

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

**KATEDRA GEOLOGIE**

**MOŽNOSTI VYUŽITÍ PŘÍRUČNÍHO  
RTG-FLUORESCENČNÍHO SPEKTROMETRU  
K ANALÝZE HORNIN A ROZTOKŮ**

**diplomová práce**

**Bc. Marek Nechvátal**

**Environmentální geologie (B1201) prezenční studium**

**vedoucí práce: RNDr. Petr Sulovský, Ph. D.**

**leden 2017**

## **Bibliografická identifikace**

**Jméno autora:** Marek Nechvátal

**Název práce:** Možnosti využití příručního RTG-fluorescenčního spektrometru k analýze hornin a roztoků

**Typ práce:** diplomová

**Pracoviště:** Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie

**Vedoucí práce:** RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

**Rok obhajoby:** 2017

**Abstrakt:** Tato práce se zabývá možnostmi využití příručního rentgenově fluorescenčního spektrometru k analýze hornin a roztoků. Mezi analyzované prvky patří Al – hliník, Si – křemík, P – fosfor, K – draslík, Ca – vápník, Ti – titan, V – vanad, Cr – chrom, Mn – mangan, Fe – železo, Co – kobalt, Ni – nikl, Zn – zinek, As – arzén, Rb – rubidium, Sr – stroncium, Zr – zirkonium, Mo – molybden, Sn – cín, W – wolfram a Pb – olovo. Pro analýzu bylo využito 52 vzorků hornin, u nichž bylo prvkové složení určeno metodou ICP-MS. Tyto vzorky byly změřeny příručním rentgenově fluorescenčním spektrometrem a srovnány s výsledky ICP-MS. Hodnoty pak byly podrobeny regresní analýze, díky níž byly určeny kalibrační faktory pro jednotlivé prvky. Další měření bylo provedeno po zadání kalibračních faktorů do přístroje a vyhodnoceny odchylky od výsledků získaných metodou ICP-MS. Pro analýzu roztoků byla připravena sada 39 vzorků o předem známých koncentracích daných prvků, které byly změřeny a srovnány se známými koncentracemi. Výsledky pak byly opět podrobeny regresní analýze a zjištěny kalibrační faktory pro dané prvky. Po zadání kalibračních faktorů do přístroje vzorky opět zanalyzovány rentgenovou fluorescenční spektrometrií a výsledky vyhodnoceny. Práce se také zabývá vlivem načítací doby na přesnost měření a také na limit detekce.

**Klíčová slova:** Rentgenová fluorescence, ED-XRF, regresní analýza

**Počet stran:** 73

**Počet příloh:** 1

**Jazyk:** český

## **Bibliographical identification**

**Author's first name and surname:** Marek Nechvátal

**Title:** The usage of portable RTG-fluorescence spectrometer for analysis of rocks and solutions

**Type of thesis:** master's thesis

**Institution:** Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology

**Supervisor:** RNDr. Petr Sulovský, Ph. D.

**The year of presentation:** 2017

**Abstract:** This thesis focuses on the usage of portable x-ray fluorescence spectrometer for analysis of rocks and solutions. The analyzed elements were Al – Aluminium, Si – Silicon, P – Phosphorus, K – Potassium, Ca – Calcium, Ti – Titanium, V – Vanadium, Cr – Chromium, Mn – Manganese, Fe – Iron, Co – Cobalt, Ni – Nickel, Zn – Zinc, As – Arsenic, Rb – Rubidium, Sr – Strontium, Zr – Zirconium, Mo – Molybdenum, Sn – Tin, W – Tungsten and Pb – Lead. For the analysis was used set of 52 samples of rocks that were analyzed by ICP-MS method and thus the element composition of these samples were known. The same samples were analyzed by portable XRF spectrometer and compared with results obtained by ICP-MS. These values were studied by regression analysis and from the results derived the calibration factors for specific elements. Another measurement was done after the setting of these factors into the spectrometer and then interpreted the new results and differences with ICP-MS results. For the analysis of the solutions was prepared set of 39 samples with known concentrations of specific elements, which were analyzed and compared with the known values. Results were studied by regression analysis and the calibration factors set into the spectrometer. After that were the samples analyzed one more time by the XRF spectrometer and was done interpretation of the results. The thesis also studies the effect of analysis duration on the precision of the results and also on limit of detection.

**Key-words:** X-ray fluorescence, ED-XRF, regression analysis

**Number of pages:** 73

**Number of appendices:** 1

**Language:** Czech

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, pod odborným dohledem vedoucího práce za použití uvedené literatury.

V Olomouci 3. ledna 2016

.....

Marek Nechvátal

## Poděkování

Zde bych rád poděkoval především vedoucímu práce RNDr. Petru Sulovskému, Ph. D. za vstřícný přístup, odborné vedení práce, poskytnutí vzácných rad, trpělivost a ochotu pomoci při řešení problémů, které se při psaní práce vyskytly.

## Obsah

<b>1.</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>8</b>
<b>2.</b>	<b>Cíle práce</b> .....	<b>9</b>
<b>3.</b>	<b>Princip metody</b> .....	<b>10</b>
	3.1. Rentgen fluorescenční spektra.....	11
	3.2. Fluorescenční výtěžek.....	14
<b>4.</b>	<b>Rentgen fluorescenční spektrometry</b> .....	<b>15</b>
	4.1. Energiově disperzní rentgen fluorescenční spektrometr.....	16
<b>5.</b>	<b>Statistika a analýza dat</b> .....	<b>22</b>
	5.1. Správnost a přesnost měření.....	22
	5.2. Směrodatná odchylka.....	23
	5.3. Limit detekce.....	25
	5.4. Regresní analýza.....	25
	5.5. Koincidence píků (spektrální interference).....	26
<b>6.</b>	<b>Specifikace přístroje</b> .....	<b>29</b>
<b>7.</b>	<b>Pevné vzorky</b> .....	<b>29</b>
	7.1. Příprava vzorků .....	30
	7.2. Seznam použitých chemikálií.....	31
	7.3. Výpočet navážek jednotlivých prvků .....	31
	7.4. Vliv doby měření na přesnost a limit detekce .....	32
<b>8.</b>	<b>Výsledky analýzy pevných vzorků</b> .....	<b>33</b>
	8.1. Draslík – K .....	33
	8.2. Vápník – Ca.....	34
	8.3. Titan – Ti.....	35
	8.4. Vanad – V .....	36
	8.5. Chróm – Cr.....	38
	8.6. Mangan – Mn .....	38
	8.7. Železo – Fe .....	39
	8.8. Kobalt – Co .....	40
	8.9. Nikl – Ni.....	41
	8.10. Rubidium – Rb.....	42
	8.11. Stroncium – Sr .....	43
	8.12. Zirkonium – Zr.....	45
	8.13. Molybden – Mo.....	46
	8.14. Cín – Sn .....	47
	8.15. Wolfram – W .....	48
<b>9.</b>	<b>Roztoky</b> .....	<b>49</b>
	9.1. Příprava roztoků .....	49
	9.2. Seznam použitých chemikálií.....	49
	9.3. Výpočet navážky vybraných prvků .....	50
<b>10.</b>	<b>Výsledky analýzy roztoků</b> .....	<b>51</b>
	10.1. Fosfor – P.....	51
	10.2. Draslík – K.....	52

10.3.	Chróm – Cr .....	53
10.4.	Mangan – Mn.....	54
10.5.	Železo – Fe .....	55
10.6.	Kobalt – Co.....	56
10.7.	Nikl – Ni .....	57
10.8.	Měď - Cu .....	58
10.9.	Zinek – Zn.....	60
10.10.	Stroncium – Sr.....	61
10.11.	Cín – Sn.....	62
10.12.	Wolfram – W.....	63
10.13.	Olovo – Pb.....	64
<b>11.</b>	<b>Vyhodnocení a diskuze .....</b>	<b>66</b>
<b>12.</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>70</b>

# 1. Úvod

Rentgenově fluorescenční spektrometrie je velmi oblíbenou metodou pro prvkovou analýzu jak pevných vzorků, tak roztoků. Mezi hlavní výhody, díky kterým se tato metoda těší takové oblibě, je nedestruktivnost, možnost jak kvalitativní, tak kvantitativní analýzy, snadná použitelnost a také rychlost – doba měření se pohybuje od desítek vteřin po několik minut. Díky tomu se rentgen fluorescenční spektrometrie užívá ve stále více vědeckých odvětvích. Kromě geologie a chemie je tak velmi rozšířenou metodou v lékařství, archeologii, průmyslu či životním prostředí.

S nástupem příručních rentgen fluorescenčních spektrometrů se využití metody ještě více rozšířilo. Díky malým rozměrům přístroje, jeho snadné ovladatelnosti a faktu, že s příručními přístroji je možné analyzovat přímo in situ a výsledky tak získávat téměř okamžitě, je nespornou výhodou této metody. Vědci jsou tak schopni analyzovat prvkové složení hornin, půdy či roztoků přímo v terénu a to během několika minut.

Příruční rentgen fluorescenční spektrometry tak lze použít i v těžko dostupném terénu nebo v podmínkách pro analýzu prakticky většiny prvků s protonovým číslem  $Z = 11$  a vyšším, kde není možné použít přenosnou laboratoř. Díky okamžité analýze a vyhodnocení je ideální pro použití v situacích, kdy je složení nutné znát co možná nejdříve.



## 2. Cíle práce

Cílem této práce je ověřit možnosti použití příručního rentgen fluorescenčního spektrometru ve vlastnictví katedry geologie pro analýzu hornin a roztoků, a to změřením vzorků o známém složení rentgenovou fluorescencí, které byly analyzovány metodou ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem) a srovnáním těchto dvou sad vzorků. Dále podrobení výsledků regresní analýze a vyhodnocení shody či rozptylu hodnot oproti měřením získaným metodou ICP-MS. Následně vypočtení kalibračních faktorů pro jednotlivé prvky a opětovné přeměření sady vzorků na rentgen fluorescenčním spektrometru a vyhodnocení nových výsledků ve srovnání se vzorky analyzovanými metodou ICP-MS.

Dalším cílem práce je ověřit možnosti analýzy roztoků metodou rentgenové fluorescence, což zahrnuje vytvoření sad kalibračních roztoků o známých koncentracích pro jednotlivé prvky a zjištění kalibračních faktorů.

V neposlední řadě je pak cílem práce ověření závislosti načítací doby na přesnost měření a limitů detekce u rentgen fluorescenční spektrometrie.

### 3. Princip metody

Rentgen fluorescenční spektrometrie je instrumentální analytická metoda využívaná pro prvkovou analýzu jak pevných vzorků, tak roztoků. Jedná se o relativně přesnou, rychlou a hlavně nedestruktivní metodu, která umožňuje provést prvkovou analýzu i s malým množstvím zkoumaného materiálu a krátkou dobou přípravy vzorku (Rouessac a Rouessac, 2004). Díky těmto výhodám a existenci přenosných rentgen fluorescenčních spektrometrů, díky kterým lze metodu využít snadno v terénu a provádět analýzu in situ, si rentgen fluorescenční spektrometrie získala velkou oblibu v nejrůznějších vědních odvětvích (Potts a West, 2008). Kromě tradičních oborů jako je geologie či medicína se dnes rentgen fluorescenční spektrometrie stále více uplatňuje také v životním prostředí, kde slouží k měření a analýze polutantů ze vzduchu či kovů ve vzorcích vody (Geršl a Kněsl, 2009). Stále populárnější se tato metoda stává také v archeologii, kde se využívá ke zjišťování složení skla, porcelánu či keramiky. V neposlední řadě se metoda hojně využívá v průmyslu, např. papírenství nebo metalurgii pro kontrolu kvality (Jenkins, 1999). V biologii mohou některé těžké kovy v organickém materiálu (např. mechy a lišejníky) sloužit jako bioindikátory. Mnoho takových prvků je možné analyzovat díky rentgen fluorescenční analýze, aniž by bylo nutné použít chemickou separaci. Metoda se také používá v materiálové vědě k analýze slitin a technických materiálů. V analýze polutantů se pak často využívá metody rentgenové fluorescence ke kvantitativní analýze různých prvků přítomných ve vzorcích aerosolů (Verma, 2007). Vzorek je ozařován rentgenovým zářením s dostatečnou energií, čímž dojde k excitaci atomů ve vzorku a vyzáření charakteristického sekundárního rentgenového záření (Christian et al., 2014).

Rentgenové záření je krátkovlnný svazek elektromagnetického spektra o vysoké energii, který si lze představit jako proud fotonů o určité energii nebo jako elektromagnetické pole definované vlnovou délkou a frekvencí (Mestek, 2010). Vlnová délka rentgenového záření se pohybuje asi od 80 nm, v této části delších vlnových délek sousedí s ultrafialovým zářením, až po vlnové délky okolo 0,001 nm, kde částečně přesahuje do oblasti  $\gamma$ -záření (Beckhoff et al., 2006). V rentgen fluorescenční spektrometrii se vlnová délka vyjadřuje v jednotkách zvaných Ångstrom [Å], kde 1 Å odpovídá hodnotě 1 nm (Christian et al., 2014).

Jako zdroje rentgenového záření se v praxi používají dva různé principy. Prvním je spontánní radioaktivní rozpad určitých izotopů, a druhým pak interakce uměle urychlovaných elektronů s hmotou v rentgenkách, magnetickém poli nebo urychlovačích částic (Beckhoff et al., 2006).

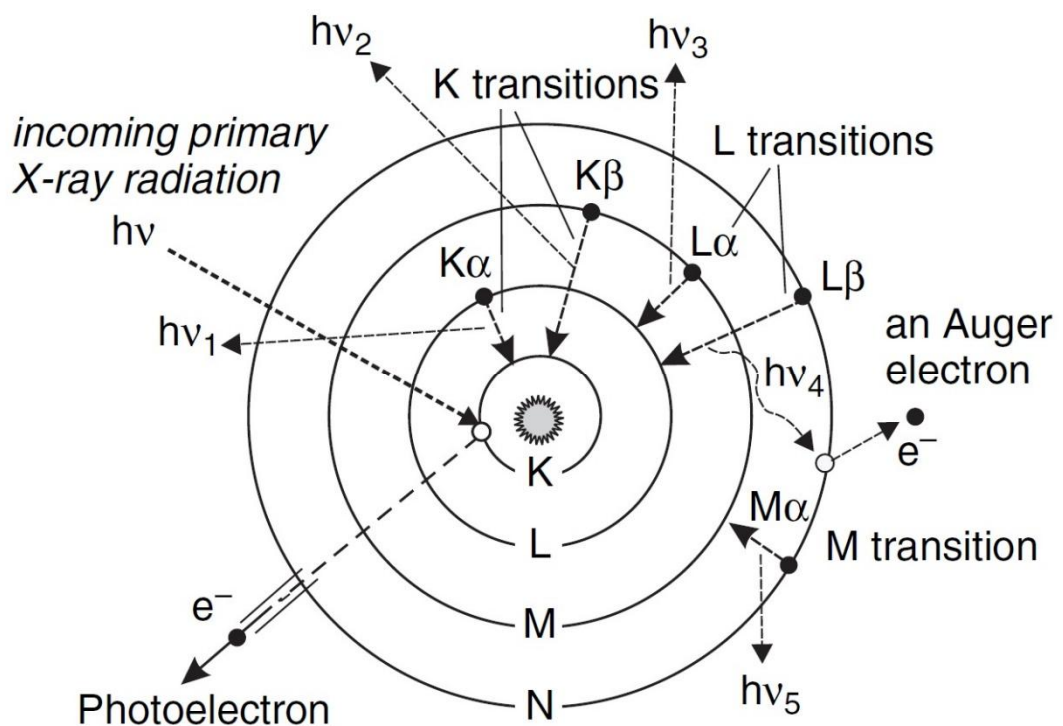
Při ozařování vzorku primárním rentgenovým zářením může docházet k několika jevům. Jakmile se foton rentgenového záření srazí s hmotou, dochází k tzv. rozptylu. Pokud se energie fotonu při srážce nezmění, jedná se o tzv. elastický neboli Rayleighův rozptyl. Pokud foton během srážky ztrácí část nebo všechnu svou energii, nazýváme tento proces jako neelastický či Comptonův rozptyl (Christian et al., 2014). Dominantním jevem je však absorpce fotonu elektronem, při které dochází k vysokoenergetické ionizaci atomu (Mestek, 2010). Tento proces lze rozdělit do dvou kroků, kdy v prvním kroku dochází k absorpci fotonu atomem a přenesení energie fotonu na elektron vnitřní slupky atomu. Důsledkem toho dochází k vyražení elektronu ze slupky, čímž dojde k ionizaci atomu a vytvoření elektronové vakance (Rouessac a Rouessac, 2004). Takovému jevu pak říkáme rentgenová fluorescence (Christian et al., 2014). Vzniklé rentgen fluorescenční záření má charakter čárového spektra (Mestek, 2010).

### 3.1. Rentgen fluorescenční spektra

Budeme-li vycházet z Bohrova modelu atomu, jsou elektrony v atomu uspořádány v jednotlivých slupkách označených písmeny K, L, M, N, O a P, které odpovídají hlavnímu kvantovému číslu  $n = 1, 2, 3, 4, 5$  a  $6$ , kde každá slupka může mít nejvíce  $2n^2$  elektronů. V každé slupce jsou pak elektrony dále odlišeny vedlejším kvantovým číslem  $l$  (může nabývat hodnot od  $0$  do  $n-1$ ), magnetickým kvantovým číslem  $m$  (může nabývat hodnot celých čísel od  $-l$  do  $+l$ ), a spin-orbitálním kvantovým číslem  $s$  (to může nabývat hodnot  $-1/2$  a  $+1/2$ ). Pauliho princip pak vylučuje, aby měly dva elektrony v atomu stejnou konfiguraci kvantových čísel (Christian et al., 2014).

Elektrony v atomu zaujímají určité energetické hladiny. Elektrony ze slupky K jsou v atomu vázány pevněji než elektrony ze slupky L, současně elektrony ze slupky L jsou vázány pevněji než elektrony ze slupky M (Rouessac a Rouessac, 2004). Při srážce atomu s elektronem nebo vysoce energetickým fotonem může dojít

k vytržení elektronu např. ze slupky K, čímž vznikne vakance, která je pak zaplněna elektronem některé ze slupek L, M, N atd. (Mestek, 2010) Jelikož jsou elektrony z vnějších slupek více energetické než elektrony ze slupek vnitřních, dochází při těchto přechodech k vyzáření energie, která je rovna rozdílu obou energetických hladin ve formě rentgen fluorescenčního fotonu, jak je patrné z obrázku 1 (Rouessac a Rouessac, 2004). Tento foton je označován také jako charakteristický rentgen fluorescenční foton, protože jeho energie (nebo vlnová délka) je různá pro každý prvek, protože každý prvek má vlastní charakteristické energetické hladiny (Christian et al., 2014).



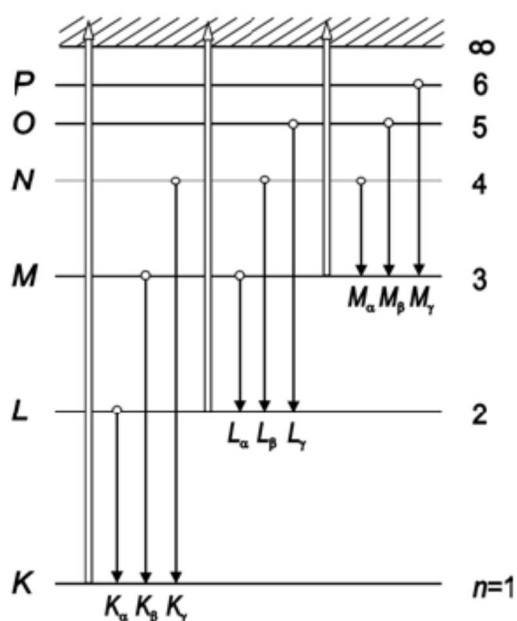
Obr. 1: Znárodnění jevu rentgenové fluorescence na modelu atomu (Rouessac a Rouessac, 2004)

Jakmile dojde k přechodu elektronu ze slupky L, aby byla zaplněna vakance ve slupce K, dochází zároveň ihned k přechodu ze slupky M a kaskádovitě k dalším přechodům z vnějších slupek na vnitřní, čímž vzniká celá skupina spektrálních čar, schematicky znázorněných na obrázku 2 (Mestek, 2010).

Každý atom od protonového čísla 3 a výše vykazuje charakteristické záření, které se řídí pravidly kvantových čísel (u vodíku a helia nedochází k rentgenové fluorescenci, protože nemají žádný elektron ve slupce L). Od beryllia po fluor

existuje přechod  $K\alpha$ , a jak se dostáváme dále k těžším prvkům, počet možných přechodů se zvyšuje, ačkoli pravděpodobnost výskytu některých přechodů je velmi malá. Přesné určení možných elektronových přechodů závisí na orbitálních energetických hladinách daného prvku (Rouessac a Rouessac, 2004). Pro značení různých elektronových přechodů se používá nomenklatura podle Siegbahna (Verma, 2007).

Skupiny spektrálních čar přechodů, které končí na příslušné hladině, se nazývají série. Pořadí čáry v sérii se označuje řeckými písmeny a odpovídá hlavnímu kvantovému číslu ( $\alpha$  pro  $n=1$ ,  $\beta$  pro  $n=2$ ,  $\gamma$  pro  $n=3$ ). Protože uspořádání vnitřních elektronových slupek je u různých prvků podobné, jsou si navzájem podobná i rentgenová spektra, odlišují se však polohou jednotlivých sérií a vzdáleností spektrálních čar v sériích. Značení tak zahrnuje i symbol prvku (Mestek, 2010).



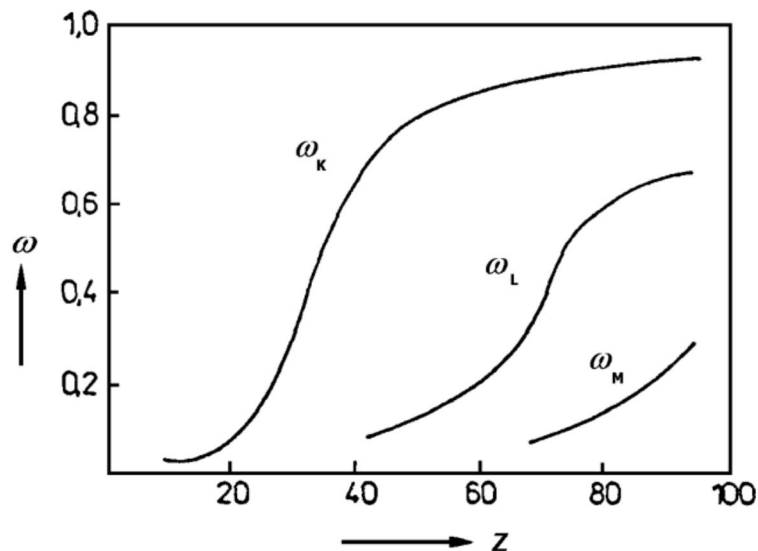
Obr. 2: Schéma vzniku rentgenového čárového spektra (Mestek, 2010)

Pro železo tak např. označení  $Fe K\beta_2$  odkazuje na elektronový přechod končící na slupce K ze sousední slupky M, řecký symbol  $\beta$  udává, že se jedná o přechod mezi slupkami K a M, a index 2 udává relativní intenzitu přechodu v sérii, kdy 1 je intenzivnější přechod než 2. Pravděpodobnost, že dojde k přechodu  $K\beta$  je asi šestkrát menší, než je tomu u přechodu  $K\alpha$ , kde řecký symbol  $\alpha$  označuje nejkratší přechodovou vzdálenost (Rouessac a Rouessac, 2004).

### 3.2. Fluorescenční výtěžek

Jak již bylo zmíněno dříve, při přechodu elektronu např. ze slupky L na slupku K může být energie převedena na některý z jiných elektronů na slupce L (nebo M), místo aby došlo k vyzáření energie ve formě rentgen fluorescenčního fotonu. Takový elektron pak má dostatek energie, aby opustil atom jako tzv. Augerův elektron. Z toho vyplývá, že emise charakteristického rentgenového záření a záření Augerových elektronů jsou konkurenční procesy. Pravděpodobnost, že zaplnění vakance povede k vyzáření rentgen fluorescenčního fotonu, se nazývá fluorescenční výtěžek a vypočítá se jako podíl vyzářených fotonů rentgenového záření a počtu všech vakancí (Christian et al., 2014).

