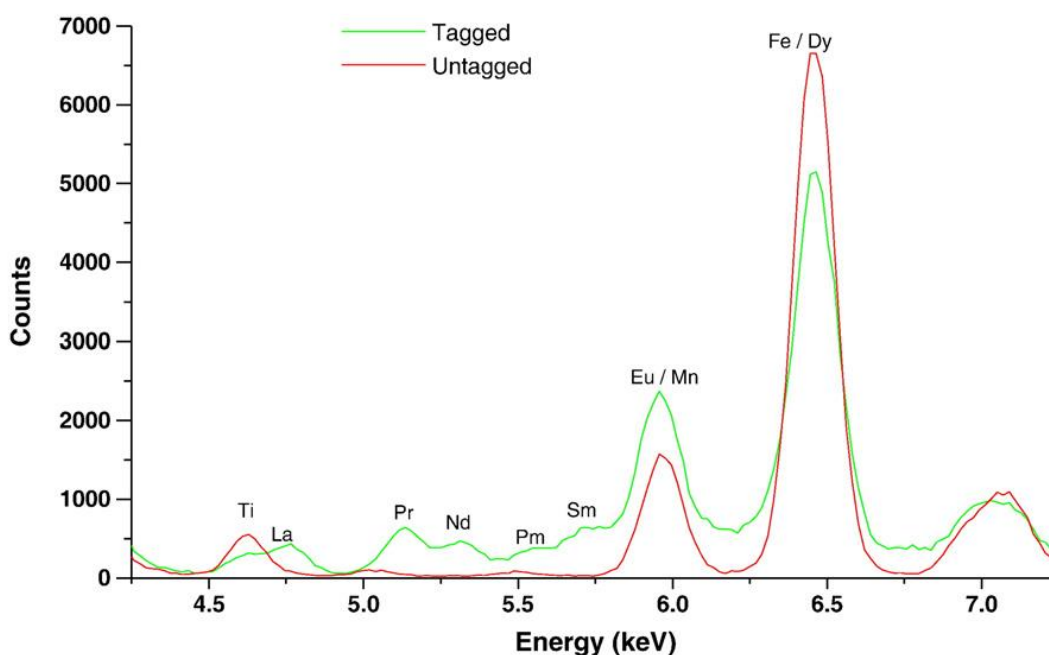
2.3.4. Komerčné tlačové pigmenty obohatené o komplexy tenoyltrifluóracetátu prvkov vzácnych zemín

Autori práce použili komerčne dostupné pigmenty bez obsahu prvkov vzácnych zemín. Tieto pigmenty boli označené prvkami vzácnych zemín La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb a Lu vo forme ich tenoyltrifluóracetón komplexov. Približná koncentrácia týchto prvkov vzácnych zemín v pigmentovej vzorke bola 500 ppm. Pigmentom bez obsahu prvkov vzácnych zemín a s obsahom týchto zemín boli potlačené dokumenty. Takto potlačené dokumenty teda obsahovali značku bez obsahu a s obsahom prvkov vzácnych zemín.

Cieľom práce bolo zistiť použiteľnosť analytickej metódy TXRF – fluorescencie s úplným odrazom. Boli uskutočnené tri spôsoby merania použiteľnosti TRXF. V metóde A bola malá časť potlačeného dokumentu obsahujúca zopár písmen vystrihnutá a vložená do TXRF spektrometra takým spôsobom, aby pigment na dokumente smeroval k röntgenovému lúču a bolo merané TXRF spektrum. Pri metóde A a B bola malá časť potlačeného papiera

obsahujúca pigment zoškriabaná veľmi šetrným spôsobom pomocou skalpela, aby nedošlo k poškodeniu dokumentu. Takto bola získaná vzorka obsahujúca niekoľko ng pigmentu vo forme jemného prášku. Pri metóde B sa vzorka zmiešala s 1,5 % super čistou kyselinou dusičnou a pri metóde C sa namiesto HNO₃ použila Milli-Q voda. Pri oboch metódach sa následne meralo TXRF spektrum. Výsledné spektra boli porovnávané s výsledkami nadobudnutými pomocou ICP-MS.

Na kalibráciu TXRF spektrometra sa pripravili jednozložkové zásobné roztoky La, Pr, Nd, Sm, Eu a Gd rozpustením príslušných oxidov vysokej čistoty v HNO₃ tak, aby výsledná koncentrácia každého prvku bola 100 µg/ml. Ako vnútorný štandard bol použitý Co, pretože sa nenachádzal v označenom alebo neoznačenom pigmente.



Obr. 15: TXRF spektrum značeného a neoznačeného pigmentu získané analýzou vzorky pripravenej metódou C [16]

Záverom práce bolo, že dokumenty potlačené neoznačenými a označenými (s obsahom prvkov vzácnych zemín) pigmentmi sa môžu kvalitatívne rozlíšiť takmer nedeštruktívnym spôsobom využitím TXRF spektrometrie. TXRF spektrometria sa môže použiť na kvantifikáciu prvkov vzácnych zemín v tlačových pigmentoch, tento prístup dokonca môže odlíšiť falošné a originálne dokumenty potlačené pigmentmi, ktoré obsahujú rovnaké prvkové zloženie, ale v rozdielnych množstvách. Ďalšou výhodou TXRF spektrometrie je, že vyžaduje porovnateľne menšie množstvo vzorky, ako je požadované v ICP-MS a aj preto má sľubné a potenciálne uplatnenie vo forenznej analýze na ochranu proti falšovaniu dokumentov [16].

2.3.5. Nanovektory

Vo vedeckej práci autori použili unikátny luminiscenčný nanovektor, ktorý je homogénnou zmesou známych množstiev luminiscenčných nanočastíc, ktoré obsahujú lantanoidové ióny a páry lantanoidových iónov. Koloidné Yb³⁺/Er³⁺ a Yb³⁺/Tm³⁺ kooperatívne dopované NaYF₄ nanočastice preukázali vysokoúčinnú upkonverziu, ktorá sa zdá byť najmenej o jeden stupeň efektívnejšia ako dvojfotónová absorpcia kvantových bodiek. Takéto správanie sa dá očakávať

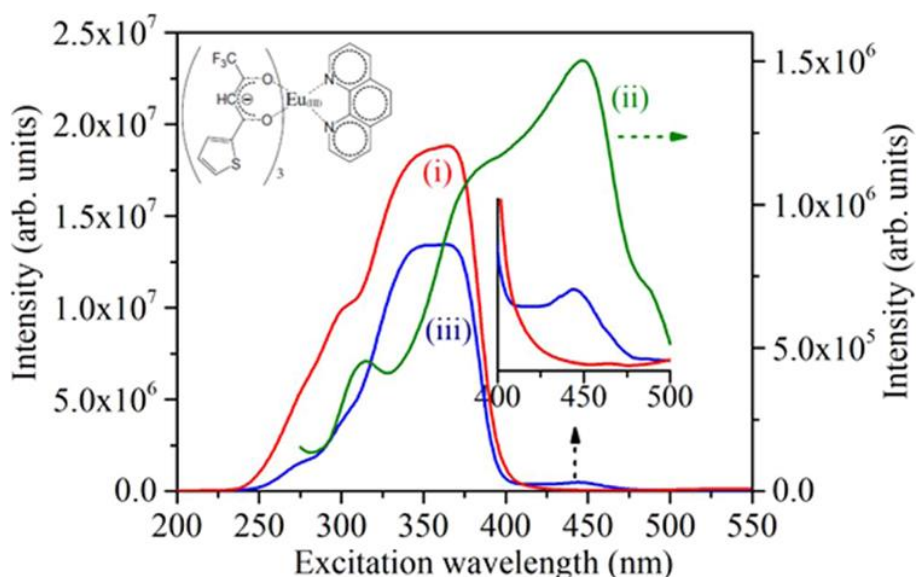
v dôsledku rôznych excitačných mechanizmov upkonverzie a dvojfotónovej absorpcie, ktoré sú zodpovedné za anti-Stokesovu emisiu.

Pri aplikácii na boj proti podvodom sa uvažovalo o viacfarebných emisiách a zreteľných emisných „podpisoch“ luminiscenčných nanočastíc. Optické vlastnosti sa môžu vyladiť pomocou dopovanej kompozície. Výhodou je, že vyladenie len jednej z viacerých úzkopásmových emisných línií a súčasné použitie iného ako konštantného referenčného signálu umožňuje vytvorenie tzv. pomerových kódov, ktoré sú odolné voči výkyvom v absolútnych intenzitách signálov. Kombináciou niekoľkých luminiscenčných nanočastíc, z ktorých každá vykazuje odlišné emisné čiary, sa výrazne rozširuje kódovacia kapacita. Všetky nanokryštalické koloidy NaYF_4 boli pripravené metódou tepelného rozkladu s použitím komerčne dostupných reagentov.

Nanovektory majú komplexné a jedinečné luminiscenčné spektrum v oblasti odtlačku prsta vyplývajúce z výberu zloženia nanovektorov, typu a substrátov, čo prakticky znemožňuje akýkoľvek pokus o falšovanie spektrálnych informácií. Nanovektory tiež predstavujú špeciálny kód, ktorý umožňuje správnu identifikáciu len pri špecifikovaných podmienkach merania. Nanovektory sú teda vhodným bezpečnostným prvkom na ochranu citlivých predmetov, ktoré sú časným cieľom falšovania, podvodov a odcudzenia [18].

2.3.6. Biluminiscenčný bezpečnostný atrament

Cieľom výskumu bolo vyvinúť efektívny, foto- a chemicky stabilný biluminiscenčný bezpečnostný atrament, ktorý môže byť excitovaný použitím nízkoenergetických, nákladovo nenáročných, kompaktných a ľahko dostupnými zdrojmi excitácie. Na dosiahnutie tohto cieľa boli vybrané $\text{Eu}(\text{TAA})_3\text{Phen}$ (ETP) a fluoresceín ako fluorofory, ktoré vykazujú silnú červenú a zelenú emisiu pri 367 a 445 nm. Je zrejmé, že na trhu sú ľahko dostupné LED diódy 367 a 445 nm a je možné ich použiť na výrobu malých ručných svetelných zdrojov.



Obr. 16: Excitačné spektrum polymérnych filmov obsahujúcich (i) ETP, (ii) fluoresceín a (iii) biluminiscenčný ochranný atrament zaznamenaný monitorovaním emisií pri 520, 611 a 611 nm [19]

Pri excitácii UV žiarením s vlnovou dĺžkou 367 nm vykazuje intenzívnu červenú emisiu ETP, zatiaľ čo pri excitácii 445 nm vykazuje zelenú emisiu. Excitačné spektrum ETP vykazuje emisný pás medzi 250 a 400 nm a maximálna excitácia fluoresceínu je pozorovaná pri 445 nm, čo pomáha k celkovému nezávislému excitovaniu oboch fluoroforov. Dvojvrstvový – biluminiscenčný bezpečnostný atrament sa dá tlačiť na rôzne typy podkladov vrátane papiera, kovových a plastových podkladov. Okrem toho vykazuje dobrú foto- a chemickú stabilitu a znáša horúce a vlhké prostredie. Pri vystavení fluoroforov UV žiareniu na dlhší čas fluorofory nevykazujú žiadne známky zhoršenia ich luminiscenčnej intenzity. Potlačené vzorky boli tiež vystavené chemikáliám, ktoré majú potenciál vymazať atrament (detergenty, etanol, acetón, roztok chlórnanu sodného). Zistilo sa, že sú dobre odolné proti týmto chemikáliám.

Z vyššie uvedených dôvodov a ľahkej dostupnosti 367 a 445 nm LED diód sa autori domnievajú, že použitie tohto biluminiscenčného bezpečnostného atramentu môže viesť k plnému využitiu v praxi pri detekcii falošných dokumentov [19].

2.3.7. Mn^{2+} dopovaný na hexagonálnu fázu $NaGdF_4:Mn$

Experimentálne a vypočítané výsledky v práci ukazujú schopnosť dopovania A^{2+} prvkov (Mn^{2+}) zmeniť miesto výskytu obsadenia iónu z Na^+ na Gd^{3+} , čo umožňuje zmenu emisie zo zelenej (520 nm) na žltú (583 nm) na excitáciu pri 980 nm. Žltá emisia Mn^{2+} vykazuje dlhú emisiu so životnosťou 65 ms, čo je trikrát dlhšie ako zelená emisia Mn^{2+} (20 ms). Kombinácia laditeľnej emisie s dlhou životnosťou Mn^{2+} s emisiou lantanoidov na úrovni jednotlivých častíc poskytuje pohodlnú cestu k trojnásobnej prechodovej upkonverzii pomocou dynamickej excitácie, čo ponúka atraktívnu optickú vlastnosť zvlášť vhodnú na efektívne kódovanie dokumentov.

Bola vyvinutá univerzálna metóda na ladenie luminiscenčných vlastností Mn^{2+} vo viacvrstvových nanočasticách (nanotyčinkách) prostredníctvom Ca^{2+} alebo Mg^{2+} . Zvýšenie hladín dopovania týchto kovových iónov môže viesť k zvýšeniu kryštalického poľa okolo iónov Mn^{2+} , a teda umožňuje zmenu farebného výstupu zo zelenej na žltú, sprevádzanú zvýšením životnosti luminiscencie. Vznik takýchto laditeľných Mn^{2+} upkonverzných emisií s dlhou životnosťou poskytuje pridaný časový kód na rozšírenie uplatňovania konvenčných lantanoidmi dopovaných UCPN pri ukladaní údajov, biozobrazovaní a multiplexovaní [20, 25].

2.3.8. Laserom indukované oxidačné značenie

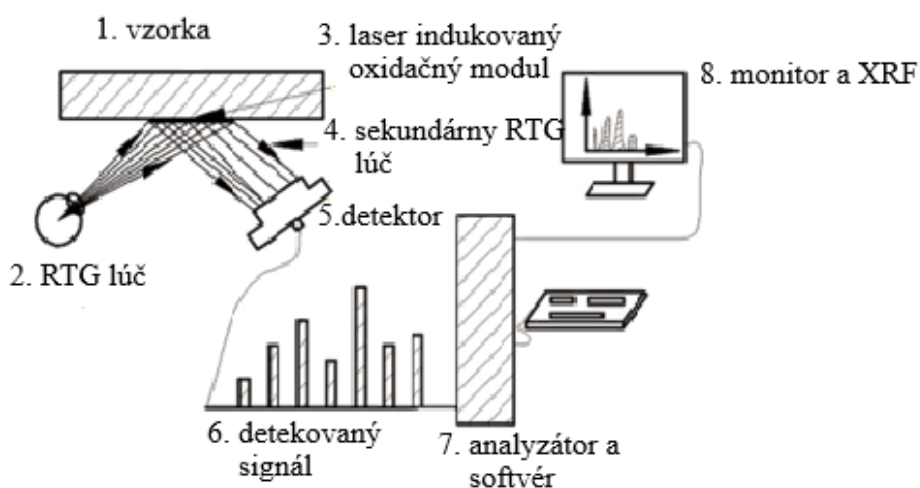
Laserové značenie nachádza uplatnenie pri DPM (Direct part making) – pri označení priamej časti. Výsledkom je dosiahnutie trvalých a vysoko kontrastných povrchových nápisov na najrozličnejších materiáloch a to dvomi spôsobmi: prostredníctvom nerušivého značenia, pri ktorom nedochádza k zmene potlačovanej súčiastky alebo značením rušeným, kedy dochádza k zmene povrchu súčiastky.

V súčasnej dobe sa stále kladie väčší dôraz na vytváranie čoraz menších jedinečných identifikačných značiek. Tu môže dochádzať k problému, pretože pri neustálom stlačovaní veľkosti môže ľahko dôjsť ku kritickému prehriatiu okrajov, čo môže viesť k nečitateľnosti takto poškodeného kódu. Preto sa zvažuje rytie tzv. submilimetrového DM kódu, pri ktorom je potrebné klásť dôraz na proces identifikácie takýchto malých dielov.

Aj kvôli týmto dôvodom bola navrhnutá metóda, tzv. laserom indukovaný oxidačný proces značenia pre submilimetrové identifikačné značky, ktorých identifikácia je založená na XRF. Veľkosť takýchto značiek musí byť v intervale $(0,5 \times 0,5; 1,5 \times 1,5)$ mm². Kľúčové je označenie modulu lasera vo vektorovom režime, kde veľkosť a chemické zloženie je pod precíznou kontrolou. Špecifickosť modulov sa získava použitím rôznych laserových parametrov. Takéto moduly sa identifikujú pomocou XRF detektora a získava sa kalibrované špecifické spektrum XRF pre konkrétny modul.

Na prípravu identifikačných značiek laserovým indukovaným oxidačným procesom sa používa Nd³⁺:YAG monokryštalický optický laser pracujúci pri zákl. vlnovej dĺžke 1064 nm. Laser je pripojený k počítaču s príslušným softvérom, ktorý umožňuje označenie geometrických vzorov, smerovanie pracovných parametrov, identifikáciu spektra XRF a špecifického chemického zloženia označenej oblasti.

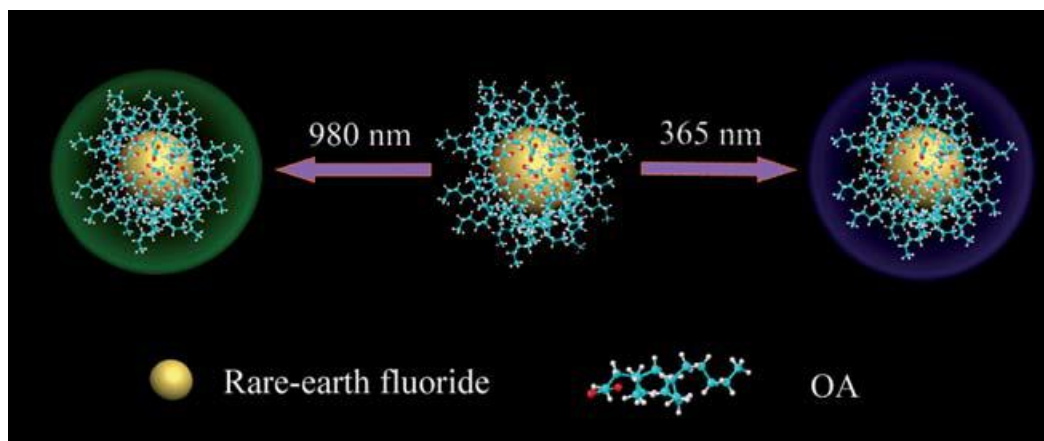
Táto technológia sa používa na spoľahlivú submilimetrovú identifikáciu značiek, je reprodukovateľná a dokáže presne kontrolovať veľkosť značiek. Oxidácia modulov sa zvyšuje s výkonom lasera, rýchlosťou skenovania a vzdialenosťou lúča, citlivosť oxidačných parametrov lasera sa líši s typom daného oxidačného modulu. [21]



Obr. 17: Schematické znázornenie XRF detekcie laserom indukovaného oxidačného modulu [21]

2.3.9. Nanokryštály NaYF₄:Yb, Er stabilizované kyselinou olejovou

Kyselina olejová, prírodná masťná kyselina, ktorá sa vyskytuje v živočíšnom tuku a mnohých rastlinných olejoch, sa často používa ako stabilizačné alebo redukčné činidlo pri syntéze rôznych nanočastíc kvôli jej nízkym nákladom a možnosťou miešateľnosti s mnohými organickými rozpúšťadlami. V štúdiu sa zistilo, že koordinačná interakcia medzi karboxylovou skupinou kyseliny olejovej a iónmi vzácnych zemín môže poskytnúť vhodnú stabilizáciu nanokryštálov fluoridu dopovaných lantanoidmi okrem silnej upkonverznej emisie aj emisiu downkonverznú.



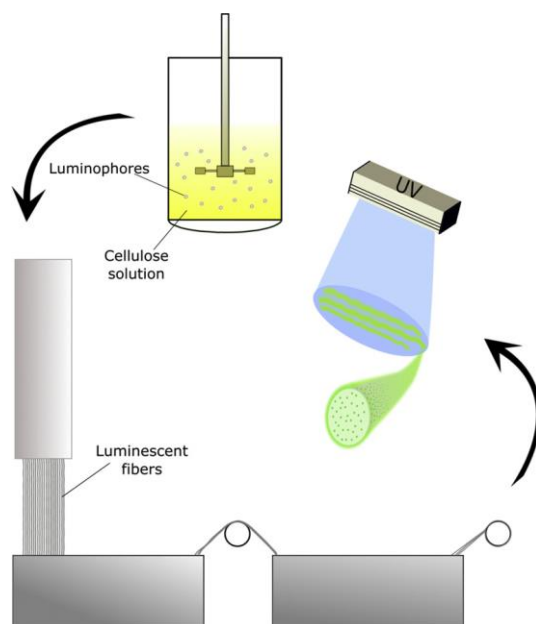
Obr. 18: Schematická ilustrácia duálneho módu fluorescence nanokryštálov [23]

Takýto duálny režim fluorescence nanokryštálov je možné zabezpečiť v rámci jednostupňovej stratégie, čo umožňuje zjednodušený a lacnejší postup syntézy. Je pozoruhodné, že vďaka dvom vynikajúcim vlastnostiam týchto nanokryštálov ich je možné použiť ako bifunkčný materiál proti falšovaniu, a to vyladením farieb jediným nanokryštálom, čím sa zabráni zníženiu kvality atramentu v dôsledku zmiešania nehomogénnych materiálov a v jednoduchosti merania NIR (980 nm) laserom a UV lampy.

Tieto duálne režimy fluorescenčných nanokryštálov s laditeľnou upkonverznou emisiou v NIR oblasti a zvýšenou modrou downkonverznou emisiou pod UV svetlom majú veľký potenciál ako multifunkčné komponenty proti falšovaniu s olejovými atramentami v praxi [23].

