

# Detekční limity XRF spektrometru pro pevné vzorky

Martina Omelková

---

Bakalářská práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martina Omelková**  
Osobní číslo: **T12304**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Detekční limity rentgenového fluorescenčního spektrometru pro pevné vzorky**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši o problematice rentgenové fluorescenční analýzy pevných vzorků.
2. Připravte sady kalibračních standardů pro vybrané prvky dle specifikace vedoucího práce.
3. Proveďte měření rentgenových fluorescenčních spekter připravených standardů a pro jednotlivé stanovované prvky vyhodnoťte hodnoty detekčních limitů.
4. Dosažené výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte formou bakalářské práce.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- RICHARD M. ROUSSEAU: DETECTION LIMIT AND ESTIMATE OF UNCERTAINTY OF ANALYTICAL XRF RESULTS, THE RIGAKU JOURNAL, 18(2001), str. 33-47
- Rentgenová spektrometrie: sborník přednášek z kurzu. 2. upr. a dopl. vyd. Český Těšín: 2 THETA, 2005, 285 s., ISBN 8086380173

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

**20. ledna 2015**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**22. května 2015**

Ve Zlíně dne 10. února 2015

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 20.5.2015

  
.....

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Předmětem této bakalářské práce je stanovení detekčních limitů energeticky disperzního rentgenového fluorescenčního spektrometru ElvaX pro stanovení vybraných prvků v pevných matricích. Detekční limity byly určeny pro 10 prvků v 5 různých matricích. Pro vyhodnocení detekčních limitů byla využita metoda kalibrační křivky, metoda slepého pokusu a vyjádření limitu detekce pomocí limitu slepého pokusu. Také byla zkoušena nová metoda výpočtu limitu detekce, která využívá nejnižší naměřené koncentrace.

Klíčová slova: rentgenové záření, rentgenová fluorescence, rentgenová fluorescenční spektrometrie, detekční limit, pevné vzorky, kalibrační křivka

## **ABSTRACT**

The object of this work is to determine the limits of detection of selected elements in solid matrices to energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer Elva X. Detection limits were determined for 10 elements in 5 different matrices. To evaluate the detection limits of the used method of calibration curve, blank determination and the method using the limit of blank. Also was tested a new method of calculating the limit of detection, which uses the lowest measured concentration.

Keywords: X-ray, X-ray Fluorescence, X-ray fluorescence spectrometry, limit of detection, solid samples, calibration curve

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Vratislavu Bednářkovi, Ph.D. za jeho skvělé vedení, za velké množství času, který semnou strávil při vzniku této práce a také za velmi cenné rady a připomínky. Dále bych chtěla poděkovat všem, kteří mě podporovali a pomáhali mi.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ</b> .....	<b>12</b>
1.1 OBJEV RTG ZÁŘENÍ .....	12
1.2 VZNIK A VLASTNOSTI RTG PAPRSKŮ .....	12
1.3 SPEKTRÁLNÍ SLOŽENÍ RTG ZÁŘENÍ.....	13
1.3.1 Spojité záření.....	13
1.3.2 Charakteristické záření.....	15
1.4 ABSORPCE RTG PAPRSKŮ A JEJICH INTERAKCE S MATERIÁLEM .....	16
1.5 FLUORESCENČNÍ ZÁŘENÍ .....	17
1.6 METODY VYUŽÍVAJÍCÍ RTG ZÁŘENÍ.....	19
1.6.1 Elektronová mikroanalýza .....	19
1.6.2 Metoda PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) .....	19
1.6.3 Metoda XRD .....	20
1.6.4 Rentgenová fluorescenční spektrometrie .....	20
<b>2 RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE</b> .....	<b>21</b>
2.1 PRINCIP METODY .....	22
2.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	22
2.2.1 Příprava pevných vzorků.....	22
2.3 RENTGENOVÝ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETR .....	23
2.3.1 Vlnově disperzní rentgenové fluorescenční spektrometry (WDXRF).....	24
2.3.2 Energodisperzní rentgenové fluorescenční spektrometry (EDXRF) .....	24
2.3.3 Druhy detektorů .....	25
2.3.3.1 Plynové detektory .....	25
2.3.3.2 Scintilační detektory .....	25
2.3.3.3 Polovodičové detektory .....	25
2.4 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ MĚŘENÍ.....	26
2.5 METODA FUNDAMENTÁLNÍCH PARAMETRŮ.....	26
<b>3 DETEKČNÍ LIMIT</b> .....	<b>28</b>
3.1 DEFINICE DETEKČNÍHO LIMITU .....	28
3.1.1 ICH.....	28
3.1.2 AOAC .....	28
3.1.3 USP .....	28
3.1.4 IUPAC.....	28
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>29</b>
<b>4 PŘÍPRAVA VZORKŮ K ANALÝZE, ANALÝZA A VYHODNOCOVACÍ METODY</b> .....	<b>30</b>
4.1 VÝBĚR PRVKŮ K ANALÝZE .....	30
4.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	30
4.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	30
4.4 CHARAKTERISTIKA PŘÍSTROJE ELVAX.....	31
4.4.1 Parametry přístroje .....	31



4.4.2	Schéma spektrometru .....	32
4.5	POSTUP PŘÍPRAVY VZORKŮ A JEJICH ANALÝZA .....	32
4.6	VYHODNOCOVACÍ METODY PRO STANOVENÍ LOD .....	35
4.6.1	Metoda kalibrační křivky .....	35
4.6.1.1	Lineární regrese .....	35
4.6.2	Metoda slepého pokusu .....	35
4.6.3	Vyjádření limitu detekce pomocí limitu slepého pokusu.....	36
4.6.4	Vyjádření limitu detekce pomocí nejnižší naměřené koncentrace.....	36
<b>5</b>	<b>NAMĚŘENÁ DATA A JEJICH VYHODNOCENÍ .....</b>	<b>38</b>
5.1	BARYUM .....	38
5.2	VÁPŇÍK .....	43
5.3	KADMIUM .....	47
5.4	CHLOR.....	51
5.5	CHROM.....	55
5.6	DRASLÍK.....	59
5.7	OLOVO .....	63
5.8	SÍRA .....	69
5.9	STRONCIUM.....	71
5.10	ZINEK.....	77
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>81</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>83</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>85</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>86</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>88</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>91</b>

## ÚVOD

Objev rentgenových paprsků byl velmi významnou událostí a již zanedlouho bylo jasné, že tento objev bude mít velký význam pro svět vědy. Nejenom, že je rentgenové záření každý den využíváno ve zdravotnictví, ale také je součástí mnoha moderních technologií využívajících různé vlastnosti tohoto záření. Velmi významnou složkou rentgenového záření je jeho charakteristické záření, kterého využívá moderní metoda rentgenová fluorescenční spektrometrie, jež je považována za velmi přesnou. V dnešní době již nemusí být analýza prováděna jen na velkých přístrojích v laboratořích, protože již existují také malé přenosné přístroje, které umožňují přímou analýzu v terénu. Problém nastává ve chvíli, kdy chceme analyzovat prvek, který se ve vzorku nenachází sám. Výrobce je schopen zajistit detekční limit pro prvky, které nejsou ovlivněny svým okolím. Pokud budeme chtít zjistit koncentraci daného prvku, který se ve vzorku nevyskytuje sám, musíme zjistit, na kolik je tento prvek ovlivněn svou maticí. Tato problematika je předmětem této bakalářské práce se zaměřením na 10 vybraných prvků, které byly zkoumány v 5 různých pevných maticích. Cílem této práce je zjistit nakolik tyto matrice ovlivňují či neovlivňují sledované prvky a také zjistit detekční limit pro tyto prvky v daných maticích. Kromě běžně používaných metod pro výpočet limitu detekce je zde uvedena metoda nová, která by mohla vyřešit problém ve chvíli, kdy nám přístroj dává nulovou odezvu pro slepý pokus. Pokud by totiž přístroj dal nulovou odezvu pro slepý pokus a nebylo by možno použít ani metodu kalibrační křivky, nastal by problém s výpočtem detekčního limitu. Tato metoda, která využívá hodnoty nejnižších naměřených koncentrací, by mohla být šikovným řešením pro tyto případy.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ

## 1.1 Objev RTG záření

Objevitelem rentgenových paprsků byl německý fyzik Wilhelm Conrad Röntgen. Tento přelomový objev uskutečnil v roce 1895 zcela náhodně, když prováděl pokusy s katodovými paprsky a při elektrickém výboji ve výbojové trubici docházelo ke světélkování stínítka. Krátce po objevu rentgenových paprsků bylo zřejmé jejich rozsáhlé využití ve vědě, technice i v medicíně. Jak se zjistilo, schopnost rentgenového záření, pronikat hmotou, bylo přínosné pro odhalování skrytých vad materiálů (rentgenová defektoskopie), která se dodnes využívá. Vznik první rentgenové fotografie kostry ruky paní Röntgenové zahájil využití záření v lékařské diagnostice a později také k terapeutickým účelům. V roce 1901 byla Röntgenovi za tento objev udělena Nobelova cena za fyziku. [1,2,3]

## 1.2 Vznik a vlastnosti RTG paprsků

O rentgenovém záření můžeme říci, že se jedná o elektromagnetické záření. Tyto transversální elektromagnetické kmity mají vlnovou délku řádově tisíckrát kratší než viditelné světlo. Platí pro něj tzv. dualismus, což znamená, že na něj můžeme pohlížet jako na záření o určité vlnové délce, ale můžeme jej chápat také jako tok částic (fotonů) o určité energii. Vlnové délky se pohybují v jednotkách a zlomcích nanometrů. Další běžnou jednotkou, kterou lze charakterizovat vlnovou délku, je angström. Její číselnou hodnotu znázorňuje rovnice (1). [3,4]

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

Kvantový charakter záření popisujeme jeho energií podle rovnice (2).

$$E = h \cdot \nu \quad (2)$$

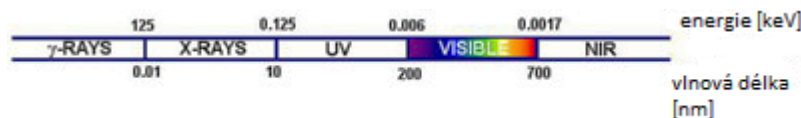
Kde  $E$  je energie,  $h$  představuje Planckovu konstantu a  $\nu$  je frekvence fotonu.