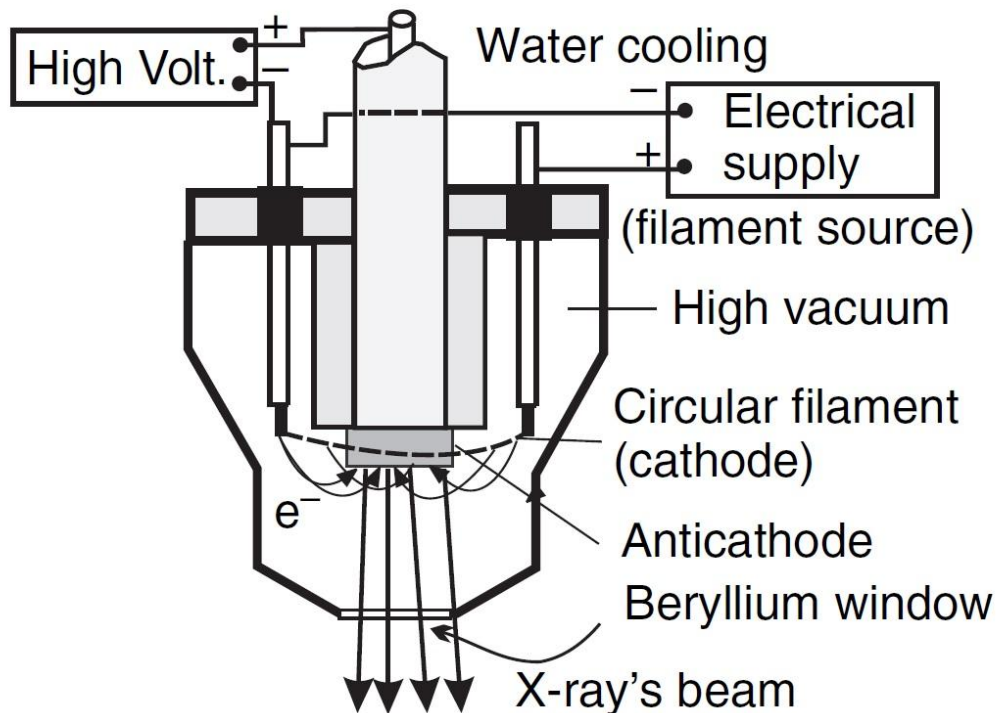
Fluorescenční výtěžek pro lehké prvky je velmi malý (jak je patrné z obrázku 3), což je příčinou nízké citlivosti stanovení metodou rentgen fluorescenční analýzy. Většina vakancí je rušena vyzářením Augerova elektronu, místo aby docházelo k zářivým přechodům. Z těchto důvodů lze jednoduššími spektrometry efektivně analyzovat prvky s atomovým číslem 20 a více, nebo je zapotřebí vysoce citlivého detektoru (Mestek, 2010).



Obr. 3: Závislost fluorescenčního výtěžku na protonovém čísle  $Z$  (Mestek, 2010).

## 4. Rentgen fluorescenční spektrometry

Přístroje pro analýzu metodou rentgen fluorescenční spektrometrie obsahují několik základních stavebních prvků. Zdrojem budícího záření je rentgenová trubice, která se skládá ze dvou elektrod. Z katody jsou emitovány elektrony žhavené elektrickým proudem a urychlovány anodovým napětím. Elektronový svazek je usměrňován do malé oblasti na povrchu anody, kde dochází ke zpomalení elektronů a vzniku rentgenového záření (Mestek, 2010). Vzniklé primární rentgenové záření pak z rentgenové trubice uniká Beryliovým okýnkem ke vzorku (Christian et al., 2014). Záření, které vzniká výše popsáním procesem v rentgence, se nazývá brzdné záření. Elektron při interakci s prostředím postupně ztrácí kinetickou energii a současně dochází k emisi fotonů. Konečným stavem tohoto procesu jsou elektrony se spojitým energetickým spektrem, a proto i spektrum brzdného záření je spojitě (Mestek, 2010). Tvar spojitěho spektra závisí zejména na použitém napětí. Pro různé potřeby tak existují rentgenové trubice jak nízko, tak vysoce napěťové, které jsou používány a vyvíjeny např. pro lékařské účely, pro přenosné přístroje se pak jedná o kompaktní nízko-napěťové zdroje rentgenového záření. Elektrody jsou pak uloženy v evakuované baňce z různých materiálů, používají se např. skleněné, kovo-skleněné či kovo-keramické baňky (Beckhoff et al., 2006). Efektivita rentgenové trubice je poměrně malá, jen asi 1 % elektrické energie je převedeno na rentgenové záření, zbytek je vyzářen jako teplo. Některé přístroje využívají rentgenové trubice s vysokým výkonem, takové rentgenky generují velké množství tepla a je proto nutné, aby byly vybaveny chlazením, které ochrání anodu před roztavením (Christian et al., 2014). Schéma rentgenové trubice je patrné z obrázku 4.



Obr. 4: Schéma rentgenové trubice (Rouessac a Rouessac, 2004)

Rentgen fluorescenční spektrometry můžeme rozdělit do dvou kategorií podle toho, jak je přístrojem získáváno spektrum, a to na vlnově disperzní rentgen fluorescenční spektrometry, kde dochází k analýze vlnových délek, a energiově disperzní spektrometry, kde je analyzována energie fotonů vyzářených vzorkem (Rouessac a Rouessac, 2004). Ve své práci jsem prováděl měření energiově disperzním spektrometrem InnovX Delta Premium, a proto se budu dále zabývat pouze druhým typem z výše zmíněných spektrometrů.

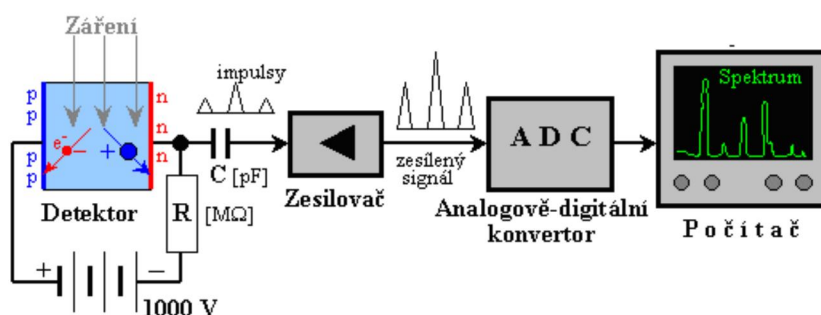
#### 4.1. Energiově disperzní rentgen fluorescenční spektrometr

V energiově disperzním spektrometru probíhá rozlišení energií a počtu fotonů v jediném kroku. Jejich konstrukce totiž zahrnuje detektor, což jsou polovodičové krystaly chlazené tekutým dusíkem. Typicky se jedná o detektory z křemíku



dotovaného lithiem – Si(Li), nebo z velmi čistého germania (Christain et al., 2014). Jakmile vnikne do detektoru ionizující záření, dojde v polovodiči k přeskoku úměrného množství elektronů do vodivého pásma a vzniku elektron-děrových párů. Elektrony se v poli začnou pohybovat ke kladné elektrodě a elektrickým obvodem projde krátký pulz, který se přes kondenzátor vede k zesilovači. Amplituda pulzu na výstupu zesilovače pak odpovídá energii detekovaného záření (Mestek, 2010).

Aby bylo možné měřit amplitudu pulzů, je zapotřebí, aby elektrický obvod obsahoval zesilovač, analogově-digitální konvertor signálu a vlastní paměť (Christian et al., 2014). Schéma fungování detektoru v energiově disperzním rentgen fluorescenčním spektrometru je znázorněno na obrázku 5.



Obr. 5: Schéma fungování polovodičového detektoru (Mestek, 2010)

#### 4.1.1. Detektor

V energiově disperzních spektrometrech se jako polovodičové detektory používají lithiem dotovaný křemíkový krystal nebo velmi čisté germanium (HPGe – hyperpure germanium). Jakmile rentgenové záření vstoupí do detektoru, jeho energie je pohlcena a díky tomu dochází ke vzniku elektron-děrových párů (Kellner et al., 2004). Díky elektrickému poli v detektoru se elektrony začnou pohybovat ke kladné elektrodě, zatímco dírky k záporné elektrodě, a na krátký okamžik projde elektrickým obvodem proudový pulz, který odpovídá energii rentgenového záření vstupujícího do detektoru (Mestek, 2010). Polovodičový detektor nemá žádný vnitřní zesilovač, jako náhradu však obsahuje velmi citlivý předzesilovač, který převádí výboje na napěťové impulzy. Protože do detektoru vstupuje rentgenové záření o různé energii, je potřeba měřit výšku impulzu, který odpovídá energii každého rentgenového paprsku. Toto měření provádí elektrický obvod, který se

skládá ze tří částí, a to z již výše zmiňovaného zesilovače, analogově-digitálního konvertoru a paměti (Kellner et al., 2004).

Nověji se však k detekci rentgenového záření používají tzv. křemíkové driftové detektory (Silicon Drift Detectors neboli SDD). Technologie SDD detektorů zajišťuje menší kapacitní odpor a tím umožňuje přijímat a analyzovat větší množství pulzů rentgenového záření v daný moment než klasické Si(Li) detektory. Kromě toho zaznamenávají nižší elektronický šum a jsou rychlejší, což je způsobeno menším rozdílem mezi tzv. live-timem a skutečným časem načítání spekter (Potts a West, 2008).

Základní struktura SDD je vyprázdněná dioda, dioda zapojená v závěrném směru s dvěma P – N přechody, ve kterých vzniká elektrické pole. Tělo detektoru je vyrobeno z  $n^0$ -křemíku, na jehož povrch je shora i zdola napařena vrstva p+ křemíku, které fungují jako elektrody, na něž je přivedeno záporné napětí. Pokud je napětí nízké, vznikají dvě separované vyprázdněné oblasti. Při vysokém napětí se vyprázdněné oblasti spojí a uprostřed detektoru vzniká potenciálový spád. Smyslem je, aby elektrické pole vedlo elektrony vzniklé v detektoru při průchodu nabitě částice směrem k anodě umístěné na okraji. Anoda je tvořena z n+ křemíku. Pokud jsou elektrony zachyceny anodou, získáme na ní záporné napětí. Toto napětí je měřitelné a charakteristické pro množství energie, kterou částice polovodiči předala.

Díky nízkému šumu (v důsledku nízkého kapacitního odporu), který je umocněn integrací vstupních transistorů na detekčním čipu, se ze SSD stal ideální detektor pro měření ve vysokém rozlišení (Beckhoff et al., 2006).

#### 4.1.2. Analytické módy

U používaného příručního ED-XRF analyzátoru Delta Premium od firmy InnovX (nyní Olympus) byly při zakoupení nainstalovány módy Mining Plus (pro vzorky rud), Soil (v českém manuálu označovaný také jako Lehká matrice) a mód Alloy Plus (pro slitiny).

Podle údajů výrobce, resp. prodejce (BAS Rudice), jsou v jednotlivých módech nastaveny podmínky na RTG lampě v podobě po sobě jdoucích dvou až tří

nastavení, zohledňujících excitační vlastnosti analyzovaných prvků v první řadě nastavením napětí na rentgenové lampě, v případě Soil módu ještě předřazením filtrů, které potlačují excitaci lehčích prvků. Sestavy prvků, které jsou v jednotlivých módech měřeny, jsou následující:

#### **Mód Soil (též Lehká matrice):**

Nastavení lampy (Beam 1) na 40 kV s předřazeným filtrem potlačujícím excitaci středně těžkých prvků ( $A = 20 - 40$ ). Mód je primárně určen pro analýzu těžších prvků – U (uran), Sr (stroncium), Y (yttrium), Zr (zirkonium), Th (thorium), Mo (molybden), Ag (stříbro), Cd (kadmium), Sn (cín), Sb (antimon). Lze ho však využít také pro analýzu Ti (titan), V (vanad), Cr (chrom), Mn (mangan), Fe (železo), Co (kobalt), Ni (nikl), Cu (měď), Zn (zinek), W (wolfram), Hg (rtuť), As (arzén), Se (selen), Pb (olovo), Bi (bismut), Rb (rubidium) a podílu lehkých prvků (LE).

Nastavení lampy (Beam 2) na 40 kV s předřazeným filtrem na potlačení excitace těžších prvků (nad  $A = 40$ ), primárně určeno pro analýzu Fe (železo), Co (kobalt), Ni (nikl), Cu (měď), Zn (zinek), Hg (rtuť), As (arzén), Se (selen), Pb (olovo), Rb (rubidium). Použitelné však také ke stanovení Ti (titan), Ba (baryum), Cr (chróm), Mn (mangan), Sr (stroncium), Zr (zirkonium), Mo (molybden), Ag (stříbro), Cd (kadmium), Sn (cín), Sb (antimon) a podílu lehkých prvků (LE).

Nastavení lampy (Beam 3) na 15 kV, primárně určeno pro stanovení P (fosfor), S (síra), Cl (chlór), K (draslík), Ca (vápník), Ti (titan), V (vanad), Ba (baryum), Cr (chróm), Mn (mangan), ale použitelné také k analýze Fe (železo) a podílu lehkých prvků (LE).

#### **Mód Geochem:**

Nastavení lampy (Beam 1) na 40 kV, primárně určeno pro analýzu V (vanad), Cr (chróm), Fe (železo), Co (kobalt), Ni (nikl), Cu (měď), Zn (zinek), W (wolfram), Hg (rtuť), As (arzén), Se (selen), Au (zlato), Pb (olovo), Bi (bismut), Rb (rubidium), U (uran), Sr (stroncium), Y (yttrium), Zr (zirkonium), Th (thorium), Mo (molybden), Ag (stříbro), Cd (kadmium), Sn (cín), Sb (antimon) a podílu lehkých prvků (LE). Použitelný je však také ke stanovení Ti (titan) a Mn (mangan).

Nastavení lampy (Beam 2) na 10 kV, primárně určeno pro analýzu Mg (hořčík), Al (hliník), Si (křemík), P (fosfor), S (síra), Cl (chlór), K (draslík), Ca (vápník), Ti (titan) a Mn (mangan).

#### **Mód Mining Plus:**

Nastavení lampy (Beam 1) na 40 kV, primárně určeno pro analýzu V (vanad), Cr (chróm), Fe (železo), Co (kobalt), Ni (nikl), Cu (měď), Zn (zinek), W (wolfram), As (arzén), Au (zlato), Pb (olovo), Bi (bismut), Zr (zirkonium), Mo (molybden), Ag (stříbro), Cd (kadmium), Sn (cín), Sb (antimon) a podílu lehkých prvků (LE). Lze však použít také ke stanovení Ti (titan) a Mn (mangan).

Nastavení lampy (Beam 2) na 10 kV, primárně určeno pro analýzu Mg (hořčík), Al (hliník), Si (křemík), P (fosfor), S (síra), Cl (chlór), K (draslík), Ca (vápník), Ti (titan) a Mn (mangan).

#### **Mód Alloy Plus:**

Nastavení lampy (Beam 1) na 40 kV, primárně určeno pro analýzu Ti (titan), V (vanad), Cr (chróm), Mn (mangan), Fe (železo), Co (kobalt), Ni (nikl), Cu (měď), Zn (zinek), Hf (hafnium), Ta (tantal), W (wolfram), Re (rhenium), As (arzén), Pb (olovo), Bi (bismut), Zr (zirkonium), Nb (niob), Mo (molybden), Ag (stříbro), Sn (cín), Sb (antimon) a podílu lehkých prvků (LE).

Nastavení lampy (Beam 2) na 13 kV, primárně určeno pro analýzu Mg (hořčík), Al (hliník), Si (křemík), P (fosfor), S (síra), Mo (molybden), Sn (cín), Ti (titan), V (vanad), Cr (chróm), Mn (mangan), Fe (železo), Co (kobalt), Ni (nikl), Cu (měď), Zn (zinek).

Nastavení lampy (Beam 3) na 8 kV, primárně určeno pro analýzu Mg (hořčík), Al (hliník), Si (křemík), P (fosfor), S (síra), Mo (molybden), Ag (stříbro), Sn (cín), Ti (titan), V (vanad), Cr (chróm), Mn (mangan) a Fe (železo).

Nevýhody vyplývající z existence interferencí mezi jednotlivými charakteristickými čarami různých sérií jsou softwarem u jednotlivých módů reflektovány různě: tak např. u módu Geochem je v případě přítomnosti většího množství železa (Fe) ve vzorku potlačeno stanovení kobaltu (Co) – detekční limity zde vycházejí vyšší než u Soil módu. Na tyto skutečnosti ovšem prodejce v manuálu

upozorňuje jen nepřímo, a to konstatováním, že v Soil módu jsou nastaveny podmínky analýzy tak, aby byly co možná nejnižší meze stanovitelnosti (aniž by upozornil, kterých prvků se to týká, a také, že v Geochem módu se postupuje jiným způsobem).

## 5. Statistika a analýza dat

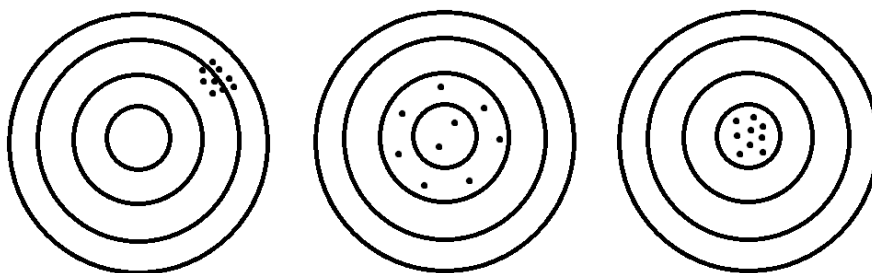
Existuje mnoho faktorů a kritérií, která mohou ovlivnit použitelnost a reprodukovatelnost měření metodou rentgenové fluorescence. Jako u každé analytické metody může docházet k chybám, ať už se jedná o chyby statistické, chyby přístroje (kde se může jednat o krátkodobé nebo dlouhodobé kolísání, nestability nebo odchylky vzniklé v součástkách přístroje, jako je např. kolísání potenciálu či proudu v rentgence, intenzita a distribuce primárních rentgenových paprsků, koincidence v detektoru a elektronických součástkách atd.) nebo o interference spektrálních čar. Všechny tyto faktory mohou ovlivnit výsledky měření, jejich správnost a přesnost (Bertin, 1980).

### 5.1. Správnost a přesnost měření

Správnost měření můžeme definovat jako shodu mezi naměřenou hodnotou a skutečnou hodnotou. Protože skutečná hodnota je jen velmi zřídka známa, můžeme správnost spíše definovat jako shodu mezi naměřenou hodnotou a hodnotou, kterou přijmeme za skutečnou (Knésl et al., 2009).

Přesnost je definovaná jako stupeň shody mezi jednotlivými opakovanými měřeními, tedy by se dala označit za opakovatelnost výsledku. Přesnost můžeme vyjádřit pomocí směrodatné odchylky, variačního koeficientu, rozptylu hodnot nebo intervalu spolehlivosti okolo průměrné hodnoty. Pokud dosáhneme vysoké přesnosti měření, neznamená to však také vysokou správnost měření. Rozdíl mezi správností a přesností je patrný z obrázku č. 6 (Skoog et al., 1998).

Hlavními a nejdůležitějšími faktory, které ovlivňují správnost měření u rentgen fluorescenční spektrometrie, jsou příprava vzorku a kvantifikační procedura. Vzorek by měl být homogenizován do takové míry, že prvních pár mikrometrů vzorku reprezentuje jeho celkové složení. S důkladnou přípravou vzorků a kalibracemi pro specifické matrice se můžeme dostat na hodnoty správnosti mezi 0,3 až 1 % relativní směrodatné odchylky (Kellner et al., 2004).



Obr. 6: Znárodnění správnosti a přesnosti na modelu terčů. Vlevo přesné, ale nesprávné měření; uprostřed správné, ale nepřesné měření; vpravo přesné a správné měření (upraveno podle Skoog et al., 1998).

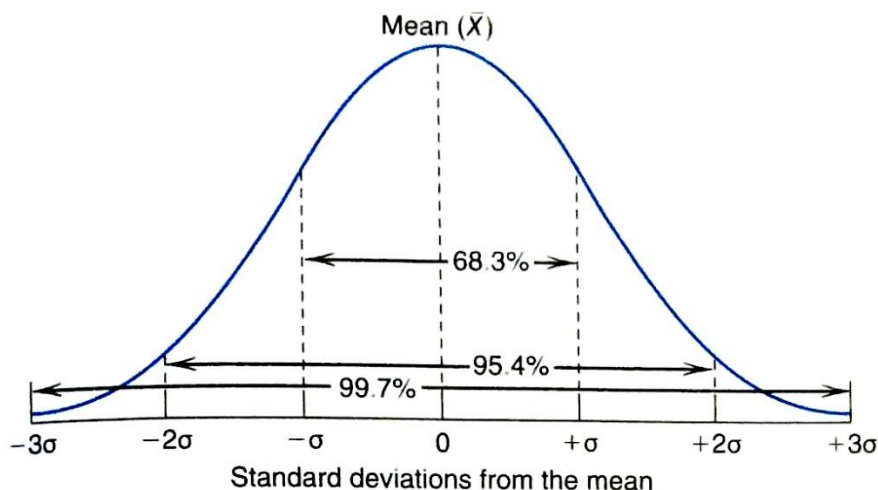
## 5.2. Směrodatná odchylka

Každé měření můžeme vyjádřit určitou číselnou hodnotou  $x$ . Opakovaná měření pak vyjádříme jako sérii hodnot  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , které dohromady tvoří populaci  $n$  hodnot. Pokud je měření vystaveno pouze náhodným chybám, má graf četnosti výskytu jednotlivých hodnot  $x_i$  Gaussovo (normální) rozdělení, jak je možné vidět na obrázku č. 7.

Série opakovaných měření je charakterizována populací (nebo počtem měření), rozpětím (rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší hodnotou), průměrem a rozptylem. Normální neboli Gaussovo rozložení četnosti je charakterizováno pouze průměrem a rozptylem. Průměr  $\bar{x}$  je nejlepší hodnotou pro odhad skutečné správné hodnoty a je dán rovnicí:

$$\bar{x} = (\sum x_i) / n$$

Rozptyl jednotlivých hodnot je měřítkem přesnosti měření nebo analýzy a je určen variancí nebo směrodatnou odchylkou. Ve statistice je směrodatná odchylka  $\sigma$  definována jako kvadratický průměr odchylek nekonečné sady měření nebo alespoň všech možných měření  $v$  od jejich aritmetického průměru  $\mu$ . Praktický význam směrodatné odchylky může být vyjádřen několika způsoby. Jedná se o pravděpodobnost 68,3 %, že jakákoli naměřená hodnota  $x$  bude mít hodnotu  $\bar{x} \pm \sigma$ , nebo pravděpodobnost 68,3 %, že jakákoli naměřená hodnota  $x$  se odchýlí od průměru o hodnotu  $\leq \sigma$  (Bertin, 1980).



Obr. 7: Gaussův (normální) model rozdělení četnosti a znázornění hodnoty směrodatné odchylky (Skoog et al., 1998).

V případě rentgen fluorescenční spektrometrie se výsledky měření řídí Poissonovou statistikou. Pokud  $N$  je počet fotonů rentgenového záření za určitý čas  $t$ , pak směrodatná odchylka  $s_N = \sqrt{N}$ . Jelikož koncentrace je úměrná počtu pulzů, řídí se rovnicí:

$$w = \frac{1}{m} * I = \frac{1}{m} * \frac{N}{t}$$

Kde  $m$  představuje citlivost přístroje, a směrodatná odchylka koncentrace je pak:

$$Sw = \frac{1}{m} * \frac{1}{t} * \sqrt{N}$$

A relativní směrodatná odchylka je pak:

$$\frac{Sw}{w} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{It}}$$

Kde  $I$  je počet pulzů za vteřinu.

K určení prvku s relativní přesností 0,1 % tak potřebujeme  $10^6$  pulzů (Kellner et al., 2004).



### 5.3. Limit detekce

Limit detekce (LOD, limit of detection) vyjádřený jako koncentrace  $c_L$  nebo množství  $q_L$  je odvozen od nejmenší naměřené hodnoty  $x_L$ , která může být rozpoznána s dostatečnou mírou jistoty vzhledem k dané analytické proceduře. Hodnota  $x_L$  je dána vzorcem:

$$x_L = \bar{x}_{bi} + k s_{bi}$$

Kde  $\bar{x}_{bi}$  je průměr slepých měření,  $s_{bi}$  je směrodatná odchylka slepých měření a  $k$  je číselný faktor pro žádoucí míru spolehlivosti.

Často je limit detekce chybně vykládán jako nejnižší možná koncentrace, která může být naměřena. Ve skutečnosti se však jedná o koncentraci, u které můžeme určit, zda je prvek ve vzorku přítomen či nikoli. Jedná se tedy o hodnotu, kdy jsme schopní rozeznat signál od pozadí (Mercuro et al., 2003).

Fluktuace v pozadí spektra je jedním z klíčových faktorů pro určení limitu detekce. Počet pulzů u konkrétní spektrální čáry daného analyzovaného prvku musí překročit třikrát hodnotu směrodatné odchylky (tedy  $3\sigma$ ) pozadí, aby bylo možné ho spolehlivě detekovat.

Detekční limity mohou být vylepšeny zvýšením citlivosti (např. optimalizací detektoru), redukcí pozadí nebo delší dobou měření. Je tedy patrné, že limit detekce velmi závisí na konkrétním vzorku, analyzovaných prvcích či podmínkách měření, a může se pohybovat v hodnotách od 0,1 ppm až po několik % (Kellner et al., 2004).

### 5.4. Regresní analýza

Regresní analýza je statistická technika pro studium a modelování vztahu mezi proměnnými. Regresní analýzu lze aplikovat snad ve všech vědních oborech, ekonomii, managementu či sociálních studiích.