2.3.10. Modifikované celulóзовé vlákna

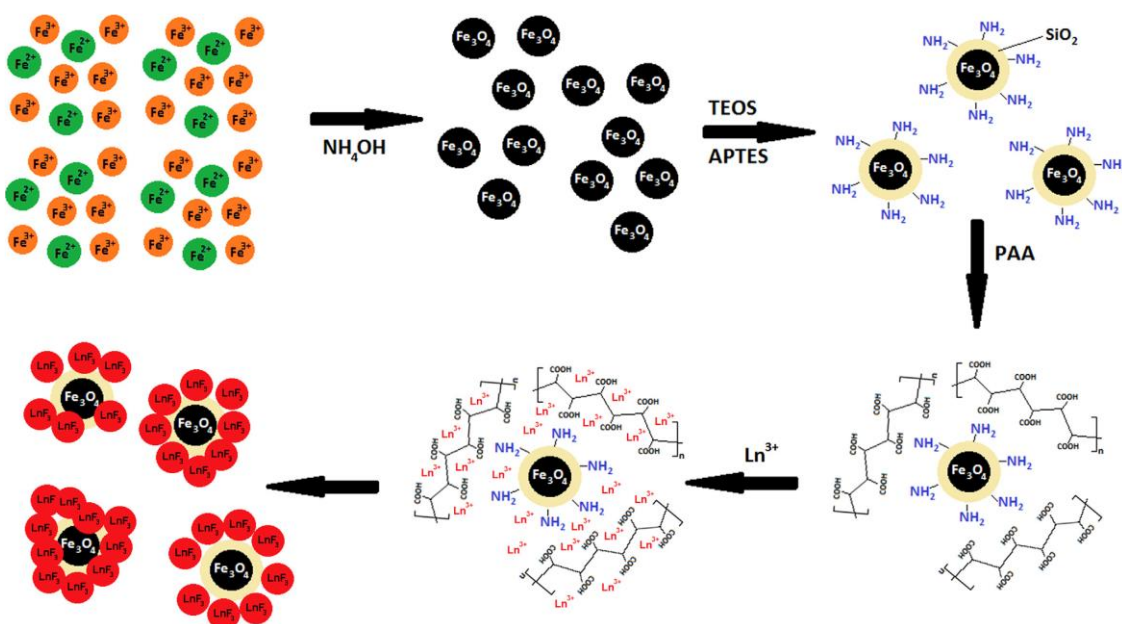
V posledných rokoch došlo k výraznému nárastu trhu s celulóзовými vláknami, čo nesúvisí len s rastúcim dopytom textilného priemyslu, ale práve aj so zvýšením nelegálnych praktík zameriavajúcich sa na falšovanie textílii. Aj z tohto dôvodu došlo k zvyšovaniu bezpečnostných prvkov celulóзовých vlákien. Celulóзовé vlákna modifikované luminiscenčnými, anorganickými nanočasticami dopovanými iónmi lantanoidov ($\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$, Gd^{3+} , Eu^{3+} ; $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ a $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$) predstavujú vhodný bezpečnostný prvok pre boj proti falšovaniu v textilnom priemysle. Takéto celulóзовé vlákna sú pripravované tzv. lyocellovým procesom, čo zahrňuje rozpustenie celulózy vo vodnom roztoku s N-metylmorfolín-N-oxidom (NMMO) a následným zvlákňovaním vlákien, kedy sú vlákna nasávané vzduchom (zarovnanie molekúl celulózy) a následne sú vlákna ponorené do vodného kúpeľa, kde môžu byť obohatené o určité látky, napr. nanočastice. Vďaka úspešnému zabudovaniu modifikačných nanočastíc do celulóзовých matric vykazujú vlákna jasné, viacfarebné emisie po ožiarení UV svetlom a dobré mechanické vlastnosti [24].



Obr. 19: Schéma tvorby luminiscenčných celulózových vlákien [24]

2.3.11. Luminiscenčné magnetické nanomateriály na báze fluoridov dopovaných lantanoidmi

Luminiscenčné magnetické nanomateriály na báze fluoridov dopovaných lantanoidmi sa skladajú z magnetických nanočastí povrchovo upravených modifikovaným amínovým oxidom kremičitým, ktorý je ďalej upravený trojmocnými iónmi lantanoidov (Ln^{3+}). Tieto ióny sú koordinované molekulami kyseliny polyakrylovej (tieto molekuly boli naviazané na povrch $-\text{NH}_2$ skupín) a nakoniec dopované Eu^{3+} alebo Tb^{3+} iónmi. Takto získané produkty vytvárajú stabilné vodné koloidy vykazujúce jasne červenú alebo zelenú luminiscenciu a odozvu na aplikované magnetické pole a je možné ich použiť pri multimodálnom zobrazovaní, cielených terapiách (ako multifunkčné kontrastné látky, luminiscenčné magnetické značkovače a na ochranu cenných dokumentov [26]).



Obr. 20: Schéma syntézy, modifikácie povrchu a úpravy nanomateriálov typu jadro/obal [26]

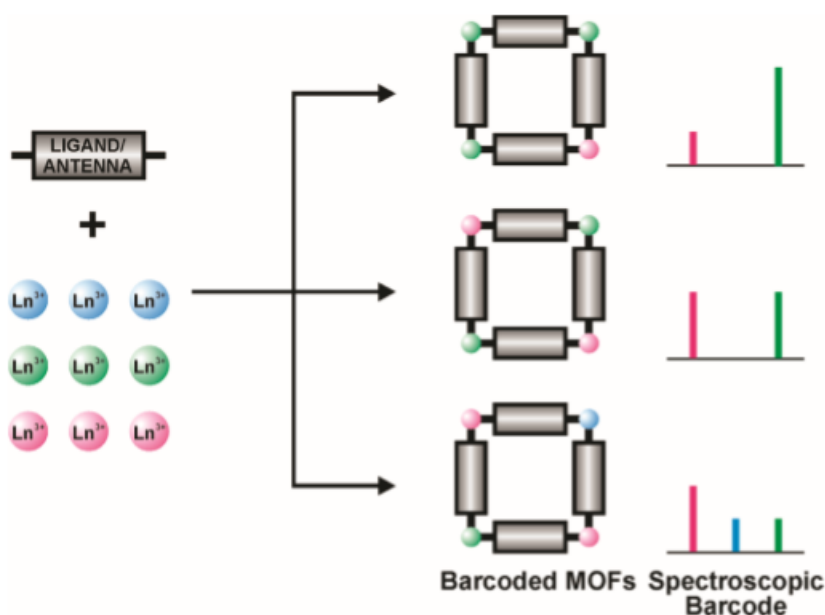
2.3.12. Lantanmi dopované MOF ochranné kódy

MOF ochranné kódy sú často používané pri značení biologických systémov. Taktiež môžu zohrávať dôležitú úlohu pre bezpečnostné účely, ako je sledovanie a identifikácia objektov a boj proti falšovaniu.

MOF sú luminiscenčné čiarové kódovacie systémy založené na kovových organických sústavách s obsahom lantanoidov. Majú dobré fotofyzikálne vlastnosti a kontrolovateľné zloženie. Lantanoidové kationy vykazujú ostré, identifikovateľné a neprekrývajúce sa emisné spektrá v blízkej IČ a viditeľnej oblasti. Voľné lantanoidy majú veľmi nízke extinkčné koeficienty, z tohto dôvodu musia byť chromoforické molekuly (tzv. „antény“) umiestené v tesnej blízkosti lantanoidy, aby umožnili ich senzibilizáciu.

Kryštalické štruktúry MOF sú ľahké charakterizovateľné, čo umožňuje vysoký stupeň priestorovej organizácie viacerých rozličných katión a organických stabilizátorov. Vďaka tomu je možné takýto materiál ľahko určiť z presného umiestnenia katiónov a senzibilizátorov.

Väčšinou sú MOF dopované Yb a Er. Sústavu MOF je možné prispôbiť na to, aby emitovala špecifické spektrum svetla, závisí to od množstva lantanoidov použitých pri ich syntéze. Obsah lantanoidov je možné identifikovať pomocou ED-XRF [27, 28].



Obr. 21: Príprava MOF čiarového kódu [29]

3. Experimentálna časť

3.1. Chemikálie, zariadenia a software

3.1.1. Chemikálie a materiál

- Oxidy lantanoidov
- Oxid niobičitý
- S4444 (tvorená oxidmi lantanoidov a Nb)
- Upkonverzný prášok
- Dowanol PM
- Roztok polyméru M, lak LibraPrint
- Whatman papier no. 1
- ISO papier
- Archívne dokumenty, Národný archív, Praha

3.1.2. Zariadenia

- Analytické váhy, Sartorius
- Sklenené guľičky, Merci (d = 2 mm)
- Laboratórna trepačka, Heidolph, Vibramax 100
- Tampónový ručný tlačový stroj, TecaPrint, HM 101, SERVIS CENTRUM, a.s.
- Ručný röntgenový spektrometer a ručný analyzátor kovov DELTA PROFESSIONAL, BAS Rudice s.r.o.
- Ručný röntgenový spektrometer a ručný analyzátor kovov VANTA VCR, BAS Rudice s.r.o.

3.1.3. Software

- Microsoft Word
- Microsoft Excel
- Origin 2019b

3.2. *Príprava kompozícií*

3.2.1. *Mletie a zloženie zmesi S4444*

Do silnostennej 300 ml nádoby sa vložilo:

- 160 g sklenej balotiny č. 6 (primer guľičiek 0,75 mm až 0,85 mm)
- 50 g zmesi oxidov (lantanoidy + Nb)
- 5 g dispergátoru Disperbyk 103
- 120 g Dowanol PM (disperzia 40 % oxidov)

Mletie bolo uskutočnené skleneným miešadlom (plochý kotúč o priemere 4,7 cm, rýchlosťou 2000 ot/min.). Sklenená nádoba bola utesnená alobalom, aby sa minimalizovalo odporovanie rozpúšťadla. Po 24 hodinách sa nádoba spolu s násadou odvážila a následne bol doplnený odparený Dowanol PM. Potom sa odobrala kvapka disperzie, zriedila sa etanolom a zmeralo sa UV-VIS spektrum slabo zakaleného roztoku v rozmedzí 230–550 nm. Pomer absorbancií 230 nm/550 nm by mal byť väčší než 3,5 (ukazovateľ pre častice o veľkosti 120 nm).

Mletie prebiehalo 3 dni (aby sa častice dostatočne pomleli). Následne sa balotina odfiltrovala cez polypropylénovú filtračnú plachetku. Sklenená nádoba sa vypláchla 20 ml Dowanolu a balotina na filtri bola premytá (pre čo najmenšie straty). Výťažok disperzie bol 95 g.

Tab. 1: Zloženie S4444

S4444	oxid prvku lantanoidu					Celkom
	La	Sm	Gd	Dy	Nb	
navážka (g)	12,61	9,17	7,64	7,64	12,95	50
hm %	25,22	18,34	15,28	15,28	25,9	–

3.2.2. *Charakterizácia polyméru M (lak LibraPrint)*

Pre zistenie sušiny roztoku polyméru M (lak LibraPrint) bola zvážená hmotnosť čistého sklíčka. Na toto sklíčko sa naniesla tenká vrstva polyméru M. Následne sa sklíčko s polymérom zvážilo a dalo sa sušiť do sušiarne pri teplote 105 °C (pre odparenie rozpúšťadla). Po sušení sa sklíčko s vysušeným polymérom znovu zvážilo. Obsah sušiny pre polymér M (lak LibraPrint) predstavoval 30,9 %.

3.2.3. *Príprava atramentu so zmesou S4444*

Pred samotným navážením bolo potrebné zmes S4444 pretrepať na trepačke (čiastočky zmesi sedimentovali na dno sklenenej nádoby). Následne sa navážili vzorky s definovaným množstvom polyméru (10 g) a pridala sa zmes S4444 v stanovenom množstve (5 g zmesi S4444 do 10 g polyméru). Z takto vzniknutej zmesi sa odobrali 2 g vzorky a doplnili sa Dowanolom (pre lepšiu roztierateľnosť atramentu pri tlači), ktoré bolo 0,3 g na 2 g novovzniknutej zmesi.

3.2.4. *Atrament s ESS a UCNP*

Výsledná kompozícia atramentu má byť zmesou S4444 s upkonverzným práškom (pridaný pre nájdenie „neviditeľnej“ značky), a preto sa do atramentu so stanoveným množstvom S4444 a polyméru (10 g polymér M + 5 g S4444) pridalo 260 mg UCNP, čo predstavuje optimalizované množstvo upkonverzného prášku pre túto kompozíciu.

3.3. Tlač kompozícií

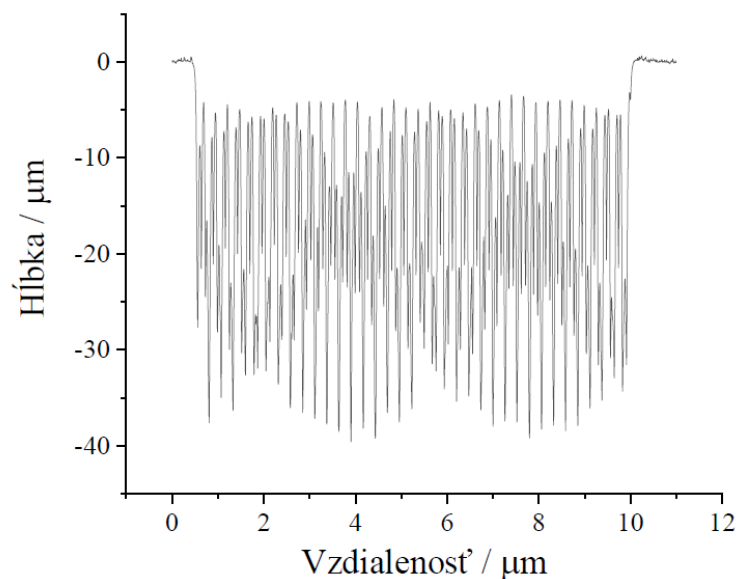
Na tlač pripraveného atramentu (pozostáva zo zmesi S4444) bola použitá technika tampónovej tlače, ktorá sa v praxi najjednoduchšie a najefektívnejšie aplikuje.

Bol použitý tampónový ručný tlačový stroj TecaPrint HM 101. Jedná sa o kompaktné zariadenie s uzavretým farebníkom (zásobníkom farby). Bol použitý silikónový tampón okrúhleho tvaru.



Obr. 22: Tampónový ručný tlač. stroj s využitím silikónového tampónu okrúhleho tvaru [30]

Pri tlači bolo použité fotopolymérne klišé s rastrom a malo hrúbku cca 0,5 mm, hĺbku 37 μm a výška 32 μm (hĺbka a výška boli merané pomocou profilometru). Atrament sa pri tlači nerozteká a výtlačky boli pravidelné a rovnomerné. Klišé malo tvar kruhu.



Obr. 23: Grafické znázornenie fotopolymérneho klišé zmerané profilometrom



Obr. 24: Potláčanie archívnych dokumentov tampónovým ručným tlačovým strojom

Postup tlače:

Pripravila sa kompozícia, ktorá obsahovala 5 g S4444 a 10 g polyméru. Následnej sa z nej odobrali 2 g a táto odobratá zmes bola doplnená 0,3 g Dowanalom). Tlačilo sa s klišé č. 7 na ISO papier a Whatman no. 1 papier. Najvhodnejšia poloha tampónu bola vo výške 5,75 cm, pri ktorej sa tampón deformoval o požadované 2 mm. Výška sa určila manuálne pomocou mikrometra.

3.4. Analýza prenosným ručným röntgenovým fluorescenčným spektrometrom

Výhodou prenosných ručných röntgenových fluorescenčných spektrometrov je predovšetkým cena, že sú ľahké a malé a ich funkčnosťou a výkonom sa približujú k stolným XRF spektrometrom. Pre prácu v teréne je obrovským prínosom možnosť napájania z batérie a veľmi príjemný software pre okamžité spracovanie dát. Je možné analyzovať vzorky, ktoré môžu mať rôzny tvar a veľkosť, vo väčšine prípadov nie je potrebná žiadna príprava vzoriek a meranie je nedeštruktívne.

Na druhej strane majú tieto prístroje aj zopár nedostatkov. Ako príklad je možné uviesť, že prístroj funguje len na princípe primárnej excitácie, čo pri podrobnejšom spracovaní nameraných dát predstavuje problém – nie je možné odfiltrovať brzdné žiarenie röntgenky. Taktiež je nevyhnutné používať štandardy pri meraní, aby sme eliminovali maticové účinky.

V experimentálnej časti diplomovej práce sa používal prenosný ručný röntgenový spektrometer DELTA ED-XRF/RTG. Analyzátor DELTA využíva kompaktnú röntgenku s výkonom 4 W a pre ľahké prvky využíva možnosti maximálneho prúdu až 200 μ A. Veľmi úzka geometria

detektoru, vzorky a röntgenky zaisťuje maximalizáciu užitočného signálu a dosiahnutie najlepších možných presností. Prístroj využíva veľkoplošný SDD detektor, vďaka ktorému je možné dosiahnuť výnimočných detekčných limitov a citlivosť aj pre prvky ako sú Mg, Al, Si, P, S, atď. Vďaka svojim pozoruhodným analytickým parametrom je prístroj pre PMI, QC, QA a NDT analýzy a taktiež aj pre stanovenie chemického zloženia materiálov [31, 32].



Obr. 25: Prenosný ručný röntgenový fluorescenčných spektrometer DELTA [31]

Analýza vzoriek

Vytlačené vzorky na konkrétnom type papiera sa analyzovali pri dvoch rôznych napätiach, z toho jedno napätie pre samotný niób (40 kV), ktorý mal úlohu vnútorného štandardu a druhé pre ekvisignálnu zmes (15 kV). Nastavenie merania bolo stále uniformné – nastavený bol mód merania ľahká matrica, meranie pre jedno zvolené napätie trvalo 60 sekúnd. Vzorka bola umiestnená na výstup RTG žiarenia a zmerala sa na jednom ľubovoľnom mieste. Rovnakým spôsobom sa zmerali všetky ostatné vzorky na danom papieri.

Získané údaje sa z prístroja exportovali do Microsoft Excel a následne do Origin 2019b a jednotlivé dáta boli vyhodnotené. Výstupom boli spektrá, v ktorých sa na základe polohy na osi x (E/keV) určilo, o aký prvok sa jedná. Jednotlivé intenzity pre prvky sa odčítali z osi y po úprave na nulovú líniu.

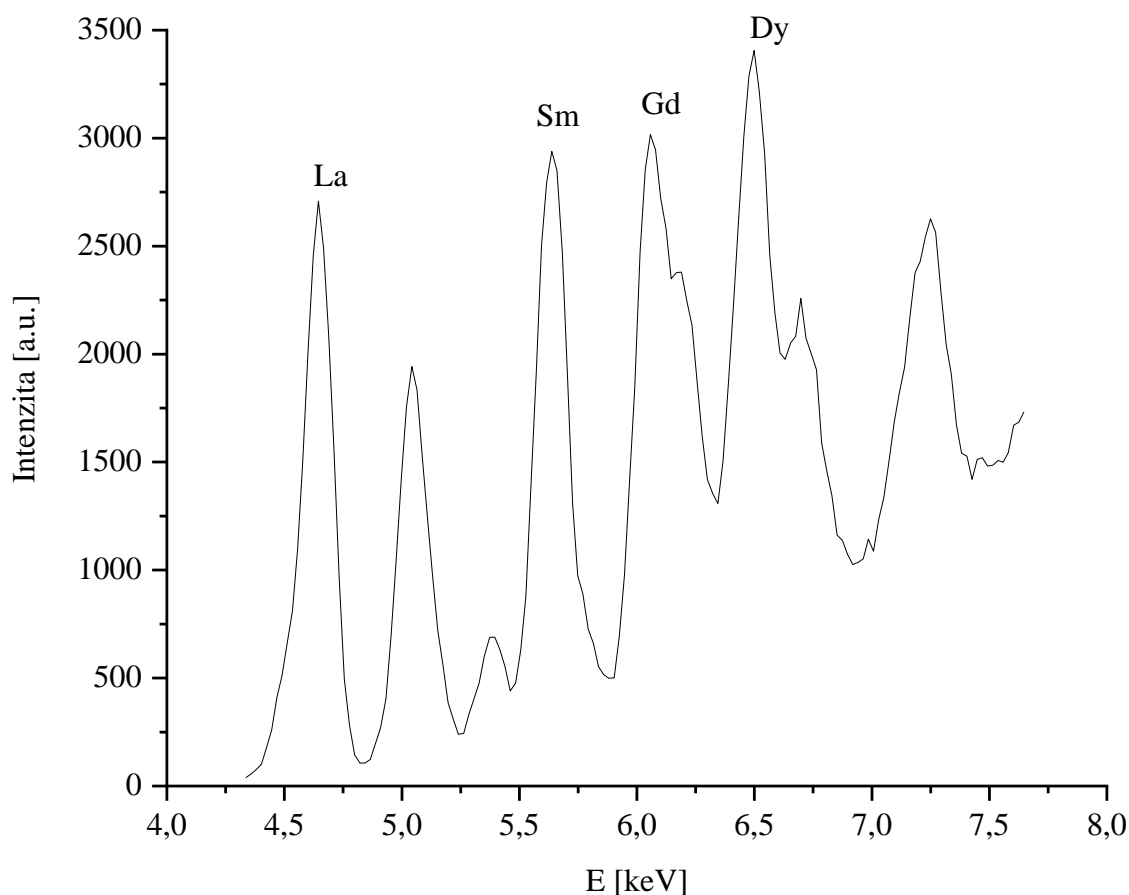
4. Výsledky práce a diskusia

Cieľom tejto práce bolo optimalizovať vyhodnocovanie tlačových formulácií zmesí vybraných oxidov pre tampónovú tlač, použiť tlačové formulácie v praxi, zamerať sa na ich tlač a detekciu a preskúmať možnú opakovateľnosť techniky a zovšeobecniť spôsob vyhodnocovania zmeraných dát XRF technikou pomocou programu Origin 2019b.

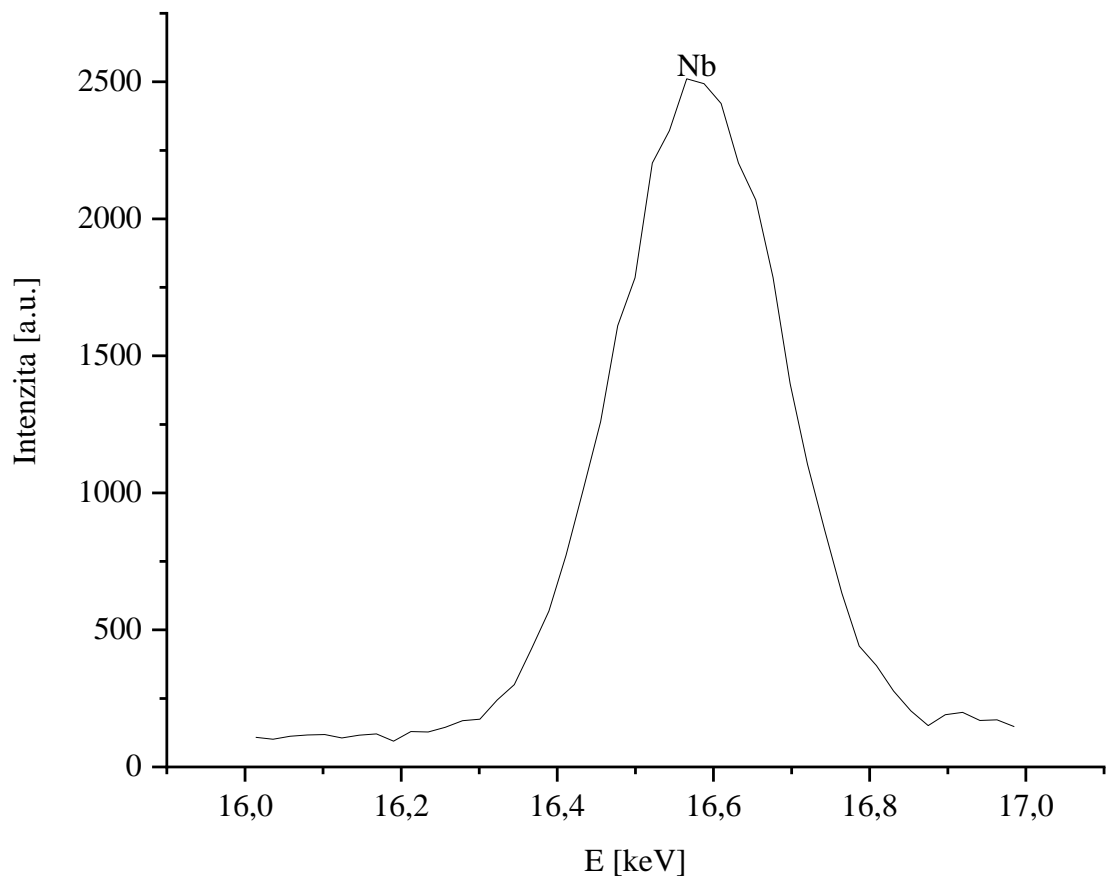
Experimenty boli vykonávané na FCH VUT v Brne, merania pomocou ručnej XRF prebiehali na VŠCHT v Prahe a použitie tlačových formulácií v praxi prebiehalo v Národnom archíve v Prahe. Použitá ekvisignálna zmes sa pripravovala v COC s.r.o. v Pardubiciach.