Vztah pro převod mezi energií fotonů a vlnovou délkou tohoto záření prezentuje rovnice (3).

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (3)$$

Kde  $\lambda$  značí vlnovou délku a  $c$  je rychlost světla.

Vymezení oblasti rentgenových paprsků ve spektru demonstruje Obr. 1, z kterého je patrné, že se tyto paprsky nachází v rozmezí vlnových délek 0,01-10nm a jejich energie se pohybuje mezi 125-0,125keV.



**Obr. 1** – Vymezení rentgenového záření ve spektrální oblasti.

[5]

Rentgenové paprsky vznikají při prudkém zabrzdění rychlého toku elektronů na hmotné překážce. Primárním zdrojem těchto paprsků je Röntgenova trubice, která se skládá ze dvou elektrod. Mezi elektrodami se udržuje velký potenciální rozdíl, odpovídající desítkám tisíců voltů. Pokud uvedeme elektrony do prostoru mezi elektrodami, začnou dopadat na kladnou elektrodu v důsledku svého záporného náboje. Výsledkem této srážky je vznik rentgenového záření. [4]

Pro analytické účely jsou rentgenové paprsky generovány 4 způsoby:

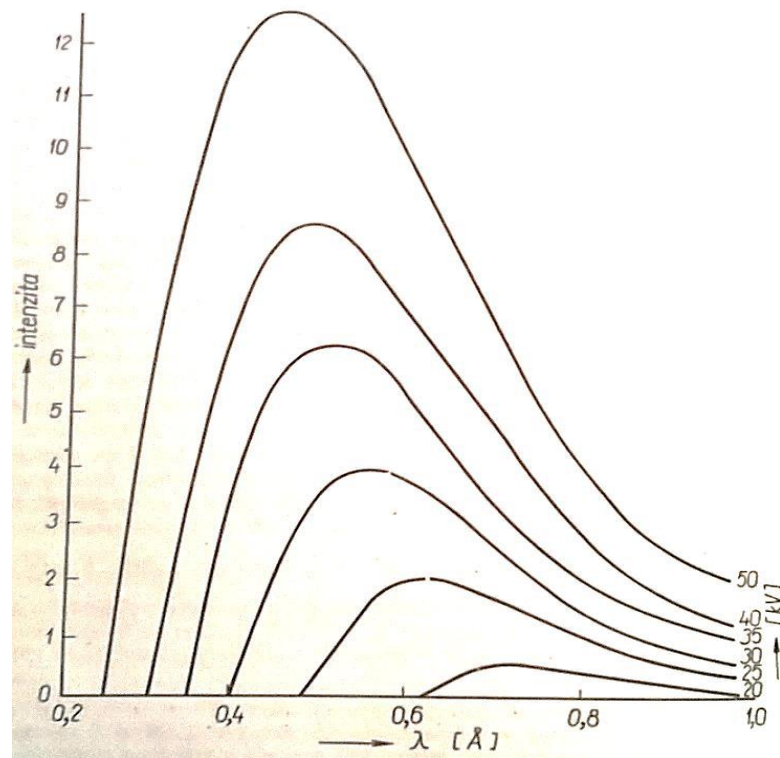
- bombardováním svazkem vysokoenergetických elektronů
- vystavením látky primárnímu svazku rentgenových paprsků pro generování sekundární rentgenové fluorescence (gama radiace)
- použitím radioaktivního zdroje, jehož rozpad má za následek emisi rentgenového záření
- pomocí synchrotronu (k dispozici má jen velmi málo laboratoří, proto se využívají především první tři způsoby). [6]

### 1.3 Spektrální složení RTG záření

Spektrum je v podstatě tvořeno dvěma složkami a to spojitým a charakteristickým zářením. Z vlnového charakteru rentgenových paprsků vyplývají jisté vlastnosti tohoto záření. [4]

#### 1.3.1 Spojité záření

Spektrum obsahuje všechny možné vlnové délky počínaje jistou spodní hodnotou, jak ukazuje Obr 2.



**Obr. 2** – Rozložení intenzity ve spojitém záření wolframu při různých hodnotách napětí v Roentgenově trubici. [4]

Vzniká následkem dopadu elektronů, urychlených vysokým napětím, na hmotnou překážku. Prakticky jde o dopad elektronů na anodu rentgenky. Při této kolizi dochází k poklesu energie elektronu a vzniku fotonu. [4,6,7]

Tato energie je rovna součinu náboje elektronu a napětí použitého v trubici:

$$E = e \cdot V \quad (4)$$

Energie fotonu je rovna rozdílu kinetických energií elektronu před a po srážce. Rozdíl energií  $\Delta E$  nabývá hodnot od nuly do  $E$ . Pokud se veškerá energie elektronu změní v rentgenové záření, tzn.  $\Delta E = E$ , získáme vztah:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} \quad (5)$$

Kde  $\lambda_{min}$  je spodní hranice vlnové délky.

Krátkovlnnou mez spojitého záření při známém napětí lze vypočítat za použití známých hodnot takto:

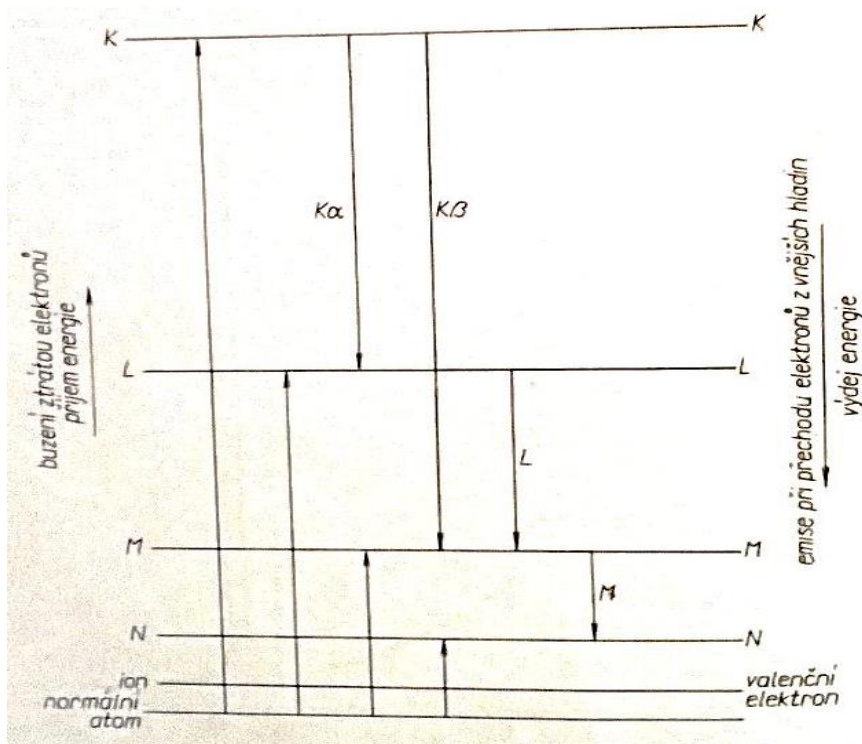
$$\lambda_{min} = \frac{12,398}{V} \quad (6)$$

Kde  $\lambda$  je vyjádřeno v angströmech a  $V$  v kilovoltech. [4]

V závislosti na vlnové délce intenzita spojitého záření roste prudce od krátkovlnné meze a klesá pozvolněji se vzrůstající vlnovou délkou. Intenzita záření určité vlnové délky závisí na napětí v trubici, atomovém čísle a na intenzitě anodového proudu v trubici. [4]

### 1.3.2 Charakteristické záření

Obsahuje několik linií s přesně měřitelnými vlnovými délkami. Tyto linie jsou dány materiálem, z něhož je zhotovena antikatoda Roentgenovy trubice. Taktéž vzniká v důsledku zabrzdění rychle letících elektronů na antikatodě, a to ve chvíli, kdy tyto elektrony uvedou atomy antikatody do vzbuzeného stavu. Energie takto rychle letících elektronů může být natolik velká, že může dojít k vyražení elektronů z některé nižší energetické hladiny atomu. Vyražený elektron je poté nahrazen jiným elektronem z některé z více energeticky bohaté hladiny (jádra vzdálenější úrovně). Přeskok je doprovázen vyzářením fotonu charakteristického záření, jehož energie je dána rozdílem počátečního a konečného stavu elektronu. Rozdíl mezi energiemi jednotlivých úrovní, které se účastní tohoto pochodu, udává množství uvolněné energie a také určuje vlnovou délku příslušného charakteristického záření. Rozdíl energie mezi K a L slupkou je významnější než mezi L a M slupkou. Pokud dojde k vyražení elektronu z K slupky, pak na jeho místo sestoupí elektron z energeticky bohatší např. L slupky a přebytek energie je vyzářen ve formě rentgenového záření. Přechody mezi jednotlivými hladinami je znázorněn na Obr. 3. Prvky s atomovým číslem menším než 23 produkují pouze K série. [4,6,7]



**Obr. 3** – Schématické znázornění vzniku charakteristického záření v atomu. [4]

Aby došlo k produkci charakteristického záření, je nutné, aby dopadající elektron měl dostatečnou energii a to minimálně tak velkou, aby dokázal překonat vazebnou energii mezi elektronem a jádrem (v daném případě energii  $E_k$ ). K udělení takové energie je potřebné napětí, které označujeme jako napětí budící nebo kritická budící energie, která může být označována také jako absorpční hrana. Minimální budící napětí se pro každý prvek zvyšuje s jeho atomovým číslem. [4,6,7]

$$E_k \leq e \cdot V \quad (7)$$

Kde  $e$  je náboj elektronu a  $V$  je napětí v kV.

