

XRF analýza produktů spalování uhlí

Bc. Lucie Zapletalová

Diplomová práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lucie ZAPLETALOVÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **XRF analýza produktů spalování uhlí**

Zásady pro vypracování:

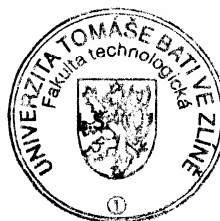
1. Provedte literární rešerši o rentgenové fluorescenční analýze a jejím použití.
2. Prostudujte v dostupné literatuře údaje o složení uhlí a produktů jeho spalování (popela, popílku, strusky); zaměřte se rovněž na výskyt těžkých kovů v uvedených materiálech.
3. Navrhněte a připravte sadu kalibračních standardů pro XRF analýzu produktů spalování uhlí.
4. Provedte měření připravených kalibračních standardů na spektrometru ElvaX a proveďte výpočet kalibračních závislostí.
5. Sestavenou kalibraci aplikujte na dodané reálné vzorky produktů spalování uhlí a výsledky kriticky zhodnoťte.


Rozsah práce:
Rozsah příloh:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
Datum zadání diplomové práce: **19. února 2008**
Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2008**

Ve Zlíně dne 19. února 2008


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
pověřený ředitel ústavu

ABSTRAKT

Byla vypracována a ověřena kalibrace energiově-dispersního rentgenového fluorescenčního spektrometru ElvaX pro analýzu produktů spalování uhlí. Byly určeny meze detekce daného přístroje pro stopové prvky v silikátové matrici. Správnost kalibrace byla ověřena sadou nezávislých referenčních vzorků a kalibrace byla využita pro analýzu reálných vzorků popela, popílku a strusky ze spalování uhlí. Detekční limity pro většinu stopových prvků jsou řádově 0,1 %. Relativní chyba výsledku obsahu jednotlivých prvků ve vzorku činí maximálně 30 %.

Klíčová slova: rentgenová fluorescenční spektroskopie, produkty spalování uhlí, analýza, kalibrace, stopové prvky, směsné standardy

ABSTRACT

A calibration of the energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer ElvaX for analysis of coal combustion products has been developed and verified. Detection limits of the spectrometer for trace elements in silicate matrix have been determined. Correctness of the calibration has been verified with a set of independent referent samples and the calibration has been used for analysis of bottom ash, fly ash and slug from coal combustion. The detection limits amount to 0,1 % by order of magnitude for the majority of trace elements. Relative error of the results of individual elements contents is at most 30 %.

Keywords: X-ray fluorescence spectroscopy, coal combustion products, analysis, calibration, trace elements, mixed standards

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D za odborné vedení, cenné rady, kritické připomínky, a za péči kterou věnoval přípravě a realizaci mé diplomové práce.

Souhlasím s tím, že výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího práce a vedoucího katedry.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 UHLÍ	10
1.1 SLOŽENÍ UHLÍ	10
1.2 DRUHY SPALOVACÍCH PROCESŮ	11
1.2.1 Roštová ohniště	12
1.2.2 Ohniště se stacionární fluidní vrstvou	12
1.2.3 Ohniště s cirkulující fluidní vrstvou	12
1.2.4 Práškové ohniště.....	13
1.3 PRODUKTY SPALOVÁNÍ UHLÍ	13
1.4 TĚŽKÉ KOVY.....	14
1.5 ČISTÉ TECHNOLOGIE.....	16
1.6 METODY PRO ZJIŠTĚNÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ POPÍLKU	16
1.6.1 Instrumentální neutronová aktivační analýza.....	16
1.6.2 Elektronová mikroanalýza.....	17
1.6.3 Atomová absorpční spektrometrie	18
1.6.4 Klasická chemická analýza	18
2 RENTGENOVÁ SPEKTROMETRIE	19
2.1 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ.....	19
2.2 VZNIK RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ.....	19
2.2.1 Interakce rtg. záření s hmotou	20
2.2.2 Metody využívající rtg. záření.....	21
2.3 RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE	22
2.3.1 Rentgenofluorescenční spektrometry	23
2.3.2 Využití XRF spektrometrie	24
2.4 KALIBRAČNÍ A BEZKALIBRAČNÍ ANALÝZA.....	24
2.4.1 Bezkalibrační analýza.....	25
2.4.2 Kalibrační analýza.....	25
2.4.2.1 Matriční vlivy.....	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	27
3 MATERIÁLY A METODY	28
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	28
3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	28
3.3 PŘÍPRAVA STANDARDŮ.....	28
3.3.1 Příprava standardů pro testování detekčních limitů	29
3.3.2 Navažovací standardy.....	31
3.3.3 Kalibrační standardy.....	31
3.3.4 Referenční vzorky	33
3.3.5 Reálné vzorky.....	33

3.4	XRF ANALÝZA	34
3.4.1	Podmínky měření	34
3.4.2	Kalibrační analýza	34
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	36
4.1	STANOVENÍ MEZÍ DETEKCE PRO VYBRANÉ PRVKY	36
4.1.1	Stanovení MD pro Ti	36
4.1.2	Stanovení MD pro Ba.....	38
4.1.3	Stanovení MD pro Zn.....	39
4.1.4	Stanovení MD pro Pb.....	40
4.2	VYTVOŘENÍ KALIBRACE	42
4.2.1	Kalibrace „Sám na sobě“	42
4.2.2	Kalibrace „Automatická“	44
4.2.3	Kalibrace „Meziprvkové ovlivnění“	47
4.3	VYHODNOCENÍ REFERENČNÍCH VZORKŮ	50
4.4	VYHODNOCENÍ REÁLNÝCH VZORKŮ	54
	ZÁVĚR	56
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	57
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	60
	SEZNAM OBRÁZKŮ	61
	SEZNAM TABULEK.....	62

ÚVOD

V dnešní době je jedním ze zdrojů získávání energie spalování uhlí. Při spalování uhlí vzniká velké množství odpadů v podobě popílku, škváry a strusky a proto je snaha je využívat jako druhotné suroviny. Škvára je běžně používána též jako stavební materiál, využívá se k přípravě betonových směsí pro různé druhy škvárového betonu a to k výrobě výplňových, izolačních nebo nosných betonových prvků. Škvára je rovněž vhodná pro terénní a silniční úpravy. Popílek našel využití hlavně ve stavebnictví k výrobě stavebních hmot porobetonu a cementu a dále se hledají praktické možnosti jeho využití v zemědělství [1]. Nejen z těchto důvodů je třeba znát jejich složení. Pevné produkty spalování, které se podaří zachytit (ať už ve formě ložového popela či popílku z odlučovacího zařízení) mohou mít i při velmi zodpovědném nakládání s těmito materiály negativní vliv na životní prostředí, např. z důvodu možných výluhů škodlivých látek. Nezachycené emise (pevné i plynné) jsou nebezpečné především z důvodu znečištění ovzduší a sekundárně pak také i půd, vod apod. Mezi nejrizikovější látky zatěžující životní prostředí při spalování uhlí patří těžké kovy.

Jednou z možných metod ke zjištění chemického složení produktů spalování uhlí je rentgenová fluorescenční analýza, která patří mezi nejuniverzálnější metody anorganické analýzy. Můžeme ji použít pro analýzu téměř všech (kromě několika nejlehčích) v pevných (kompaktní, práškové, lisované nebo v tenkých vrstvách) i kapalných vzorcích. Hlavním důvodem oblíbenosti XRF analýzy je její nedestruktivnost a snadná a rychlá příprava vzorků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 UHLÍ

Majoritní výrobu elektrické energie a část dodávek tepla v České republice zajišťuje energetická společnost ČEZ a zbytek regionální, podnikové a ostatní nezávislé elektrárny a teplárny. V České republice se spalování uhlí podílí na výrobě energie asi 60%. Ve větších regionálních, podnikových a ostatních nezávislých elektrárnách a teplárnách jsou využívány zejména technologie fluidního spalování nebo klasické spalování v práškových topeništích s odsířením spalin polosuchou metodou[2].

1.1 Složení uhlí

Uhlí patří mezi tzv. fosilní paliva (stejně jako ropa a zemní plyn), které vznikalo v močálových oblastech po několik milionů let bez přístupu vzduchu a za působení vysokých tlaků a teplot, kde se rozkládala organická hmota. Nejprve došlo ke zrašelinění materiálu a postupem času pak díky tlakům a nepřístupu vzduchu k jeho postupnému zuhelnatění. V závislosti na geologických podmínkách a času vznikalo uhlí různé kvality. Základem uhlí je rostlinný materiál, který tvoří minimálně 70% složení[3]. Organická složka uhlí sestává z pěti prvků- C, H, O, N, S- z nichž rozhodující vliv na spalovací procesy mají první tři, zatímco zbývající dva podstatnou měrou určují množství škodlivin (NO_x , SO_2) [4]. Přehled nejběžnějších minerálů vyskytujících se v uhlí je v tab. 1.

Tab. 1 Nejdůležitější minerály obsažené v uhlí [5]

Skupina	Minerál	Složení
Jílové minerály	kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	halloysit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	illit	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	montmorillonit	$\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$
Sulfidy	pyrit	FeS_2
	pyrotin	Fe_5S_6 až $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17}$
Uhličitany	kalcit	CaCO_3
	dolomit	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	ankerit	$\text{Ca}[\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}] [\text{CO}_3]_2$
	siderit	FeCO_3
Halogenní minerály	halit	NaCl
	sylvín	KCl
Akcesorní minerály	křemen	SiO_2
	sádrovec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	ortoklas	KAlSi_3O_8
	biotit	$\text{K}[\text{Mg}, \text{Fe}]_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$
	diaspor	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	cyanit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
	apatit	$9\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$

1.2 Druhy spalovacích procesů

A) klasické práškové topeniště - produkce strusky a popílku

B) roštové topeniště - produkce škváry a popílku

C) fluidní topeniště - produkce popela a popílků z odsíření spalin tzv. aktivních popelů se zbytkovým obsahem CaO [6]

Spalování uhlí je heterogenní reakce, která probíhá na povrchu uhelných zrn v několika dílčích krocích. Reakce vždy přechází do difuzního režimu hoření. Kyslík jako složka spalovacího vzduchu je vnášen do ohniště různými postupy, které určují jeho

proudění v ohništi. Spalovací zařízení je možné klasifikovat podle rychlosti proudění spalovacího vzduchu v ohništi: roštová ohniště, stacionární fluidní vrstva, cirkulující fluidní vrstva, prášková ohniště.

1.2.1 Roštová ohniště

U roštových ohnišť dochází k spalování v nehybné vrstvě na roštu, rychlost hoření je dána rychlostí přísunu kyslíku k povrchu částic (za předpokladu, že částice stabilně hoří) a rychlosti proudění vzduchu v mezerách mezi částicemi. Roštová ohniště jsou výrazně převládajícím typem pro menší výkony. Pro ideální provoz vyžadují tříděné uhlí, jeli vrstva tvořena netříděným uhlím, jsou menší a lehčí částice unášeny z vrstvy a tvoří úlet, a to již od okamžiku vstupu do ohniště.

1.2.2 Ohniště se stacionární fluidní vrstvou

Při dosažení rychlosti proudícího vzduchu, označovaného jako prahová rychlost difuze, se uhelné částice ocitají ve vznosu a vytvářejí fluidní vrstvu. Ve vrstvě dochází k stálému transportu jednotlivých částic, takže přenos tepla a hmoty je výrazně intenzifikován. Fluidní vrstva se chová jako kapalina a vyhořelé lehčí částice jsou jako popel u hladiny vynášeny, zatímco uhlí je do ohniště dodáváno pod hladinou. I zde nutné řešit otázku únosu jemnějších frakcí z vrstvy (tyto částice vyhořívají pouze částečně, roste nedopal v úletu). Řešením je zvýšení fluidizační rychlosti, tedy přechod k cirkulující fluidní vrstvě.

1.2.3 Ohniště s cirkulující fluidní vrstvou

Uhlí je spalováno ve fluidní vrstvě, obsahující popel a vápenec, přitom je rychlost proudění spalovacího vzduchu volena tak, aby se vytvořila cirkulující fluidní vrstva. Unášené tuhé částice jsou odlučovány v cyklónech a vráceny zpět do vrstvy, což zajišťuje jejich vyhovující vyhoření. Množství vápence je určováno z bilance množství recirkulovaných částic a dodávaného uhlí. Dávkování vápence snižuje již známým mechanismem emise SO_2 , nízká úroveň emisí NO_x je dána teplotou fluidní vrstvy, která nepřesahuje $900\text{ }^\circ\text{C}$. Vystupující horké spaliny předávají své teplo v následujícím kotli na odpadní teplo a to, spolu s teplem z nezbytného chlazení fluidního ohniště, je použito k výrobě páry pro konvenční parní cyklus. Tak je dáno, že účinnost tohoto systému je

zhruba stejná jako u práškových ohnišť. Opakovanou cirkulací částic je zajištěno vyhovující vyhoření.

1.2.4 Práškové ohniště

V práškových ohništích dochází ke spalování uhelného prášku, k dalšímu zvýšení rychlosti proudění a je nutné dosáhnout podstatně vyšší spalovací teploty, aby bylo zajištěno vyhoření částice při jednom průletu ohništěm. Vysušený, umletý a vytříděný uhelný prach je veden do práškových hořáků, do kterých je přiváděn přehřátý spalovací vzduch. Spaliny předávají teplo v teplosměnných plochách na stěnách ohniště a v horní části prostoru ohniště [4,7].

1.3 Produkty spalování uhlí

Popílek je nejjemnější frakce zbytku ze spalování uhlí o velikosti zrn do 0,3 mm. Usazuje se v usazovacích a jiných záchytných zařízeních, především v komorách, cyklonech a na mechanických a elektrických filtrech. Popílek je heterogenní materiál složený z částic o rozdílných fyzikálních, mineralogických a chemických vlastnostech. Při vlastním spalování jsou všechny mineralogické složky vystaveny různě dlouhou dobu vysokým teplotám a navíc ještě mohou procházet oxidačním nebo redukčním prostředím, z toho vyplývá různé mineralogické složení popílků. Popílků vždy obsahují mimo nerostné zbytky ještě zbytky původního nebo do různého stupně přeměněného paliva. Vlastnosti popílků tedy záleží zejména na chemickém složení spalovaného uhlí (z různých lokalit) a chemických reakcích během spalování a také na konstrukci topeniště a zařízení postupu spalování. Po chemické stránce je popílek složen hlavně z oxidu křemičitého a hlinitého, podstatně méně je zastoupen oxid železitý, vápenatý, hořečnatý, alkálie a sírany. Vyšší obsah síranů je v hnědouhelných popílcích. Fluidní popílků jsou charakteristické vyšším obsahem Ca, který je přidáván do spalovacího procesu nejčastěji ve formě vápence kvůli odsíření. Některé druhy popílků jsou radioaktivní nebo obsahují radon, který se postupně uvolňuje a dostává se do ovzduší [5, 8]. V tab. 2 je ukázáno srovnání chemického složení popílků z klasického spalování, popílků z fluidního spalování a strusky ze spalování uhlí [6, 9]. V citované literatuře však není uvedeno, jakým způsobem byly výsledky získány.

Tab. 2 Porovnání průměrných chemických složení popílků spalovaných klasickým a fluidním způsobem [9] a rozsah složení strusky z klasického práškového topeniště [6].

Popílek	Zastoupení složek [hmot. %]									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Z.Ž
Klasický	52,22	28,01	3,09	1,38	2,37	9,66	0,6	0,51	1,59	5,9
Fluidní	42,34	19,44	18,21	2,49	1,55	5,79	5,26	0,37	1,41	10,7
Struska	51,1	22,6	1,8	0,78	1,22	8,8	0,42	<0,7	1,14	-
	-	-	-	-	-	-	-			
	54,7	29,6	3,6	1,45	1,86	13,0	2,47		1,43	

Z. Ž - ztráta žíháním

1.4 Těžké kovy

Při spalování uhlí dochází k distribuci přítomných těžkých kovů mezi ložový popel (škváru), úletový popílek, plynný aerosol a plynné emise. Studie chování těžkých kovů v průběhu průmyslového spalování uhlí v různých typech kotlů prokázaly, že těkavost těžkých kovů závisí na několika faktorech. Jednak na obsahu těžkých kovů v uhlí a na jejich způsobu vazby v uhlí a také na bodech varu studovaných prvků a jejich sloučenin (v souvislosti s teplotou spalování). Dalšími skutečnostmi ovlivňující výsledné emise těžkých kovů jsou rovněž typ spalovacího zařízení; teplota spalování; doba expozice; typ odlučovacího zařízení a také teplota, při které pracuje; přídavek aditiva; výkon kotle; fyzikálně-chemické reakce těžkých kovů s některými dalšími látkami (např. síra či halogeny). Emise v plynné formě se týkají pouze omezeného počtu těžkých kovů - nejčastěji bývá v této souvislosti zmiňována rtuť, méně častěji pak thalium, selen a arsen. Ostatní kovy bývají spíše obohaceny v úletovém popílku pravděpodobně z důvodu adsorpce nebo kondenzace par těchto látek na povrchu jemných částic popílku [2]. Problematikou přerozdělení prvků při spalování se věnuje několik studií [10-13], kvantifikovat je lze pak na základě bilanční metody. Jejím základem je vyjádření podílů jednotlivých prvků (z jejich vstupního množství), které se přerozdělily do popela, popílku a emisí. Jiným možným přístupem je vyjádření obohacení /

ochuzení prvků v produktech spalování ve srovnání s původním uhlím[14].