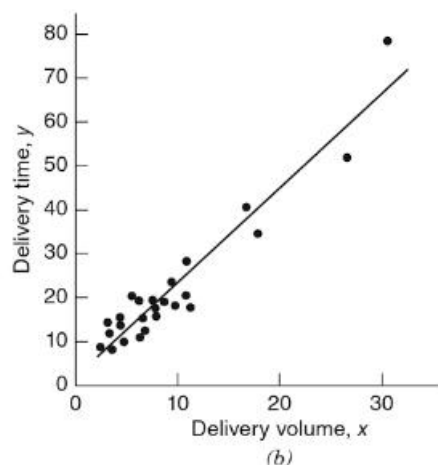
Srovnání dvou sérií hodnot, kdy jedno měření je na ose  $x$  a druhé měření, jehož závislost zjišťujeme na ose  $y$ , je bodový diagram, který lze proložit regresní přímkou, která má rovnici:

$$y = b_0 + b_1x + \varepsilon$$

Kde  $y$  představuje závislou proměnnou,  $b_0$  je parametr určující polohu přímky,  $b_1$  je směrnice přímky a  $\varepsilon$  představuje náhodnou chybu. Hodnota  $x$  je pak označována jako regresní proměnná (regresor). Protože takový model zahrnuje pouze jednu regresní hodnotu, jedná se o model jednoduché lineární regrese. Příklad jednoduchého regresního modelu je možné vidět na obrázku č. 8.

Regresní přímka je sestrojena metodou nejmenších čtverců a jedná se o aproximaci daných hodnot přímkou. Vzdálenost mezi jednotlivými hodnotami a přímkou tak označuje odchylku závislé proměnné (Montgomery et al., 2012).

Ve své práci jsem metodou regresní analýzy zjišťoval faktory pro kalibrační koeficienty jednotlivých prvků. Každý vzorek měřený metodou rentgenové fluorescence byl porovnán s výsledky měření metodou ICP-MS a poté byla pomocí lineární regrese zjištěna rovnice regresní přímky a koeficientu determinace pro zjištění míry shody mezi těmito sadami výsledků.



Obr. 8: Příklad lineární regrese na vztahu dvou proměnných, graf proložen regresní přímkou (Montgomery et al., 2012).

## 5.5. Koincidence píků (spektrální interference)

Na výsledky měření a výstupní hodnoty mohou mít vliv různé faktory. Nejčastěji se jedná o vliv matrice daného vzorku, velikost částic ve vzorku, vlhkost nebo nastavení přístroje. Mezi hlavní faktory, které mají vliv na správnost výsledků měření, patří spektrální interference (Kellner et al., 2004).

Bertin (1978) rozděluje spektrální interference na několik podskupin. Jedná se o superpozice spektrálních čar prvního řádu stejné série (K, L, M) sousedních prvků v periodické tabulce (např.  $K\alpha$  spektrální čáry sousedních prvků s protonovým číslem  $Z > 43$  jsou v mezích 0,03 Å od sebe).

Dalším případem interference může být superpozice spektrálních čar prvního řádu různé série (např. As  $K\alpha$  a Pb  $L\alpha$ ).

Třetím případem interferencí je superpozice spektrálních K čar prvního řádu a spektrálních čar vyššího řádu prvku s vyšším protonovým číslem (např. Ni  $K\alpha$  a Y  $K\alpha$ , nebo P  $K\alpha$  a Cu  $K\alpha$ ).

V neposlední řadě může ke koincencím docházet u spektrálních L čar prvního řádu a spektrálních K čar vyššího řádu u prvku s nižším protonovým číslem (např. Hf  $L\alpha$  a Zr  $K\alpha$ ).

Newbury (2009) popisuje v této souvislosti tzv. problémové regiony. Jedná se o spektrální regiony, ve kterých dva nebo více prvků produkují spektrální píky o velmi blízkých energiích, což může způsobit vyhodnocení „falešného“ píky algoritmem softwaru přístroje. Mnoho takových problémových prvků je špatně vyhodnoceno již při poměrně velkých koncentracích, není tak překvapující, že při nízkých koncentracích prvku ve vzorku je identifikace přístrojem méně spolehlivá. Příklady takových prvků, u kterých může docházet ke koincencím píků jsou při nastaveném nízkém napětí na RTG lampě např. sodík (Na  $K\alpha$  – 1,041 Å) a zinek (Zn  $L\alpha$  – 1,012 Å), hořčík (Mg  $K\alpha$  – 1,253 Å) a arzen (As  $L\alpha$  – 1,282 Å), hliník (Al  $K\alpha$  – 1,487 Å) a brom (Br  $L\alpha$  – 1,480 Å) nebo křemík (Si  $K\alpha$  – 1,740 Å) a rubidium (Rb  $L\alpha$  – 1,694 Å).

Při vyšším napětí na rentgenové lampě se může jednat typicky o koincenci píků u prvku titan (Ti  $K\beta$  – 4,931 Å) a vanad (V  $K\alpha$  – 4,952 Å).

# PRAKTICKÁ ČÁST

## 6. Specifikace přístroje

K měření sady vzorků metodou rentgenové fluorescence jsem použil příruční energiově disperzní rentgen fluorescenční spektrometr InnovX Delta Premium, který se nachází ve vlastnictví katedry geologie. K buzení rentgenového záření přístroj využívá čtyřwattovou rentgenovou rheniovou lampu s napětím od 8 do 40 keV a proudem v rozmezí 5-200  $\mu$ A.

K detekci specifického sekundárního rentgenového záření využívá přístroj SDD (silicon drift detector) detektor, který je opatřen chlazením a vysokým rozlišením.

Součástí je také pracovní stanice, do které lze příruční spektrometr ukotvit a pohodlněji pracovat.

Software přístroje je opatřen několika analytickými módy, z nichž jsem do své práce použil pouze mód Geochem a Soil mód (v přístroji označovaný také jako Lehká matrice).

## 7. Pevné vzorky

Pro měření na přenosném rentgen fluorescenčním spektrometru jsem měl k dispozici 52 práškových vzorků půd a hornin z různých lokalit. U těchto vzorků byla provedena analýza hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) v renomované laboratoři ACME (Vancouver, Kanada), tudíž bylo známo prvkové složení těchto vzorků. U všech vzorků jsem provedl měření rentgenovou fluorescencí na přístroji InnovX Delta Premium a porovnal s výsledky ICP-MS, abych mohl určit odchylku ve výsledcích u jednotlivých prvků. Vzorky byly nejdříve změřeny geochemickým modelem bez jakýchkoli dalších nastavení. Poté bylo provedeno srovnání s hodnotami týchž vzorků s výsledky ICP-MS a na základě regresní analýzy jednotlivých prvků byly z regresních funkcí získány empirické kalibrační hodnoty pro každý prvek. Vzorky byly poté opět změřeny rentgen fluorescenčním spektrometrem v upraveném geochemickém modu s již nastavenými kalibracemi (v terminologii výrobce přístroje označované jako „uživatelské faktory“) pro jednotlivé prvky.

Software přístroje zahrnuje několik metod měření („módů“), které se liší podle charakteru matrice a souboru analyzovaných prvků, což je určováno napětím na rentgence a případně i předřazením filtru. Jednotlivé módy jsou popsány výše v textu – jedná se o Soil mód (označovaný jako Lehká matrice), mód Geochem, mód Mining Plus a mód Alloy Plus. Ve své práci jsem používal zejména mód Geochem, avšak vzorky byly pro srovnání měřeny také v Soil módu.

Analyzovány byly tyto prvky: Al – hliník, Si – křemík, P – fosfor, K – draslík, Ca – vápník, Ti – titan, V – vanad, Mn – mangan, Fe – železo, Ni – nikl, Zn – zinek, As – arzén, Rb – rubidium, Sr – stroncium, Zr – zirkonium, Mo – molybden, Pb – olovo.

Pro některé prvky nebylo dostatečné množství dat pro spolehlivé provedení regresní analýzy, aby výsledky z ní měly dostatečnou vypovídající hodnotu. Pro takové prvky jsem připravil sadu vzorků o známé koncentraci smícháním namletého křemenného písku se sloučeninou obsahující daný prvek. Jedná se o tyto prvky: Cr – chróm, Co – kobalt, Sn – cín, W – wolfram.

Sada vzorků sestávala z různých druhů hornin. Jednalo o nadrcené a homogenizované vzorky z různých lokalit, mezi nimiž se vyskytovaly vápence, granity, pegmatity, pelosiderity, siderity, těšínity, bazalty, pískovce, jílovce, pikrity či strusky.

Každá sada měření u jednotlivých prvků jen výjimečně obsahovala všech 52 vzorků, zpravidla se počet vzorků pohyboval mezi 30-45 vzorky, protože bylo nutné zohlednit hodnoty pod mezí detekce jak u vzorků analyzovaných metodou ICP-MS, tak rentgenovou fluorescenční spektroskopií. Průnik sad obou metod byl pak použit pro regresní analýzu.

## 7.1. Příprava vzorků

Všechny vzorky byly nejdříve namlety na jemnou frakci, poté nasypány do plastové kyvety a překryty 4 µm silnou polyesterovou folií. Kyvety se vzorky pak byly separátně vloženy do pracovní stanice s připojeným příručním rentgen fluorescenčním spektrometrem. Pro vybrané prvky byly vytvořeny sady

kalibračních vzorků s přesně známými koncentracemi. Jedná se o sady o koncentracích 5 %, 1 % a 0,5 %. Příprava kalibračních vzorků probíhala následujícím způsobem: Na analytické váze jsem navážil navážku, která byla vypočítána pro konkrétní sloučeninu, a poté doplnil namletým křemitým pískem do 50 g, čímž vznikl vzorek daného prvku o koncentraci 5 %. Pro koncentraci 1 % bylo odebráno 10 g základní koncentrace a doplněno opět křemitým pískem do 50 g, aby tak vznikl vzorek dané koncentrace. U třetího vzorku téhož prvku pak byl postup podobný, bylo odebráno 25 g vzorku o koncentraci 1 % a doplněno křemitým pískem.

Postup přípravy byl stejný pro všechny prvky, kde bylo nutné vytvořit kalibrační sady. Všechny vzorky byly opět separátně umístěny do rentgen fluorescenčního spektrometru a měřeny po dobu 240 vteřin v geochemickém módu.

## 7.2. Seznam použitých chemikálií

Pro vytvoření sady kalibračních směsí byly použity tyto chemické sloučeniny:

Wolframan sodný (p. a.)	$\text{Na}_2\text{WO}_4$
Síran kobaltnatý (p. a.)	$\text{CoSO}_4$
Dichroman draselný	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Chlorid cínatý	$\text{SnCl}_2$

## 7.3. Výpočet navážek jednotlivých prvků

Pro stanovení navážky jednotlivých sloučenin pro přípravu směsí o známých koncentracích daného prvku byly nejprve vypočteny hmotnostní zlomky. Při výpočtu hmotnostních zlomků jsem vycházel ze vzorce:

$$w(\text{prvku}) = \frac{M(\text{prvku})}{M(\text{sloučeniny})} * 100$$

Kde  $w$  je hmotnostní zlomek prvku a  $M$  atomová hmotnost prvku a sloučeniny. Výsledkem byly kovatosti prvků u jednotlivých sloučenin.

Hmotnost chemikálie potřebná pro namíchání směsi o dané koncentraci pak byla vypočítána ze vztahu:

$$m(\text{chemikálie}) = \frac{m(\text{směsi}) * c}{w(\text{prvku})}$$

Kde  $m(\text{chemikálie})$  je navážka,  $m(\text{směsi})$  je celková hmotnost směsi, v našem případě byla navážka počítána na 50 g,  $c$  je výsledná koncentrace a  $w$  hmotnostní zlomek. Pro každý analyzovaný prvek tak byla vypočítána navážka sloučeniny, aby výsledná koncentrace odpovídala předem dohodnuté hodnotě.

#### 7.4. Vliv doby měření na přesnost a limit detekce

Ve své práci jsem také zjišťoval, jak se zlepší přesnost při použití delší načitací doby. Pokud např. dostaneme za hodinu na spektrálním píku 564 pulzů, bude hodnota směrodatné odchylky odpovídat  $\sigma = \sqrt{564} = 24$ , a přesnost (relativní směrodatná odchylka, RSD) je tedy  $24/564 = 4,3 \%$ .

Prodloužení načitací doby na dvojnásobek (tedy na 2 hodiny) však nezlepší přesnost o 100 %. Pokud budeme předpokládat, že za dvě hodiny dostaneme na spektrálním píku 1133, hodnota směrodatné odchylky bude  $\sigma = 34$  a relativní směrodatná odchylka RSD se tak zlepší na 3 %. Použitím dvojnásobné načitací doby se tak přesnost zlepší o  $\sqrt{2} = 1,4$ , tedy o 40 %.

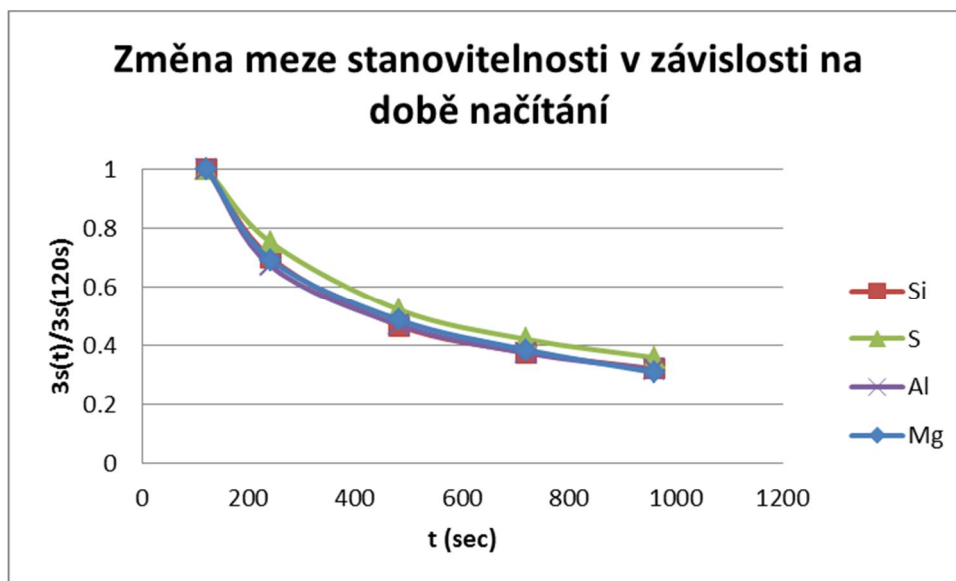
Pro ověření v praxi jsem použil opakované měření vzorku s různou délkou měření a na křemíku sledoval, jak se mění hodnota relativní směrodatné odchylky. Jak je možné vidět v tabulce č. 1, při použití delší načitací doby se přesnost zlepší asi o 70 %.

Čas měření	Si	Si +/-	Si RSD
120,48	17,92	0,1	100 %
240,47	17,92	0,07	70 %
480,48	17,9728	0,0467	67 %
960,57	17,9738	0,032	69 %

Tabulka č. 1: Změna přesnosti (relativní směrodatné odchylky – RSD) při prodloužení načitací doby.



Dále jsem také zjišťoval, jak se změní meze stanovitelnosti v závislosti na době načítání. Na grafu č. 1 lze sledovat změnu meze stanovitelnosti na Si (křemíku), S (síře), Al (hliníku) a Mg (hořčíku) se zvyšující se dobou načítání.

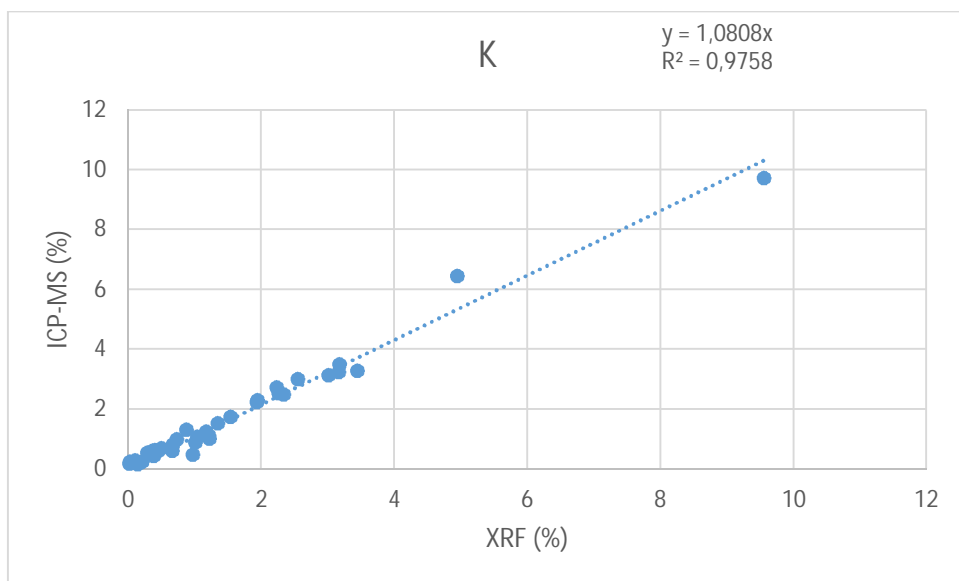


Graf č. 1: Změna meze stanovitelnosti v závislosti na době načítání pro křemík, síru, hliník a hořčík.

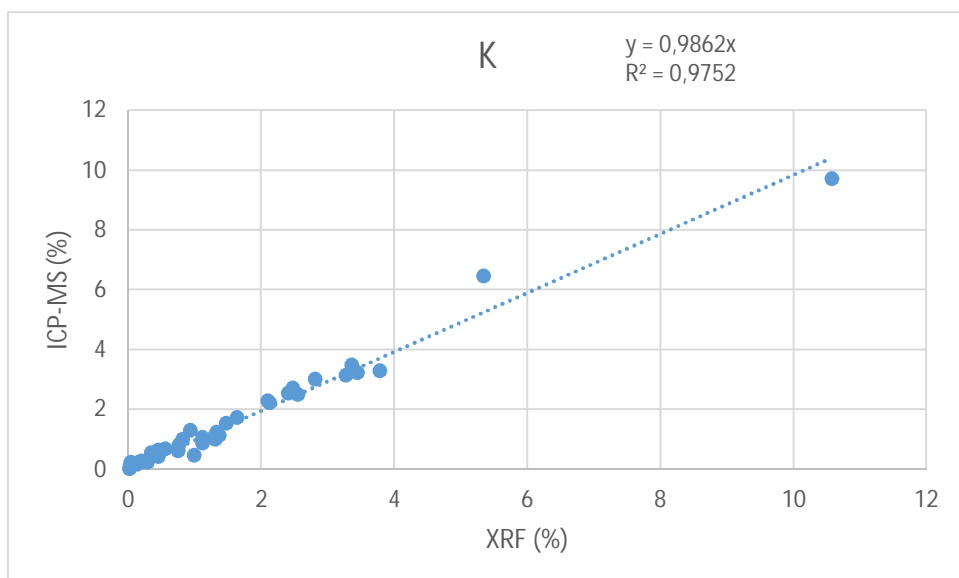
## 8. Výsledky analýzy pevných vzorků

### 8.1. Draslík – K

Pro analýzu draslíku bylo použito 44 vzorků. Po prvním měření a srovnání s ICP-MS byla stanovena regresní funkce  $y = 1,0808x$  a koeficient determinace  $R^2$  měl hodnotu 0,9758. Jak je patrné z grafu č. 1, hodnoty jsou velmi blízké hodnotě 1, tudíž odchylka ve výsledcích obou metod byla poměrně malá už před kalibrací pro draslík. Po nastavení kalibrační hodnoty se rovnice regresní funkce  $y$  rovnala hodnotě  $0,9862x$ . Regresní přímky s rovnicemi i koeficienty determinace jsou patrné z grafů 1 a 2.



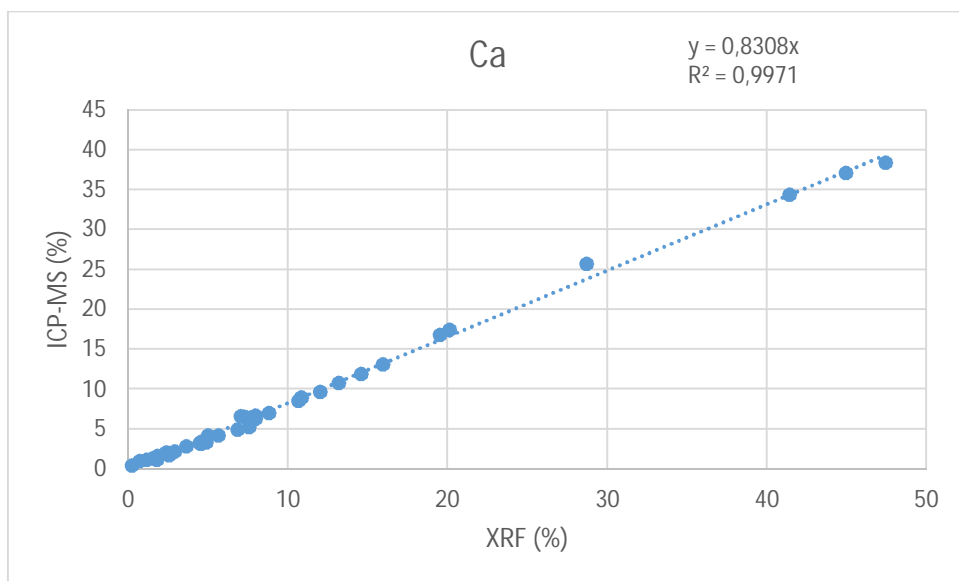
Graf č. 2: Graf regresní přímky pro draslík před kalibrací.



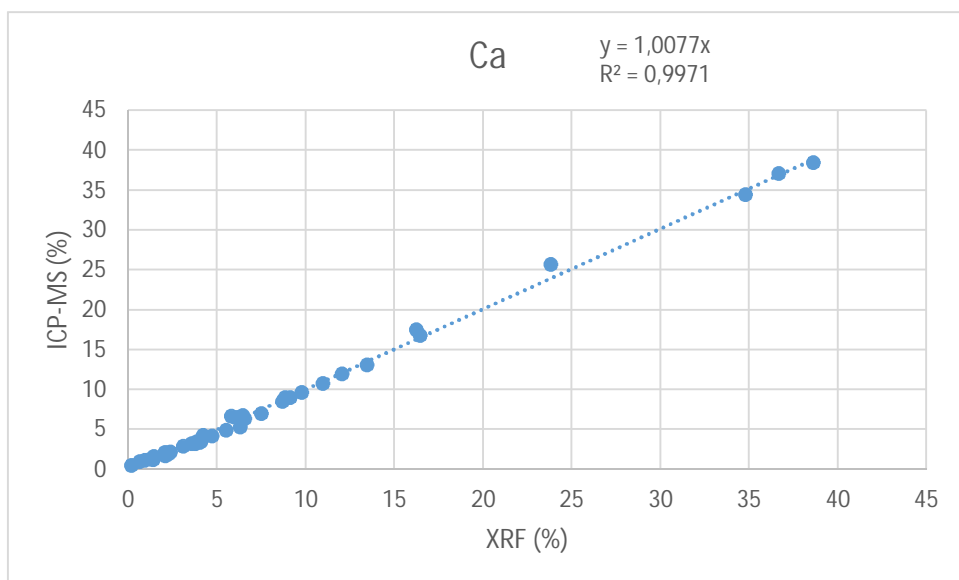
Graf č. 3: Graf regresní přímky pro draslík po kalibraci.

## 8.2. Vápník – Ca

Pro analýzu a sestavení kalibrační křivky pro vápník byla použita sada 40 vzorků s hodnotami nad limitem detekce přístroje. Před kalibrací rovnice regresní funkce vykazovala hodnotu  $y = 0,8308x$  a koeficient determinace hodnotu  $R^2 = 0,9971$ . Po kalibraci byla rovnice regresní funkce  $y = 1,0077x$  a koeficient determinace má stejnou hodnotu jako před kalibrací. U vápníku tak došlo po kalibraci ke zlepšení.



Graf č. 4: Graf regresní přímky pro vápník před kalibrací.

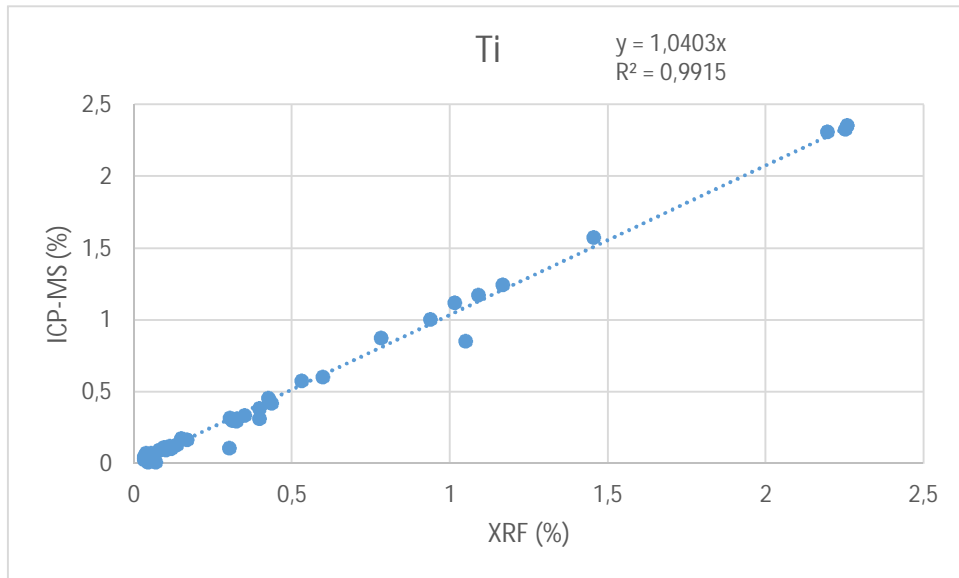


Graf č. 5: Graf regresní přímky pro vápník po kalibraci.