#### 1.4 Absorpce RTG paprsků a jejich interakce s materiálem

Bez ohledu na osud rentgenových paprsků při jejich průchodu hmotou, dochází z pohledu záření, které prochází hmotnou překážkou, k zeslabení původního paprsku a snížení intenzity svazku. [4,7] Intenzitu zeslabeného svazku, který prošel vrstvou hmoty o určité tloušťce a hustotě, vypočítáme podle vztahu:

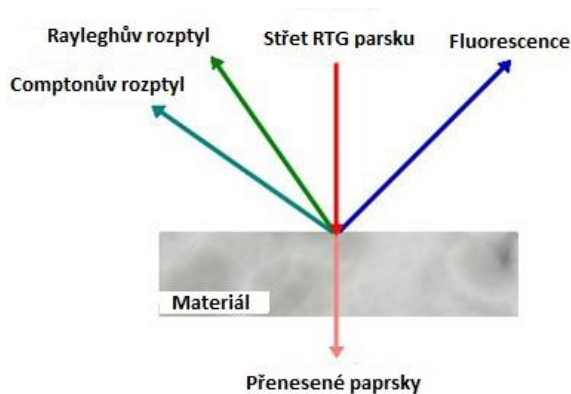
$$I = I_0 e^{-\mu d \rho} \quad (8)$$



Kde  $I$  představuje intenzitu rentgenového záření po průchodu látkou,  $I_0$  původní intenzitu před dopadem na látku,  $\mu$  je lineární absorpční koeficient  $d$  je tloušťka vrstvy absorbující látky a  $\rho$  je hustota látky.

Při interakci paprsků s materiálem jsou některé z RTG paprsků pohlceny a některé z nich se rozptýlí. Dojde-li k interakci RTG paprsků s materiálem na atomární úrovni, dojde k absorpci, která může mít za následek fluorescenci, čehož využívá zejména rentgenová fluorescenční spektroskopie. [8] Paprsky mohou být také rozptýleny z materiálu: [7]

- Pokud foton rentgenového záření změní svoji dráhu, ale nezmění svou energii, nastává koherentní neboli Rayleighův rozptyl.
- Nekoherentní neboli Comptonův rozptyl nastane v případě, že rentgenový foton po průchodu látkou mění svoji dráhu i energii.



**Obr. 4** – Schéma interakce RTG paprsků s materiálem. [8]

Poměr absorpce a fluorescence, Compton-Rayleighův rozptyl a přenos záření závisí na tloušťce vzorku, hustotě, jeho složení a na energii fotonu. [8]

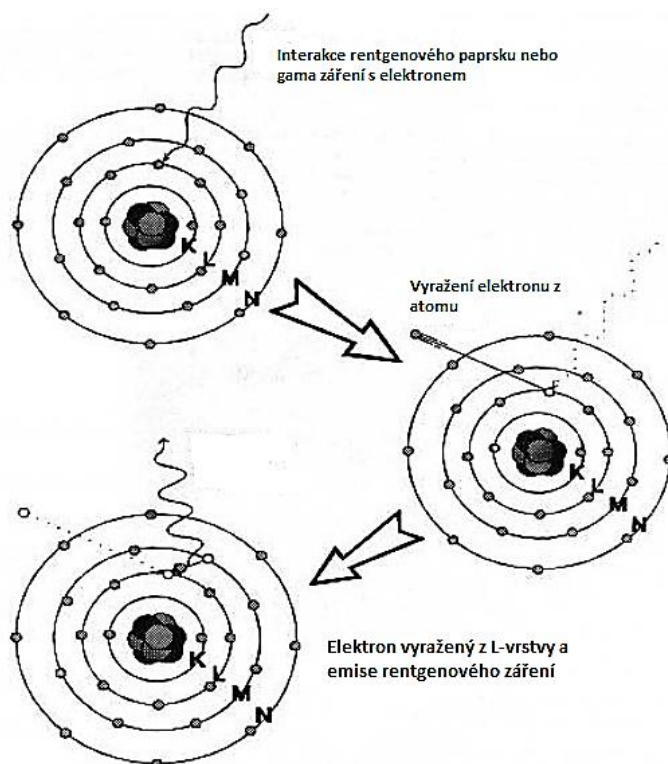
## 1.5 Fluorescenční záření

Na rentgenovou fluorescenci lze pohlížet jako na třífázový proces.

- 1) Atom je zasažen rentgenovým nebo gama zářením z radioaktivního zdroje.
- 2) Za předpokladu, že rentgenové nebo gama záření má dostatečnou energii, je vyražen elektron z K-vrstvy nebo L-vrstvy atomu. Pro lehké prvky, tzn. prvky s atomovým číslem menším než 23, je elektron vyražen z K-vrstvy a pro těžké prvky, tzn. prvky s atomovým číslem větším než 23, může být elektron vyražen i z L-vrstvy.

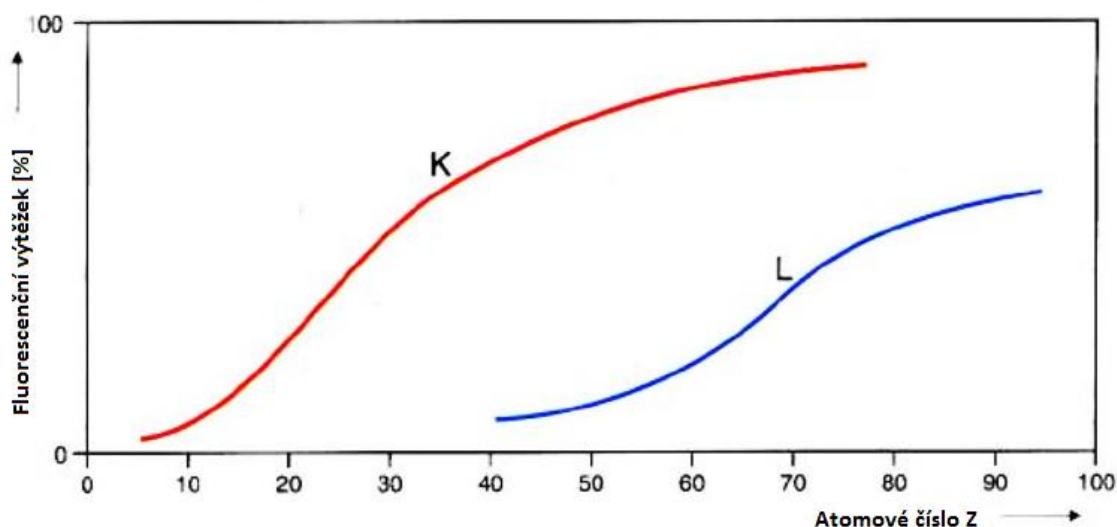
- 3) Volné místo po vyraženém elektronu je zaplněno elektronem z některé energeticky bohatší vrstvy. [6,10]

Pokud bude elektron vyražen z K-vrstvy, elektron, který sestoupí na jeho místo, bude vyzařovat rentgenové záření K-vrstvy. Byl-li vyražen elektron z L-vrstvy, pak další výše postavený elektron vydává rentgenové záření L-vrstvy, aby sestoupil dolů a vyplnil volné místo v L-slupce. Toto rentgenové záření má charakteristickou energii související s atomovým číslem prvku.[10,11]



**Obr. 5** – Vznik emise rentgenového záření. [10]

Pokud je elektron vyražen z atomu, dopadající záření je absorbováno. Čím větší je absorpce, tím větší je i fluorescence. Není ale pravidlem, že by všechny dopadající fotony RTG záření produkovali fluorescenční záření. Podíl vyzářených fluorescenčních fotonů a počet dopadajících fotonů označujeme jako fluorescenční výtěžek. U velmi lehkých prvků je výtěžek dosti malý, což vysvětluje, proč je tyto prvky tak těžké měřit. Tuto skutečnost vystihuje Obr. 6. [12]



Obr. 6 – Fluorescenční výtěžek v závislosti na atomovém čísle Z. [12]

## 1.6 Metody využívající RTG záření

Metody využívající rentgenové záření jsou velmi významnými analytickými metodami. Tyto metody využívají k buzení rentgenového záření svazek urychlených elektronů, svazek urychlených iontů, rentgenové záření z RTG lampy nebo záření gama z vhodného izotopu. Uvádím zde krátký přehled těch nejvyužívanějších metod. [3]

### 1.6.1 Elektronová mikroanalýza

Tato metoda využívá pro buzení svazek elektronů, přičemž rentgenový spektrometr bývá příslušenstvím elektronového mikroskopu. Je možná jak kvalitativní, tak kvantitativní analýza z vybraných míst na povrchu pevných vzorků. Při tzv. bodové analýze má měřený signál původ v objemu vzorku o průměru cca  $1\mu\text{m}$  a hloubce rovněž cca  $1\mu\text{m}$ . Umožňuje tedy analyzovat jednotlivé fáze nalezené na povrchu vzorku. Metoda je vhodná pro analýzu velmi malých částic ve vzorcích. [3]

### 1.6.2 Metoda PIXE (Particle Induced X-Ray Emission)

K buzení využívá charakteristického rentgenového záření urychlenými ionty. Nejběžnější jsou těmito ionty protony o energii 1 – 5 MeV. Využívá se podobně jako rentgenová fluorescenční spektrometrie, avšak její rozšíření do běžné analytické praxe je komplikováno náročnou instrumentací. [3]

### **1.6.3 Metoda XRD**

Rentgenová difrakční analýza se využívá pro stanovení mineralogického složení látek s krystalickým charakterem. Monochromatický svazek rentgenového záření dopadající na krystal se rozptýluje do všech směrů na atomech uvnitř krystalu. Vzhledem k tomu, že jsou atomy uvnitř krystalu uspořádány pravidelně, vybuzené rozptýlené sekundární záření se v některých směrech zesiluje interferencí a vzniká tzv. difraktované záření. [13]

### **1.6.4 Rentgenová fluorescenční spektrometrie**

Tato metoda je tématem této bakalářské práce a bude podrobněji osvětlena v další kapitole.