Na počiatkoch experimentu sa určoval vhodný spôsob úpravy dát, ktoré boli získané pomocou XRF prístroja. Jednalo sa dátovú analýzu, ktorá bola uskutočnená z dôvodu vychýlenia sa vznikajúceho spektra z nulovej línie na ose y.

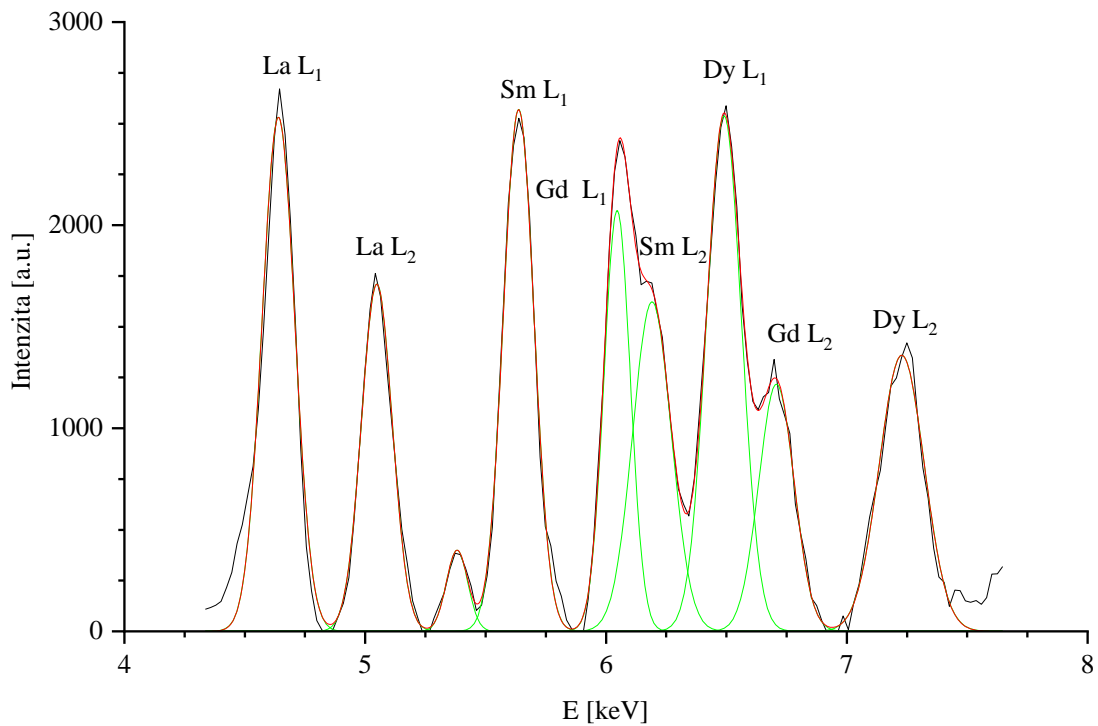
Pre úpravu nulovej línie bol použitý program Origin 2019b, konkrétne bola použita dátová analýza – analýza píkov, ktorá umožnila nedeštruktívnym spôsobom upraviť nulovú líniu ostatných píkov prislúchajúcich spektru a taktiež poslúžila aj k fitovaniu píkov, čo nám pomohlo zložené spektrum z dvoch rozličných prvkov rozdeliť na dva samostatné píky.



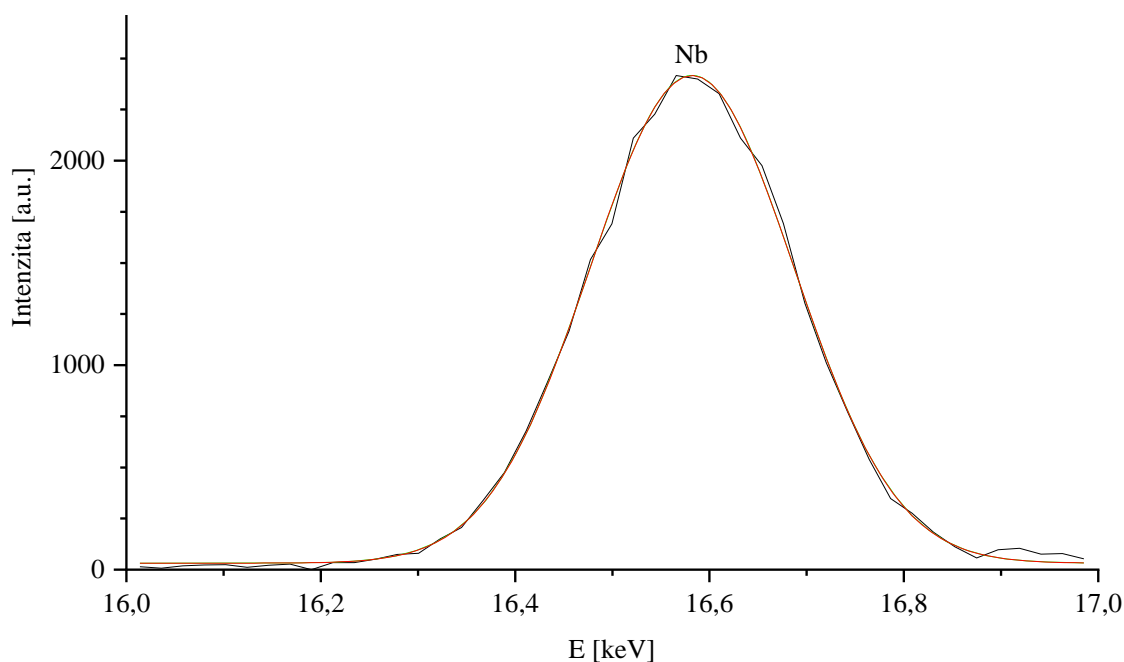
Obr. 26: Graf spektra oxidov lantanoidov bez použitia programu Origin 2019b



Obr. 27: Graf spektra oxidu nióbu bez použitia programu Origin 2019b



Obr. 28: Graf spektier lantanoidov po použití programu Origin 2019b



Obr. 29: Graf spektra nióbu po použití programu Origin 2019b

Takáto analýza píkovo bolo uskutočnená pre všetky dáta získané pri meraní skúmaných vzoriek. Fítovaný pík môžeme vidieť na obr. 28 po použití Originu, kde je možné si všimnúť, že najprv zložený pík prislúchajúci Gd obsahoval dve rozdielne maximá pre dva rôzne prvky. V tomto prípade to bolo Gd L₁ a Sm L₂, v druhom prípade pomocou programu Origin funkcia fítovania pomohla k rozlíšeniu Dy L₁ a Gd L₂.

4.1. Porovnanie správnych pozícií prvkov skúmaných XRF technikou a s knihovňou Brucker

Vzorka ekvisignálnej zmesi bola vytlačená na štyri rôzne podklady – na papier ISO, papier Whatman no. 1, sulfátovú buničinu a PET fóliu. Predpokladom bolo, že práve pri zložení PET fólie nedôjde k žiadnemu skresleniu generovaného spektra. Tieto výsledky boli porovnávané s online knihovňou Brucker. Výsledky tohto porovňovania sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke.

Tab. 2: Poloha prvkov na rôznych podkladoch (matriciach) v porovnaní s knihovňou Brucker

Prvky a ich E [keV]	La L ₁	La L ₂	Sm L ₁	Sm L ₂	Gd L ₁	Gd L ₂	Dy L ₁	Dy L ₂	Nb
Ø PET fólia	4,649	5,053	5,639	6,189	6,050	6,724	6,488	7,271	16,589
Ø papier ISO	4,599	5,043	5,638	6,184	6,051	6,716	6,482	7,235	16,587
Ø papier Whatman no. 1	4,649	5,049	5,637	6,187	6,049	6,711	6,492	7,229	16,584
Ø sulfátová buničina	4,649	5,050	5,638	6,193	6,050	6,718	6,465	7,222	16,586
knihovňa Brucker	4,647	5,038	5,633	6,201	6,053	6,708	6,498	7,248	16,615

Z tabuľky je zjavné, že naše matricové podklady pre vzorky neovplyvňujú polohu prvkov podľa E [keV].

4.2. Opakovateľnosť merania pomocou XRF techniky

V tejto časti experimentu sa zisťovala možnosť opakovateľnosti merania vzoriek pomocou XRF techniky, kedy bola 10-krát zmeraná tá istá značka. Vzorka pozostávala z ekvisignálnej zmesi a bola vytlačená na ISO papier. Keďže bol Nb stanovený ako vnútorný štandard, tak sa

získoval pomer intenzity lanthanoidov k Nb. Pre príslušný prvok sa pomery spriemerovali a dopočítala sa smerodajná odchýlka a interval spoľahlivosti.

Tab. 3: Priemerný pomer intenzity lanthanoidov k Nb

prvky	Ø pomeru intenzít k Nb	smerodajná odchýlka	interval spoľahlivosti
La L ₁	1,079	0,026	0,016
Sm L ₁	1,102	0,018	0,011
Gd L ₁	0,907	0,055	0,034
Dy L ₁	1,073	0,029	0,034

Výsledkom je, že opakované meranie tej istej značky prístrojom XRF nevykazuje chybu, ktorá by mohla spôsobiť chybu pri čítaní chemického kódu.

4.3. Vplyv príspevku La na pomer intenzít ostatných prvkov k Nb

Obsah lantánu v ekvisignálnej zmesi sa menil, zastúpenie pre samárium, gadolínium, dyspróziom zostalo nezmenené. Označenie zmesí bolo S0444, S1444, S2444, S3444 a S4444. Zmena prvého čísla v označení predstavuje práve obsah lantánu v ekvisignálnej zmesi. Pre bližšie pochopenie je uvedená tab. 4. Vzorok boli tlačene na ISO papier a na papier Whatman no. 1.

Tab. 4: Vyjadrenie zastúpenia pomerového zastúpenia lanthanoidov v ekvisignálnej zmesi

Ekvisignálna zmes	pomer prvkov v zmesi			
	La	Sm	Gd	Dy
S0444	0	1	1	1
S1444	1	4	4	4
S2444	2	4	4	4
S3444	3	4	4	4
S4444	4	4	4	4

Po spracovaní boli získané výsledky, ktoré sú zhrnuté v tab. 5 a tab. 6.

Tab. 5: Vplyv La na pomer intenzít ostatných prvkov k Nb na papieri Whatman no. 1

prvky	Ø pomeru intenzít k Nb	smerodajná odchýlka	interval spoľahlivosti
Sm	1,211	0,053	0,027
Gd	0,961	0,057	0,029
Dy	1,121	0,039	0,020

Tab. 6: Vplyv La na pomer intenzít ostatných prvkov k Nb na ISO papieri

prvky	Ø pomeru intenzít k Nb	smerodajná odchýlka	interval spoľahlivosti
Sm	1,204	0,044	0,022
Gd	0,922	0,053	0,027
Dy	1,131	0,034	0,017

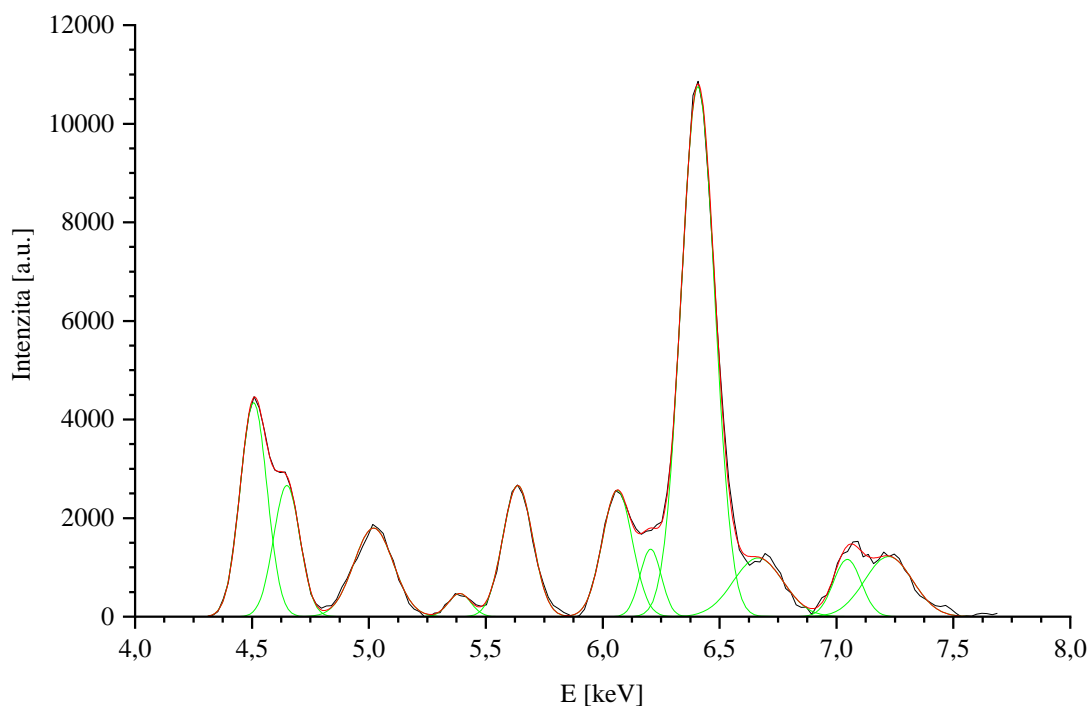
Výsledky v tab. 5 a tab. 6 pozostávajú z pomerov intenzít prvkov k Nb v jednotlivých ekvisignálnych zmesiach – je zřejmé, že stúpla smerodajná odchýlka a interval spoľahlivosti sa zvýšil. Je to spôsobené práve prídavkom La, ktorý ovplyvňuje intenzitu Sm, Gd a Dy a rozširuje medze možných pomerov intenzít prvkov k Nb.

4.4. Použitie ekvisignálnej zmesi v praxi – tlač značky na archíválie

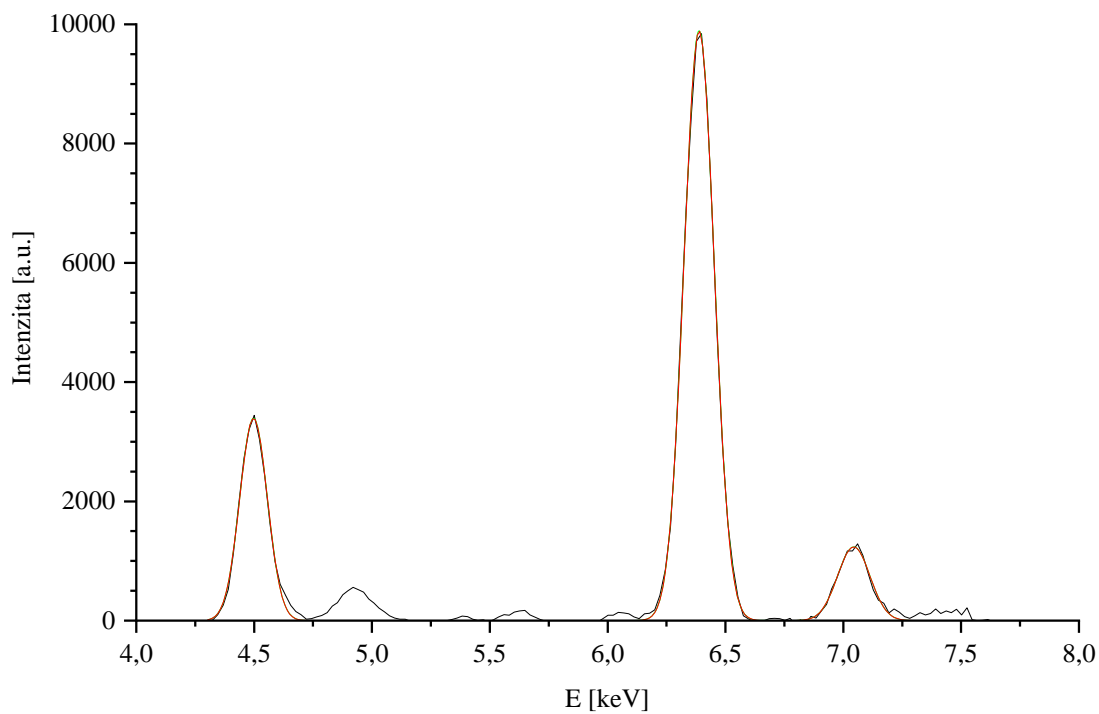
Všetky predchádzajúce experimenty a výsledky z nich umožnili skúsiť vytlačiť značku na archíválie, aby bol potenciálny nový typ kódovania preverený aj v praxi. Národný archív v Prahe poskytol reprezentatívnych 20 vzoriek archívnych dokumentov, na ktoré bola značka vytlačená. Na archívne dokumenty sa tlačila ekvisignálna zmes S4444, v ktorej je pomer intenzít k Nb pre La:Sm:Gd:Dy zostavený na 1:1:1:1. Tlač prebiehala pomocou tampónovej tlače, vytlačené značky boli merané XRF spektrometrom. Je nutné podotknúť, že zloženie archívneho papiera je iné, než je tomu v súčasnosti a iné, než má ISO papier alebo papier Whatman no. 1, ktoré boli používané na laboratórnej úrovni. Ku každej značke bolo preto vytvorené spektrum značky a tzv. spektrum „pozadia“, ktoré práve predstavuje zloženie jednotlivého archívneho dokumentu. Pozadie sa meralo na rovnakom mieste, ako bola značka resp. v tesnej blízkosti tejto značky (aby spektrum pre pozadia neobsahovalo lantanoidy a niób), teda vrátane prípadnej pečiatky alebo textu. To všetko mohlo poskytnúť málo pravdepodobné prvky v papieri – napr. Cr. Naopak Ba sa v papieri mohol vyskytovať vo forme plnidla (baryty – BaSO₄), Ti taktiež ako biele plnidlo, Fe pravdepodobne vďaka kontaktu s papierenskými sieťami alebo z atramentu a prípadne z tlačových farieb.

Tab. 7: Prehľad reprezentatívnych archívnych dokumentov, na ktoré sa tlačila značka

Číslo dokumentu	Názov archívneho dokumentu	Praktický názov
1	Korešpondenčný lístok	archív 1
2	K.k. Bezirkshauptmannschaft	archív 2
3	Dopis	archív 3
4	A4 zemský obilný ústav	archív 4
5	A5 s fialovým razítkom	archív 5
6	A5 s fialovým a čiernym atramentom (písaný text)	archív 6
7	A5 s čiernym písaným textom a fialovými razítkami/tlačou	archív 7
8	A5 s tm. modrou tlačou Burgemeisterant	archív 8
9	A5 v ľavej časti len 1895	archív 9
10	A4 tenký papier, písané na stroji	archív 10
11	Podací lístok (Podávací list)	archív 11
12	A5 modrá	archív 12
13	A4 hľadený papier	archív 13
14	Odhlásenie	archív 14
15	A5 čierny písaný text s modrými razítkami	archív 15
16	Chlebová komisia	archív 16
17	C.k. železničný prevádzkový rád	archív 17
18	Lebensmittelkarten fialová tlač s purpurovým razítkom	archív 18
19	štvorčekový papier Stefans-Hospital in Reichenberg	archív 19
20	Modré razítko LEOBEN	archív 20

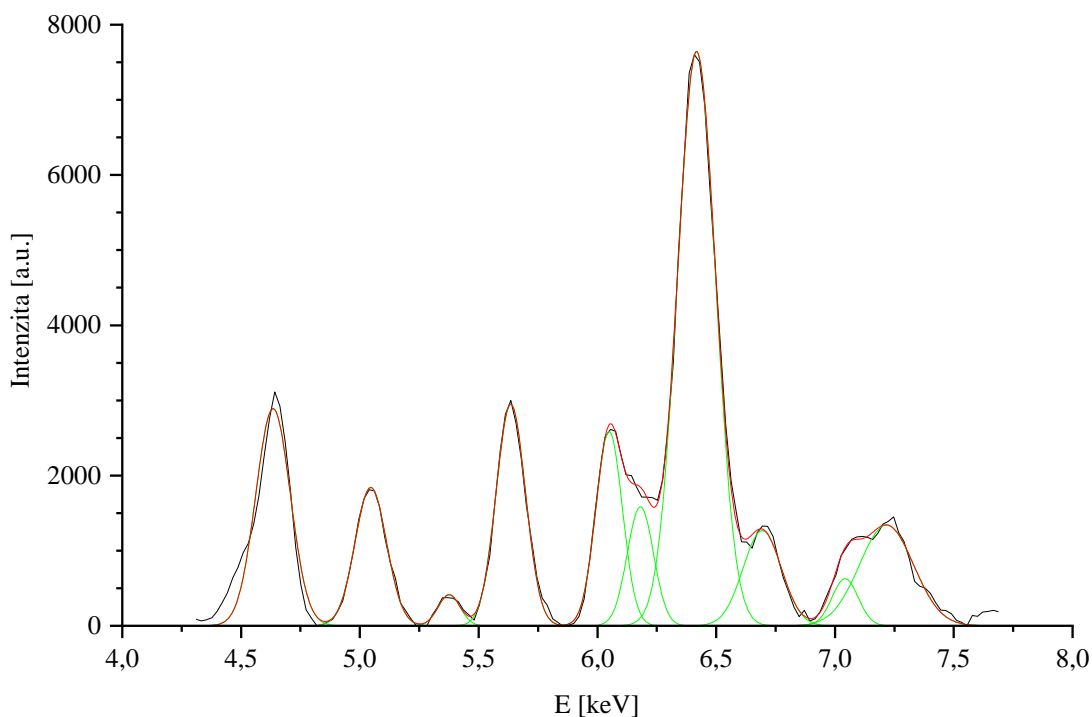


Obr. 30: Spektrum značky dokumentu „archív 1“

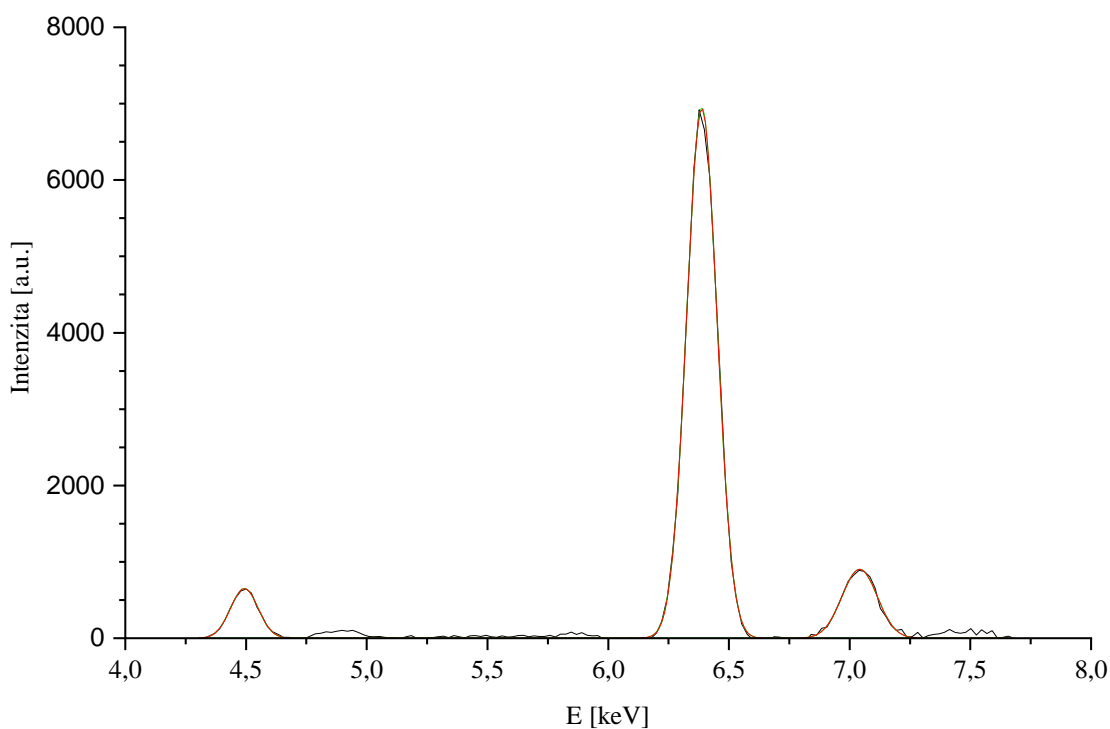


Obr. 31: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 1“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 1“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov bola značne prekrytá intenzitou Fe K₁, ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV]. Okrem Fe K₁ sa tu nachádza aj Fe K₂ v polohe 7,04 [keV] a Ti K₁ v polohe 4,50 [keV].

