

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA GEOLOGIE



**Ovlivnění výsledků WD-XRF analýzy metodikou
přípravy lisovaných tablet**

Bakalářská práce

Veronika Vítámvášová

Environmentální geologie
prezenční studium

Vedoucí práce: Mgr. Jaroslav Kapusta

Olomouc 2022

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Veronika Vítámvášová

Název práce: Ovlivnění výsledků WD-XRF analýzy metodikou přípravy lisovaných tablet

Typ práce: bakalářská

Pracoviště: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra geologie

Vedoucí práce: Mgr. Jaroslav Kapusta

Rok obhajoby práce: 2022

Abstrakt:

Bakalářská práce je zaměřena na studium lisovaných vzorků pomocí vlnově disperzní rentgen-fluorescenční analýzy (WD-XRF). Cílem práce bylo ověřit, nakolik se na kvalitě lisovaného disku a výsledcích WD-XRF analýzy projeví doba mletí vzorku, typ pojiva, lisovací tlak doba setrvání na maximálním tlaku a případně další faktory. Ze získaných dat vyplývá, že nejzásadněji výsledky ovlivňuje volba mlecího času a pojiva. Materiál semletý bez pojiva vykazuje u jedné suroviny pro různé mlecí časy velice podobné zrnitostní křivky. Výraznější rozdíl je u vzorků semletých s pojivem. Z vybraných pojiv (kyselina boritá a mikrokrystalická celulóza) vychází lépe pro většiny testů kyselina boritá. Na rozdílné lisovací tlaky jsou obecně vzorky necitlivé, ale opět je možné pozorovat rozdíly mezi zvolenými pojivy (vyrovnanější intenzity pro H_3BO_3). Doba setrvání na maximálním tlaku, podobně jako množství vzorku, nehraje v kontextu ostatních faktorů u vybraných prvků významnější roli. Pádová odolnost lisovaných tablet je lepší pro delší mlecí časy a pojivo mikrokrystalické celulózy, ostatní faktory se do této vlastnosti tolik nepromítají. Z pohledu dlouhodobé stability vylisovaných tablet vychází lépe vzorky slisované s kyselinou boritou a ze surovin vápence. Z vybraných variant je nejmenší kontaminace vzorku složením mlecí misky možné dosáhnout semletím s mikrokrystalickou celulózou.

Klíčová slova: Rentgenová fluorescence, WD-XRF, lisované tablety

Počet stran: 77

Počet příloh: 0

Jazyk: čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Veronika Vítámvášová

Title: Influencing the results of WD-XRF analysis, by the methodology of preparation of pressed pellets

Type of thesis: bachelor

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

Supervisor: Mgr. Jaroslav Kapusta

The year of presentation: 2022

Abstract:

The bachelor thesis is focused on the study of pressed samples using wave dispersive X-ray fluorescence analysis (WD-XRF). The aim of this work is to verify the extent to which the quality of the pressed pellets and the results of WD-XRF analysis affect the grinding time of the sample, the type of binder, the pressing pressure, the residence time at maximum pressure, and possibly other factors. The data that were obtained show that the choice of grinding time and binder most significantly influences the results. The ground material without binder shows very similar grain size curves for one material for different grinding times. There is a more significant difference in samples ground with a binder. From the selected ones (boric acid and microcrystalline cellulose), boric acid is better for most tests. The samples are generally insensitive to different pressing pressures, but again it is possible to observe differences between the selected binders (more balanced intensities for H_3BO_3). The residence time at maximum pressure, similar to the amount of sample, does not play a significant role in the context of other factors for selected elements. The drop resistance of pressed pellets is better for longer grinding times and the microcrystalline cellulose binder, other factors are not so much reflected in this property. From the point of view of the long-term stability of the pressed pellets, samples pressed with boric acid and limestone materials work better. Of the selected variants, the smallest contamination of the sample by the composition of the grinding dish can be achieved by grinding with microcrystalline cellulose.

Keywords: X-ray fluorescence, WD-XRF, pressed pellets

Number of pages: 77

Number of appendices: 0

Language: Czech

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

V Olomouci 4. 1. 2022

.....

Veronika Vítámvášová

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Mgr. Jaroslavu Kapustovi za odborné vedení při psaní bakalářské práce, veškeré rady a připomínky během konzultací a za pomoc při laboratorní části.

Obsah

1	Úvod	8
2	Teoretická část	9
2.1	Analytické metody založené na optických spektrech	9
2.1.1	Emisní analytické metody	12
2.1.1.1	Emisní spektrografie	12
2.1.1.2	Plamenová fotometrie	14
2.1.1.3	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	15
2.1.1.4	Rentgenová fluorescenční spektrometrie	16
2.1.2	Absorpční analytické metody	20
2.1.2.1	Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	20
2.1.2.2	Molekulová absorpční spektrofotometrie.....	22
2.1.2.3	Infračervená spektrometrie.....	24
2.1.2.4	Ramanova spektrometrie.....	26
3	Metodika.....	28
3.1	Volba materiálu.....	28
3.2	Sušení.....	28
3.3	Mletí.....	28
3.4	Lasarová granulometrie	29
3.5	Volba metodiky přípravy lisovaných tablet.....	30
3.5.1	Test lisovacích časů	30
3.5.2	Test lisovacích tlaků	32
3.5.3	Test minimálního množství vzorku	32
3.5.4	Ovlivnění výsledku délkou lisovacího času	32
3.5.5	Test pádové odolnosti tablet.....	32
3.6	Lisování	32
3.7	Rentgenová fluorescenční spektrometrie.....	33

3.7.1	WD-XRF fluorescenční spektrometr S4 PIONEER (Bruker AXS GmbH, Německo).....	33
4	Výsledky.....	35
4.1	Zrnitost rozpráškových vzorků	35
4.2	Výsledky z WD-XRF analýzy	40
4.2.1	WD-XRF analýzy vzorků mletých za různých mlecích časů.....	40
4.2.2	WD-XRF analýzy vzorků lisovaných za různých lisovacích tlaků.....	53
4.2.3	WD-XRF analýzy vzorků lisovaných z různých navážek.....	57
4.2.4	WD-XRF analýzy vzorků lisovaných za různých lisovacích časů tlaku.....	61
4.3	Test pádové odolnosti lisovaných tablet.....	62
4.4	Stabilita vzorků na základě opakovaných měření.....	65
4.5	Kontaminace vzorků mlecí miskou	67
5	Diskuze	69
6	Závěr.....	74
7	Literatura	75

1 Úvod

Rentgen fluorescenční spektrometrie je oblíbenou metodou v mnoha odvětvích. Jedná se o prvkovou analýzu, kterou je možno analyzovat širokou škálu materiálu v různé formě (tavené perly, práškové vzorky, tenké filmy, kapaliny...). Metoda se využívá pro kvantitativní i kvalitativní analýzu. Její hlavní předností je rychlost analýzy a možnost měřit vzorky i bez nutnosti formátování a destrukce. Aplikaci nachází nejen v geologii, ale i v chemii, lékařství, archeologii, průmyslu nebo v monitoringu životního prostředí (Dolníček et al., 2013).

Jedním z reprezentantů této metody je vlnově disperzní rentgen fluorescence (WD-XRF) S4 PIONEER od firmy Bruker, která je instalována na pracovišti katedry geologie Univerzity Palackého v Olomouci. Konstrukce přístroje umožňuje měřit velké série vzorků, a proto je vhodný do laboratoří i průmyslu. Pro velké sady vzorků jsou z ekonomického hlediska zajímavou kategorií lisované tablety, protože ve srovnání s tavenými perlami tato metoda přípravy vzorků nevyžaduje vysoké investice do zařízení. Protože není nutné použít poměrně drahá tavidla (lithné soli) a proto je i cena výroby jediného vzorku poměrně nízká. Zásadní nevýhodou tohoto postupu je nutnost přípravy kalibračních sad pro každý materiál zvlášť, protože není možné úplně odstranit efekt matrice (Willis et al., 2014).

Cílem bakalářské práce je ověřit, nakolik se na kvalitě lisovaného disku a výsledcích WD-XRF analýzy projeví doba mletí vzorku, množství pojiva, lisovací tlak, doba setrvání na maximálním tlaku a případně další faktory. Výsledkem bude návrh ideálního metodického postupu přípravy lisovaných tablet, který bude odpovídat aktuálnímu přístrojovému vybavení katedry geologie Univerzity Palackého.

2 Teoretická část

2.1 Analytické metody založené na optických spektrech

Optické metody jsou založeny na interakci vzorku s elektromagnetickým zářením, anebo na vyzařování elektromagnetického záření o různých vlnových délkách vzorkem. Metody optické jsou dále děleny na spektrální a nespektrální podle toho, zda při interakci dochází k výměně energie mezi zkoumaným vzorkem a zářením.

Při nespektrálních metodách sledujeme změny některých vlastností záření (např. změny rychlosti záření, rozptyl záření nebo otáčení roviny polarizovaného světla). Mezi tyto metody se řadí například refraktometrie, polarimetrie, Ramanova spektrometrie, nefelometrie atd. Spektrální metody jsou založené na principu výměny energie mezi zkoumaným vzorkem a zářením.

V případě emisních metod je analyzováno záření vysílané (emitované) vzorkem na základě dodání energie v podobě tepla, elektrické energie, proudu elementárních částic nebo jiného elektromagnetického záření. Díky energii, kterou atomy a molekuly přijmou, se dostávají do méně stabilních energetických stavů a této přebytečné energie se zbaví tím, že ji vyzáří v podobě elektromagnetického záření.

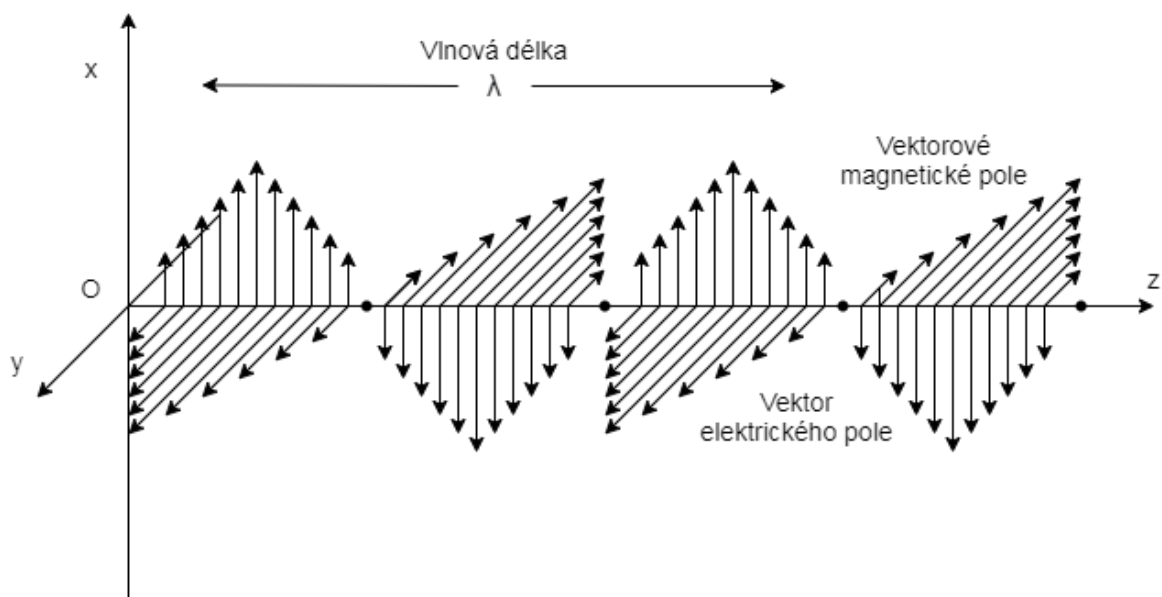
Absorpční metody zkoumají pohlcování (absorpci) záření vzorkem. K tomu se opět využívají vlnové délky z celého spektra elektromagnetického záření. Absorpční metody jsou dále děleny právě podle použitého záření (např. gama, UV, RTG) a charakteru vzorku (pevný, rozpuštěný v roztoku nebo atomizovaný ve formě plynu) (Klouda, 2003).

Vlastnosti elektromagnetického záření

Elektromagnetické záření má duální charakter a lze jej považovat za vlnění i proud částic tzv. fotonů (Dolníček et al., 2013).

Vlastnosti vlny

Elektromagnetické vlnění je vlnění příčné a každé vlně přísluší elektrická a magnetická složka. Obě složky jsou vzájemně spjaty a vytvářejí elektromagnetické pole. Tyto dvě složky jsou na sebe navzájem kolmé a jsou kolmé i na směr šíření vlny. Elektromagnetické záření je charakterizováno vlnovou délkou λ , respektive frekvencí ν , která určuje jeho fyzikální vlastnosti (Obr. 1).



Obr. 1: Schéma elektromagnetického vlnění – X – vektor intenzity elektrického pole, Y – vektor intenzity magnetického pole (upraveno, Nebesařová, 2001).

Frekvence neboli kmitočet ν je počet kmitů za jednu sekundu, jednotkou je Hz (Hertz). Frekvence je základní vlastností elektromagnetického záření, jelikož zůstává konstantní i při přechodu z jednoho prostředí do druhého.

Vlnová délka λ značí dráhu, kterou urazí vlna za dobu jednoho kmitu. Určuje mimo jiné i barvu viditelného spektra světla. Mezi frekvencí a vlnovou délkou platí rovnice:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad [s^{-1} = Hz]$$

kde

c ... rychlost světla ve vakuu, $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

λ ... vlnová délka [většinou v nm, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$]

Vlnočet $\tilde{\nu}$ značí počet vln na délkovou jednotku (1 cm). Pro vlnočet platí rovnice:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Vlastnosti fotonu

Foton je energetické kvantum elektromagnetického vlnění. Foton má nulovou klidovou hmotnost a pohybuje se rychlostí světla. Světlo se ve vakuu šíří rychlostí $c = 299\,792\,458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. V ostatních prostředích je rychlost světla vždy menší. Energie fotonu je dána vztahem:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

kde

h ... Planckova konstanta, $6,6252 \cdot 10^{-34}$ J.s

c ... rychlost světla ve vakuu, $2,9979 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

λ ... vlnová délka [nm]

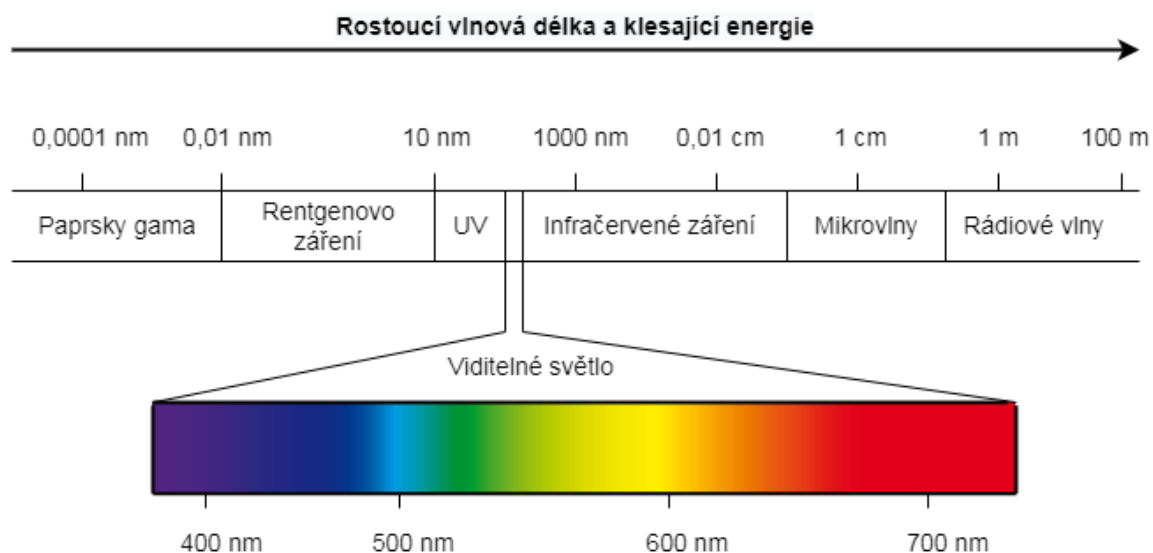
v ... frekvence [Hz = s⁻¹]

Energie fotonu je přímo úměrná jeho frekvenci, ale nepřímo úměrná vlnové délce. Proto platí, že čím kratší je vlnová délka, tím vyšší je energie fotonu (Klouda, 2003).

Jako elektromagnetické spektrum se označuje souhrn všech elektromagnetických vln uspořádaných podle stoupající vlnové délky (gama záření, Rentgenovo záření, ultrafialové záření, viditelné a infračervené záření, mikrovlny a rádiové vlny) (www1).

Viditelné záření má velmi úzkou oblast vlnových délek: přibližně 400–800 nm. S kratšími vlnovými délkami se dostaneme do ultrafialové a rentgenové oblasti, ve směru vyšších vlnových délek do oblasti infračervené, mikrovlnné a radiofrekvenční (Obr. 2) (Klouda, 2003).

U optických metod se zpravidla využívá jen úzký interval vlnových délek. Hranice mezi jednotlivými druhy záření jsou plynulé (www1).

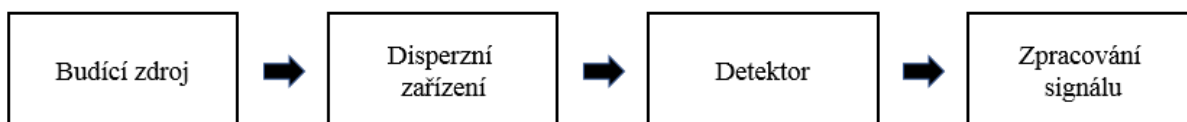


Obr. 2: Oblasti elektromagnetického spektra (upraveno, www2).

2.1.1 Emisní analytické metody

Emisní metody jsou založeny na vyhodnocení emisního spektra. Energie nebo vlnová délka emitovaného elektromagnetického záření nese údaj kvalitativní (neboli jaké prvky vzorek obsahuje). Informaci kvantitativní (kolik je ve vzorku přítomno prvku) nese intenzita emitovaného záření (Dolníček et al., 2013).

Funkční princip emisních metod je následující (Obr. 3). Působením vhodného budícího zdroje dojde k atomizaci vzorku neboli k rozbití jednotlivých vazeb mezi prvky a zároveň k excitaci elektronů. Při návratu elektronů na nižší hladinu je přebytečná energie vyzářena do prostoru ve formě emisního spektra. Ze získaného spektra je vstupní štěrbinou vyselektován jen úzký paralelní svazek, který pokračuje dále do spektrometru. Součástí spektrometru je disperzní modul, ve kterém dochází k rozkladu polychromatického záření. Toto záření se rozkládá na jednotlivé vlnové délky „čáry“. Jako disperzní modul se používá mřížka (na odraz) nebo skleněný hranol (na průchod). Hranol absorbuje UV i IČ část spektra, a proto je v některých aplikacích méně vhodný. Zvolená vlnová délka neboli „analytická čára“, která nese analytickou informaci o stanovované složce, se vybere výstupní štěrbinou a projde dál do detektoru. Zde se převede optický signál na elektrický. Jako detektor se používá fotočlánek pracující na principu fotoelektrického jevu. Nověji se používají i polovodičové detektory (Dolníček et al., 2013).



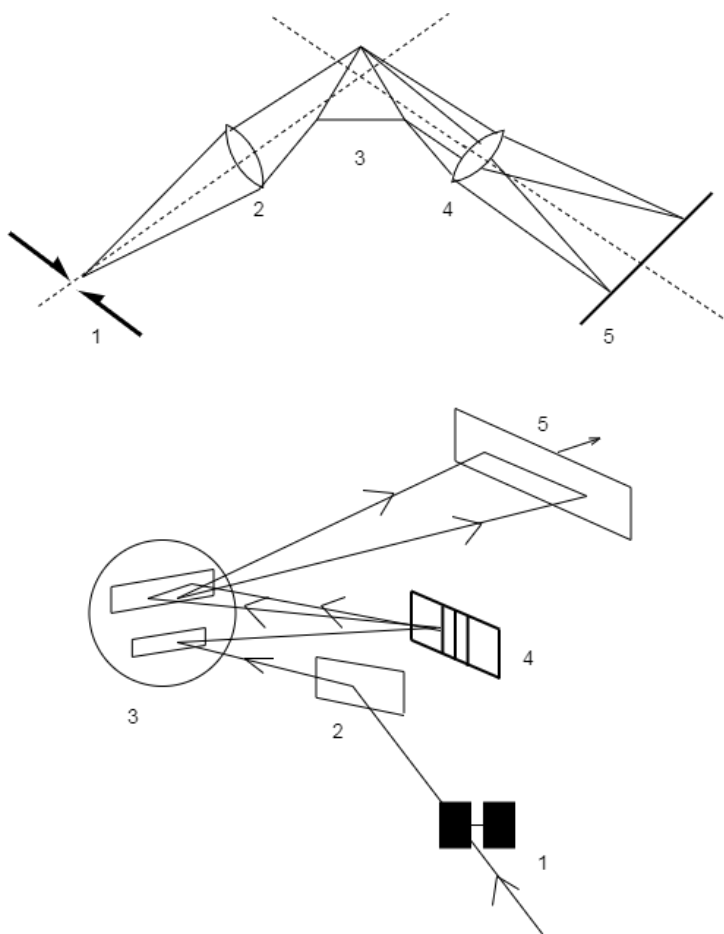
Obr. 3: Základní instrumentální uspořádání pro emisní spektrometrii (upraveno, Černohorský et al., 1997).

Jednotlivé emisní metody se liší především v instrumentaci, např. ve způsobu buzení emisního spektra, ale koncepčně jsou si velice podobné (Dolníček et al., 2013).

2.1.1.1 Emisní spektrografie

Principiálně se jedná o poměrně jednoduché zařízení složené z budícího zdroje, disperzního prvku a detektoru (Obr. 4). Budícím zdrojem je elektrický oblouk nebo elektrická jiskra a dosahované teploty se pohybují v intervalu 4000 až 8000 K. Obloukové výboje se dále dělí podle charakteristiky použitého proudového zdroje na stejnosměrné a střídavé.

Během expoziční doby stejnosměrného oblouku probíhá jeden výboj. Při použití střídavého proudu je generována série výbojů (Černohorský et al., 1997).



Hranolový disperzní spektrograf

- 1 – vstupní štěrbinu,
- 2 – kolimátor,
- 3 – hranol,
- 4 – objektiv, 5 – fotografická deska

Mřížkový disperzní spektrograf

- 1 – vstupní štěrbinu,
- 2 – rovinné zrcadlo,
- 3 – duté zrcadlo,
- 4 – disperzní mřížka,
- 5 – fotografická deska

Obr. 4: Příklady uspořádání emisních spektrografů (upraveno, Černohorský et al., 1997).

Výboje probíhají mezi dvěma grafitovými elektrodami. Pevný vzorek je ve formě prášku vkládán do dutinky uhlíkové elektrody. Vodivý vzorek se stává jednou z elektrod. Při použití práškového vzorku a elektrického oblouku (místo jiskry) dochází k atomizaci značného objemu materiálu. Tím je dosažena vyšší citlivost metody. Nicméně obloukové výboje nejsou příliš stabilní. Proto jsou preferovány především pro semikvantitativní analýzu hlavních a pro kvalitativní analýzu stopových prvků. Naopak jiskrové výboje prokazují dobrou stabilitu a reprodukovatelnost (Černohorský et al., 1997).

Pro detekci záření se používá fotografická deska. Pomocí ní je zaznamenáno záření rozkládané hranolem, nebo se vybraná analytická čára fotometruje. Informace o kvalitativním složení vzorku získáme pomocí fotografické desky. Přesnější kvantitativní stanovení obsahu určité složky je dosaženo fotometrií analytické čáry (Dolníček et al., 2013). Vyhodnocení je vždy zdlouhavé a je zapotřebí zkušenosti operátora. Pro vyhodnocení spekter se využívají speciální lupy nebo spektroprojektory (Černohorský et al., 1997).

Dolní meze detekce prvků jsou u této metody relativně vysoké, v řádu desítek až stovek ppm. Právě z těchto důvodů se metoda využívá pouze k orientačnímu prvnímu ověření prvkového složení vzorků. Mezi výhody můžeme zařadit nutnost jen nepatrného množství studovaného materiálu a rychlost analýzy (Dolníček et al., 2013).

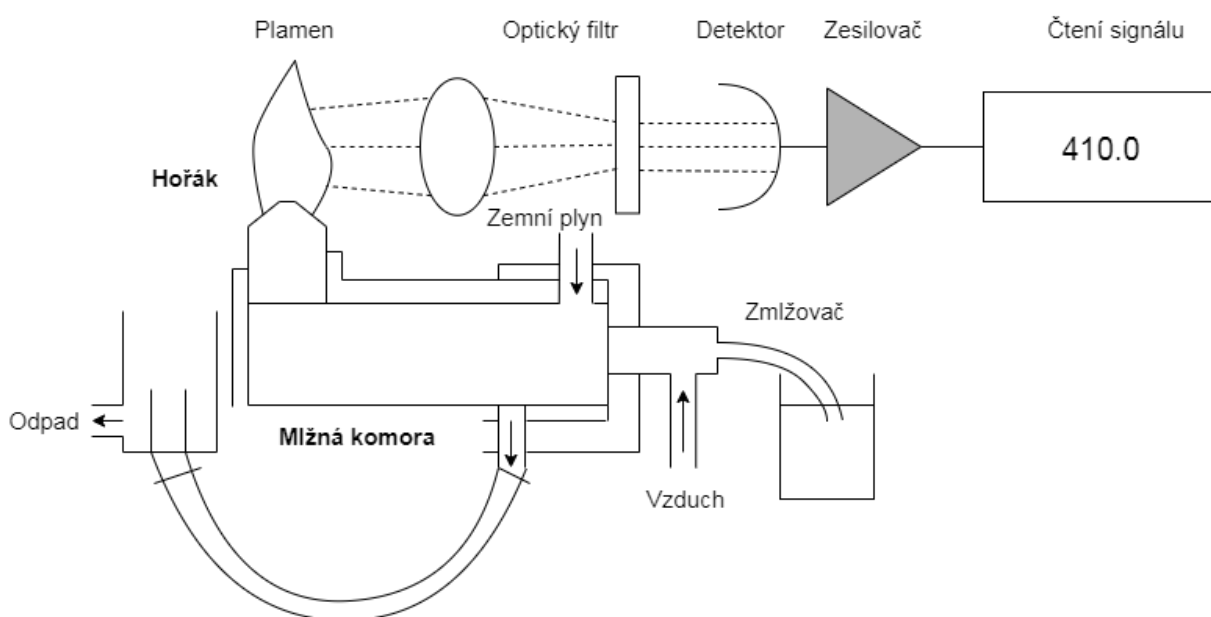
2.1.1.2 Plamenová fotometrie

Plamenová fotometrie patří mezi jednodušší metody emisní spektrometrie. K buzení emisního spektra se využívá plamen, který vzniká hořením směsi acetylen-vzduch nebo propan-vzduch. Jako oxidovadlo slouží vedle vzduchu i oxid dusný N_2O . Směs acetylenu a vzduchu dosahuje teplot plamene okolo $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$, u směsi acetylenu a oxidu dusného teplota plamene stoupá až na $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Černohorský et al., 1997).

Vzorek je do plamene vnášen ve formě roztoku, žářem atomy excitují a vyzařují emisní spektrum. Emisní záření se pomocí optiky usměrňuje přes monochromátor na detektor (Obr. 5) (Dolníček et al., 2013).

Vzhledem k relativně nízkým teplotám plamene lze úspěšně budit spektra jen u alkalických kovů a kovů alkalických zemin (stanovení Na, K, Li, Ba, Sr, Ca).

Jedná se o široce používanou metodu, a to především v zemědělství, kde se pomocí ní stanovují živiny při výrobě hnojiv (Ca, Mg, K, Na, Mn), nebo v ochraně životního prostředí (analýza vod, půd) (Černohorský et al., 1997). Plamenovou fotometrii lze využít i ve zdravotnictví (při výrobě antibiotik, při kontrole čistoty farmaceutických preparátů) (Herrmann, 1961) a v geologii (Černohorský et al., 1997).



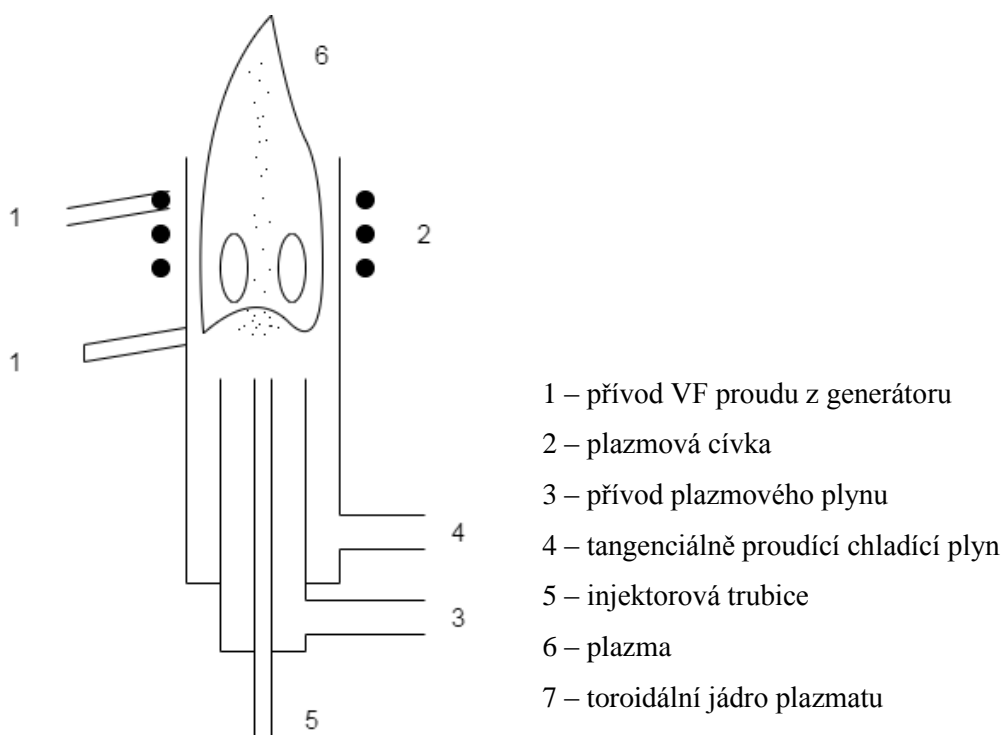
Obr. 5: Schéma plamenové fotometrie (upraveno, Milde, 2010).