## 2 RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE

Obecně je rentgenová spektrometrie založena na skutečnosti, že vlnová délka charakteristického záření je konstantní pro atomy daného prvku. Díky tomu lze určit přítomnost daného prvku ve vzorku, tedy určit kvalitu. Koncentraci daného prvku ve vzorku je úměrná intenzita charakteristického záření a jejím měřením můžeme určit kvantitu. V rentgenové spektrometrii se využívá emisních spekter. [7]

V případě rentgenové fluorescenční spektrometrie se jedná se o atomovou spektrální metodu všeobecně uznávanou, jako velmi přesnou. Poskytuje nám jak kvalitativní, tak kvantitativní informace o sledovaném elementárním složení téměř všech typů vzorků. Technika zahrnuje širokou paletu nástrojů lišících se velikostí a přesností od přenosných analyzátorů po rentgenové sondy. [3,14]

Tato metoda má zvláštní postavení mezi metodami kvalitativní a kvantitativní chemické analýzy zejména pro své vlastnosti [3,7]:

- analýza je nedestruktivní, lze ji opakovat, případně použít analyzovaný vzorek k dalším operacím
- snadná a rychlá příprava vzorků, vzorky pevné (kompaktní, práškové, tenké vrstvy) i kapalné
- rychlá kvalitativní, případně semikvantitativní analýza poskytující přehled o velmi široké škále prvků, dnes od beryllia po transurany
- velmi rychlá kvantitativní analýza vybraných prvků
- limity detekce u středně lehkých a těžkých prvků v jednotkách ppm i nižší, u nejllehčích prvků zatím výrazně vyšší
- při kvantitativní analýze pevných vzorků silné matriční vlivy – nutno kalibrovat na matriční standardy

Tyto vlastnosti předurčují využití metody zejména v hutnictví, kdy poskytuje velmi rychlou informaci o složení kovové lázně, dále umožňuje analyzovat suroviny, meziproducty, vedlejší producty a odpady výroby. S touto metodou se setkáme také v průmyslu silikátů, strojírenství (identifikace konstrukčních materiálů), geologii, chemickém průmyslu (kontrola výroby různých produktů). Velkou oblibu si metoda získala také v ochraně životního prostředí díky cenově dostupnějším přístrojům, kde se využívá pro analýzu aerosolů na filtrech, úletů, prašného spadu, při třídění odpadů, kontrole zamoření terénu, atd. Za zmín-

ku také stojí využití rentgenových přístrojů při stanovení P, S, Cl nebo otěrových kovů v palivech a mazivech a také při analýze půd a přísad krmných směsí v zemědělství. [7]

## 2.1 Princip metody

Rentgenová fluorescenční spektrometrie využívá charakteristického rentgenového záření, které vzniká při vyražení některého elektronu ze slupek ležících blíže jádru, na jejichž místo sestoupí elektron z jiné energeticky bohatší vrstvy. [14] Fluorescenční (sekundární) záření poskytuje informaci kvalitativní díky energii spektrálních čar a kvantitativní díky intenzitě spektrálních čar. Princip spočívá v ozařování vzorku buď rentgenovým paprskem, jehož zdrojem je rentgenová lampka, nebo ozařováním ve formě radioaktivního záření vhodného radionuklidu (primární záření), který vyvolá fluorescenci (sekundární záření). [3]

## 2.2 Příprava vzorků

Kapalné vzorky nevyžadují před analýzou zvláštní přípravu. Malý objem vzorku je umístěn do lahvičky, jejíž dno je nahrazeno transparentním filmem z polypropylenu nebo polyesteru. Pevné vzorky jsou před měřením transformovány a to zejména v případě, kdy není známá matrice. Jakákoli povrchová heterogenita může mít závažné důsledky a způsobuje změny ve výsledcích. To je hlavním důvodem povrchové úpravy před analýzou. Úpravy vzorku před samotným měřením zahrnují tavení, mletí, lisování, homogenizaci a další úpravy nutné pro získání reprezentativního vzorku. [14]

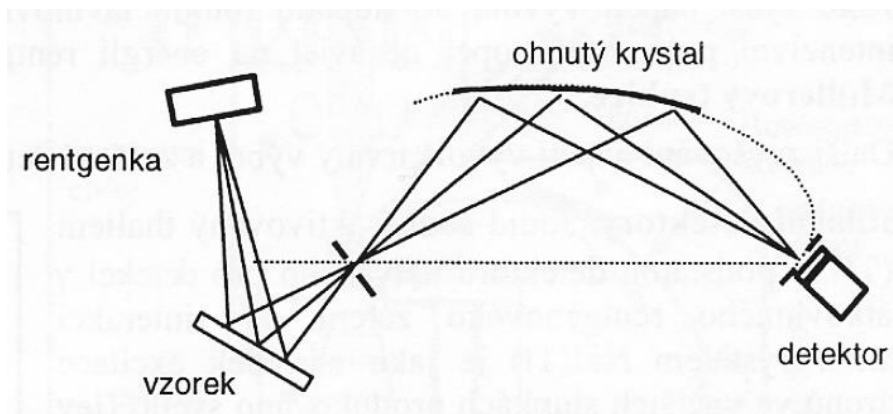
### 2.2.1 Příprava pevných vzorků

Příprava pevných vzorků je ve srovnání s kapalnými vzorky výrazně složitější z důvodu působení matřičních efektů, chemických a fyzikálních vlastností vzorku. Samozřejmě velký vliv na přesnost stanovení má samotná příprava vzorku, při které je třeba se zaměřit na homogenizaci vzorku. Při přípravě je dále nutné dbát na zmenšení či eliminaci drsnosti povrchu vzorku, vlivu granulometrie, vlivů různého fázového složení a také vlivů absorpce a přibuzování. Homogenní vzorek se nejčastěji získává mletím na příslušném přístroji. Závislost intenzity na velikosti zrn je stabilizována již po 3 minutách mletí. Při mletí můžeme narazit na problém spékání. Se spékáním se můžeme setkat zejména u nekovových materiálů, jako jsou např.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SiO}_2$  atd. Tento problém lze vyřešit zavedením mlecích přísad tzv. intenzifikátorů mletí, které kromě snížení spékavosti také snižují tření,

pevnost a zvyšují tekutost. Nejčastěji se jako intenzifikátory využívají povrchově aktivní látky (karbonové kyseliny, alkylsulfáty, estery, deriváty celulosy, primární aminy, ethanolaminy,...) nebo nedisociující činidla (uhlovodíky, silikony, glykoly,...). Intenzifikátory zvyšují účinnost mletí. Úprava povrchu vzorku může zahrnovat také lisování tablet. Požadavky na lisovatelnost si do určité míry protiřečí s požadavky na nespékavost při mletí. Nejlépe se lisují vzorky, u nichž obsah vody odpovídá maximální spékavosti při mletí. Při lisování tablet je zapotřebí pojidel nebo kolem 5 % vody v materiálu. Pojidla na jednu stranu zlepšují homogenitu tablet, zvyšuje sypanou hustotu vzorku a zmenšuje vlivy absorpce a přibuzování. Na druhou stranu pojidla snižují průměrnou atomovou hmotnost vzorku, což má za následek zvýšení pozadí a zmenšení intenzity charakteristického záření prvků o nízkých atomových číslech. Pro odstranění vlivu heterogenity, eliminace vlivu chemické vazby a granulometrického, mineralogického, krystalografického a fázového složení, mezi-prvkového ovlivnění a dalších nežádoucích vlastností, můžeme ze vzorku připravit perly. Perly jsou odlitky ze skloviny připravené tavením vzorku se sklotvornými přísadami, a to zejména s alkalickými boritany. Nicméně zlepšení vlastností také s sebou nese nevýhody, a to zejména snížení citlivosti a zvýšení meze důkazu, problém se stanovením některých těžkých prvků, potřeba tavidel a tavicí pece, vyšší nároky na odbornost, vyšší provozní náklady, atd. Kovové vzorky je pak často nutné před analýzou odlévat, přetavovat či lisovat. [7]

### 2.3 Rentgenový fluorescenční spektrometr

Zdrojem rentgenového záření je rentgenová lampa – rentgenka. Primární rentgenové záření dopadá na vzorek a budí sekundární fluorescenční rentgenové záření. Sekundární záření vstupuje do monochromátoru. Při monochromatizaci rentgenového záření využíváme jevu difrakce, kterým rozumíme interferenci na krystalu rozptýleného záření. Emitované sekundární záření je měřeno pomocí detektoru [15].



**Obr. 7** – Schéma XRF spektrometru [15]

Rentgenová fluorescenční spektrometrie je rozdělena do dvou kategorií podle způsobu získání spektra [15]:

- vlnově disperzní rentgenové fluorescenční spektrometry (WDXRF)
- energodisperzní rentgenové fluorescenční spektrometry (EDXRF)

### 2.3.1 Vlnově disperzní rentgenové fluorescenční spektrometry (WDXRF)

Tato třída spektrometrů je známá zejména pro své vynikající spektrální rozlišení. K rozlišení záření využívá vlnové vlastnosti rentgenového záření. Rentgenové záření emitované vzorkem prochází kolimátorem z dlouhých kovových destiček předtím, než zasáhne krystal, který je broušen tak, že jeho konstituční atomy tvoří roviny rovnoběžné s povrchem. Tyto roviny, mezi nimiž je určitá vzdálenost, se chovají jako velké množství paralelních zrcadel, kdy úhel dopadu je roven úhlu pozorování v odraženém světle. Kombinace těchto zrcadel má stejný účinek jako mřížka. Záření bude pozorováno pouze tehdy, pokud bude vlnová délka splňovat Braggův vztah. [14,15]

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (9)$$

Kde  $n$  je řád difrakce,  $\lambda$  je vlnová délka,  $d$  je vzdálenost mezi rovinami a  $\theta$  je úhel dopadu.