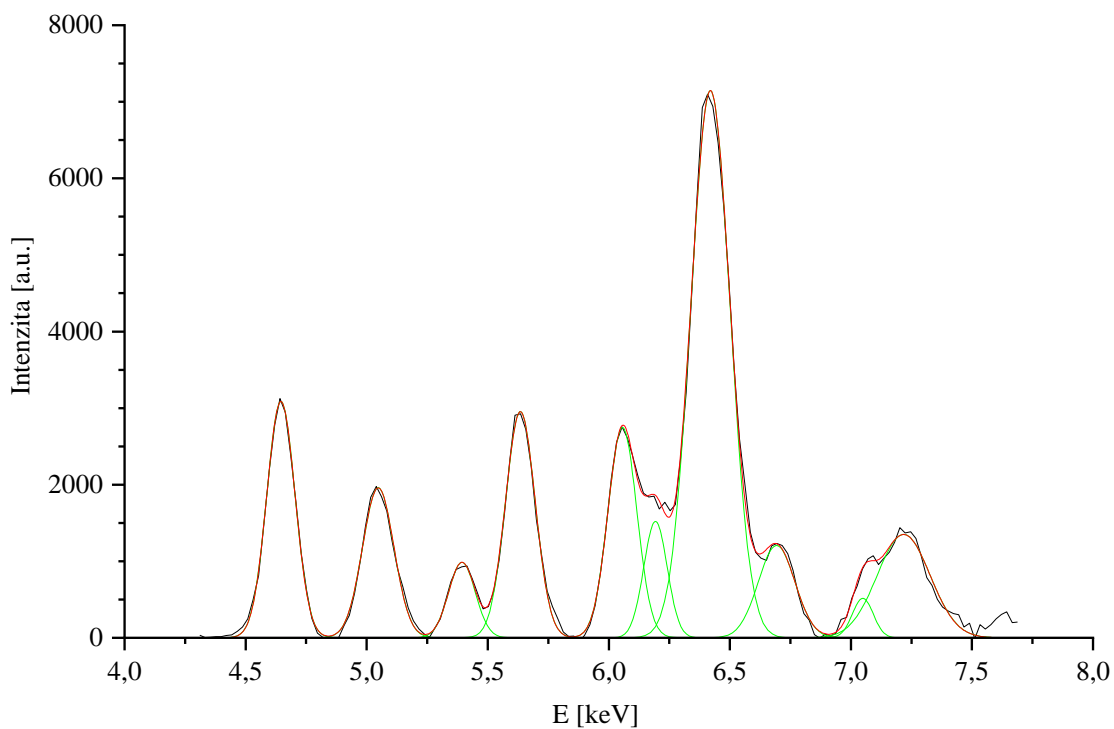


Obr. 32: Spektrum značky dokumentu „archív 2“

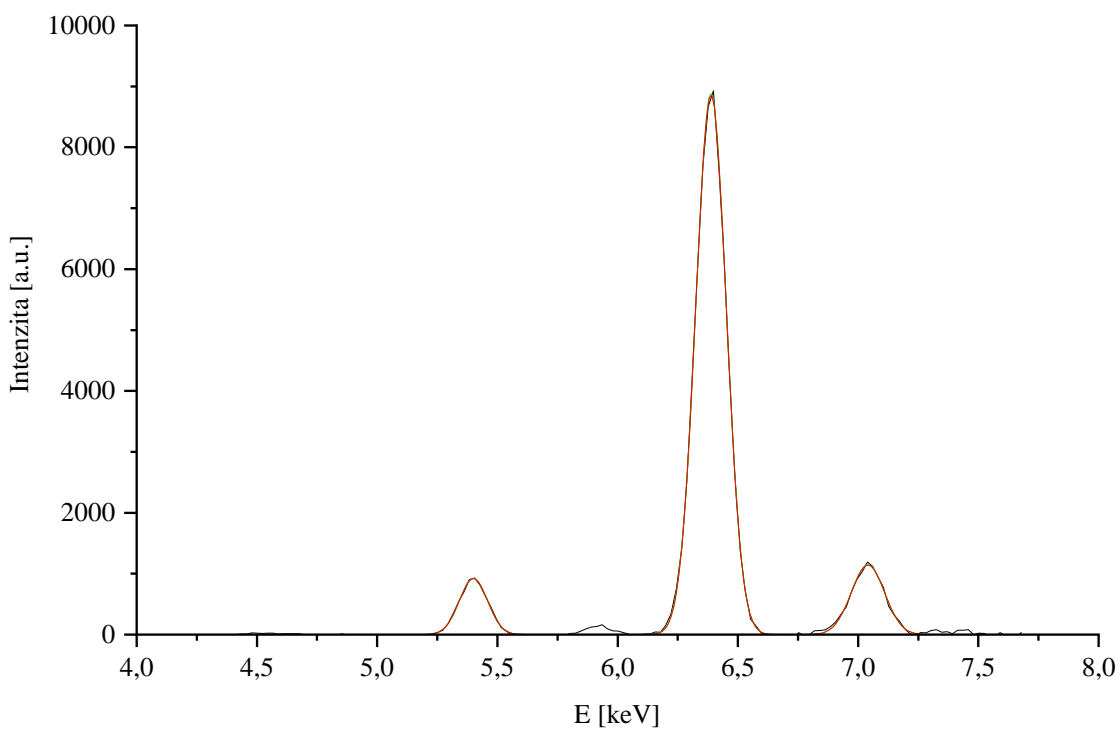


Obr. 33: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 2“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 2“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV]. Okrem Fe K_1 sa tu nachádza aj Fe K_2 v polohe 7,04 [keV] a Ti K_1 v polohe 4,50 [keV].

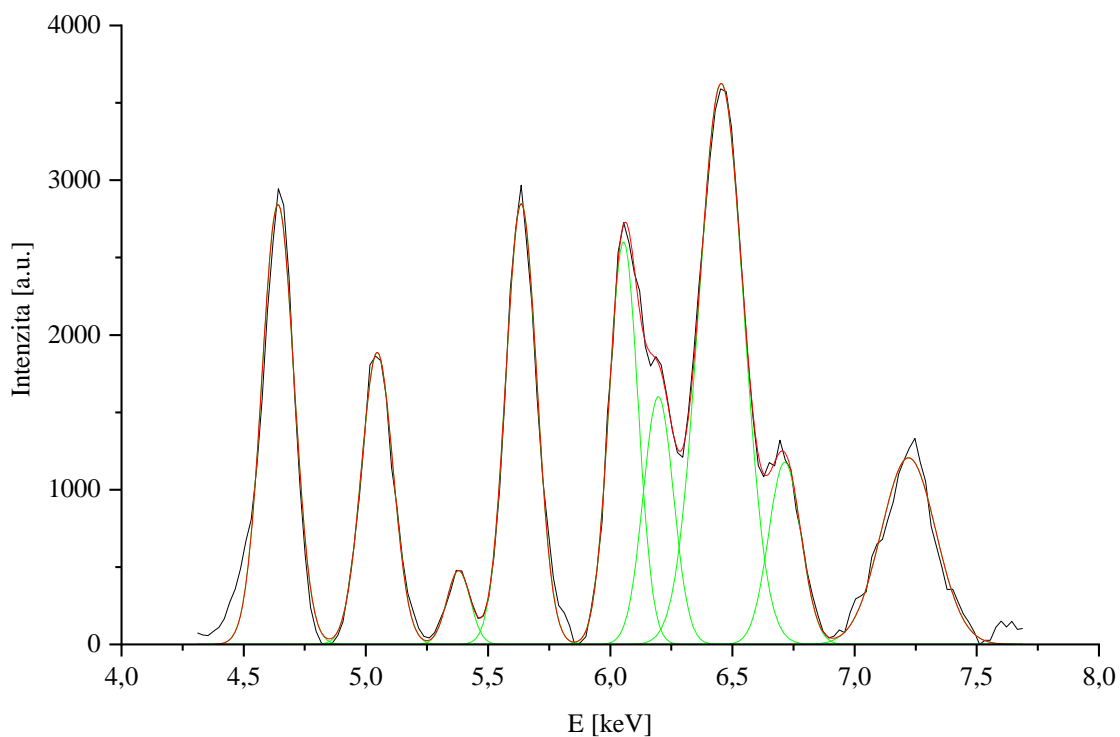


Obr. 34: Spektrum značky dokumentu „archív 3“

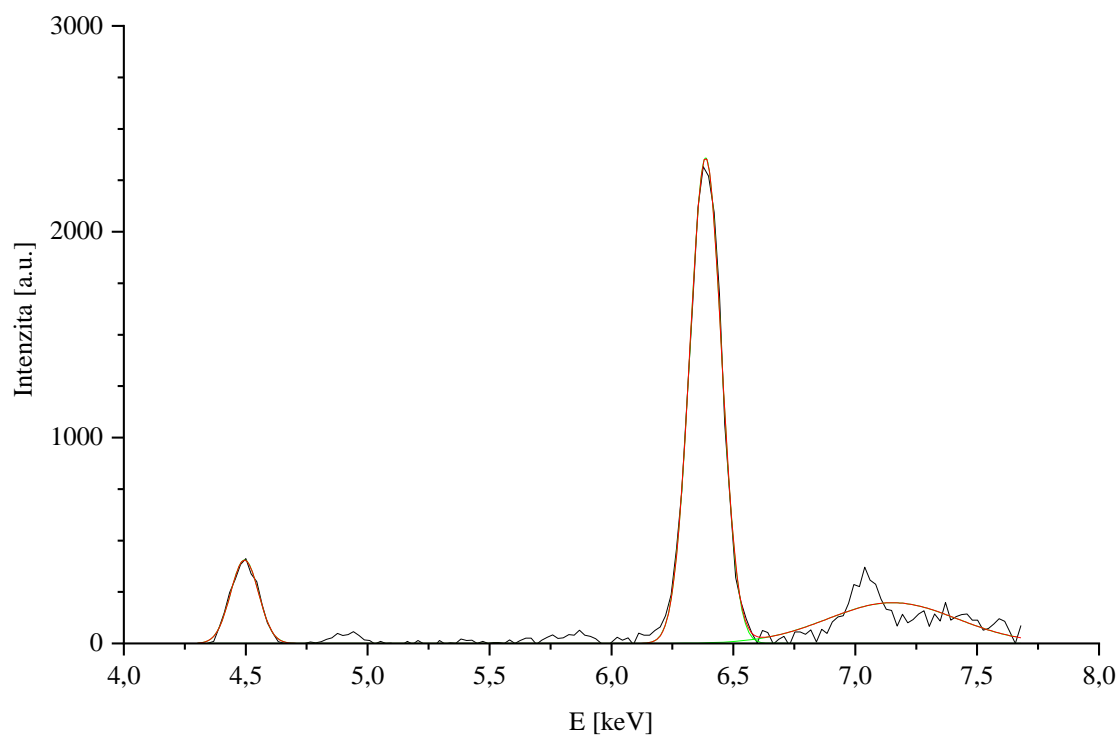


Obr. 35: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 3“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 3“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV]. Okrem Fe K_1 sa tu nachádza aj Fe K_2 v polohe 7,04 [keV] a Cr K_1 v polohe 5,40 [keV].

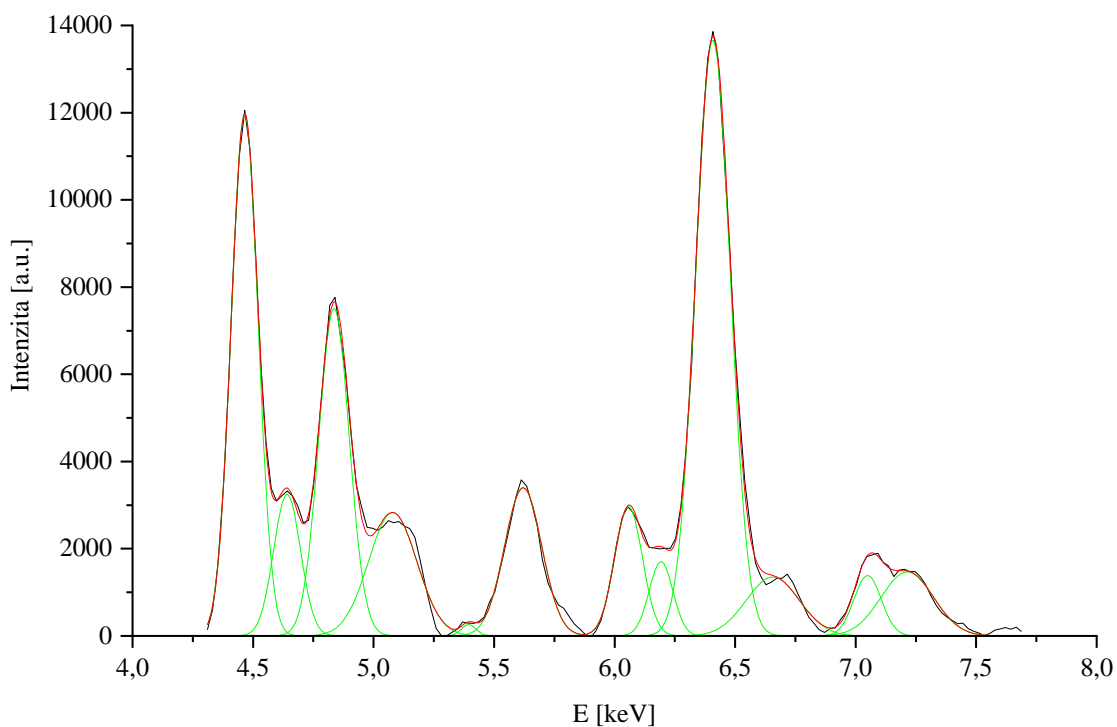


Obr. 36: Spektrum značky dokumentu „archív 4“

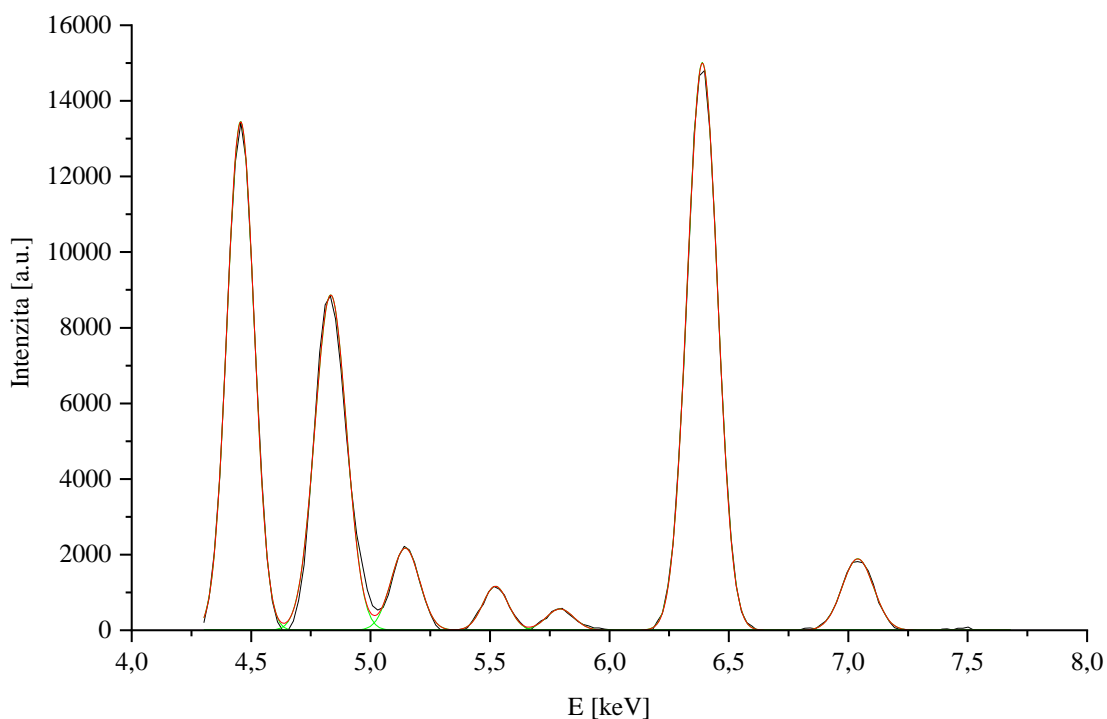


Obr. 37: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 4“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 4“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov bola značne prekrytá intenzitou Fe K₁, ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV]. Fe K₂ je nečitateľné a nachádza sa tu Ti K₁ v polohe 4,50 [keV].

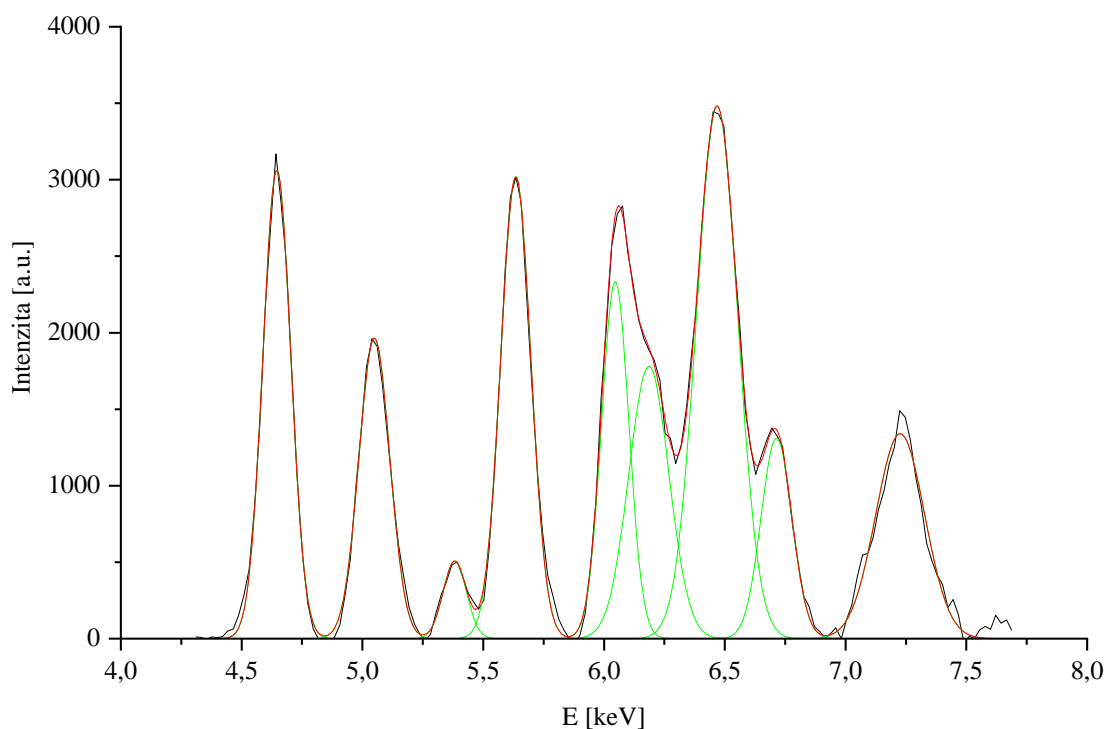


Obr. 38: Spektrum značky dokumentu „archív 5“

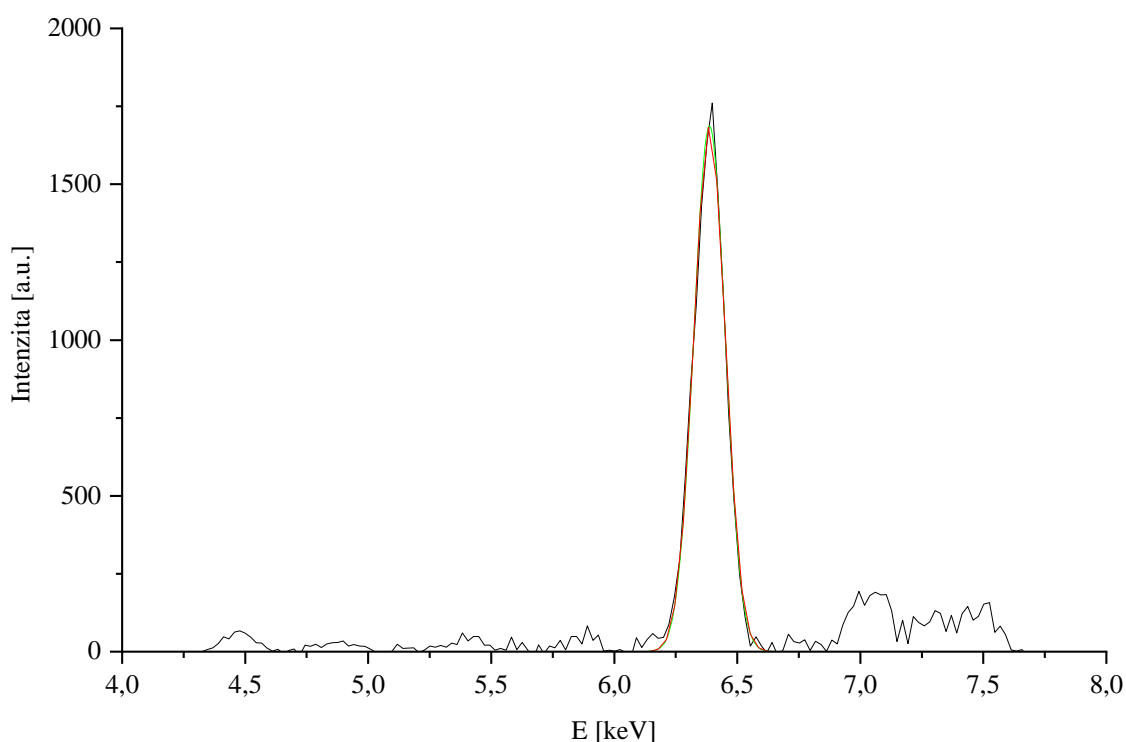


Obr. 39: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 5“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 5“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV] a intenzitou Ba K_1 a Ba K_2 , ktoré sa nachádzajú v polohe 4,46 [keV] a 4,83 [keV]. Fe K_2 je v polohe 7,40 [keV].