V práci Z. Kliky [15] byly XRF analýzou stanoveny stopové prvky v ložovém popelu a v popílku pocházejícího ze spalování černé uhlí v cirkulující fluidní vrstvě (850° C) při základním výkonu kotle (40%) – viz tab. 3. V tab. 4 pak uvádím rozpětí obsahu stopových prvků ve strusce ze spalování uhlí [6].

Tab. 3 Obsah těžkých kovů v popílku a ložovém popelu z fluidního spalování černého uhlí

složení	Ložový popel (ppm)		Popílek (ppm)	
	Poříčí	Tisová	Poříčí	Tisová
V	136	273	231	737
Cr	89,4	88,5	131	185
Co	14,4	12,1	33,5	24,7
Ni	57,3	32	117	96,8
Cu	92,9	200	199	675
Zn	169	60,7	300	117
Ge	20,6	11,8	31,4	15,8
As	17,4	22,7	35	45,2
Se	0,66	1	9,3	16,8
Br	0,76	1,45	28,5	9,8
Sn	9,7	9,4	10,9	11,5
Sb	18,7	1,1	45,6	1,2
W	10,1	9,8	9,7	30
Pb	80	17,3	223	29,1

Tab.4 Rozsah koncentrací stopových prvků ve strusce [ppm] [6].

As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	V	Zn
9	123	414	5,8		14	124	59	421	10	60	15	24	203	54
-	-	-	-	<0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	156	663	7,2		24	216	96	758	15	92	19	40	291	103

Složení uhlí a popela se zabývá práce C. A. Palmera, kdy hlavní a stopové prvky jsou stanoveny metodami XRF, INAA, AAS a jinými [16].

1.5 Čisté technologie

Vzhledem k čím dál přísnějším požadavkům ochrany životního prostředí se při energetickém využití uhlí soustřeďuje pozornost zejména na moderní systémy čistých uhelných technologií. Je zde snaha dosáhnout vyšších účinností energetické přeměny při maximálním omezení negativních účinků procesů na životní prostředí. Při vývoji a aplikaci progresivních uhelných technologií se pozornost zaměřuje zejména na: - práškové technologie spalování s výrobou páry s nadkritickými a ultrakritickými parametry, - cirkulační fluidní technologie spalování, - tlakové cirkulační fluidní technologie spalování, - integrovaný paroplynový cyklus (IGCC technologie) [17].

1.6 Metody pro zjištění chemického složení popílku

Pro zjištění chemického složení popílku lze použít tyto metody:

- elektronová (rentgenová) mikroanalýza,
- rentgenová fluorescenční analýza,
- klasická chemická analýza [18],
- atomová absorpční spektroskopie [19],
- atomová emisní spektroskopie [18, 20],
- instrumentální neutronová aktivační analýza [13, 20].

Tyto metody lze použít i pro stanovení chemického složení uhlí a ostatních produktů spalování uhlí.

1.6.1 Instrumentální neutronová aktivační analýza

Instrumentální neutronová aktivační analýza (INAA) patří do skupiny radioanalytických metod. Vzorek je ozařován proudem neutronů s energií nejčastěji 0,001 eV až 0,55 eV, dochází k jaderné aktivaci prvků a vzniku radionuklidů, které se následně rozpadají s charakteristickým poločasem rozpadu. V měřeném spektru se postupně objevují stále dlouhodobější radionuklidy. Obsah prvku se tedy stanovuje měřením aktivity radioizotopu vytvořeného z daného prvku (nebo některého jeho izotopu) jadernou reakcí. Zdrojem neutronů pro INAA může být jaderný reaktor, neutronový generátor nebo některé radioaktivní izotopy (např. ^{252}Cf).

Instrumentální neutronová aktivační analýza se používá, mimo studium popílku, k studiu minerálů, hornin, uhlí, rud, kovů a dalších materiálů. Měřit lze obsahy všech prvků s výjimkou H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, P, S, Y, Tl, Pb a Bi, obvykle s mezí stanovitelnosti X0 – X00 ppm. Ozařování, měření spekter i vyhodnocení výsledků je řízeno počítačem a probíhá zcela automaticky. Další výhodou je nedestruktivnost analýzy. Naopak k nevýhodám patří mimořádně náročné a drahé vybavení, vysoká cena analýzy a její časová náročnost [21].

1.6.2 Elektronová mikroanalýza

Metoda elektronové mikroanalýzy je vysoce účinná nedestruktivní fyzikální metoda prvkové analýzy pevných látek. Je založena na interakci dopadajícího svazku urychlených (vysoce energetických) elektronů a studovaného vzorku. Přístroje pro tuto metodu, elektronové mikroanalýzátory (mikrosondy), jsou v podstatě kombinací řádkovacího elektronového mikroskopu a spektrometrů rentgenového záření. Nevodivé materiály je před analýzou nutno napařit tenkou vrstvou zlata nebo grafitu pro odvádění hromadícího se elektrického náboje. Celý přístroj je vysoce evakuován.

Analyzuje se velmi malá oblast vzorku v pevném stavu, proto je možno studovat složení i velmi drobných zrn a inkluzí. Součástí přístroje bývá optický mikroskop, takže je možno jednoduše vyhledat místo, které chceme analyzovat. Pomocí EDS lze rychle určit kvalitativní a přibližné kvantitativní složení vzorku, pomocí WDS se s vysokou přesností stanoví obsah většiny prvků včetně stopových. Dále je možno zobrazit rozložení jednotlivých prvků v ploše vzorku nebo změnu koncentrace prvků ve vybrané linii. Měření jsou poměrně rychlá i finančně dostupná.

Naopak k nevýhodám patří velmi vysoká pořizovací cena elektronového mikroanalýzátoru, nutnost dokonalé přípravy preparátů (hlavně leštění) a ztížená analýza lehkých prvků (${}^5\text{B}$ až ${}_{10}\text{Ne}$). Některé prvky (například prvky Ia skupiny, hlavně Na a K) v intenzivním proudu primárních elektronů těkají, proto je jejich analýza méně přesná. Metody elektronové mikroanalýzy patří k nejpoužívanějším způsobům chemické analýzy materiálů v mineralogii, petrologii a geologických vědách vůbec [22].

1.6.3 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je optická metoda, která využívá měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Atomy stanovovaného prvku jsou z kapalného stavu převedeny do plynného atomárního stavu, přičemž volné atomy jsou v základním energetickém stavu. Atomizace se provádí v plameni (2000-3000 K) nebo elektrotermicky v grafitové kyvetě. Princip analýzy je založen na emisi primárního záření (zdroj výbojky nebo laser), které má definované emisní čáry stanovovaného prvku. Toto záření prochází absorpčním prostředím, kde volné atomy prvku absorbují určité vlnové délky. Monochromátor pak izoluje vybranou rezonanční čáru a detekční systém zaznamená zeslabení toku původního záření v jednotkách absorbance. Zeslabení primárního svazku je úměrné koncentraci stanovovaného prvku v roztoku. Před měřením neznámého vzorku je třeba provést kalibrační měření vzorků se známým obsahem sledovaného prvku a sestavit kalibrační křivku [23].

Metodou AAS lze rychle, přesně, spolehlivě a levně měřit obsahy cca 40 prvků s mezí stanovitelnosti $0,00X - 0,0X$ mg/l. K nevýhodám patří nutnost převádění pevných vzorků do roztoku. AAS není vhodná pro měření vyšších obsahů prvků ($X0$ %), protože většinou je nutno vzorky ředit a tím se zavádí do stanovení chyba. Metoda není dostatečně citlivá pro stanovení některých důležitých prvků (např. U, Th, Nb, Ta, W a prvků vzácných zemin). Přesto má metoda AAS mnoho výhod, pro které patří k nejvyužívanějším metodám při studiu prvkového složení materiálů, hlavně pro relativní finanční nenáročnost analýz. Metoda je vhodná pro kvantitativní stanovení hlavních, vedlejších i stopových prvků v pevných materiálech (avšak převedených do roztoku!), vodách a výluzích [24].

1.6.4 Klasická chemická analýza

Klasická chemická analýza „na mokré“ cestě je nejstarší klasický postup, kdy jemně napráškový vzorek minerálu nebo horniny rozpustíme pomocí různých kyselin a převedeme tak do roztoku. Procentuelní zastoupení jednotlivých prvků (resp. jejich oxidů) se provádí různými titračními nebo vážkovými metodami, které využívají různých chemických reakcí. Pro běžné prvky (silikátová analýza) je přesnost stanovení těmito metodami (chyba stanovení kolem 0,1 hm. %) zpravidla postačující [23].

2 RENTGENOVÁ SPEKTROMETRIE

2.1 Rentgenové záření

V roce 1895 W. C. Röntgen objevil a pojmenoval X paprsky, které pak našly rozsáhlého využití ve vědě, technice a v medicíně.

Pod pojmem rentgenové záření rozumíme elektromagnetické záření vlnových délek 10 nm až 10^{-2} nm, tedy řádově tisíckrát kratších než viditelné světlo. Jejich vlnovou délku měříme v angströmech ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$). Rtg. záření můžeme popsat nejen pomocí vlnové délky λ , ale také jako energii toku fotonů danou vztahem:

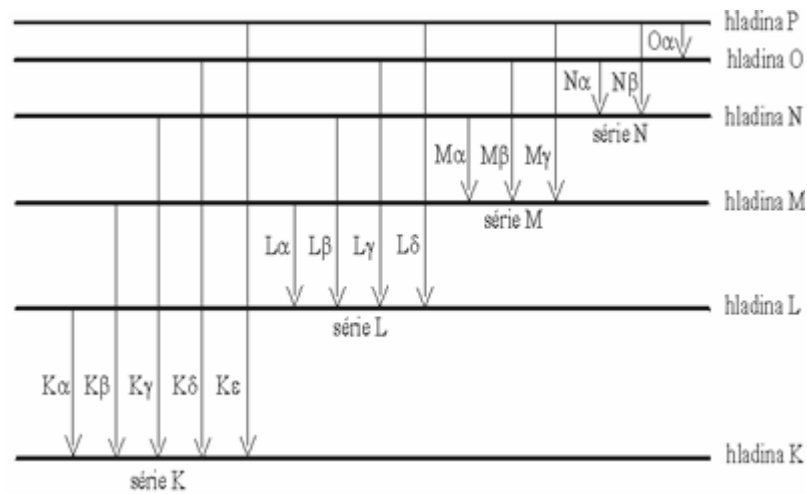
$$E = h \cdot c / \lambda$$

kde h je Planckova konstanta a c je rychlost světla (dualismus).

2.2 Vznik rentgenového záření

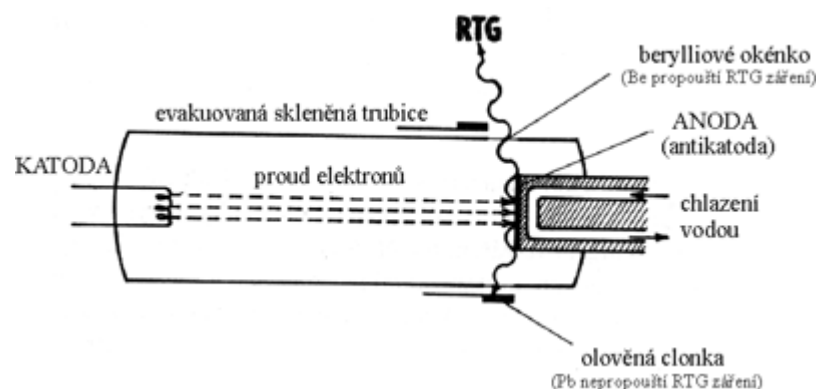
Při interakci částic nebo záření o vysoké energii (100 - 150 keV) s atomy vzorku dochází k vysokoenergetické ionizaci atomu, při níž je vyražen elektron na některé z vnitřních hladin atomu. Došlo-li k vyražení elektronu při srážce s urychlenými primárními elektrony nebo jinými elementárními částicemi, nazývá se tento proces primární excitace. K sekundární excitaci pak dochází při vyražení elektronu proudem fotonů. Po vyraženém elektronu vzniká vakance, která je okamžitě zaplněna elektronem z některé vyšší energetické hladiny. V případě primární i sekundární excitace může dojít ke zrušení vzniklé vakance zářivým (emise rtg. záření) nebo nezářivým (emise augerových elektronů) přechodem.

Přechodem elektronu z vyšších slupek do slupky K vzniká rtg. záření série K, a to přechodem z L do K vzniká dublet $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, z M do K čáry $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 3}$ atd. Spektrálním rozkladem tohoto tzv. charakteristického záření vzniká čárové spektrum. Schematicky je znázorněn vznik hlavních čar rtg. spektra na obr. 1.



Obr. 1 Zjednodušené schéma vzniku rtg. záření (prvek 6. periody)[29]

Primárním zdrojem rtg. záření je Roentgenova trubice, jež obsahuje dvě elektrody, mezi nimiž je udržován vysoký potenciální rozdíl, odpovídající řádově desítkám tisíců voltů. Elektrony uvedené mezi elektrody dopadají v důsledku svého negativního náboje na pozitivní elektrodu a jedním z výsledků této srážky je vznik rentgenového záření [25-28]. Schématicky je rentgenka zobrazena na obr. 2.



Obr. 2 Schéma rentgenky[29]

2.2.1 Interakce rtg. záření s hmotou

Vzájemné působení záření na hmotu a naopak je mnohostranný děj, při kterém se uplatňují jak vlastnosti záření, tak vlastnosti hmotné překážky, přes kterou záření prochází.

Při průchodu rtg. záření hmotou dochází k zeslabení jeho intenzity vlivem fotoefektu (vlastní absorpce), koherentního (Rayleighův) rozptylu a nekoherentního (Comptonův) rozptylu.

Pro celkovou absorpci záření platí vztah :

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot \rho \cdot d}$$

kde I_0 je intenzita primárního paprsku, I je intenzita pro průchodu překážkou, d je tloušťka absorbující vrstvy, ρ je hustota látky a μ je hmotový absorpční koeficient. Hmotový absorpční koeficient μ je součtem dalších tří koeficientů- koeficientu vlastní absorpce τ , koeficientu koherentního rozptylu δ_R a koeficientu nekoherentního rozptylu δ_C .

V literatuře se setkáváme s různými vyjádřeními absorpčního koeficientu

- μ (lineární) [cm^{-1}]
- μ/ρ (hmotový) [cm^2g^{-1}]
- μ_a (atomový) [cm^2]

Absorpční koeficient je nezávislý na fyzikálním a chemickém stavu. Určitá hodnota absorpčního koeficientu platí vždy pouze pro jednu vlnovou délku záření. Jeho hodnota roste s vlnovou délkou použitého záření pro libovolný prvek. Při určité vlnové délce prudce klesne, což se označuje jako absorpční hrana a pak opět plynule stoupá. Vlnová délka při absorpční hraně odpovídá energii potřebné k odtržení elektronu z příslušné hladiny atomu a je tedy pro daný prvek charakteristická. Tohoto se využívá v rentgenspektrální analýze k určení potřebné energie budícího záření pro vybuzení příslušné série čar a v absorpčních filtrech , které slouží k odfiltrování nežádoucích čar ze spektra [25, 27, 30].

2.2.2 Metody využívající rtg. záření

Základy rtg. spektrální analýzy byly dány, když Moseley našel vztah mezi vlnovou délkou rtg. záření a atomovým číslem prvku, který je vyzařuje a dále závislostí mezi intenzitou tohoto záření a obsahem prvku ve vzorku. Rentgenová spektrální analýza je založena na vybuzení charakteristického rtg. záření, čehož lze dosáhnout svazkem urychlených elektronů, urychlených iontů (nejčastěji protonů), rentgenovým zářením z rtg. lampy a radioaktivním zářením gama z vhodného izotopu.

Elektronová mikroanalýza využívá buzení svazkem elektronů. Rtg. spektrometr bývá příslušenstvím elektronového mikroskopu. Metoda umožňuje kvalitativní i kvantitativní analýzu z vybraných míst na povrchu pevných vzorků. (více kapitola 2.7.2.).