### 2.3.2 Energodisperzní rentgenové fluorescenční spektrometry (EDXRF)

Namísto vlnových vlastností rentgenového záření sledují korpuskulární vlastnosti – energii fotonů. Je využívána schopnost polovodičových detektorů, které mohou měřit simultánně všechny prvky v určité energetické oblasti tím způsobem, že měří četnost fotonů podle jejich energie. Výhodou je, že jsou poměrně jednoduché, nicméně polovodičové detektory



musí být neustále chlazeny kapalným dusíkem a jsou náročnější na výpočetní systém, který zpracovává naměřený signál. [15]

### 2.3.3 Druhy detektorů

#### 2.3.3.1 Plynové detektory

Výchozím procesem je ionizace plynu pomocí vstupujícího rentgenového záření. Součástí detektoru jsou dvě elektrody, mezi nimiž je napětí v rozmezí 1,5 – 2,5kV. Detektor je naplněn detekčním (Ar, Kr, He) a zhasčecím (methan) plynem. Během průniku fotonu skrz okénko dochází k vyrazení elektronu z detekčního plynu, což vyvolá elektrický pulz. Zhasčecí plyn zajišťuje rychlou rekombinaci detekčního plynu na neutrální atom. Tím se zabrání lavinové ionizaci. Vysoké napětí předchází rychlejší rekombinaci před doletem nábojů na elektrodu. [15]

- Plynový detektor pracuje jako **ionizační komora**, pokud každý foton rentgenového záření vyvolá stejný pulz, který nezávisí na energii rentgenového záření.
- Při vyšších napětích vede vznik páru ion – elektron k sekundární ionizaci molekul plynu. Takto pracují **proporciální detektory**.
- Ještě vyšší napětí vyvolá po dopadu fotonu lavinovou ionizaci a úplné vybití mezi katodou a anodou. Vzniká intenzivní pulz. Sčítání těchto pulzů je principem **Geiger - Müllerovy trubice**.
- Další zvyšování napětí vyvolá trvalý výboj a zničení detektoru [15].

#### 2.3.3.2 Scintilační detektory

Detektor je využíván pro detekci  $\gamma$  a krátkovlnného rentgenového záření. Podstatou je jodid sodný aktivovaný thaliem NaI(Tl). Další možností je síran zinečnatý dopovaný stříbrem. Interakcí záření s krystalem NaI(Tl) je následkem excitace elektronů ve vnějších slupkách produkováno světlo (označujeme jako scintilace). Vyprodukované světlo je měřeno fotonásobičem. [3,15]

#### 2.3.3.3 Polovodičové detektory

S těmito detektory se setkáme zejména v EDXRF. Nejpoužívanějším polovodičovým detektorem je Si(Li) detektor (křemík dopovaný lithiem). Na krystal se přivádí malé stejnosměrné napětí, které vytváří pozitivní a negativní zóny. Dopadem rentgenového záření dochází ke vzniku nábojů, které propojují pozitivní a negativní zóny, čímž vzniká elektric-

ký proud. Tyto detektory pracují za velmi nízkých teplot, a proto jsou chlazeny kapalným dusíkem nebo termoelektricky na teplotu nižší než 80K. Nízkou teplotou se předchází vzniku nosičů náboje tepelnou cestou. [15]

## 2.4 Faktory ovlivňující měření

Primární vliv na měření má samotná příprava vzorku, která může vnést do analýzy nejvíce chyb. Při přípravě je nutné dbát na to, aby byl vzorek v celém svém objemu homogenní. Jakákoli heterogenita vzorku by mohla způsobit velké odchylky v měření. Dalším faktorem je typ zvolené matrice. Matrice může mít na měření daného prvku zásadní vliv. Může způsobit vznik tzv. maticových efektů, kdy některý z prvků matrice může zvyšovat či snižovat intenzitu měřeného prvku. Tyto účinky mohou být upraveny pomocí speciálního softwaru a zabývá se jimi také metoda fundamentálních parametrů. Mezi faktory ovlivňující analýzu můžeme také zařadit obsah vlhkosti, která může být před analýzou odstraněna sušením. V neposlední řadě je nutné klást důraz na přesnost a vhodný stav přístroje, na kterém budeme analýzu provádět. [16]

## 2.5 Metoda fundamentálních parametrů

Za metodou vzniklou v roce 1968 stojí dva autoři Criss a Birks. Jde o matematické stanovení mezivzorkového ovlivňování při XRF analýze. Důvodem vzniku metody byly časté těžce vysvětlitelné posuny v koeficientech korekce na matriční vlivy. Později bylo zjištěno, že nekonzistence koeficientů jsou zapříčiněny buď přípravou vzorku, nebo nevhodnou volbou korekční metody. Principem MFP je teoretický výpočet intenzit fluorescenčního záření pro vzorek přibližného složení a následné porovnání těchto vypočtených intenzit s intenzitami naměřenými. Postupně dochází ke korekci složení vzorku, dokud není obdržena přibližná shoda vypočtených a naměřených intenzit. Teoretické intenzity jsou počítány za předpokladu homogenního a dostatečně silného vzorku. Změřená intenzita charakteristického rentgenova záření prvku je dána součtem primární, sekundární a případně terciální fluorescence. Primární záření je důsledkem přímého ozáření vzorku rentgenovým zářením produkovaným např. rentgenkou. K primární fluorescenci tedy přispívá také část spektra budícího záření rentgenovy trubice s energií záření vyšší než je absorpční hrana měřeného prvku. Hlavní složkou naměřené intenzity charakteristického záření je primární fluorescence. V případě, že vzorek obsahuje pouze jediný, a to měřený prvek, je primární fluorescence jedinou složkou měřeného fluorescenčního záření. Sekundární fluorescence je často

spojená s prvkem, který má větší protonové číslo než měřený prvek. Příspěvek sekundární fluorescence způsobují prvky, které jsou buzeny primárním zářením, jejichž charakteristické záření má dostatečnou energii pro buzení atomů měřeného prvku. Obdobně je tomu tak i v případě terciální fluorescence. Tzn., že příspěvek terciální fluorescence je způsoben dobuzováním měřeného prvku charakteristickým zářením jiného prvku, který je také buzen charakteristickým zářením jiného prvku. [3]

Sekundární fluorescence je součtem jednotlivých sekundárních fluorescencí pro všechny emisní čáry, které mají dostatečnou energii pro buzení prvku  $i$ :

$$S_i = \sum_j S_{i,j} \quad (10)$$

Velková terciální fluorescence je potom součtem jednotlivých terciálních fluorescencí přes všechny emisní čáry, které mají dostatečnou energii pro buzení prvku  $i$ :

$$T_i = \sum_j S_{i,j} \sum_k S_{i,j,k} \quad (11)$$

### 3 DETEKČNÍ LIMIT

#### 3.1 Definice detekčního limitu

Jednotlivé světové chemické organizace definují detekční limit různými způsoby. Zde uvádím jejich přehled.

##### 3.1.1 ICH

International Conference on Harmonisation charakterizuje detekční limit jako nejnížší množství analytu ve vzorku, které může být detekováno, ale nemusí být nutně kvantifikováno za daných experimentálních podmínek. [17]

##### 3.1.2 AOAC

Podle Association of Analytical Communities jde o nejnížší obsah, který může být měřen s přiměřenou mírou statistické jistoty. [17]

##### 3.1.3 USP

United States Pharmacopoeia definuje limit detekce stejně jako ICH, tedy jako nejnížší množství analytu ve vzorku, které může být detekováno, ale nemusí být nutně kvantifikováno za daných experimentálních podmínek. [17]

##### 3.1.4 IUPAC

International Union of Pure and Applied Chemistry charakterizuje detekční limit jako nejnížší množství koncentrace analytu ve vzorku, které mohou být spolehlivě odlišitelné od nuly. [17]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 PŘÍPRAVA VZORKŮ K ANALÝZE, ANALÝZA A VYHODNOCOVACÍ METODY

### 4.1 Výběr prvků k analýze

Pro mou bakalářskou práci bylo vybráno 10 prvků (Ca, Pb, K, Cl, S, Zn, Cd, Ba, Sr, Cr), které byly podrobeny analýze v 5 maticích ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{SnO}_2$ ), u nichž měl být sledován jejich vliv na analýzu výše zmíněných prvků. Při výběru byl brán ohled na dostupnost chemikálií, jejich stav, přičemž bylo zapotřebí, aby se látky vyskytovaly v pevném stavu a stanovitelnost jednotlivých prvků na rentgenovém fluorescenčním spektrometru. Dalším kritériem byla rozmanitost prvků a také úmysl obsáhnout co největší část periodické tabulky, ale také zahrnout prvky, které jsou sledovány v oboru životního prostředí.

### 4.2 Použité chemikálie

Všechny použité chemikálie byly v čistotě p.a.