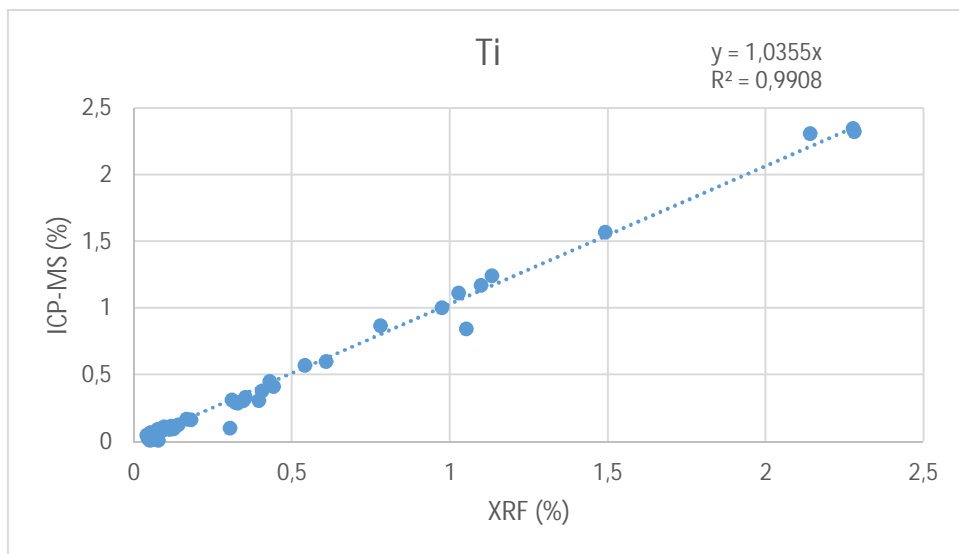
### 8.3. Titan – Ti

Do analýzy titanu bylo zahrnuto 41 vzorků. Výsledek regresní funkce se pak rovnal  $y = 1,0403x$  a koeficient determinace byl  $R^2 = 0,9915$ . Těchto hodnot nabývala regresní přímka před nastavením kalibrační hodnoty pro titan. Po kalibraci se výsledky regresní přímky změnily a hodnota rovnice regrese byla  $y = 1,0355x$ . Ačkoli hodnoty vápníku naměřené rentgen fluorescenčním spektrometrem už

před kalibrací byly velmi blízké hodnotám změřených ICP-MS metodou, došlo přesto po kalibraci k nepatrnému zlepšení.



Graf č. 6: Graf regresní přímky titanu před kalibrací.

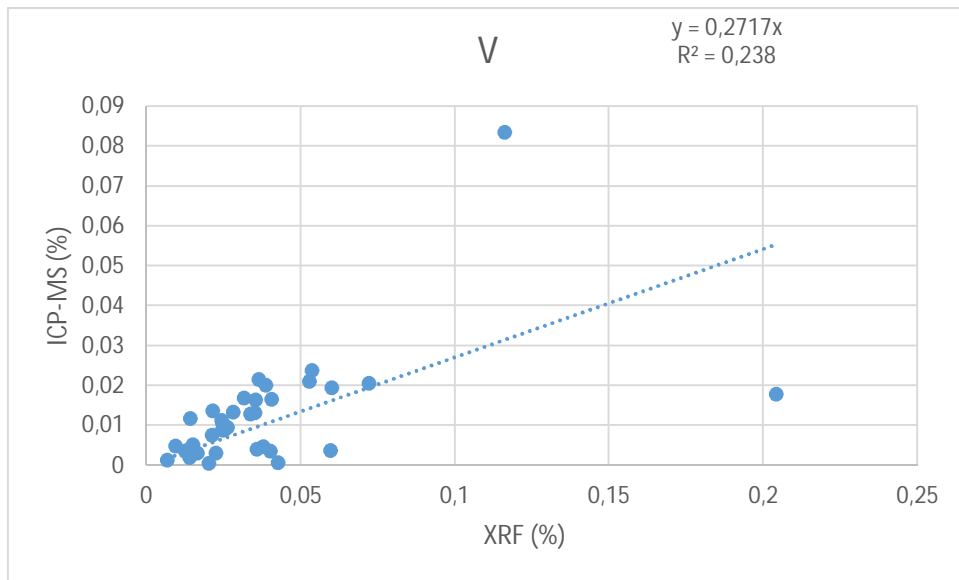


Graf č. 7: Graf regresní přímky titanu po kalibraci.

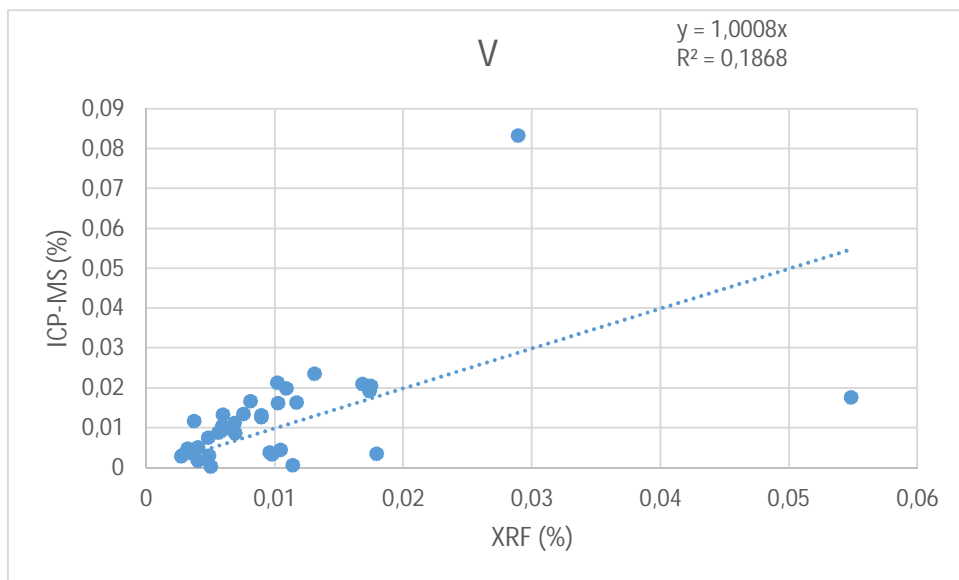
#### 8.4. Vanad – V

Sada pro analýzu vanadu obsahovala 36 vzorků. Před zadáním kalibračních faktorů měla rovnice regrese tvar  $y = 0,2717x$  a koeficient determinace hodnotu  $R^2 = 0,238$ . I po nastavení kalibračních faktorů do přístroje a opětovném změření celé sady

vzorků byl rozptýl hodnot ztelný oproti hodnotám naměřeným ICP-MS. Rovnice regrese se změnila na  $y = 1,0008x$ . Zároveň je nutno upozornit, že přesnost i správnost stanovení vanadu značně závisí na tom, jaká je v analyzovaném vzorku koncentrace titanu, jehož pík Ti K $\beta$  (4.931 keV) koinciduje s píkem V K $\alpha$  (4.952 keV), na němž je vanad měřen.



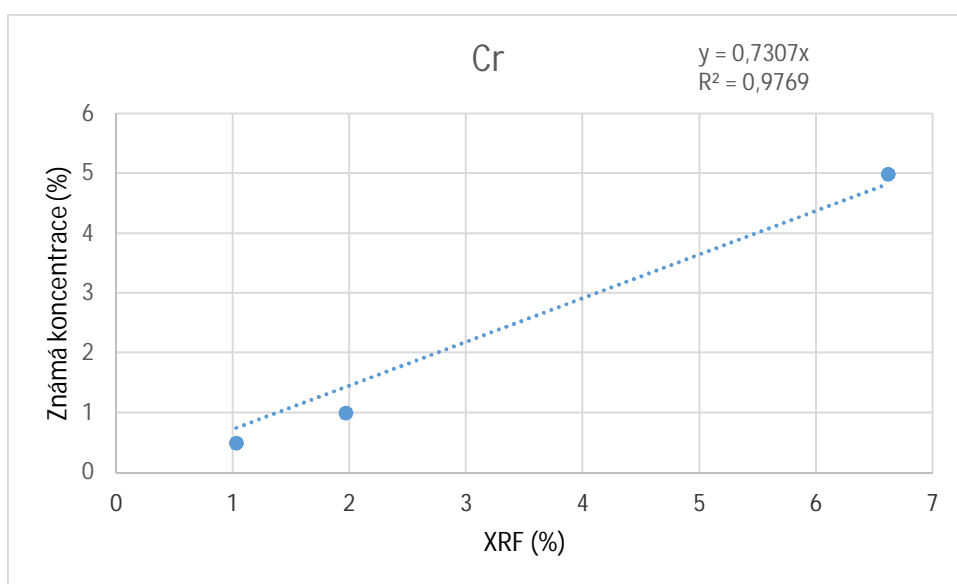
Graf č. 8: Graf regresní přímky vanadu před kalibrací.



Graf č. 9: Graf regresní přímky vanadu po kalibraci.

## 8.5. Chróm – Cr

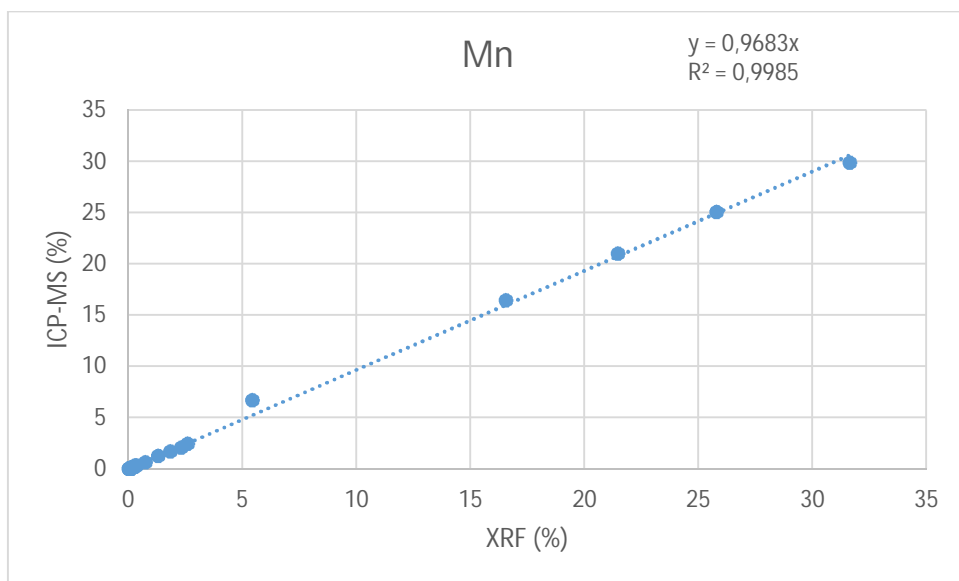
Pro chróm stejně jako pro kobalt nebyla dostatečně početná sada vzorků nad limitem detekce, aby bylo možné spolehlivě provést regresní analýzu. Pro chróm tak vznikla sada kalibračních směsí o známých koncentracích. Vzorky o koncentraci 5 %, 1 % a 0,5 % byly změřeny a porovnány s danými koncentracemi a na základě těchto hodnot byla vytvořena regresní přímka. Regresní rovnice sady tří kalibračních vzorků pro chróm měla tvar  $y = 0,7307x$  a koeficient determinace měl hodnotu  $R^2 = 0,9769$ . Tyto údaje byly použity pro získání kalibračního faktoru pro prvek chróm.



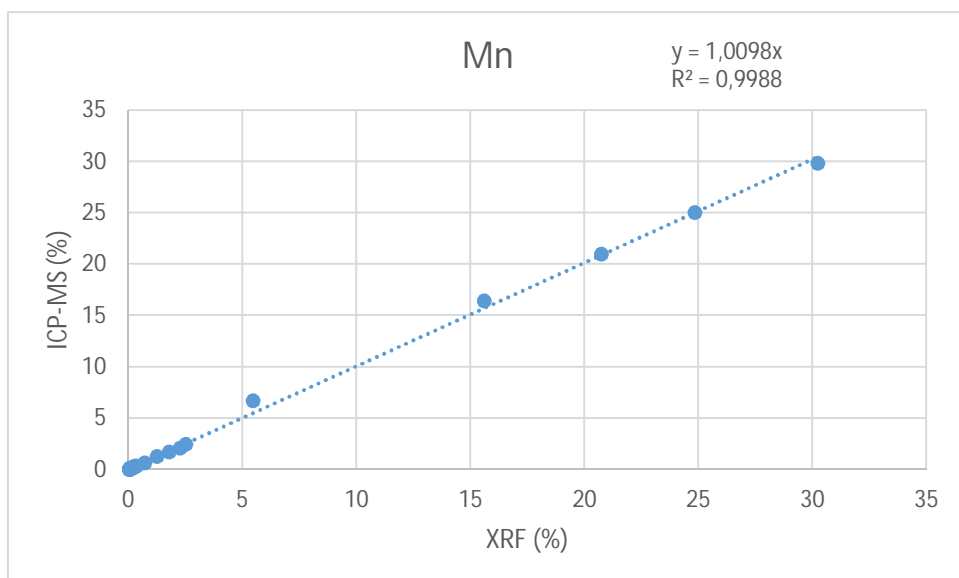
Graf č. 10: Graf regresní přímky sady kalibračních roztoků pro chróm.

## 8.6. Mangan – Mn

Sada vzorku pro analýzu manganu se skládá ze 44 vzorků. Vzorec rovnice regresní funkce odpovídá  $y = 0,9683x$  a koeficient determinace nabývá v tomto případě hodnoty  $R^2 = 0,9985$ . Hodnoty pro mangan jsou tak i bez dodatečné kalibrace poměrně přesné a odchylka oproti sadě vzorků měřené pomocí ICP-MS jen malá. Přesto došlo po kalibraci ke zlepšení a rovnice regrese se změnila na  $y = 1,0098x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,9988$ .



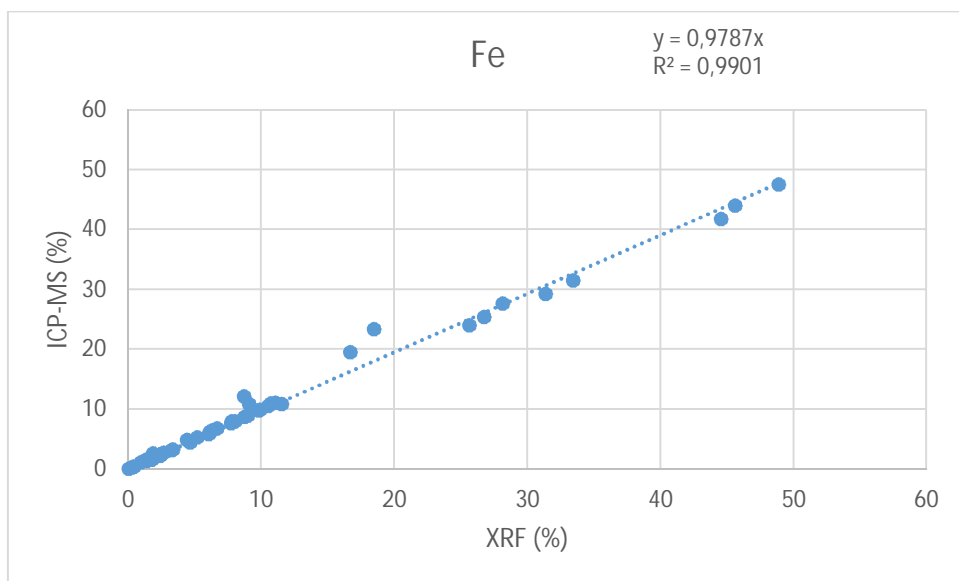
Graf č. 11: Graf regresní přímky manganu před kalibrací.



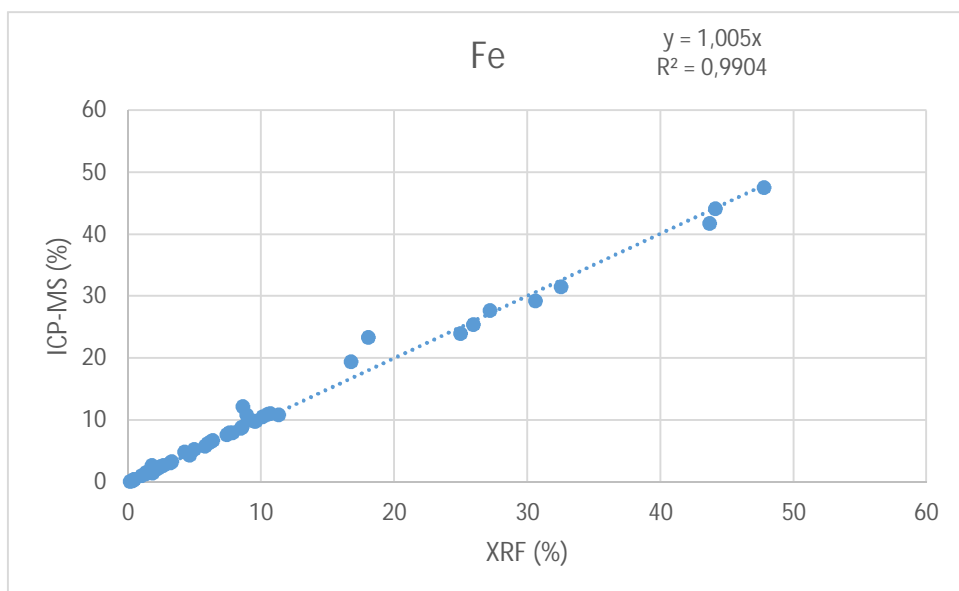
Graf č. 12: Graf regresní přímky manganu po kalibraci.

## 8.7. Železo – Fe

Pro analýzu a vyhodnocení výsledků železa bylo použito 47 vzorků. Stejně jako u manganu i hodnoty železa byly i před kalibrací blízké hodnotám z měření metodou ICP-MS. Rovnice regrese před kalibrací byla  $y = 0,9787x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,9901$ . Po kalibraci se rovnice regrese rovná  $y = 1,005x$  a koeficient determinace  $R^2$  se rovná hodnotě 0,9904.



Graf č. 13: Graf regresní přímky železa před kalibrací.



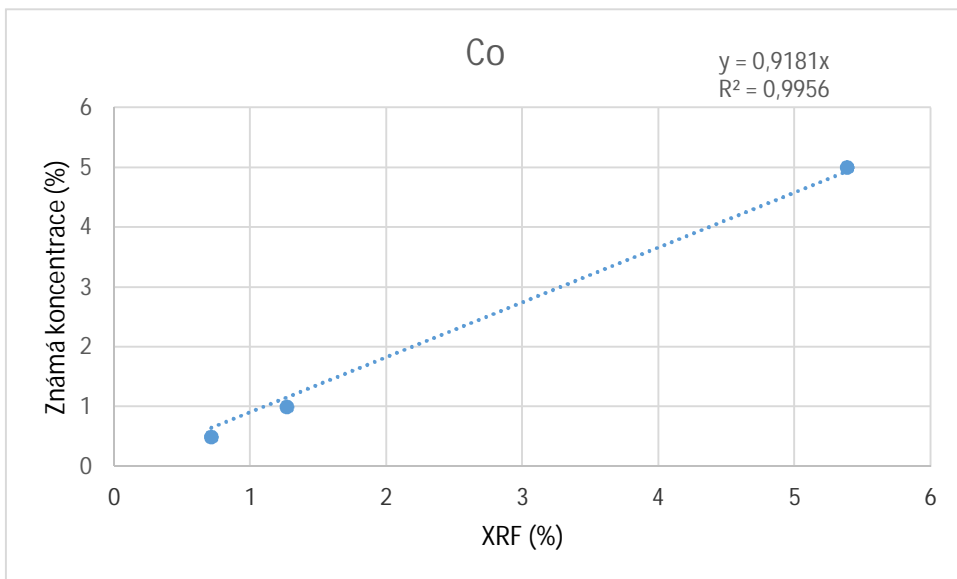
Graf č. 14: Graf regresní přímky železa po kalibraci.

## 8.8. Kobalt – Co

Při měření rentgen fluorescenčním spektrometrem nebyly k dispozici u žádného vzorku hodnoty kobaltu nad mezí detekce při použití módu Geochem, proto bylo nutné vytvořit sadu kalibračních směsí s přesnými koncentracemi kobaltu a ty použít pro analýzu. Byla vytvořena sada 3 kalibračních směsí o koncentraci 5 %, 1 % a 0,5 %. Všechny tři vzorky poté byly změřeny rentgen fluorescenčním spektrometrem a porovnány s vypočtenou koncentrací všech směsí. Výsledkem



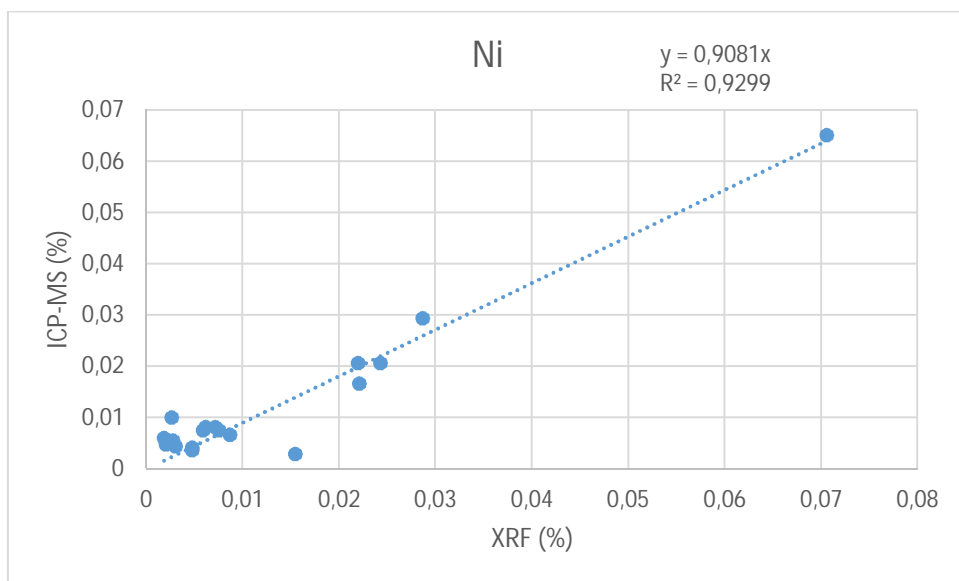
byla regresní rovnice  $y = 0,9181x$  s koeficientem determinace  $R^2 = 0,9956$ . Tyto údaje byly použity pro zadání kalibračního faktoru pro prvek kobalt.



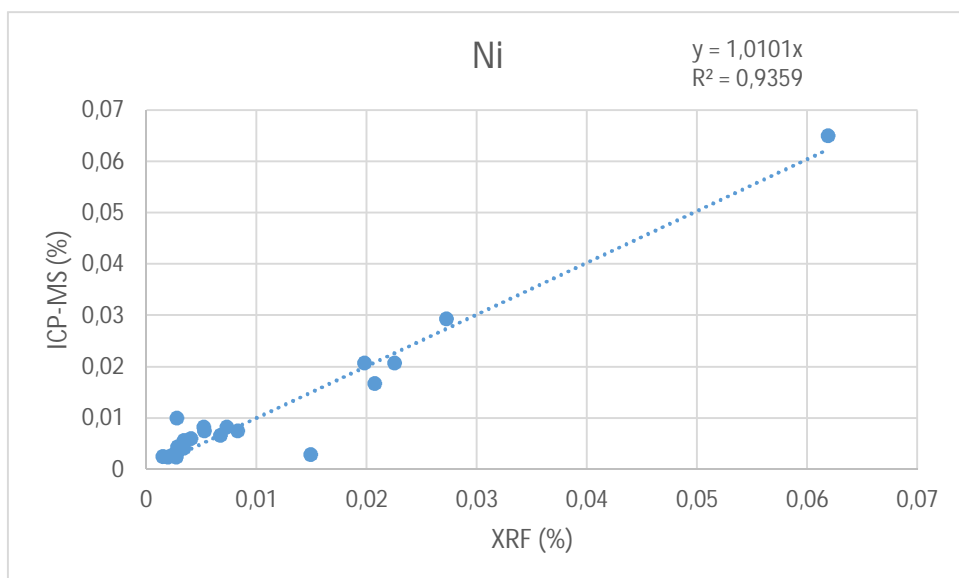
Graf č. 15: Graf regresní přímky sady kalibračních roztoků pro kobalt.

## 8.9. Nikl – Ni

Sada vzorků pro nikl, které byly nad limitem detekce u metody rentgenové fluorescence i ICP-MS, sestávala z 29 vzorků. Rovnice regrese u niklu měla před kalibrací tvar  $y = 0,9081x$  a koeficient determinace  $R^2$  se rovnal hodnotě 0,9299. Po zadání kalibračních faktorů měla rovnice regrese tvar  $y = 1,0101x$  a koeficient determinace nabýval hodnoty  $R^2 = 0,9359$ . I u niklu tak došlo ke korekci hodnot naměřených rentgen fluorescenční spektrometrií s nastavenými kalibračními koeficienty.