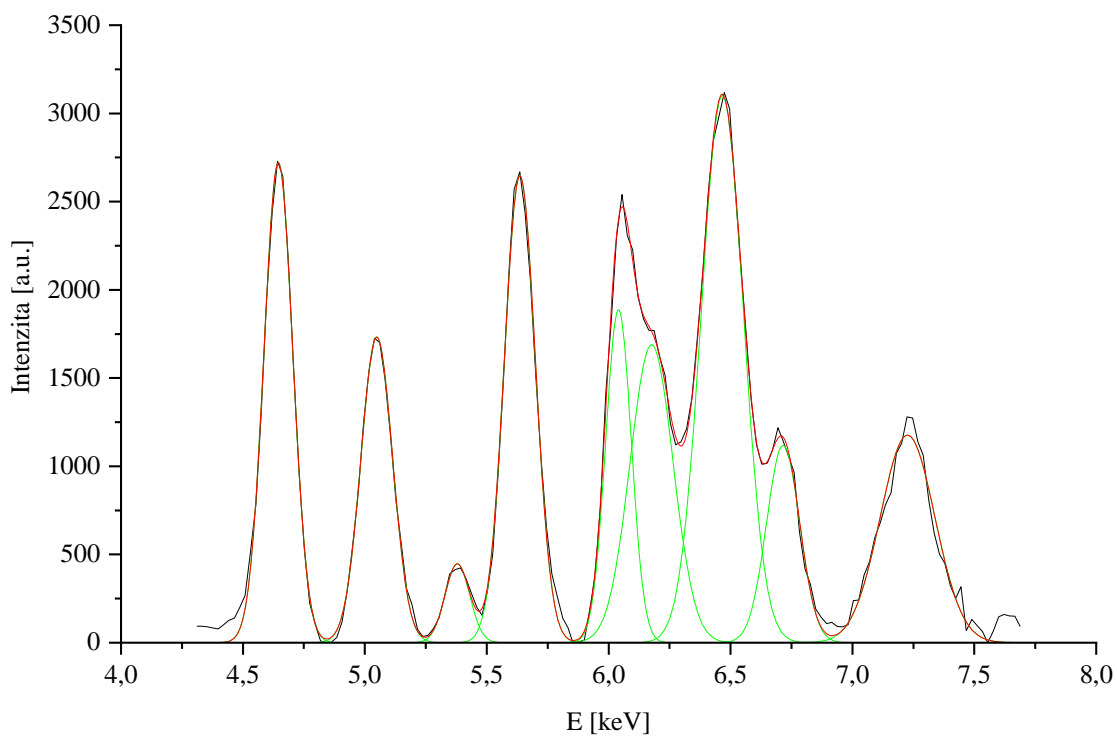


Obr. 40: Spektrum značky dokumentu „archív 6“

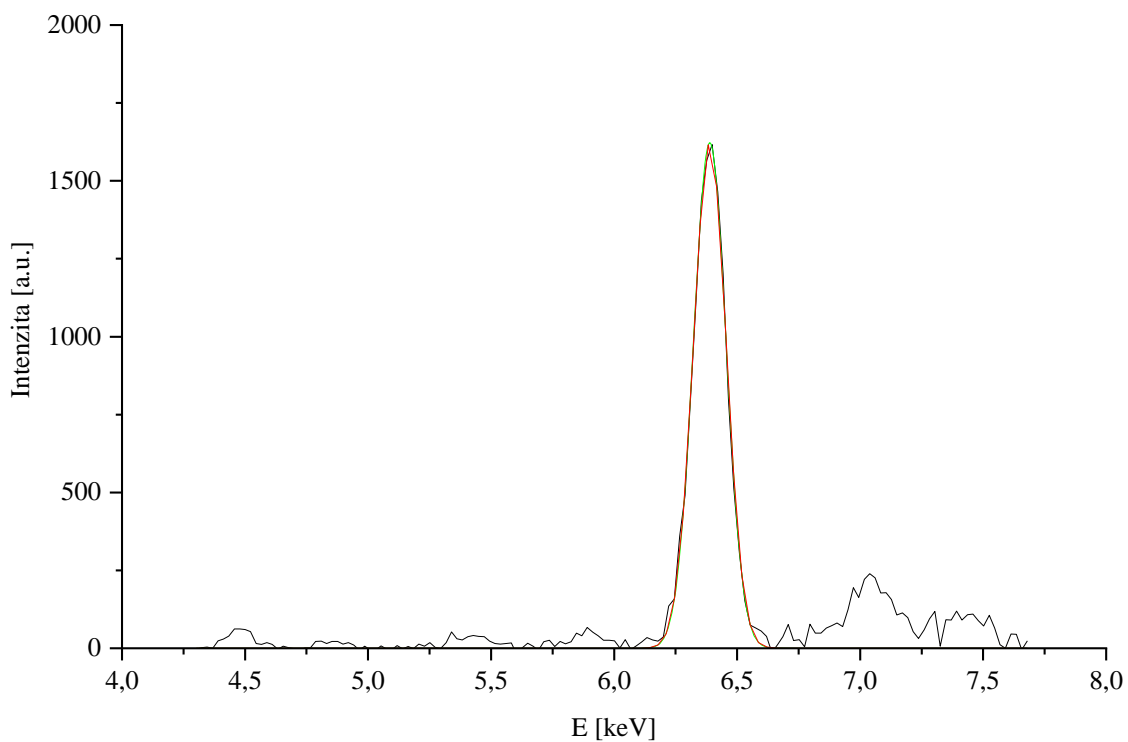


Obr. 41: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 6“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 6“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV].

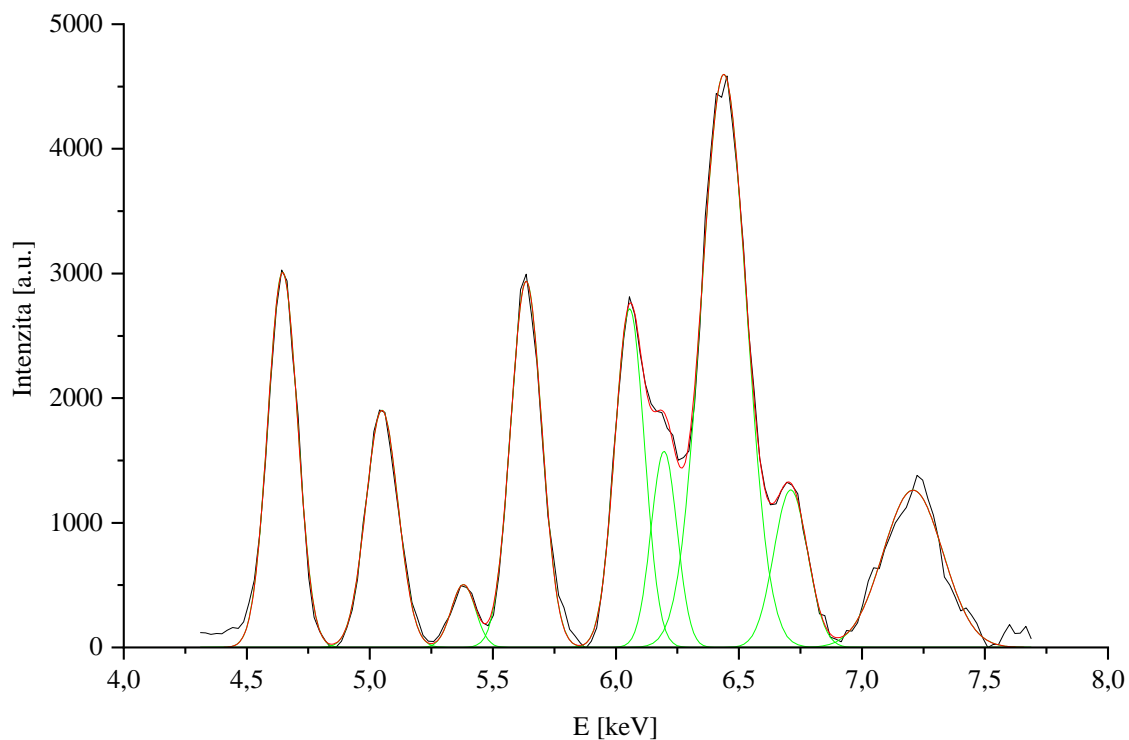


Obr. 42: Spektrum značky dokumentu „archív 7“

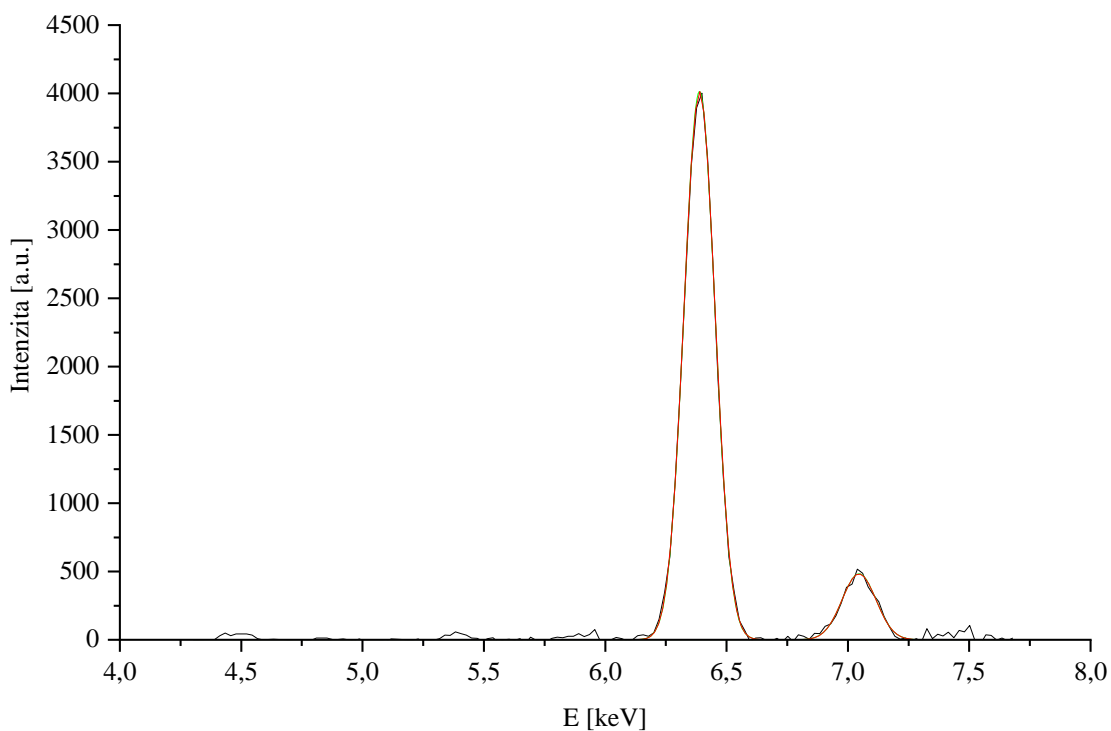


Obr. 43: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 7“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 7“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV].

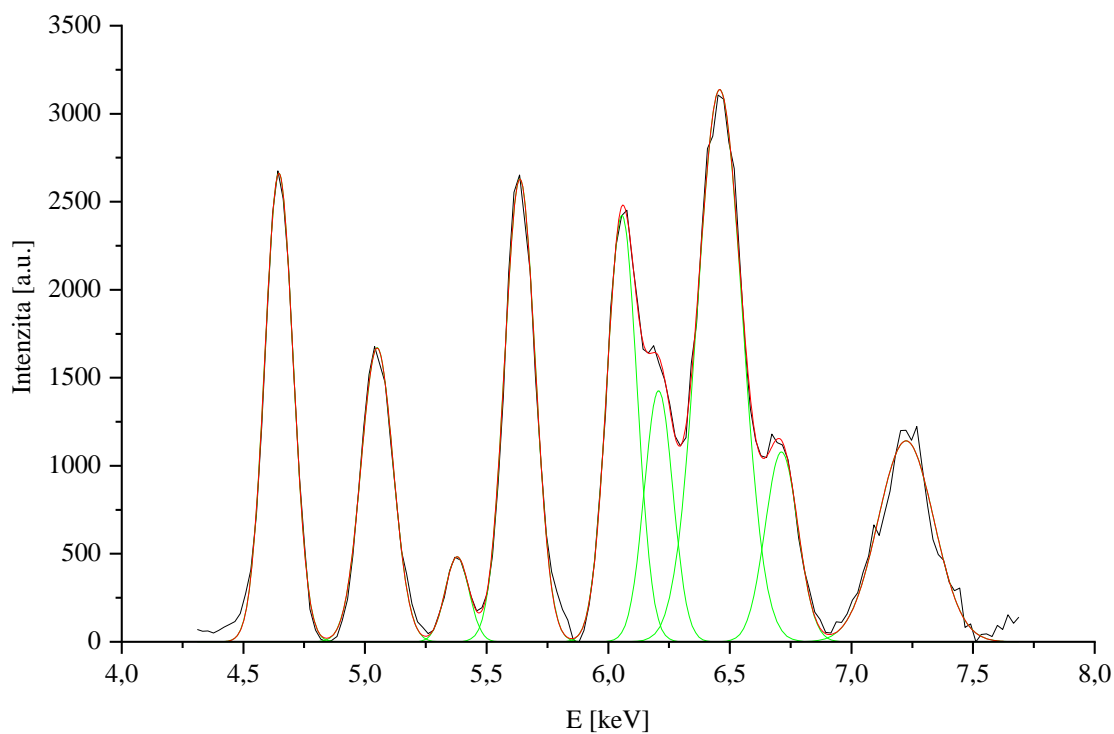


Obr. 44: Spektrum značky dokumentu „archív 8“

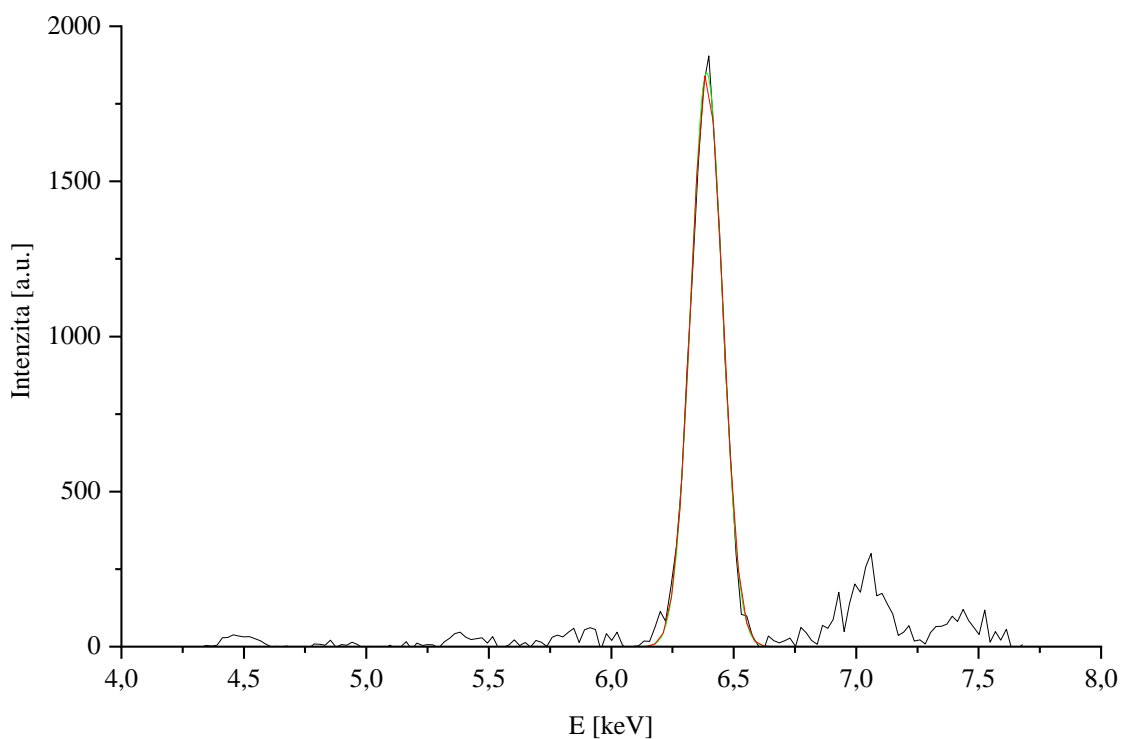


Obr. 45: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 8“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 8“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV]. Je tu čitateľný výskyt aj Fe K_2 a to v polohe 7,05 [keV].

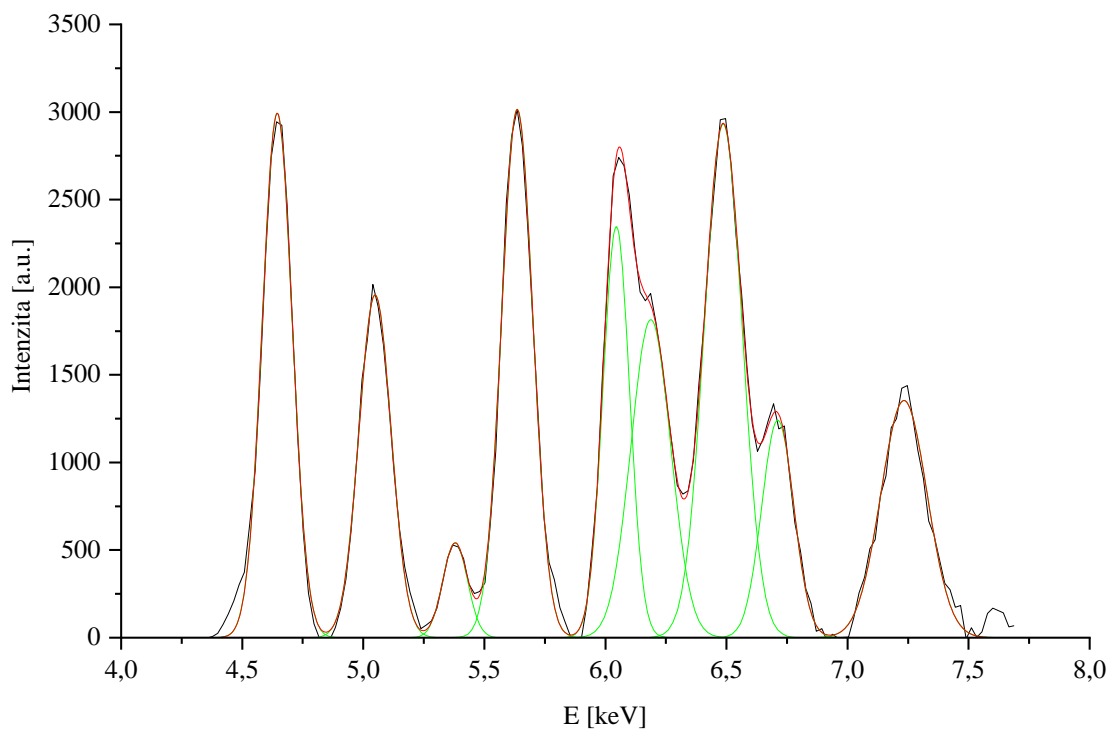


Obr. 46: Spektrum značky dokumentu „archív 9“

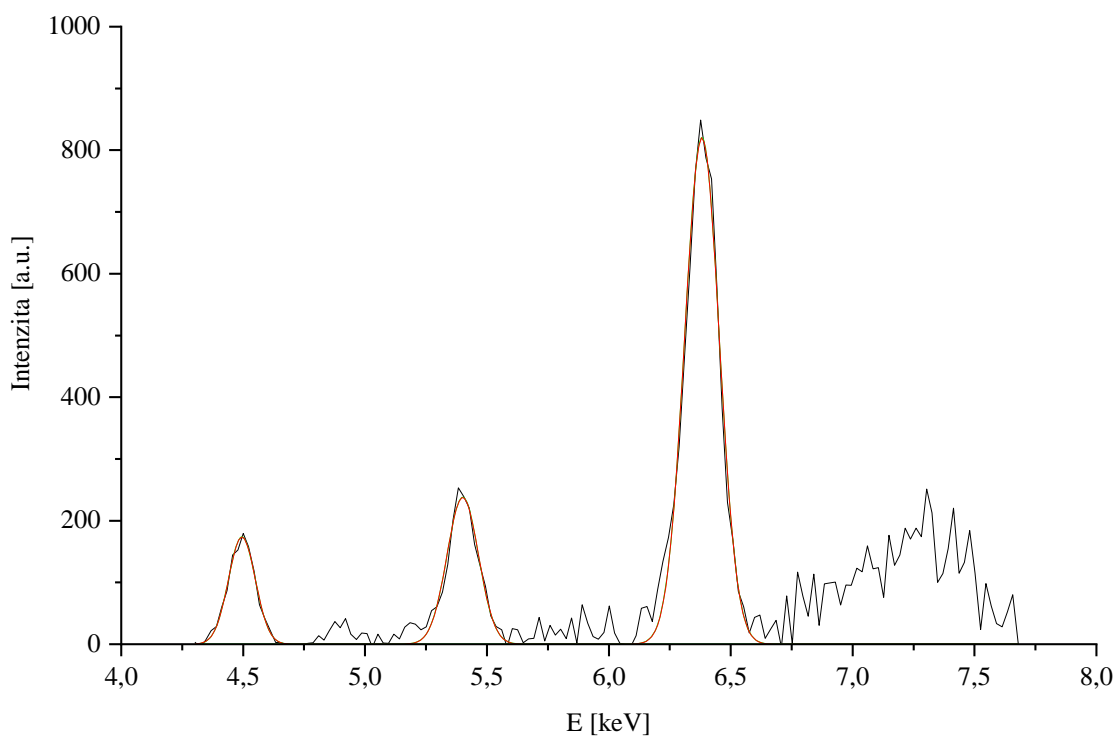


Obr. 47: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 9“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 9“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV].