- 1) Chemikálie použité jako matrice:
  - a.  $\text{NaNO}_3$  – výrobce Lachema
  - b.  $\text{NaCl}$  – výrobce Chemapol
  - c.  $\text{CaCO}_3$  – výrobce Chemapol
  - d.  $\text{NaBr}$  – výrobce neznámý
  - e.  $\text{SnO}_2$  – výrobce Carlo Erba Reagents
- 2) Chemikálie použité pro vnesení analytu
  - a.  $\text{CaCO}_3$  – výrobce Chemapol
  - b.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – výrobce Lachema
  - c.  $\text{KCl}$  – výrobce Chemapol
  - d.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  – výrobce Lachema
  - e.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  – výrobce Lachema
  - f.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  – výrobce Lachema
  - g.  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  – výrobce Lachema
  - h.  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  – výrobce P.P.H. Polskie

### 4.3 Použité přístroje a pomůcky

- vzorkovnice s transparentním dnem

- předváhy Kern PCB 1000-2
- analytické váhy SCALEC SBC 32
- laboratorní oscilační mlýn Retsch MM301
- XRF spektrometr SER-01 ElvaX
- další běžně používané laboratorní pomůcky

## 4.4 Charakteristika přístroje ElvaX

### 4.4.1 Parametry přístroje

#### Rentgenka [18]:

Materiál anody: Ag

Chlazení: vzduchem

Zdroj vysokého napětí:      Napětí 4-50kV, nastavitelné po 50V  
   Proud 0-100 $\mu$ A, nastavitelný po 0,1 $\mu$ A  
   Max. výkon 5W

#### X-Ray detektor [18]:

Typ: polovodičový (Si-pin)

Plocha: 10mm<sup>2</sup>

Chlazení: dvoustupňové, pomocí termoelektrických článků

Rozlišení: 200eV na Fe<sup>55</sup> 5,9keV

Be okénko: 8 $\mu$ m

#### Hlavní technická data [18]:

Analyzované prvky: od <sup>13</sup>Al po <sup>96</sup>Pu (od <sup>11</sup>Na po <sup>94</sup>Pu při proplachu He)

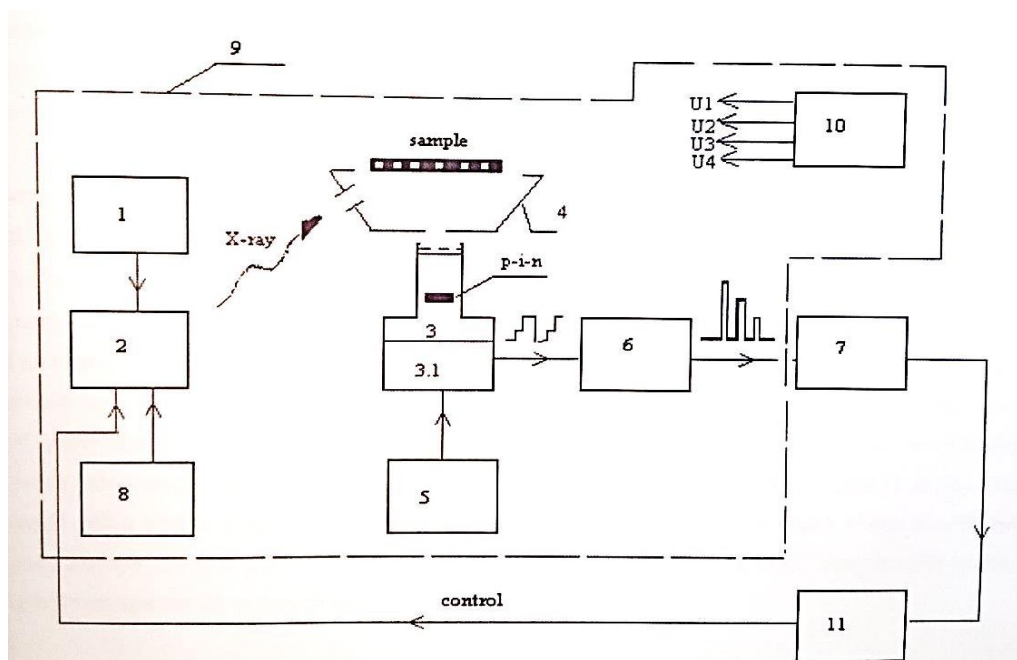
Čas analýzy: 10-1200s

Detekční limit: 5x10<sup>-5</sup>% (0,5 $\mu$ g/g)

Napájení: ~230V, 50Hz

Příkon: 50W

#### 4.4.2 Schéma spektrometru



Obr. 8 – Blokové schéma spektrometru [18]

- 1) Zdroj 30V, 1A
- 2) Zdroj X-Ray (vysokonapěťový zdroj 50kV a rentgenka)
- 3) Detektor MOXTEK PF-700
- 4) X-ray optika
- 5) Zdroj pro termoelektrické chlazení detektoru
- 6) Zesilovač
- 7) SADC převodník
- 8) Řízení zdroje rentgenky a teploty detektoru
- 9) Kryt spektrometru
- 10) Zdroj: U1= ±15V; U2= ±24V; U3= +5V; U4= -120V
- 11) Počítač

#### 4.5 Postup přípravy vzorků a jejich analýza

Vzorky byly připravovány smícháním látky zvolené jako matrice a vybrané látky, která obsahovala požadovaný analyt. Z důvodu šetření chemikáliemi byly tam, kde to bylo možné, vybrány takové chemikálie, které obsahovaly 2 analyty současně (analyty K a Cl byly připravovány z KCl a analyty S a Zn byly připravovány z  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). Pro přípravu



analytu K a Cl, S a Zn byla provedena navážka na ten prvek, u kterého byla navážka větší a koncentrace druhého prvku byla následně přepočítána. Výpočet podílu prvku a matrice je uveden v Tabulce 1. Vzorky byly připravovány tak, aby požadovaná koncentrace prvku byla obsažena ve 2g vzorku (v případě koncentrace 10g/kg byly připraveny 3g, protože z této koncentrace byly ředěny další 3 vzorky). Jednotlivé koncentrace byly připravovány postupným ředěním podle schématu, které se nachází v příloze 1 tohoto dokumentu. Poté probíhala homogenizace na laboratorním oscilačním mlýnu při frekvenci 20kmitů/s po dobu tří minut. Nakonec byly vzorky převedeny do vzorkovnic s transparentním dnem. Takto připravené vzorky byly podrobeny analýze na XRF spektrometru Elva X. Před spuštěním analýzy byl vzorek ve vzorkovnici sklepan, aby bylo dno vzorkovnice rovnoměrně pokryto. Podmínky měření byly přizpůsobeny individuálně pro každý prvek a jsou blíže popsány v Tabulce 2. Teplota detektoru při analýze byla  $-52^{\circ}\text{C}$  a efektivní doba měření po odečtení mrtvého času byla 100s. Intenzita každé koncentrace analytu byla proměřena celkem třikrát, slepý pokus byl měřen desetkrát a odlišitelná koncentrace od slepého pokusu také desetkrát.

**Tabulka 1** – Tabulka teoretických navážek látek pro získání koncentrace 100g/kg analytu ve 2g směsi.

prvek	$m_x$ [g]	$m_m$ [g]
<b>S</b>	1,0070	0,9930
<b>Cl</b>	0,4206	1,5794
<b>K</b>	0,3814	1,6186
<b>Ca</b>	0,4995	1,5005
<b>Cr</b>	1,5391	0,4609
<b>Zn</b>	0,4938	1,5062
<b>Sr</b>	0,6066	1,3934
<b>Cd</b>	0,5488	1,4512
<b>Ba</b>	0,4594	1,5406
<b>Pb</b>	0,3197	1,6803

Poznámka:  $m_x$  je hmotnost látky obsahující analyt,  $m_m$  je hmotnost matrice.

Příklad výpočtu navážky látky, která obsahuje analyt Ca, pro koncentraci 100g/kg ve 2g směsi:

$$m_{Ca} = 100g$$

$$M_{Ca} = 40,078g/mol$$

$$M_{CaCO_3} = 100,087g/mol$$

$$m_{CaCO_3} = ?$$

$$m_{CaCO_3} = (m_{Ca} / M_{Ca}) * M_{CaCO_3} = (100g / 40,078g/mol) * 100,087g/mol = 249,7305g \text{ v } 1kg$$

$$1000g \dots\dots\dots 249,7305g$$

$$2g \dots\dots\dots X g$$

$$X = (2 * 249,7305) / 1000 = 0,4995g$$

**Tabulka 2-** Podmínky při měření jednotlivých prvků.

prvek	U [kV]	I [ $\mu$ A]	helium
<b>S</b>	10	16	ANO
<b>Cl</b>	10	16	NE
<b>K</b>	10	16	NE
<b>Ca</b>	10	16	NE
<b>Cr</b>	10	14	NE
<b>Zn</b>	45	6	NE
<b>Sr</b>	45	4	NE
<b>Cd</b>	45	4	NE
<b>Ba</b>	45	5	NE
<b>Pb</b>	45	2	NE

## 4.6 Vyhodnocovací metody pro stanovení LOD

### 4.6.1 Metoda kalibrační křivky

Tato metoda spočívá v přípravě kalibračních vzorků obsahujících analyt o přesně stanovené koncentraci v rozsahu detekčního limitu a měření závislosti intenzity analytického signálu na koncentraci analytu. Základem vyhodnocení detekčního limitu je regresní analýza. [19]

#### 4.6.1.1 Lineární regrese

Pro lineární kalibrační křivku se předpokládá, že odezva přístroje  $y$  je přímo úměrná standardní koncentraci  $x$  pro omezený rozsah koncentrace. Tuto skutečnost můžeme vyjádřit pomocí rovnice:

$$y = kx + q \quad (11)$$

Kde  $k$  je citlivost a sklon kalibrační křivky a  $q$  je konstanta popisující pozadí.

Tato metoda může být použita ve všech případech, a to především platí, pokud analytická metoda nezahrnuje šum na pozadí. Metoda využívá nízké hodnoty blízké nule, a proto čím budeme mít homogennější rozdělení bodů kalibrační křivky, tím dostaneme spolehlivější vyhodnocení.

Detekční limit pomocí kalibrační křivky potom vypočítáme jako:

$$LOD = \frac{3,29 * \sigma}{k} \quad (12)$$

Kde  $\sigma$  je směrodatná odchylka intenzit měřených kalibračních vzorků a  $k$  je sklon kalibrační křivky. [19]

### 4.6.2 Metoda slepého pokusu

Slepý pokus je měření vzorku bez přítomnosti analytu. Využívá se v případě, kdy výsledky poskytují nenulovou směrodatnou odchylku. LOD je potom vyjádřen jako koncentrace analytu odpovídající hodnotě slepého pokusu vzorku plus tři směrodatné odchylky:

$$I_{LOD} = \emptyset I_B + 3,29\sigma_B \quad (13)$$

Kde  $\emptyset I_B$  je hodnota signálu slepého pokusu a  $\sigma_B$  je směrodatná odchylka slepého pokusu. I když testované vzorky postrádají analyt, prázdný vzorek může produkovat analytický signál, který by jinak mohl být v souladu s nízkou koncentrací analytu. [17,20]

Pro vyjádření limitu detekce v jednotkách koncentrace využijeme vzorec:

$$LOD = \frac{3,29 * \sigma_B}{k} \quad (14)$$

Kde  $\sigma_B$  je směrodatná odchylka slepého pokusu a  $k$  je sklon kalibrační křivky.