Metoda PIXE (Particle Induced X-Ray emission) využívá buzení charakteristického záření urychlenými ionty. Nejčastěji se používají protony o energii 1-5 MeV. Její rozšíření do běžné analytické praxe je však omezeno náročnou instrumentací (urychlovač částic).

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRFS) je založena na buzení ozařováním vzorku rtg. zářením z rtg. lampy, případně radioaktivním zářením z vhodného izotopu (podrobněji viz níže) [25].

Další metody využívající rtg. záření jsou: Rentgenová absorpční spektrometrie - měří se spektrum absorbovaného záření. U fotoelektronové spektroskopii se detekuje kinetická energie elektronů vzniklých ionizací vlivem rtg. záření nebo UV záření.[28].

2.3 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (X-Ray fluorescence Spectrometry) je jednou z nejuniverzálnějších metod anorganické analýzy. Lze ji použít pro analýzu téměř všech prvků (kromě několika nejlehčích) v kapalných i pevných vzorcích. Výhodou je možnost analyzovat současně prvky od nejnižších koncentrací (kromě nejlehčích prvků jednotky až desetiny mg/kg) až po desítky % obsahu základních prvků. Dalšími výhodami jsou, ve srovnání s většinou ostatních analytických metod, nedestruktivnost analýzy a snadná příprava vzorků. Nevýhodou jsou silná mezivzorková ovlivnění vyžadující použití matričních referenčních materiálů pro kalibraci. Další nevýhodou jsou poměrně velké pořizovací náklady i nároky na provoz spektrometrů.

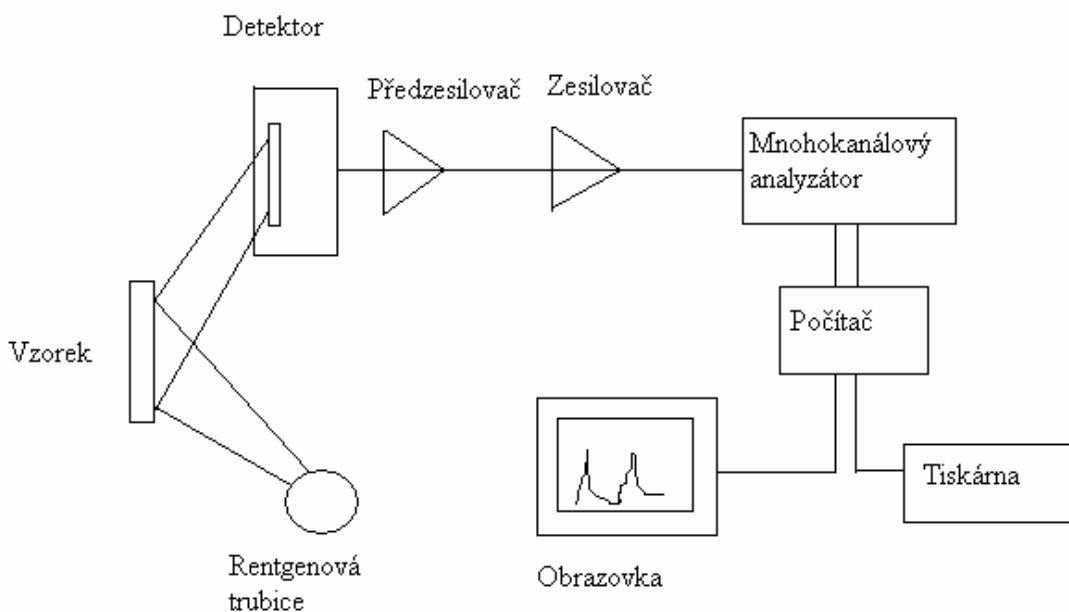
Jak již bylo řečeno, na vzorek se působí rtg. zářením (rentgenka), případně γ zářením z vhodného izotopu, což vede k vybuzení charakteristických spektrálních čar prvků vzorku, následuje monochromatizace vybuzeného charakteristického záření, detekce záření a nakonec se vyhodnocuje rentgenofluorescenční spektrum. Sekundární (fluorescenční) záření v sobě nese informaci o kvalitativním prvkovém složení vzorku (vlnové délky, resp. energie spektrálních čar) a kvantitativním složení vzorku (četnosti fotonů resp. intenzity daných spektrálních čar). Podle toho, jak se dál sekundární záření zpracovává dělíme

spektrometry na vlnově disperzní (WD XRF) a energodisperzní (ED XRF). Pomocí detektoru jsou dopadající fotony rentgenova záření převáděny na napěťové pulsy, které jsou dále zpracovány vyhodnocovací elektronikou.

2.3.1 Rentgenofluorescenční spektrometry

Vlnově disperzní spektrometry se vyznačují tím, že záření je rozkládáno podle vlnových délek na vhodném krystalu a následně detekováno proporcionálním nebo scintilačním detektorem. Výhody WDS spočívají v tom, že při kvantitativní analýze je výhodné relativně nízké pozadí, jednoduché odečtení velikosti píku a při lepším rozlišení vlnových délek je přesnější rozlišení prvků a malé překryvy píků.

U energodisperzních spektrometrů dopadá záření jako celek na polovodičový detektor, který zároveň přejímá funkci monochromátoru. Proto je nutná dobrá rozlišovací schopnost detektoru, nejčastěji se používá Si(Li) detektor, který má velmi rychlý sběr náboje (25-100 ns). Mezi výhody EDS patří simultánní měření a zobrazení všech prvků ve zvoleném rozsahu a tím i velice rychlá kvalitativní příp. semikvalitativní analýza. Lze zároveň měřit i neanalyzované nebo neočekávané prvky. Přístroje mají velmi těsnou geometrii měření mezi zdrojem záření, vzorkem a detektorem a díky tomu se mohou použít jako zdroje záření radionuklidu nebo nízkovýkonná rentgenka. Spektrometry mají dobrou stabilitu, malé rozměry a cena je výrazně nižší. Schéma energiově disperzního spektrometru můžeme vidět na obr. 3.



Obr. 3 Schéma energiově disperzního spektrometru [28]

2.3.2 Využití XRF spektrometrie

Metoda byla využívána pro rychlé analýzy velkého množství vzorků nepříliš rozmanitého složení vlivem limitujících nevýhod uvedené výše. Typickými obory využívajícími tuto analytickou metodu, tak byly především hutnictví a průmysl silikátů. V hutnictví se používá k analýze surovin, ke kontrole složení kovové lázně, k analýze produktů, vedlejších produktů a odpadů, dále se nejčastěji používá pro analýzu hlavních a stopových prvků pevných materiálů [25].

2.4 Kalibrační a bezkalibrační analýza

Hlavním cílem XRF analytických metod je stanovit vztah mezi koncentrací stanovovaného prvku (analytu) ve vzorku a intenzitou jeho charakteristických linií ve spektru za současné eliminace, minimalizace nebo korekce absorpčních a přibuzovacích efektů matrice. Při kalibrační analýze se využívá kalibračních standardů, které mají podobné složení jako analyzovaný vzorek (tzv. empirická kalibrační metoda). Tato metoda je často aplikovaná na vzorky s nízkým obsahem stanovované látky. Mnohem obecnější - čistě výpočetní strategie (např. metoda fundamentálních parametrů), nevyžadující

standardizaci a lze je aplikovat na mnohem širší oblast vzorků. Pro všechny vzorky však nelze dosahovat stejně dobré přesnosti [31].

2.4.1 Bezkalibrační analýza

Význam bezkalibrační analýzy stoupá vlivem malým počtem dostupných standardů pro klasickou empirickou kalibraci a jednak tím, že bezkalibrační analýza umožňuje eliminovat vliv geometrie vzorku (zakřivení povrchu), zejména u kovových vzorků (jedná se o poměrovou metodu). V komerční sféře jsou zatím stále nejčastěji používány algoritmy založené na metodě fundamentálních parametrů (FPM). V oblasti ED XRF je k dispozici velký počet programů pro bezkalibrační analýzu a vývoj se soustředil zejména do dvou oblastí – zlepšení analýzy spektrálních dat před vlastní FPM analýzou a modifikace vlastní metody FPM [32]. Metoda byla vyvinuta v roce 1968 dvěma autory; Crissem a Birksem a jedná se alternativní metodu k metodě tzv. empirických koeficientů. Jejím cílem je matematické stanovení mezivprvkového ovlivnění (matričních vlivů) při rentgenofluorescenční analýze a spočívá v teoretickém výpočtu intenzit fluorescenčního záření pro vzorek přibližného složení a srovnání takto získaných intenzit s měřenými. Postupně se koriguje složení vzorku až se obdrží přibližná shoda vypočtených a změřených intenzit.

2.4.2 Kalibrační analýza

Kalibrace rtg. spektrometru je nalezení funkční závislosti mezi známým množstvím nebo koncentrací analytu na úrovni měřeného signálu. Měřená intenzita analytické čáry je však ovlivněna maticí vzorku, která způsobuje spektrální interferenci a vliv pozadí a dále pak absorpci a přibuzování. Další jev, který má vliv na intenzitu analytické čáry je stav vzorku a způsob jeho přípravy.

2.4.2.1 Matriční vlivy

Spektrální interference

O spektrální interferenci mluvíme tehdy, když analytickou čáru překrývá některá ze spektrálních čar určitého prvku matrice. Může se jednat o čáru téže série blízkého prvku nebo o čáru jiné série nebo jiného řádu spektra prvku výrazně těžšího nebo lehčího než je analyt. Záření ovlivňujícího prvku se pak přičte k měřenému záření a to se jeví jako

zesílené. Spektrální interferenci můžeme řešit matematickou korekci nebo se jí zcela vyhnout volbou vhodné spektrální čáry nebo je můžeme eliminovat nebo potlačit např. napětím rentgenky. Pomocí matematické korekce získáváme koeficienty, jejichž výpočet provedeme na počítači vybaveném programem pro lineární regresi.

Absorpce a přibuzování

Primární absorpci rozumíme, zeslabení budícího záření prvkem matrice a sekundární, která je dominantní, pak absorpci měřeného sekundárního záření prvkem matrice. Nejsilněji absorbují záření analytické čáry stanovovaného prvku ty prvky, jejichž absorpční hrana je o málo delší než vlnová délka analytické čáry. Pro čáry série K platí, že „nejsilnějším absorbérem“ je pro lehké prvky (po Ti) jejich „soused zleva“ v Mendělejevově tabulce. Pro středně těžké prvky je to vždy prvek s atomovým číslem nižším o 2. Stanovujeme-li lehké a střední prvky v přítomnosti těžkých prvků, musíme brát v úvahu absorpční hrany série L, případně i M těchto „těžkých absorbérů“. Míru absorpčního působení můžeme vyjádřit pomocí hmotových absorpčních koeficientů μ a je dána vztahem:

$$ABS = (\mu_{OVL} - \mu_{MAT}) \cdot \Delta W_{OVL}$$

kde μ_{OVL} je hmotový absorpční koeficient ovlivňujícího prvku μ_{MAT} pak hlavního prvku matrice a ΔW_{OVL} je rozdíl nejvyšší a nejnižší koncentrace ovlivňujícího prvku v analyzovaných vzorcích, vyjádřená hmotovým zlomkem.

V případě záporné míry absorpce ovlivňující prvek absorbuje analytickou čáru méně než hlavní prvek matrice.

Přibuzování, které se uplatňuje v 10x menší míře, je buzení analyzovaného prvku zářením prvku matrice. Nejsilnější přibuzování působí prvek, který je stanovovaným prvkem nejvíce absorbován, což je prvek nejbližší na krátkovlnné straně absorpční hrany stanovovaného prvku. U lehčích prvků (po Sc) je to „soused zprava“, u těžších prvků prvek s atomovým číslem vyšším o 2 [25, 33].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 MATERIÁLY A METODY

3.1 Použité chemikálie

Byly použity chemikálie pro přípravu sady kalibračních standardů, referenčních vzorků a binárních standardů. Stanovovány byly hlavní prvky (Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe) a stopové prvky (Mn, Cr, Zn, As, Sr, Y, Pb). Pro sestavení sady kalibračních standardů byly použity chemikálie SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO , ZnO , As_2O_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Y_2O_3 , PbO a BaCO_3 pro stanovení meze detekce (MD). Tyto byly nejprve vysušeny při 130 °C po dobu 2 hodin. Žíhány byly $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ při teplotě 200 °C přes noc. Potřebná teplota žíhání $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byla zjištěna v diplomové práci J. Pospíšila (), pro žíhání $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ jsem vycházela z údajů nalezených v chemických tabulkách.

3.2 Použité přístroje

ED XRF spektrometr ElvaX, Elvatech Ltd.; Kyjev, Ukrajina

Kulový vibrační mlýn Retsch MM 301, Retsch GmbH & Co.KG; Haan; Německo

Laboratorní sušárna MEMMERT, model 1100, Německo

Analytické váhy PRECISA 120 A, Typ 290-9212/G AG; Zürich, Švýcarsko

Ostatní přístroje jsou v běžném vybavení chemicko-analytické laboratoře

3.3 Příprava standardů

Pro kalibrační analýzu bylo připraveno 21 standardů se snahou pokrýt rozsah analyzovaných reálných vzorků (popílek, struska), 4 referenční vzorky pro vyhodnocení kalibrace a sada binárních standardů pro stanovení meze detekce.

Při přípravě standardů byly dodrženy stejné postupy jako při přípravě referenčních vzorků určených k analýze (navazování chemikálií, mletí, příprava vzorkovnic a uskladnění).

Jednotlivé chemikálie byly navazovány diferenční metodou podle předem vypočtených navážek.

K homogenizaci vzorků byl použit laboratorní kulový vibrační mlýn s nastavenými parametry ($t = 5 \text{ min}$, $f = 15 \text{ s}^{-1}$, wolfram-karbidové mlecí nádoby o objemu 25 ml), úplnou homogenizaci měla zaručit doba mletí. V příručce Automatická spektrometrie [33] je uvedeno, že závislost intenzity na velikosti zrn se stabilizuje již po 3 minutách mletí vzorku. Navažovací standardy byly po homogenizaci uloženy ve váženkách v exsikátoru nad silikagelem, kalibrační standardy a referenční vzorky byly po homogenizaci rovnou převedeny do vzorkovnic jejichž dno tvořila speciální polypropylenová folie pro XRF spektroskopii (Prolene film, CAT. NO: 416, Chemplex INDUSTRIES, INC.; Palm City, USA, tloušťka folie 4 μm)

3.3.1 Příprava standardů pro testování detekčních limitů

Pro testování detekčních limitů vybraných prvků v silikátové matici jsem si připravila sadu binárních standardů (BS) ve složení SiO_2 a sloučeniny příslušného kovu (Ti, Zn, Pb, Ba). Hmotnostní zastoupení oxidu kovu jsem zvolila v rozsahu 10 - 0,0001 % , kdy jsem použila metodu desetinného zředění. Pro přípravu standardu č. 1 jsem navažovala cca 1,8 g SiO_2 a cca 0,2 g příslušné sloučeniny daného prvku (TiO_2 , ZnO, BaCO_3 , PbO; v Tab.5 by to představovalo standard č.0). Pro přípravu dalších standardů (č. 2 až 6) bylo navažováno vždy cca 1,8 g SiO_2 a cca 0,2 g předchozího standardu. Například pro přípravu standardu č. 4 jsem navažovala SiO_2 a příslušný standard č. 3. Jednotlivé navážky pro určité BS jsou v tab. 5a-5d. Jak je v XRF analýze zvykem složení vzorku je vyjádřeno pomocí hmotnostních procent příslušných oxidů stanovovaných prvků.