2.1.1.3 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Optická emisní spektrometrie s indukčním vázaným plazmatem neboli ICP-OES, je známá také pod zkratkou ICP-AES (z anglického Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) (Jelínek et al., 2008).

Metoda ICP-OES pracuje s emitovaným zářením ve viditelné a ultrafialové oblasti (cca od 750 do 160 nm). Aby mohl nastat proces emise záření, je nutné dosáhnout energeticky bohatého (excitovaného) stavu částice. ICP využívá tepelné excitace, při které se vzorek přivede do plazmového výboje (Obr. 6). Zde dochází k odpaření rozpouštědla a k rozkladu sloučenin ve vzorku na atomy přítomných prvků (atomizaci). Nakonec nastává ionizace atomů, která je spojena s excitací elektronů a přechodem iontů do stavů excitovaných.

Na rozdíl od plamenové fotometrie dochází díky použití plazmového výboje k excitaci všech prvků (Jelínek et al., 2008).



Obr. 6: Schéma plazmové hlavice (Černohorský et al., 1997).

Kapalné vzorky jsou rozprašovány do proudu plynného argonu. Směs pak dále postupuje do prostoru kovové spirály, na kterou je přiveden vysokofrekvenční proud o vysokém napětí. Atomy argonu i molekuly vzorku se srážejí a elektrony jsou vytěšňovány ven ze spirály. Pomocí tepla, které se uvolní během srážek, se argon ionizuje v plazma o teplotě 6 000 až 10 000 K. K rozkladu emitovaného záření se jako monochromátory opět

používají optický hranol a optická mřížka. Kombinací optického hranolu a optické mřížky dosáhneme tzv. Eschelova uspořádání, ve kterém se záření rozloží nejprve na hranolu (který tvoří vstupní člen) a následně na optické mřížce, která primárně rozložené světlo ještě jemně disperguje (Dolníček et al., 2013). Detektor s optickou soustavou jsou zabudované v termostatovém prostoru, jenž odstraňuje teplo okolí (Jelínek et al., 2008). Moderní přístroje tohoto typu mají instalovány vícero detektorů, které zaručují analýzu několika prvků záraz (Dolníček et al., 2013).

K výhodám metody můžeme zařadit reprodukovatelnost výsledků, dobré detekční limity (v řádu ppb či ppt) a možnost stanovení většiny prvků z periodické soustavy, až na některé nekovy a některé směsi vnitřně přechodných kovů (např. lanthanoidů) (Černohorský et al., 1997).

Problematické jsou především prvky z řady nekovů (např. síra), u kterých se spektrální čáry pohybují v UV oblasti, která je pohlcována vzduchem (Dolníček et al., 2013). V těchto případech je ale možné odstranit tento limit prací ve vakuu. Hlavní nevýhodou metody je značná spotřeba argonu, a z toho vyplývá spíše aplikace pro větší série vzorků (Černohorský et al., 1997).

2.1.1.4 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

V praxi se jedná o nerozšířenější metodu atomové spektroskopie subvalenčních elektronů (Černohorský et al., 1997), která je schopna analyzovat všechny druhy materiálů bez nutnosti zásadní úpravy vzorku (Willis et al., 2014).

Princip metody spočívá v interakci rentgenového záření se zkoumaným vzorkem, díky které je vyzářen elektron z jedné z vnitřních slupek atomu zkoumané látky. Protože je tento stav pro atom z energetického hlediska nevýhodný, dochází k přeskočení elektronu z vyšších energetických hladin zpět na hladiny nižší. Přebytečná energie je vyzářena ve formě sekundárního rentgenového záření, které je pro všechny prvky charakteristické. Následně je záření detekováno na detektoru (Říha et al., 2013).

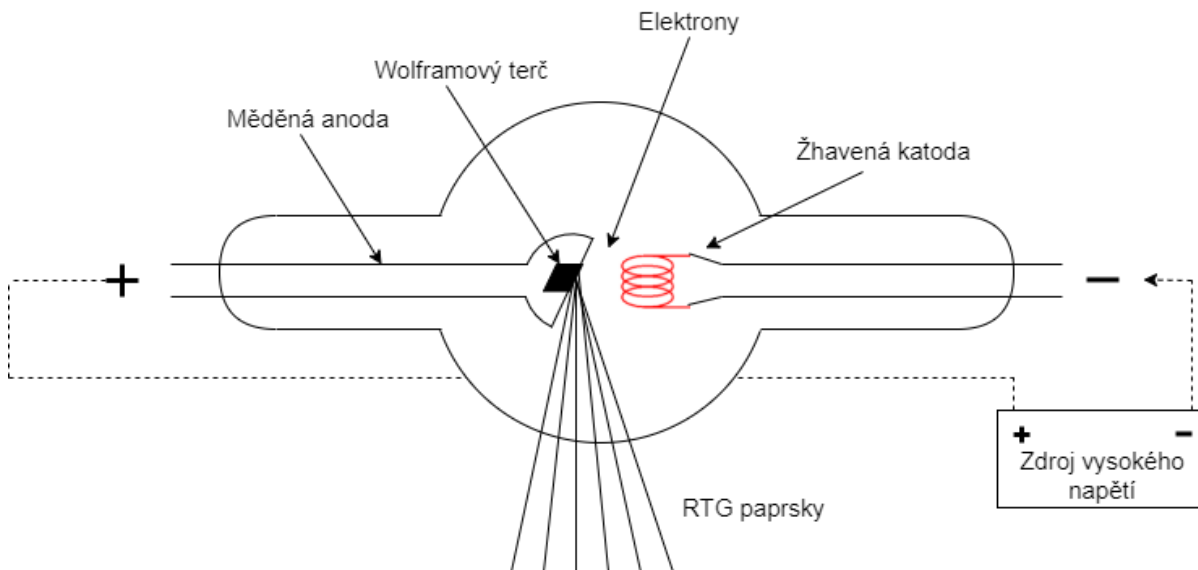
Rentgenové záření je krátkovlnný, vysoce energetický svazek elektromagnetického spektra, jenž si lze představit jako proud energetických částic fotonů s určitou energií, nebo jako elektromagnetické pole definované vlnovou délkou a frekvencí (Mestek, 2010). V elektromagnetickém spektru odpovídá rentgenovému záření oblast mezi vlnovými délkami 0,1 nm a 100 nm. Nižší vlnové délky sousedí s oblastí γ -záření a vyšší s oblastí UV záření (Bruker, 2006).

Obecné schéma složení metody je následující: buzení charakteristického záření, monochromatizace vybuzeného charakteristického záření, detekce záření a vyhodnocení získaného spektra. V praxi rozlišujeme dva odlišné typy přístrojů: vlnově-disperzní a energiově-disperzní. U energiově-disperzních přístrojů funkci monochromátoru přebírá vlastní detektor.

Metoda v kombinaci s energiově-disperzním spektrometrem (ED-XRF) analyzuje prvky od beryllia po uran a s použitím vlnově-disperzních (WD-XRF) spektrometrů se analýza prvků rozšiřuje až na beryllium (www3).

Buzení

Zdrojem, který budí rentgenového záření, je rentgenová trubice, tzv. rentgenka (Obr. 7). Při klasickém provedení tvoří rentgenku evakuovaná baňka, ve které jsou umístěny dvě elektrody – katoda (wolframová) a anoda (Ag, Mo, Rh, Au). Mezi elektrodami je udržován vysoký rozdíl potenciálu. Wolframová katoda produkuje elektrony, které jsou urychleny vysokým napětím a při jejich kolizi s anodou dochází ke vzniku RTG záření. Působením vysoké energie se anoda zahřívá, a proto je intenzivně chlazena.



Obr.7: Schéma rentgenky (upraveno, Súkupová, 2013).

Další možností buzení charakteristického záření je pomocí radioizotopů. Radioizotopy produkují stabilní záření, které je energeticky vhodné pro buzení středně těžkých a těžkých kovů. Metoda využívající k buzení radionuklidy se nazývá RRFA (Radionuklidová rentgen-fluorescenční analýza).

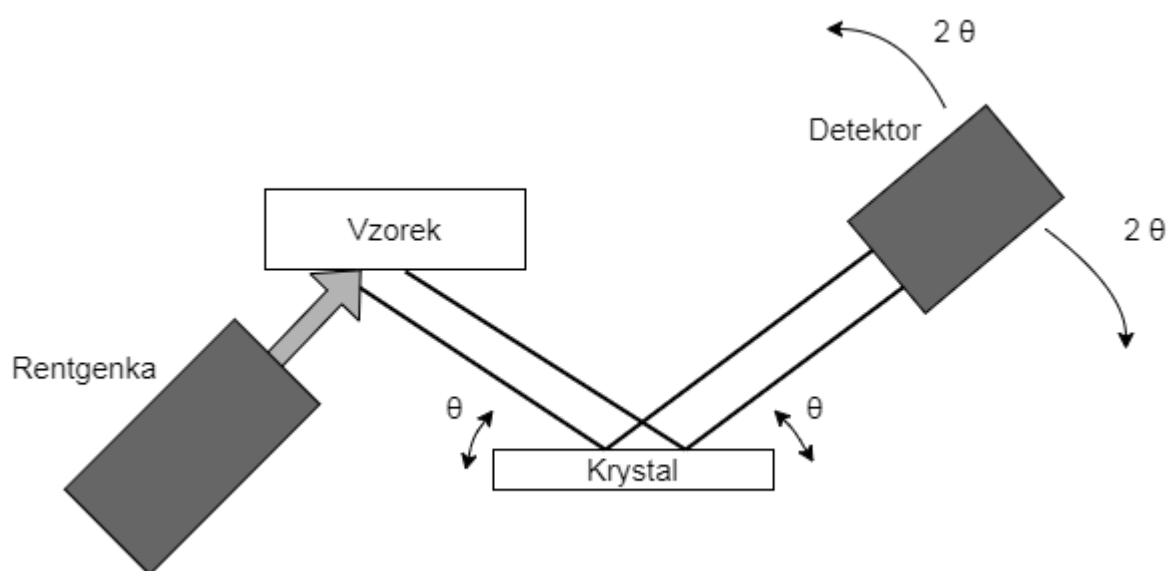
Monochromatizace záření a uspořádání spektrometrů

WD-XRF a ED-XRF jsou dvě hlavní větve rentgen-fluorescenční analýzy. Metody sdílejí stejné principy excitace primárního rentgenového záření v rentgence a sekundárního rentgenového záření ve vzorku a přítomnost absorpce. Hlavní rozdíl mezi přístroji je způsob, jakým je rentgenové spektrum vzorku zpracováno a vyhodnoceno (Willis et al., 2014).

Vlnově disperzní rentgen-fluorescenční spektrometry (WD-XRF) (Obr. 8) rozkládají záření pomocí difrakce na krystalu. Využívá se toho, že vlnové délky rentgenového záření v rentgenspektrální analýze jsou srovnatelné s mezivinovými hodnotami vzdáleností v krystalech. Tedy po dopadu na krystal dochází k difrakci podle Braggovy rovnice:

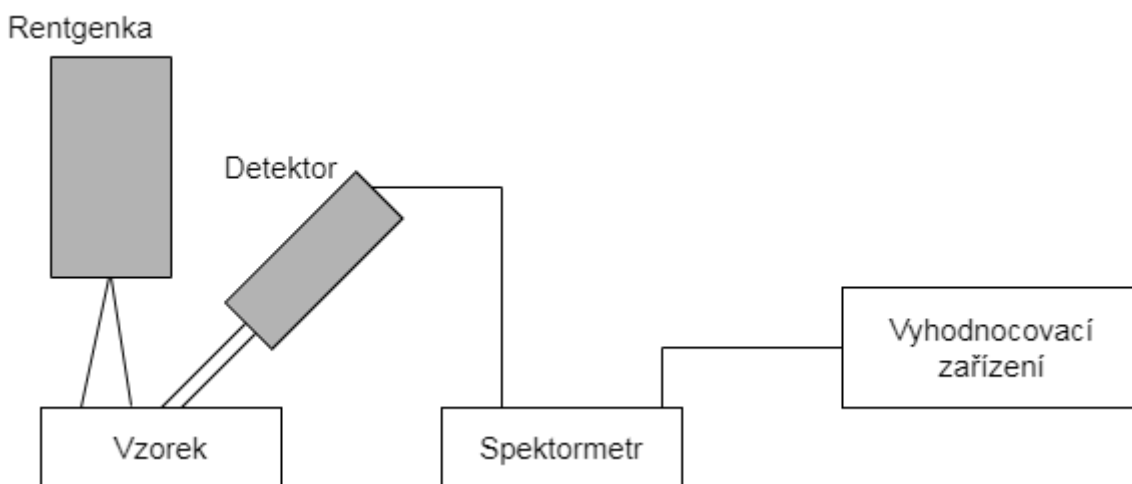
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

kde d je mezivinnová vzdálenost, θ je Braggův difrakční úhel (úhel mezi paprskem krystalu), n je řád reflexe a λ je vlnová délka dopadajícího záření. Krystaly musí splňovat požadavky na velkou rozlišovací schopnost a velkou reflexní mohutnost. Volba krystalů závisí na analyzovaném prvku. Těžké a středně těžké prvky emitují záření o krátkých vlnových délkách, a tak se pro jejich analýzu používají přírodní monokrystaly (LiF, NaCl, Ge, InSb). Pro delší vlnové délky se používají pseudokrystaly (soli, organické kyseliny). Dále se krystaly dělí i podle tvaru (rovinné a zakřivené).



Obr.8: Schéma vlnově disperzního rentgen-fluorescenčního spektrometru (upraveno, Mestek, 2010).

U energiově disperzního rentgen-fluorescenční spektrometru (ED-XRF) (Obr. 9) funkci monochromátoru přebírá detektor. Fotony vybuzeného charakteristického záření dopadají na detektor současně. Nejdůležitější je dobrá rozlišovací schopnost, a proto se používají Si(Li) detektory. Detektor produkuje napěťové impulzy, které jsou proporcionální energii dopadajících fotonů. Impulzy jsou následně zesíleny v předzesilovači a zesilovači a jsou vyhodnoceny vhodným softwarem (Černohorský et al., 1997).



Obr.9: Schéma energiově disperzního spektrometru (upraveno, Mestek, 2010).

Detektor

Detektor má za úkol převést dopadající fotony rentgenova záření na napěťové pulsy. Využívají se tři základní typy detektorů, kterými jsou plynově proporcionální, scintilační a polovodičové detektory (Černohorský et al., 1997).

Rozdíly WD-XRF a ED-XRF

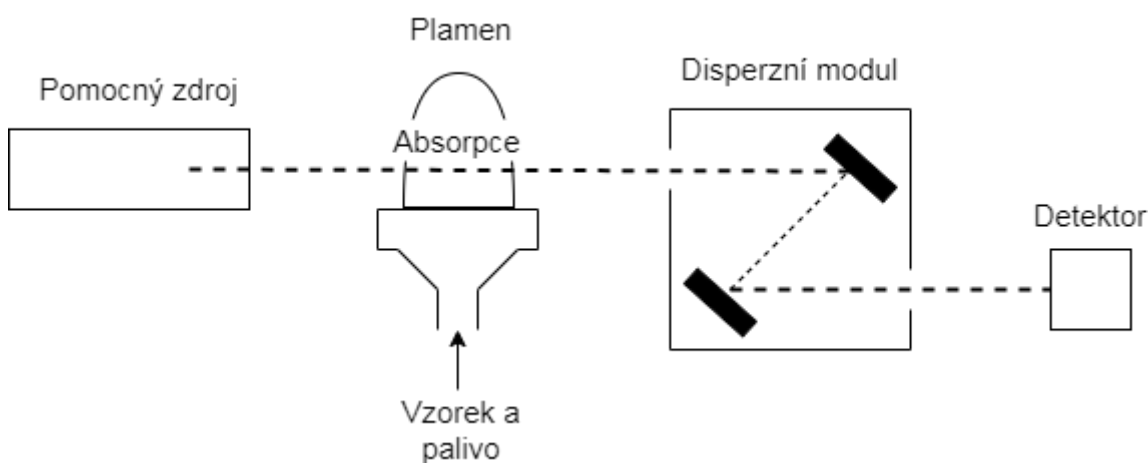
Jeden ze zásadních rozdílů mezi principy ED a WD-XRF spočívá v dosažitelném energetickém (spektrálním) rozlišení. WD-XRF analýzy mohou v závislosti na nastavení poskytovat rozlišení mezi 5 eV a 20 eV, zatímco systémy ED-XRF poskytují rozlišení v rozsahu od 150 eV do 300 eV v závislosti na typu použitého detektoru. Vyšší rozlišení u WD-XRF analýz poskytuje výhody ve snížení spektrálních překryvů. Tím je dosaženo i lepší citlivosti a detekčních limitů u problémových prvků. Navíc je možné precizněji vyselektovat vliv pozadí. Avšak dodatečné optické součásti WD-XRF systému (např. difrakční krystal a kolimátory) zvyšují složitost systému a z toho vyplývající ztráty. Ztráty jsou kompenzovány výkonnými zdroji rentgenového záření, které však znamenají robustnější konstrukci přístroje a vyšší cenu zařízení. Konečnou cenu ovlivňují také dodatečné optické

komponenty. Jeden z hlavních rozdílů při použití systému ED-XRF je načítání celého spektra současně, informaci o prvkovém složení vzorku lze získat během několika sekund. Pro systémy WD-XRF platí, že jsou spektrální čáry načítány bod po bodu (časově náročné) a na spektrometru je proto v daný okamžik analyzován jen jeden konkrétní prvek (www3).

Největší předností rentgen-fluorescenční metody je nedestruktivní analýza vzorků. Metoda je vhodná k analýze obsahů stopových i hlavních prvků, a to díky vysokému rozsahu analyzovaných koncentrací, které se pohybují od jednotek ppm do sta procent. Použití metody je univerzální a nachází aplikaci v metalurgii, strojírenství, medicíně i v kontrolu životního prostředí a geologii (Říha et al., 2013). Není problém analyzovat pevné vzorky, volně vložené sypané i lisované prášky, nebo třeba vodné roztoky (Klouda, 2003).

2.1.2 Absorpční analytické metody

Absorpční metody využívají pro kvalitativní i kvantitativní analýzu zkoumání absorpčního spektra. Vlnová délka analyzovaného záření nese informaci kvalitativní a intenzita záření údaj kvantitativní. Schéma řešení absorpčních metod je prezentováno na Obr. 10 (Dolníček et al., 2013).



Obr. 10: Schéma absorpčních metod (plamenová AAS) (upraveno, Dolníček et al., 2013).

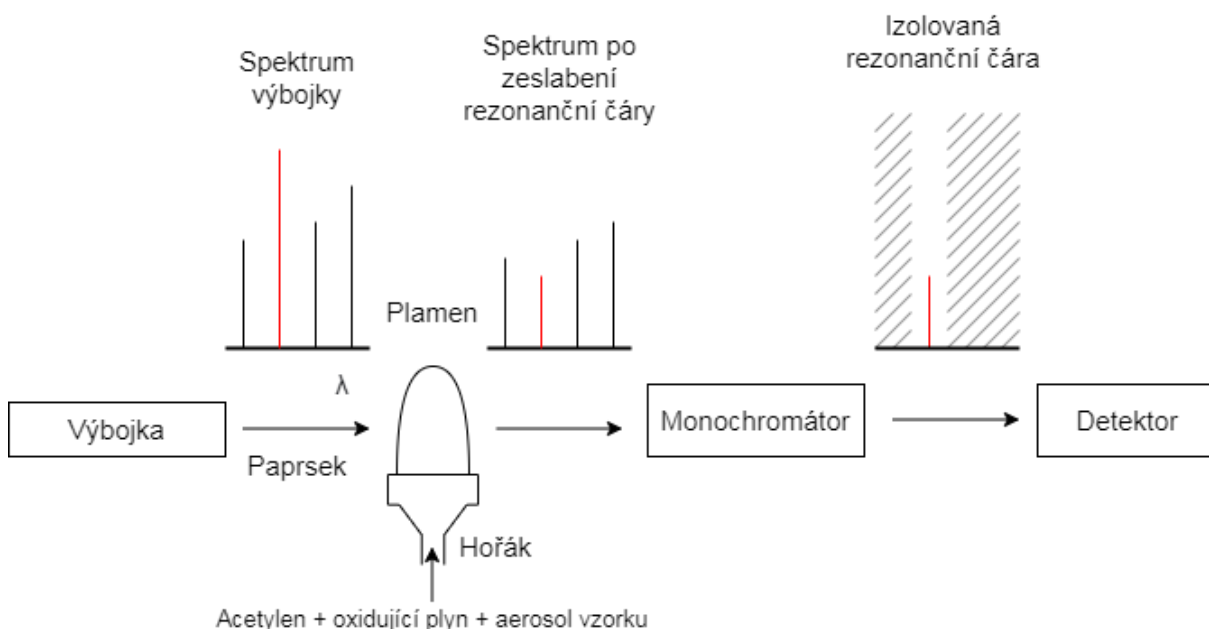
2.1.2.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS je jednou z nejrozšířenějších prvkových analytických metod. Princip analýzy spočívá v absorpci záření volnými atomy v plynném stavu, které vznikají v atomizátorech. Energetická hodnota fotonů je charakteristická pro určitý druh atomů. Mírou množství stanovených atomů je počet absorbovaných fotonů (Komárek, 2000).

Nejčastěji se v AAS pro atomizaci vzorků používá plamen. Jeho teplota závisí na použitém druhu paliva a oxidovadla (2000–3150 K). Převážná část volných atomů většiny prvků se při těchto teplotách nachází v základním energetickém stavu a dostává se do vyšších energetických hladin pohlcením fotonů. Elektronové přechody ze základních stavů se nazývají rezonanční. Stejně se nazývají i emisní procesy, které na tomto energetickém stavu končí. Přechody mezi základním a nejbližším excitovaným stavem odpovídají tzv. základním rezonančním čárám. Tyto čáry jsou funkcí vzájemného působení elektricky kladně nabitého jádra a pro určitý prvek charakteristické konfigurace elektronového obalu (Komínková et al., 1997).

Měřenou veličinou u této metody je absorbance a její hodnota je mírou koncentrace daného prvku. Tato koncentrace je závislá na hustotě zářivé energie, čímž je ovlivněna nejmenší měřitelná absorbance (odstup signálu od šumu) a tím i mez detekce (Komínková et al., 1997).

Základní prvky atomového absorpčního spektrometru (Obr. 11) jsou: zdroj monochromatického záření sledovaného prvku → absorpční prostředí s volnými atomy → monochromátor k izolaci rezonanční čáry primárního záření → detektor záření, kterým se mění proud fotonů na proud elektronů → počítačové zpracování signálu (Komínková et al., 1997).



Obr. 11: Schéma atomové absorpční spektrometrie (upraveno, www4).

Atomovou absorpční spektrometrii lze aplikovat na širokou škálu vzorků (vody, sedimenty, kovy, živočišné i rostlinné materiály, potraviny atd.). Jedná se např. o analýzy pitných a užitkových vod, analýzy hnojiv, půd, ropy, olejů atd. Využívá se lékařství (ke stanovení kovů v krvi). Uplatnění má i v geologickém průzkumu a metalurgii. Význam našla v toxikologii a při kontrole znečištění životního prostředí kovy (např. Pb, Hg, Cd, As atd.) (Popl et al., 1979). Mezi nespornou výhodou AAS patří možnost analyzovat až 60 prvků kovů i metaloidů (Komárek, 2000). Metoda umožňuje dosáhnout detekčních limitů v řádech setin ppm. AAS není vhodná pro stanovení vyšších obsahů prvků (hlavní prvky), jelikož je nutné vzorky ředit. Kvůli nižší citlivosti není tato metoda vhodná při určování U, Th, Nb, Ta, W a lanthanoidů. Nevýhodou AAS je finanční náročnost, jelikož musí být po každý stanovovaný prvek použita speciální výbojka (Dolníček et al., 2013). V dnešní době existují výbojky s víceprvkovou katodou, které jsou zhotoveny sintrací ze směsi dvou až šesti druhů práškových vzorků, a tím je možné analyzovat až 6 prvků. Lze ji využít jen pro prvky s podobnými fyzikálními vlastnostmi (Komínková et al., 1997). Metoda se řadí k nepoužívanějším díky vysoké citlivosti, rychlosti a jednoduchosti při měření (Popl et al., 1979).

2.1.2.2 Molekulová absorpční spektrofotometrie

Metoda molekulové absorpční spektrofotometrie je založena na měření změn, které nastávají v molekulách při absorpci elektromagnetického záření v rozsahu vlnových délek 200 až 800 nm. Využívá se v ultrafialové a viditelné oblasti elektromagnetického spektra (spektrofotometrie, pro viditelnou oblast se nazývá kolorimetrie či fotometrie) (Němcová et al., 2004).

Touto metodou se zkoumají pásová spektra molekul ve vzorku. Vzorek je ve formě roztoku odpipetován s vhodným činidlem do měřicí kyvety. Činidlo následně reaguje se stanovovanou složkou za současného vzniku barevné sloučeniny. Zabarveným vzorkem prochází polychromatické světlo, a tím dojde k zeslabení příslušných vlnových délek. Světelné paprsky se rozloží na spektrum a nastává fotometrické stanovení zeslabení intenzity zvolené „analytické čáry“ v detektoru. Před vlastním měřením se pomocí analýz různých standardů sestrojí kalibrační křivka. Měření se začíná nastavením nulového bodu, kdy je v kyvetě pouze destilovaná voda. Před vlastním měřením se pomocí vhodných standardů sestrojí kalibrační křivka (Dolníček et al., 2013).

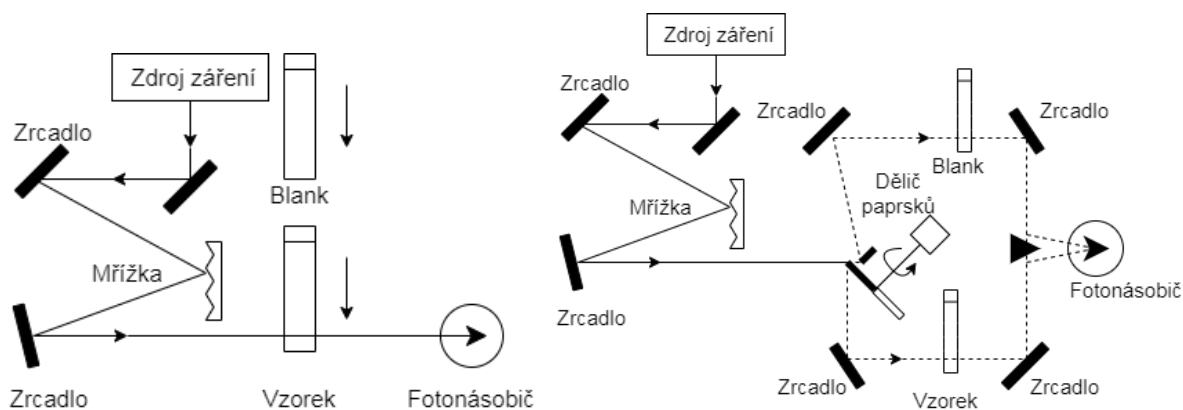
Jedna z nejstarších fyzikálně-chemických metod je vizuální AS ve viditelné oblasti (kolorimetrie). Tato metoda vyhodnocuje roztoky barevných látek za použití oka. Z bílého

(viditelného) světla látka absorbuje jen záření o určité vlnové délce a záření ostatních vlnových délek, které jen procházejí vzorkem, se skládá a vzniká tzv. doplňkové (komplementární) zabarvení (Tab. 1). Absorpce záření ve viditelné oblasti je důsledek barevnosti látek. Stejně jako kolorimetrie i fotometrie využívá viditelnou oblast spektra. Fotometrie se podle způsobu detekce dělí na subjektivní a objektivní. Jako monochromátory se používají barevné filtry.

Tab. 1: Barvy viditelného záření a příslušné barvy doplňkové (upraveno, Němcová et al., 2004).

Absorbované záření (nm)	Barva absorbovaného záření	Barva doplňková (barva roztoku)
400–435	fialová	žlutozelená
435–480	modrá	žlutá
480–490	zelenomodrá	oranžová
490–500	modrozelená	červenooranžová
500–560	zelená	purpurová
560–580	zelenožlutá	fialová
580–595	žlutooranžová	modrá
595–610	červenooranžová	zelenomodrá
620–760	červená	modrozelená

Spektrofotometrie získává spektra ve viditelné a ultrafialové oblasti. Pomocí monochromátorů se z primárního zdroje získává monochromatické záření. Ve spektrofotometrech (Obr. 12) pro blízkou ultrafialovou oblast se jako zdroj spojitého primárního záření používá vodíková nebo častěji deuteriová výbojka. Wolframové nebo halogenové žárovky se používají pro viditelnou oblast (příp. pro blízkou infračervenou). Jako disperzní zařízení se používají mřížky se vstupní a výstupní štěrbinou. V kyvetách se nachází prostředí pro absorpci látek. V jedné je umístěna analyzovaná látka a ve druhé srovnávací roztok (čistě rozpouštědlo). S pomocí fotoelektrických detektorů, které jsou citlivé na ultrafialové a viditelné záření, se provádí hodnocení absorpce (Němcová et al., 2004).



Obr. 12: Spektrofotometr jednopaprskový a dvoupraprskový (upraveno, Němcová et al., 2004).

Molekulová absorpční spektrofotometrie se využívá k analýze anorganických i organických látek. Metoda je vhodná pro stanovení i přechodných prvků, např. Ti, Fe, V (Dolníček et al., 2013).