Graf č. 16: Graf regresní přímky niklu před kalibrací.

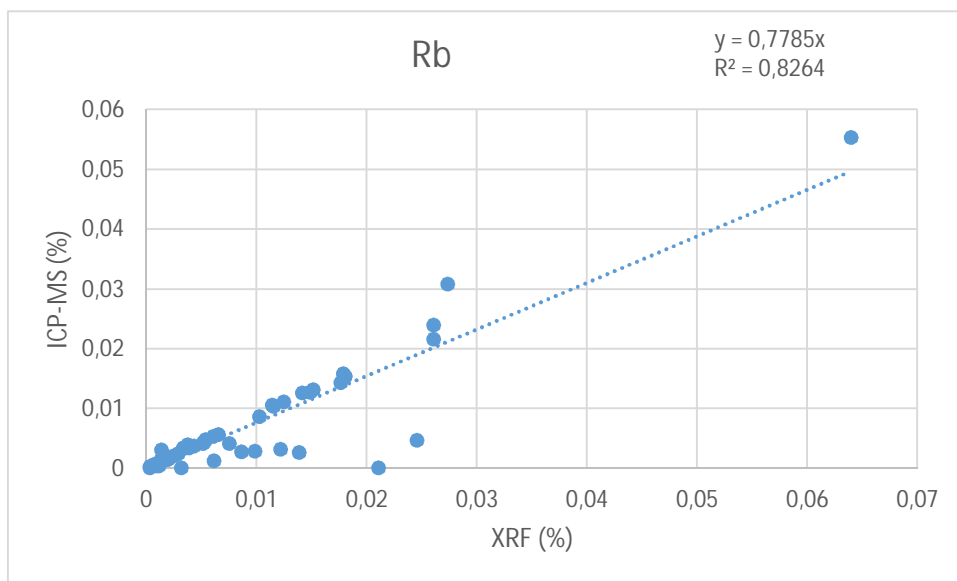


Graf č. 17: Graf regresní přímky niklu po kalibraci.

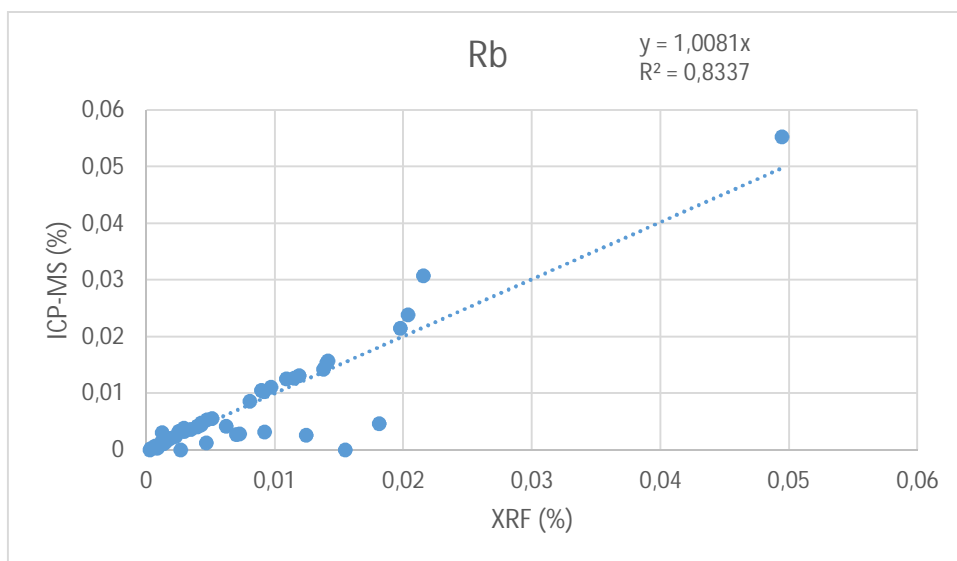
## 8.10. Rubidium – Rb

Pro analýzu a vyhodnocení rubidia bylo použito 50 vzorků. Rovnice funkce regresní přímky měla pro rubidium před kalibrací hodnotu  $y = 0,7785x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,8264$ . Po nastavení kalibračních faktorů a přeměření sady vzorků rentgenovou fluorescencí došlo u rubidia k mírnému zlepšení u shody s hodnotami měření ICP-MS. Hodnota regresní rovnice po zadání kalibrace

pro rubidium byla  $y = 1,0081x$  a koeficient determinace  $R^2$  vykazoval hodnotu 0,8337.



Graf č. 18: Graf regresní přímky rubidia před kalibrací.

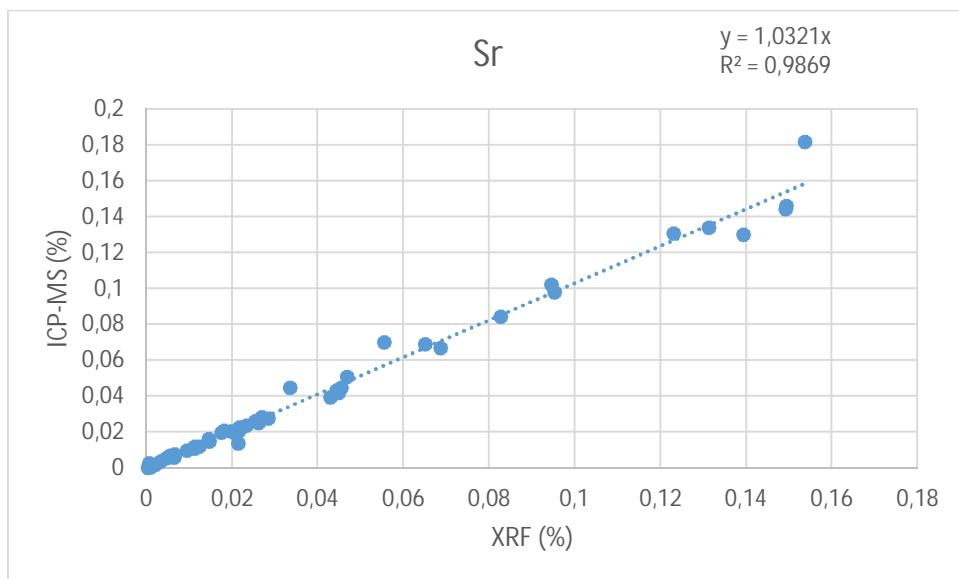


Graf č. 19: Graf regresní přímky rubidia po kalibraci.

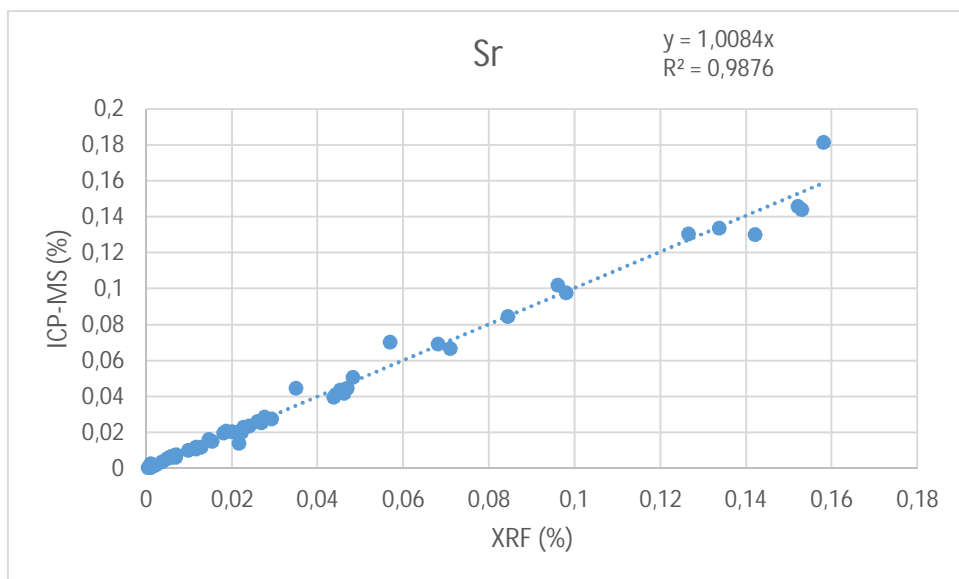
## 8.11. Stroncium – Sr

Sada vzorků pro regresní analýzu stroncia obsahovala 50 vzorků. Hodnota rovnice regrese pro prvek stroncium měla před kalibrací tvar  $y = 1,0321x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,9869$ . Po kalibraci a opětovném přeměření se rovnice regrese

změnila na  $y = 1,0084x$  a hodnota koeficientu determinace na  $R^2 = 0,9876$ . I přes malou odchylku vzorků před kalibrací došlo i u stroncia po zadání kalibračních faktorů k nepatrné korekci hodnot u toho prvku.



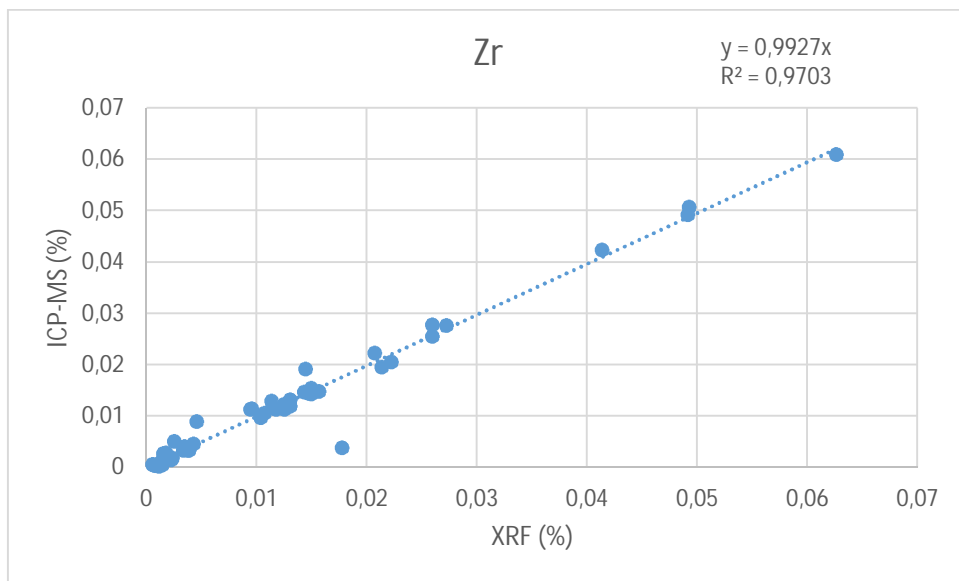
Graf č. 20: Graf regresní přímky stroncia před kalibrací.



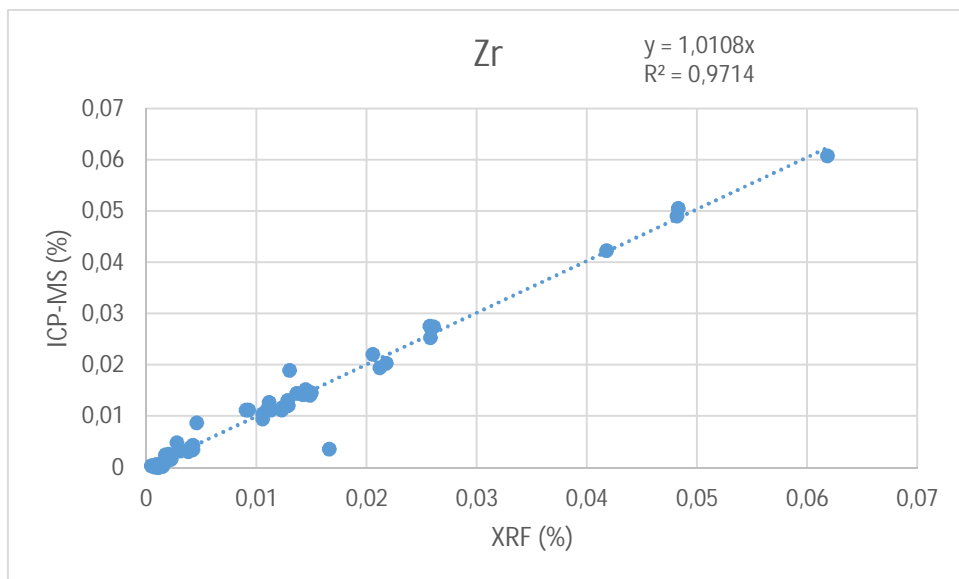
Graf č. 21: Graf regresní přímky stroncia po kalibraci.

## 8.12. Zirkonium – Zr

Sada vzorků pro zirkonium obsahovala 51 vzorků. Před kalibrací se výsledek rovnice regresní funkce rovnal  $y = 0,9927x$  a koeficient determinace  $R^2$  se rovnal hodnotě 0,9703. Po kalibraci se tvar regresní rovnice změnil na  $y = 1,0108x$ . U zirkonia tak po kalibraci nedošlo k velké změně, hodnoty byly velmi blízké hodnotám naměřeným metodou ICP-MS a po kalibraci tak vzorky stejně jako před ní vykazovaly hodnoty bez znatelné korekce.



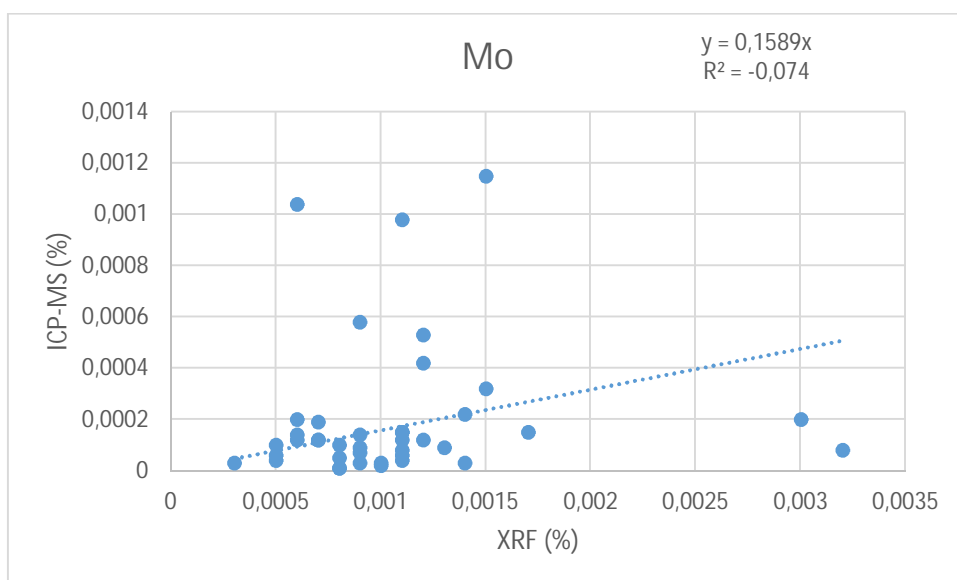
Graf č. 22: Graf regresní přímky zirkonia před kalibrací.



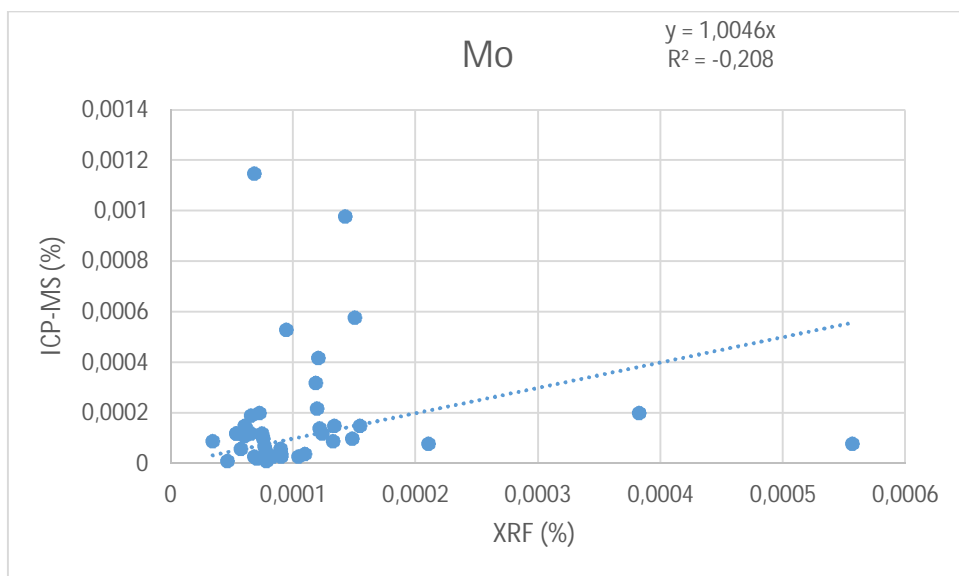
Graf č. 23: Graf regresní přímky zirkonia po kalibraci.

### 8.13. Molybden – Mo

Sada vzorků pro analýzu molybdenu obsahovala 41 vzorků. Před zadáním kalibračních faktorů do rentgen fluorescenčního spektrometru měla regresní rovnice tvar  $y = 0,1589x$  a koeficient determinace hodnotu  $R^2 = -0,074$ . Odchylka od výsledků naměřených metodou ICP-MS tak byla velká. I po kalibraci hodnoty dále vykazovaly velmi znatelné odchylky od výsledků měření ICP-MS. Rovnice regrese se změnila na  $y = 1,0046x$  a koeficient determinace  $R^2 = -0,208$ . Velké odchylky hodnot stanovených ED-XRF od hodnot z metody ICP-MS mohou být způsobeny koincencí píků Mo (Mo  $L\alpha_{1,2} 5.41$ ) a S (S  $K\alpha 5.373$ ) v XRF spektrech, neošetřenou v programu firmy InnovX.



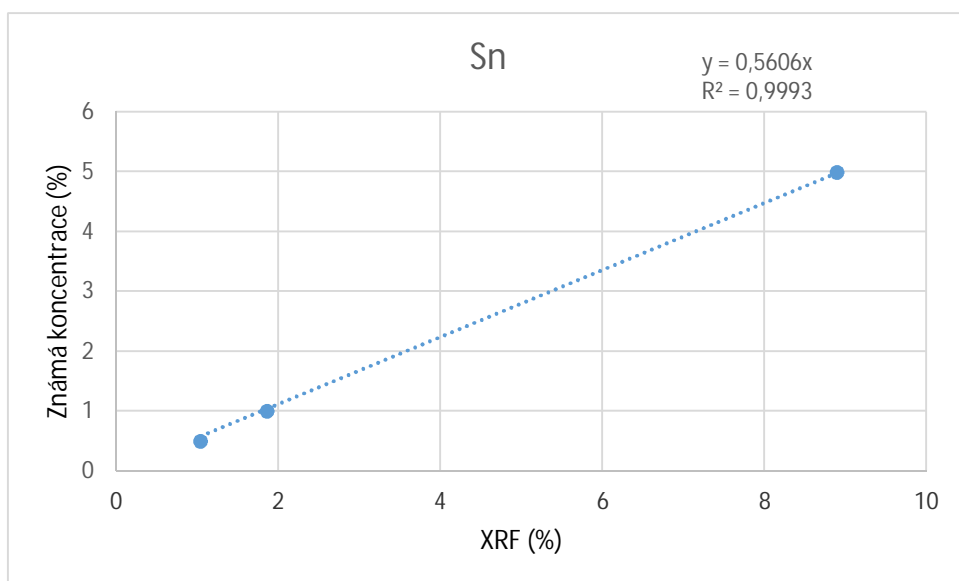
Graf č. 24: Graf regresní přímky molybdenu před kalibrací.



Graf č. 25: Graf regresní přímky molybdenu po kalibraci.

## 8.14. Cín – Sn

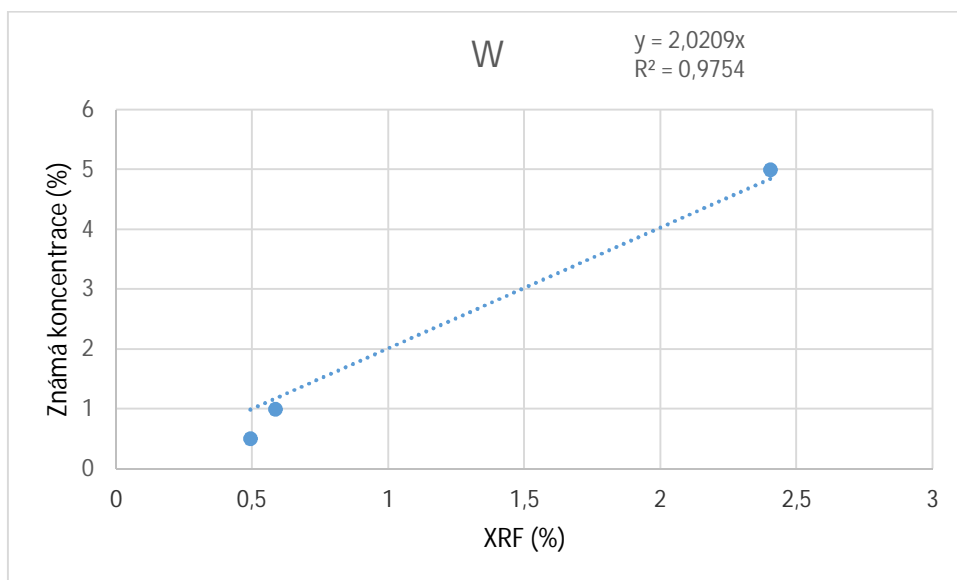
Pro prvek cín nebylo dostatek vzorků, které by vykazovalo hodnoty nad limitem detekce přístroje, a proto bylo nutné pro cín vytvořit sadu kalibračních vzorků o známých koncentracích. Byly namíchány tři směsi o koncentracích cínu 5 %, 1 % a 0,5 %, které byly následně změřeny rentgen fluorescenčním spektrometrem a následně zjištěna odchylka od stanovených koncentrací daného prvku. Rovnice funkce regresní přímky pro cín měla tvar  $y = 0,5606x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,9993$ . Výsledky regresní rovnice byly použity jako kalibrační koeficient a zadány do přístroje.



Graf č. 25: Graf regresní přímky sady kalibračních vzorků pro cín.

## 8.15. Wolfram – W

Výsledky měření pro prvek wolfram byly v drtivé většině případů pod mezí detekce přístroje, nebyl tak dostatek dat pro uspokojivé vyhodnocení na základě regresní analýzy, byla proto vytvořena sada kalibračních roztoků o známých koncentracích. Jedná se o kalibrační směsi wolframu o koncentracích 5 %, 1 % a 0,5 %. Tyto vzorky byly změřeny a výsledky porovnány se stanovenými koncentracemi. Regresní rovnice wolframu byla  $y = 2,0209x$  a koeficient determinace  $R^2$  se pak rovnal hodnotě 0,9754. Z výsledku regresní rovnice se vycházelo při tvorbě kalibračního faktoru pro wolfram.



Graf č. 27: Graf regresní přímky sady kalibračních vzorků pro wolfram.



## 9. Roztoky

V mé práci jsem dále také měřil rentgen fluorescenčním spektrometrem sady roztoků. Protože jsem neměl vzorky změřené žádnou jinou metodou, vytvořil jsem si pro vybrané prvky sady 3 kalibračních roztoků o známých koncentracích. Tyto vzorky pak byly porovnány se stanovenými koncentracemi a vyhodnoceny regresní analýzou. Výsledky byly použity pro stanovení kalibračních faktorů zadaných do přístroje a všechny sady byly poté znovu přeměřeny na spektrometru. V roztocích byly analyzovány tyto prvky: P – fosfor, K – draslík, Cr – chróm, Mn – mangan, Fe – železo, Co – kobalt, Ni – nikl, Cu – měď, Zn – zinek, Sr – stroncium, Sn – Cín, W – wolfram, Pb – olovo.

### 9.1. Příprava roztoků

Dohromady bylo pro analýzu vybráno 14 prvků. Pro každý prvek byla připravena sada 3 kalibračních roztoků o známých koncentracích, a to následovně: Na analytické váze byla změřena navážka vzhledem k vypočtené navážce. Toto množství navážené sloučeniny pak bylo rozpuštěno v malém množství destilované vody a doplněno opět destilovanou vodou do 50 ml, aby vzniklo 50 ml roztoku o 5% koncentraci. Při přípravě vzorku o koncentraci 2,5 % bylo pipetou odebráno 25 ml ze základního roztoku a doplněno destilovanou vodou do 50 ml. Při přípravě roztoku o koncentraci 0,5 % pro konkrétní prvek pak bylo z 2,5% roztoku odebráno pipetou 10 ml roztoku a opět doplněno destilovanou vodou do 50 ml.

Všechny vzorky byly poté separátně vloženy do přístroje a měřeny opět geochemickým módem, kdy první měření probíhalo 240 vteřin bez jakýchkoli úprav zvoleného módu. Po analýze byly získány kalibrační faktory, které byly vloženy do přístroje a uloženy v geochemickém módu. Všechny sady prvků poté byly opět po dobu 240 vteřin měřeny, tentokrát však již s úpravami pro roztoky.