Tab. 5a Příprava binárních standardů SiO_2 - TiO_2 a vypočtená hmotnostní procenta zastoupení TiO_2

standard č.	navážka (g)		obsah TiO_2 (hmot.%)
	SiO_2	standard „n-1“	
1	1,8090	0,2241	11,02
2	1,8115	0,2126	1,16
3	1,8075	0,2200	0,125
4	1,7997	0,2263	0,014
5	1,7984	0,2162	0,0015
6	1,8148	0,2200	0,00016

ab. 5b Příprava binárních standardů $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ a vypočtená hmotnostní procenta zastoupení ZnO

standard č.	navážka (g)		obsah ZnO (hmot.%)
	SiO_2	standard „n-1“	
1	1,8075	0,2098	10,4
2	1,8057	0,2107	1,09
3	1,8153	0,2036	0,11
4	1,7993	0,2101	0,011
5	1,7849	0,2048	0,0012
6	1,7866	0,2127	0,00015

Tab. 5c Příprava binárních standardů $\text{SiO}_2\text{-BaCO}_3$ a vypočtená hmotnostní procenta zastoupení BaO

standard č.	navážka (g)		Obsah BaO (hmot.%)
	SiO_2	standard „n-1“	
1	1,8064	0,2080	8,02
2	1,8132	0,1982	0,64
3	1,8001	0,2208	0,052
4	1,8095	0,2439	0,0048
5	1,7954	0,2302	0,0004
6	1,8009	0,2039	0,00003

Tab. 5d Příprava binárních standardů $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ a vypočtená hmotnostní procenta zastoupení PbO

standard č.	navážka (g)		obsah PbO (hmot.%)
	SiO_2	standard „n-1“	
1	1,8101	0,2072	10,27
2	1,7861	0,2199	1,13
3	1,7953	0,2050	0,115
4	1,7928	0,2208	0,013
5	1,7879	0,2240	0,0014
6	1,7866	0,2127	0,00015

3.3.2 Navažovací standardy

Protože koncentrace některých analytů v zamýšlených kalibračních standardech jsou příliš nízké na to, aby mohly být tyto standardy připraveny přímým navažováním jednotlivých chemikálií, byly nejprve připraveny předsměsi z jednotlivých chemikálií, které byly nazvány jako navažovací standardy (NS). Plán pro přípravu navažovacích standardů je uveden v tab. 6.

Tab. 6 Navážky chemikálií pro přípravu navažovacích standardů (NS)

NS	Plánované složení (hmot. %)	Skutečné navážky (g)
1	80% Al ₂ O ₃ + 13,6 % K ₂ O	3,9989 g Al ₂ O ₃ + 1,0271 g K ₂ CO ₃
2	50% TiO ₂ + 25% As ₂ O ₃ + 25% Y ₂ O ₃)	2,025g TiO ₂ + 1,0067g As ₂ O ₃ + 0,9565g Y ₂ O ₃
3	10% TiO ₂ + 5% As ₂ O ₃ + 5% Y ₂ O ₃ + 80% Al ₂ O ₃	2,0033 g Al ₂ O ₃ + 0,5264 g NS 11
4	30% MnO ₂ + 34% SrO + 30% PbO	1,197 g MnO ₂ + 1,6069 g Sr(OH) ₂ + 1,2148 g PbO
5	6% MnO ₂ + 6,8% SrO + 6% PbO + 80% SiO ₂	2,0084 g SiO ₂ + 0,5134 g NS 16
6	50% ZnO + 50% SiO ₂	1,5126 g SiO ₂ + 1,5242 g ZnO
7	10% ZnO + 90% SiO ₂	2,0158 g SiO ₂ + 0,5113 g NS 19
8	50% Cr ₂ O ₃ + 50% Al ₂ O ₃	1,4993 g Al ₂ O ₃ + 1,4975 g Cr ₂ O ₃
9	10% Cr ₂ O ₃ + 90% Al ₂ O ₃	1,9957 g Al ₂ O ₃ + 0,5057 g Cr ₂ O ₃

3.3.3 Kalibrační standardy

Kalibrační standardy byly připravovány navažováním jednotlivých chemikálií a/nebo navažovacích standardů, tak aby bylo dosaženo zamýšleného obsahu jednotlivých analytů v kalibračních standardech. Konkrétní navážky chemikálií a NS jsou uvedeny v tab. 7. V tab. 8 jsou pak vypočteny procentuální obsahy jednotlivých analytů v připravených kalibračních standardech. Jak je v XRF analýze zvykem složení vzorku je vyjádřeno pomocí hmotnostních procent příslušných oxidů stanovovaných prvků.

Tab. 7 Navážky chemikálií a navažovacích standardů pro přípravu kalibračních standardů

KS	Navážky analytů
1	0,0424gAl ₂ O ₃ +2,3285gSiO ₂ +0,2148gK ₂ CO ₃ + 0,2053gNS4+0,1266gNS6+0,1269gNS9
2	0,1343gAl ₂ O ₃ +2,1437gSiO ₂ +0,219gK ₂ CO ₃ +0,1807gCaCO ₃ +0,0561gCaSO ₄ +0,0268gFe ₂ O ₃ +0,0652gNS3+ 0,192gNS4+ 0,0351gNS9
3	0,0915gAl ₂ O ₃ +1,7422gSiO ₂ +0,1884gK ₂ CO ₃ +0,4308gCaCO ₃ +0,053gFe ₂ O ₃ +0,1217gNS3+0,1829gNS4+0,1031gNS6+0,0904gNS9
4	0,0517gAl ₂ O ₃ +1,4835gSiO ₂ +0,200gK ₂ CO ₃ +0,6506gCaCO ₃ +0,0744gFe ₂ O ₃ +0,1853gNS3+0,1723gNS4+ 0,0608gNS7+0,1513gNS9
5	1,1249gSiO ₂ +0,1628gK ₂ CO ₃ +0,7058gCaCO ₃ +0,203gCaSO ₄ +0,1007gFe ₂ O ₃ +0,2427gNS3+0,1627gNS4+0,0966gNS6+0,2116gNS23
6	0,2112gAl ₂ O ₃ +0,7173gSiO ₂ +0,1788gK ₂ CO ₃ +0,8487gCaCO ₃ +0,302gCaSO ₄ +0,1205gFe ₂ O ₃ +0,299gNS3+0,1492gNS4+0,1163gNS7+0,0542gNS8
7	0,2207gAl ₂ O ₃ +0,4795gSiO ₂ +0,144gK ₂ CO ₃ +1,212gCaCO ₃ +0,1037gCaSO ₄ +0,1941gFe ₂ O ₃ +0,3566gNS3+ 0,1409gNS4+0,0851gNS6+0,0677gNS8
8	0,5705g Al ₂ O ₃ +0,1568gK ₂ CO ₃ +1,1208gCa CO ₃ +0,5107gCaSO ₄ +0,1687gFe ₂ O ₃ +0,0842gNS2+0,1303gNS4+0,1827gNS7+0,0781gNS8
9	0,1448g Al ₂ O ₃ +0,6054gNS1+1,2652gCaCO ₃ +0,6176gCaSO ₄ +0,1467gFe ₂ O ₃ +0,0957gNS2+0,1203gNS4+0,0732gNS6+0,0917gNS8
10	0,1624gAl ₂ O ₃ +0,0656gSiO ₂ +0,6614gNS1+1,2817gCaCO ₃ +0,1544gCaSO ₄ +0,313gFe ₂ O ₃ +0,1133gNS2+0,1115gNS4+0,0483gNS6+0,1029gNS8
11	0,354g Al ₂ O ₃ +0,2032gSiO ₂ +0,4956gNS1+0,7388gCaCO ₃ +0,82gCaSO ₄ +0,1233gNS2+0,1015gNS4+0,0629gNS6+0,1106gNS8
12	0,3692g Al ₂ O ₃ +0,5518gK+1,2011gCaCO ₃ +0,4095gCaSO ₄ +0,2665gFe ₂ O ₃ +0,1324gNS2+0,0897gNS4+0,0558gNS6+0,1214gNS8
13	0,5601g Al ₂ O ₃ +0,3874gNS1+0,91gCaCO ₃ +0,5107gCaSO ₄ +0,24gFe ₂ O ₃ +0,1465gNS2+0,0801gNS4+0,0658gNS6+0,1101gNS8
14	0,5765g Al ₂ O ₃ +0,4413gNS1+1,0174gCaCO ₃ +0,2173gFe ₂ O ₃ +0,1558gNS2+0,3508gNS5+0,21gNS7
15	0,3918g Al ₂ O ₃ +0,277gNS1+0,3069gCaCO ₃ +0,7666gCaSO ₄ +0,3378gFe ₂ O ₃ +0,1675gNS2+0,3011gNS5+0,0775gNS6+0,4203gNS9
16	0,462gAl ₂ O ₃ +0,0926gSiO ₂ +0,3302gNS1+0,1612gCaCO ₃ +0,663gCaSO ₄ +0,3613gFe ₂ O ₃ +0,1794gNS2+0,25gNS17+0,1554gNS7+0,3617gNS9
17	0,7063g Al ₂ O ₃ +0,2332gSiO ₂ +0,1668gNS1+0,5498gCaCO ₃ +0,5608gCaSO ₄ +0,1922gNS2+0,2006gNS5+0,0908gNS6+0,3006gNS9
18	0,7737g Al ₂ O ₃ +0,2192gNS1+0,4135gCaCO ₃ +0,4607gCaSO ₄ +0,481gFe ₂ O ₃ +0,1993gNS2+0,1502gNS5+0,0918gNS7+0,2406gNS9
19	1,0228g Al ₂ O ₃ +0,6917gSiO ₂ +0,0603gNS1+0,2741gCaCO ₃ +0,3538gCaSO ₄ +0,2229gNS2+0,1016gNS5+0,1028gNS6+0,1829gNS9
20	1,1974gAl ₂ O ₃ +0,787gSiO ₂ +0,113gNS1+0,138gCaCO ₃ +0,2581gCaSO ₄ +0,4329gFe ₂ O ₃ +0,0515gNS5+0,031gNS7
21	1,2944g Al ₂ O ₃ +0,7711gSiO ₂ +0,1029gCaCO ₃ +0,3985gFe ₂ O ₃ +0,248gNS2+0,1148gNS6+0,0696gNS9

Tab. 8 Obsah (hmot. %) analytů v připravených kalibračních standardech

#	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO	As ₂ O ₃	SrO	Y ₂ O ₃	PbO
1	5,14	78,55	0,00	4,81	0,00	0,00	0,42	2,01	0,00	2,09	0,00	2,30	0,00	2,04
2	7,12	70,22	1,08	4,89	4,07	0,23	0,12	1,87	0,88	0,00	0,11	2,14	0,11	1,90
3	8,96	59,71	0,00	4,27	8,04	0,43	0,30	1,81	1,76	1,72	0,21	2,07	0,20	1,84
4	11,04	50,75	0,00	4,51	12,03	0,65	0,50	1,69	2,45	0,20	0,32	1,94	0,31	1,72
5	12,70	38,96	3,97	3,69	15,91	0,85	0,71	1,61	3,34	1,61	0,42	1,84	0,40	1,63
6	15,85	27,42	5,93	4,07	20,02	1,05	0,90	1,48	4,02	0,39	0,52	1,70	0,50	1,50
7	17,87	17,37	2,03	3,27	24,02	1,25	1,13	1,40	6,46	1,42	0,62	1,60	0,59	1,42
8	20,30	5,47	10,00	3,56	27,92	1,42	1,30	1,29	5,62	0,62	0,71	1,48	0,67	1,31
9	21,27	1,15	11,49	2,67	30,48	1,54	1,45	1,13	4,64	1,16	0,76	1,30	0,73	1,15
10	24,55	2,97	3,01	3,06	25,93	1,91	1,71	1,10	10,38	0,80	0,95	1,26	0,90	1,12
11	26,70	7,79	16,02	2,29	24,97	2,08	1,84	1,00	0,00	1,05	1,03	1,15	0,98	1,02
12	27,18	0,87	7,53	2,40	26,32	2,10	1,90	0,84	8,33	0,88	1,05	0,96	0,99	0,85
13	30,67	1,09	9,98	1,79	23,92	2,47	1,83	0,79	7,97	1,10	1,23	0,91	1,17	0,80
14	31,24	15,76	0,00	2,07	19,20	2,66	0,00	0,72	7,32	0,72	1,32	0,82	1,26	0,73
15	32,50	9,14	14,80	1,27	16,01	2,79	1,39	0,60	11,09	1,28	1,39	0,69	1,32	0,61
16	34,80	14,30	12,92	1,52	12,05	3,02	1,21	0,50	11,98	0,52	1,50	0,57	1,43	0,51
17	36,96	14,60	10,99	0,77	17,96	3,25	1,01	0,41	0,00	1,52	1,62	0,46	1,54	0,41
18	38,43	6,67	8,94	1,01	13,91	3,34	0,80	0,30	15,87	0,31	1,66	0,34	1,58	0,31
19	41,00	27,34	6,91	0,28	9,93	3,76	0,61	0,20	0,00	1,71	1,87	0,23	1,77	0,21
20	42,78	28,44	5,04	0,52	6,10	0,00	0,00	0,10	14,39	0,10	0,00	0,12	0,00	0,11
21	45,24	27,62	0,00	0,00	1,92	4,20	0,23	0,00	13,29	1,92	2,09	0,00	1,98	0,00

3.3.4 Referenční vzorky

Za účelem posouzení správnosti vytvořených kalibrací byly připraveny referenční vzorky, jejichž složení je zaznamenáno v tab. 9.

Tab. 9 Složení (hmot. %) referenčních vzorků

#	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO	As ₂ O ₃	SrO	Y ₂ O ₃	PbO
1	39,07	34,23	4,93	2,98	7,85	0,00	1,03	1,09	0,00	1,62	1,69	0,00	0,65	0,00
2	19,72	27,60	8,83	0,00	14,78	1,59	1,59	0,68	13,77	0,00	1,42	1,55	0,99	0,47
3	29,71	53,87	0,00	1,93	0,00	1,97	0,62	0,00	6,82	0,97	0,99	1,02	0,00	1,02
4	34,37	29,40	7,35	3,91	7,99	1,55	0,00	1,12	4,88	2,07	0,00	0,49	1,60	1,14

3.3.5 Reálné vzorky

Jako reálné vzorky byly použity popílek z klasického spalování (č. 1, č. 7), popílek z fluidního spalování (č. 2), ložový popel z fluidního spalování (č. 3, č. 4), teplárenská struska (č. 5, č. 6)

3.4 XRF analýza

Byl použit energiově-dispersioní spektrometr ElvaX s rhodiovou rentgenkou a výstupním berylliovým okénkem. K vyhodnocení spekter byl použit obslužný software ElvaX 2.4.

3.4.1 Podmínky měření

Spektrometr ElvaX umožňuje optimalizovat měření pro lehké prvky (režim light) a pro běžné prvky (režim usual). Kromě toho je k dispozici režim dual, při kterém proběhnou obě měření - light i usual. Pro měření všech spektra byly použity následující podmínky:

-režim usual:($I=10 \mu\text{A}$, $U=45 \text{ kV}$)

-režim light:($I=64 \mu\text{A}$, $U=10 \text{ kV}$)

-režim dual (dvojí excitační podmínky, $I_1=10 \mu\text{A}$, $U_1=45 \text{ kV}$, $I_2=64 \mu\text{A}$, $U_2=10 \text{ kV}$)

Dále byla zadána doba měření (expozice) „live time“ 180 s, což je skutečná doba měření po odečtení mrtvého času detektoru. V režimu light probíhá měření za proplachu měřícího prostoru heliem (viz manual [31]).