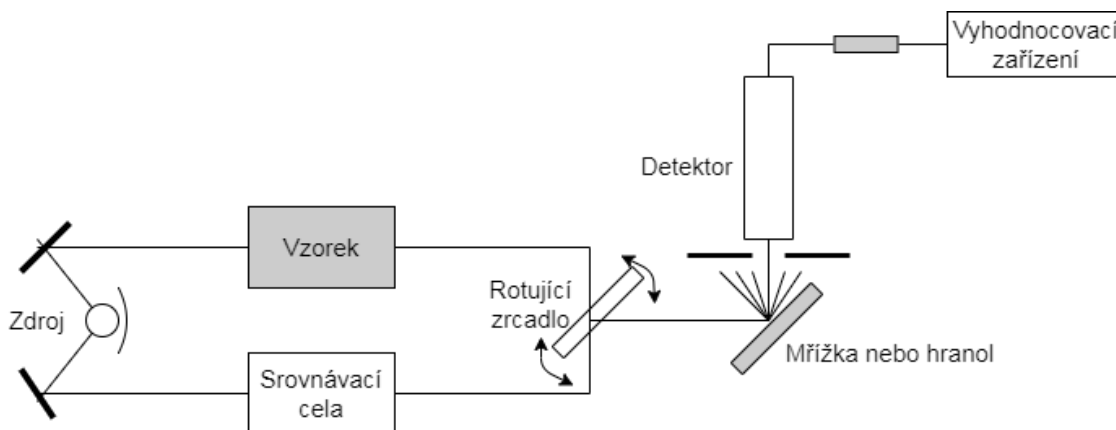
2.1.2.3 *Infračervená spektrometrie*

Metoda patří mezi nedestruktivní analytické metody. Jejím principem je absorpce infračerveného záření molekulami látek. Infračervené záření pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu mezi 0,78 a 1000 μm a navazuje z jedné strany na záření viditelné a na záření mikrovlnné z druhé. V infračervené spektrometrii se používá vlnčet na místo vlnové délky. Infračervenou oblast spektra dělíme na tři části podle vlnových délek: blízká, střední a daleká. Pro aplikaci metody je nejvýznamnější střední infračervená oblast (4000–200 cm^{-1} , tj. 2,50–50 μm) (Kania, 2007).

Energie infračerveného záření nestačí ke změně elektronových stavů, ale je dostatečná pro změnu vibračních i rotačních stavů molekul. Molekuly tvořené atomy, které nejsou spojeny rigidními vazbami, mají určitou pružnost a můžou vibrovat (Kania, 2007).

Infračervené spektrum je pásové. Tyto pásy ve spektru odpovídají různým vibračním přechodům. Sleduje se zde závislost transmitance nebo absorbance na vlnčetu absorbovaného záření. Absorbovat lze pouze záření, jehož energie odpovídá daným vibračním a rotačním přechodům. Rotace probíhá kolem těžiště molekuly a její energie závisí na délce vazby a hmotnosti vázaných atomů. Vibrací se rozumí vazba mezi atomy chovající se jako pružina. Vibrační energie je závislá na pevnosti vazeb a opět na hmotnosti vázaných atomů (Klouta, 2003).

Pro měření infračerveného spektra se využívají spektrometry. Dříve se využívaly spíše spektrometry disperzní (Obr. 13), které rozkládají infračervené záření pomocí hranolového nebo mřížkového monochromátoru.



Obr. 13: Schéma disperzního infračerveného spektrometru (upraveno, Michálková et al., 2016).

V dnešní době jsou běžné spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry) (Klouda, 2003).

Metoda pracuje s pevným vzorkem, který je upravený na jemný prášek, a je buď rozmíchan s nujolem (parafinovaný olej), do formy pasty, nebo je vzorek ve formě prášku smíchan s práškovým KBr (bromid draselný) a ze směsi je vylisované průsvitná tableta. Polychromatické infračervené záření je emitováno pomocným zdrojem a prochází vzorkem, za současného zeslabení příslušné vlnové délky. Prošlé záření se rozkládá na spektrum, které se pomocí detektoru detekuje. V infračervené spektrometrii se kladou zvláštní požadavky na materiál, ze kterého se vyrábí optické součásti, protože většina běžných materiálů (minerály, silikátové sklo) absorbují infračervené záření. Čočky a hranoly jsou proto vybroušeny z monokrystalu KBr, který je průhledný, nebo se používají speciální umělé průhledné hmoty (Dolníček et al., 2013).

Metoda infračervené spektrometrie se používá pro kvalitativní i kvantitativní analýzu, hlavně při identifikaci organických a anorganických sloučenin. V geovědách se pomocí IČ identifikují různé funkční skupiny v minerálech. Dále slouží pro charakterizaci a identifikaci minerálního a fázového složení směsí, kde není možné použít jiné metody (jíly, amorfni minerály, gely atd.) (Dolníček et al., 2013). Metoda má velmi rozsáhlé uplatnění v medicíně, potravinářském a automobilovém průmyslu, kriminalistice a mnoha dalších odvětvích (Němcová et al., 2004).

2.1.2.4 Ramanova spektrometrie

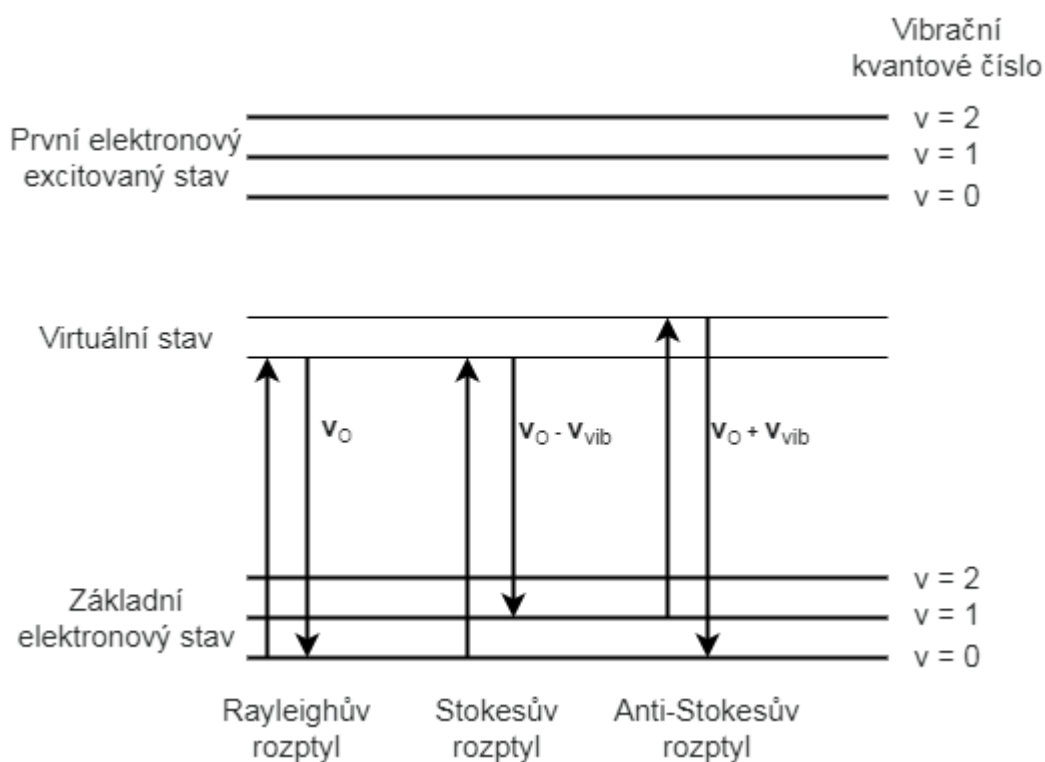
Ramanova spektrometrie je založena na principu měření rozptýleného záření. Toto záření vzniká interakcí monochromatického záření (viditelné až blízké infračervené) s molekulami vzorku, při které se mění vibrační nebo rotační stav molekul (Klouda, 2003).

Při interakci fotonu s látkou může dojít buď k pružné, nebo k nepružné srážce. Při obou dějích molekula převezme kvantum zářivé energie a přejde na vyšší energetický stav (vibrační nebo rotační). Po dosažení tohoto stavu se molekula vrací do základního stavu a energii, kterou získala, vyzáří ve formě fotonu. Vyzářené fotony lze pozorovat i ve směru kolmém na směr původního dopadajícího záření, jelikož směr, kterým je foton vyzářen, je náhodný (Holzbecher et al., 1987).

Během pružné srážky molekula vyzáří stejné množství energie, kterou získala srážkou. Mluvíme tedy o Rayleighově rozptylu. Když se jedná o nepružnou srážku, mohou nastat dvě situace:

Molekula se po vyzáření přebytečné energie nemusí vrátit do původního stavu, ale může přejít do vyšších vibračních stavů. Tím pádem bude vyzářená energie menší než přijatá a rozptýlené záření bude mít nižší vlnočty než absorbované záření (tzv. Stokesovy čáry). Molekula, která je před přijetím energie od fotonu ve vyšším vibračním stavu, se po vyzáření energie může vrátit do nižšího nebo základního stavu. Zde platí, že vyzářená energie je vyšší než energie přijatá a záření rozptýlené má vyšší vlnočty než absorbované záření (tzv. anti-Stokesovy čáry) (Holzbecher et al., 1987). Tyto přechody molekul do různých stavů znázorňuje Obr. 14. Rozdílné hodnoty frekvencí primárního a rozptýleného záření se označuje jako Ramanův posun Srážky fotonů a molekul jsou většinou pružné, pouze asi každá miliontá srážka je nepružná (Němcová et al., 2004).

Možnost a pravděpodobnost těchto přechodů jsou podobné jako u infračervené spektrometrie. Podmínkou aktivity a intenzity pásů Ramanova spektra je změna polarizovatelnosti molekuly během vibrace (pokud sledujeme vibrační přechody). U Ramanových spekter nejintenzivnější pásy přísluší vibračním nepolárních vazeb se symetrickým rozdělením náboje. Ty pak působí největší změny v polarizovatelnosti molekuly (Holzbecher et al., 1987).



Obr. 14: Schéma přechodů mezi různými energetickými stavy molekul při excitaci v blízké infračervené oblasti (upraveno, Kratochvíl, 2017).

V současné době se v Ramanově spektrometrii používají jako zdroj záření lasery, které emitují viditelné, blízké infračervené, případně UV záření. Z blízké infračervené oblasti malá energie záření potlačuje vnik nežádoucí fluorescence. Fluorescence komplikuje měření, protože je mnohem intenzivnější a může překrýt Ramanovy čáry. Odstranění fluoreskujících příměsí je možné vytřepáním vzorku s vhodnou látkou. Dalším zdrojem šumu může být rozptyl světla na nehomogenních částicích (prach). Tyto nečistoty lze odstranit filtrací, destilací nebo adsorpcí na vhodném materiálu (Němcová et al., 2004).

Měření je možné provádět v pevném, kapalném i plynném stavu. Výstupem měření je diagram, ve kterém je na ose x vlnová délka (nebo vlnově) a na ose y intenzita (Ramanovo spektrum) (Dolníček et al., 2013).

Využití metody je podobné jako u infračervené spektrometrie a může být využíván i jako její vhodný doplněk při řešení nejrůznějších problémů organických a anorganických molekul. Metodu lze použít ve strukturní analýze pro stanovení nepolárních skupin (C=C, C-C, C-S atd.), jejichž intenzita absorpce v infračervené oblasti je nízká. Metoda je vhodná pro analýzy nebarevných polymerů a polymerů neobsahující fluoreskující příměsí. Metodou lze měřit pevné vzorky (polystyreny, polykarbonáty a polymethylmethakryláty). I z velmi tenkého vlákna (např. síla lidského vlasu) lze získat Ramanovo spektrum (Popl et al., 1979).

3 Metodika

3.1 Volba materiálu

Selekce surovin si kladla za cíl postihnout nejhorší možné scénáře přípravy lisovaných tablet. Proto byl vybrán křemen jako vysoce abrazivní materiál odolný vůči mletí. Další surovinou byl vápenec, a to především kvůli jeho obtížnému mletí z důvodu tvorby nálepů na stěnách mlecí misky a lahvové sklo jako zástupce technických amorfních hmot. Každá ze surovin byla připravována stejným způsobem.

3.2 Sušení

Vzorky byly sušeny po hrubém naformátování v laboratorní sušárně Venticell, která je vybavena systémem pro cirkulaci vzduchu a regulací teploty od 0–200 °C. Sušení vzorků probíhalo na 100 °C po dobu jedné hodiny.

3.3 Mletí

Samotnému mletí předcházelo rozbití vybraných surovin na větší kusy, které pak bylo možné vkládat do mlecí misky. Mletí vzorků probíhalo za pomoci vibračního prstencového mlýnku (Obr. 15). Mlecí miska i prstence jsou vyrobeny z karbidu wolframu. Vibrační prstencové mlýnky se vyznačují rychlým a efektivním mletím na velmi jemné analytické frakce. Jednou z nevýhod je silné zahřívání materiálu v průběhu mletí a u materiálu citlivého na agregaci (např. vápenec) dochází v průběhu mletí k ulpívání vzorku na stěny mlecí misky. Mletí probíhalo ve dvou fázích. V první fázi bylo cílem připravit hrubší frakci (pod 2 mm) pro snazší přípravu navážek. Po přesném navážení byly vzorky semlety na finální jemnost podle zvolených podmínek.



Obr. 15: Vibrační prstencový mlýnek.

3.4 Laserová granulometrie

Zrnitost rozemletých práškových vzorků byla stanovena na laserovém analyzátoru FRITSCH ANALYSETTE 22 NanoTec plus (Obr. 16). Přístroj je schopen analyzovat částice o velikosti v rozmezí (0,08–2000 μm). Ze všech zkoumaných vzorků byly připraveny 2 g navážky a pro měření byla zvolena metoda mokré disperze. V průběhu měření se rozpráškovaný vzorek kontinuálně vkládal do malé disperzní jednotky, která byla naplněna kapalným médiem (v tomto případě vodou). Výsledkem analýzy byla tabulka ve formátu Excel, která obsahovala data o procentuálním zastoupení jednotlivých frakcí. Poté byly z výsledků sestaveny granulometrické křivky.



Obr. 16: Laserový granulometr FRITSCH ANALYSETTE 22 NanoTec plus.

3.5 Volba metodiky přípravy lisovaných tablet

3.5.1 Test lisovacích časů

První metodický postup se zaměřil na stanovení optimálních mlecích časů. Lisovací tlak byl na základě odborné literatury (Willis et al., 2014) zvolen 20 tun a setrvání na maximálním tlaku 1 minutu. Nahrubo namleté vzorky byly váženy na analytických vahách v laboratoři katedry geologie a byly rozděleny po 7 g. Každý vzorek byl označen časem mletí, který byl zvolen v rozmezí od 40–120 sekund s odstupňováním po 10 sekundách. Navážky byly připraveny bez pojiva a s pojivem (mikrokrytalická celulóza a kyselina boritá, H_3BO_3). Pojivo bylo přidáno k navážce v poměru 1:4 váhově (Tab. 2, 3, 4). Tento poměr byl zvolen záměrně, protože je v odborné literatuře (Willis et al., 2014) často uváděn jako horní hranice „ředění vzorku“, a měl by proto zaručit úspěšné vylisování všech tablet. Pokud by i při tak výrazném ředění došlo k praskání nebo k drolení tablet, znamenalo by to, že mlecí časy, lisovací tlaky nebo doba setrvání na maximálním tlaku jsou zvoleny nevhodně.

Suroviny s časy mletí a přidávanými pojivy jsou pro lepší orientaci vyobrazeny v tabulkách níže.

Tab. 2: Časy mletí vzorku s přidanými pojivy (p – pojivo, pp – pojivo přidáno po mletí).

	Lahvové sklo (SK1)		
	s p (celulóza)	s pp (celulóza)	s pp (H ₃ BO ₃)
Čas (sekundy)	40	40	40
	50	50	50
	60	60	60
	70	70	70
	80	80	80
	90	90	90
	100	100	100
	110	110	110
	120	120	120

Tab. 3: Časy mletí vzorku s přidanými pojivy (p – pojivo) i bez pojiv.

	Křemen (KR1)			
	bez p	bez p	s p (celulóza)	s p (H ₃ BO ₃)
Čas (sekundy)	40	40	40	40
	50	50	50	50
	60	60	60	60
	70	70	70	70
	80	80	80	80
	90	90	90	90
	100	100	100	100
	110	110	110	110
	120	120	120	120

Tab. 4: Časy mletí vzorku s přidanými pojivy (p – pojivo) i bez pojiv.

	Vápenec (VP1)		
	bez p	s p (celulóza)	s p (H ₃ BO ₃)
Čas (sekundy)	40	40	40
	50	50	50
	60	60	60
	70	70	70
	80	80	80
	90	90	90
	100	100	100
	110	110	110
	120	120	120

3.5.2 Test lisovacích tlaků

Další sady vzorků SK1, KR1 a VP1 byly mlety na jeden čas (100 s) a lisované při různých tlacích. Z nahrubo rozemletých vzorků (7 g) byly připraveny navážky s pojivem ve formě mikrokrystalické celulózy a kyseliny borité (H_3BO_3) v poměru 1:4. Lisovací tlaky byly zvoleny 15, 20 a 25 tun s výdrží 60 s na maximum.

3.5.3 Test minimálního množství vzorku

Protože je někdy množství vzorku limitováno, byla testována i hranice, jaká navážka je ještě dostatečná pro úspěšné vylisování měřitelné tablety. Důraz byl kladen na dva faktory, kterými jsou odolnost tablety a naměřená intenzita u jednotlivých prvků. Vstupními surovinami byly opět SK1, KR1 a VP1, navážky byly zvoleny 1–6 g s inkrementací po jednom gramu. Podmínky přípravy tablet byly stejné jako v podkapitole 3.5.1 s výjimkou mlecího času, který byl zvolen pouze 100 s.

3.5.4 Ovlivnění výsledku délkou lisovacího času

Pro tento test byla vybrána pouze surovina SK1. Navážky byly zvoleny opět 7 g a k nim bylo přidáno pojivo celulóza nebo kyselina boritá v poměru 1:4. Čas mletí zůstal stejný, tedy 100 s. Lisovací tlak byl zvolen 20 tun. Celkem bylo vybráno pět lisovacích časů, a to 60, 90, 120, 150 a 180 sekund.

3.5.5 Test pádové odolnosti tablet

Test pádové odolnosti byl proveden na všech vyhotovených tabletách. Tablety byly pouštěny z různých výšek (15, 30 a 50 cm) na kovovou desku. Nejdříve se zvolila výška 50 cm. Když se zjistilo, že byly testované tablety po pádu z této výšky popraskané, zvolila se menší výška (15 cm). Vzorky, které byly po pádu z 15 cm měřitelné, byly testovány z 30 a nakonec 50 cm.

3.6 Lisování

Pro potřeby WD-XRF analýz byly vzorky upraveny do podoby lisovaných tablet. K tomu bylo využito lisovací matrice o vnitřním průměru 40 mm, která je konstruována na maximální tlak 50 t, trn a dvojice raznic (Obr. 17). Do matrice byla nejprve vložena spodní raznice, na ní byl nasypán vzorek a celá sestava byla zkompletována horní raznicí a trnem. Celek byl následně vložen do manuálního lisu, který je dimenzován na maximální tlak 50 t.

Vzorky byly lisovány za tlaku 15–25 tun s dobou setrvání na maximu v intervalu 1–3 minut, a to podle zvolené metodiky.



Obr. 17: Hydraulický lis s kovovou maticí.

3.7 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

3.7.1 WD-XRF fluorescenční spektrometr S4 PIONEER (Bruker AXS GmbH, Německo)

Pro analýzy WD-XRF na fluorescenčním spektrometru Bruker S4 PIONEER (Obr. 18) bylo nutné všechny sypké vzorky nejprve slisovat do tablet o průměru 40 mm. Měření bylo realizováno upravenou univerzální aplikací, ze které byly odstraněny všechny prvky kromě Ca ($K\alpha$), Si ($K\alpha$), Na ($K\alpha$), Fe ($K\alpha$) a W ($L\alpha$). Podmínky měření byly následující: maska 34 mm, proud zdroje 50 mA pro W a Fe, 60 mA pro Ca, 20 mA pro Si a 111 mA pro Na. Napětí zdroje bylo 60 kV pro W a Fe, 27 kV pro Si a Na a 50 kV pro Ca. Doba měření jednoho vzorku se pohybovala mezi 4–6 minutami. Výsledky měření nebyly vyhodnoceny prostřednictvím kalibrací na hmotnostní procenta prvků nebo oxidů, ale místo toho bylo pracováno jen s čistými intenzitami (net intensity = raw intensity – background intensity).



Obr. 18: Přístroj WD-XRF S4 PIONEER, Bruker.

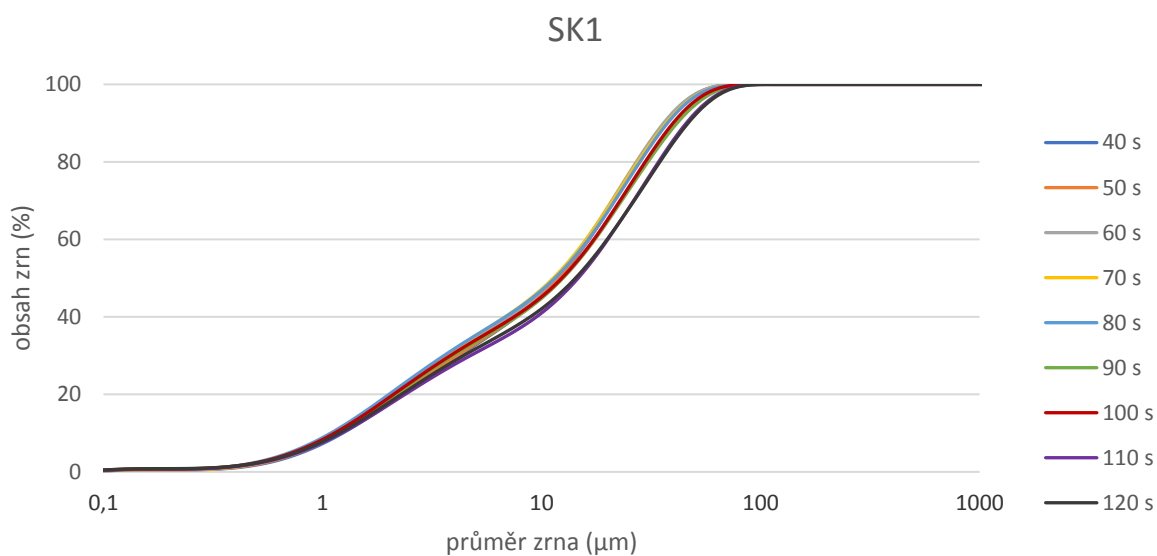
4 Výsledky

4.1 Zrnitost rozpráškových vzorků

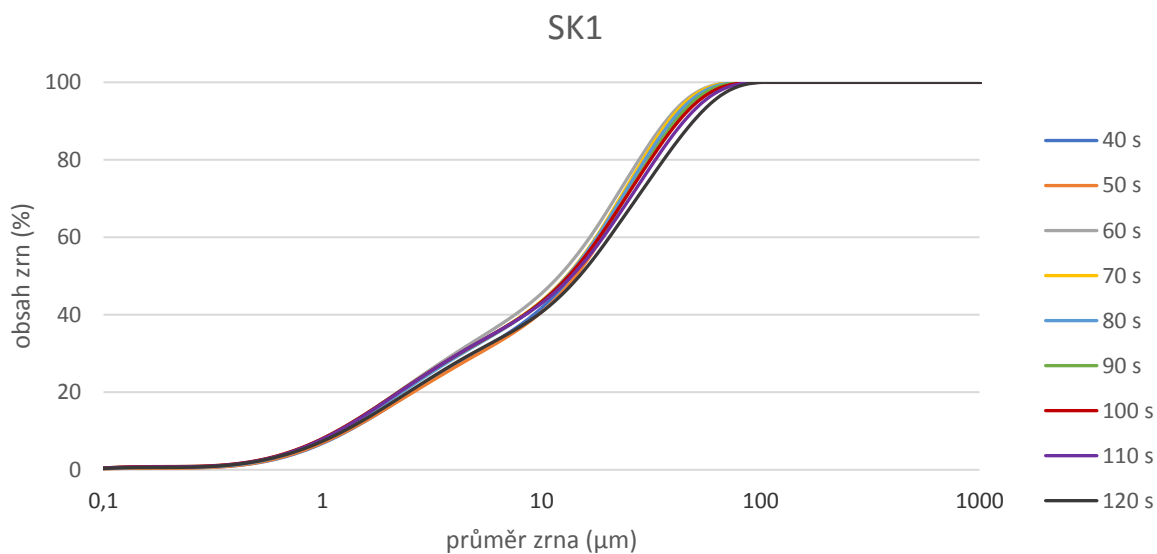
Granulometrické křivky bez pojiv

Lahvové sklo

Semletí dvou totožných sad vzorků bez pojiv za stejných podmínek (stroj, mlecí misky a mlecí časy) bylo zvoleno kvůli ověření reprodukovatelnosti zvolené mlecí metodiky. Z výsledků (graf 1 a 2) je patrné, že jsou si obě sady vzorků velice podobné. Překvapivé je, jak malý rozdíl ve výsledné zrnitosti vyplývá z různých mlecích časů. Zároveň neplatí, že delší čas vede ke vzorku bohatšímu jemnější frakcí.



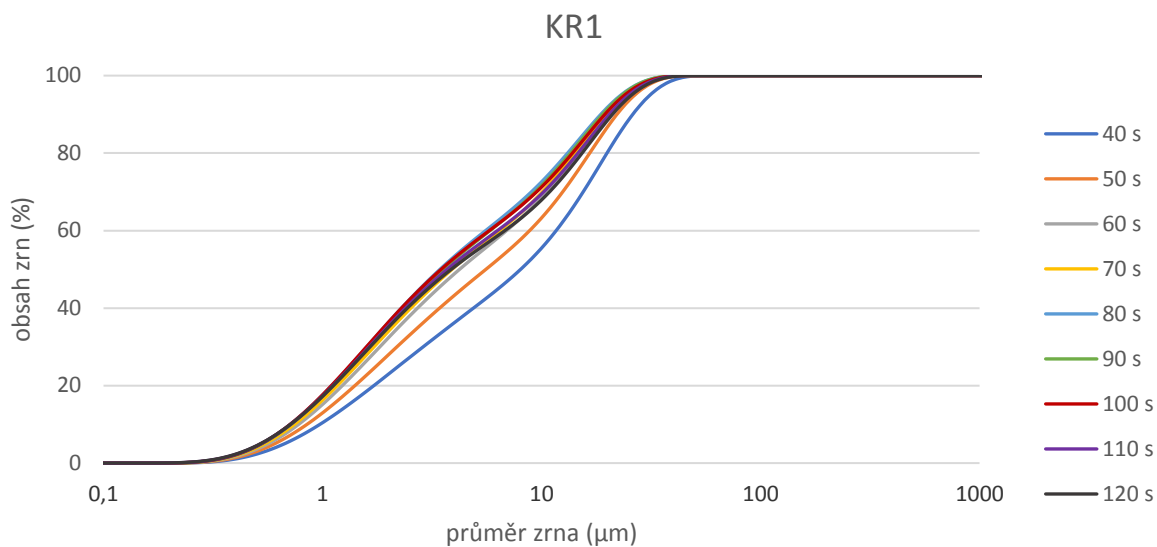
Graf 1: Granulometrická křivka lahvého skla bez pojiva.



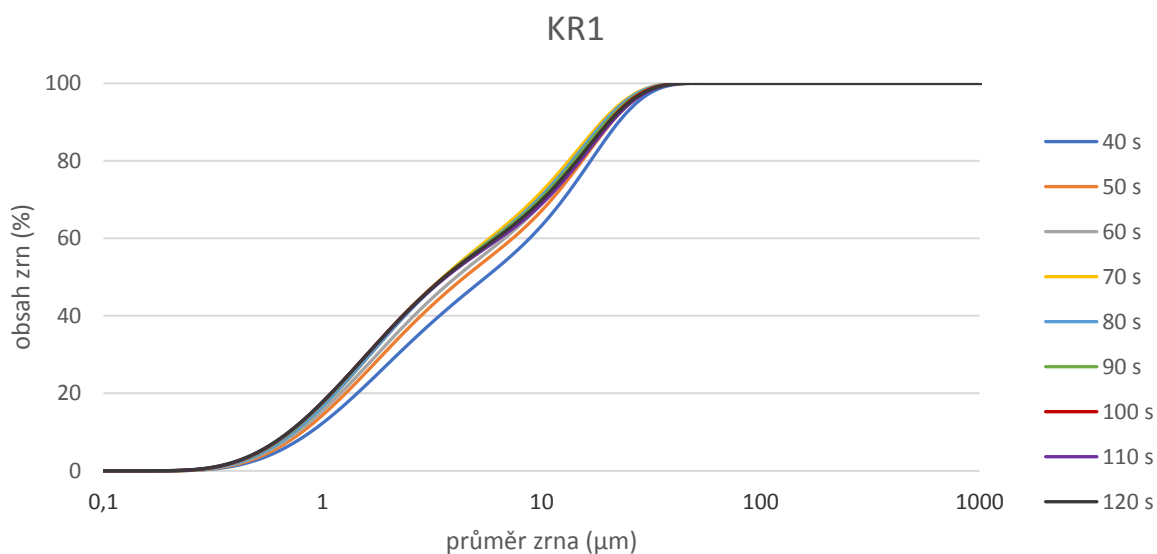
Graf 2: Granulometrická křivka lahvého skla bez pojiva.

Křemen

I u křemene bylo testováno, jestli je možné na dvou totožných sadách dosáhnout stejného výsledku zrnitosti po semletí na stejný čas. V obou případech (graf 3 a 4) je patrná odchylka pro mlecí čas 40 s, v případě grafu 3 platí totéž i pro mlecí čas 50 s. Od 60 s výše se již mlecí časy na finální zrnitosti vzorku podepíší jen minimálně. Kromě uvedených výjimek jsou si obě měřené sady velice podobné.