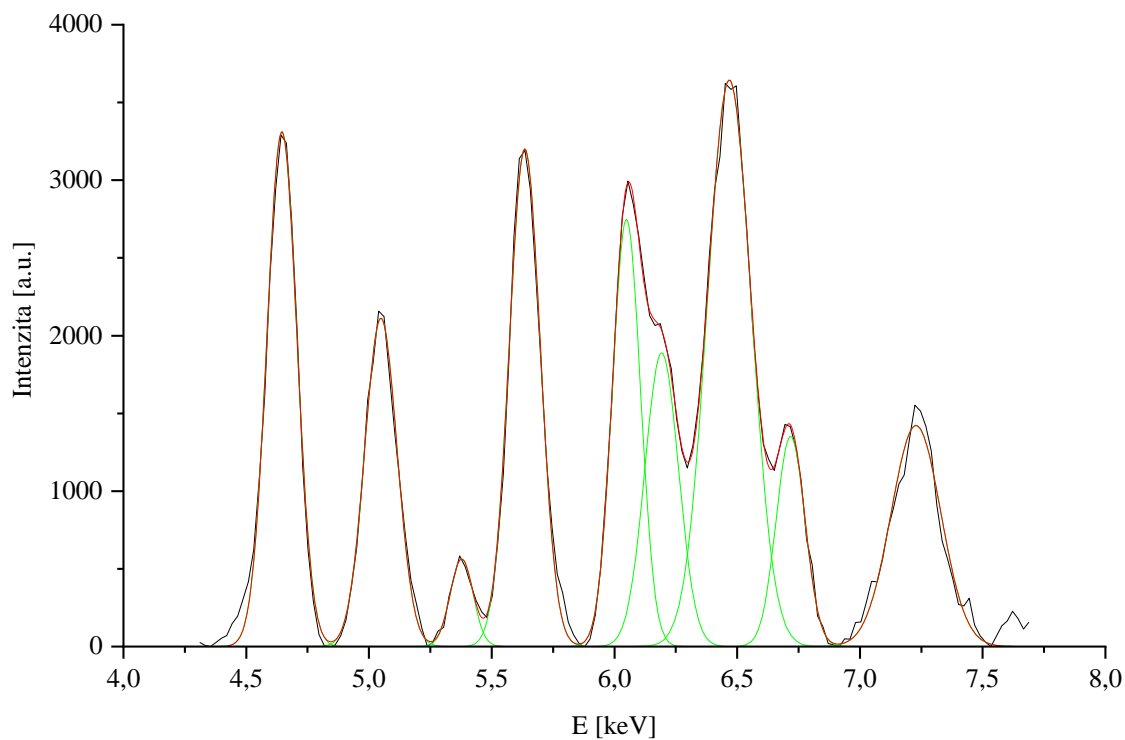


Obr. 48: Spektrum značky dokumentu „archív 10“

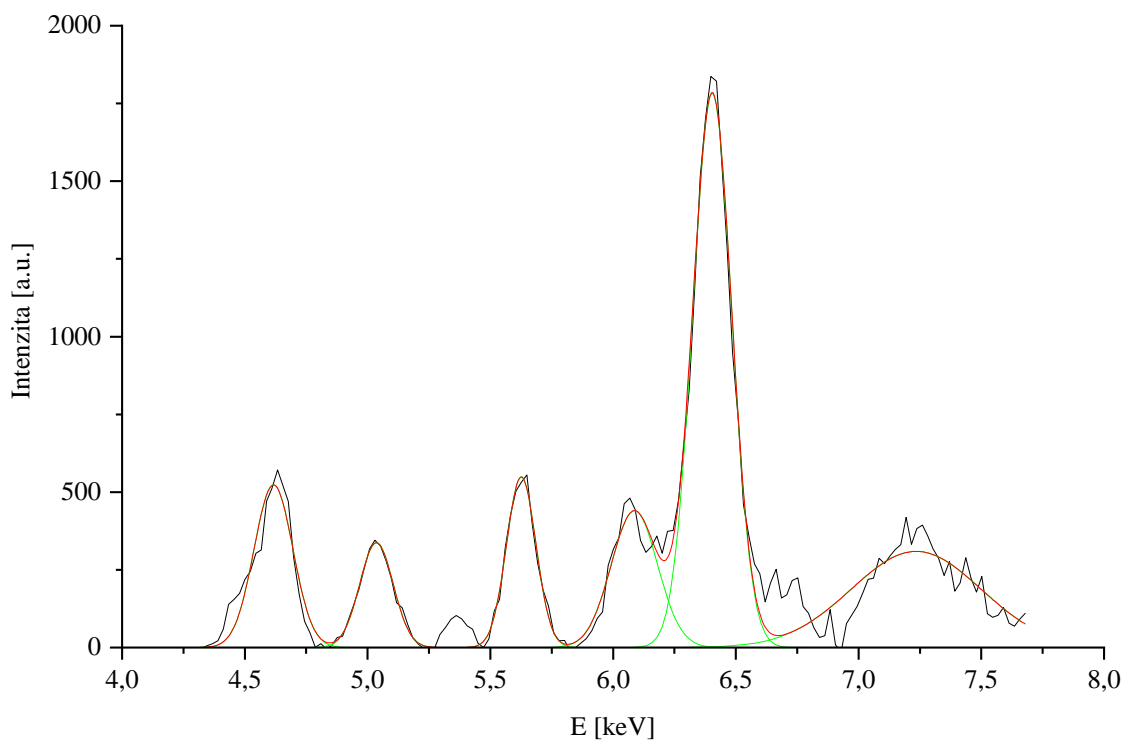


Obr. 49: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 10“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 10“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,38 [keV]. Taktiež je tu v polohe 4,49 [keV] zastúpenie Ti K_1 a v polohe 5,40 [keV] zastúpenie Cr K_1 .

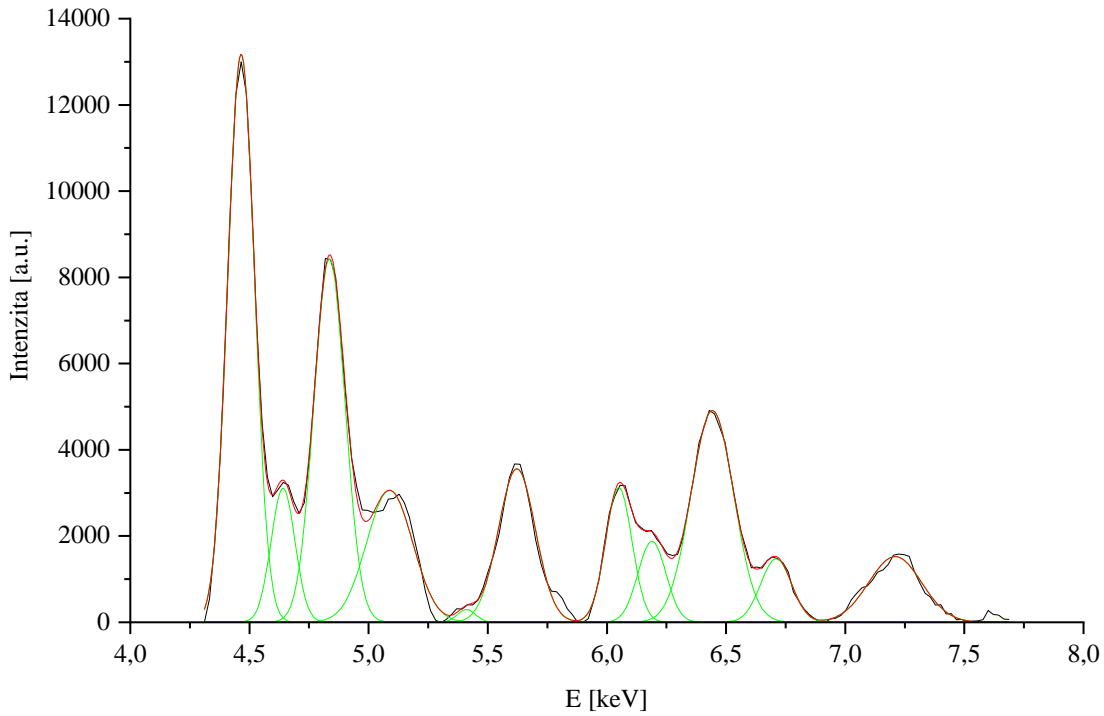


Obr. 50: Spektrum značky dokumentu „archív 11“

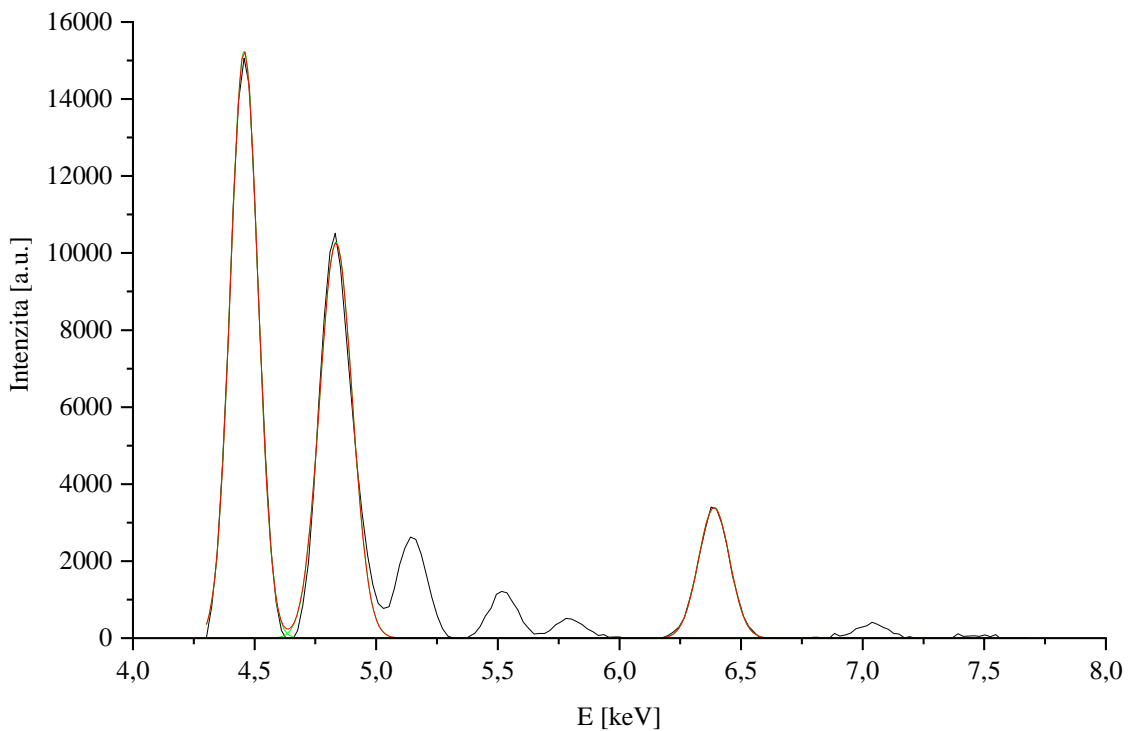


Obr. 51: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 11“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 11“ je možné vyvodiť záver, že pri meraní pozadia značky sa zmerala aj časť značky. Táto vzorka je teda nepoužiteľná.

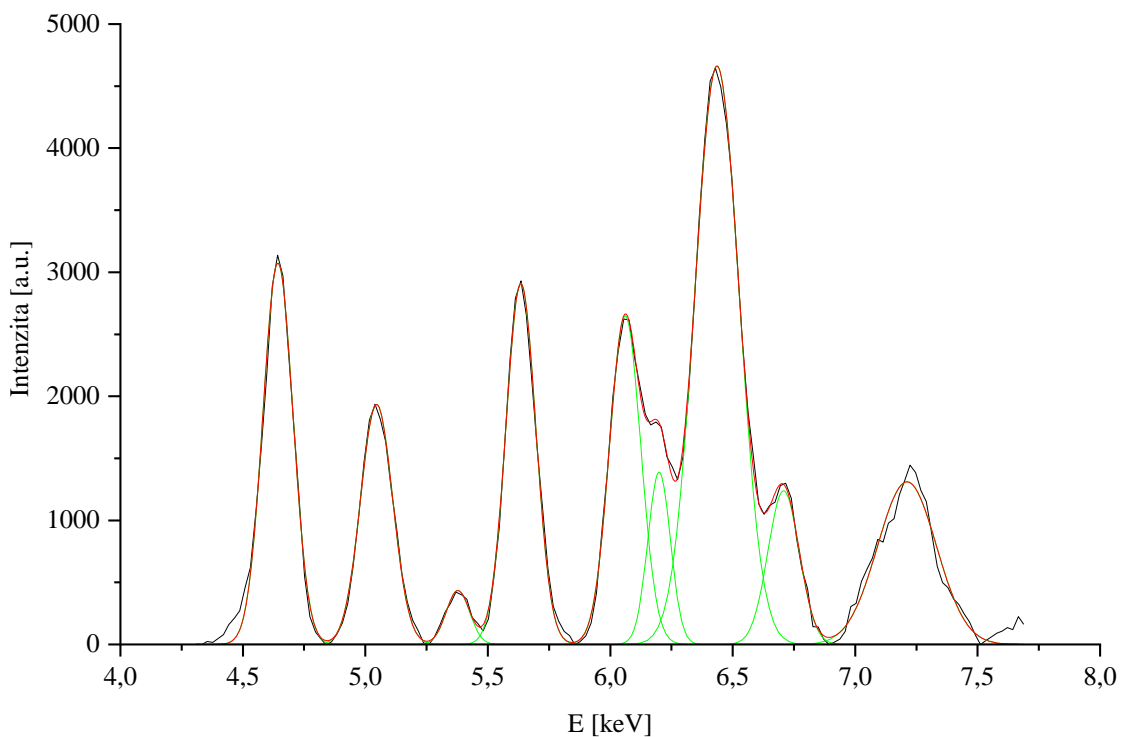


Obr. 52: Spektrum značky dokumentu „archív 12“

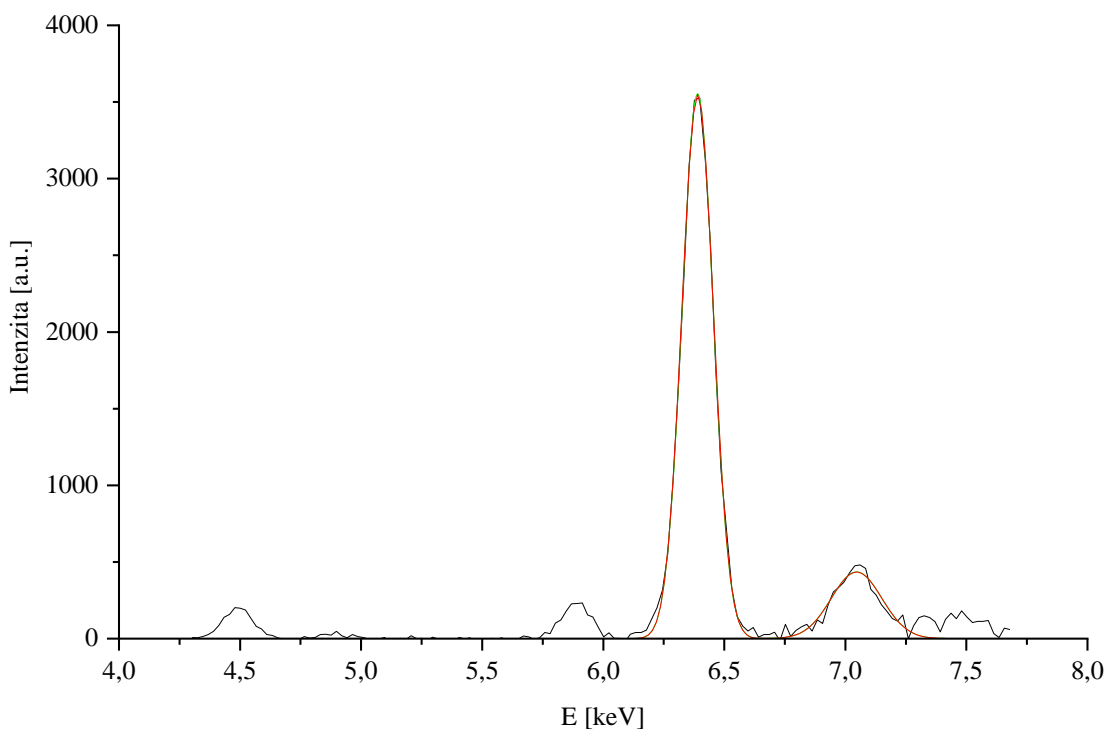


Obr. 53: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 12“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 12“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV] a intenzitou Ba K_1 a Ba K_2 , ktoré sa nachádzajú v polohe 4,46 [keV] a 4,83 [keV] – tie ovplyvnili La L_1 .

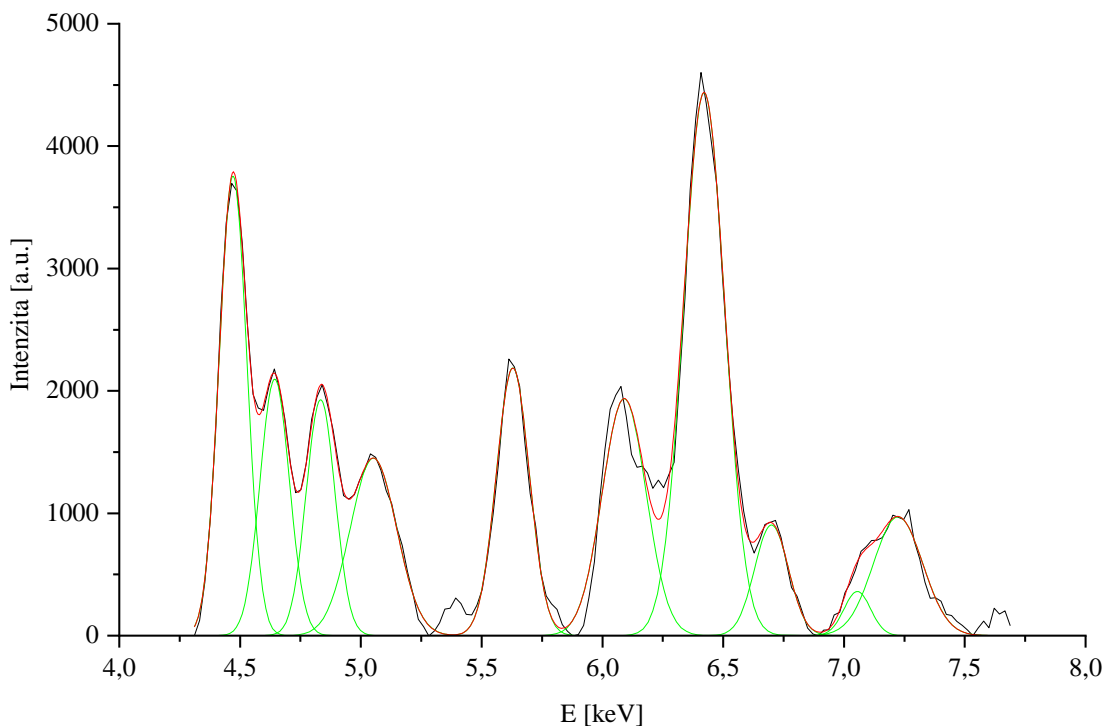


Obr. 54: Spektrum značky dokumentu „archív 13“

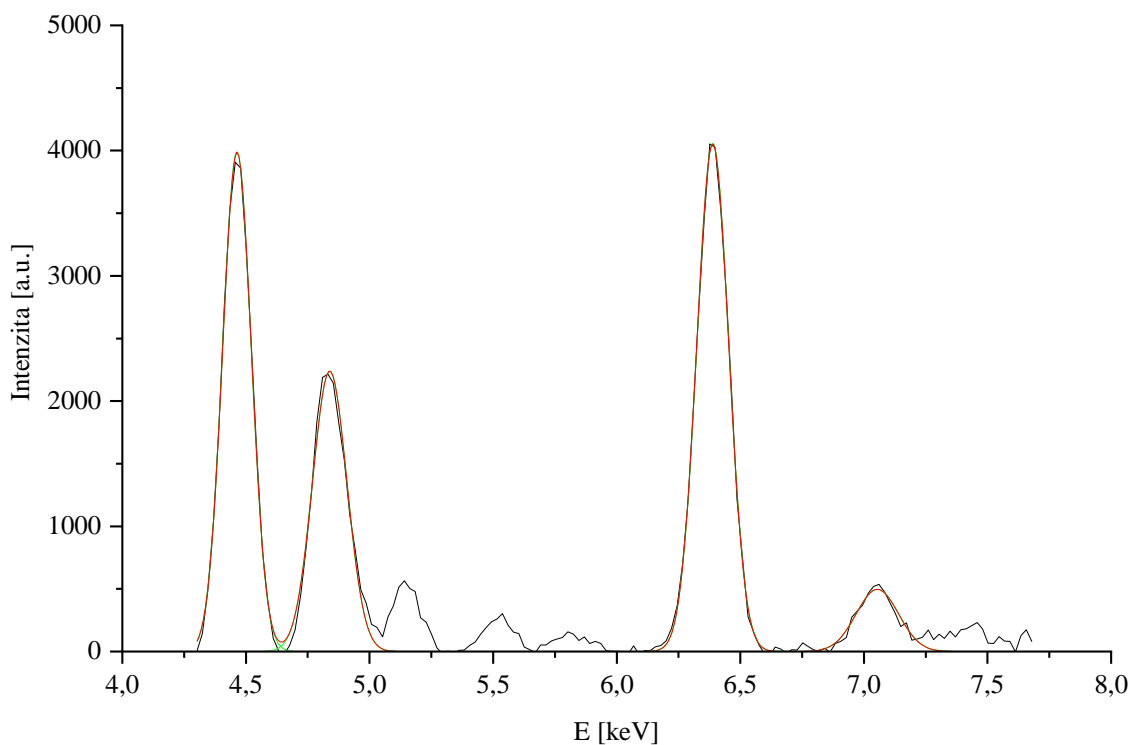


Obr. 55: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 13“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 13“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV]. Je tu čitateľný výskyt aj Fe K_2 a to v polohe 7,05 [keV].