### 9.2. Seznam použitých chemikálií

Pro přípravu kalibračních roztoků o známých koncentracích byly použity tyto chemické sloučeniny:

Chlorid měďnatý (p. a.)	CuCl <sub>2</sub>
Chlorid strontnatý (p. a.)	SrCl <sub>2</sub>
Síran zinečnatý	ZnSO <sub>4</sub>
Síran nikelnatý (p. a.)	NiSO <sub>4</sub>
Síran železnatý (p. a.)	FeSO <sub>4</sub>
Uhličitan draselný (p. a.)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Dusičnan olovnatý (p. a.)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Dihydrogenfosforečnan sodný (p. a.)	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Manganistan draselný	KMnO <sub>4</sub>
Wolframan sodný (p. a.)	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
Síran kobaltnatý (p. a.)	CoSO <sub>4</sub>
Dichroman draselný	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Chlorid cínatý	SnCl <sub>2</sub>

### 9.3. Výpočet navážky vybraných prvků

Výpočet navážky pro přípravu roztoků byl počítán stejně jako pro přípravu pevných směsí. Nejdříve byl opět vypočten hmotnostní zlomek jednotlivých prvků ve sloučeninách. Při výpočtu hmotnostních zlomků jsem vycházel ze vzorce:

$$w(\text{prvku}) = \frac{M(\text{prvku})}{M(\text{sloučeniny})} * 100$$

Kde  $w$  je hmotnostní zlomek prvku, a  $M$  atomová hmotnost prvku a sloučeniny. Výsledkem opět byly kovatosti prvků u jednotlivých sloučenin.

Hmotnost chemikálie potřebná pro roztok o dané koncentraci pak byla vypočítána ze vztahu:

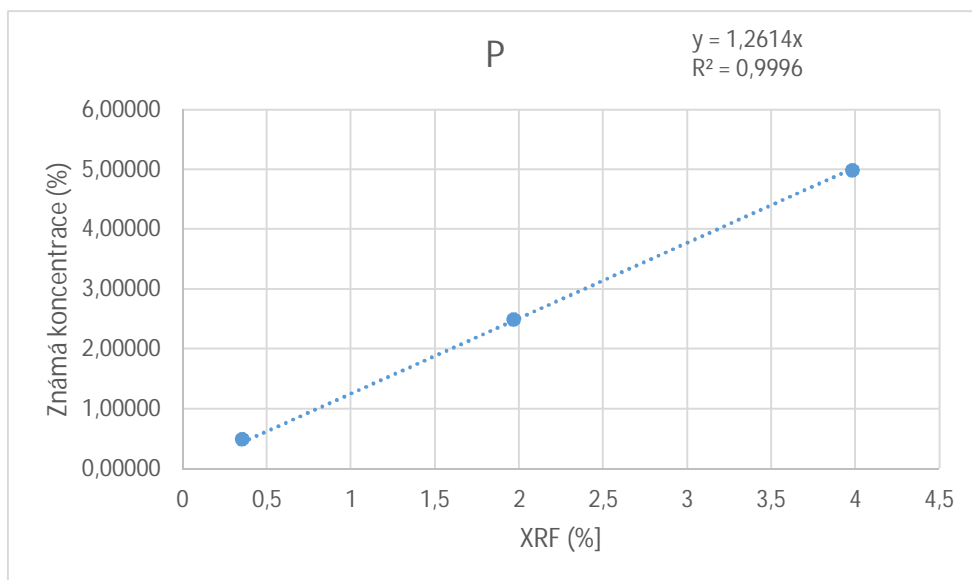
$$m(\text{chemikálie}) = \frac{V(\text{roztoku}) * c}{w(\text{prvku})}$$

Kde  $m(\text{chemikálie})$  je navážka,  $V(\text{směsi})$  je celkový objem roztoku. V našem případě byla navážka počítána na 50 ml roztoku,  $c$  je výsledná koncentrace a  $w$  hmotnostní zlomek. Pro každý analyzovaný prvek tak byla vypočítána navážka sloučeniny, aby výsledná koncentrace odpovídala předem dohodnuté hodnotě.

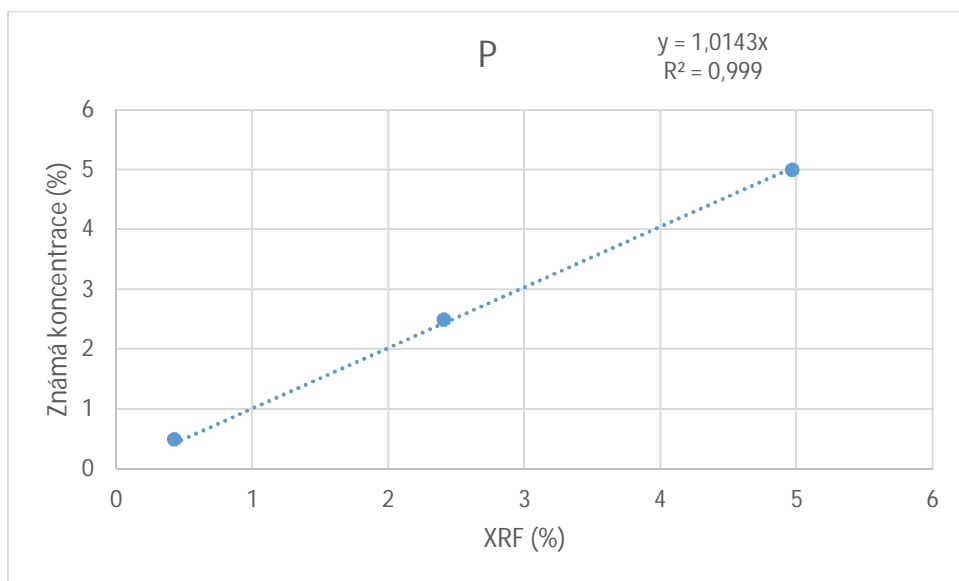
## 10. Výsledky analýzy roztoků

### 10.1. Fosfor – P

Po změření sady kalibračních roztoků byla vytvořena regresní přímka pro fosfor, jejíž rovnice měla tvar  $y = 1,2614x$  a koeficient determinace byl  $R^2 = 0,9996$ . Výsledek byl použit pro zadání kalibračního faktoru pro fosfor do rentgen fluorescenčního spektrometru a sada vzorků byla poté znovu přeměřena. Po kalibraci se rovnice regresní funkce změnila na  $y = 1,0143x$  a koeficient determinace  $R^2$  odpovídal hodnotě 0,999.



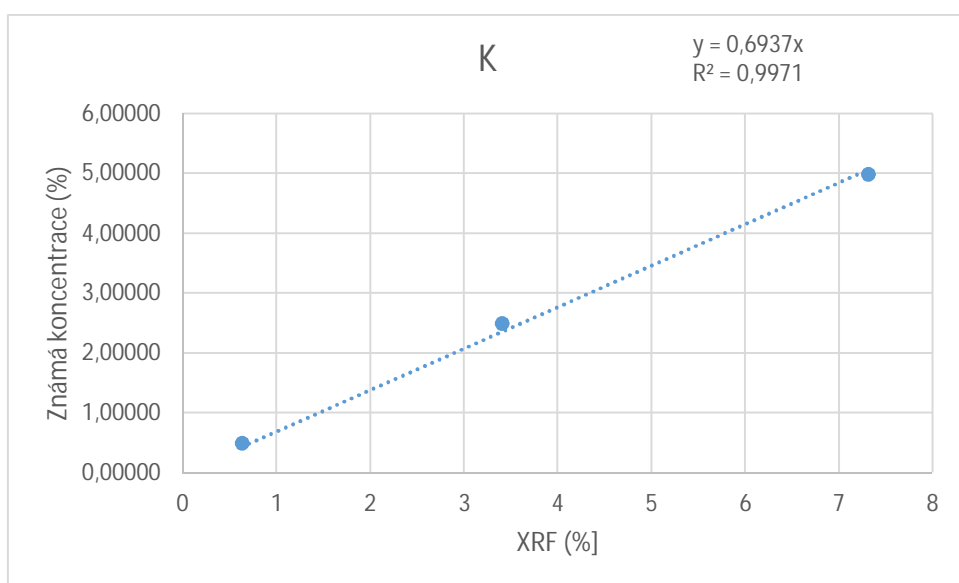
Graf č. 28: Graf regresní přímky fosforu před kalibrací.



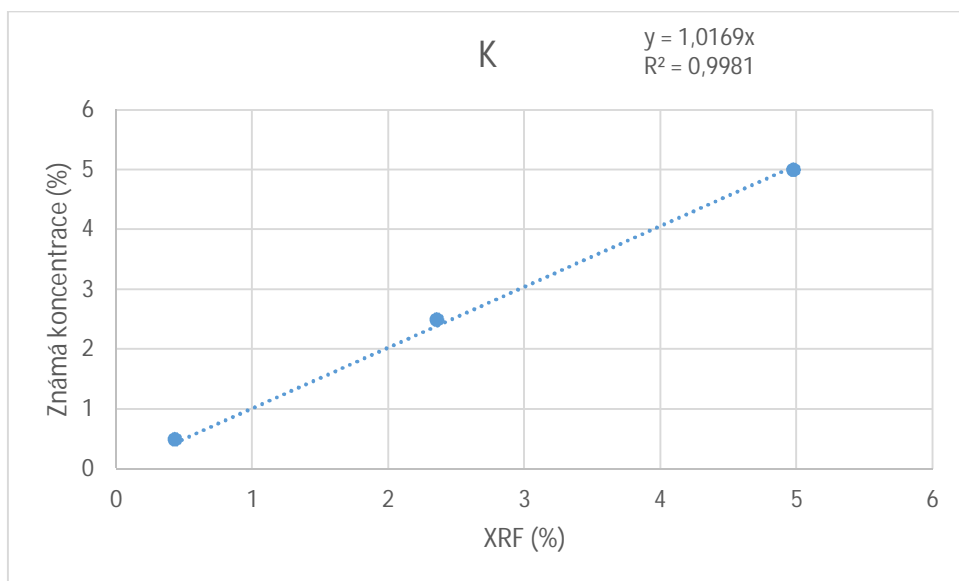
Graf č. 29: Graf regresní přímky fosforu po kalibraci.

## 10.2. Draslík – K

Regresní rovnice draslíku po změření sady kalibračních vzorků rentgen fluorescenčním spektrometrem odpovídala rovnici  $y = 0,6937x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,9971$ . Po zadání kalibračních faktorů do přístroje se hodnoty draslíku po opětovném přeměření výrazně zlepšily. Rovnice regrese měla po kalibraci tvar  $y = 1,0169x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,9981$ .



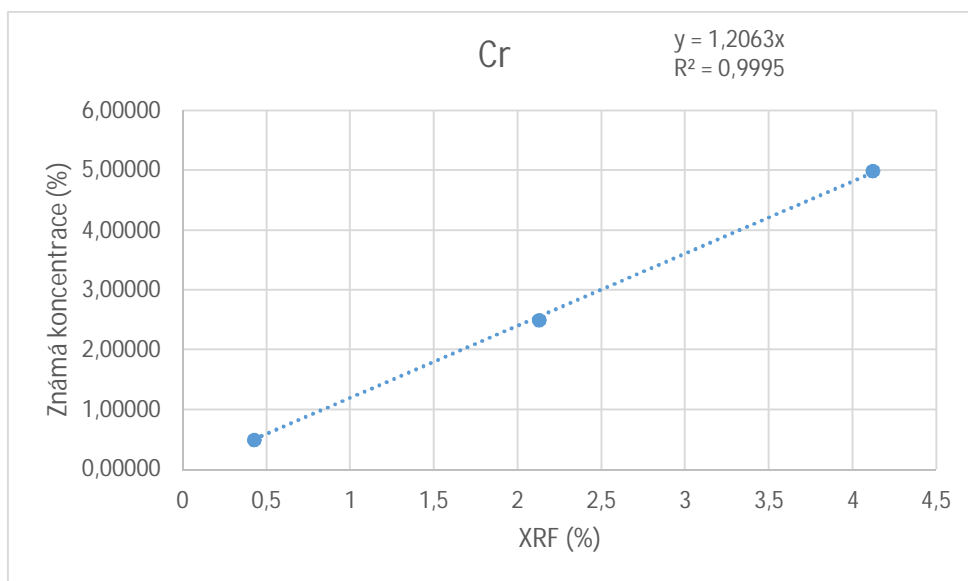
Graf č. 30: Graf regresní přímky draslíku před kalibrací.



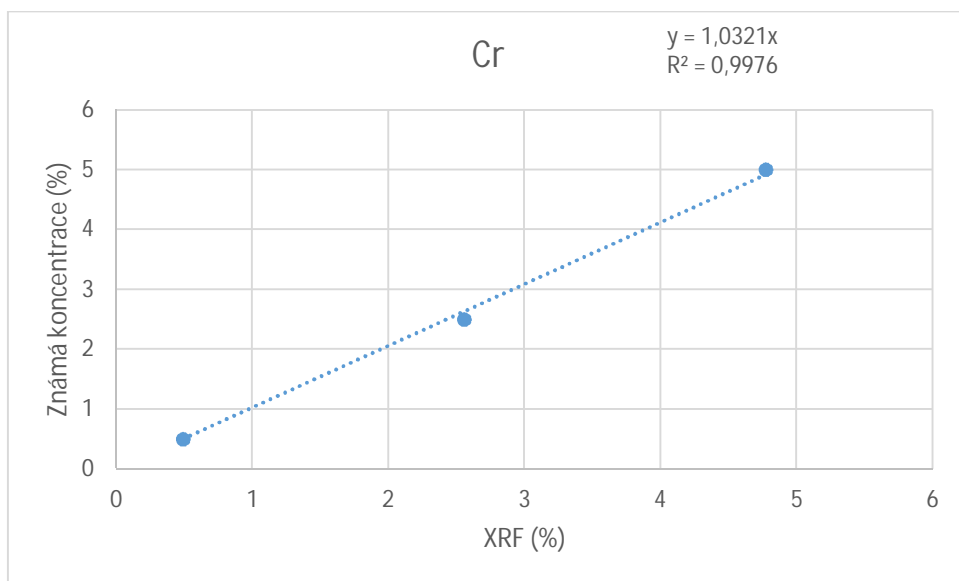
Graf č. 31: Graf regresní přímky draslíku po kalibraci.

### 10.3. Chróm – Cr

Výsledek rovnice regresní funkce pro chróm měla před kalibrací tvar  $y = 1,2063x$  a hodnota koeficientu determinace  $R^2$  byla 0,9995. Po vyhodnocení a zadání kalibračního faktoru byly vzorky změřeny ještě jednou a došlo k větší shodě se stanovenými koncentracemi. Po kalibraci byla hodnota rovnice regrese  $y = 1,0321x$ .



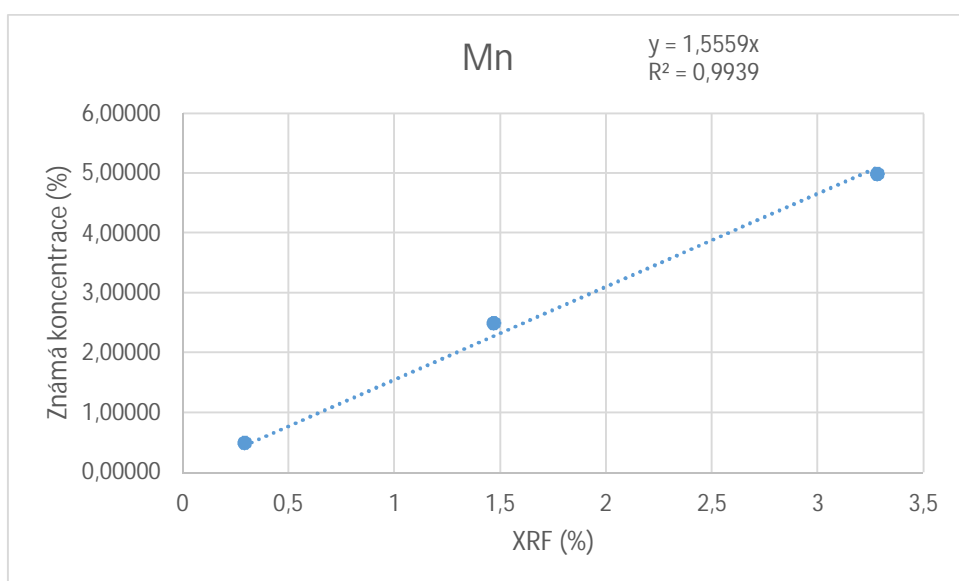
Graf č. 32: Graf regresní přímky chrómu před kalibrací.



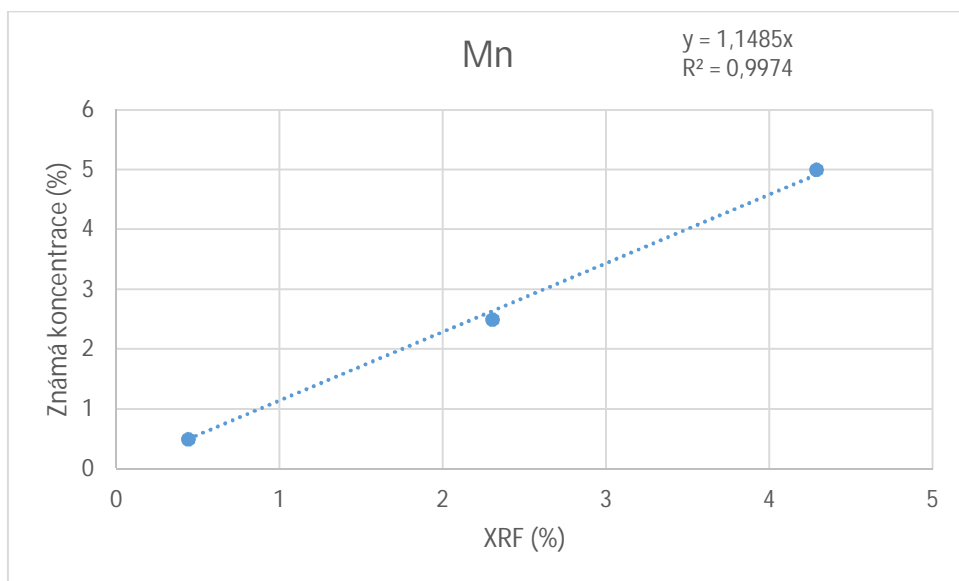
Graf č. 33: Graf regresní přímky chromu po kalibraci.

#### 10.4. Mangan – Mn

Po změření sady kalibračních roztoků pro mangan byly výsledky použity pro vytvoření regresní rovnice, jejíž tvar byl  $y = 1,5559x$  a koeficient determinace měl hodnotu  $R^2 = 0,9939$ . Po zadání hodnot do spektrometru došlo i u manganu ke značnému zlepšení a shodě se stanovenými koncentracemi. Tvar rovnice regrese po kalibraci odpovídá  $y = 1,1485x$  a koeficient determinace  $R^2$  se rovná hodnotě 0,9974.



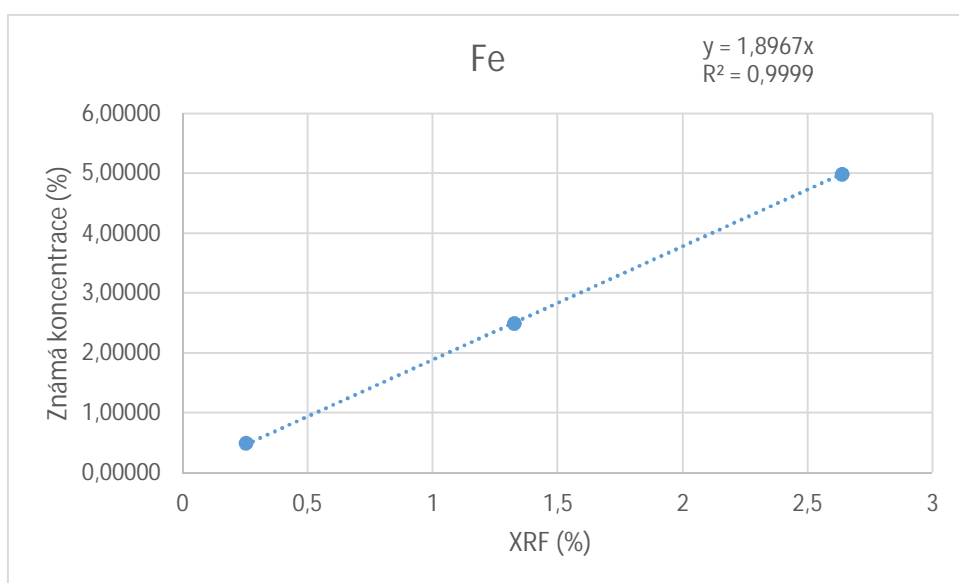
Graf č. 34: Graf regresní přímky manganu před kalibrací.



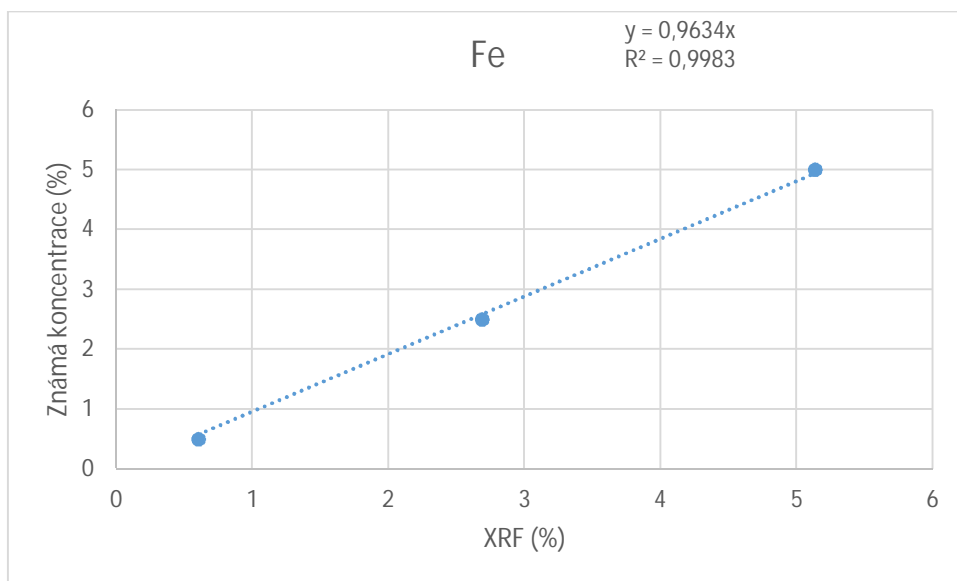
Graf č. 35: Graf regresní přímky manganu po kalibraci.

## 10.5. Železo – Fe

Pro vytvoření regresní přímky železa jsem vycházel z měření sady kalibračních roztoků se známými koncentracemi železa. Před kalibrací byla rovnice regresní přímky  $y = 1,8967x$  a koeficient determinace  $R^2$  se rovnal hodnotě 0,9999. Po zadání kalibračních faktorů do rentgen fluorescenčního spektrometru došlo k výraznému zlepšení a rovnice regresní přímky se změnila na  $y = 0,9634x$ .



Graf č. 36: Graf regresní přímky železa před kalibrací.

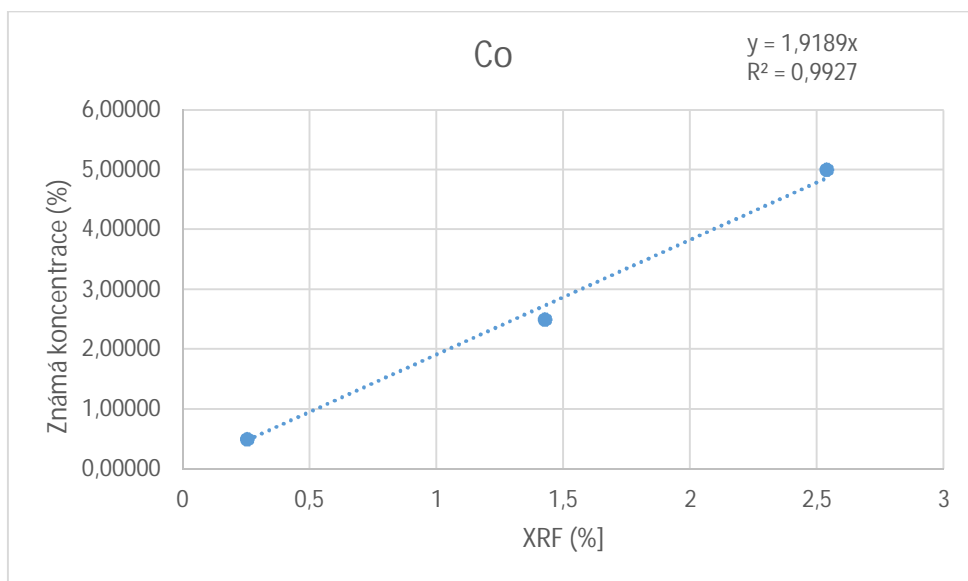


Graf č. 37: Graf rovnice regresní přímky železa po kalibraci.