Graf 3: Granulometrická křivka křemene bez pojiva.

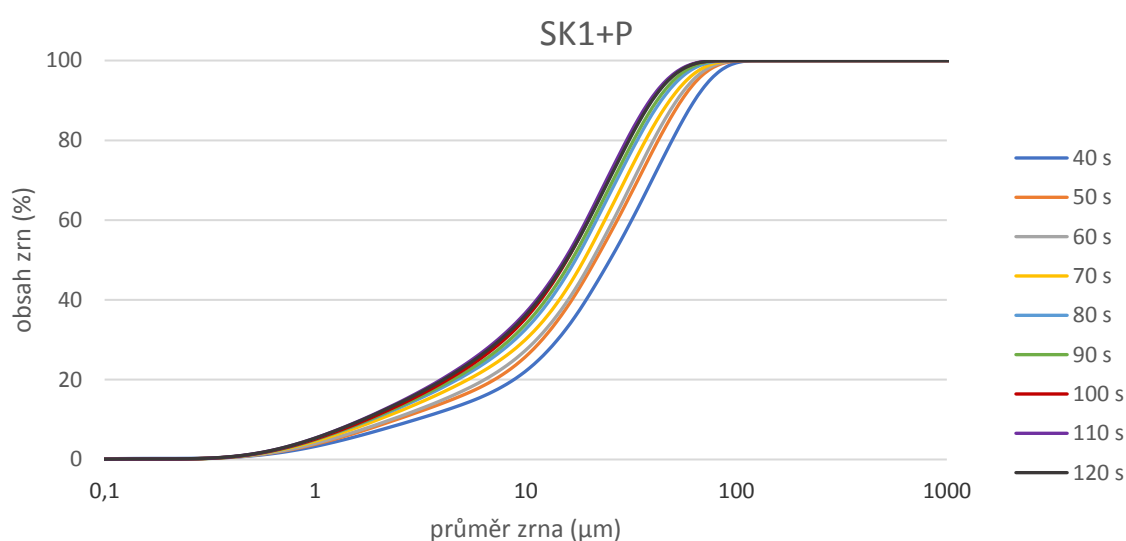


Graf 4: Granulometrická křivka křemene bez pojiva.

Granulometrické křivky s pojivem mikrokrystalická celulóza

Lahvové sklo

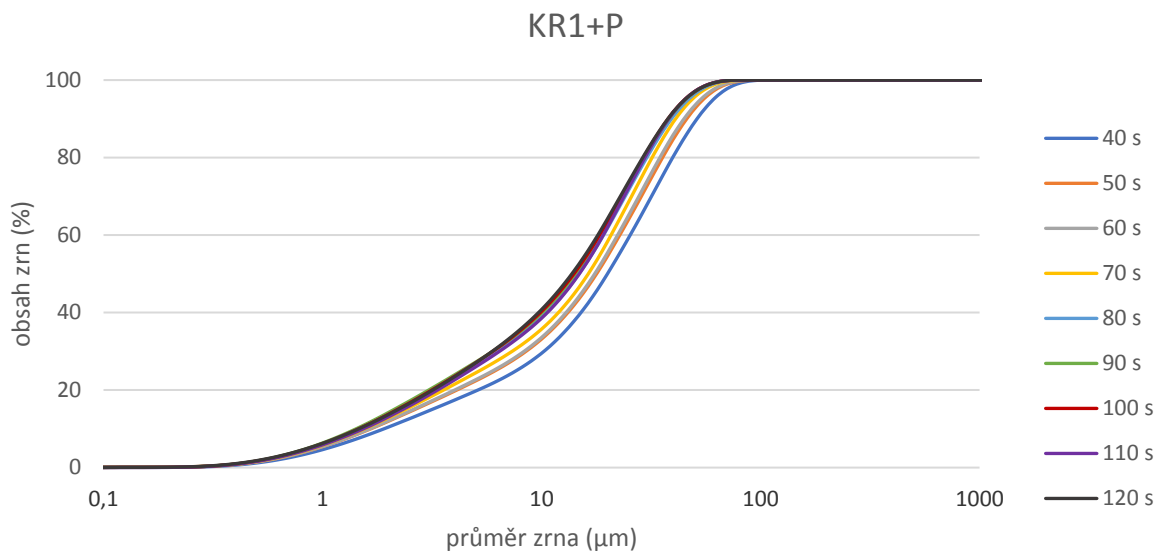
V grafu 5 je prezentován výsledek měření zrnitosti lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza za různých mlecích časů. Ve srovnání s materiálem semletým bez pojiva vznikl výraznější rozdíl mezi jednotlivými časy. Například u frakce pod 10 μm platí pro mlecí čas 40 s objemové zastoupení cca 20 %, pro mlecí čas je to pak až 40 %. U materiálu semletého bez pojiva bylo stejného výsledku dosaženo již pro čas 40 s (viz graf 1 a 2). Patrné je i „potlačení“ jemnější frakce.



Graf 5: Granulometrická křivka lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza.

Křemen

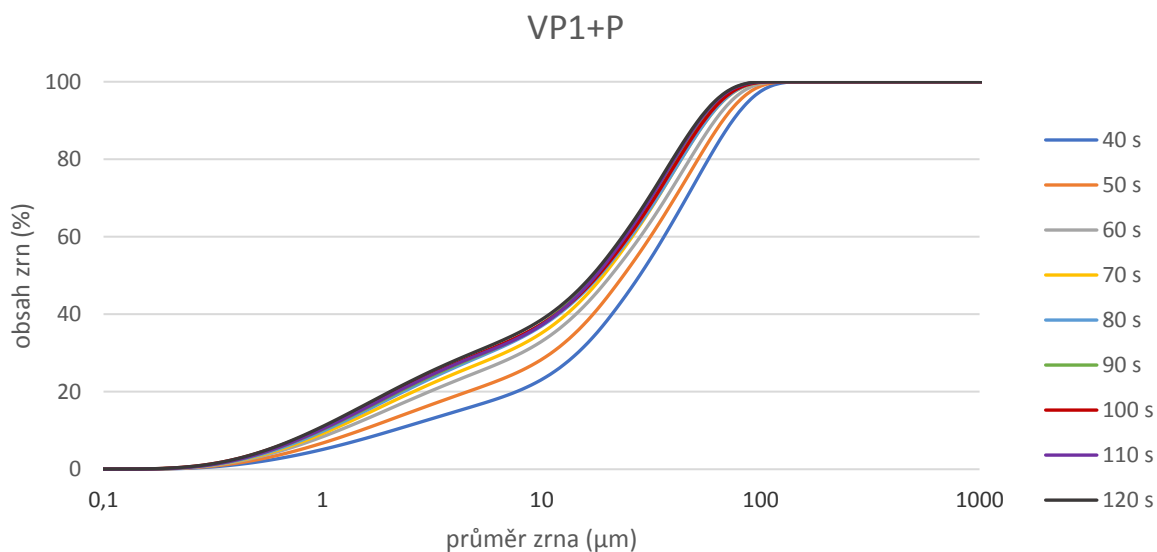
Níže uvedený graf 6 náleží křemenu, ke kterému bylo před mletím přidáno pojivo mikrokrystalická celulóza. Opět je zde pozorovatelné ovlivnění výsledku přidáním pojiva, zejména zvýraznění kratších mlecích časů. Zrnitostní křivky u delších mlecích časů v podstatě splývají. Podobně jako v předchozím příkladě ubylo jemnější frakce na úkor hrubší.



Graf 6: Granulometrická křivka křemene s pojivem mikrokrystalická celulóza.

Vápenec

U grafu 7, který náleží vápenci s pojivem mikrokrystalická celulóza, je pozorovatelné ovlivnění výsledků přidaným pojivem, jako tomu bylo u předchozích grafů 5 a 6. Ovlivnění je nejvýraznější v kratších mlecích časech. Od mlecího času 80 s granulometrické křivky splývají. Rozdíl mezi nejkratším a nejdelším mlecím časem představuje pro frakci pod 10 μm přibližně 20 %.

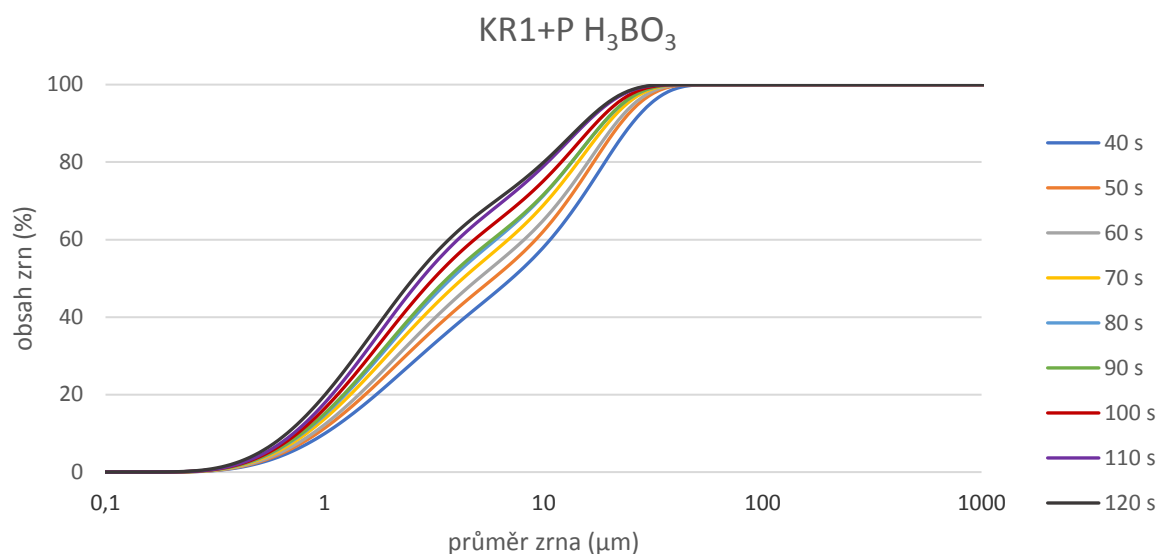


Graf 7: Granulometrická křivka vápence s pojivem mikrokrystalická celulóza.

Granulometrické křivky s pojivem kyselina boritá (H_3BO_3)

Křemen

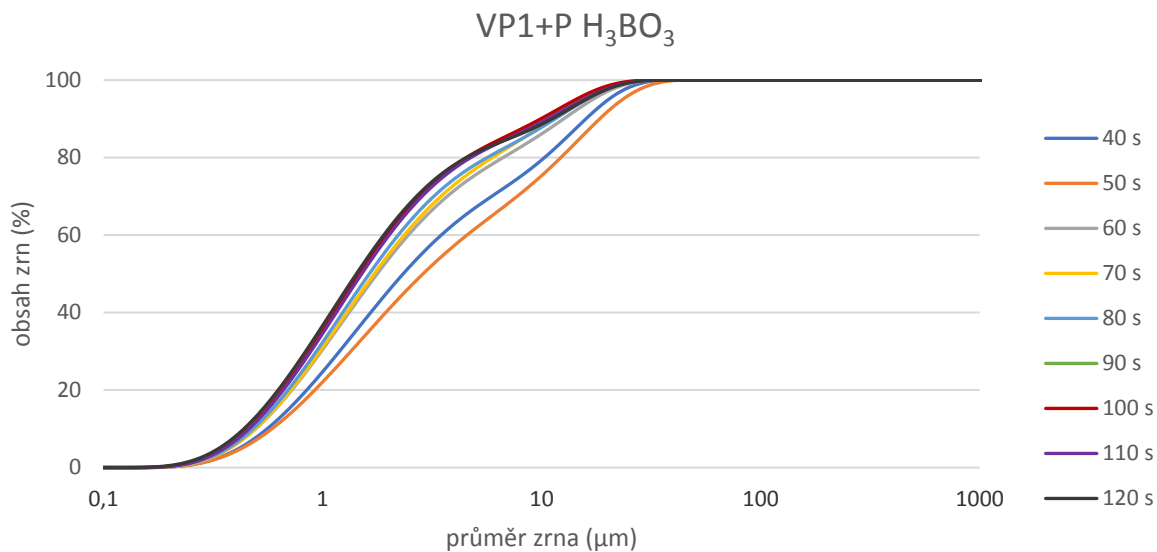
Graf 8 uvedený níže náleží křemenu s pojivem kyselina boritá H_3BO_3 . Díky přidání kyseliny borité dochází ke zjemnění zrnitosti vzorku. Jemnější zrnitost je pozorovatelná u všech mlecích časů. Například u frakce pod $10\ \mu m$ platí pro mlecí čas 40 s objemové zastoupení 60 %, u mlecích časů 120 s se jedná o 90 % celkového objemu vzorku.



Graf 8: Granulometrická křivka křemene s pojivem kyselina boritá H_3BO_3 .

Vápenec

U vápence vedl přidavek kyseliny borité před mletím k celkovému zjemnění výsledné zrnitosti vzorku pro všechny mlecí časy. Frakce pod $10\ \mu m$ představuje pro mlecí čas 40 s téměř 80 % celkového objemu vzorku a u 120 s je to až 90 %. Nepatrné zhoršení je viditelné pro čas 50 s. To může být do jisté míry spojeno s tzv. efektem cacking – nalepování vzorku na stěny mlecí misky.



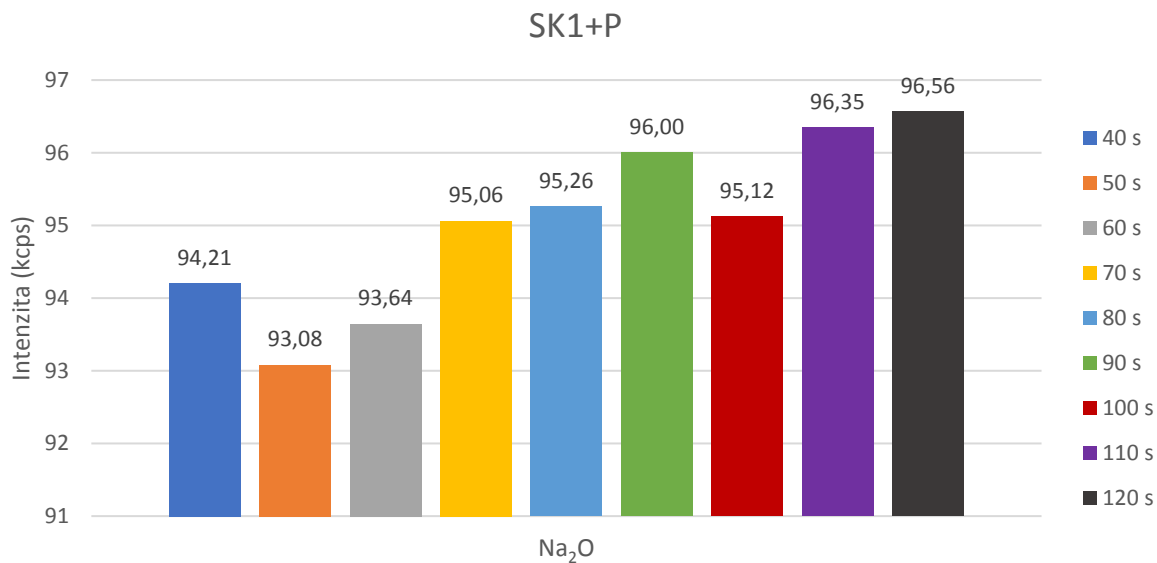
Graf 9: Granulometrická křivka vápence s pojivem kyselina boritá H₃BO₃.

4.2 Výsledky z WD-XRF analýzy

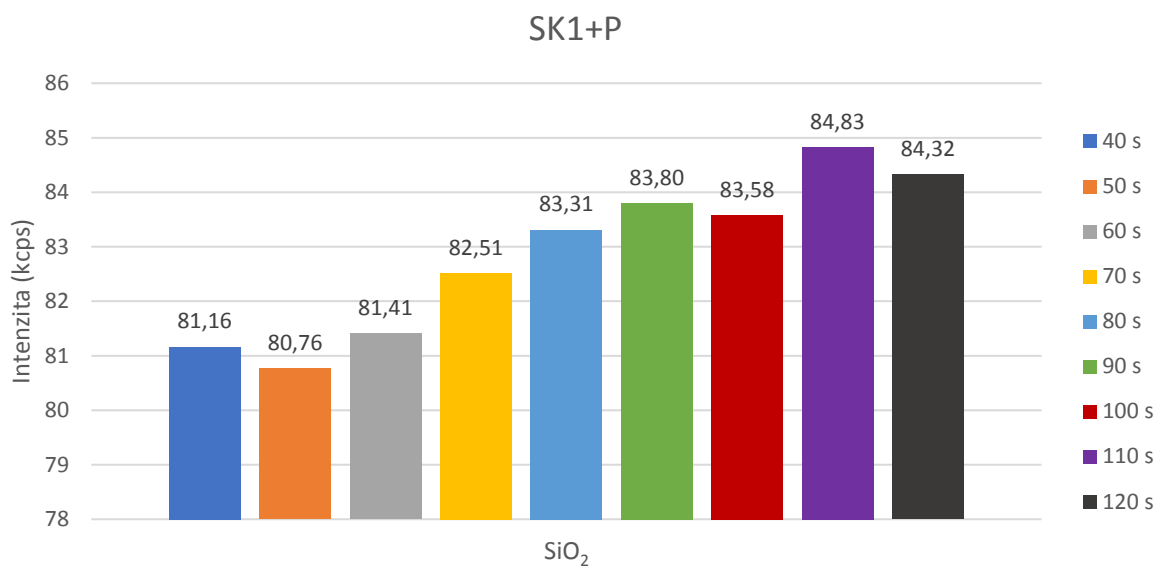
4.2.1 WD-XRF analýzy vzorků mletých za různých mlecích časů

Lahvové sklo s pojivem mikrokrystalická celulóza

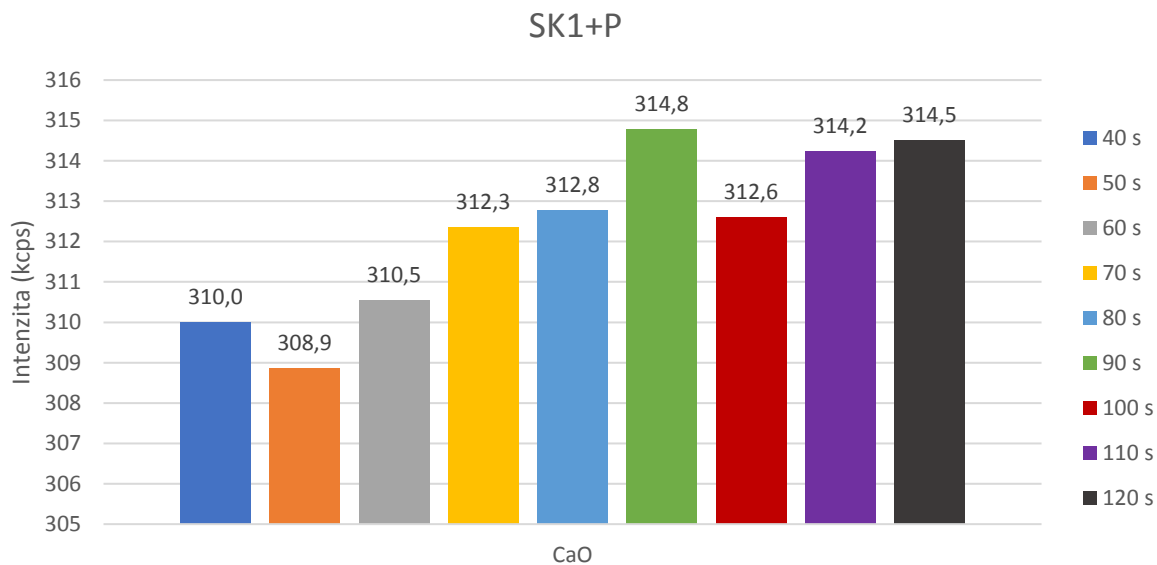
Z výsledku měření vyplývá postupný nárůst intenzity směrem k delším mlecím časům. Systematickou výjimku představuje pro většinu oxidů (kromě Fe₂O₃) mlecí čas 40 a 100 s. U všech oxidů jsou při 40 s naměřené intenzity vyšší než u 50 s, u mlecího času 100 s jsou zase naopak nižší než u 120 s. Zároveň platí, že od mlecího času 90 s naměřené intenzity více méně kulminují. Výjimku představuje opět Fe₂O₃, u kterého po mlecím čase 100 s intenzity klesají.



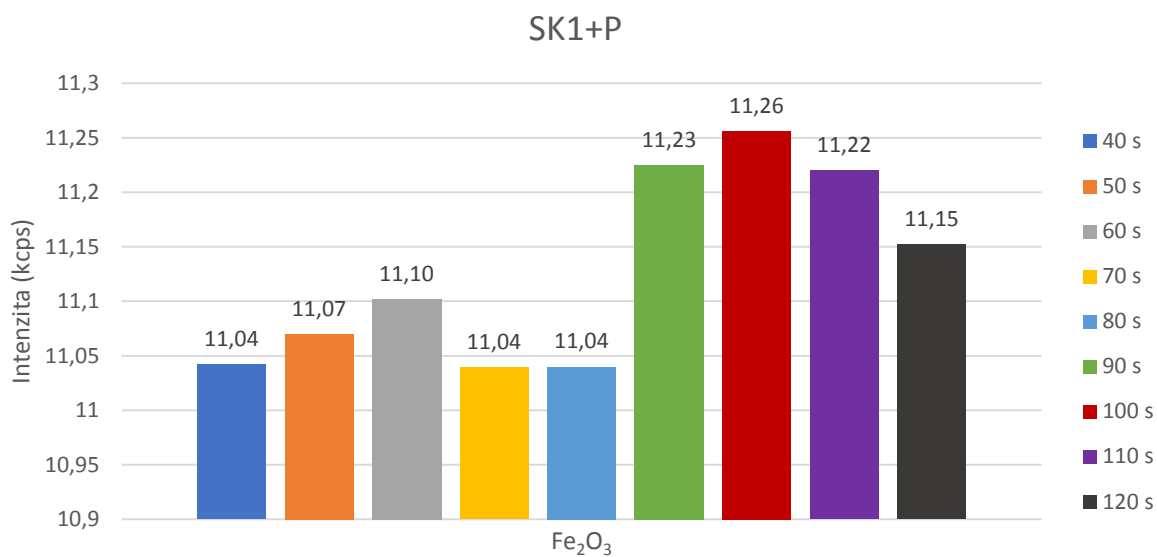
Graf 10: Naměřené intenzity Na₂O (kcps) lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mlecí časy.



Graf 11: Naměřené intenzity SiO₂ (kcps) lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mlecí časy.



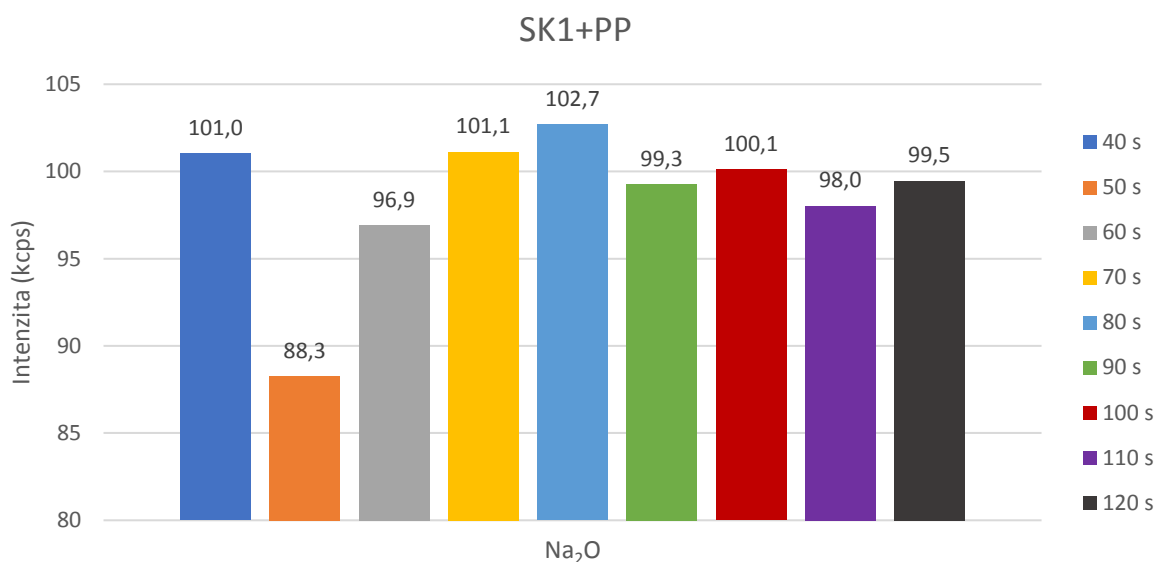
Graf 12: Naměřené intenzity CaO (kcps) lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mlecí časy.



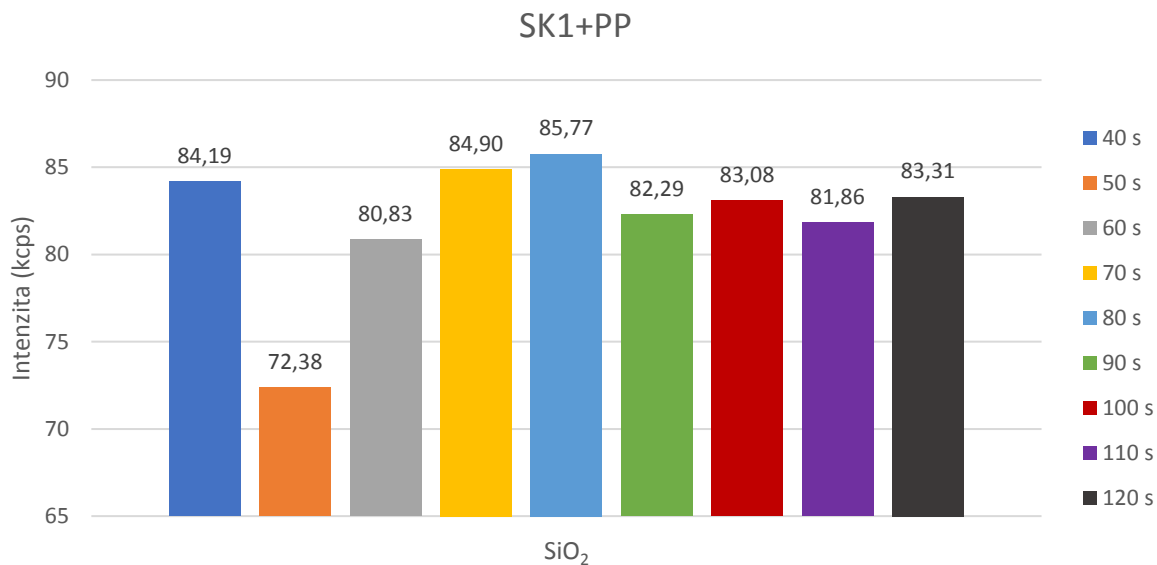
Graf 13: Naměřené intenzity Fe₂O₃ (kcps) lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mlecí časy.

Lahvové sklo s pojivem mikrokrystalická celulóza přidaném až po finálním namletí vzorku

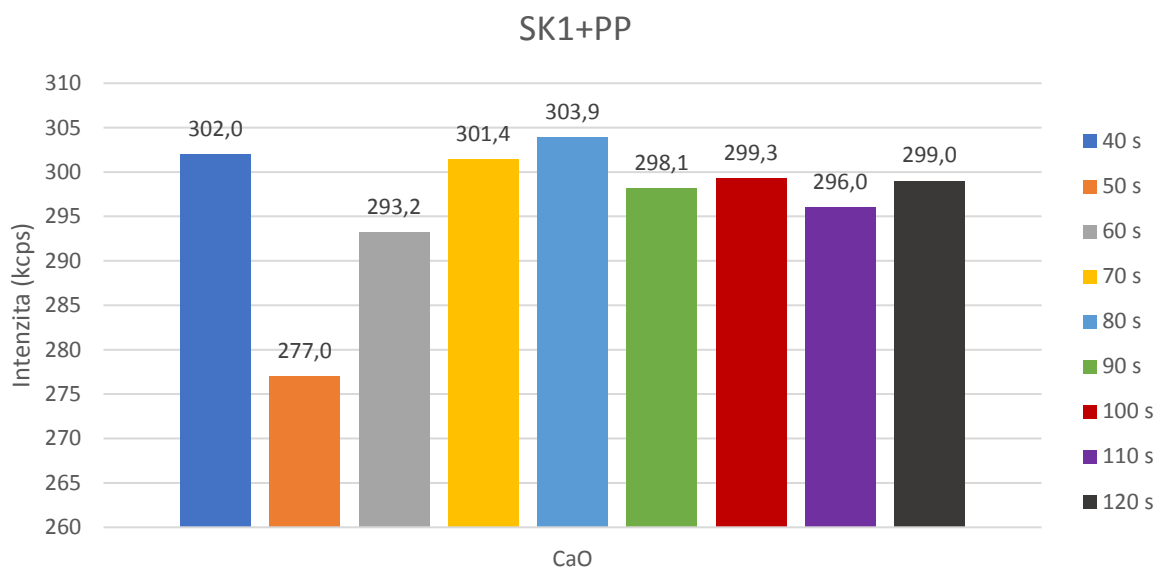
V grafech 14–17 jsou prezentovány výsledky měření lahvého skla s celulózou přidanou až po rozemletí vzorku na finální mlecí čas. Na první pohled je patrné, že ze zpracovaného souboru vybočují pro všechny měřené oxidy mlecí časy 50 a 60 s. Pro mlecí časy 40, 70 a 80 s získáváme nejvyšší intenzity u SiO_2 , Na_2O a CaO . Ve srovnání se sklem semletým s přidaným pojivem jsou intenzity u delších mlecích časů vyšší, kromě oxidu vápenatého. V případě oxidu železitého můžeme pozorovat, že kromě dvou časů (40 a 60 s) jsou intenzity podobné a liší se řádově v desetínách kcps.