3.4.2 Kalibrační analýza

Spektrum je zpracováno klasickou empirickou kalibrační metodou, kdy koncentrace analytu je stanovena na základě analytických intenzit kompletní kvadratické regrese.

$$C_i = \sum_{j=0, k=0}^S A_{ijk} I_j I_k$$

kde C_i je koncentrace i -tého analytu ve vzorku, $I_0=1$, I_j a I_k jsou analytické intenzity analytu j a k a S je počet analytů v daném produktu. Regresní koeficienty $A_{ijk}=A_{ikj}$ jsou stanoveny z kalibrace pomocí sady kalibračních standardů postupnou vícenásobnou regresí v automatickém nebo manuálním módu a vztahují se k počtu stupňů volnosti. Počítá se s těmi nejdůležitějšími, protože jejich počet většinou přesahuje počet kalibračních standardů. Výpočet hodnot regresních koeficientů provádí obslužný software spektrometru. Je však potřeba zvolit počet regresních koeficientů případně vybrat které koeficienty se mají počítat. Podle teorie je doporučený počet standardů dán vztahem: $PPV = 2n^2$, kde PPV je počet potřebných vzorků a n počet koeficientů (stupňů volnosti). Tzn. v mém

případě pro 21 kalibračních standardů 3 stupně volnosti. Vzhledem k tomu, že bylo použito 21 kalibračních standardů, je možno naopak vypočítat vhodný počet stupňů volnosti:

$$n = \sqrt{\frac{PPV}{2}} = \sqrt{\frac{21}{2}} \cong 3$$

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

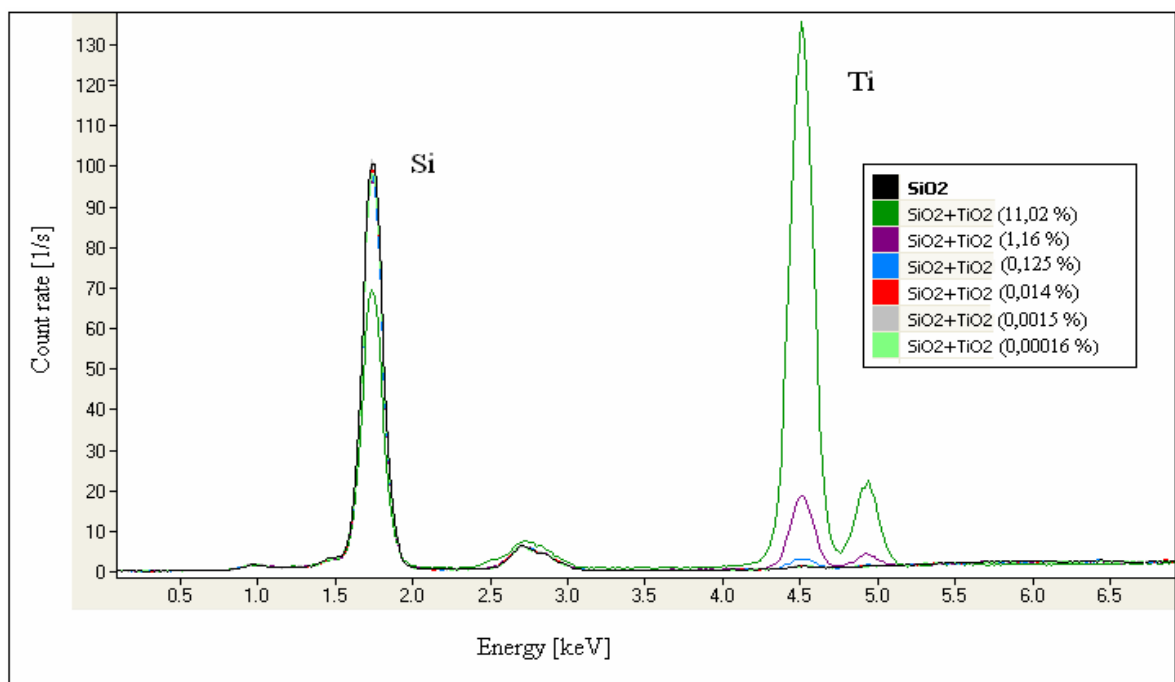
4.1 Stanovení mezí detekce pro vybrané prvky

Nejnižší množství analytu ve vzorku, které jsme schopni detekovat bylo stanoveno vizuálně na základě porovnání naměřeného spektra samotného SiO_2 a binárních standardů se stanovovaným kovem (vše za stejných podmínek). Byly vybrány 4 prvky, které reprezentují prvky z celého rtg. spektra:

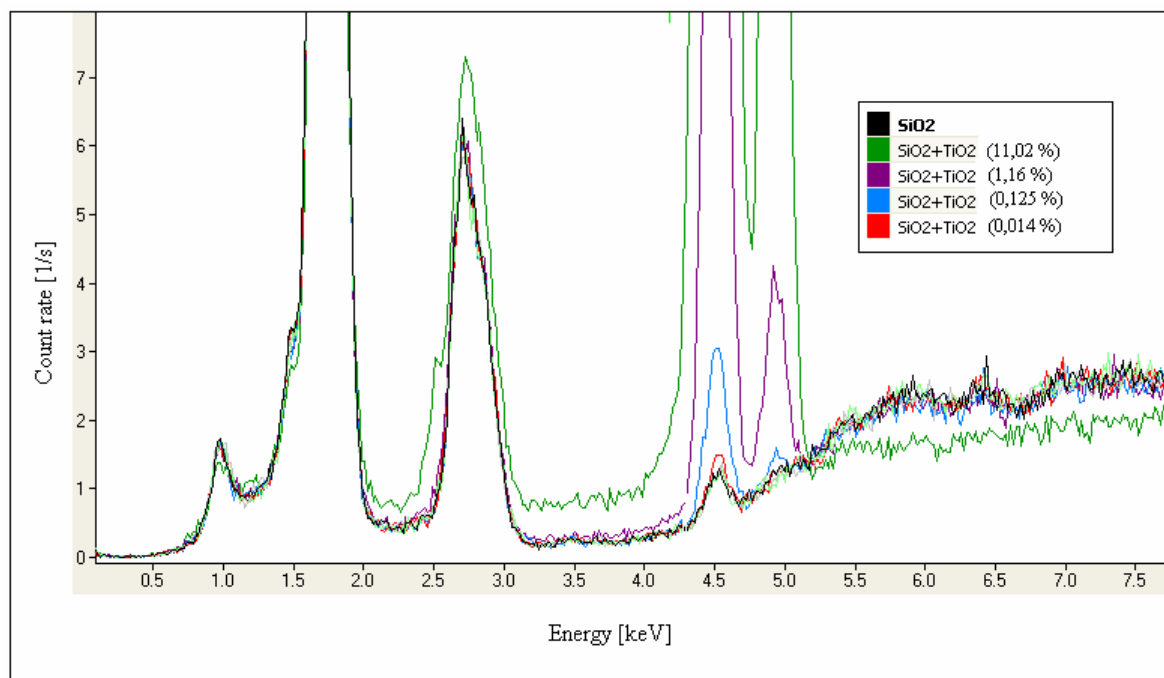
- Ti jako zástupce prvků vyhodnocovaných v režimu light podle K-čáry
- Ba jako zástupce prvků vyhodnocovaných v režimu light podle L-čáry
- Zn jako zástupce prvků vyhodnocovaných v režimu usual podle K-čáry
- Pb jako zástupce prvků vyhodnocovaných v režimu usual podle L-čáry

4.1.1 Stanovení MD pro Ti

Na obr. 4 jsou zobrazeny XRF spektra binárních standardů $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Na obr. 5 je pak ukázán zvětšený detail těchto spekter, z nichž je vidět jaká nejnižší koncentrace TiO_2 způsobí odezvu ve změřeném XRF spektru. Pro porovnání je na obrázcích také spektrum čistého SiO_2 .



Obr.4 „Light“ spektrum SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)

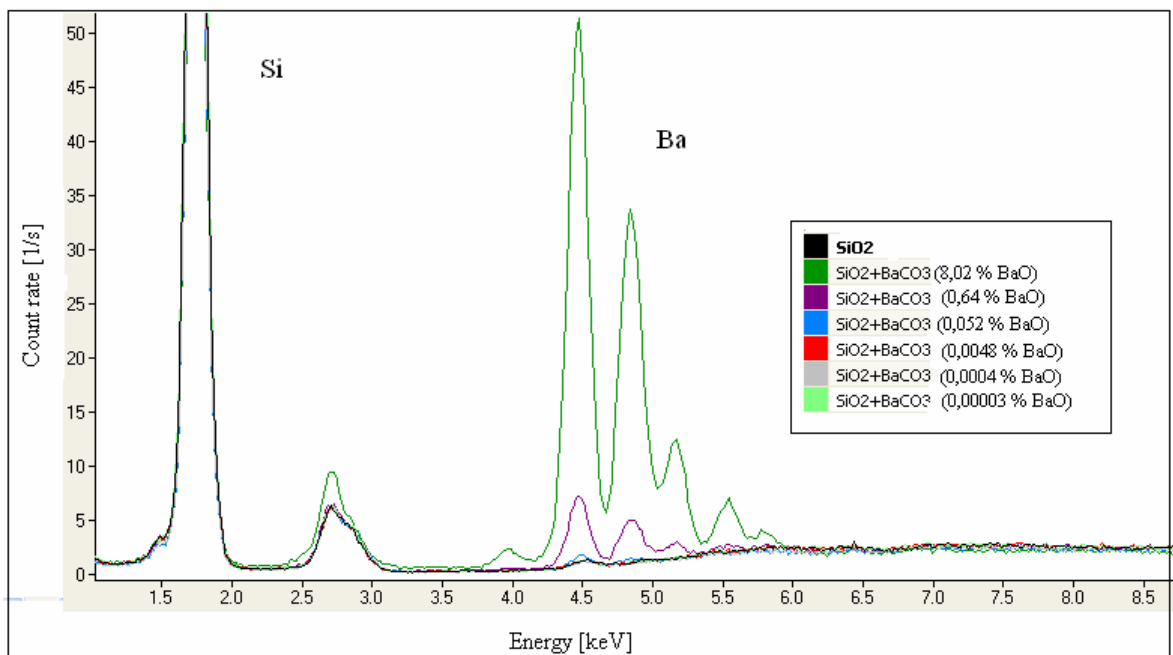


Obr.5 Detail „Light“ spektra SiO_2 a binárních standardů (SiO_2 - TiO_2)

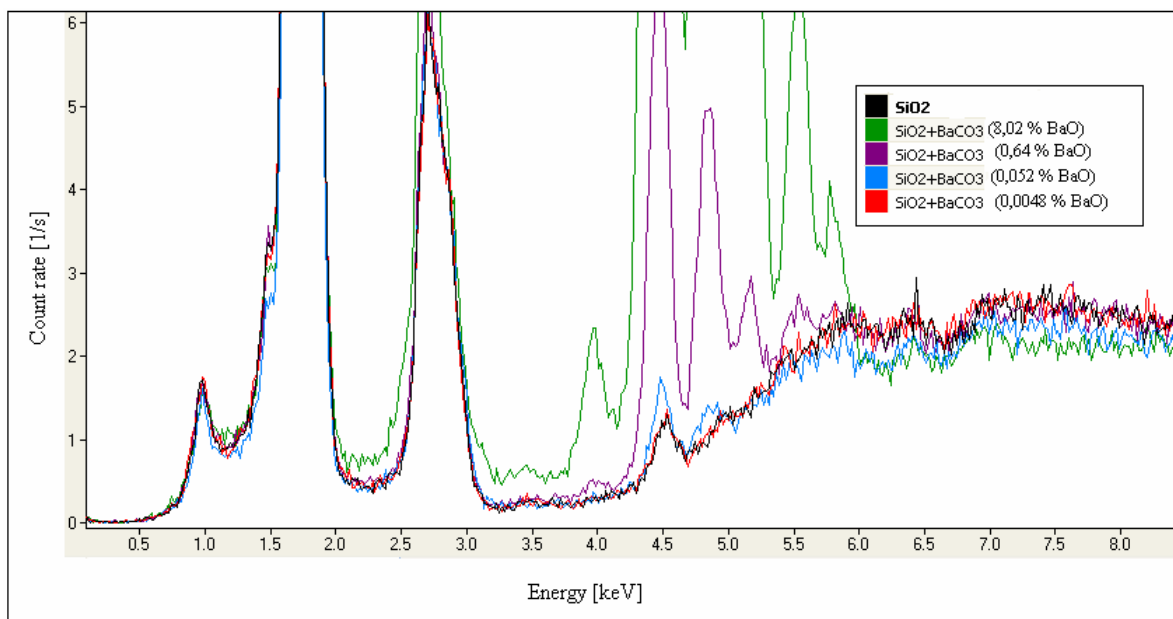
Z obr. 5 vidíme, že pík odpovídající Ti lze od pozadí odlišit ještě při koncentraci TiO_2 0,125 %. Při nižší koncentraci již změřené spektrum splývá s pozadím. Odhadnutá mez detekce pro Ti činí tedy cca Ti 0,1 %.

4.1.2 Stanovení MD pro Ba

Na obr. 6 jsou zobrazeny XRF spektra binárních standardů $\text{SiO}_2\text{-BaO}$, tato spektra můžeme vidět zvětšeně na obrázku 7. Pro porovnání je na obrázcích také spektrum čistého SiO_2 .



Obr.6 „Light“ spektrum SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-BaCO}_3$)

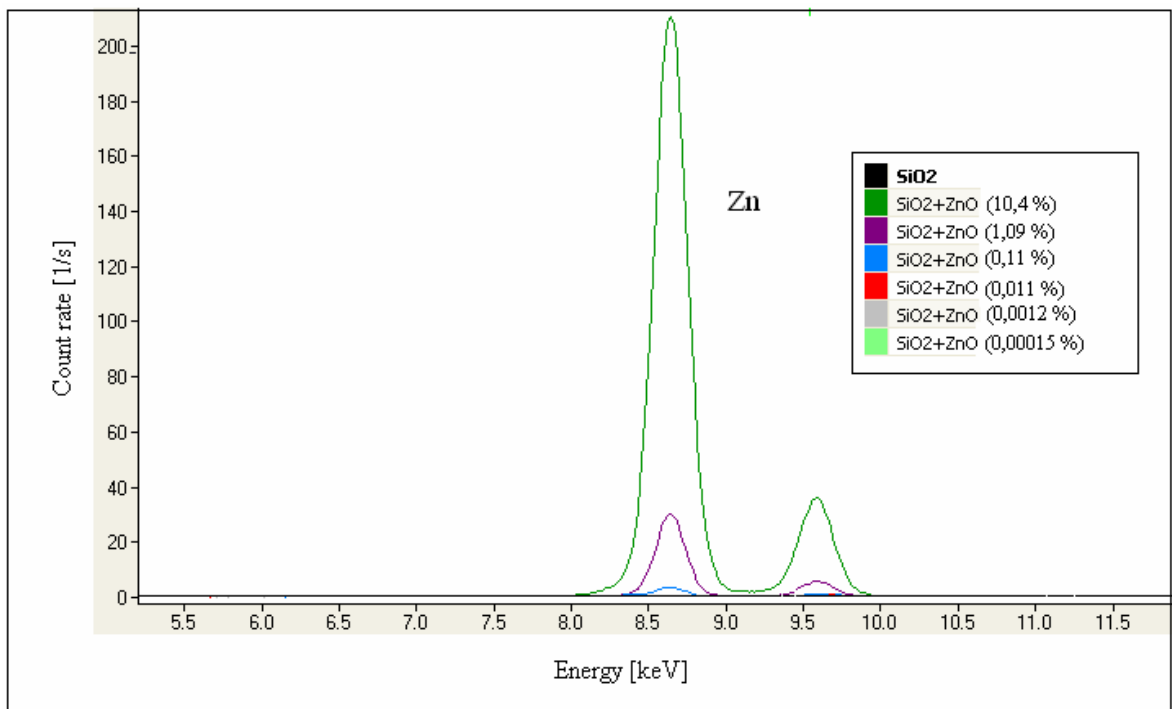


Obr.7 Detail „Light“ spektra SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-BaCO}_3$)

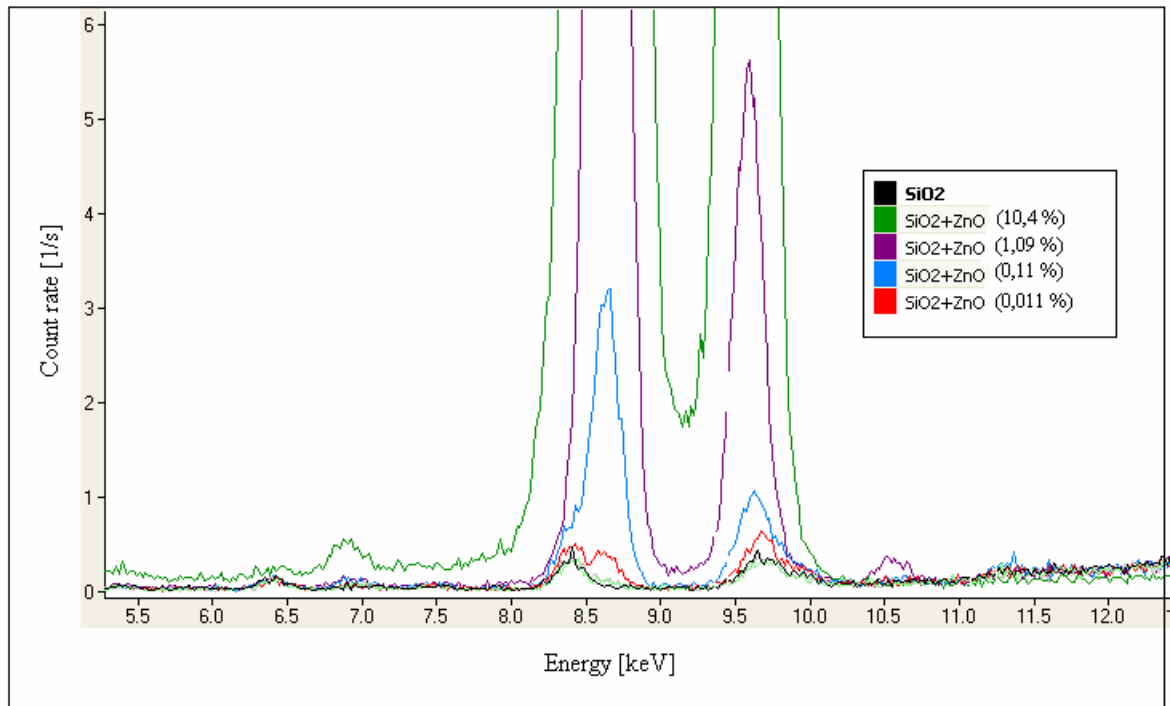
Podle obr. 6 pík odpovídající Ba, jemuž odpovídá koncentrace BaO 0,052 % již splývá s pozadím, jednoznačně lze odlišit pík BaO o koncentraci 0,64 %. Odhadnutá mez detekce pro Ba činí tedy cca Ba 0,6 %.