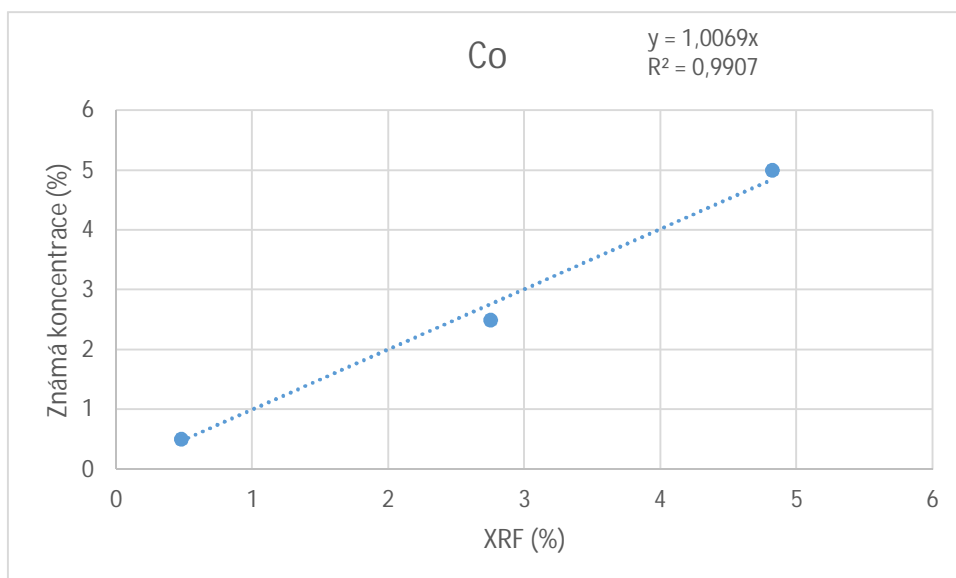
## 10.6. Kobalt – Co

Pro kobalt byla změřena sada kalibračních roztoků o známých koncentracích a použita k vytvoření regresní přímky. Rovnice regresní přímky před kalibrací byla  $y = 1,9189x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,9927$ . Po kalibraci došlo u kobaltu k podstatnému zlepšení výsledků, které po opětovném změření mnohem více odpovídaly stanoveným koncentracím. Rovnice regresní funkce se změnila na  $y = 1,0069x$  a koeficient determinace po kalibraci odpovídal hodnotě  $R^2 = 0,9955$ .





Graf č. 38: Graf regresní přímky kobaltu před kalibrací.

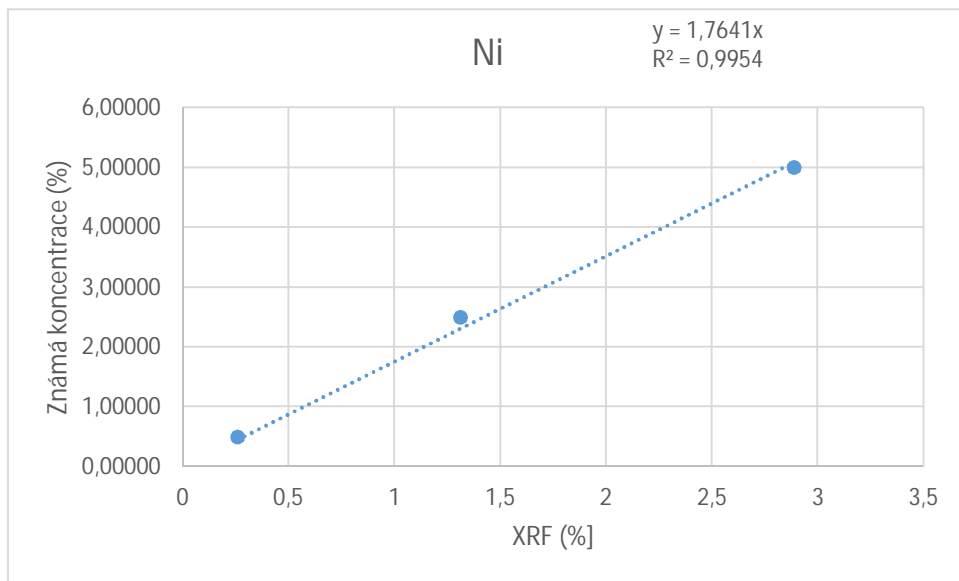


Graf č. 39: Graf regresní přímky kobaltu po kalibraci.

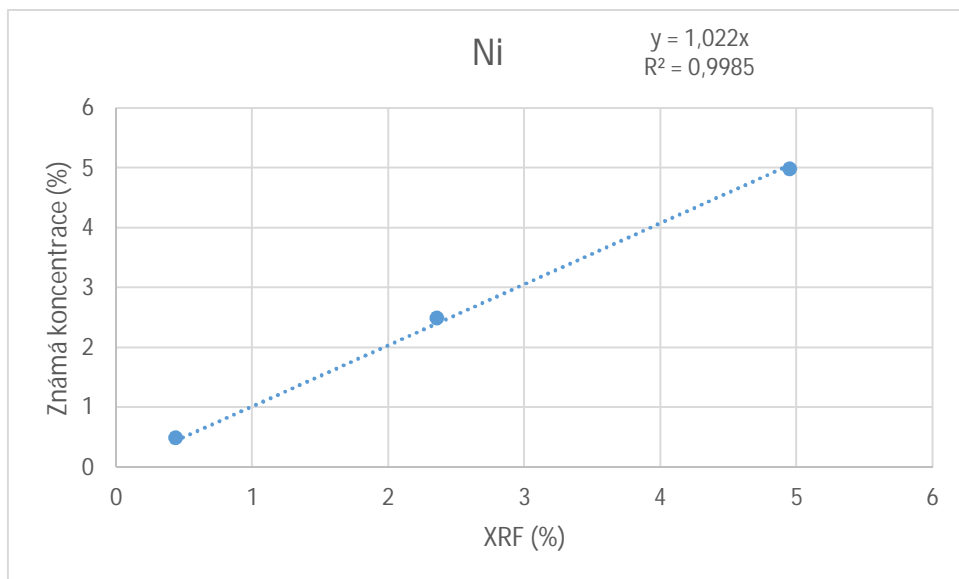
## 10.7. Nikl – Ni

Pro vytvoření regresní rovnice pro nikl byla změřena sada vzorků o známých koncentracích. Z těchto měření byla vytvořena regresní přímka, jejíž rovnice byla  $y = 1,7641x$  a koeficient determinace s hodnotou  $R^2 = 0,9985$ . Po zadání kalibračních faktorů došlo i u niklu ke značnému zlepšení a odchylka

od stanovených koncentrací byla jen nepatrná. Rovnice regrese po kalibraci byla  $y = 1,022x$ .



Graf č. 40: Graf regresní přímky niklu před kalibrací.

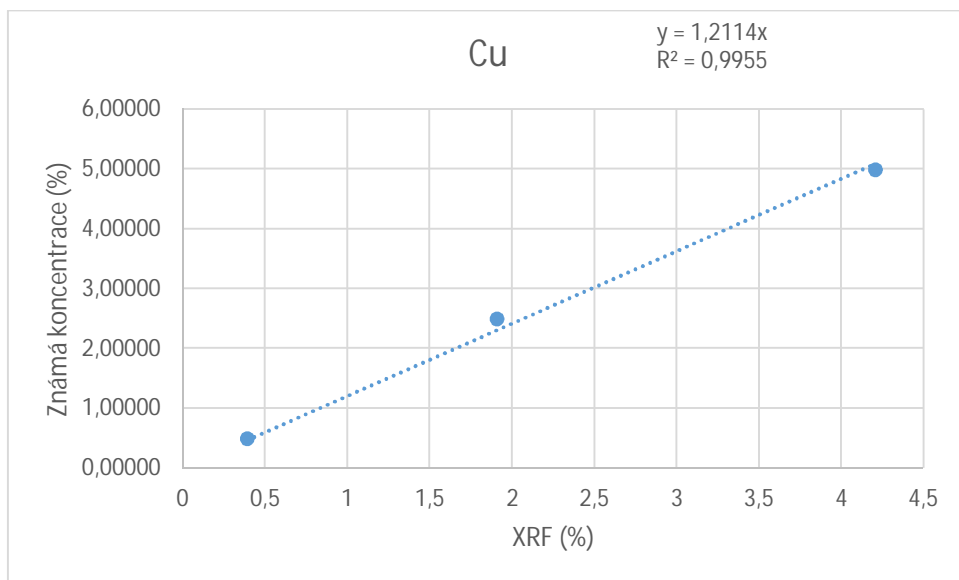


Graf č. 41: Graf regresní přímky niklu po kalibraci.

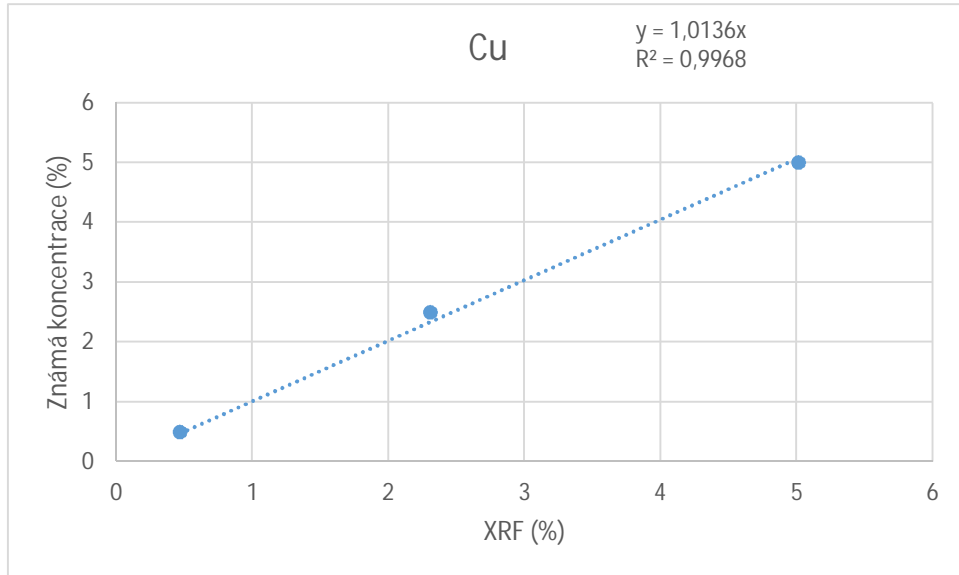
## 10.8. Měď - Cu

Výsledky měření sady kalibračních roztoků mědi byly použity pro vytvoření regresní přímky pro měď, jejíž tvar byl  $y = 1,2114x$  a koeficient determinace měl

hodnotu  $R^2 = 0,9955$ . Výsledky byly i před kalibrací u mědi jen s malou odchylkou od stanovených koncentrací, i zde však po kalibraci došlo ke zlepšení, jak je vidět na regresní přímce s výsledky po přeměření. Rovnice regresní přímky měla po kalibraci tvar  $y = 1,0136x$  a koeficient determinace hodnotu  $R^2 = 0,9968$ .



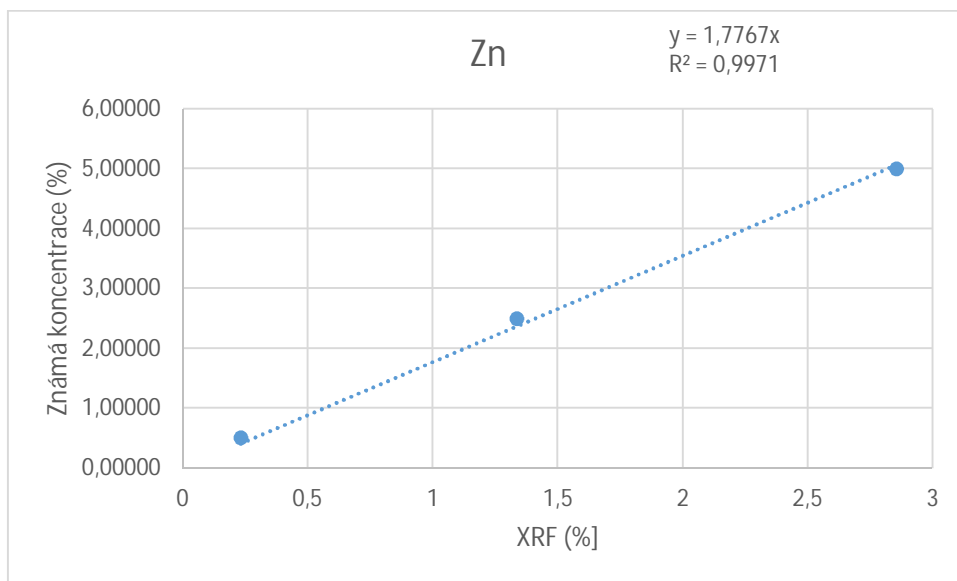
Graf č. 42: Graf regresní přímky mědi před kalibrací.



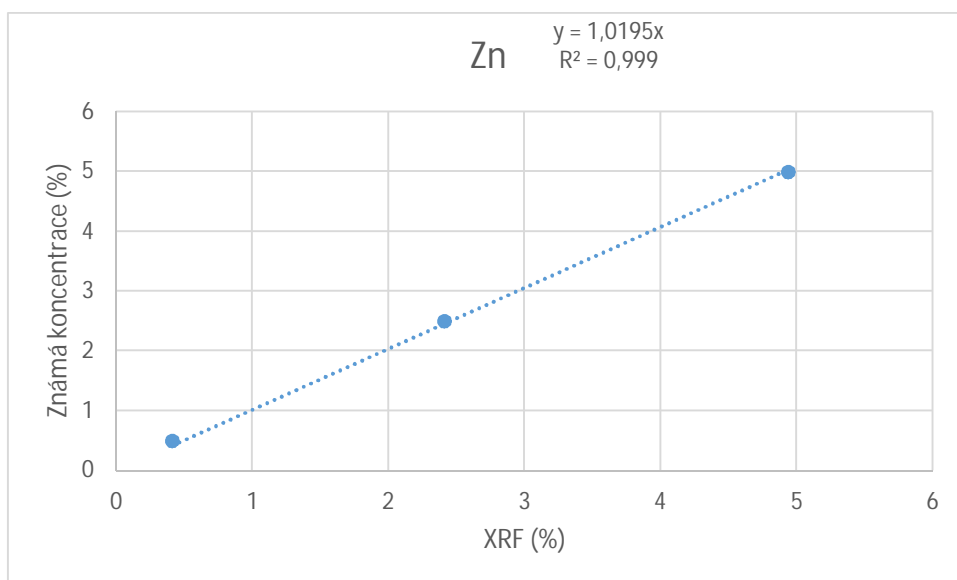
Graf č. 43: Graf regresní přímky mědi po kalibraci.

## 10.9. Zinek – Zn

Pro vytvoření regresní přímky zinku byly použity výsledky z měření sady vzorků známých koncentrací pro daný prvek. Rovnice regresní přímky před kalibrací byla  $y = 1,7767x$  a koeficient determinace měl hodnotu  $R^2 = 0,9971$ . Po vyhodnocení a zadání kalibračních faktorů se změnil tvar rovnice regresní přímky na  $y = 1,0195x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,999$ .



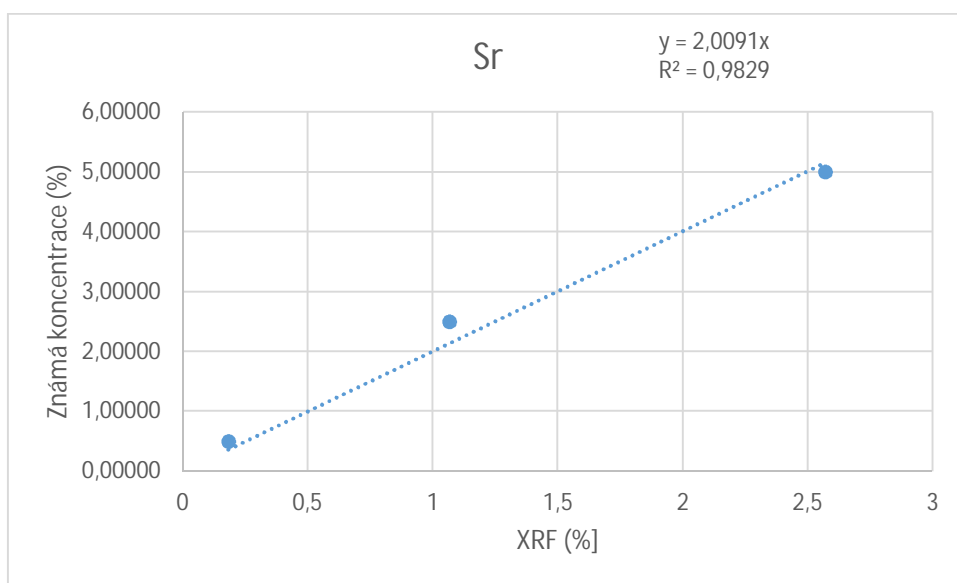
Graf č. 44: Graf regresní přímky zinku před kalibrací.



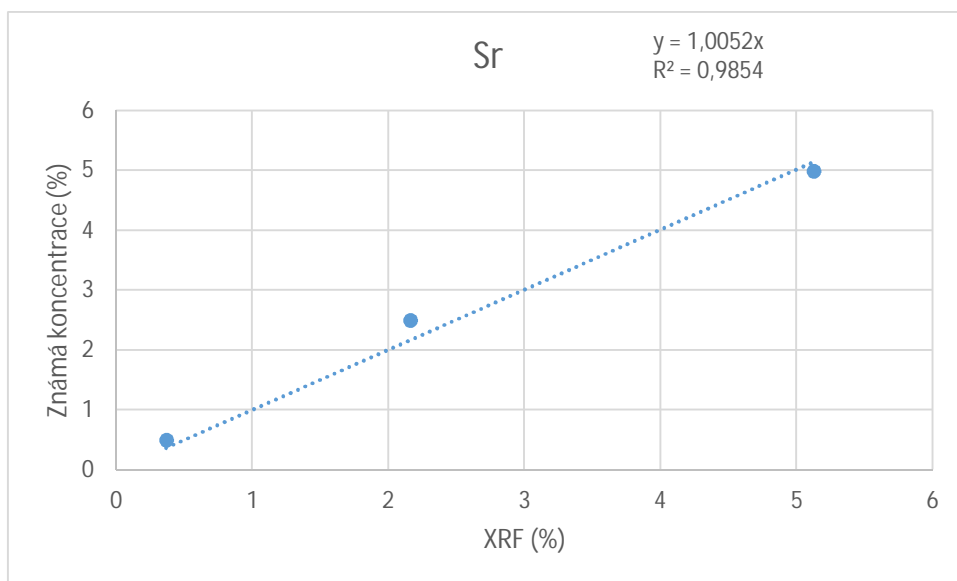
Graf č. 45: Graf regresní přímky zinku po kalibraci.

## 10.10. Stroncium – Sr

Výsledky regresní analýzy pro prvek stroncium vycházely z měření vzorku o známých koncentracích. Regresní přímka měla rovnici ve tvaru  $y = 2,0091x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,9829$ . Výsledky tak příliš neodpovídaly hodnotám stanovených koncentrací. Po zadání kalibračních faktorů do přístroje se rovnice regrese změnila na  $y = 1,0052x$ . Korekce u stroncia tak díky kalibraci byla značná a výsledky se velmi přiblížily stanoveným koncentracím.



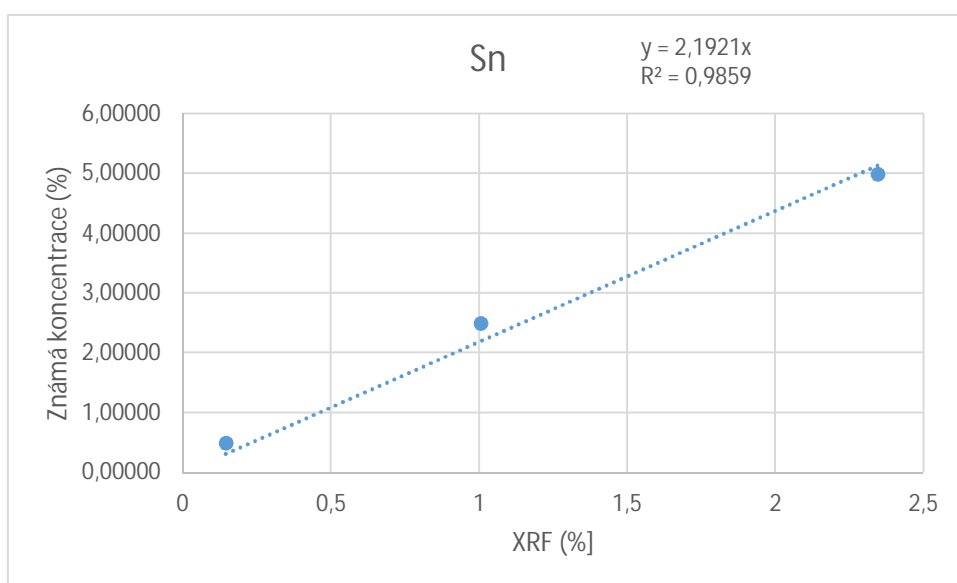
Graf č. 46: Graf regresní přímky stroncia před kalibrací.



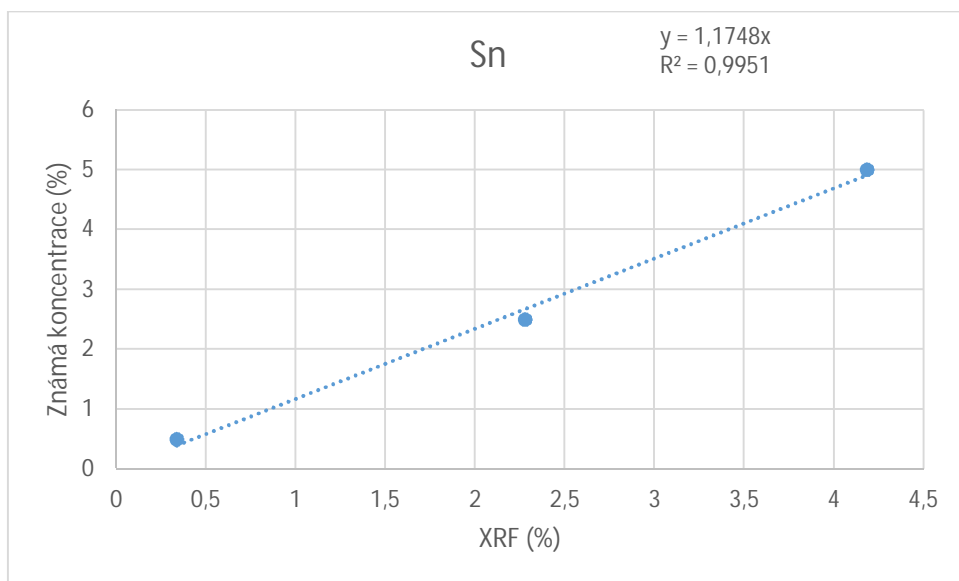
Graf č. 47: Graf regresní přímky stroncia po kalibraci.

## 10.11. Cín – Sn

Před kalibrací se u cínu hodnota rovnice regrese, k jejímuž vytvoření byla použita sada kalibračních vzorků o známých koncentracích cínu, rovnala  $y = 2,1921x$  a hodnota koeficientu determinace  $R^2$  byla 0,9859. Stejně jako u stroncia tak byla odchylka od stanovených koncentrací značná a bylo potřeba udělat korekci přístroje. Po zadání kalibračního faktoru do rentgen fluorescenčního spektrometru a přeměření kalibrační sady vzorků pro cín se hodnota regresní rovnice změnila na  $y = 1,1748x$  a hodnoty cínu se tak přiblížily stanoveným koncentracím.



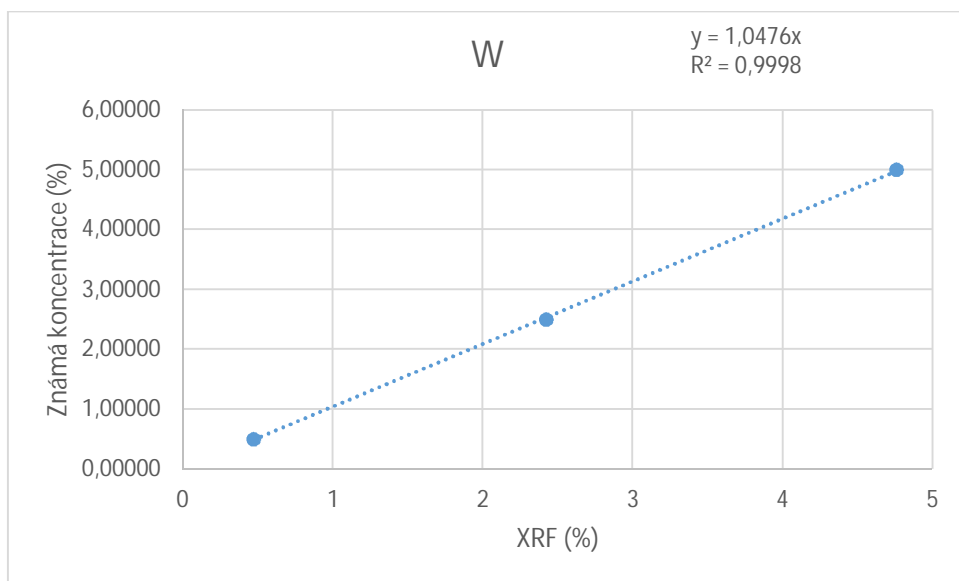
Graf č. 48: Graf regresní přímky cínu před kalibrací.