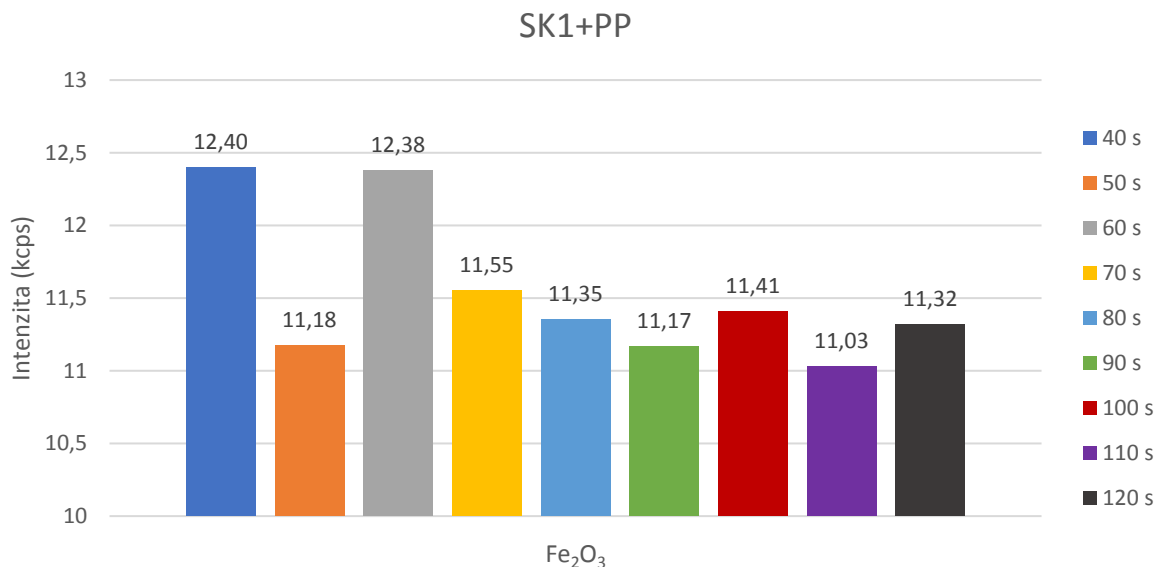
Graf 14: Naměřené intenzity Na_2O (kcps) lahvého skla s pojivem mikrokrystalická celulóza (přidané po mletí) pro různé mlecí časy.



Graf 15: Naměřené intenzity SiO_2 (kcps lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza (přidané po mletí) pro různé mlecí časy.



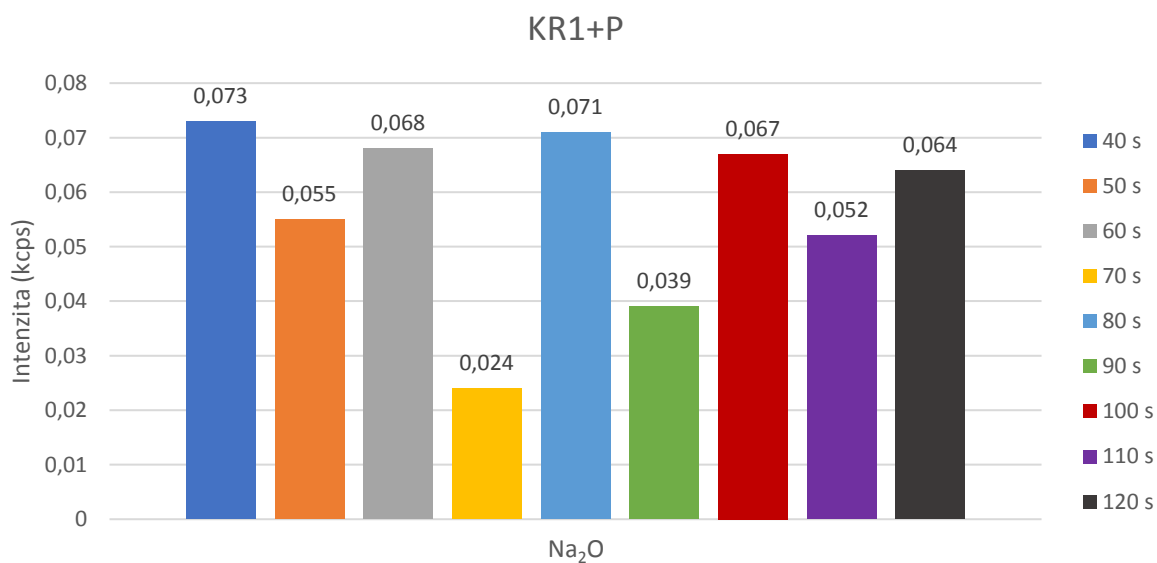
Graf 16: Naměřené intenzity CaO (kcps) lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza (přidané po mletí) pro různé mlecí časy.



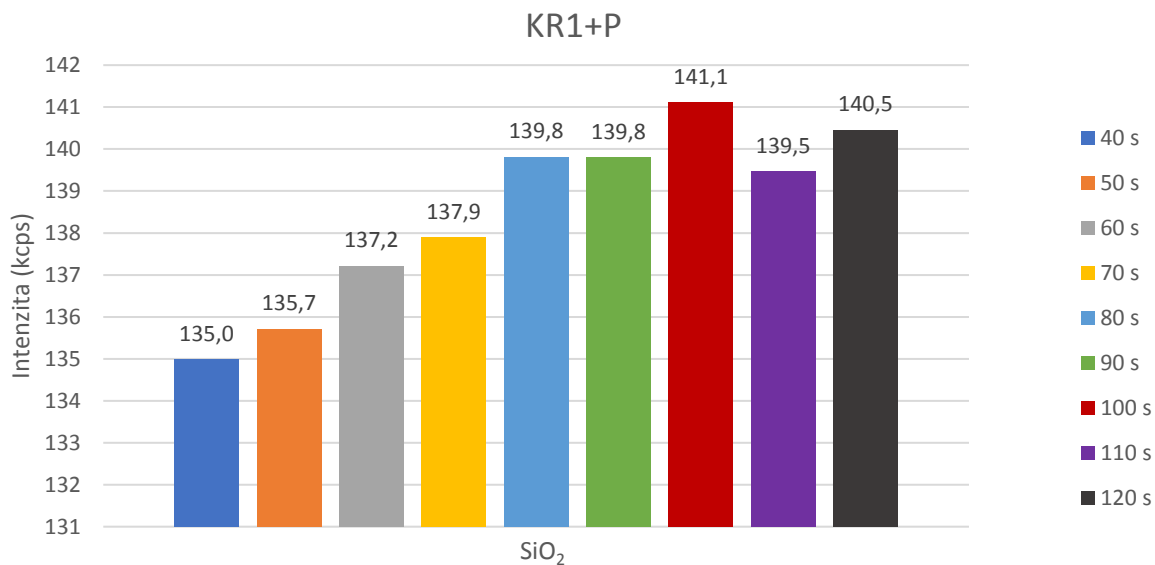
Graf 17: Naměřené intenzity Fe_2O_3 (kcps) lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza (přidané po mletí) pro různé mlecí časy.

Křemen s pojivem mikrokrystalická celulóza

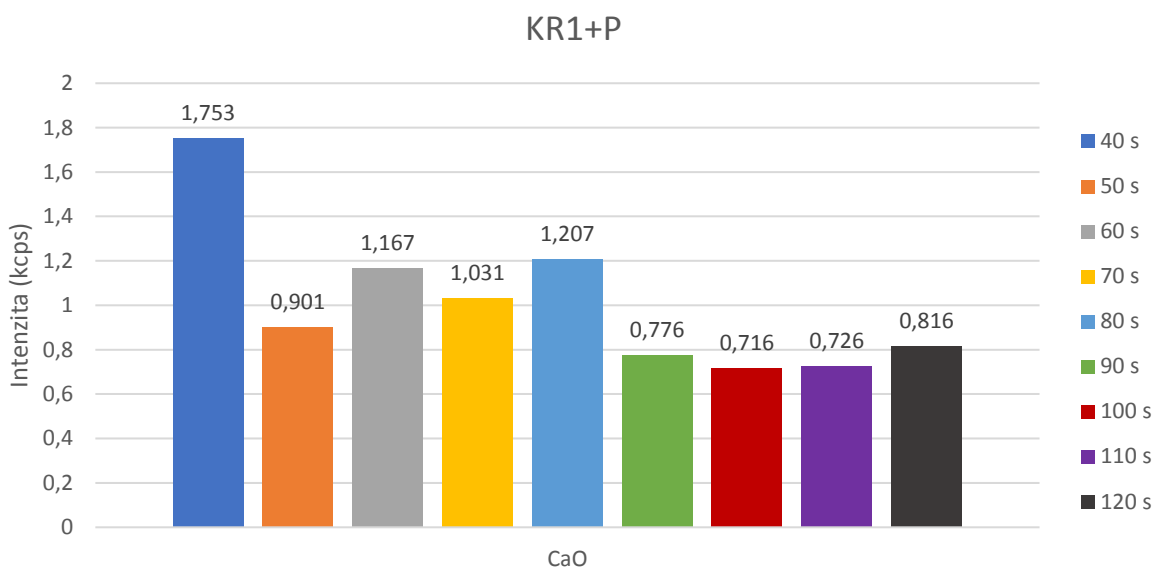
S narůstajícím časem mletí rostou i naměřené intenzity oxidu křemičitého a maxima nabývají pro 100 s. Oxid vápenatý dosahuje maximální intenzity u nejnižšího mlecího času, zbytek se výrazně nemění. Kromě jednoho vychýlení u oxidu železitého se další výsledky zdají být konzistentní. Zajímavým trendem jsou vyšší naměřené intenzity pro sudé mlecí časy v případě Na_2O .



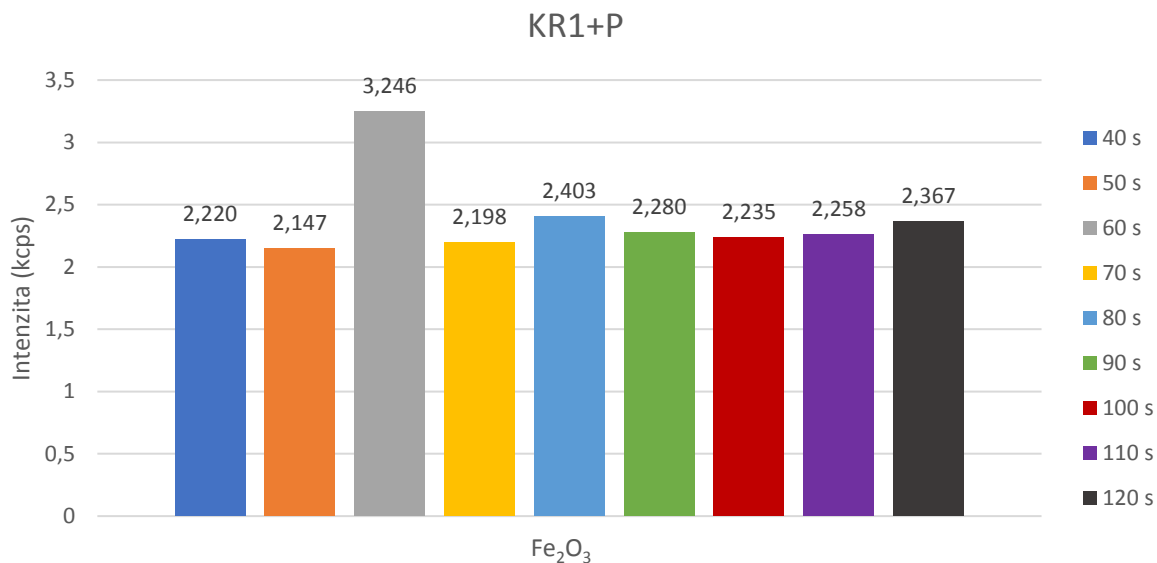
Graf 18: Naměřené intenzity Na_2O (kcps) křemene s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mlecí časy.



Graf 19: Naměřené intenzity SiO₂ (kcps) křemene s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mlecí časy.



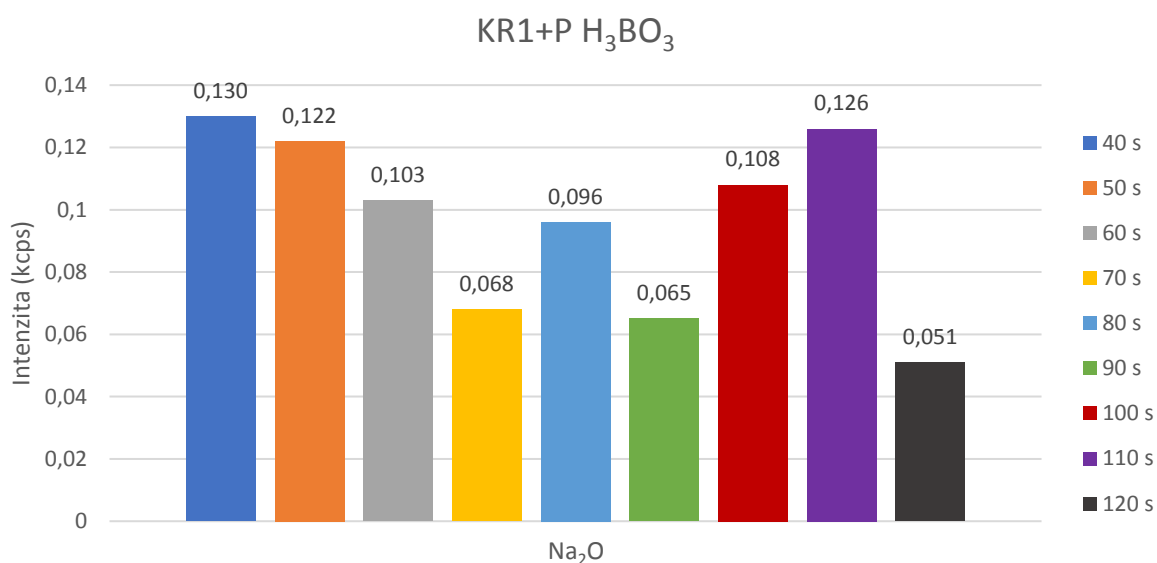
Graf 20: Naměřené intenzity CaO (kcps) křemene s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mlecí časy.



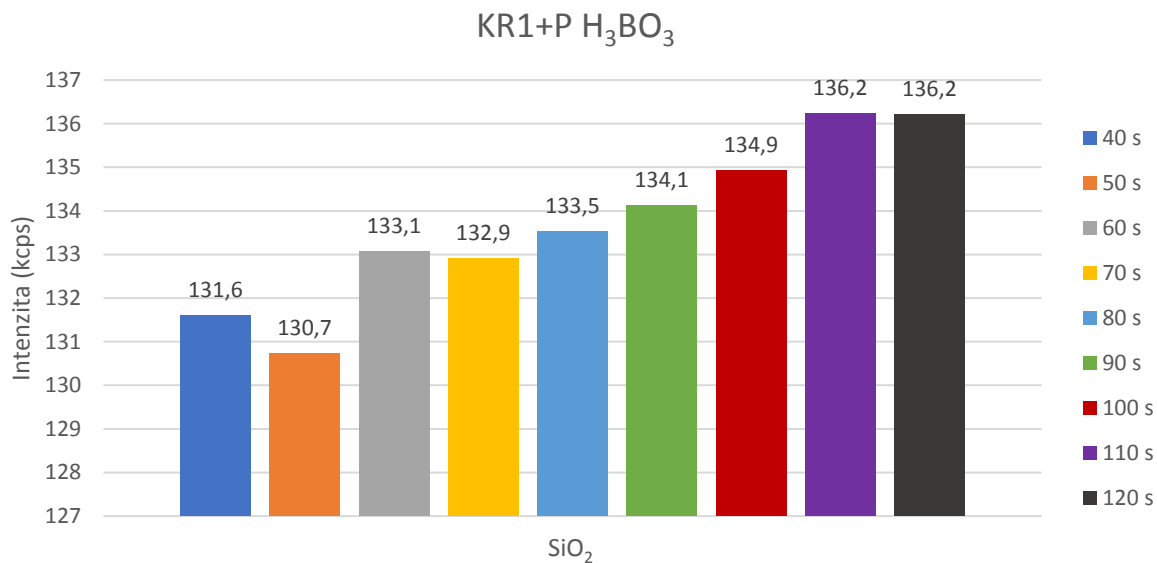
Graf 21: Naměřené intenzity Fe_2O_3 (kcps) křemene s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mlecí časy.

Křemen s pojivem kyseliny borité (H_3BO_3)

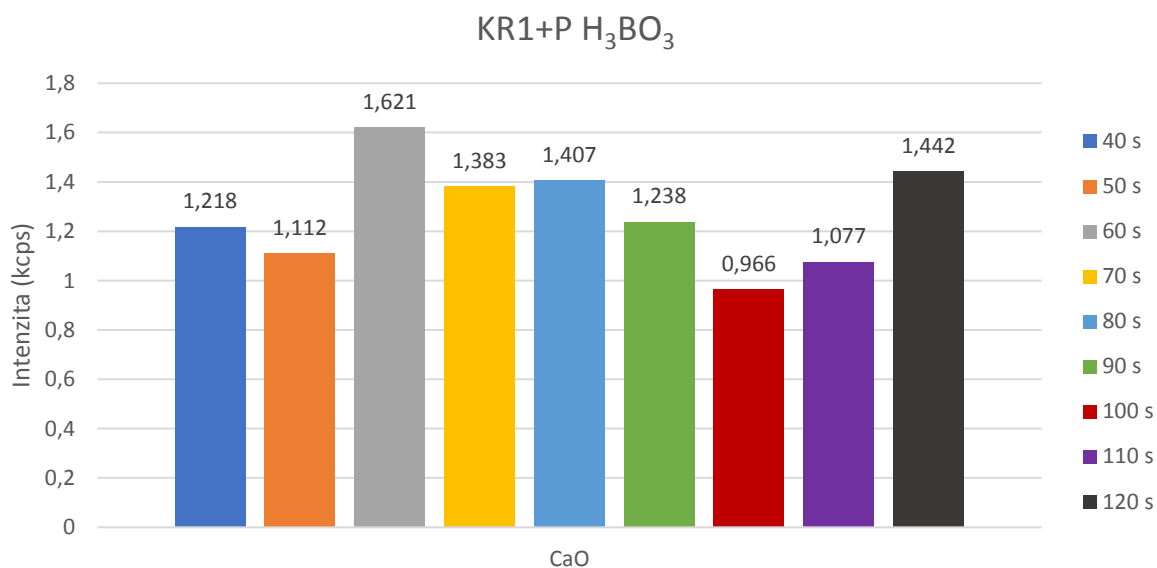
Naměřené intenzity oxidu sodného jsou variabilní a maxima dosahují už v prvním mlecím čase. Naopak minimální intenzity náleží času 120 s. Intenzita oxidu křemičitého má rostoucí tendenci a v posledních mlecích časech dosahuje maximálních intenzit. U oxidu vápenatého maximální intenzity náleží času 60 s, avšak intenzity dále slábnou až do času 100 s, kde lze pozorovat nejnižší intenzitu. Intenzity naměřené u oxidu železitého se zdají být relativně stálé, s nepatrným slábnutím směrem k delším mlecím časům.



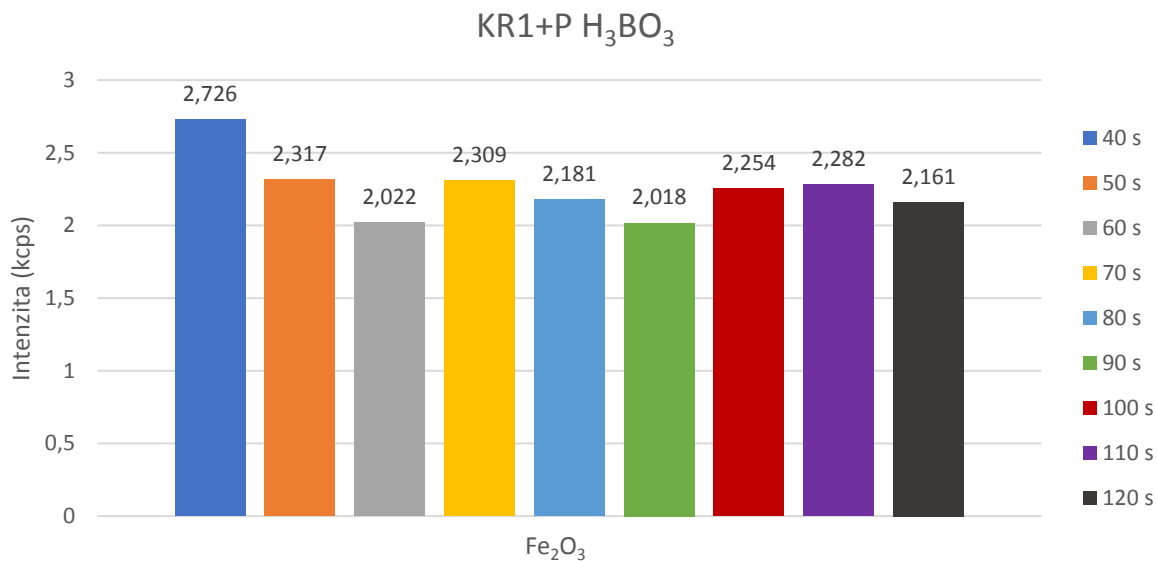
Graf 22: Naměřené intenzity Na_2O (kcps) křemene s pojivem kyseliny borité (H_3BO_3) pro různé mlecí časy.



Graf 23: Naměřené intenzity SiO₂ (kcps) křemene s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) pro různé mlecí časy.



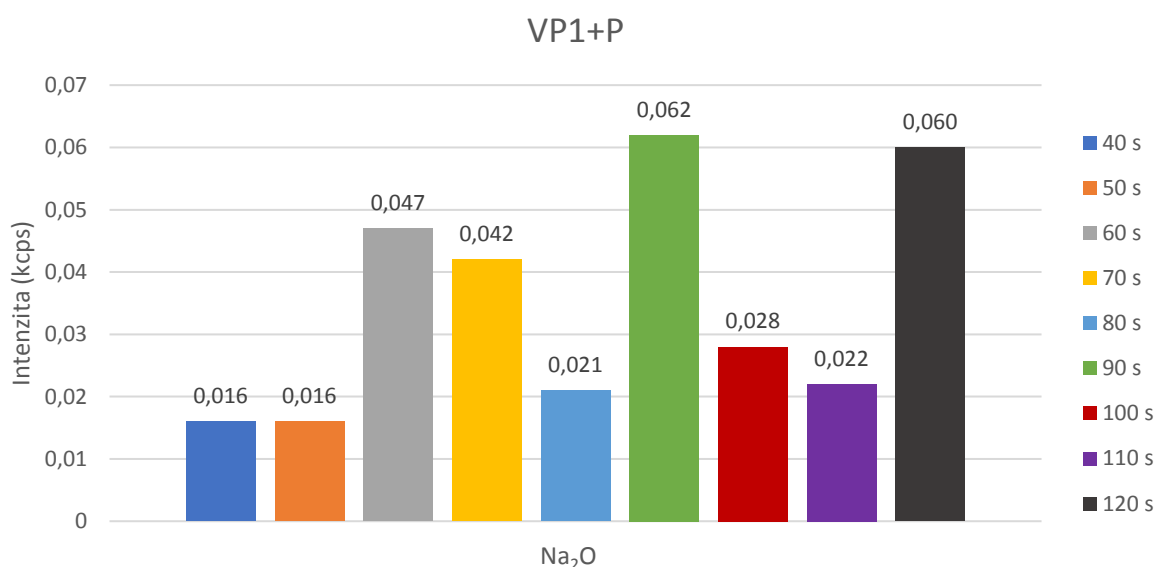
Graf 24: Naměřené intenzity CaO (kcps) křemene s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) pro různé mlecí časy.



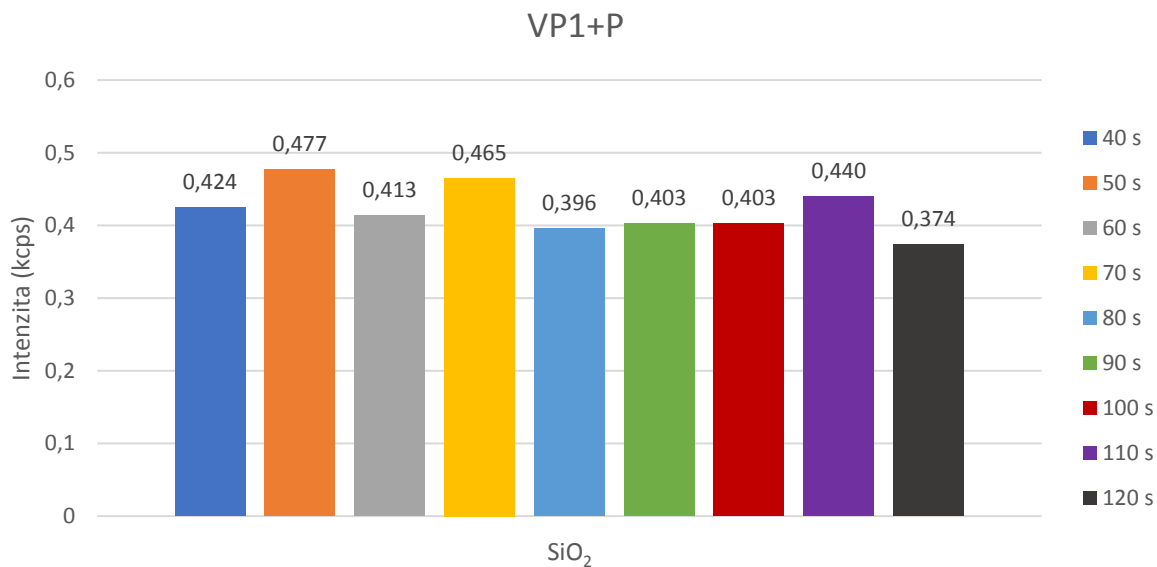
Graf 25: Naměřené intenzity Fe₂O₃ (kcps) křemene s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) pro různé mlecí časy.

Vápenec s pojivem mikrokrystalická celulóza

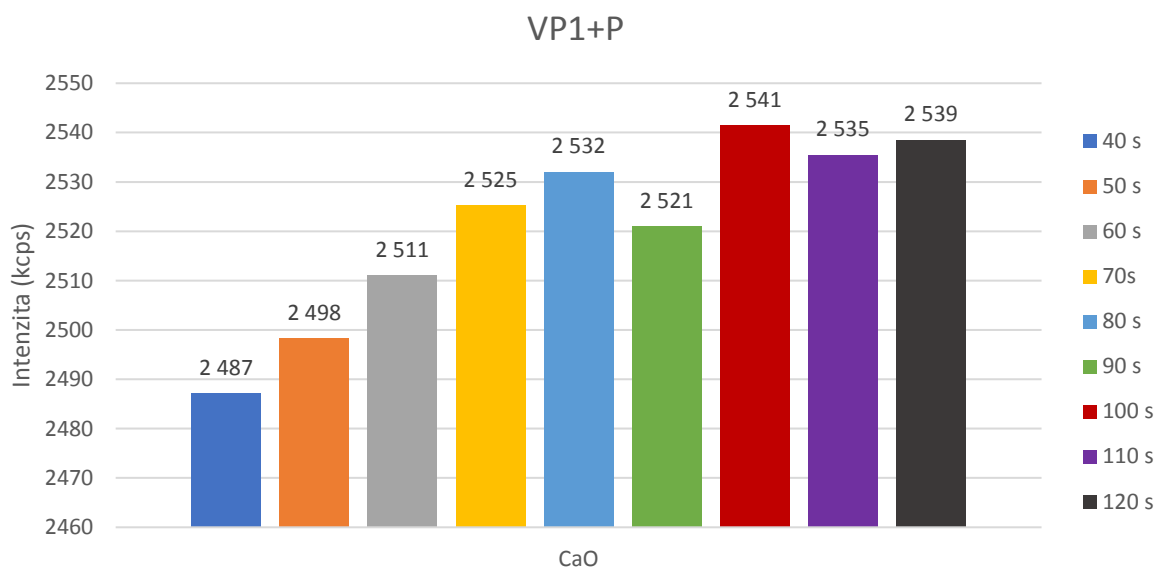
U oxidu vápenatého s narůstajícím mlecím časem roste i intenzita, která dosahuje maxima přibližně okolo mlecího času 100 s. Z příměsí je na délku mlecího času nejméně citlivý SiO₂, u kterého byly v celém rozsahu mlecích časů naměřeny velice podobné intenzity. Naopak jako velice variabilní se jeví Na₂O. Oxid železitý je velmi variabilní, avšak nejvyšších intenzit dosahuje v čase 100 s, podobně jako tomu bylo u oxidu vápenatého.



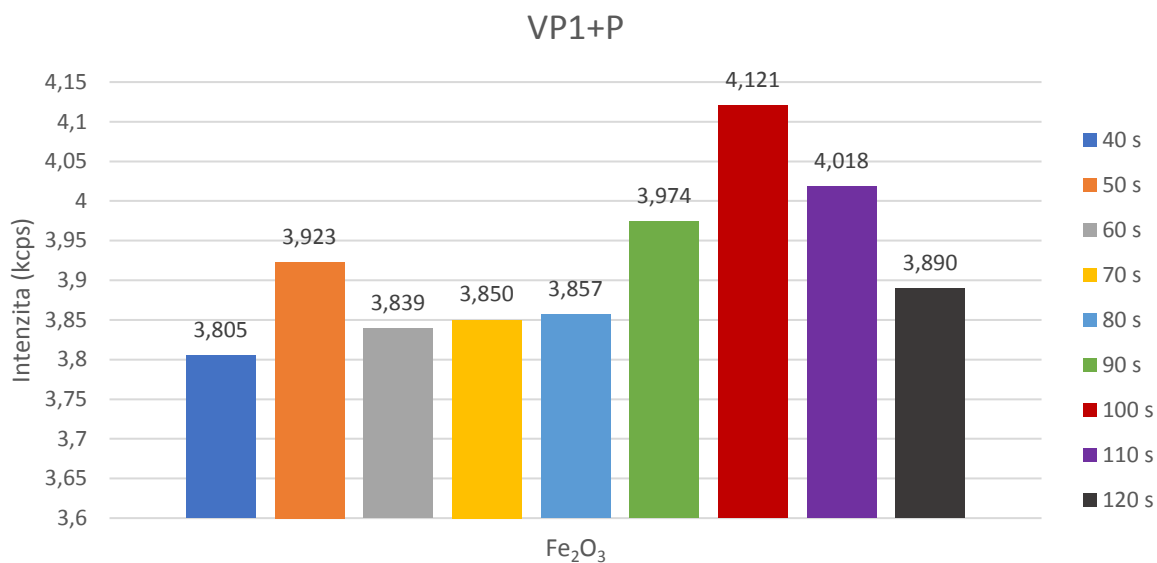
Graf 26: Naměřené intenzity Na₂O (kcps) vápence s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mlecí časy.