4.1.3 Stanovení MD pro Zn

Na obr. 8 je zaznamenané spektrum binárních standardů $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$. Totéž můžeme vidět i na obr. 9 ve zvětšeném provedení. Spektrum čistého SiO_2 je zde pro porovnání.



Obr. 8 „Usual“ spektrum SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-ZnO}$)

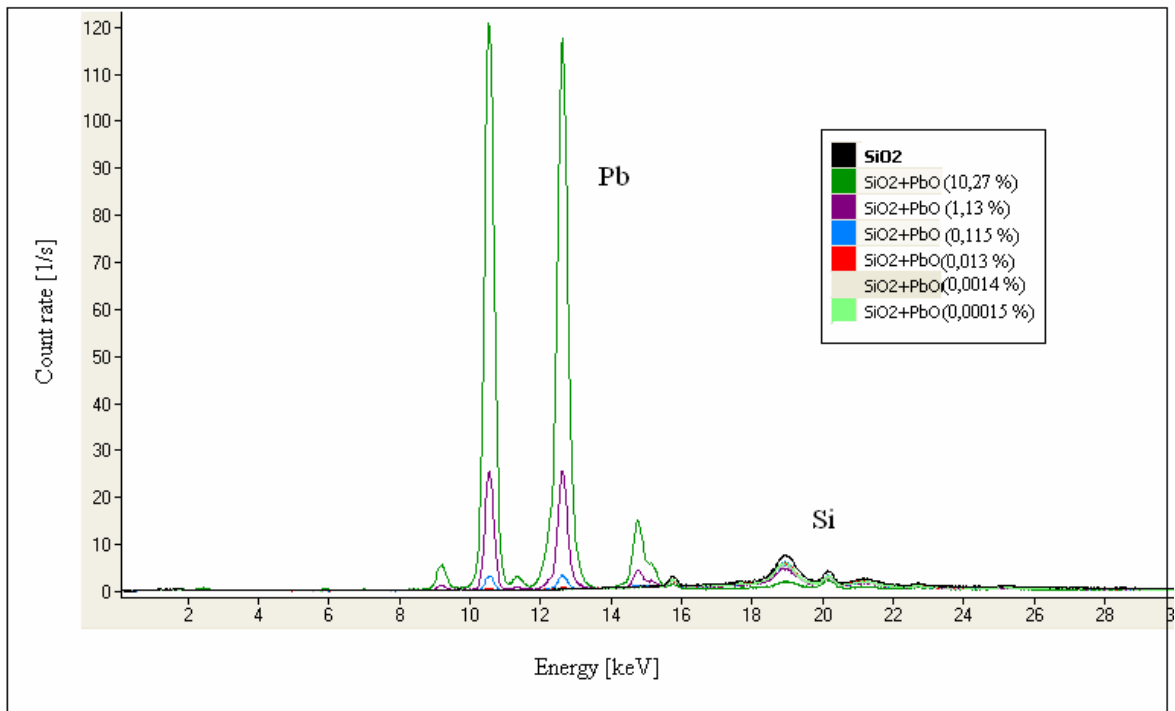


Obr. 9 Detail „Usual“ spektra SiO_2 a binárních standardů (SiO_2 - ZnO)

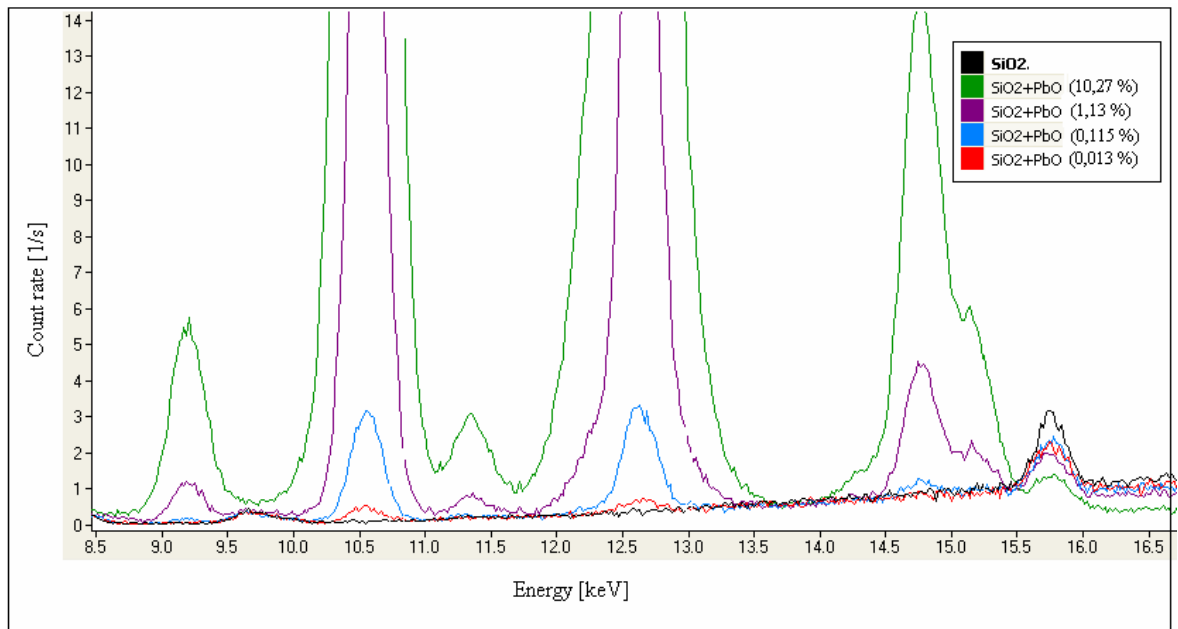
Mez detekce pro Zn byla odhadnuta na základě obr. 9, jež činí cca Zn 0,1 %.

4.1.4 Stanovení MD pro Pb

Na obr. 10 jsou zobrazeny XRF spektra binárních standardů SiO_2 -PbO. Na obr. 11 je pak ukázán zvětšený detail těchto spekter, z nichž je vidět jaká nejnižší koncentrace PbO způsobí odezvu ve změřeném XRF spektru. Pro porovnání je na obrázcích také spektrum čistého SiO_2 .



Obr. 10 „Usual“ spektrum SiO₂ a binárních standardů (SiO₂-PbO)



Obr. 11 Detail „Usual“ spektra SiO₂ a binárních standardů (SiO₂-PbO)

Při odhadu meze detekce u Pb bylo postupováno stejně jako v předešlých případech. Odhadnutá mez detekce pro Pb činí tedy cca 0,1 %.

4.2 Vytvoření kalibrace

Jak již bylo řečeno, koncentrace analytu je stanovena na základě analytických intenzit kompletní kvadratické regrese.

$$C_i = \sum_{j=0, k=0}^s A_{ijk} I_j I_k$$

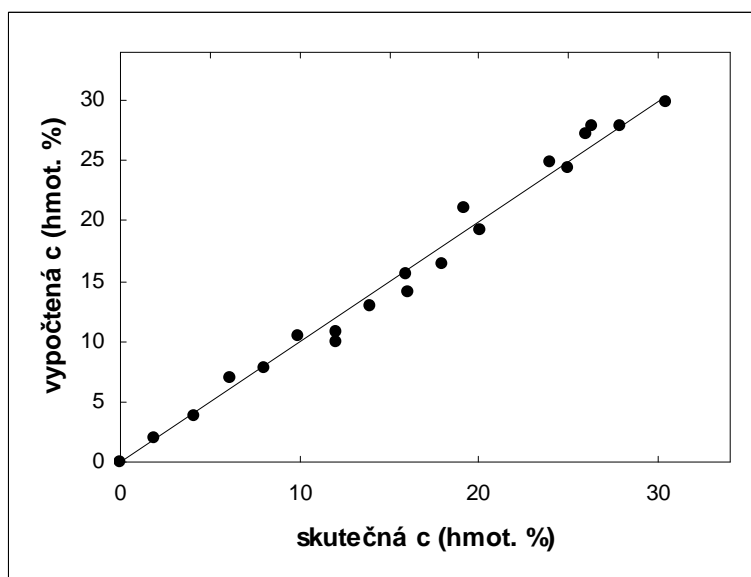
Software ElvaX umožňuje stanovit regresní (korekční) koeficienty A_{ijk} automaticky nebo manuálně. Vzhledem k tomu, že bylo připraveno 21 KS, mohla jsem zvolit 3 nejvýznamnější regresní koeficienty. Byly navrženy 3 kalibrace pod pracovními názvy „Sám na sobě“, „Automatická“ a „Meziprvkové ovlivnění“, z nichž druhá byly vytvořena automaticky, kdy nejvýznamnější regresní koeficienty byly vybrány softwarem. Kalibrace byla vytvořena zvlášť pro režim light zahrnující prvky Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Cr, Fe a Zn, zvlášť pro režim usual zahrnující prvky Ca, Cr, Mn, Fe, Zn, As, Sr, Y a Pb, a souhrnně pak pro režim dual.

4.2.1 Kalibrace „Sám na sobě“

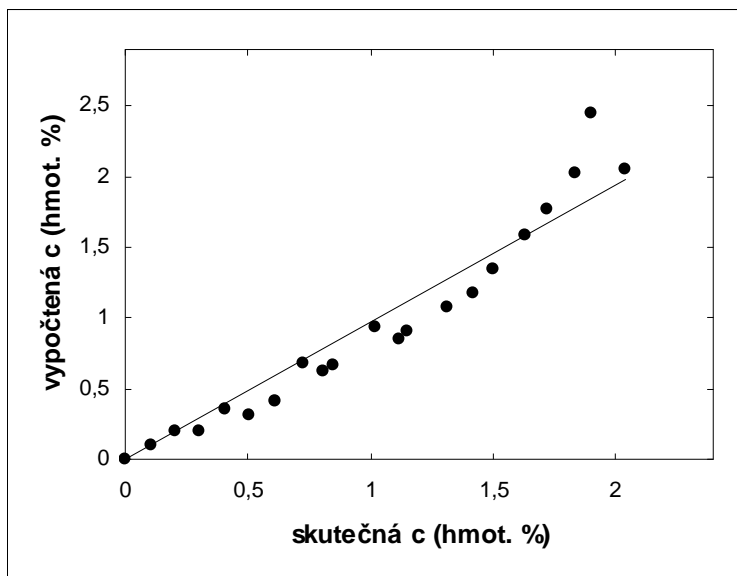
V případě této kalibrace bylo předpokládáno, že intenzita analytické čáry každého stanovovaného prvku je závislá pouze na koncentraci daného prvku. Proto byl zvolen pouze 1 regresní koeficient (stupeň volnosti). Kalibrace byla vytvořena pro režimy light, usual i dual. Uvedené skutečnosti jsou shrnuty v tabulce 10. Na obr. 12 a 13 jsou ukázány příklady obdržených kalibračních křivek. Obr. 12 je křivka pro CaO při kalibraci „Sám na sobě“ při režimu dual. Obr. 13 je křivka pro PbO při kalibraci „Sám na sobě“ při režimu dual. Pro ostatní režimy a ostatní analyty byly obdržené analogické kalibrační křivky, které z důvodu úspory místa zde nejsou uvedené (uvedení všech kalibračních křivek by znamenalo 99 obrázků!). Jedná se o závislost koncentrace daného analytu vypočtené z regresního modelu na koncentraci skutečné (vypočtené z navážek). Na obr. 12 a 13 můžeme vidět, že kalibrační křivka pro CaO je prakticky lineární zatímco křivka pro PbO evidentně lineární není, a tedy kalibrace „Sám na sobě“ pro Pb zřejmě nebude příliš přesná z důvodu velkého meziprvkového ovlivnění.

Tab. 10 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Sám na sobě“ v režimech dual, light a usual

	dual	light	usual
$i = j; k = l$	A_{ijk}	A_{ijk}	A_{ijk}
Al	1,449e+001	1,454e+001	
Si	9,140e+000	9,485e+000	
S	2,811e+000	2,809e+000	
K	1,471e+000	1,471e+000	
Ca	9,388e -001	9,388e -001	1,916e+001
Ti	1,163e+001	7,390e -001	
Cr	3,246e+000	3,496e -001	3,244e+000
Mn	3,915e+000	6,691e -001	3,915e+000
Fe	1,370e+000	3,934e -001	1,370e+000
Zn	3,657e -001	2,797e+000	3,657e -001
As	2,278e -001		2,278e -001
Sr	1,342e -001		1,342e -001
Y	1,185e -001		1,185e -001
Pb	2,148e -001		2,148e -001



Obr. 12 Kalibrační křivka pro CaO při kalibraci „Sám na sobě“ v režimu dual



Obr. 13 Kalibrační křivka pro PbO při kalibraci „Sám na sobě“ v režimu dual

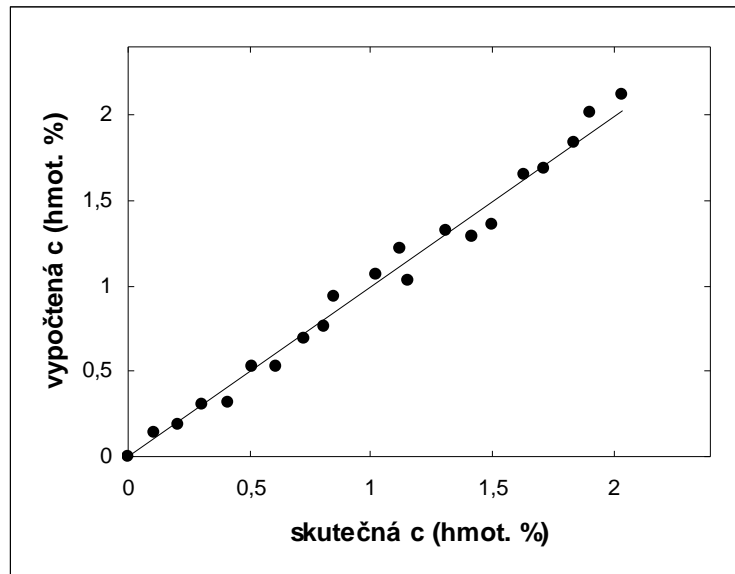
4.2.2 Kalibrace „Automatická“

Nejvýznamnější regresní koeficienty byly vygenerovány softwarem. Vzhledem k počtu standardů byly zvoleny 3 stupně volnosti. Přehled softwarem zvolených regresních koeficientů a jejich hodnot je uveden v tab. 11, 12 a 13. Automatická kalibrace vykazuje řadu nepřesností. Například v případě regresních koeficientů v režimu dual (Tab. 11) pro stanovení Pb ($i = \text{Pb}$) nebyla vůbec brána v úvahu intenzita analytické čáry Pb. Přesto na obrázku 14, kde je zobrazená kalibrační křivka pro PbO při kalibraci „Automatická“ v režimu dual, můžeme vidět, že tato závislost vypadá jako téměř dokonale lineární. To je evidentní chyba automatického určování nejvýznamnějších regresních koeficientů. Kalibrační závislost je sice vypočtena matematicky správně, ale její výsledky velmi pravděpodobně nebudou odpovídat skutečnosti. V případě, že by vzorek neobsahoval žádné Pb (intenzita analytické čáry Pb by byla nulová), ale obsahoval by Sr nebo K, automatická kalibrace by nám přesto vypočítala nenulový obsah Pb. Obdobný problém můžeme nalézt i u kalibrací v režimu light (Tab. 12) a usual (Tab. 13) u regresních koeficientů pro stanovení Mn. To, že dojde k takovým chybám bylo víceméně očekáváno a provedení automatické kalibrace mělo spíše dokázat nevhodnost jejího bezmyšlenkovitého použití. Je pravděpodobné, že při automatické kalibraci byla navíc do matematického

výpočtu zanesená umělá závislost způsobená přípravou kalibračních standardů, a nikoliv skutečným meziprvkovým ovlivněním.