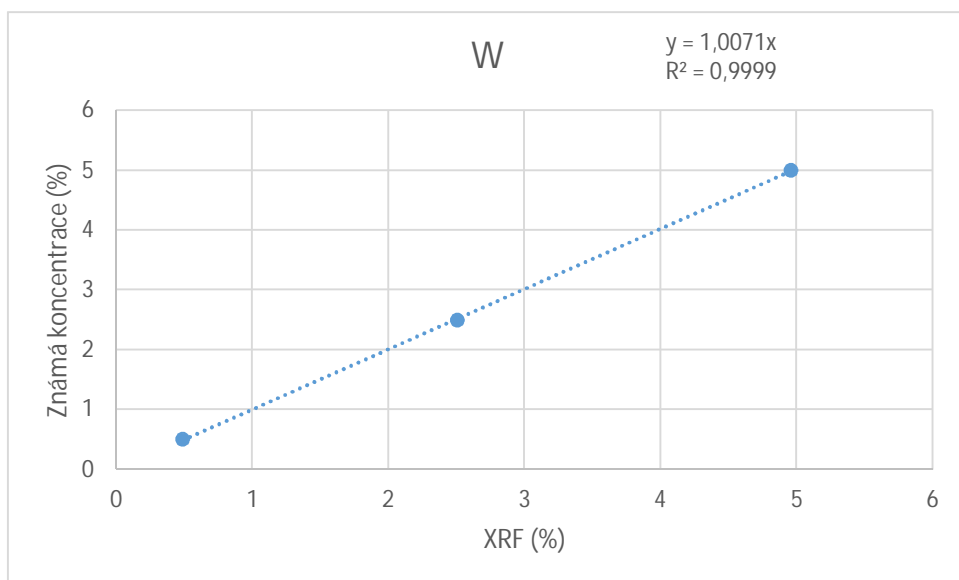
Graf č. 49: Graf regresní přímky cínu po kalibraci.

## 10.12. Wolfram – W

Hodnoty wolframu naměřené před kalibrací na sadě kalibračních vzorků o známé koncentraci wolframu byly velmi blízké stanoveným koncentracím. Rovnice regresní funkce pro wolfram byla  $y = 1,0476x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,9998$ . Po kalibraci přesto došlo k mírnému zlepšení a větší shodě naměřených hodnot se stanovenými koncentracemi. Hodnota regresní rovnice po kalibraci byla  $y = 1,0071x$  a koeficient determinace  $R^2 = 0,9999$ .



Graf č. 50: Graf regresní přímky wolframu před kalibrací.

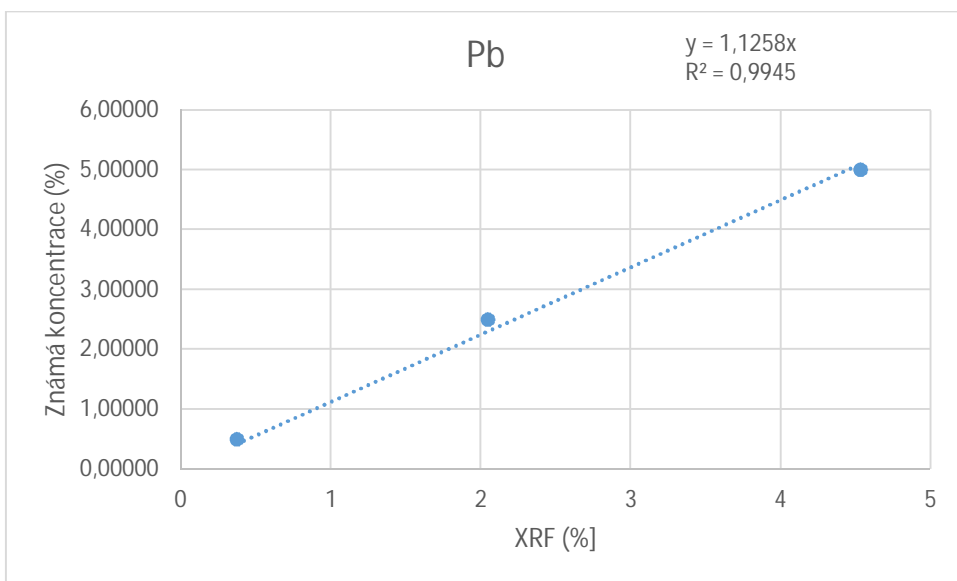


Graf č. 51: Graf regresní přímky wolframu po kalibraci.

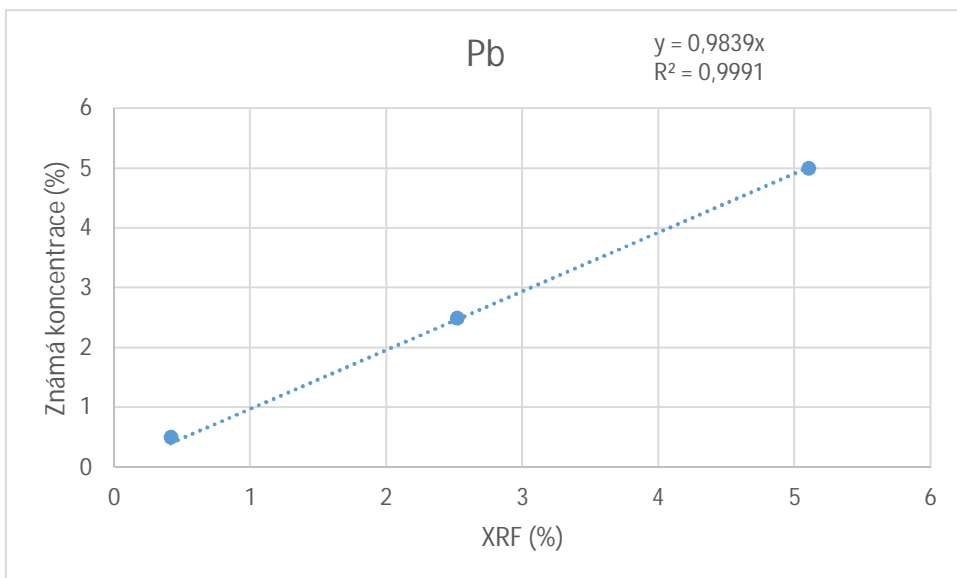
### 10.13. Olovo – Pb

Hodnoty olova u měření před a po kalibraci se příliš nezměnily a byly velmi blízké stanoveným koncentracím. Rovnice regresní funkce byla před kalibrací  $y = 1,1258x$ , po zadání kalibračních faktorů a přeměření vzorků se regresní rovnice pro olovo změnila na  $y = 0,9839x$ . Hodnota koeficientu determinace se z hodnoty  $R^2 = 0,9945$  změnila po kalibraci na hodnotu  $R^2 = 0,9991$ .





Graf č. 52: Graf regresní přímky olova před kalibrací.



Graf č. 53: Graf regresní přímky olova po kalibraci.

## 11. Vyhodnocení a diskuze

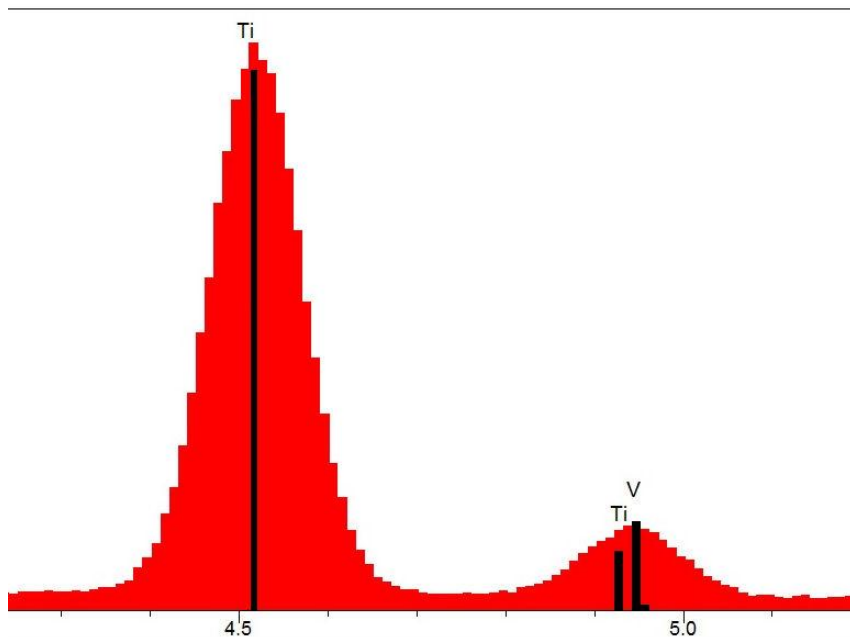
Během psaní mé práce se vyskytlo několik okolností, které zkomplikovaly vyhodnocení a výsledky jednotlivých měření rentgen fluorescenčním spektrometrem. V počáteční fázi jsem změřil v geochemickém módu všechny již výše uvedené vzorky rentgen fluorescenčním spektrometrem InnovX Delta Premium, abych mohl výsledky srovnat s hodnotami, které byly analyzovány metodou ICP-MS. V říjnu tohoto roku však došlo u přístroje k protržení beryliového okénka a přístroj tak musel být poslán výrobcí k opravě, která trvala několik týdnů. Během opravy přístroje došlo k jeho recalibraci a mnou již změřené výsledky tak nebylo v další práci možné spolehlivě použít pro další analýzu. Na opraveném rentgen fluorescenčním spektrometru jsem tak všechny vzorky opětovně přeměřil, aby bylo možné provést analýzu. Tyto hodnoty byly použity pro vytvoření regresních přímek a z nich zjištěny kalibrační (uživatelské) faktory. Na konci roku 2016 pak byl přístroj opět poslán k výrobcí na pravidelnou údržbu a kontrolu. Během revize mohlo opět dojít ke změně nastavení. Po navrácení přístroje jsem provedl přeměření všech vzorků v módu lehké matrice (Soil mód) pro porovnání a analýzu Ba (baryum) a některých dalších prvků jako je Co (kobalt), u kterého v geochemickém módu vycházely hodnoty pod mezí detekce.

V Soil módu se objevily u některých prvků (vanad – V, chrom – Cr, kobalt – Co, nikl – Ni) záporné hodnoty v ppm, což může být způsobeno nastavením offset hodnot u těchto prvků v uživatelských faktorech přístroje. Bohužel v továrním nastavení jednotlivých módů nelze tyto offsetové hodnoty zjistit či změnit. Jedná se pravděpodobně o hodnoty kalibrací nastavené přímo výrobcem.

Po zadání kalibračních faktorů do rentgen fluorescenčního spektrometru došlo téměř u všech prvků ke zlepšení, které však nebylo u všech prvků stejně znatelné. U titanu (Ti), manganu (Mn), železa (Fe), stroncia (Sr) a zirkonu (Zr) došlo díky kalibraci přístroje jen k nepatrnému zlepšení. Hodnoty byly i před kalibrací velmi blízké hodnotám naměřeným metodou ICP-MS. Po zadání kalibračních faktorů a přeměření došlo sice ke zlepšení a hodnoty se ještě více přiblížily srovnávaným hodnotám, jednalo se však jen o mírnou korekci.

Z výše uvedených grafů regresních přímek a koeficientů determinace je pak patrné, že k mnohem znatelnějšímu zlepšení hodnot vzorků po kalibraci došlo u draslíku (K), vápníku (Ca), niklu (Ni) a rubidia (Rb). U draslíku byly největší rozptyly hodnot pozorovány u vzorků s vysokými hodnotami měřeného prvku, tedy draslíku, a jednalo se zejména o granity. U vápníku a niklu došlo díky zadání kalibračních faktorů k obecnému zlepšení u většiny měřených vzorků. Největší odchylky hodnot rubidia (Rb) oproti výsledkům měřených metodou ICP-MS byly zjištěny u vzorků sideritu, limonitu a strusek. Boissoneault, Feret a Hamouche (2003) uvádí, že může často docházet k interferencím Rb  $K\alpha$  (0,927 Å) a Bi  $L\beta$  (0,926 Å) spektrálních čar. To se potvrzuje i v mé práci, neboť tyto vzorky vykazovaly značně vysoké hodnoty bismutu (Bi).

U některých prvků po zadání kalibračních faktorů nedošlo k očekávanému zlepšení. Mezi takové prvky se řadí např. vanad (V) a molybden (Mo). Podle Bertina (1978) může docházet k superpozici spektrálních čar stejné série sousedních prvků v periodické tabulce. Pro titan (Ti) až kobalt (Co), tedy pro prvky s protonovým číslem 22-27, leží Z  $K\alpha$  spektrální čára v rozpětí 0,03 Å spektrální čáry  $K\beta$  předcházejícího prvku (Z-1). Jak je vidět z grafu č. 49, vyšší obsahy titanu ve vzorku mohou bránit ve stanovení vanadu (V). Tyto interference popisují i Boissoneault, Feret a Hamouche (2003), kteří uvádí velmi blízké hodnoty spektrálních čar vanadu V  $K\alpha$  (2,505 Å) a titanu Ti  $K\beta$  (2,514 Å). Vzhledem k těmto interferencím u obou zmiňovaných prvků došlo u vanadu k velkým odchylkám hodnot oproti výsledkům z ICP-MS.

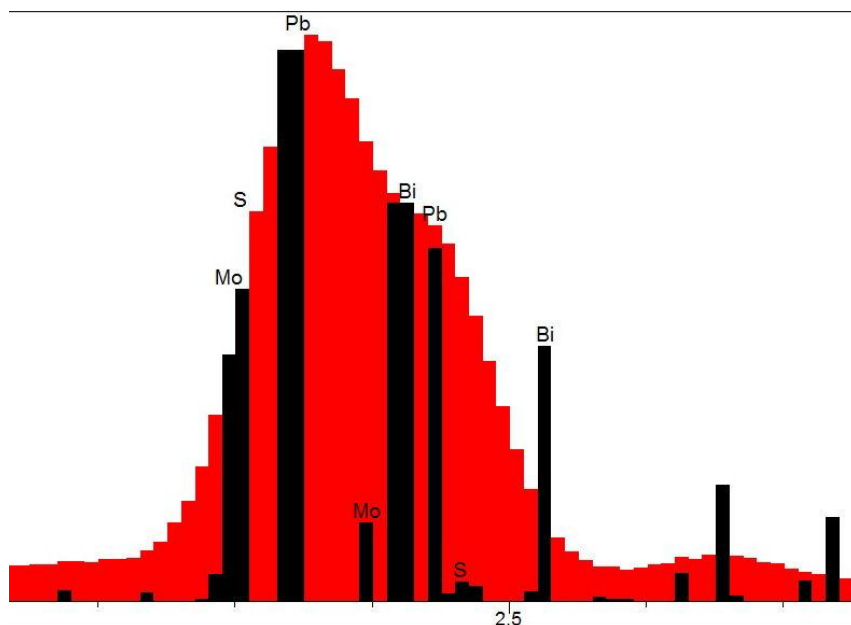


Graf č. 49: Koincidence píků u prvků titanu (Ti) a vanadu (V), kdy vyšší koncentrace titanu ve vzorku brání stanovení vanadu.

Vysoký rozptyl hodnot molybdenu při měření XRF mohl být způsoben vysokými obsahy síry (S) ve vzorcích. U prvků s vyššími obsahy síry dochází k interferenci S K $\alpha$  spektrálních čar (2,309 Å) a Mo L $\alpha$  spektrálních čar (2,292 Å). K podobným problémům při stanovení může docházet i při stanovení olova (Pb), kdy dochází k interferenci s Pb M $\alpha$  čarou (2,342 Å), a bismutu (Bi), kdy může dojít k interferenci s Bi M $\alpha$  spektrální čarou (2,423 Å). Koincidence spektrálních čar u těchto prvků je patrná z grafu č. 50.

U některých prvků bylo naměřeno příliš málo hodnot, které by byly nad mezí detekce přístroje a nebylo tak možné spolehlivě provést regresní analýzu. To může být způsobeno interferencemi přilehlých prvků Z-1 a Z+1 (kde Z je protonové číslo prvků) a interferencí spektrálních čar K $\alpha$  jednoho prvku a K $\beta$  druhého prvku. To může způsobit vysoké obsahy vanadu (V) při stanovení chromu (Cr), nebo zvýšené obsahy železa (Fe) místo stanovení hodnot kobaltu (Co), jak uvádí US EPA (1998). Kalnicky a Singhvi (2001) ve své práci uvádí, že vysoké obsahy železa (Fe) mohou způsobit vysoké hodnoty pozadí pro stanovení manganu (Mn), kobaltu (Co) nebo olova (Pb). Pro prvky chróm (Cr), kobalt (Co), cín (Sn) a wolfram (W) tak byly připraveny kalibrační směsi o známých koncentracích z nich vypočteny kalibrační faktory pro tyto prvky.

Podobně dochází k ovlivnění hodnot arzenu (As) při vysokých obsazích olova (Pb) ve vzorku. Software rentgenově příručního spektrometru InnovX Delta Premium stanovuje hodnoty arzenu podle spektrální čáry As  $K\alpha$  (10,53 keV), a ta se může překrývat s Pb  $L\alpha$  (10,55 keV). O tomto problému při stanovení arzenu výrobce ví, avšak nepracuje na řešení. Možným řešením by bylo určení korekčního faktoru, jehož zásluhou by došlo k odečtení příspěvku k výšce analytické čáry As  $K\alpha$  podle obsahu olova (Pb), to však nelze provést uživatelským zásahem do softwaru.



Graf č. 50: Koincidence Pb  $M\alpha$  a S  $K\alpha$  brání stanovení olova v přítomnosti vyšších obsahů síry (S), stejně jako je tomu u molybdenu (Mo) a bismutu (Bi).

Pro vytvoření kalibračních faktorů pro roztoky byly připraveny sady vzorků o známých koncentracích daného prvku. Výsledky měření těchto vzorků byly srovnány s vypočtenými koncentracemi a podrobeny regresní analýze, kterou byly zjištěny kalibrační faktory. Po zadání těchto faktorů do přístroje byly všechny sady opět změřeny a sledovány změny. U roztoků došlo ke zlepšení u všech analyzovaných prvků. U wolframu (W) a olova (Pb) došlo jen k drobným korekcím. Znatelnější zlepšení je patrné u fosforu (P), chromu (Cr) a mědi (Cu), kdy se po kalibraci hodnoty více přiblížily srovnávaným koncentracím. K největšímu zlepšení došlo u kobaltu (Co), niklu (Ni), stroncia (Sr) a cínu (Sn). U těchto prvků byly před zadáním kalibračních faktorů rozptyly v naměřených a srovnávaných koncentracích značné. Po kalibraci a přeměření se hodnoty velmi přiblížily srovnávaným hodnotám a došlo tak k výrazné korekci výsledků.

## 12. Závěr

Ve své práci jsem se pokusil ověřit možnost využití příručního rentgen fluorescenčního spektrometru InnovX Delta Premium pro analýzu hornin a roztoků. K tomuto účelu jsem měl k dispozici 52 vzorků různých hornin, jejichž prvkové složení bylo analyzováno metodou ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem). Tyto vzorky jsem přeměřil metodou rentgenové fluorescence na výše zmíněném přístroji (z důvodů popsaných v diskuzi byly vzorky měřeny třikrát) a výstupy měření podrobil regresní analýze, a porovnal tak výsledky měření obou metod. Z analýzy byly zjištěny odchylky a z těch poté kalibrační faktory pro jednotlivé prvky, které byly zadány jako uživatelské faktory do nastavení přístroje, a všechny vzorky poté byly opět změřeny rentgenovou fluorescencí. Nové výsledky měření po kalibraci přístroje byly opět porovnány s výsledky měření metodou ICP-MS. Po kalibraci došlo téměř u všech prvků ke zlepšení a výsledky měření se mnohem více přiblížily výsledkům měření z ICP-MS. Ke značnému zlepšení bylo dosaženo u draslíku (K), vápníku (Ca), niklu (Ni) a rubidia (Rb), největší zlepšení shody se srovnávanými prvky však bylo zjištěno u vanadu (V) a molybdenu (Mo), u kterých může docházet ke spektrálním interferencím a chybnému určení softwarem přístroje.

Pro možnost využití rentgen fluorescenčního spektrometru k analýze roztoků byla vytvořena sada kalibračních roztoků o známých koncentracích. Jednalo se o sadu 39 vzorků se známými koncentracemi vybraných prvků, které byly změřeny metodou rentgenové fluorescence, opět podrobeny regresní analýze a zjištěny kalibrační faktory pro jednotlivé prvky. Po zadání kalibračních faktorů do přístroje byly vzorky roztoků znovu přeměřeny příručním rentgen fluorescenčním spektrometrem a výsledky před a po kalibraci porovnány. U roztoků došlo ke zlepšení u všech sledovaných prvků, mezi největší zlepšení pak došlo u kobaltu (Co), niklu (Ni), stroncia (Sr) a cínu (Sn).

Metoda rentgen fluorescenční spektrometrie je velmi rychlou a nedestruktivní metodou pro kvalitativní i kvantitativní prvkovou analýzu a díky jejím nesporným výhodám je stále oblíbenější v mnoha odvětvích. Na správnost měření však může mít vliv mnoho faktorů, ať už se jedná o nastavení přístroje, efekty matrice nebo spektrální interference píků jednotlivých prvků při vyhodnocení v softwaru

přístroje. Díky srovnání s jinou metodou a zjištění kalibračních faktorů pro jednotlivé prvky tak může být dosaženo jistých korekcí, které mohou přispět k lepší analýze vzorků jak v laboratoři, tak i v terénu. Poznatky z této práce mohou být použity k přesnějšímu vyhodnocení prvkového složení u různých vzorků nejen pevných hornin, ale také roztoků.

## Použitá literatura

BECKHOFF B., B. KANGIESSER N., LANGHOFF R., WEDELL A., WOLFF H. (2006): *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Berlín: Springer.

BERTIN E. P. (1978): *Introduction to X-ray spectrometric analysis*. New York: Plenum Press.

GERŠL M., KNĚSL I. (2009): Validace terénního roentgen-fluorescenčního spektrometru pro potřeby analýzy půd, říčních sediment a suspendované hmoty. *GEOL. VÝZK. MOR. SLEZ., BRNO ZA ROK 2008*, 126-129.

CHRISTIAN, G. D., DASGUPTA P., SCHUG K. (2014): *Analytical chemistry*. 7th ed. Hoboken, New York: Wiley.

JENKINS, R. (1999): *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. 2. New York: John Wiley & Sons.

KALNICKY D. J., SINGHVI R. (2001): Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* 83, 93-122.

KELLNER R., MERMET J.-M., OTTO M., VALCÁRCEL M., WIDMER H. M. (2004): *Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science*. 2<sup>nd</sup> ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

KNĚSL I., LUKEŠ P., DEMPÍROVÁ L., KRÍBEK B. (2009): Rychlé stanovení stopových prvků přenosnou rentgen-fluorescenční spektrometrií v geologickém výzkumu, při prospekci a v některých environmentálních aplikacích. *Zprávy o geologických výzkumech v roce 2008*, ČGS, Praha.

POTTS, P. J., WEST M. (2008): *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 280 s.

MERCURO D., SCHATZLEIN D., THOMSEN V. (2003): Limits of Detection in Spectroscopy. *Spectroscopy*, **18**(12), 112-114.

MESTEK O. (2010): *Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru: pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.



MONTGOMERY D. C., PECK E. A., VINING G.G. (2012): *Introduction to linear regression analysis*. Fifth edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Wiley series in probability and statistics.

NEWBURY D. E. (2009): Mistakes encountered during automatic peak identification of minor and trace constituents in electron-excited energy dispersive X-ray microanalysis: *SCANNING* 31(3), 91-101.

ROUESSAC, F., ROUESSAC A. (2004): *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*. 2. John Wiley & Sons Ltd.

SKOOG D. A. (1999): *Analytical chemistry: an introduction*. 7th ed. Fort Worth: Saunders College Publishing.

U.S. EPA (2007): *Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment*. Method 6200. [cit. 2016-12-25]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6200.pdf>

VERMA, H. R. (2007): *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*. Heidelberg: Springer.

# SEZNAM PŘÍLOH

## Příloha č. 1

Seznam vzorků hornin měřených metodou ICP-MS

Vzorek	Hornina
2003/1	kvarcit
2003/2	kvarcit
2003/3	kvarcit
2003/4	kvarcit
2003/5	kvarcit
2003/6	vápenec
2003/7	vápenec
2007/15	vápenec
2007/16	pískovec
2007/17	jílovec
2007/18	jílovec
2007/23	granit
2007/24	granit
2007/25	granulit
2007/32	pikrit
2007/33	pelosiderit
2007/34	pelosiderit
2007/35	pelosiderit
2007/36	pelosiderit
2007/37	pikrit
2007b/24	struska
2007b/26	pelosiderit
2007b/27	granit
2007b/28	vulkanit
2008/1	pelosiderit
2008/2	pelosiderit
2008/3	pelosiderit
2008/7	pelosiderit
2008/8	siderit
2008/9	těšínit
2008/10	těšínit
2008/11	těšínit
2008/12	žilná vyvřelina
2008/13	limonit
2008/14	polymetalická ruda
2008/15	polymetalická ruda
2008/16	polymetalická ruda
2008/17	struska
2008/18	struska

Vzorek	Hornina
2008/30	pegmatit
2009/17	rula
2009/18	granit
2009/19	pikrit
2009/20	bazalt
2009/21	struska
2009/22	struska
Hady153B	vápenec
Hady196B	vápenec
Hady294B	vápenec
LL42A	vápenec
M920B	vápenec
M925A	vápenec