Graf 27: Naměřené intenzity SiO_2 (kcps) vápence s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mletí časy.



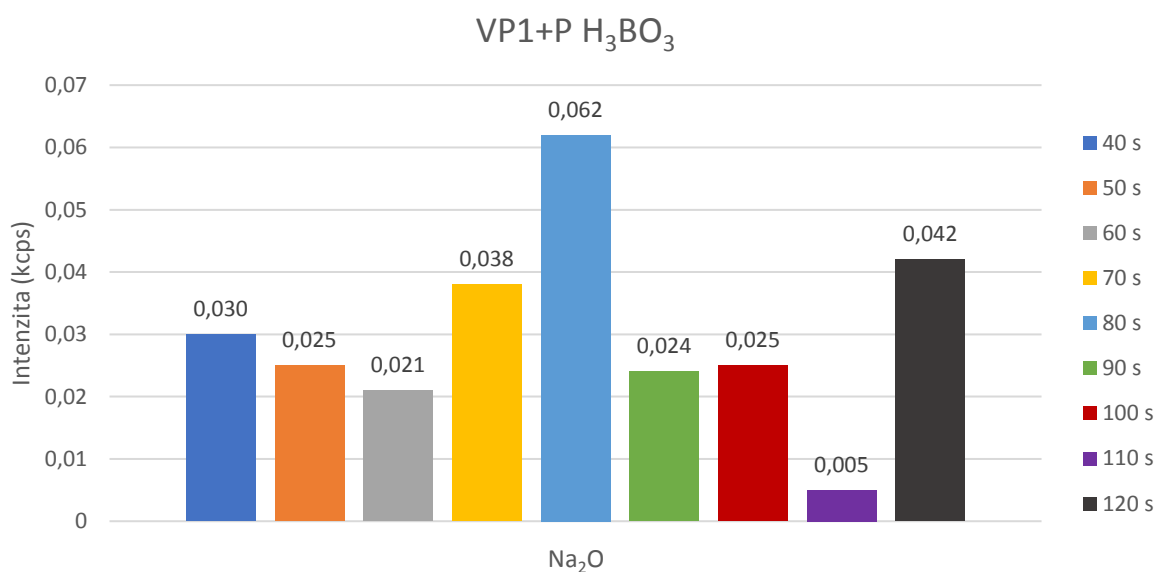
Graf 28: Naměřené intenzity CaO (kcps) vápence s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mletí časy.



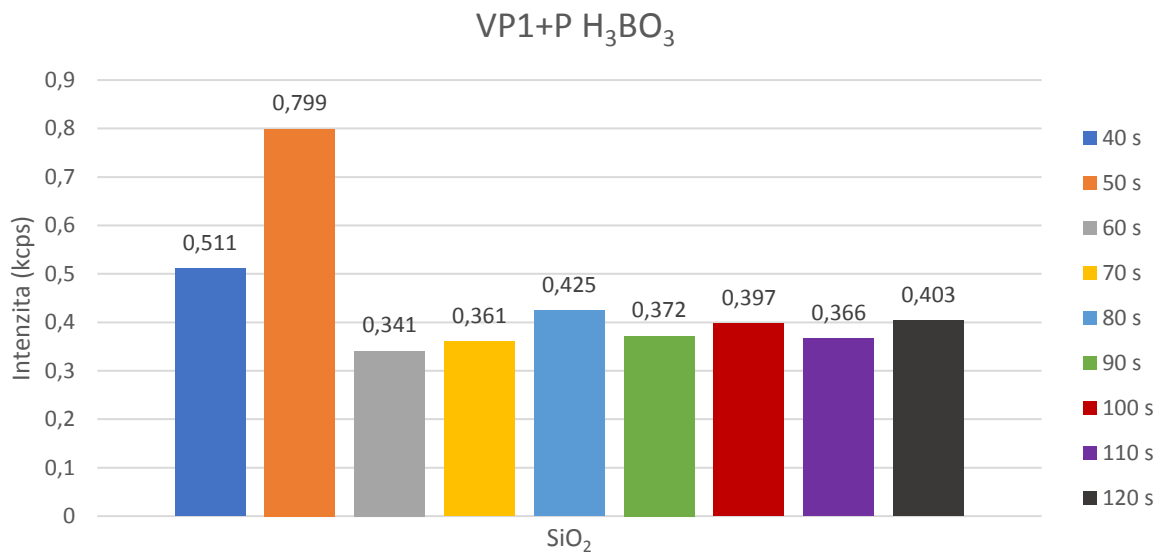
Graf 29: Naměřené intenzity Fe_2O_3 (kcps) vápence s pojivem mikrokrystalická celulóza pro různé mlecí časy.

Vápenec s pojivem kyseliny borité (H_3BO_3)

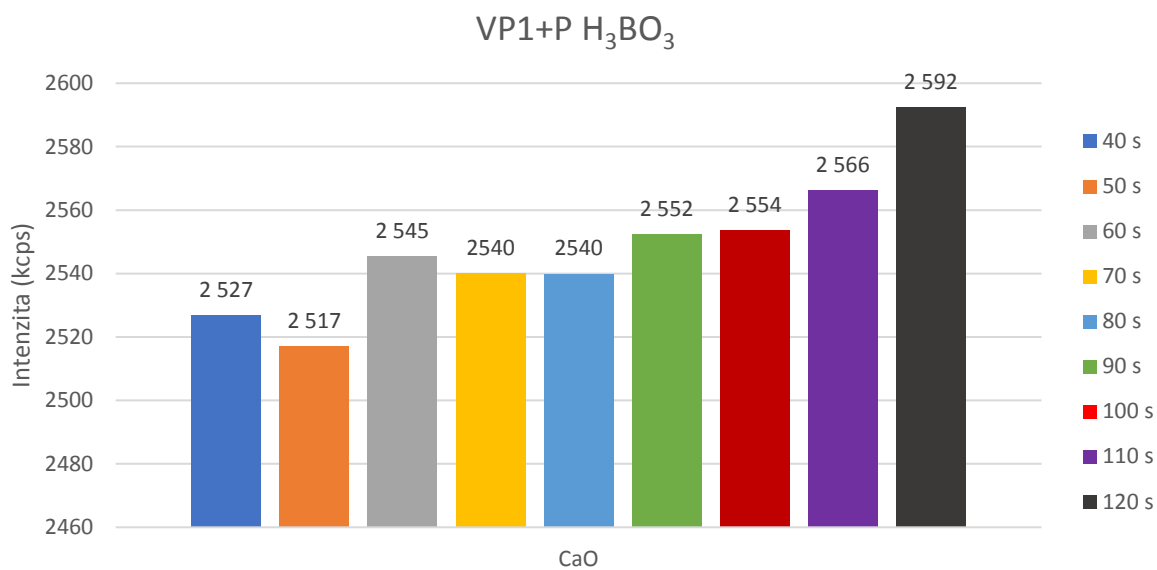
U oxidu vápenatého můžeme pozorovat postupný nárůst intenzit směrem k delším mlecím časům s rozdílem mezi nejkratším a nejdelším časem 75 kcps. U příměsí (SiO_2 , Na_2O a Fe_2O_3) se tento trend neprojevuje a platí, že jsou naměřené intenzity u všech mlecích časů relativně stabilní jen s náhodnými odchylkami. Maxima jsou pro příměsí zjištěna u mlecího času 80 s u Na_2O a 50 s u SiO_2 . Výjimku ze souboru představuje Fe_2O_3 , který vykazuje dva výrazné píky pro mlecí čas 40 a 120 s.



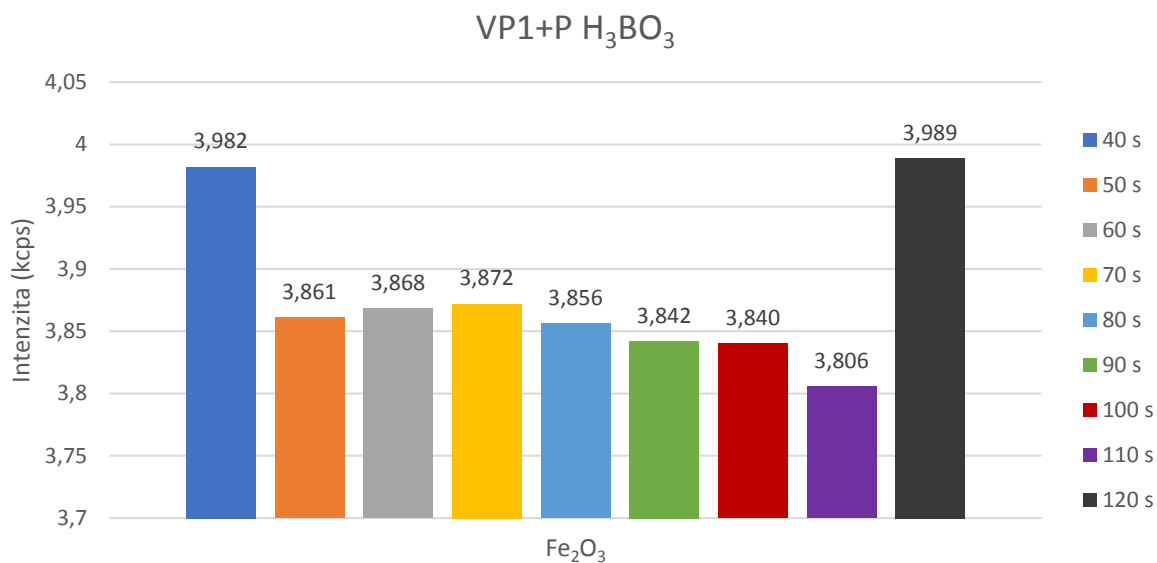
Graf 30: Naměřené intenzity Na_2O (kcps) vápence s pojivem kyseliny borité (H_3BO_3) pro různé mlecí časy.



Graf 31: Naměřené intenzity SiO₂ (kcps) vápence s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) pro různé mlecí časy.



Graf 32: Naměřené intenzity CaO (kcps) vápence s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) pro různé mlecí časy.

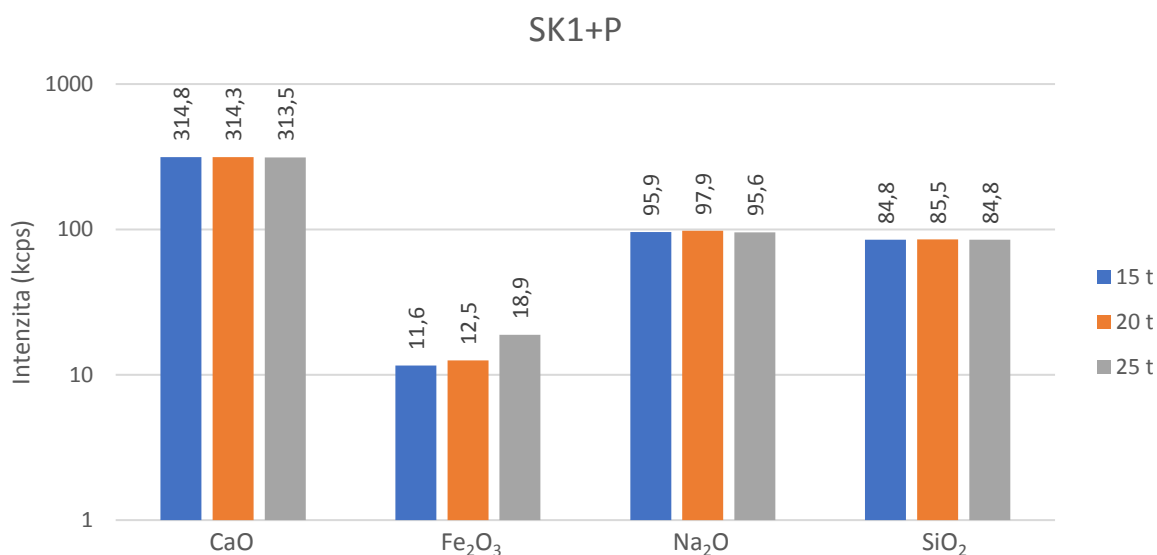


Graf 33: Naměřené intenzity Fe₂O₃ (kcps) vápence s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) pro různé mlecí časy.

4.2.2 WD-XRF analýzy vzorků lisovaných za různých lisovacích tlaků

Lahvové sklo s pojivem mikrokrystalická celulóza

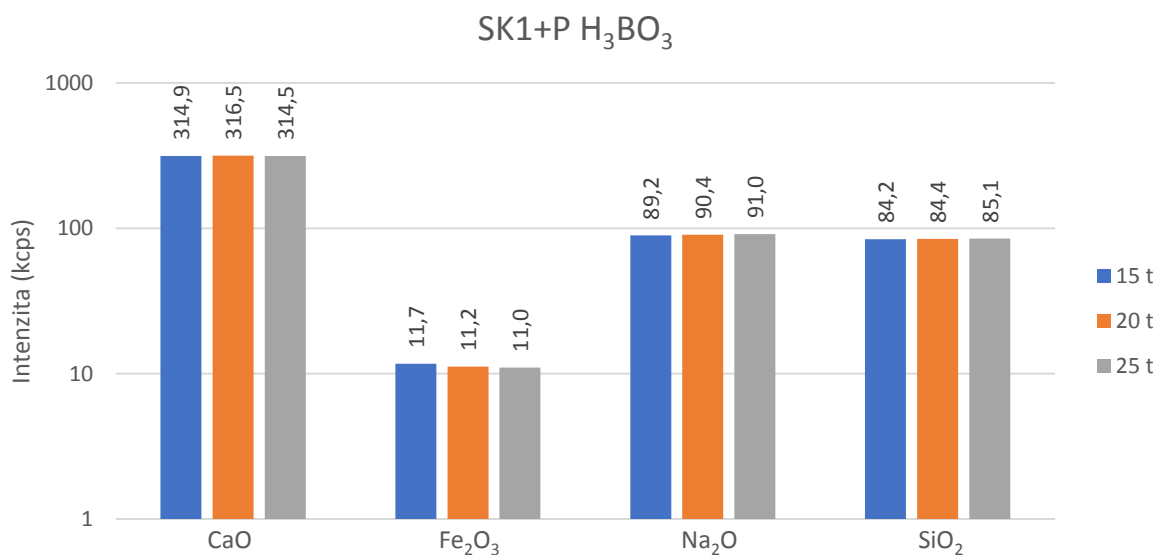
Z grafu 34 je patrné, že naměřené intenzity jsou si při různých tlacích velmi podobné. Jediná vyšší variabilita se projevuje u oxidu železitého, kde naměřené maximum odpovídá nejvyššímu tlaku a naopak.



Graf 34: Naměřené intenzity lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza (kcps) pro různé lisovací tlaky.

Lahvové sklo s pojivem kyseliny borité (H_3BO_3)

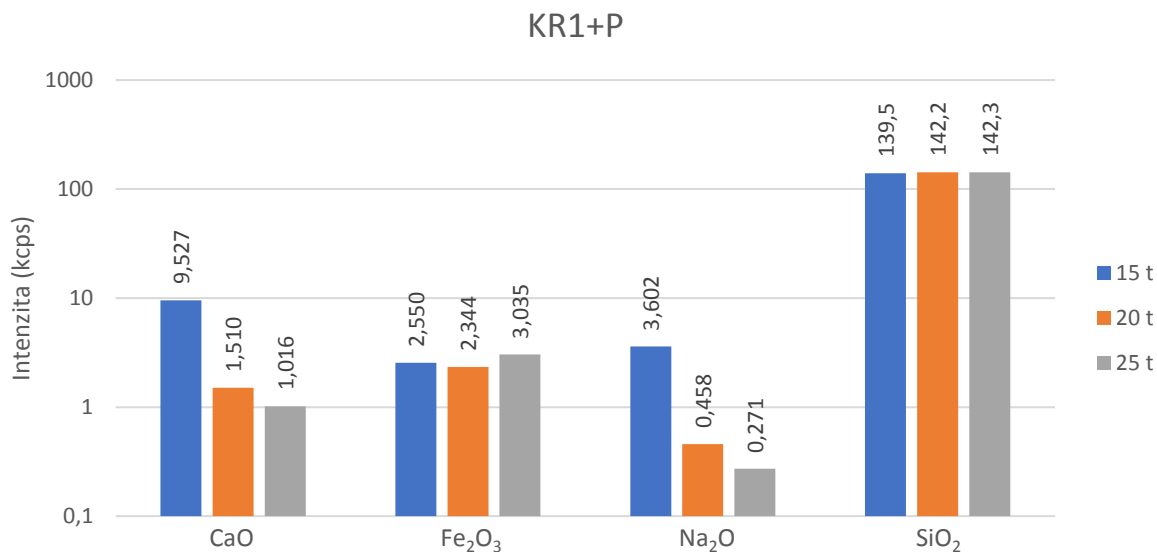
Z provedených měření (viz graf 35) vyplývá, že při lisování vzorků s kyselinou boritou rozdíl 10 t v lisovacím tlaku nevede k výraznější změně v naměřených intenzitách.



Graf 35: Naměřené intenzity lahvového skla s pojivem kyseliny borité (H_3BO_3) (kcps) pro různé lisovací tlaky.

Křemen s pojivem mikrokrystalická celulóza

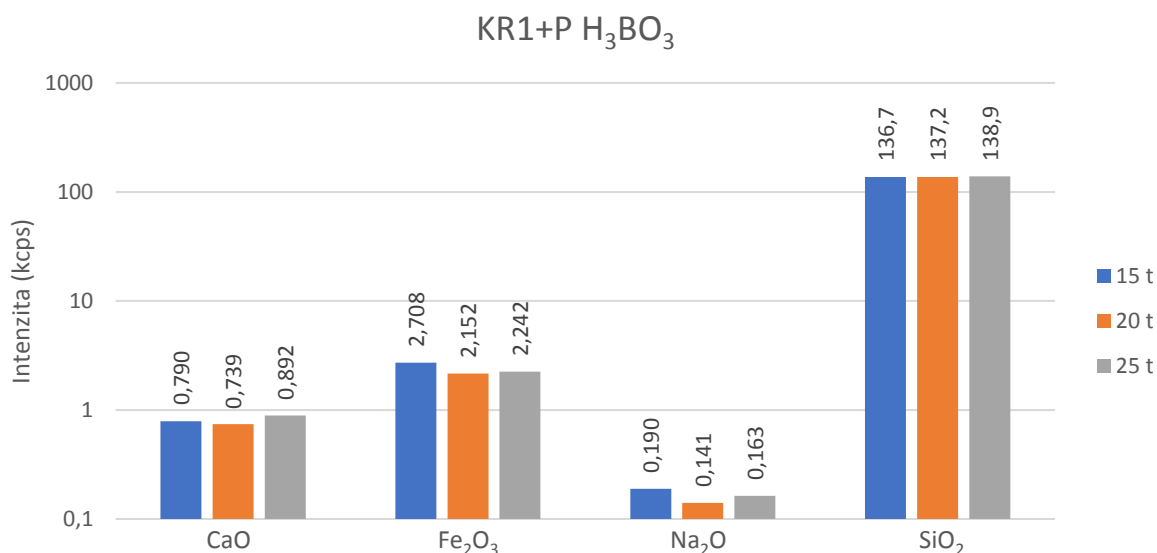
Křemen s mikrokrystalickou celulóзой vykazuje při různých tlacích vysokou variabilitu u všech oxidů, kromě oxidu křemičitého. U oxidu vápenatého můžeme vidět, že je maximální intenzita naměřena u nejnižšího tlaku, naopak u nejvyššího lisovacího tlaku je intenzita nejnižší. U Na_2O je situace v podstatě totožná. Opačný trend je možné konstatovat u Fe_2O_3 , v tomto případě ale s nižším rozkolísáním naměřených hodnot.



Graf 36: Naměřené intenzity křemene s pojivem mikrokrystalická celulóza (kcps) pro různé lisovací tlaky.

Křemen s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃)

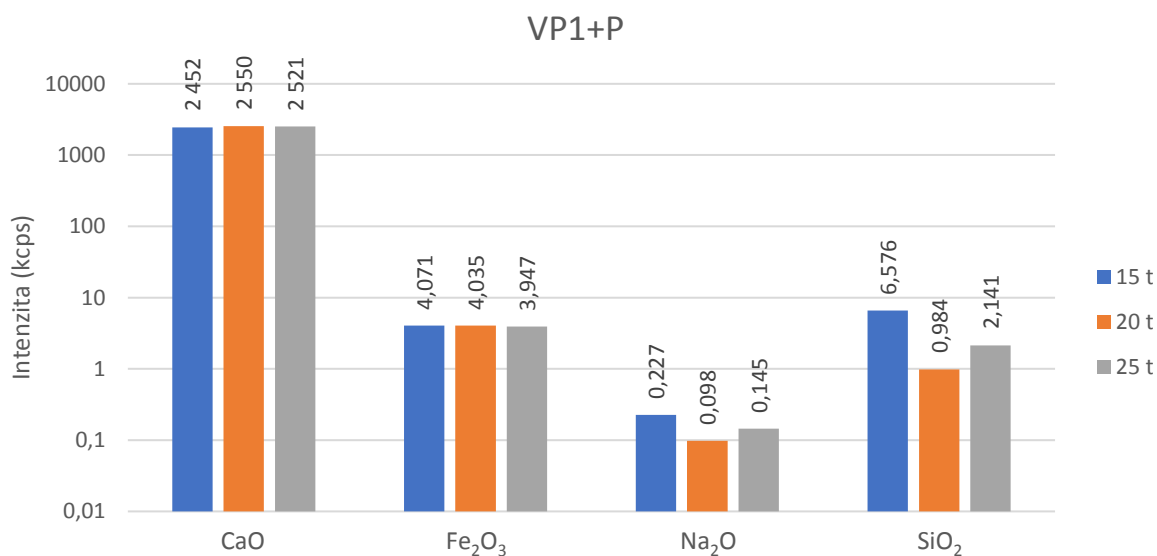
Ve srovnání s krystalickou celulózou jsou výsledky pro křemen lisovaný s kyselinou boritou za různých maximálních tlaků velice vyrovnané pouze s nepatrným rozkolísáním pro jednotlivé oxidy. S výjimkou SiO₂ jsou rozdíly jen v řádu desetin.



Graf 37: Naměřené intenzity křemene s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) (kcps) pro různé lisovací tlaky.

Vápenec s pojivem mikrokrystalická celulóza

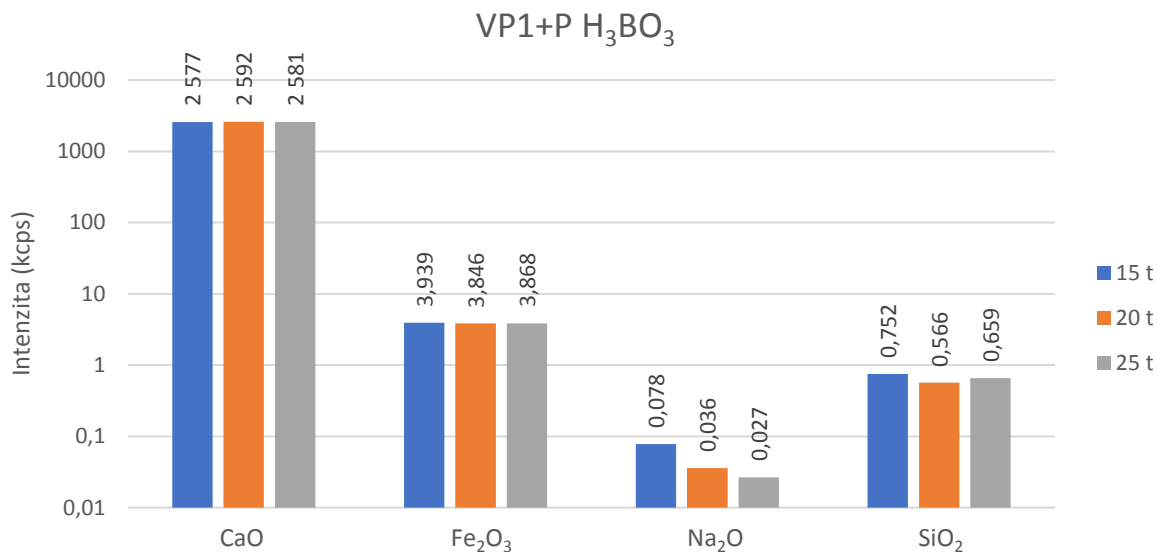
Intenzity CaO a Fe₂O₃ se chovají při změně lisovacího tlaku poměrně konzervativně. U CaO bylo zjištěno maximum pro lisovací tlak 20 t a u Fe₂O₃ pro 15 t. U oxidu sodného a křemičitého jsou výsledky variabilní. Trend je pro oba prvky totožný, což znamená, že maximálních intenzit dosahují při nejnižším lisovacím tlaku (15 t) a minimálních intenzit dosahují při středním tlaku 20 tun.



Graf 38: Naměřené intenzity vápenec s pojivem mikrokrystalická celulóza (kpcs) pro různé lisovací tlaky.

Vápenec s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃)

Pro pojivo kyseliny borité opět platí, že jsou si naměřené intenzity velice podobné s výjimkou Na₂O a SiO₂, který však ve zvolené surovině představuje jen příměs. Nepatrnou variabilitu lze pozorovat u oxidu sodného a křemičitého. Oxid sodný dosahuje maximálních intenzit u nejnižšího lisovacího tlaku a minimálních intenzit u nejvyššího lisovacího tlaku. Pro oxid křemičitý platí, že nejnižší intenzita byla naměřena pro lisovací tlak 20 t.

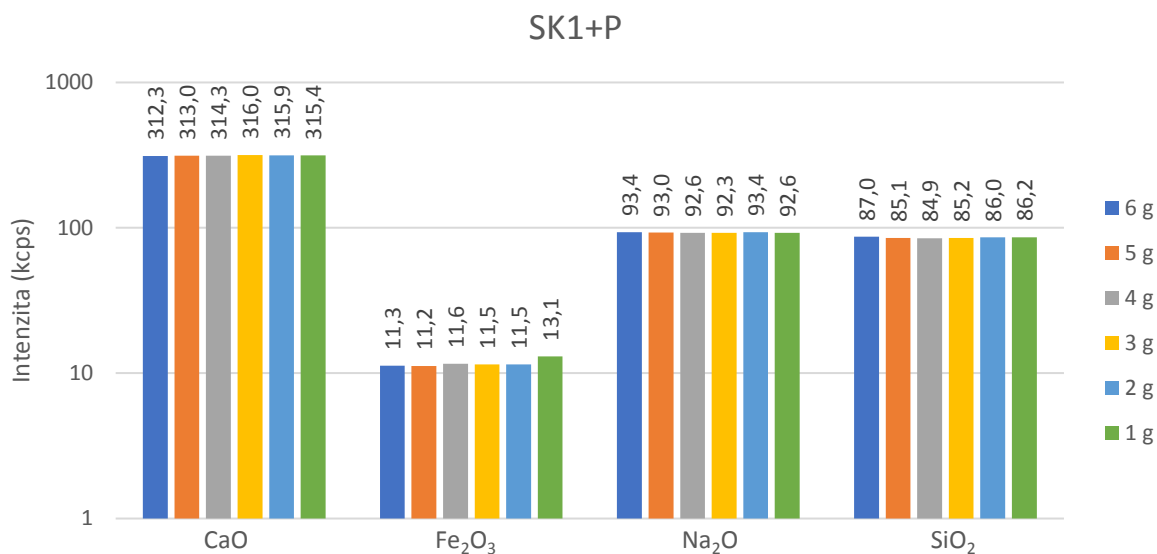


Graf 39: Naměřené intenzity vápence s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) (kcps) pro různé lisovací tlaky.

4.2.3 WD-XRF analýzy vzorků lisovaných z různých navážek

Lahvové sklo s pojivem mikrokrystalická celulóza

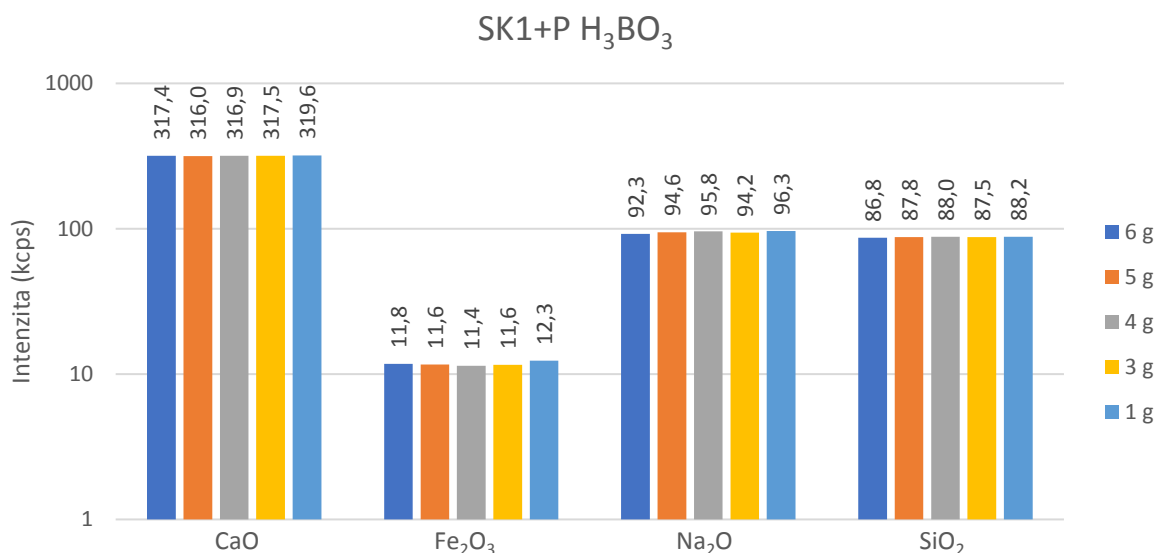
Zde je možné pozorovat výsledky z WD-XRF analýzy lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza. Intenzity jednotlivých oxidů jsou velmi podobné a liší se nepatrně. Jediná vyšší variabilita je u oxidu železitého, kde bylo zjištěno maximum u 1 g vzorku.