Tab.11 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci“Automatická“ v režimu dual

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}
Al	Al	1	1,435e+001	Mn	K	1	3,190e -001
	Al	Ca	-1,096e -001		Sr	1	3,861e -002
	Fe	Cr	3,602e+000		Mn	Cr	5,814e+000
Si	Si	1	1,656e+001	Fe	Fe	1	2,811e+000
	Si	Al	-3,079e+000		Fe	Pb	-1,924e -001
	Si	Pb	-1,426e+000		Fe	Fe	-5,324e -001
S	S	1	3,826e+000	Zn	Zn	1	6,752e -001
	S	Mn	8,165e+000		Zn	Zn	-2,285e -001
	S	Sr	-5,108e -001		Y	1	-2,677e -001
K	K	1	1,384e+000	As	As	Zn	-3,909e -002
	Si	Cr	5,110e -001		Y	Mn	-2,716e -001
	Cr	Cr	4,205e+000		Y	1	1,781e -001
Ca	Ca	1	9,890e -001	Sr	Sr	1	4,375e -002
	S	1	4,681e -001		K	1	3,677e -001
	Al	Ca	-1,214e -001		Mn	Cr	6,656e+000
Ti	Ti	Fe	2,798e -001	Y	Y	1	1,692e -001
	Y	1	2,880e -001		Y	Mn	-2,535e -001
	Zn	As	-5,283e -002		As	Zn	-3,741e -002
Cr	K	1	5,527e -002	Pb	Sr	1	3,928e -002
	K	S	5,506e -002		K	1	3,235e -001
	Cr	Ca	3,091e -001		Mn	Cr	5,919e+000



Obr. 14 Kalibrační křivka pro PbO při kalibraci „Automatická“ v režimu dual

Tab. 12 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Automatická“ v režimu light

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}
Al	Al	1	1,403e+001	Ti	Ti	1	1,345e+000
	Al	K	-1,509e+000		Ti	Ti	-4,229e -001
	Fe	Cr	1,228e -001		Ti	Mn	-3,661e -001
Si	Si	1	1,840e+001	Cr	S	Al	5,073e -002
	Si	Al	-4,513e+000		K	Cr	7,672e -002
	Si	K	-5,070e+000		Ca	Cr	2,774e -002
S	S	1	3,368e+000	Mn	K	1	5,066e -001
	S	K	-1,037e+000		Si	Cr	4,479e -002
	S	Fe	2,593e -002		S	Zn	1,693e -001
K	K	1	1,383e+000	Fe	Fe	1	7,532e -001
	Si	Cr	5,170e -002		Fe	Mn	-2,033e -001
	Cr	Ti	2,867e -002		Fe	Fe	-3,665e -002
Ca	Ca	1	9,854e -001	Zn	Zn	1	5,468e+000
	Ca	Al	-1,112e -001		Al	Mn	-2,885e -001
	Cr	1	4,142e -001		Zn	Zn	-1,459e+001

Tab. 13 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci“Automatická“ v režimu usual

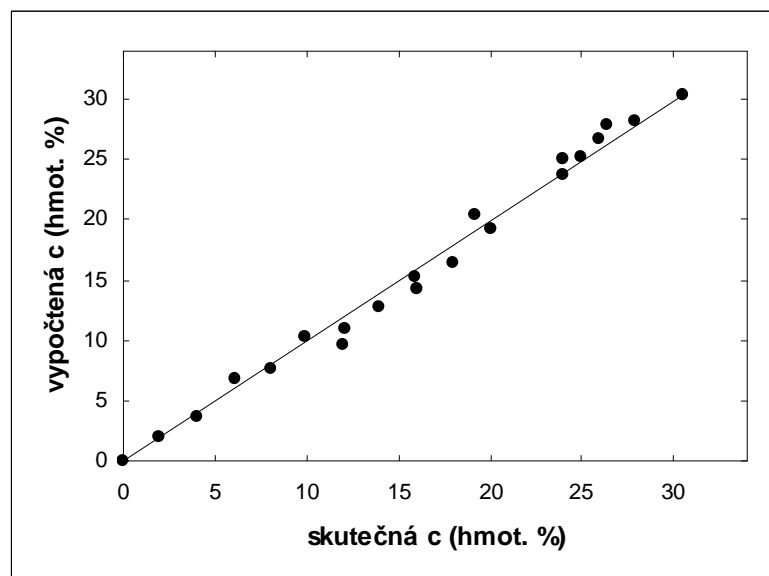
<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}
Ca	Ca	1	1,757e+001	As	Y	1	1,781e -001
	Ca	Fe	-4,452e -001		Y	Mn	-2,716e -001
	Y	Pb	2,285e -001		Zn	As	3,909e -002
Cr	Ca	Sr	4,960e -002	Sr	Sr	1	2,338e -001
	Mn	Zn	1,140e -001		Sr	As	-2,113e -002
	Cr	Ca	6,196e+000		Pb	Pb	-7,965e -002
Mn	Pb	Pb	-6,900e -002	Y	Y	1	1,692e -001
	Sr	1	2,034e -001		Y	Mn	2,535e -001
	Sr	As	-1,832e -002		As	Zn	-3,741e -002
Fe	Fe	1	2,811e+000	Pb	Sr	1	2,062e -001
	Fe	Fe	-5,324e -001		Sr	As	-1,835e -002
	Fe	Pb	-1,924e -001		Pb	Pb	-6,981e -002
Zn	Zn	1	6,752e -001				
	Zn	Zn	-2,285e -001				
	Y	Mn	-2,677e -001				

4.2.3 Kalibrace „Meziprvkové ovlivnění“

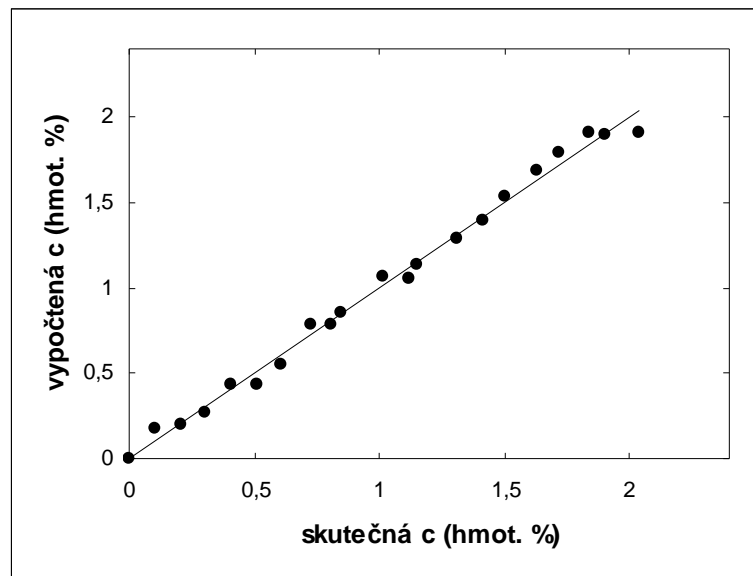
Vycházela jsem ze stejného předpokladu jako u automatické kalibrace, tj. že při počtu 21 KS máme 3 stupně volnosti (volíme 3 regresní koeficienty). Byla snaha odhadnout prvky ovlivňující intenzitu stanovovaného prvku, které mohly způsobovat absorpci měřeného sekundárního záření nebo naopak přibuzování. Byl brán ohled také na rozpětí koncentrací potenciálně ovlivňujícího prvku, což je teoreticky podloženo rovnicí uvedené na straně 26 (ve většině případů se jednalo o ovlivnění vápníkem). Zvolené regresní koeficienty a jejich hodnoty pro jednotlivé režimy jsou uvedeny v tab.14, 15 a 16. Na obr. 15 a 16 jsou uvedeny příklady kalibračních závislostí pro CaO a PbO v režimu dual. Porovnáním obr. 16 s obr. 13 (kalibrace „Sám na sobě“ pro PbO) vidíme, že došlo ke zlepšení linearitu závislosti. Meziprvkové působení je možno vysvětlit na příkladu stanovení K. Při stanovení K má vliv na měřenou intenzitu koncentrace K, charakteristické záření K je absorbováno S (jako nejbližší lehčí prvek) a přibuzování způsobuje Ca (jako nejbližší těžší prvek).

Tab. 14 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Meziprvkové ovlivnění“ v režimu dual

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}
Al	Al	1	1,525e+001	Mn	Mn	1	5,308e -001
	Si	1	4,749e -001		Mn	Ca	2,408e -002
	Al	Si	-1,499e+000				
Si	Si	1	1,086e+001	Fe	Fe	1	1,012e+000
	Al	1	8,291e -001		Fe	Ca	5,795e -002
	Si	Si	-1,100e+000				
S	1	1	-5,378e -001	Zn	Zn	1	2,792e -001
	S	1	4,214e+000		Zn	Ca	9,885e -003
	S	Ca	-1,099e -001		Zn	Fe	2,776e -002
K	K	1	1,513e+000	As	As	1	4,204e -001
	K	S	6,472e -002		As	As	-8,509e -002
	K	Ca	-1,185e -002		As	Pb	-2,894e -002
Ca	Ca	1	9,070e -001	Sr	Sr	1	1,153e -001
	Ca	S	2,139e -002		Sr	Ca	2,984e -003
Ti	Ti	1	7,450e+000	Y	Y	1	1,133e -001
	Ti	Ca	7,483e -001		Y	Pb	5,639e -003
Cr	Cr	1	3,246e+000	Pb	Pb	1	3,752e -001
					Pb	As	-2,390e -002
					Pb	Pb	-7,341e -002



Obr. 15 Kalibrační křivka pro CaO při kalibraci „Meziprvkové ovlivnění“ v režimu dual



Obr. 16 Kalibrační křivka pro PbO při kalibraci „Meziprvkové ovlivnění“ v režimu dual

Tab. 15 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Meziprvkové ovlivnění“ v režimu light

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}
Al	Al	1	1,540e+001	Ti	Ti	1	5,762e -001
	Si	1	4,302e+000		Ti	Ca	2,482e -002
	Al	Si	-1,521e+000				
Si	Si	1	1,106e+001	Cr	Cr	1	3,496e -001
	Al	1	1,600e -001				
	Si	Si	-1,005e+000				
S	abs.č		-5,404e -001	Mn	Mn	1	2,943e+000
	S	1	4,216e -002		Mn	Ca	1,905e -001
	S	Ca	-1,102e -001				
K	K	1	1,513e+000	Fe	Fe	1	3,227e -001
	K	S	6,465e -002		Fe	Ca	1,066e -002
	K	Ca	-1,186e -002				
Ca	Ca	1	9,070e -001	Zn	Zn	1	2,253e+000
	Ca	S	2,135e -002		Zn	Ca	5,135e -002
					Zn	Fe	5,589e -002

Tab. 16 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci “Meziprvkové ovlivnění“v režimu usual

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	A_{ijk}
Ca	Ca	1	2,052e+001	As	As	1	4,204e -001
	Ca	Fe	-7,425e -001		As	As	-8,509e -002
					As	Pb	-2,894e -002
Cr	Cr	1	2,912e+000	Sr	Sr		1,155e -001
	Cr	Mn	4,282e+000		Sr	Ca	6,205e -002
Mn	Mn	1	2,946e+000	Y	Y	1	1,133e -001
	Mn	Ca	4,026e+000		Y	Pb	5,639e -003
Fe	Fe	1	9,952e -001	Pb	Pb	1	3,752e -001
	Fe	Ca	1,153e+000		Pb	As	-2,390e -002
					Pb	Pb	-7,341e -002
Zn	Zn	1	2,800e -001				
	Zn	Ca	2,113e -001				
	Zn	Fe	2,624e -002				

4.3 Vyhodnocení referenčních vzorků

Vytvořené kalibrace byly aplikovány na 4 referenční vzorky a byla posouzena jejich správnost. Souhrn výsledků ze všech kalibrací pro jednotlivé referenční vzorky je uveden v tab. 17 až 20.

Kalibrace „Sám na sobě“ má omezení v tom, že nebere zřetel na meziprvkové ovlivnění. Při automatické kalibraci dochází k zanášení chyb a nepřesností do výpočtu jak bylo zmíněno v kapitole 4.2.2. Z uvedených tabulek je ovšem vidět, že ani kalibrace s meziprvkovým ovlivněním nedává zcela přesné výsledky. V některých případech se relativní chyba stanovené koncentrace analytu blíží k 30 %.

Tab. 17 Porovnání skutečného složení referenčního vzorku 1 a hodnot získaných z jednotlivých kalibrací

Analyt	hmotnostní zastoupení v %									
	skutečné	Sám na sobě			Automatická			Meziprvkové ovl.		
		dual	light	usual	dual	light	usual	dual	light	usual
Al ₂ O ₃	39,07	49,26	49,59	-	47,17	42,55	-	44,69	44,69	-
SiO ₂	34,23	31,48	31,40	-	39,00	18,05	-	36,96	36,96	-
SO ₃	4,93	4,175	4,172	-	7,753	3,41	-	5,011	5,01	-
K ₂ O	2,98	3,05	3,05	-	3,192	3,115	-	3,13	3,13	-
CaO	7,85	8,169	8,169	6,33	7,506	8,115	5,802	8,03	8,03	6,777
TiO ₂	0	0	0,017	-	0,665	0,023	-	0	0,016	-
Cr ₂ O ₃	1,03	0,893	1,006	0,893	0,57	0,705	0,392	0,893	1,006	1,005
MnO ₂	1,09	1,352	1,275	1,352	0,94	1,353	0,007	1,302	1,217	1,246
Fe ₂ O ₃	0	0,024	0,07	0,024	0,049	0,1	0,049	0,022	0,066	0,021
ZnO	1,62	2,041	1,985	2,041	1,645	1,106	1,645	1,8	1,761	1,759
As ₂ O ₃	1,69	2,285	-	2,285	-	-	-	2,076	-	2,076
SrO	0	0,008	-	0,008	1,081	-	0,008	0,008	-	0,008
Y ₂ O ₃	0,65	0,882	-	0,882	-	-	-	0,843	-	0,843
PbO	0	0	-	0	0,954	-	0,007	0	-	0

Tab. 18 Porovnání skutečného složení referenčního vzorku 2 a hodnot získaných z jednotlivých kalibrací

Analyt	hmotnostní zastoupení v %									
	skutečné	Sám na sobě			Automatická			Meziprvkové ovl.		
		dual	light	usual	dual	light	usual	dual	light	usual
Al ₂ O ₃	19,72	18,06	18,08	-	24,56	23,65	-	18,17	18,17	-
SiO ₂	27,6	16,50	17,83	-	24,24	29,31	-	19,74	19,74	-
SO ₃	8,83	7,984	7,982	-	4,917	10,65	-	8,897	8,90	-
K ₂ O	0	0	0	-	0,449	0,27	-	0	0	-
CaO	14,78	15,25	15,25	17,78	16,17	16,32	15,93	15,22	15,22	15,87
TiO ₂	1,59	1,754	1,513	-	2,454	2,048	-	2,04	1,593	-
Cr ₂ O ₃	1,59	1,527	1,211	1,526	1,181	0,87	1,607	1,527	1,211	1,548
MnO ₂	0,68	0,692	0,469	0,692	0,667	0,156	1,602	0,794	0,513	0,851
Fe ₂ O ₃	13,77	12,60	11,47	12,60	13,09	12,1	13,09	13,63	11,93	14,07
ZnO	0	0,008	0,115	0,008	-	0,093	-	0,011	0,143	0,011
As ₂ O ₃	1,42	1,341	-	1,341	1,209	-	1,209	1,593	-	1,593
SrO	1,55	1,48	-	1,48	0,759	-	1,835	1,539	-	1,592
Y ₂ O ₃	0,99	0,932	-	0,932	1,152	-	1,152	0,929	-	0,929
PbO	0,47	0,365	-	0,365	0,679	-	1,628	0,465	-	0,465

Tab. 19 Porovnání skutečného složení referenčního vzorku 3 a hodnot získaných z jednotlivých kalibrací

Analyt	hmotnostní zastoupení v %									
	skutečné	Sám na sobě			Automatická			Meziprvkové ovl.		
		dual	light	usua l	dual	light	usua l	dual	light	usua l
Al ₂ O ₃	29,71	38,08	38,58	-	40,68	37,22	-	31,34	31,34	-
SiO ₂	53,87	53,32	52,45	-	49,64	49,78	-	56,18	56,18	-
SO ₃	0	0,333	0,333	-	0,147	0,351	-	-	-	-
K ₂ O	1,93	1,98	1,98	-	2,298	2,245	-	2,042	2,042	-
CaO	0	0,053	0,053	0,951	0,102	0,844	0,798	0,051	0,051	0,895
TiO ₂	1,97	3,2	2,921	-	-	3,664	-	2,057	2,28	-
Cr ₂ O ₃	0,62	0,805	0,672	0,805	0,081	0,109	0,051	0,805	0,672	0,723
MnO ₂	0	0	0	0	0,821	0,924	0,989	0	0	0
Fe ₂ O ₃	6,82	9,138	8,941	9,138	9,227	12,39	9,227	6,759	7,342	6,829
ZnO	0,97	1,287	1,173	1,287	1,669	1,651	1,669	1,309	1,212	1,312
As ₂ O ₃	0,99	1,307	-	1,307	-	-	-	1,245	-	1,245
SrO	1,02	1,361	-	1,361	0,939	-	1,128	1,171	-	1,188
Y ₂ O ₃	0	0	-	0	-	-	-	0	-	0
PbO	1,02	1,207	-	1,207	0,834	-	1,007	1,143	-	1,143