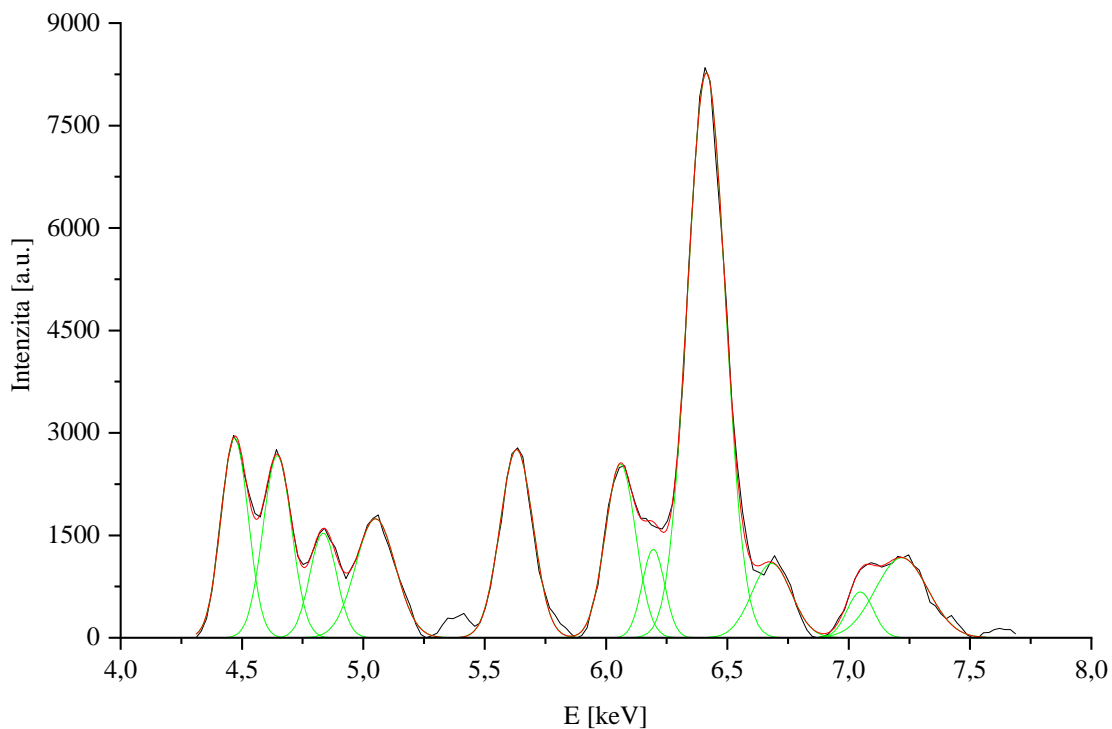


Obr. 56: Spektrum značky dokumentu „archív 14“

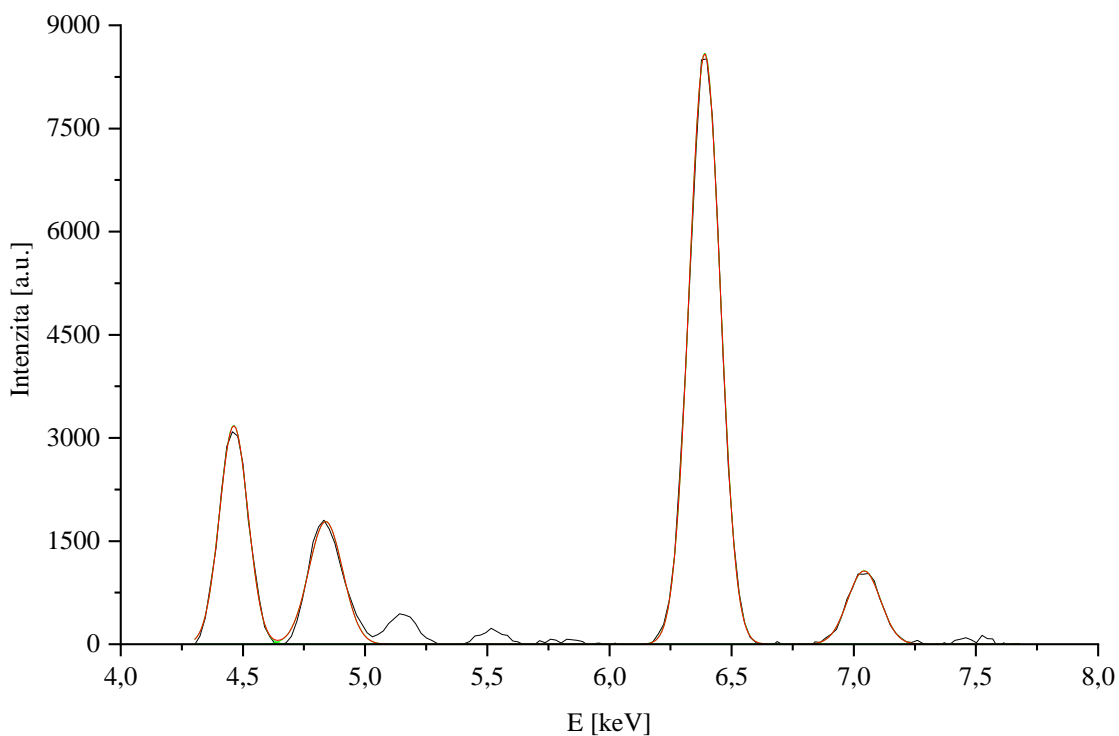


Obr. 57: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 14“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 14“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV] a intenzitou Ba K_1 a Ba K_2 , ktoré sa nachádzajú v polohe 4,46 [keV] a 4,84 [keV] – tie ovplyvnili La L_1 . Je tu čitateľný výskyt aj Fe K_2 a to v polohe 7,05 [keV].

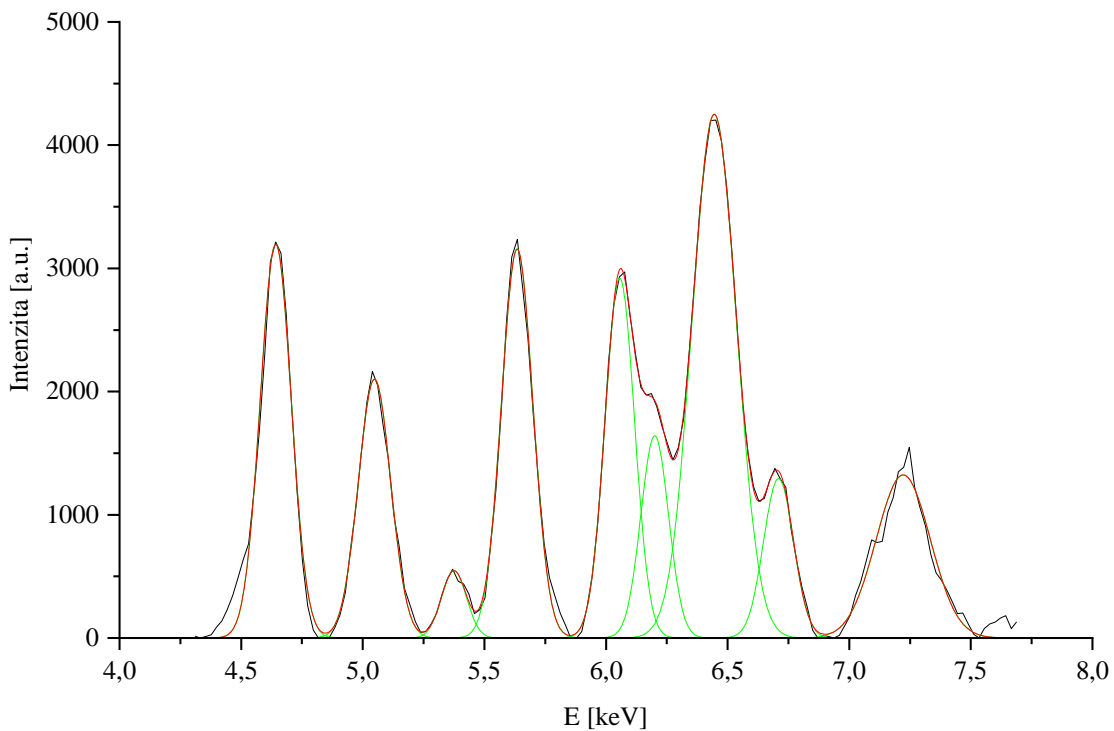


Obr. 58: Spektrum značky dokumentu „archív 15“

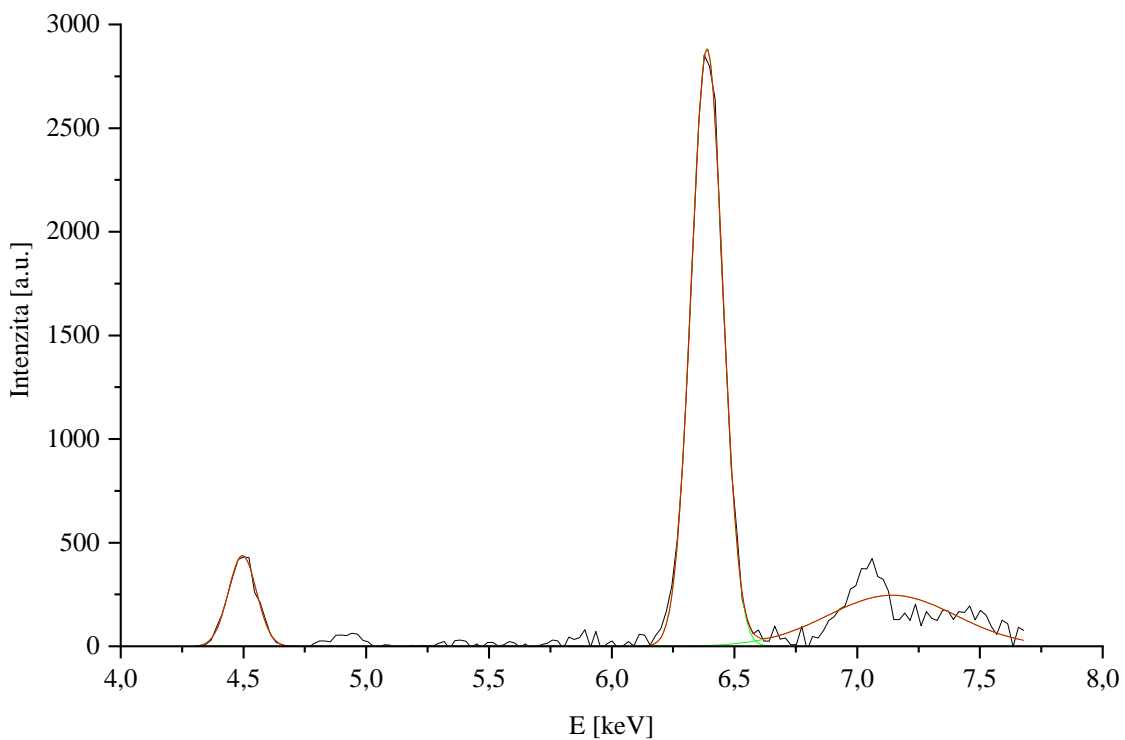


Obr. 59: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 15“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 15“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV] a intenzitou Ba K_1 a Ba K_2 , ktoré sa nachádzajú v polohe 4,46 [keV] a 4,84 [keV] – tie ovplyvnili La L_1 . Je tu čitateľný výskyt aj Fe K_2 a to v polohe 7,04 [keV].

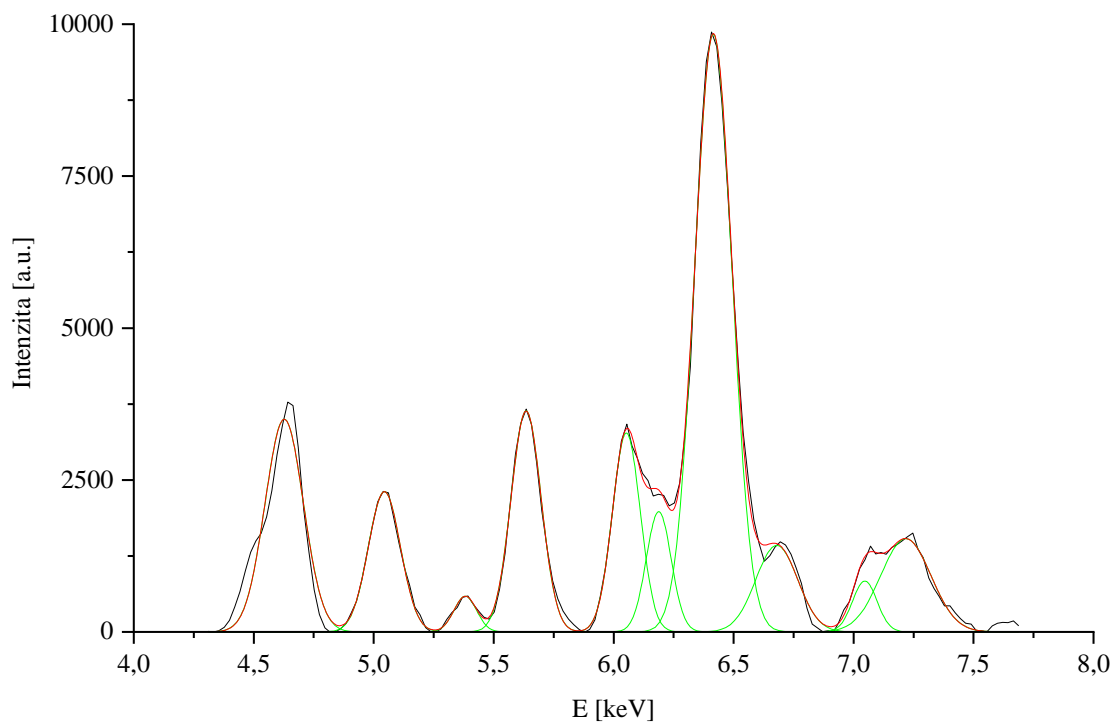


Obr. 60: Spektrum značky dokumentu „archív 16“

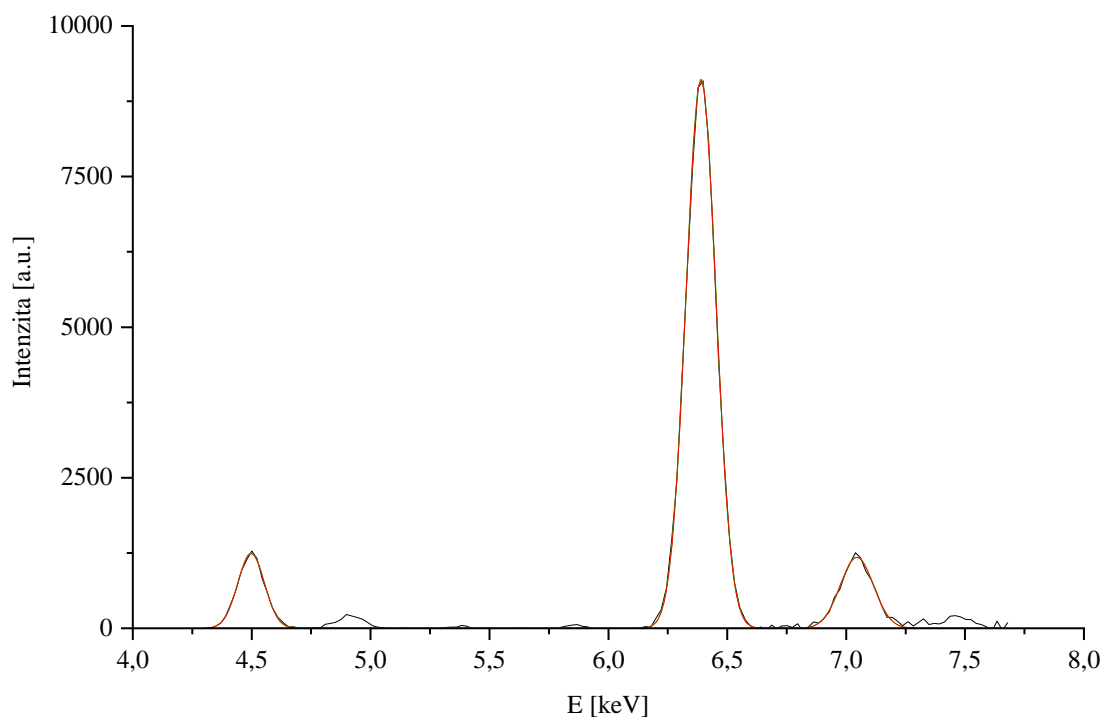


Obr. 61: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 16“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 16“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV]. Fe K_2 je nečitateľné a nachádza sa tu Ti K_1 v polohe 4,50 [keV].

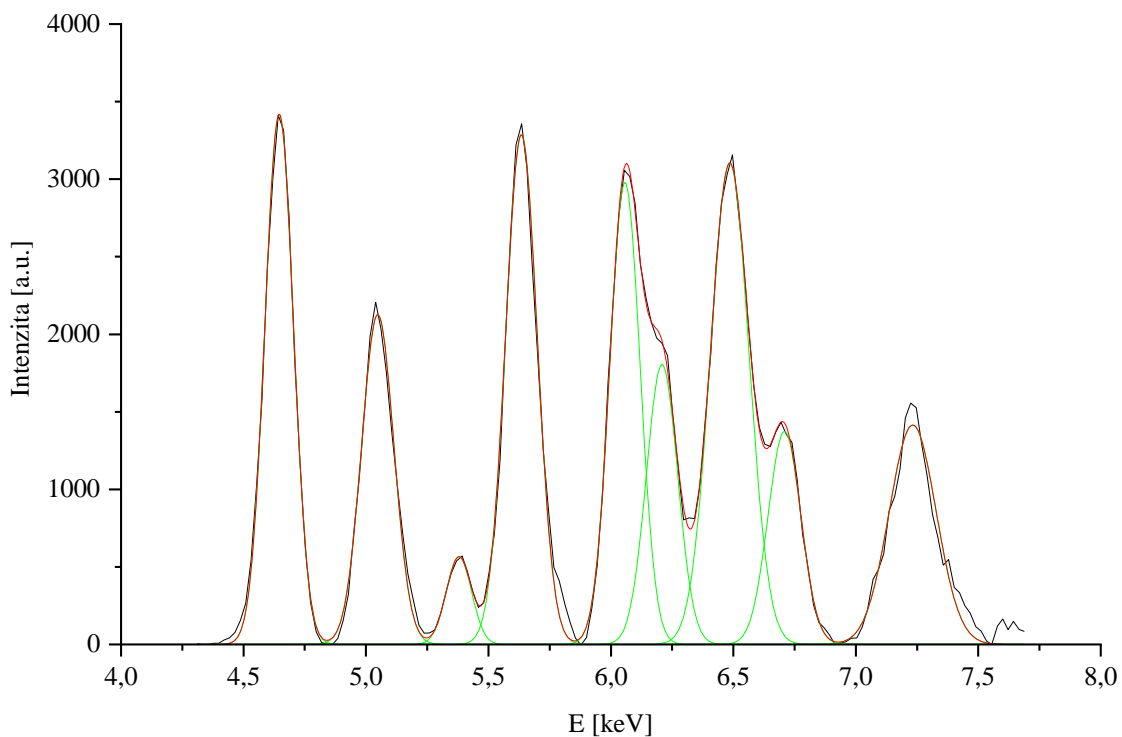


Obr. 62: Spektrum značky dokumentu „archív 17“

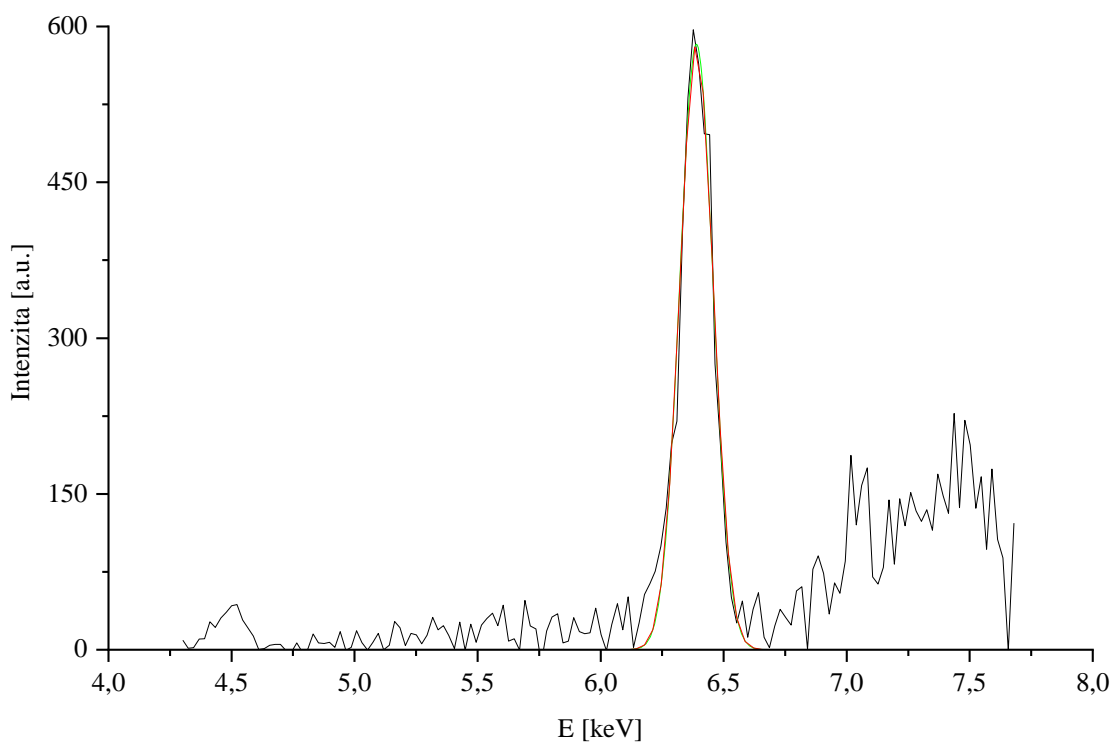


Obr. 63: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 17“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 17“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV]. Okrem Fe K_1 sa tu nachádza aj Fe K_2 v polohe 7,05 [keV] a Ti K_1 v polohe 4,50 [keV].