Graf 40: Naměřené intenzity lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza (kcps) pro různými navážkami.

Lahvové sklo s pojivem kyseliny borité (H_3BO_3)

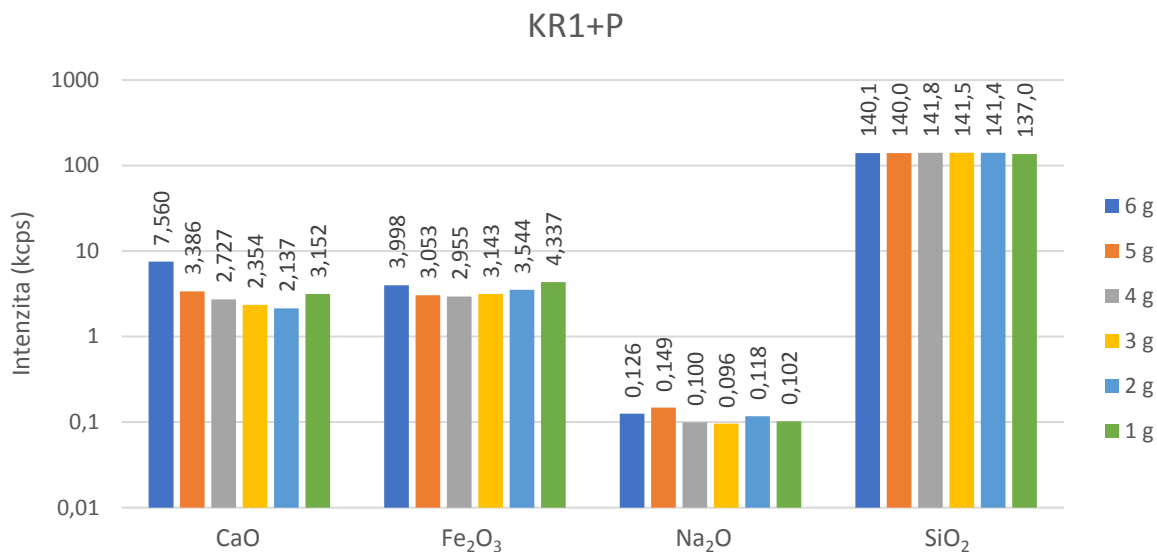
Tableta s navázkou 2 g byla poškozená a nebylo ji možné změřit. U ostatních navážek jsou naměřené intenzity opět velice vyrovnané jen s nepatrnou variabilitou, kterou není možné připisovat proměnlivému množství vzorku. Pouze u Fe_2O_3 dochází opět k nepatrnému navýšení intenzit pro vzorek 1 g.



Graf 41: Naměřené intenzity lahvového skla s pojivem kyseliny borité (H_3BO_3) (kcps) pro různé navážky.

Křemen s pojivem mikrokrystalická celulóza

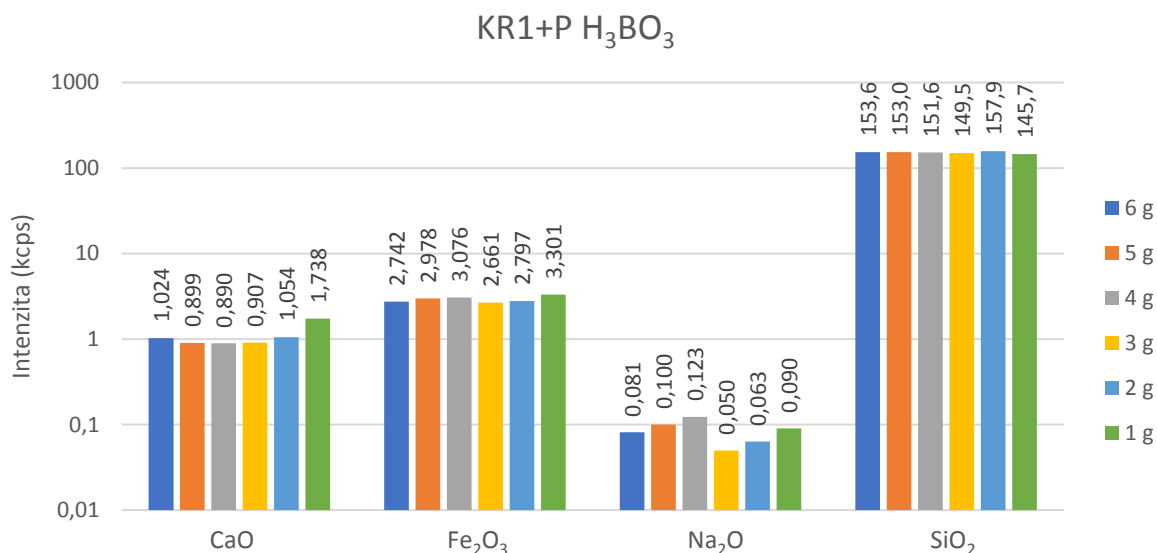
V případě křemene s pojivem mikrokrystalická celulóza vidíme s výjimkou SiO_2 výraznější variabilitu v naměřených intenzitách jednotlivých oxidů. U oxidu vápenatého má naměřená intenzita od 6 g po 2 g navážku sestupnou tendenci s výjimkou 1 g, kde intenzita opět narůstá. To stejné platí i pro oxid železitý, ale zde je maximální intenzita u navážky 1 g. Oxid sodný dosahuje maximální intenzity u navážky 5 g a minimální intenzity u navážky 4 g.



Graf 42: Naměřené intenzity křemene s pojivem mikrokrystalická celulóza (kcps) pro různé navážky.

Křemen s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃)

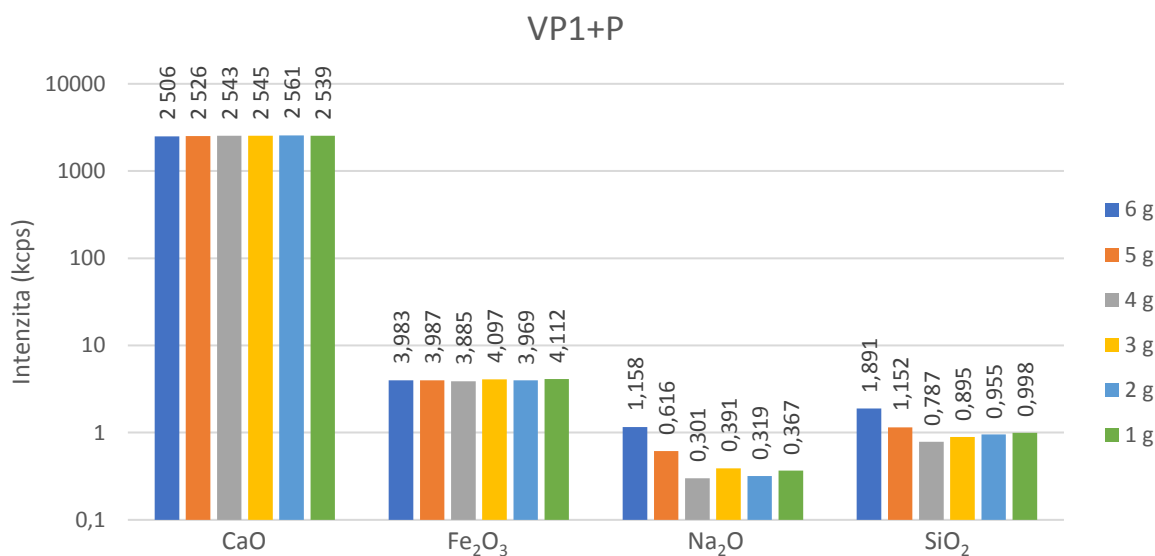
U oxidu vápenatého a železitého můžeme pozorovat podobný trend. Intenzity dosahují maxima s nejnižší navážkou. Intenzita oxidu křemičitého je poměrně stálá s maximem u 2 g. Největší variabilitu můžeme pozorovat u oxidu sodného, kde intenzity slábnou směrem k vyšším navážkám. Maxima však dosahují u 4 g.



Graf 43: Naměřené intenzity křemene s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) (kcps) pro různé navážky.

Vápenec s pojivem mikrokrystalická celulóza

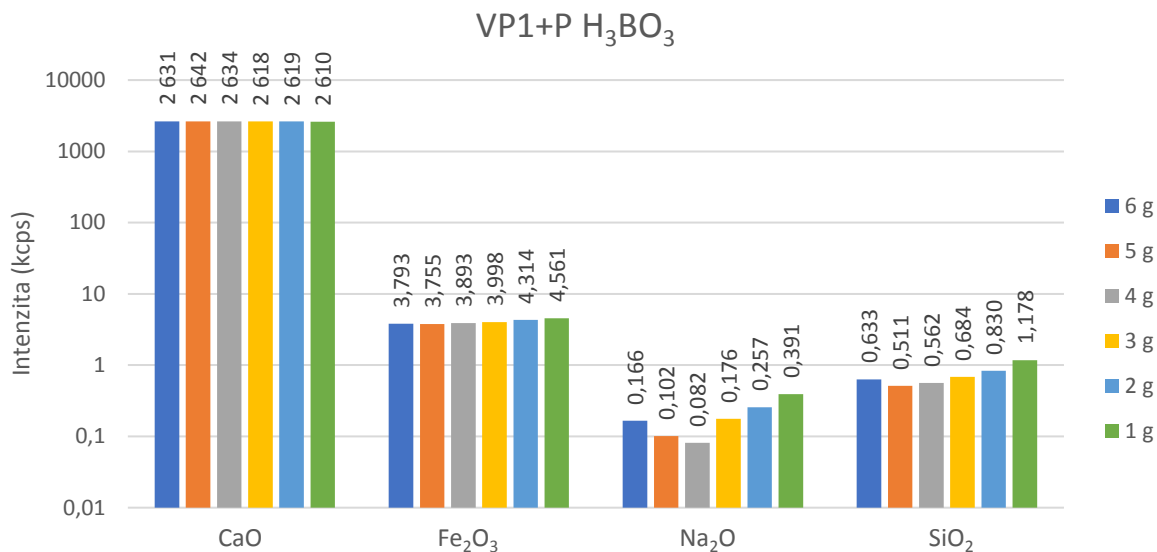
U oxidů vápenatého a železitého se pro jednotlivé navážky intenzity liší pouze minimálně. Naopak u oxidů, které ve vápencích představují typicky pouze příměs, jsou naměřené intenzity variabilní. Intenzita oxidu sodného dosahují maxima u navážky 6 g a minima u navážky 4 g. Podobná situace je i u oxidu křemičitého, kde ale intenzita od navážky 4 g narůstá.



Graf 44: Naměřené intenzity vápence s pojivem mikrokrystalická celulóza (kcps) pro různé navážky.

Vápenec s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃)

V případě vápence s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) je situace velmi podobná předchozímu grafu 44, tedy vápenci s pojivem mikrokrystalická celulóza. Rozdíl je jen ve výtěžku intenzit pro jednotlivé oxidy. Pouze u oxidu sodného a křemičitého lze pozorovat výraznější variabilitu. Maximálních intenzit dosahuje oxid sodný u navážky 1 g a minimální u navážky 4 g, kde intenzity narůstají až do 6 g. Podobně je tomu u oxidu křemičitého, kde však byla naměřena minimální intenzita u navážky 5 g.

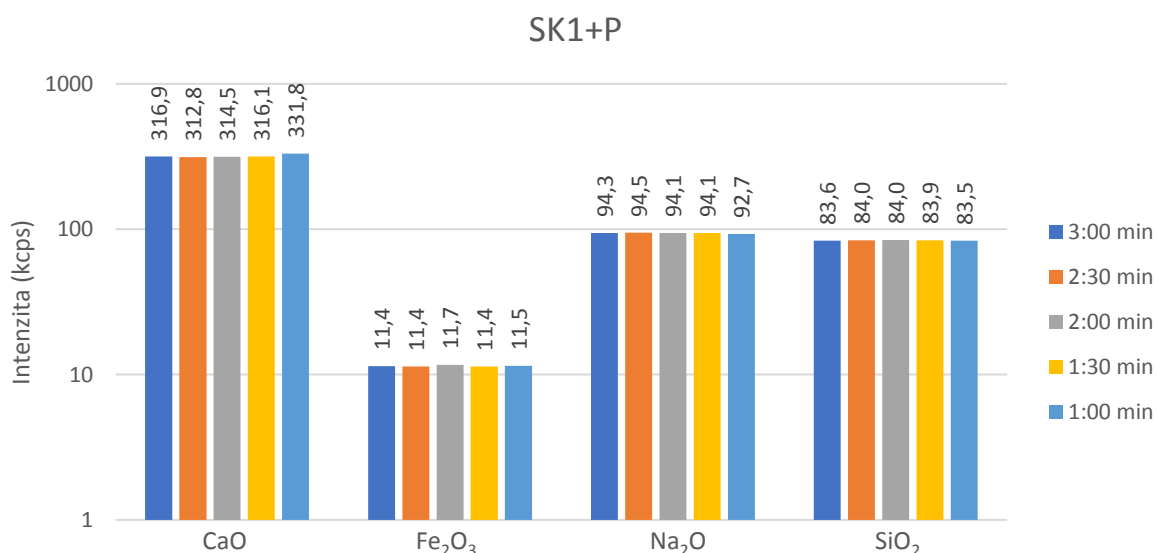


Graf 45: Naměřené intenzity vápence s pojivem kyseliny borité (H₃BO₃) (kcps) pro různé navážky.

4.2.4 WD-XRF analýzy vzorků lisovaných za různých lisovacích časů tlaku

Lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza

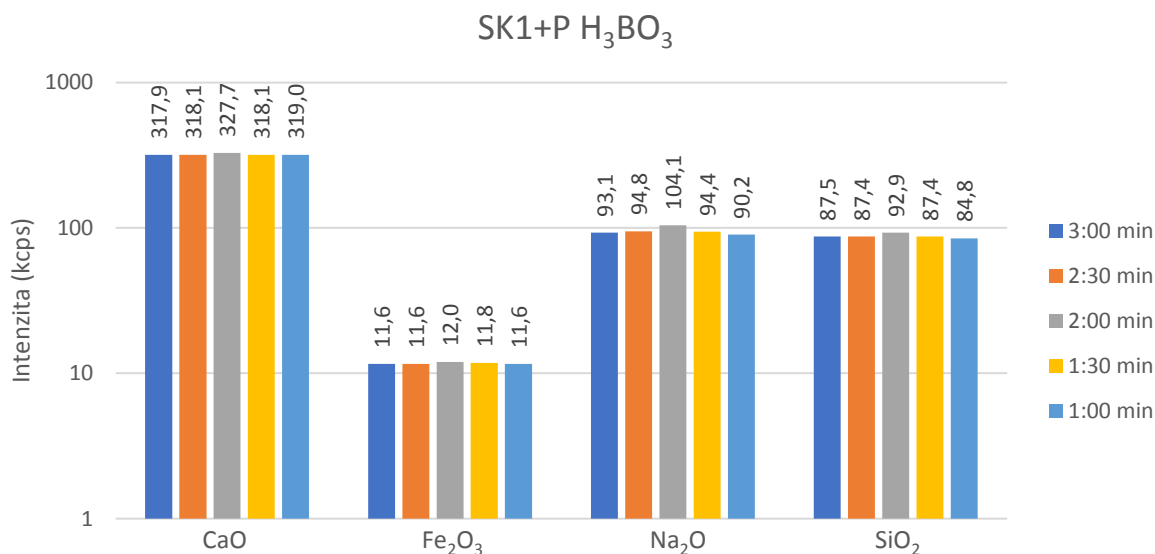
Z grafu 46 je patrné, že doba lisovacího tlaku nemá na výsledné intenzity vybraných prvků zásadní vliv. Výsledky jsou si natolik podobné, že se pro Na₂O a Fe₂O₃ liší převážně v desetínách, u ostatních oxidů v jednotkách procent.



Graf 46: Naměřené intenzity lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza (kcps) pro různé lisovací časy tlaku.

Lahvové sklo s pojivem kyseliny borité (H_3BO_3)

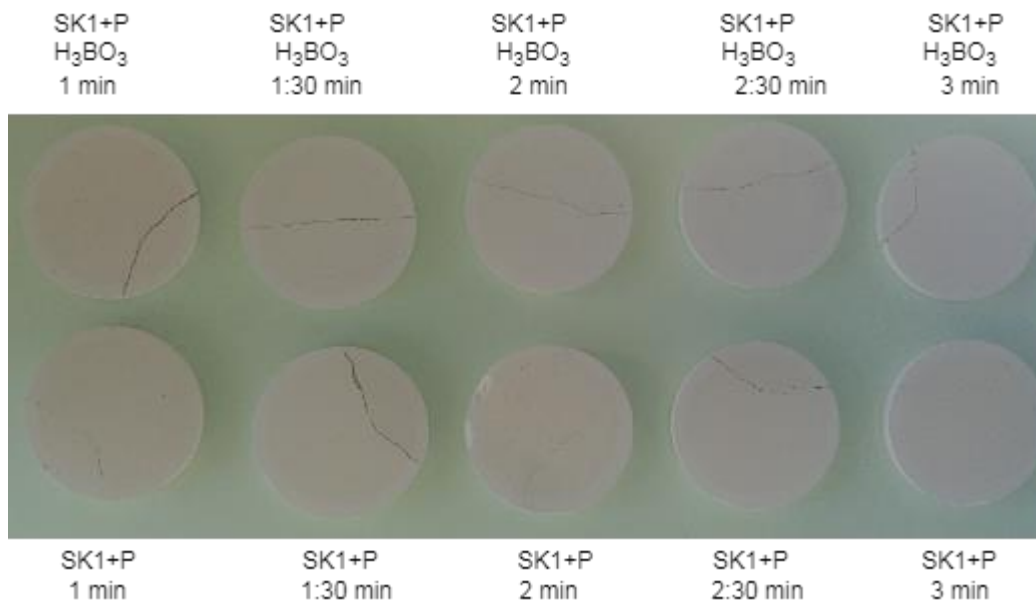
V případě použití kyseliny borité jako pojiva si je možné ve srovnání s mikrokrystalickou celulózą povšimnout vyrovnanějších intenzit pro všechny lisovací tlaky. Jedinou výjimku představuje čas 2:00, u kterého dochází u všech oxidů k systematickému navýšení intenzity. Neplatí, že by se delší lisovací čas automaticky rovnal nejvyššímu výtěžku intenzity pro daný oxid, jak je patrné v případě Na_2O a SiO_2 .



Graf 47: Naměření intenzity lahvového skla s pojivem kyseliny borité (H_3BO_3) (kcps) pro různé lisovací časy tlaku.

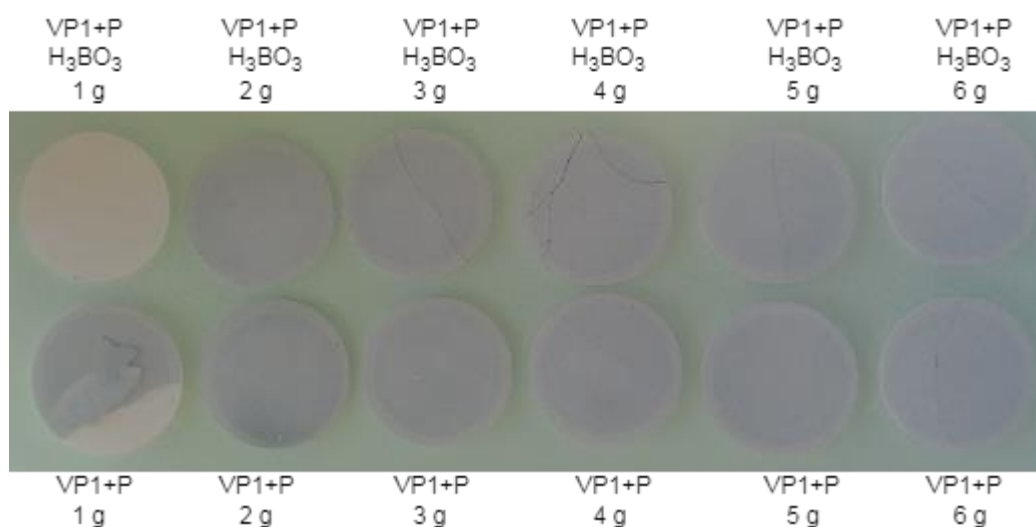
4.3 Test pádové odolnosti lisovaných tablet

První testovanou skupinkou byly vzorky připravené pro ověření efektu celkového času lisování na výslednou intenzitu stanovovaných prvků. Tablety byly použity pouze z výšky 50 cm. Výsledkem bylo částečné poškození všech tablet, které se vyznačovalo rozpraskáním až úplným odlomením části tablety, nebo jejím rozpulením (Obr. 19). I přes značné poškození nedošlo k roztržení vzorku a při určité zručnosti operátora by mohla být tableta opakovaně proměřena. Menší poškození vykazovaly vzorky slisované s pojivem mikrokrystalické celulózą s delšími lisovacími časy.



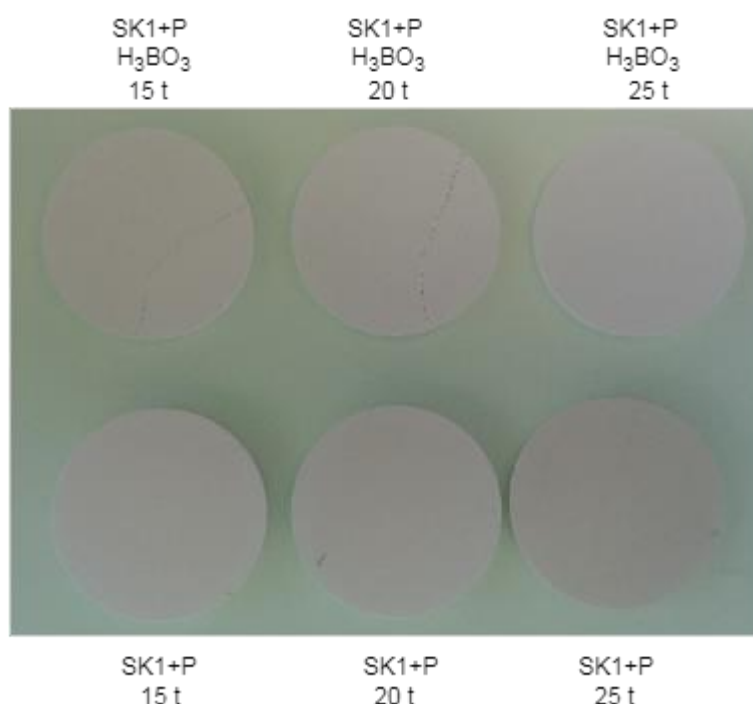
Obr. 19: Tablety vylisované z lahvového skla poškozené pádem z 50 cm.

Druhou testovanou skupinou byly sady vzorků SK1, KR1 a VP1 slisované s pojivem mikrokrystalické celulózy nebo kyseliny borité (H₃BO₃) a s proměnlivou navázkou od 1 g do 6 g. Tablety byly pouštěny opět z výšky 50 cm, což vedlo k jejich částečnému nebo úplnému (viz vzorek VP1+P H₃BO₃ 4 g) poškození. Na obrázku 20 je vidět, že tablety s pojivem ve formě mikrokrystalické celulózy jsou méně poškozeny. U 1 g tablet lze pozorovat, že svrchní analyzovaná vrstva se odloupla od zbytku tablety. Důvodem je vrstvená konstrukce tablety, kdy je vzorek nalisován na předlisovanou podložku z mikrokrystalické celulózy.



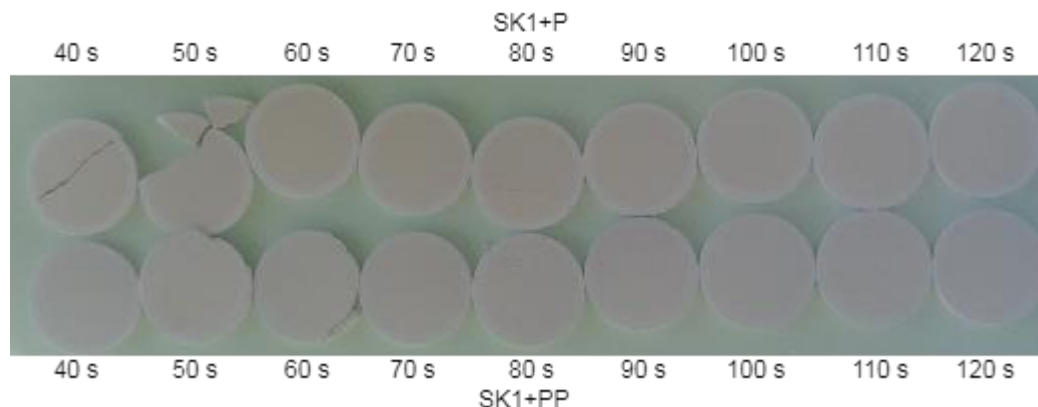
Obr. 20: Tablety vylisované z vápence s různými pojivy poškozené pádem z 50 cm.

Dále byly testovány tablety sady SK1, KR1 a VP1, které byly lisovány za odlišného maximálního tlaku (15–20 tun). Po zkušenosti s předchozími testy byly tablety nejprve pouštěny z výšky 15 cm. Výsledkem bylo poškození (popraskání) většiny tablet. Z testu vyšly lépe tablety lisované za vyššího tlaku s mikrokrystalickou celulózą, které vykazaly vyšší odolnost a menší stupeň poškození než s pojivem kyseliny borité (Obr. 21). Tablety, které byly poničené jen málo nebo vůbec, byly testovány z výšky 30 cm. Poškození tablet bylo výraznější, u některých dokonce došlo k roztržení. Ty vzorky, které odolaly, byly podrobeny finálnímu pádu z výšky 50 cm. Pád z této výšky vedl ke zničení všech tablet.



Obr. 21: Tablety vylisované z lahvového skla s různými pojivy poškozené pádem z 15 cm.

Na závěr byla testována i sada SK1, KR1 a VP1 opět s přidanými pojivy, ale v tomto případě variabilními mlecími časy (40–120 s). Tablety byly nejprve pouštěny z výšky 15 cm. Z Obr. 22 lze konstatovat vzrůstající odolnost zhotovených tablet s narůstajícím mlecím časem. S výjimkou vzorku 40 s SK1+P a 50 s SK1+P lze ostatní tablety označit za měřitelné. Při pádu z 30 cm bylo vidět větší poškození až rozpadnutí tablet. Tablety byly rozpraskány na všech místech a nedržely při sobě. Výška 50 cm byla testovacím stropem. Pád z této výšky vedl k roztržení a ke zničení všech testovaných tablet. Ani jedna tableta po pádu z 50 cm nebyla měřitelná.



Obr. 22: Tablety vylisované z láhového skla s různými pojivy poškozené pádem z 15 cm.

4.4 Stabilita vzorků na základě opakovaných měření

Tablety lisované ze vzorků mletých za různých mlecích časů byly podrobeny opakovanému měření. První měření probíhalo hned po vylisování tablet a druhé až po osmi měsících, aby se mohla porovnat stabilita vzorků v čase. V tabulkách níže můžeme srovnat výsledky intenzit (kcps) z obou měření. U většiny tablet došlo při druhém měření k nepatrném snížení intenzity u jednotlivých stanovovaných prvků (Tab. 6, 7, 8, 9). Někde je pozorovatelné mírné zvýšení intenzit nebo jsou si intenzity rovny a nijak se nezměnily. Pouze u Fe_2O_3 jsou intenzity u druhého měření zpravidla vyšší nebo srovnatelné s prvním měřením. Výjimku představuje vápenec (Tab. 8, 9), který vykazuje bez ohledu na pojivo pro většinu prvků a měření naopak intenzity vyšší (bez výjimky platí pro CaO).

Tab. 5: Porovnání stability vzorků lahového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza (Intenzita v kcps).

SK1+P	CaO		Fe_2O_3		Na_2O		SiO_2	
	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření
40 s	310,0	303,5	11,0	11,1	94,2	90,9	81,2	79,6
50 s	308,9	305,5	11,1	11,3	93,1	91,1	80,8	79,5
60 s	310,6	308,2	11,1	11,3	93,6	91,6	81,4	80,2
70 s	312,3	308,0	11,0	11,2	95,1	92,5	82,5	81,2
80 s	312,8	310,6	11,0	11,2	95,3	93,2	83,3	82,4
90 s	314,8	311,3	11,2	11,3	96,0	94,0	83,8	83,3
100 s	312,6	311,6	11,3	11,5	95,1	92,4	83,6	82,7
110 s	314,2	313,7	11,2	11,4	96,4	93,9	84,8	84,2
120 s	314,5	313,3	11,2	11,2	96,6	94,5	84,3	83,7

Tab. 6: Porovnání stability vzorků lahvového skla s pojivem mikrokrystalická celulóza přidaném po mletí (Intenzita v kcps).

SK1+ PP	CaO		Fe ₂ O ₃		Na ₂ O		SiO ₂	
	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření
40 s	302,0	300,5	12,4	12,5	101,0	96,4	84,2	83,8
50 s	277,0	275,9	11,2	11,3	88,3	84,3	72,4	72,8
60 s	293,2	291,4	12,4	12,2	96,9	91,9	80,8	80,5
70 s	301,4	300,9	11,6	11,7	101,1	96,5	84,9	84,7
80 s	303,9	302,9	11,4	11,5	102,7	96,9	85,8	85,9
90 s	298,1	299,1	11,2	11,2	99,3	94,6	82,3	82,8
100 s	299,3	300,8	11,4	11,4	100,1	94,5	83,1	83,4
110 s	296,0	297,3	11,0	11,2	98,0	93,0	81,9	82,4
120 s	299,0	298,2	11,3	11,5	99,5	93,5	83,3	83,2

Tab. 7: Porovnání stability vzorků křemene s pojivem mikrokrystalická celulóza (Intenzita v kcps).