#### 4.6.3 Vyjádření limitu detekce pomocí limitu slepého pokusu

Limit slepého pokusu (LOB) je potom nejvyšší koncentrace analytu nalezená při opakovaném měření vzorku bez obsahu analytu. [16]

$$LOB = \bar{\phi}I_B + 1,645 * \sigma_B \quad (15)$$

Vyjádření limitu detekce pomocí limitu slepého pokusu:

$$I_{LOD} = LOB + 1,645 * \sigma_X \quad (16)$$

Kde  $\sigma_X$  je směrodatná odchylka intenzity nejméně koncentrovaného naměřeného vzorku bezpečně odlišitelného od slepého pokusu.

Pro vyjádření limitu detekce v jednotkách koncentrace odvodíme vzorec:

$$LOD = \frac{1,645 * \sigma_B + 1,645\sigma_X}{(\bar{\phi}I_B - \bar{\phi}I_X)} c_X \quad (17)$$

Kde  $\sigma_B$  je směrodatná odchylka slepého pokusu,  $\sigma_X$  je směrodatná odchylka nejméně koncentrovaného naměřeného vzorku bezpečně odlišitelného od slepého pokusu,  $\bar{\phi}I_B$  je průměr naměřených intenzit slepého pokusu,  $\bar{\phi}I_X$  je průměr intenzit vzorku bezpečně odlišitelného od slepého pokusu a  $c_X$  je koncentrace vzorku bezpečně odlišitelného od slepého pokusu.

#### 4.6.4 Vyjádření limitu detekce pomocí nejnižší naměřené koncentrace

Pro případ, kdy byla zjištěna nulová intenzita pro slepý pokus, byla navržena tato metoda pro výpočet LOD, která vychází z vyjádření limitu detekce pomocí limitu slepého pokusu. Namísto měření intenzit slepého pokusu, které byly nulové, jsme měřili intenzity nejnižší naměřené koncentrace, která by měla intenzity slepého pokusu nahradit. Pokud by se prokázalo, že je metoda schopná nahradit metodu využívající limit slepého pokusu, vyřešil by se tak problém, kdy nám přístroj dává nulovou odezvu pro slepý pokus. Ve vzorci pro metodu využívající limit slepého pokusu nahradíme hodnoty slepého pokusu hodnotami nejnižší naměřené koncentrace.

Vzorec potom bude mít tento tvar:

$$LOD = \frac{1,645 * \sigma_1 + 1,645\sigma_2}{(\emptyset I_2 - \emptyset I_1)} (c_2 - c_1)$$

## 5 NAMĚŘENÁ DATA A JEJICH VYHODNOCENÍ

Naměřená data byla využita pro výpočet detekčních limitů jednotlivých prvků v různých matricích. Metody výpočtu limitu detekce budou dále v tabulkách označovány čísly. Metoda kalibrační křivky bude dále uváděna pod číslem 1, metoda slepého pokusu pod číslem 2, metoda využívající limit slepého pokusu pod číslem 3 a metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace pod číslem 4. Podmínky měření jsou uvedeny v přechozí kapitole.

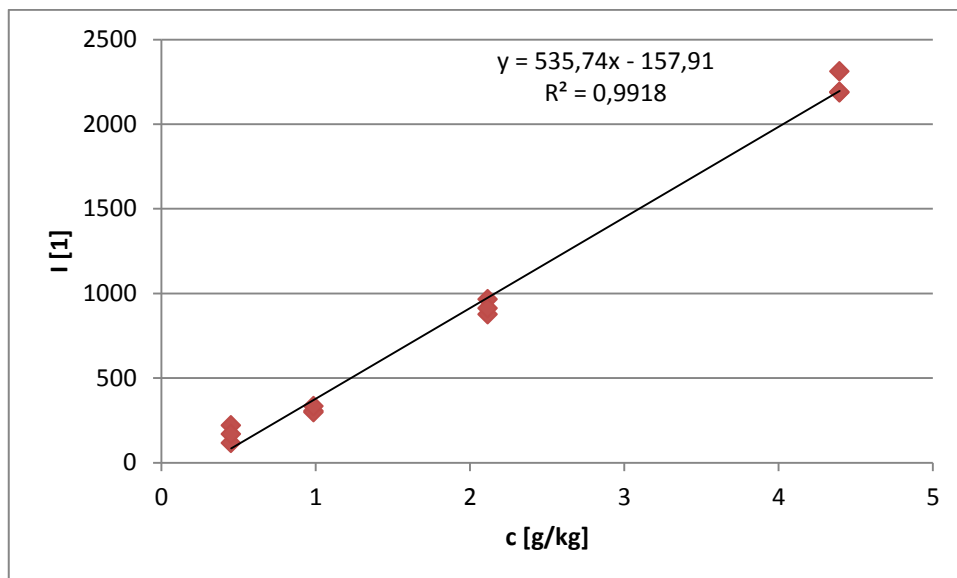
### 5.1 Baryum

Baryum bylo měřeno ve všech matricích při podmínkách uvedených v Tabulce 2, která se nachází v předchozí kapitole.

V matrici dusičnanu sodného byl poslední změřeným vzorkem vzorek o koncentraci 0,4509g/kg. Slepý pokus dával nulovou odezvu přístroje, a proto mohly být pro vyhodnocení detekčního limitu využity pouze metody kalibrační křivky, u které byla využita lineární regrese, a metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace. S nejnižší naměřenou koncentrací byl vzorek č. 6 a jako bezpečně odlišitelný byl měřen vzorek č. 5. Z kalibrační křivky byly vyřazeny vzorky č. 1 a 2, aby křivka vyhovovala co nejvíce lineárnímu charakteru.

**Tabulka 3** - Naměřené intenzity pro baryum v matrici  $\text{NaNO}_3$  (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 6 a vzorek č. 5 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>6</sub> [1]	I <sub>5</sub> [1]
1	89,03	22412	22560	21564	241	304
2	12,95	2983	3184	3343	154	297
3	4,395	2311	2186	2190	179	333
4	2,114	875	964	912	178	314
5	0,986	304	297	333	198	398
6	0,4509	116	220	168	110	314
7	0,2323	-	-	-	169	374
8	0,1229	-	-	-	115	444
9	0,09226	-	-	-	226	330
10	0,009349	-	-	-	111	188

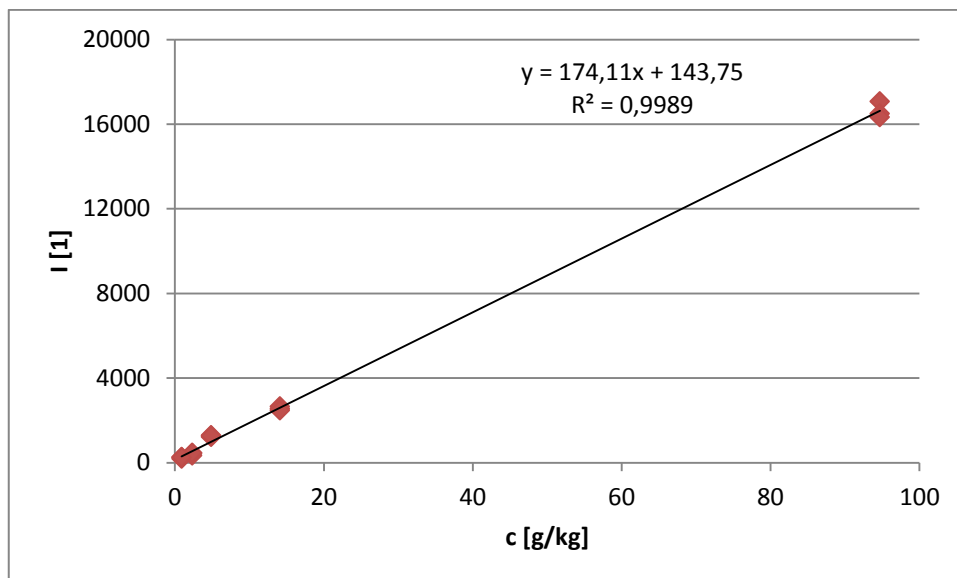


**Obr. 9** – Kalibrační křivka Ba v matrici NaNO<sub>3</sub>.

V matrici chloridu sodného byla poslední naměřenou koncentrací koncentrace 0,8949g/kg. Přístroj dával nulovou odezvu pro slepý pokus a i zde mohly být pro výpočet detekčního limitu využity pouze metody kalibrační křivky a metody využívající nejnižší naměřené koncentrace. Pro kalibrační křivku byla využita lineární regrese. Pro druhou metodu byly změřeny vzorky s nejnižšími koncentracemi, a to vzorek č. 5 a 4.

**Tabulka 4** - Naměřené intenzity pro baryum v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 5 a vzorek č. 4 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>5</sub> [1]	I <sub>4</sub> [1]
1	94,71	17072	16492	16328	179	338
2	14,1	2547	2652	2462	252	432
3	4,843	1211	1284	1257	236	457
4	2,321	338	432	457	115	459
5	0,8949	179	252	236	129	497
6	0,5269	-	-	-	126	440
7	0,3189	-	-	-	250	471
8	0,122	-	-	-	111	444
9	0,07915	-	-	-	222	383
10	0,008718	-	-	-	150	458



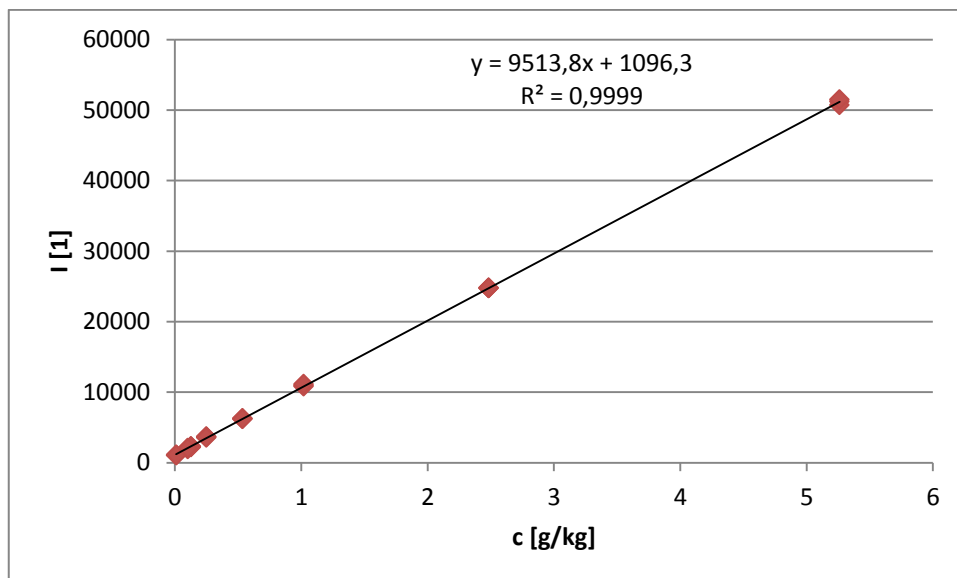
**Obr. 10** – Kalibrační křivka Ba v matrici NaCl.