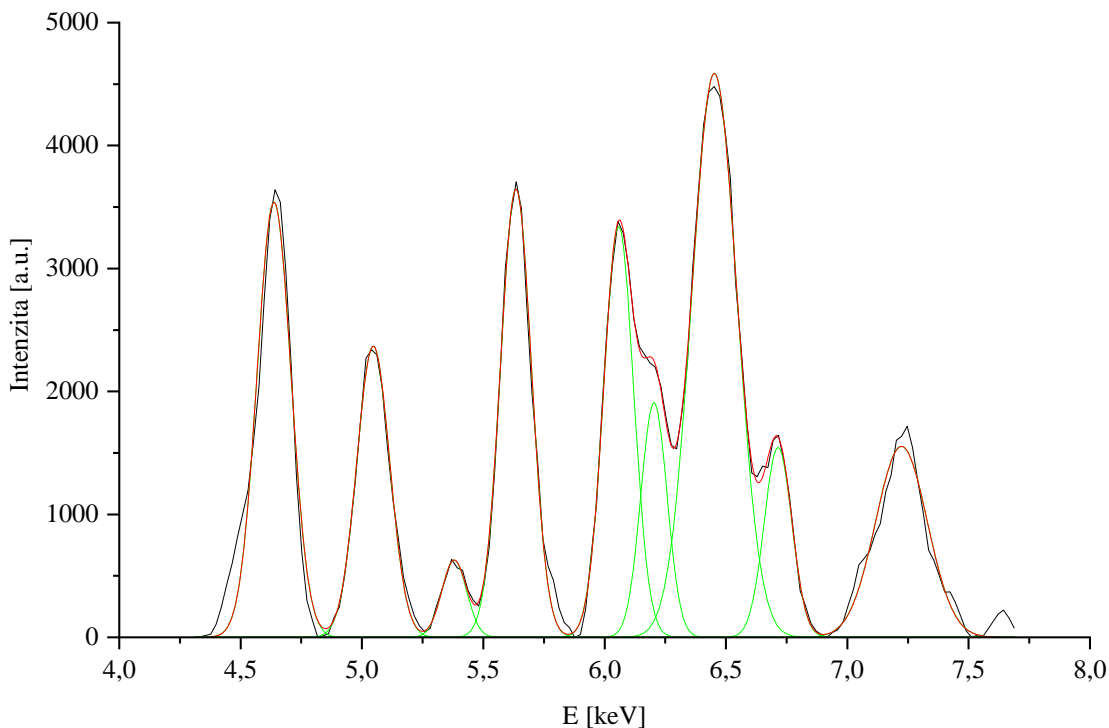


Obr. 64: Spektrum značky dokumentu „archív 18“

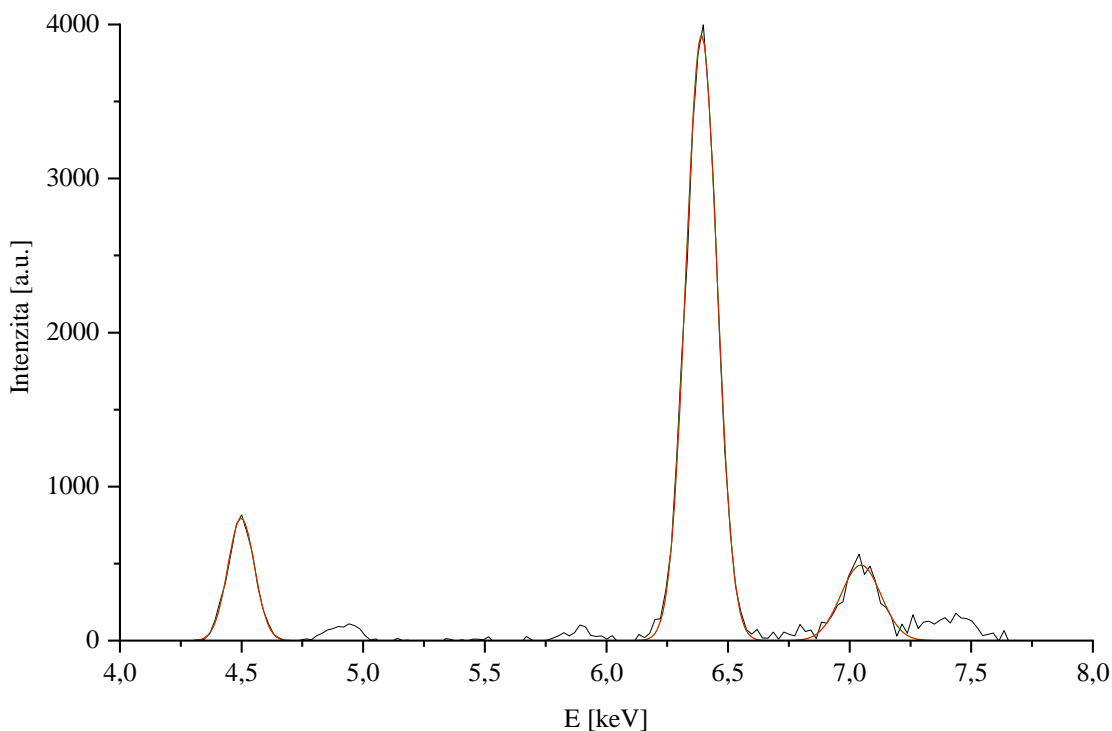


Obr. 65: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 18“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 18“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov (konkrétne Dy L_1) bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV].

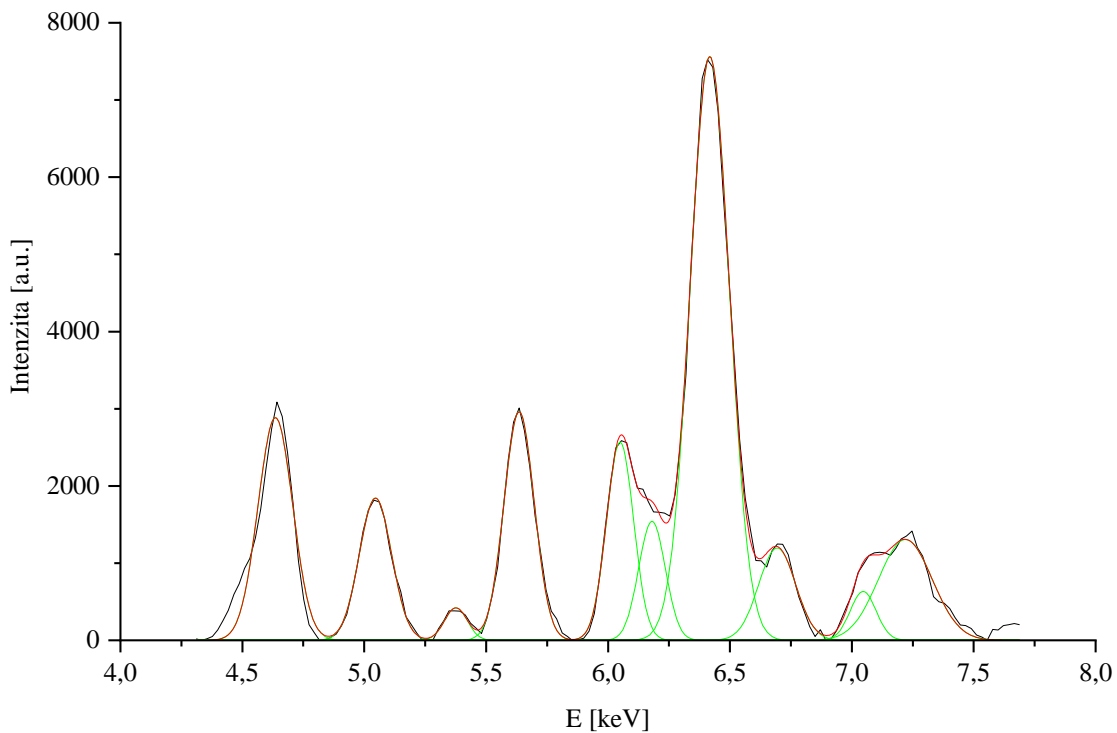


Obr. 66: Spektrum značky dokumentu „archív 19“

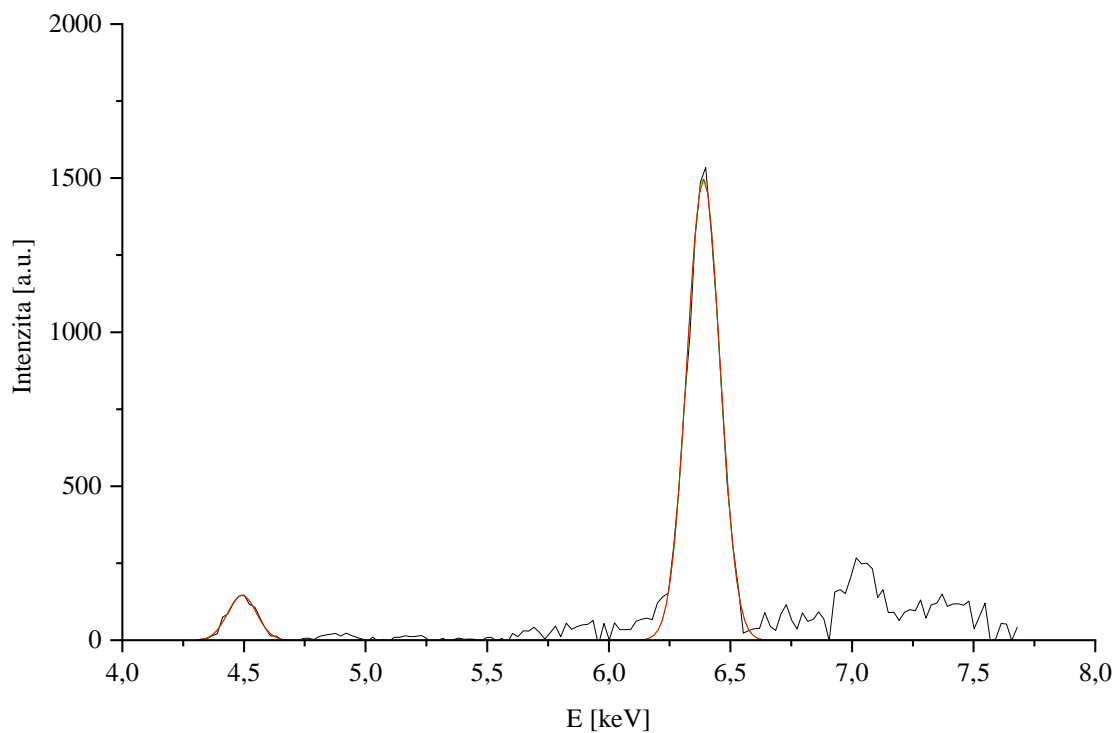


Obr. 67: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 19“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 19“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov bola značne prekrytá intenzitou Fe K₁, ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV]. Okrem Fe K₁ sa tu nachádza aj Fe K₂ v polohe 7,05 [keV] a Ti K₁ v polohe 4,50 [keV].



Obr. 68: Spektrum značky dokumentu „archív 20“



Obr. 69: Spektrum pozadia – zloženia dokumentu „archív 20“

Pri porovnaní týchto dvoch spektier z dokumentu „archív 20“ je zrejmé, že intenzita prvkov lantanoidov bola značne prekrytá intenzitou Fe K_1 , ktorá sa nachádza v polohe 6,39 [keV]. Fe K_2 je nečitateľné a nachádza sa tu Ti K_1 v polohe 4,50 [keV].

5. Záver

Cieľom práce bolo pripraviť tlačové kompozície obsahujúce práškové oxidy kovov podľa kľúča chemického kódu pre tampónovú tlač, optimalizovať zloženie tlačovej formulácie z hľadiska detekcie, pripraviť tlačové atramenty pre tlač chemických značiek s chemickým kódom a overiť ich v praxi. Celá táto práca je súčasťou projektu vypísaného ministerstvom vnútra Českej republiky, preto niektoré informácie o zlúčeninách zostali utajené.

Hlavnou úlohou projektu je vytvoriť vhodný spôsob vyhodnotenia nameraných spektier a chemického kódu. Na vyriešenie tejto úlohy sa použil softvér Origin 2019b a to metódou dátovej analýzy, kedy sa pri dátach získaných XRF spektrometriou upravuje nulová línia spektra a zároveň rozdeľujú zložené spektrá z dvoch rozličných prvkov na spektrá jednotlivé, a teda na dva samostatné prvky (funkcia fitovania píkov). Takto upravené spektrá udávajú detailnejšiu predstavu a presnom zastúpení lantanoidov v značke. Na základe tohto výsledku je možné lepšie formulovať nové tlačové kompozície pre vytvorenie konkrétnych identifikačných kódov.

Štatistickým overovaním sa zistilo, že opakované meranie tej istej značky prístrojom XRF nevykazuje chybu, ktorá by mohla spôsobiť chybu pri čítaní chemického kódu.

Ďalším zistením bolo, že prídavok La v rôznych pomeroch ovplyvňuje spektrum získané pri XRF meraní. Aj vďaka tomuto zisteniu je možné vytvoriť presnejšie tlačové formulácie s menším intervalom spoľahlivosti pomerov prvkov lantanoidov k Nb.

V rámci spolupráce s Národným archívom v Prahe bol chemický kód overený v praxi a bolo potlačených 20 reprezentatívnych archívnych dokumentov. Pomocou XRF metódy bolo okrem značky zmerané aj tzv. „pozadie“ značky v jej tesnej blízkosti, teda vrátane prípadnej pečiatky alebo textu. Zistilo sa, že práve zloženie tohto „pozadia“ má kritický vplyv na spektrá značiek. V samotnom pozadí sa mohli vyskytovať prvky ako Cr, Ba (forma plnidla – baryty BaSO₄), Ti (biele plnidlo), Fe (kontakt s papierenskými sieťami, z atramentu prípadne tlačových farieb). Z tohto dôvodu sa odporúča tlačiť značky mimo pečiatky, text, iba na čistý papier.

Významným zistením je, že pri XRF analýze značky Fe K₁ v pozadí prekrýva Dy L₁, ale Fe K₂ neruší signál Dy L₂. Z tohto dôvodu by predmetom ďalších štúdií mala byť optimalizácia chemického kódu so zameraním sa na využitie signálu Dy L₂. Ďalším odporúčením je nepotlačenie archívnych dokumentov cez farebnú pečiatku, pretože sa rozmaže.

6. Zoznam použitých skratiek a symbolov

XRF	Röntgenová fluorescencia
RTG	Röntgenové žiarenie
EDXRF	Energeticky disperzná röntgenová fluorescencia
WDXRF	Vlnovo disperzná röntgenová fluorescencia
TXRF	Röntgenová fluorescencia s úplným odrazom
QR kód	Quic response code
ESS	Ekvisignálna zmes
UCPN	Up-konverzný prášok
MOF	Kovovo-organické rámce
DMP	Direct part making
ESEM-ESD	Skenovací elektrónový mikroskop s pripojeným energetickým disperzným systémom
LA-ICP-MS	Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou a laserovou abláciou

7. Literatúra

- [1] VESELÝ, Michal, Petr DZIK a Petr KLUSOŇ. *Způsob značení papírových dokumentů a jejich identifikace pomocí rentgenové fluorescence a identifikátor k provádění tohoto způsobu*. Česká Republika. 308087. Uděleno 13.11.2019. Zapsáno 08.11.2018.
- [2] BENETKOVÁ, Barbora, Jan KREJČÍ, Klára DRÁBKOVÁ, Michal ĎUROVIČ, Michal VESELÝ, Petr DZIK a Jiří AKRMAN. *Long-term stability of invisible X-ray fluorescence identification tags*. *X-Ray Spectrometry*. 2019, **49**(2), 302-307. DOI: 10.1002/xrs.3119. ISSN 0049-8246.
- [3] KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [4] AZARIOVÁ, Viktória. *Tisk up-konverzních značek*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116148>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.
- [5] KIPPHAN, Helmut. *Handbook of print media: technologies and production methods*. New York: Springer, 2001. ISBN 3-540-67326-1.
- [6] BROUWER, Peter. *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. 3rd ed. Almelo, The Netherlands: PANalytical B.V., 2010. ISBN 90-9016758-7.
- [7] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [8] MIERTUŠ, Stanislav, Ernest BEINROHR, Juliana RIŠOVÁ a Kolektiv. *Atómová a molekulová spektroskopie*. Bratislava: Alfa, Bratislava, 1991. ISBN 80-05-00946-1.
- [9] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Univerzita Pardubice: Editační středisko Univerzity Pardubice, 1997. ISBN 80-7194-114-X.
- [10] FAHRNI, Christoph J. *Biological applications of X-ray fluorescence microscopy: exploring the subcellular topography and speciation of transition metals*. *Current Opinion in Chemical Biology*. 2007, **11**(2), 121-127. DOI: 10.1016/j.cbpa.2007.02.039. ISSN 13675931.
- [11] *X-Ray Data Booklet* [online]. 2010. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-2.html.
- [12] MESTEK, Oto. *Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru: pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF* [online]. Vysoká škola Chemicko - Technologická v Praze, 2010 [cit. 2019-02-21].
- [13] Další druhy budenia... prof. Otruba
- [14] NICHOLSON, John. *HazMat* [online]. 2017 [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: <https://hazmatmag.com/2017/09/validation-of-handheld-x-ray-fluorescence-for-in-situ-measurement-of-mercury-in-soils/>

- [15] VERNON, Jonathan P., Nicholas HOBBS, Ye CAI, Alfred LETHBRIDGE, Peter VUKUSIC, Dimitri D. DEHEYN a Kenneth H. SANDHAGE. *3D photoluminescent lanthanide-doped barium titanate structures synthesized by coating and shape-preserving reaction of complex-shaped bioorganic templates*. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, **22**(21). DOI: 10.1039/c2jm31435e. ISSN 0959-9428.
- [16] DHARA, Sangita, N.L. MISRA, S.D. MAIND, Sanjukta A. KUMAR, N. CHATTOPADHYAY a S.K. AGGARWAL. *Forensic application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for elemental characterization of ink samples*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010, **65**(2), 167-170. DOI: 10.1016/j.sab.2010.01.004. ISSN 05848547.
- [17] MELENDEZ-PEREZ, Jose Javier, Deleon Nascimento CORREA, Vinicius Veri HERNANDES, Damila Rodrigues DE MORAIS, Rodrigo Borges DE OLIVEIRA, Wanderley DE SOUZA, Jandyson Machado SANTOS a Marcos Nogueira EBERLIN. *Forensic Application of X-ray Fluorescence Spectroscopy for the Discrimination of Authentic and Counterfeit Revenue Stamps*. *Applied Spectroscopy*. 2016, **70**(11), 1910-1915. DOI: 10.1177/0003702816645352. ISSN 0003-7028.
- [18] BEDNARKIEWICZ, A., W. STREK, D. HRENIAK, Roberto ZAMBONI, Francois KAJZAR, Attila A. SZEP, Douglas BURGESS a Gari OWEN. *Nanovectors as a complex solution for optical securing*. 2013-10-16, 890115-. DOI: 10.1117/12.2029089.
- [19] SINGH, Akhilesh Kumar, Satbir SINGH, Bipin Kumar GUPTA, Roberto ZAMBONI, Francois KAJZAR, Attila A. SZEP, Douglas BURGESS a Gari OWEN. *Highly Efficient, Chemically Stable, and UV/Blue-Light-Excitable Biluminescent Security Ink to Combat Counterfeiting*. 2018, 2013-10-16, **10**(51), 44570-44575. DOI: 10.1021/acsami.8b18997. ISSN 1944-8244.
- [20] LIU, Xiaowang, Zhigao YI, Xian QIN, Hong LIU, Wei HUANG, Xiaogang LIU, Douglas BURGESS a Gari OWEN. *Tuning Long-Lived Mn(II) Upconversion Luminescence through Alkaline-Earth Metal Doping and Energy-Level Tailoring*. *Advanced Optical Materials*. 2019, 2013-10-16, **7**(15), 44570-44575. DOI: 10.1002/adom.201900519. ISSN 2195-1071.
- [21] LI, Xiashuang, Weiping HE, Lei LEI, Gaifang GUO, Tengyun ZHANG, Ting YUE, Ling HUANG a Gari OWEN. *Controlled Laser-Induced Oxidation Marking for Submillimeter Unique Identification Tags Based on X-Ray Fluorescence*. *IEEE Photonics Journal*. 2016, 2013-10-16, **8**(2), 1-14. DOI: 10.1109/JPHOT.2016.2531584. ISSN 1943-0655.
- [22] PENCEA, Ion, Ramona Nicoleta TURCU, Florin MICULESCU, Cristian PREDESCU, Brindus COMANESCU, Ting YUE, Ling HUANG a Gari OWEN. *Studies Concerning the Usage of the Intrinsic Morphological and Chemical Features of Some Common and Document Paper Types as Security Items*. *Revista de Chimie*. 2018, 2013-10-16, **69**(11), 3091-3096. DOI: 10.37358/RC.18.11.6689. ISSN 0034-7752.

- [23] LIU, Yanlan, Kelong AI, Lehui LU, Cristian PREDESCU, Brindus COMANESCU, Ting YUE, Ling HUANG a Gari OWEN. *Designing lanthanide-doped nanocrystals with both up- and down-conversion luminescence for anti-counterfeiting*. *Nanoscale*. 2011, 2013-10-16, **3**(11), 3091-3096. DOI: 10.1039/c1nr10752f. ISSN 2040-3364.
- [24] SKWIERCZYŃSKA, Małgorzata, Marcin RUNOWSKI, Piotr KULPIŃSKI a Stefan LIS. *Modification of cellulose fibers with inorganic luminescent nanoparticles based on lanthanide(III) ions*. *Carbohydrate Polymers*. 2019, **206**, 742-748. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.11.058. ISSN 01448617.
- [25] LIU, Xiaowang, Yu WANG, Xiyang LI, et al. *Binary temporal upconversion codes of Mn²⁺-activated nanoparticles for multilevel anti-counterfeiting*. *Nature Communications*. 2017, **8**(1). DOI: 10.1038/s41467-017-00916-7. ISSN 2041-1723.
- [26] RUNOWSKI, Marcin, Stefan LIS, Xiyang LI, et al. *Synthesis, surface modification/decoration of luminescent–magnetic core/shell nanomaterials, based on the lanthanide doped fluorides*. *Journal of Luminescence*. 2016, **170**(1), 484-490. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.05.037. ISSN 00222313.
- [27] KUMAR, Pawan, Kanika NAGPAL a Bipin Kumar GUPTA. *Unclonable Security Codes Designed from Multicolor Luminescent Lanthanide-Doped Y₂O₃ Nanorods for Anticounterfeiting*. 2017, **9**(16), 14301-14308. DOI: 10.1021/acsami.7b03353. ISSN 1944-8244.
- [28] DA LUZ, Leonis L., Raquel MILANI, Jorlandio F. FELIX, et al. *Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications*. 2015, **7**(49), 27115-27123. DOI: 10.1021/acsami.5b06301. ISSN 1944-8244.
- [29] WHITE, Kiley A., Demetra A. CHENGELIS, Kristy A. GOGICK, et al. *Near-Infrared Luminescent Lanthanide MOF Barcodes*. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, **131**(50), 18069-18071. DOI: 10.1021/ja907885m. ISSN 0002-7863.
- [30] MARTINIAKOVÁ, Ivana. *Formulace inkoustů pro materiálový tisk chemických značek*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116149>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.
- [31] www.bas.cz [online]. [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: https://www.bas.cz/innov-systems/rucni_analyzator_kovu_delta_professional.php
- [32] H PINTO, Alexandre. *Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry: Principles and Applications for Analysis of Mineralogical and Environmental Materials*. 2018, **1**(2). DOI: 10.31031/AMMS.2018.01.000506. ISSN 25780255.