Tab. 20 Porovnání skutečného složení referenčního vzorku 4 a hodnot získaných z jednotlivých kalibrací

Analyt	hmotnostní zastoupení v %									
	skutečné	Sám na sobě			Automatická			Meziprvkové ovl.		
		dual	light	usual	dual	light	usual	dual	light	usual
Al ₂ O ₃	34,37	38,16	38,17	-	36,66	31,82	-	36,38	36,38	-
SiO ₂	29,4	22,97	24,70	-	22,05	15,79	-	27,74	27,74	-
SO ₃	7,35	6,53	6,524	-	9,465	5,172	-	8,253	8,253	-
K ₂ O	3,91	3,724	3,724	-	3,504	3,5	-	3,903	3,903	-
CaO	7,99	7,234	7,335	7,848	7,566	6,558	16,54	7,28	7,28	7,827
TiO ₂	1,55	1,806	1,679	-	4,746	1,897	-	1,612	1,529	-
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0,302	0,155	0,166	0	0	0
MnO ₂	1,12	1,31	0,987	1,31	0,976	1,419	0,417	1,234	0,926	1,262
Fe ₂ O ₃	4,88	5,195	5,164	5,195	6,838	6,341	6,838	4,695	4,783	4,669
ZnO	2,07	2,327	1,952	2,327	1,258	1,481	1,258	2,357	1,969	2,373
As ₂ O ₃	0	0,004	-	0,004	2,147	-	2,147	0,005	-	0,005
SrO	0,49	0,587	-	0,587	1,122	-	0,477	0,556	-	0,561
Y ₂ O ₃	1,6	1,921	-	1,921	2,052	-	2,052	2,075	-	2,075
PbO	1,14	1,124	-	1,124	0,991	-	0,991	1,46	-	1,46

4.4 Vyhodnocení reálných vzorků

Kalibrace „Meziprvkové ovlivnění“ v duálním režimu byla použita na vyhodnocení reálných vzorků uvedených v kapitole 3.3.5. Výsledky měření těchto reálných vzorků jsou v tab. 21. Stanovené obsahy většiny stopových prvků byly pod mezí detekce (s výjimkou MnO₂ ve vzorcích 1, 2 a 5 a As₂O₃ ve vzorku 7). Jak je z tabulky vidět suma obsahu jednotlivých oxidů stanovených prvků se pohybuje okolo 80 %, tzn. že je zde prostor pro ztrátu žháním a další prvky které nebyly stanovovány. Skutečné složení analyzovaných reálných vzorků nebylo známo ani nebylo zjišťováno jinou metodou, tudíž není možné posoudit správnost výsledů XRF analýzy.

Tab. 21 Výsledky měření reálných vzorků dle kalibrace „Meziprvkové ovlivňování“ v duálním režimu

Analyt	hmotnostní zastoupení v %						
	vzorek1	vzorek2	vzorek3	vzorek4	vzorek5	vzorek6	vzorek7
Al_2O_3	21,92	15,56	17,43	18,33	23,27	25,09	23,25
SiO_2	36,38	25,28	33,59	47,78	43,42	43,15	41,38
SO_3	0,263	5,749	0,835	-	0,32	1,268	-
K_2O	2,803	1,480	0,762	2,494	1,848	1,581	1,857
CaO	4,846	20,04	16,51	7,195	2,202	2,63	1,767
TiO_2	1,11	0,571	1,162	0,728	1,149	1,554	1,32
Cr_2O_3	0	0	0	0	0	0	0
MnO_2	0,114	0,128	0,059	0	0,156	0	0
Fe_2O_3	8,613	7,449	4,665	4,709	9,779	8,606	6,083
ZnO	0,022	0,019	0,019	0,024	0,006	0,008	0,015
As_2O_3	0,008	0,004	0,004	0,01	0,03	0,035	0,181
SrO	0,060	0,086	0,072	0,04	0,069	0,068	0,082
Y_2O_3	0,009	0,007	0,004	0,008	0,011	0,007	0,009
PbO	0,029	0,014	0,014	0,015	0,015	0,002	0,007
Σ	76,18	76,39	75,13	81,33	82,28	84,00	75,95

ZÁVĚR

Nejdříve jsem se zaměřila na stanovení meze detekce vybraných prvků při XRF analýze vzorků se silikátovou maticí. Pro prvky stanovované podle L čáry v režimu light vychází detekční limit přibližně 0,6 %. Pro prvky stanovované podle K čáry, ať už v režimu light nebo usual, i pro prvky stanovované podle L čáry v režimu usual vychází detekční limit přibližně 0,1 %. Z těchto hodnot je možno usuzovat, jaké koncentrace stopových prvků lze daným přístrojem ve vzorcích se silikátovou maticí stanovovat.

Dále byly vytvořeny kalibrace pro XRF analýzu produktů spalování uhlí. Hlavními stanovovanými prvky byly Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe. Vedle toho byly stanovovány stopová množství prvků Mn, Cr, Zn, As, Sr, Y a Pb. Z vytvořených kalibrací se jako nejlepší jeví ta, ve které bylo zohledněno meziprvkové ovlivňování. Obslužný software použitého spektrometru umožňuje i automatické sestavení kalibrace. V práci však bylo ukázáno, že při tomto postupu se může do kalibrace snadno zanést chyba, která není zjevná na první pohled, ale při ověření pomocí nezávislých referenčních vzorků dává kalibrace nesprávné výsledky. Při použití automatické kalibrace je proto nutno dodatečně manuálně zkontrolovat softwarem vybrané regresní koeficienty.

Správnost kalibrace byla ověřena sadou 4 referenčních vzorků. V některých případech se blížila relativní chyba výsledku k 30 %. Toto je na první pohled poměrně vysoká chyba, ale musíme si uvědomit, že energiově-disperzní XRF analýza je metoda spíše semikvantitativní. Tento výsledek je proto možno považovat za úspěch, a případnou nepřesnost výsledku XRF analýzy při aplikaci na reálné vzorky je třeba mít na paměti.

Pro prvky Al až Ti dává dostatečně přesné výsledky i kalibrace založená pouze na měření spektra v režimu light. Pro prvky těžší než železo dává naopak dostatečně přesné výsledky kalibrace založená pouze na režimu usual.

Výsledná kalibrace byla aplikována na sadu reálných vzorků produktů spalování uhlí. Obsah většiny stopových prvků je pod mezí detekce použitého přístroje. Podle údajů nalezených v literatuře se pohybuje obsah stopových prvků v produktech spalování uhlí řádově v desítkách až stovkách 100 ppm. Detekční limit použitého spektrometru 0,1 % představuje však hodnoty 1000 ppm, tzn. že pro stanovení těchto stopových prvků není daný přístroj vhodný.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Mečislav Kuraš a kolektiv: Technologie zpracování odpadů, VŠCHT Praha 1993, ISBN:80-7080-195-6
- [2] Ritz, M., Bartoňová, L., Klika, Z.: Emise těžkých kovů a polyaromatických uhlovodíků při spalování uhlí v průmyslových a malých topeništích, Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, Řada hornicko-geologická , Volume XLIX (2003), No.1, p. 69-82, ISSN 0474-8476
- [3] „Uhlí, co to vlastně je, jak poznat to kvalitní?“, [8.2.2008], [on-line]
<<http://www.priroda.cz/clanky.php?detail=813>>
- [4] Noskievič, P.: Spalování uhlí. Skriptum, 1. vyd., Ostrava, VŠB-TU, 1993, 5s.,54-57s.
- [5] Růžicková, Z., Srb, J., Vidlář, J.:Druhotné suroviny-nové zdroje průmyslu,SNTL Praha 1989,ISBN:04-405-89
- [6] „Analýza využívání stavebních odpadů,odpadů z těžby a energetických odpadů, predikce poptávky po jejich využití“, [15.11.2007] , [on-line]
<http://www.kr-ustecky.cz/soubory/450018/sute_a_popilky.pdf>
- [7] Roubíček, V., Buchtele, J.: Uhlí-zdroje, procesy, užití. Ostrava, Montanex, 2002
- [8] Bažantová, Š.: Likvidace a recyklace popílků z tepelných elektráren.SIVO 2272. Praha, ÚVTEI 1988, ISBN:80-212-0014-6
- [9] Medvecová, J., Mužík, P.: Nová surovina-fluidní popílek z tepelné elektrárny Hodonín, [19.11.2007] , [on-line]
<http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2004texty/pdf/04_Fyzikalni%20a%20stavebne%20materialove%20inzenyrstvi/4_01_Fyzikalni%20a%20chemicke%20vlastnosti%20stavebnich%20hmot/Medvecova_Jaroslava2.pdf>
- [10] Helblle, J., J.: A model for the air emissions of trace metallic elements from coal combustors equipped with electrostatic precipitators, Fuel Processing Technology 63, 125–147 (2000)
- [11] YAN, R., GAUTHIER, D., FLAMANT, G.: Partitioning of Trace Elements in the Flue Gas from Coal Combustion, COMBUSTION AND FLAME 125, 942–954 (2001)

- [12] Dí'az-Somoano, M., S. Unterberger, S., Hein, K. R. G.: Prediction of trace element volatility during co-combustion processes, *Fuel* 85, 1087–1093 (2006)
- [13] Klein, D., H. a spol : Pathways of Thirty-seven Trace Elements Through Coal-Fired Power Plant, *Environmental Science & Technology*, Volume 9, Number 10 , October 1975
- [14] Bartoňová, L.: Chování prvků při spalování uhlí-Porovnání jejich obsahu v nedopalu, uhlí a popelu, *Chem. Listy* 100, 798–802 (2006)
- [15] Klika, Z., Bartoňová, L., Spears, D., A.: Effect of boiler output on trace element partitioning during coal combustion in two fluidised-bed power stations, *Fuel* 80, 907±917 (2001)
- [16] Palmer, C., A.: The chemical analysis of Argonne premium coal samples, U.S. Department of the interior, Washington 1997, [30.4.2008] , [on-line]
<<http://pubs.usgs.gov/bul/b2144/major.htm>>
- [17] „Surovinou budoustnosti je uhlí“, [8.2.2008], [on-line]
<<http://www.czechcoal.cz/cs/novinky/media/2006/20060403.html>>
- [18] Maryška, M., Hofmann, J.: Fyzikální a chemické vlastnosti prachů z elektrických odlučovačů, *Chem. Listy* 101, 138–143 (2007)
- [19] Sushil, S., Batra, V., S.: Analysis of fly ash heavy metal content and disposal in three thermal power plants in India, *Fuel* 85, 2676–2679 (2006)
- [20] Vassilev, S., V., Vassileva, Ch., G.: Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations, *Fuel Processing Technology* 51, 19-45 (1997)
- [21] Úvod do mineralogie, 2002, on-line skripta, [4.1.2008]
<http://skripta.dictor.net/obecna_min/o_68.php>
- [22] Úvod do mineralogie, 2002, on-line skripta, [4.1.2008]
<http://skripta.dictor.net/obecna_min/o_61.php>
- [23] Mineralogie, on-line skripta (Masarykova universita Brno), [4.1.2008]
<http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_5_1_metody_chem/kap_5_1_metody_chem.htm>

- [24] Úvod do mineralogie, 2002, on-line skripta, [4.1.2008]
<http://skripta.dictor.net/obecna_min/o_67.php>
- [25] Ing. Václav Helán, 2 Theta: Rentgenová spektrometrie, sborník přednášek z kurzu, ISBN:80-86380-17-3
- [26] J. Zýka a kolektiv: Analytická příručka 2, SNTL Praha 1, ISBN: 04-602-80
- [27] Johan, Z., Rotter, R., Slanský, E.: Analýza látek rentgenovými paprsky, SNTL, Praha 1970, ISBN: 04-619-70
- [28] Černohorský, T., Jandera, P.: Atomová spektroskopie, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 1997 (skripta)
- [29] Úvod do mineralogie, 2002, on-line skripta, [4.1.2008]
http://skripta.dictor.net/obecna_min/o_352.php
- [30] Černohorský, T.: Úvod do XRF spektrometrie, [25.4.2008], [on-line]
<<http://spa.upce.cz/xrf/Teorie%20XRF.pdf>>
- [31] Elvatech : Operační manuál k software EDXRF spektrometru ElvaX, RMI, s.r.o., Lázně Bohdaneč
- [32] Černohorský, T.: Nové směry v RTG spektrometrii, [30.4.2008], [on-line]
<www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf-cz-14.pdf>
- [33] Helán, V.: Automatická spektrometrie. In sborník přednášek, 2Theta, Český Těšín 1998, 3. upravené vydání

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
BS	Binární standard
EDS	Energiově-disperzní spektrometr
IGCC	Integrovaný paroplynový cyklus
INAA	Instrumentální neutronová aktivační analýza
FPM	Metoda fundamentálních parametrů
KS	Kalibrační standard
MD	Mez detekce
NS	Navažovací standard
NS	Navažovací standard
XRF (XRFS)	Rentgenová fluorescenční analýza (spektrometrie)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Zjednodušené schéma vzniku rtg. záření (prvek 6. periody)

Obr. 2 Schéma rentgenky

Obr. 3 Schéma energiově disperzního spektrometru

Obr.4 „Light“ spektrum SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)

Obr.5 Detail „Light“ spektra SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)

Obr.6 „Light“ spektrum SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-BaCO}_3$)

Obr.7 Detail „Light“ spektra SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-BaCO}_3$)

Obr. 8 „Usual“ spektrum SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-ZnO}$)

Obr. 9 Detail „Usual“ spektra SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{- ZnO}$)

Obr. 10 „Usual“ spektrum SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-PbO}$)

Obr. 11 Detail „Usual“ spektra SiO_2 a binárních standardů ($\text{SiO}_2\text{-PbO}$)

Obr. 12 Kalibrační křivka pro CaO při kalibraci „Sám na sobě“ v režimu dual

Obr. 13 Kalibrační křivka pro PbO při kalibraci „Sám na sobě“ v režimu dual

Obr. 14 Kalibrační křivka pro PbO při kalibraci „Automatická“ v režimu dual

Obr. 15 Kalibrační křivka pro CaO při kalibraci „Meziprvkové ovlivnění“ v režimu dual

Obr. 16 Kalibrační křivka pro PbO při kalibraci „Meziprvkové ovlivnění“ v režimu dual

SEZNAM TABULEK

- Tab. 1 Nejdůležitější minerály obsažené v uhlí
- Tab. 2 Porovnání průměrných chemických složení popílků spalovaných klasickým a fluidním způsobem a rozsah složení strusky z klasického práškového topeniště
- Tab. 3 Obsah těžkých kovů v popílku a ložovém popelu z fluidního spalování černého uhlí
- Tab. 4 Rozsah koncentrací stopových prvků ve strusce [ppm]
- Tab. 5a Příprava binárních standardů $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a vypočtená hmotnostní procenta zastoupení TiO_2
- Tab. 5b Příprava binárních standardů $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ a vypočtená hmotnostní procenta zastoupení ZnO
- Tab. 5c Příprava binárních standardů $\text{SiO}_2\text{-BaCO}_3$ a vypočtená hmotnostní procenta zastoupení BaO
- Tab. 5d Příprava binárních standardů $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ a vypočtená hmotnostní procenta zastoupení PbO
- Tab. 6 Navážky chemikálií pro přípravu navažovacích standardů (NS)
- Tab. 7 Navážky chemikálií a navažovacích standardů pro přípravu kalibračních standardů
- Tab. 8 Obsah (hmot. %) analytů v připravených kalibračních standardech
- Tab. 9 Složení (hmot. %) referenčních vzorků
- Tab. 10 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Sám na sobě“ v režimech dual, light a usual
- Tab. 11 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Automatická“ v režimu dual
- Tab. 12 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Automatická“ v režimu light
- Tab. 13 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Automatická“ v režimu usual
- Tab. 14 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Meziprvkové ovlivnění“ v režimu dual
- Tab. 15 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Meziprvkové ovlivnění“ v režimu light

- Tab. 16 Hodnoty regresních koeficientů pro kalibraci „Meziprvkové ovlivnění“ v režimu usual
- Tab. 17 Porovnání skutečného složení referenčního vzorku 1 a hodnot získaných z jednotlivých kalibrací
- Tab. 18 Porovnání skutečného složení referenčního vzorku 2 a hodnot získaných z jednotlivých kalibrací
- Tab. 19 Porovnání skutečného složení referenčního vzorku 3 a hodnot získaných z jednotlivých kalibrací
- Tab. 20 Porovnání skutečného složení referenčního vzorku 4 a hodnot získaných z jednotlivých kalibrací
- Tab. 21 Výsledky měření reálných vzorků dle kalibrace „Meziprvkové ovlivňování“ v duálním režimu