KR1+P	CaO		Fe ₂ O ₃		Na ₂ O		SiO ₂	
	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření
40 s	1,753	1,685	2,220	2,147	0,073	0,045	135,0	135,2
50 s	0,901	0,930	2,147	2,148	0,055	0,072	135,7	138,6
60 s	1,167	1,136	3,246	3,377	0,068	0,039	137,2	138,7
70 s	1,031	1,131	2,198	2,235	0,024	0,025	137,9	140,8
80 s	1,207	2,154	2,403	2,663	0,071	0,225	139,8	142,3
90 s	0,776	0,864	2,280	2,306	0,039	0,077	139,8	142,4
100 s	0,716	0,782	2,235	2,252	0,067	0,065	141,1	143,6
110 s	0,726	0,864	2,258	2,331	0,052	0,074	139,5	142,7
120 s	0,816	1,740	2,367	2,099	0,064	0,058	140,5	158,0

Tab. 8: Porovnání stability vzorků vápence s pojivem mikrokrystalická celulóza (Intenzita v kcps).

VP1+P	CaO		Fe ₂ O ₃		Na ₂ O		SiO ₂	
	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření
40 s	2487	2500	3,805	3,768	0,016	0,021	0,424	0,435
50 s	2498	2506	3,923	3,905	0,016	0,054	0,477	0,420
60 s	2511	2529	3,839	3,833	0,047	0,032	0,413	0,411
70 s	2525	2544	3,850	3,981	0,042	0,051	0,465	0,473
80 s	2532	2557	3,857	3,870	0,021	0,041	0,396	0,410
90 s	2521	2561	3,974	4,001	0,062	0,040	0,403	0,430
100 s	2541	2567	4,121	4,004	0,028	0,019	0,403	0,419
110 s	2536	2571	4,018	3,980	0,022	0,031	0,440	0,414
120 s	2539	2564	3,890	3,925	0,060	0,068	0,374	0,429

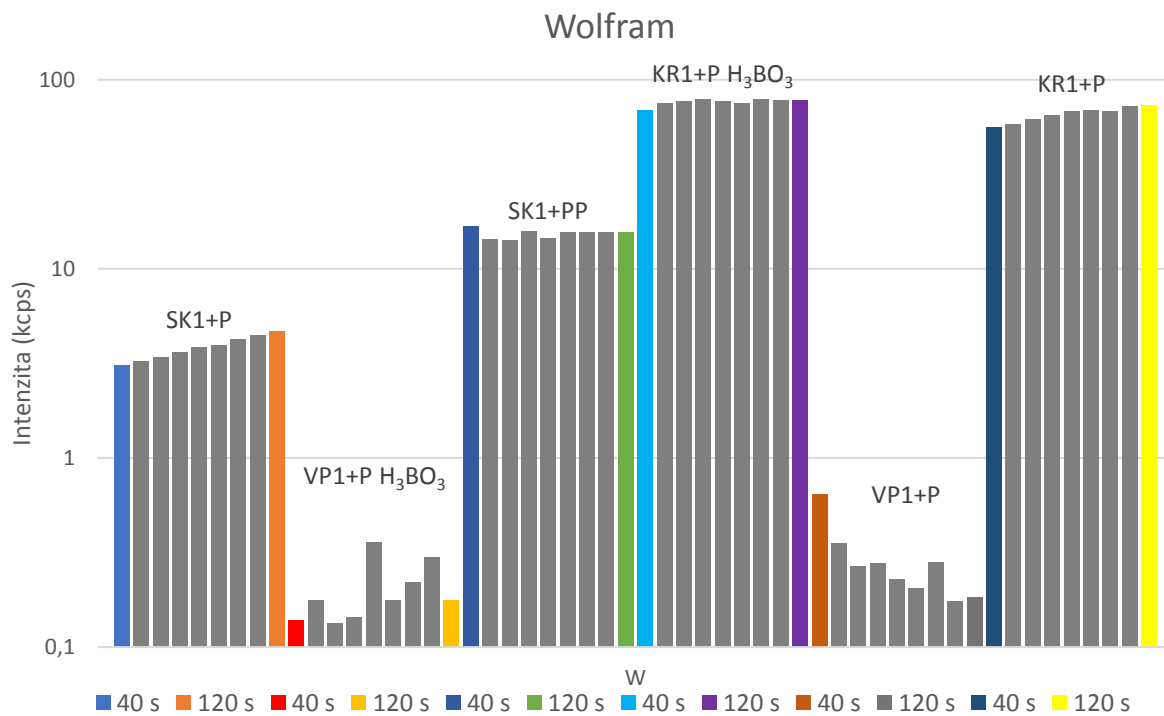
Tab. 9: Porovnání stability vzorků vápence s pojivem kyseliny borité (Intenzita v kcps).

VP1+P H ₃ BO ₃	CaO		Fe ₂ O ₃		Na ₂ O		SiO ₂	
	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření	První měření	Druhé měření
40 s	2527	2619	3,982	3,967	0,030	0,063	0,511	0,543
50 s	2517	2595	3,861	3,967	0,025	0,037	0,799	0,899
60 s	2545	2615	3,868	3,841	0,021	0,050	0,341	0,369
70 s	2540	2603	3,872	3,959	0,038	0,058	0,361	0,448
80 s	2540	2622	3,856	3,870	0,062	0,096	0,425	0,464
90 s	2552	2630	3,842	3,804	0,024	0,025	0,372	0,418
100 s	2554	2630	3,840	3,818	0,025	0,036	0,397	0,451
110 s	2566	2623	3,806	3,795	0,005	0,059	0,366	0,447
120 s	2592	2632	3,989	3,964	0,042	0,037	0,403	0,427

4.5 Kontaminace vzorků mlecí miskou

Pro přípravu všech práškových vzorků byla použita wolfram-karbidová mlecí miska. Této skutečnosti bylo využito pro posouzení množství kontaminace výsledného vzorku složením mlecí misky v závislosti na délce mlecího času a přídavku pojiv. Výsledky měření jsou prezentovány v grafu 48 (mlecí čas 40 s a 120 s jsou barevně zvýrazněné). Malé ovlivnění intenzity při stanovení wolframu metodou WD-XRF bývá způsobeno i stárnutím rentgenky, která má wolframovou katodu. Z výsledků vyplývá, že nejodolnější/nejhouževnatější materiál, v tomto případě bezesporu křemen, vykazuje nejvyšší znečištění wolframem díky vyšší abrazi. Dále můžeme v případě skla pozorovat velký rozdíl v kontaminaci wolframem v závislosti na přídavku, nebo naopak absenci pojiva. Ze získaných dat je patrné, že přidání pojiva před mletím otěr snižuje. Další skupiny testovaných vzorků se chovají očekávaně, s narůstajícím časem narůstá i podíl otěru. Ze zpracovávaného souboru výrazně vybočuje vápenec, a to díky nižším intenzitám wolframu. U pojiva ve formě mikrokrytalické celulózy ve spojení s vápencem dochází dokonce k obrácení předpokládaného trendu. S narůstajícím mlecím časem stanovená intenzita wolframu klesá. V případě kyseliny borité je možné vidět absolutní necitlivost na délku mlecího času. Uvedené rozdíly mohou být do značné míry spojovány s fenoménem označovaným jako tzv. cacking. Na příkladu křemene si lze povšimnout nepatrných rozdílů mezi použitými pojivy. V případě kyseliny borité je pro různé mlecí časy kontaminace víceméně konstantní, nepatrný nárůst je možné sledovat jen do času 60 s. Naproti tomu krystalická celulóza vykazuje v celém časovém intervalu narůstající tendenci. Ve srovnání

s kyselinou boritou je možné konstatovat nižší kontaminaci wolframem pro mikrokrystalickou celulózu.



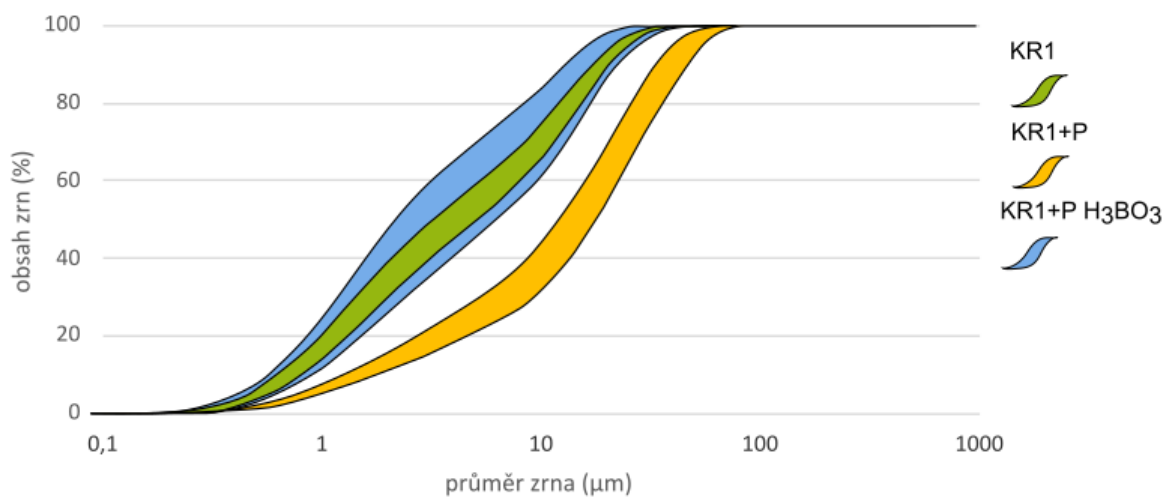
Graf 48: Naměřené intenzity wolframu poukazující na kontaminaci vzorků mlecí miskou.

5 Diskuze

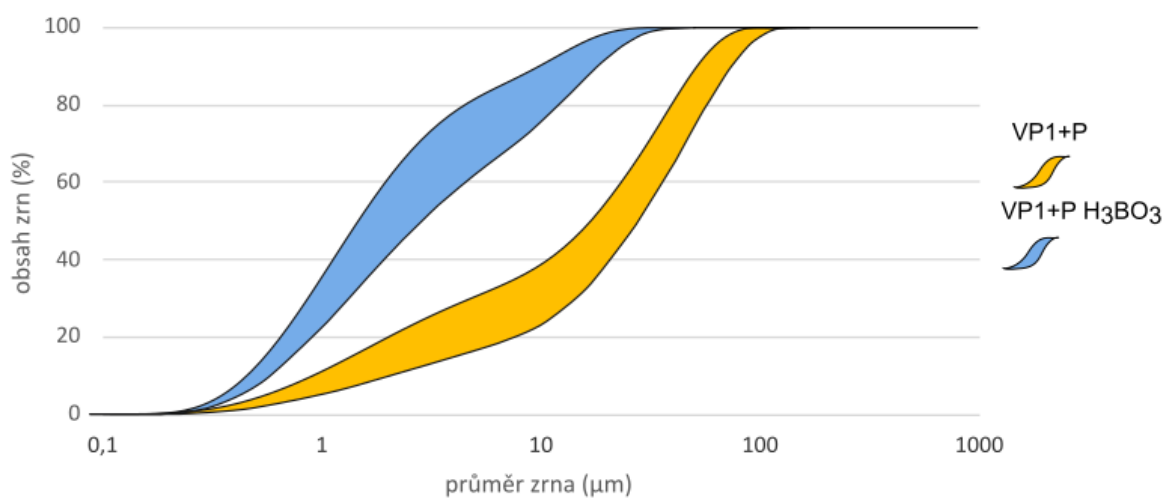
Vliv zrnitosti vzorku a typu pojiva na výsledky měření

Z Obr. 23 jsou patrné rozdíly mezi výslednou zrnitostí křemene semletého bez pojiva a se dvěma různými typy pojiv. Nejjemnějšího semletí bylo docíleno přidavkem kyseliny borité, to ale zároveň vedlo k velkým rozdílům v zrnitosti mezi mlecími časy (viz plocha KR1+P H₃BO₃ v grafu 49). Zajímavé je, že pro kratší mlecí časy křivka křemene semletého s kyselinou boritou v podstatě kopíruje výsledek křemene bez pojiva. Pro ten platí, že rozdíl 90 s v mlecích časech nevede k dramaticky rozdílné zrnitosti výsledného vzorku. Navíc se nejdelší čas nerovnal nejjemněji semletému vzorku. Naprosto odlišná zrnitostní křivka vychází pro křemen semletý s přidavkem mikrokrytalické celulózy. Podobně jako pro křemen bez pojiva, pro něj platí menší rozdíl v zrnitosti mezi minimálním a maximálním mlecím časem. S přidavkem mikrokrytalické celulózy je spojeno výrazné potlačení jemnější frakce. Velký rozdíl ve výsledcích získaných pro různá pojiva, může být dán do souvislosti s vlastnostmi mikrokrytalické celulózy. Ta tvoří drobná vlákna, která mohou odolávat abrazi výrazně lépe než krystaly kyseliny borité (Adolfová, 2014). Toto tvrzení podporují i výsledky z WD-XRF měření, kde jsou sice vidět rozdíly mezi použitými pojivy, ale nejsou tak propastné, jak by se dalo očekávat z výsledků zrnitostních křivek. Navíc konkrétně u křemene vychází pro SiO₂ intenzita 135,0-140,5 kcps pro mikrokrytalickou celulózu a 131,6-136,2 kcps pro kyselinu boritou. U vápence je zrnitostní trend ještě výraznější (viz graf 50) a přesto platí, že naměřená intenzita CaO je 2527-2592 kcps pro vzorky s kyselinou boritou a 2487-2539 kcps pro tablety s mikrokrytalickou celulózu. Vliv zrnitosti na výslednou intenzitu není možné zpochybňovat, jak dokazují narůstající intenzity s mlecím časem u hlavních prvků všech surovin. Mezi příměsemi toto pravidlo nemusí platit bez výjimek.

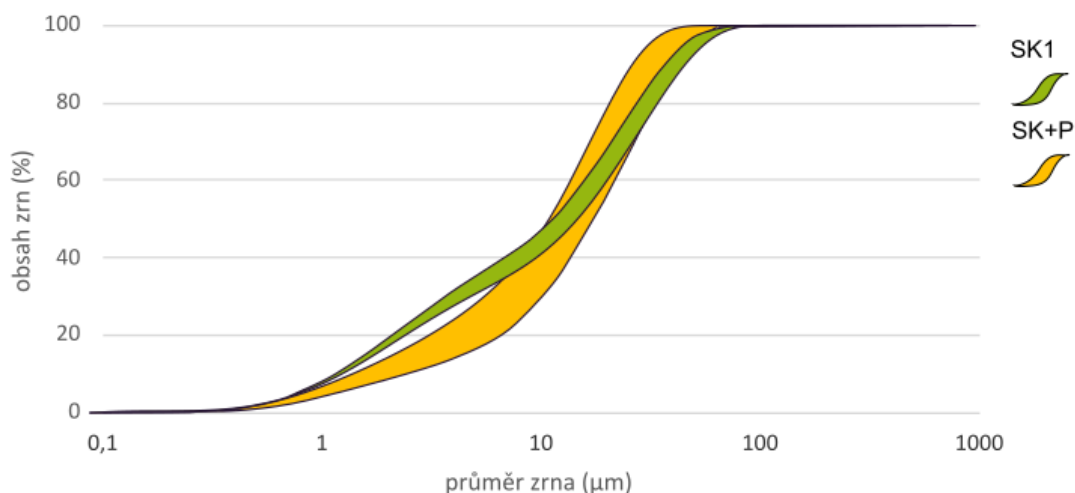
U lahvového skla vede mletí bez pojiva za různých časů k velmi podobným výsledkům zrnitosti (Obr. 25). Setkáváme se zde s podobným trendem jako u křemene, nicméně rozdíl mezi mletím s pojivem (mikrokrytalická celulóza) a bez pojiva není tak výrazný. Mletí vzorku bez pojiva může u některých oxidů zlepšit výsledné intenzity, ale za cenu horších mechanických vlastností vylisovaných tablet. Těm se drolily okraje a analytická plocha při ofuku stlačenými vzduchem prášila. Měření takových tablet vede k nadměrnému znečištění komory rentgen fluorescence, která se jen obtížně čistí. Proto byl tento postup pro další suroviny zamítnut.



Graf 49: Srovnání zrnitostních křivek křemene mletého bez pojiva a s pojivem krystalické mikrocelulózy a kyseliny borité. Plochy představují mlecí časy 40-120 s.



Graf 50: Srovnání zrnitostních křivek vápence mletého s pojivem krystalické mikrocelulózy a kyseliny borité. Plochy představují mlecí časy 40-120 s.



Graf 51: Srovnání zrnitostních křivek lahvého skla mletého bez pojiva a s pojivem krystalické mikrocelulózy. Plochy představují mlecí časy 40-120 s.

Vliv úpravy metodiky lisování na výsledky měření

Podle doporučení (Bruker, 2006) by se měl lisovací tlak pro tabletu o průměru 40 mm pohybovat okolo 20 tun a doba setrvání na maximálním tlaku v intervalu 60-180 s. Lisovací tlaky se tedy zvolily 15, 20 a 25 tun doba setrvání na maximálním tlaku 60, 90, 120, 150 a 180 s. Na základě získaných výsledků lze tvrdit, že výraznější rozdíl je možné sledovat mezi zvolenými pojivy než podmínkami lisování. Nicméně nepatrně variabilnější intenzity byly naměřeny i pro různé lisovací tlaky. Ze souboru naměřených dat vybočuje surovina lahvého sklo, které vykazuje pro všechny oxidy (s výjimkou lisovacího tlaku 25 t u Fe_2O_3) velice podobné intenzity bez ohledu na změnu pojiva, lisovacího tlaku nebo času.

Minimální navážka vzorku

Podobně jako úprava metodiky i změna navážky nehrála u naměřených intenzit významnější roli. U zvolených oxidů nebyl pozorován pokles intenzity ani u nejmenší navážky (1 g), která měla po slisování v matici o průměru 40 mm mocnost přibližně 0,5 mm. Nutné ale bylo uzpůsobit malému množství vzorku lisovací metodiku. Nejdříve se předlisoval disk z mikrokrystalické celulózy, na který byla následně rovnoměrně rozprostřena 1 g navážka a celek byl slisován za tlaku 20 t se setrváním 60 s na maximum. Bohužel po několika dnech se vzorek oddělil od opory z mikrokrystalické celulózy. Vzhledem k malé tloušťce vzorku je nutné upozornit, že nesplňuje podmínku nekonečné tloušťky pro všechny měřitelné prvky. To, že se tento efekt neprojevil u vybraných prvků je zřejmě způsobeno tím, že je

charakteristické RTG záření emitováno jen z malé hloubky vzorku, řádově desítky až první stovky μm (16 μm Si, 5,56 μm Na, 54,3 μm Ca a 196 μm Fe). Například prvky jako As (1132 μm), Pb (1398 μm), Sr (1947 μm) nebo Zr (2668 μm) by už tuto podmínku nesplňovaly (Willis et al., 2014).

Časová stabilita a pádová odolnost vylisovaných tablet

U testu časové odolnosti se projevil u některých vzorků pokles intenzit u druhého měření, které proběhlo s časovým rozestupem 8 měsíců. Z testu vyšly nepatrně lépe vzorky slisované s kyselinou boritou, které měly v případě vápence intenzity CaO až o 100 kcps vyšší. Intenzity CaO u vápence slisovaného s mikrokrystalickou celulórou byly jen o několik desítek kcps vyšší. U naměřených intenzit Fe_2O_3 se pro různé mlecí časy, suroviny a pojivo neprojevila výraznější změna. Pokles intenzit u tablet slisovaných s mikrokrystalickou celulórou je do jisté míry možné připisovat navlhavosti celulózy, kterou lze odstranit jen její dodatečnou úpravou (Adolfová, 2014).

Z pádové odolnosti vychází nejlépe vzorky mleté delší čas, lisované za vyššího tlaku a s delší dobou setrvání na maximálním tlaku. Mezi pojivy se ukázala vhodnější mikrokrystalická celulóza. Její drobná vlákna fungují uvnitř tablety zřejmě jako výztuž (Adolfová, 2014).

Kontaminace vzorku mlecí miskou

Poslední testem bylo měření intenzit W, u kterého byla posuzovaná míra kontaminace vzorků mlecí miskou. Mlecí miska, která byla využita pro mletí všech práškových vzorků, je vyrobena z karbid-wolframu. Na výsledcích je pozorovatelné množství kontaminace vzorků složením mlecí misky v závislosti na mlecím čase a přidaném pojivu. Hlavní rozdíly jsou vidět u zvolených materiálů. Křemen, tedy nejodolnější materiál, vykazuje největší znečištění díky vyšší abrazi, avšak díky přidáním pojiva, se kontaminace vzorku snižuje. Výsledky lahvového skla poukazují na rozdíly při přidání pojiva před nebo po mletí. Kde vzorky s přidaným pojivem před mletím snižují otěr a naopak. Hlavní zajímavost pozorujeme u vápence, kde je otěr velmi nízký. Vedle podstatně nižší tvrdosti mletého materiálu to může být způsobeno i znečištěním mlecí misky částicemi vápence, které na jejich stěnách ulpívají. Nepatrně může být intenzita wolframu ovlivněna i stárnutím rentgenky, která má wolframovou katodu, ale ne do té míry, jak je pozorováno např. v případě křemene (Willis et al., 2014). U dalších testovaných vzorků je trend očekávaný a s narůstajícím časem narůstá i podíl otěru. Na výsledcích lze pozorovat i rozdíl mezi pojivy, kde mikrokrystalická

celulóza vykazuje nárůst otěru pro všechny mlecí časy. Naopak kyselina boritá je více méně v celém časovém intervalu konstantní.

Optimální metodika přípravy lisovaných tablet

Z prezentovaných výsledků vyplívá, že optimální metodický postup přípravy lisovaných tablet pro WD-XRF s použitím vybavení katedry je následující:

1. Pokud je to nutné, rozbít materiál na kusy, které je možné volně vložit do mlecí misky
2. Rozemletí vzorku na frakci pod 2 mm
3. Kvartace
4. Příprava navážek s pojivem kyseliny borité (v práci testován pouze váhový poměr vzorek/pojivo = 4), pokud je požadována vyšší pevnost lisovaných tablet, je možné volit i mikrokrystalickou celulózu
5. Semletí vzorku s pojivem, mlecí čas 100 s
6. Při množství vzorku < 3 g předlisovat oporu z mikrokrystalické celulózy pro zpevnění výsledné tablety
7. Lisování vzorku za tlaku 20 t po dobu 60 s
8. Vzorky slisované s mikrokrystalickou celulózu ideálně ihned proměřit (časová stabilita)

6 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo získání ideálního metodického postup pro přípravu vzorků ve formě lisovaných tablet pro účely analýzy na přístroji WD-XRF S4 PIONEER od firmy Bruker. K tomuto účelu byly vybrány tři typy materiálu pro zhotovení zkušebních vzorků: křemen, lahvové sklo a vápenec. Ze vstupních surovin bylo lisováno několik sad tablet, které se lišily mlecími časy, lisovacími tlaky, dobou setrvání na maximálním tlaku a velikostí navážky. Jádrem práce byla WD-XRF měření. Výsledky analýz byly prezentovány převážně graficky se zaměřením na čtyři vybrané oxidy (Na_2O , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3). Pro posouzení kontaminace vzorků složením mlecí misky byl ještě zvolen W.

Ze získaných výsledků vyplývá, že nejjemnějšího semletí vzorků je možné s přidáním kyseliny borité (H_3BO_3). Naopak s mikrokrystalickou celulózą obsahoval výsledný vzorek více hrubší frakce. Je překvapivé, že nejvyšší intenzity byly naměřeny u vzorků s pojivem přidaným až po jejich semletí, ty však nevykazují příliš dobrou odolnost vůči drobení hran. Na rozdílné mlecí časy jsou citlivější vzorky semleté s pojivem.

Rozdílné lisovací tlaky a časy setrvání na maximálním tlaku se ve výsledných intenzitách vybraných oxidů výrazně neprojevují. Jen nepatrné navýšení bylo pozorováno u lisovacího tlaku 15 t a u setrvání 120 s na maximálním tlaku.

Test minimální možné navážky ukázal, že vhodně zvoleným postupem (předlisovaná opora) je možné zpracovat i 1 gramové navážky. Jako hranici pro úspěšné vylisování tablety o průměru 40 mm bez nutnosti úpravy postupu je možné konstatovat 3 gramovou navážky.

Před pádovým testem byly tablety lisované z materiálu s různými mlecími časy opětovně proměřeny (časový odstup 8 měsíců). Ukázalo se, že při druhém měření slábnou lisované tablety na intenzitách (s výjimkou vápence lisovaného s kyselinou boritou). Rozdíl v intenzitách sice není velký, ale poukazuje na nestálost lisovaných tablet.

Z pádových testů vychází lépe vzorky lisované s pojivem mikrokrystalické celulózą. A platí, že delší lisovací a mlecí čas a vyšší lisovací tlak přispívají k lepší odolnosti výsledných tablet.

Na základě měřených intenzit W byla posuzována míra kontaminace vzorků mlecí miskou. V tomto případě se projevil rozdíl mezi zvolenými surovinami. Nejvyšší kontaminace byla zjištěna u křemene semletého bez pojiva. Přítomnost obou uvedených typů pojiv v průběhu mletí vedla ke snížení kontaminace vzorku. Nejnižší ovlivnění vzorku mletím bylo zjištěno u vápence. Do souvislosti to bylo dáno se slepováním částic v průběhu mletí.

7 Literatura

Adolfová, T. (2015). *Využití celulózy a jejích modifikací v biologii a medicíně*. Brno. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Helena Nejezchlebová.

Bruker AXS. (2006). *Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF)*. – West Germany.

Černohorský T., Jandera P. (1997). *Atomová spektroskopie*. – Univerzita Pardubice, Pardubice, ISBN 80-7194-114-X.

Dolníček Z., Sulovský P. (2013). *Laboratorní metody výzkumu*. – Univerzita Palackého v Olomouci, ISBN 978-80-244-3833-7.

Herrmann R. (1961). *Plameňová fotometria*. – Přeložil Kamil MARCINKA Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry. Bratislava. ISBN neuvedeno.

Holzbecher Z., Churáček J. (1987). *Analytická chemie*. – SNTL – Státní nakladatelství technické literatury, Praha. ISBN neuvedeno.

Jelínek E., Juláková E. (2008). Moderní analytické metody v geologii. *VŠCHT* [online]. Praha, [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Moderni%20analyticke%20metody%20v%20geologii.pdf>

Kania P. (2007). Infračervená spektrometrie. *VŠCHT* [online]. Praha, [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>

Klouda P. (2003). *Moderní analytické metody*. Pavel Klouda, Ostrava, ISBN 80-863-6907-2.

Komárek J. (2000). *Atomová absorpční spektrometrie*. Masarykova univerzita, Brno, ISBN 80-210-2500-X.

Komínková J., Mestek O. (1997). Atomová absorpční spektrometrie. *VŠCHT* [online], Praha [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/AAS.pdf?redirected>

Kratochvíl, Z. (2017). *Optimalizace postupu izolace a charakterizace amorfních PHB granulí*. Brno. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Michal Kalina.

Mestek O. (2010). Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru: pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF. *VŠCHT* [online], Praha [cit. 2021-04-28]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_XRF_2010.pdf

Nebesářová J. (2001). Elektronová mikroskopie pro biology. *Triton* [online]. Dostupné z: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/Podkap/5.2.html#1>

Němcová I., Rychlovský P. a Čermáková L. (2004). *Spektrometrické analytické metody*. I. Karolinum, Praha, ISBN 80-246-0776-X.

Milde D. (2010). Optická emisní spektrometrie. *Katedra analytické chemie* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2021-04-28]. Dostupné z: <https://ach.upol.cz/podklady-k-prednaskam>

Michálková T., Králová M. (2016). Blízká infračervená spektrometrie (NIR). *Veterinární a farmaceutická univerzita Brno* [online]. Fakulta veterinární hygieny a ekologie [cit. 2021-04-13]. Dostupné z: https://www.vfu.cz/files/2340_55_michalkova_prezentace_vystup.pdf

Popl M. (1979). *Základy instrumentální analýzy*. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, ISBN neuvedeno (Brož.).

Říha J., Brejchová D., Menšík P., Koscelník P. a Chvojka O. (2013). Možnosti využití nedestruktivních analýz na bázi RTG záření v archeologii. *Antropowebzin* [online]. [cit. 2021-12-19]. Dostupné z: <https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/6797/1/Riha.pdf>

Súkupová L. (2013). Rentgenka – její stavba a funkce. *Sukupova.cz* [online]. [cit. 2021-04-29]. Dostupné z: <http://www.sukupova.cz/rentgenka-a-produkce-rentgenoveho-zareni/>

Willis J. P., feather C. E., Turner K. (2014). *Guidelines for XRF analysis*. Cape Town: James Willis Consultants cc, ISBN 978-0-620-62961-4.

Internetové zdroje:

www1: Optické metody. Dostupné z:

http://www.lfp.cuni.cz/biochemie/pages/vyuka/materialy/Optick%E9%20metody_theorie.pdf
(cit. 2021-04-14).

www2: Elektromagnetické spektrum. Dostupné z:

<https://labguide.cz/fluorochromy/elektromagneticke-spektrum/> (cit. 2021-04-14).

www3: What is X-ray Fluorescence (XRF): Introduction to XRF. Dostupné z:
https://www.horiba.com/en_en/x-ray-fluorescence-spectroscopy-xrf/ (cit. 2021-12-19).

www4: Atomová absorpční spektrometrie (AAS). Dostupné z:
http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/1IAME/3%20IAME-AAS.pdf (cit. 2021-04-21).