V matrici uhličitanu vápenatého byla poslední koncentrací, kterou byl přístroj schopen zaznamenat, koncentrace 1,031g/kg. Vzhledem k tomu, že opět nebyla zjištěna odezva pro slepý pokus, vyhodnocovací metody se shodovaly s metodami, které byly použity v předchozích matricích. Pro kalibrační křivku byla využita lineární regrese. Pro druhou metodu vyhodnocení byly měřeny vzorky č. 5 a 4.

**Tabulka 5** - Naměřené intenzity pro baryum v matrici CaCO<sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 5 a vzorek č. 4 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>5</sub> [1]	I <sub>4</sub> [1]
1	97,98	16186	15341	16462	217	595
2	14,7	2603	2510	2564	127	715
3	4,785	960	1236	1318	190	659
4	2,5	595	715	659	195	630
5	1,031	217	127	190	258	648
6	0,5107	-	-	-	106	699
7	0,236	-	-	-	130	649
8	0,1327	-	-	-	231	643
9	0,1129	-	-	-	157	632
10	0,01265	-	-	-	92	640



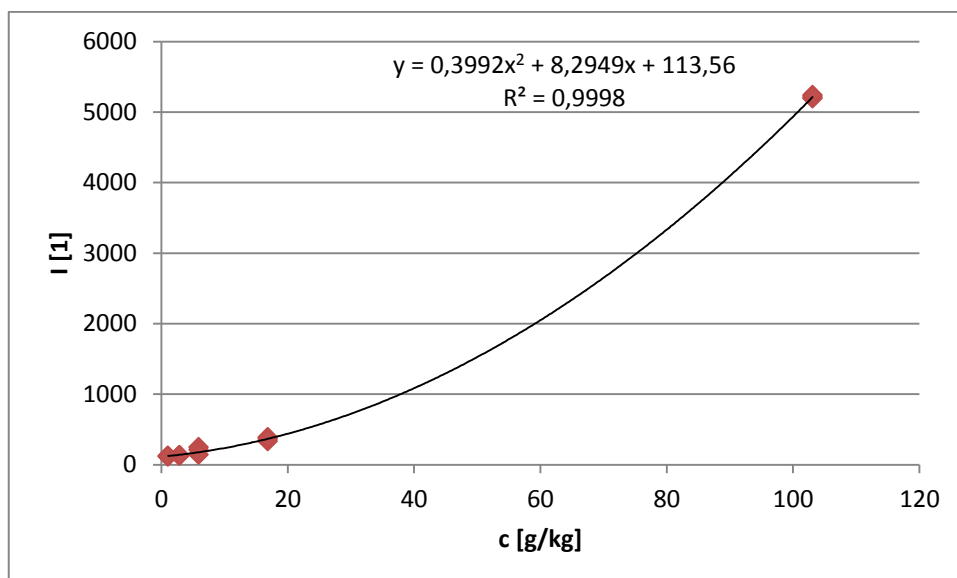


**Obr. 11** – Kalibrační křivka Ba v matrici CaCO<sub>3</sub>.

V matrici bromidu sodného docházelo k vysokému ovlivnění měřeného prvku matricí. Záření barya bylo pravděpodobně pohlcováno prvky matrice. Pro vyhodnocení pomocí kalibrační křivky bylo použito pouze prvních pět vzorků a byla využita jak lineární, tak nelineární regrese. Ukázalo se, že nelineární regrese lépe vystihuje naměřená data. Dále bylo možno využít pro výpočet detekčního limitu také metodu slepého pokusu a také metodu využívající limit slepého pokusu. Jako vzorek s koncentrací bezpečně odlišitelnou od slepého pokusu, byl měřen vzorek č. 3.

**Tabulka 6** - Naměřené intenzity pro baryum v matrici NaBr (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 3 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>3</sub> [1]
1	103,1	5190	5212	5236	106	247
2	16,86	385	331	365	93	210
3	5,875	247	210	143	115	143
4	2,874	126	128	131	102	174
5	1,055	115	121	117	103	152
6	0,5855	115	119	107	103	115
7	0,2958	100	113	106	99	192
8	0,1695	122	117	116	101	149
9	0,1168	119	119	113	99	141
10	0,01364	108	111	102	97	236



**Obr. 12** – Kalibrační křivka Ba v matrici NaBr.

V matrici oxidu cíničitého byly změřeny pouze první tři koncentrace, nicméně pro slepý pokus byla zjištěna nulová odezva. Pro vyhodnocení detekčního limitu tedy mohla být využita pouze metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace.

**Tabulka 7** - Naměřené intenzity pro baryum v matrici SnO<sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 3 a vzorek č. 2 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>3</sub> [1]	I <sub>2</sub> [1]
1	102,7	3759	3699	3595	141	295
2	15,74	295	324	327	124	324
3	5,198	141	124	158	158	327
4	2,613	-	-	-	79	306
5	1,045	-	-	-	105	341
6	0,5709	-	-	-	151	352
7	0,2833	-	-	-	146	315
8	0,1426	-	-	-	113	309
9	0,1048	-	-	-	188	328
10	0,01208	-	-	-	100	322

Přehled zjištěných detekčních limitů pro baryum uvádí Tabulka 8.

**Tabulka 8** – Detekční limity pro Ba v různých matricích

matrice	LOD <sub>1</sub> [g/kg]	LOD <sub>2</sub> [g/kg]	LOD <sub>3</sub> [g/kg]	LOD <sub>4</sub> [g/kg]
NaNO <sub>3</sub>	0,2359	-	-	0,6256
NaCl	1,279	-	-	1,081
CaCO <sub>3</sub>	1,746	-	-	0,4554
NaBr	3,644	2,441	6,564	-
SnO <sub>2</sub>	-	-	-	3,818

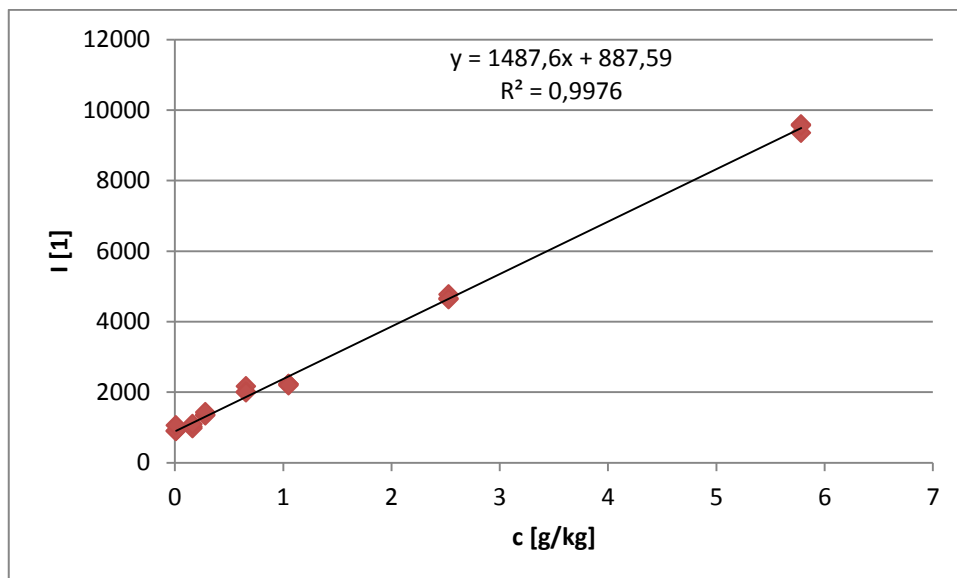
## 5.2 Vápník

Vápník byl měřen ve všech matricích při podmínkách uvedených v Tabulce 2, která se nachází v předchozí kapitole.

V matrici dusičnanu sodného byla zjištěna poměrně dobrá detekce vápníku. Bylo změřeno všech deset vzorků a byla zjištěna také odezva přístroje pro slepý pokus, který již zkresloval intenzity u vzorků č. 9 a 10. Jako vzorek odlišitelný od slepého pokusu, byl měřen vzorek č. 8 s koncentrací 0,1618g/kg. Pro vyhodnocení detekčního limitu byly použity metody kalibrační křivky, slepého pokusu a limitu slepého pokusu. Pro kalibrační křivku byla využita lineární regrese a byly z ní vyřazeny první dva prvky, které rušily lineární trend křivky a vzorek č. 9, u kterého pravděpodobně mohlo dojít k chybě při přípravě vzorku.

**Tabulka 9** – Naměřené intenzity pro vápník v matrici NaNO<sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 8 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>8</sub> [1]
1	104,3	137455	135314	136045	823	1014
2	16,23	16948	17024	16821	713	970
3	5,784	9347	9589	9555	1063	1090
4	2,527	4658	4764	4626	911	1114
5	1,05	2228	2228	2187	858	1106
6	0,6575	2164	2005	1989	804	1148
7	0,2809	1332	1365	1425	1117	1008
8	0,1618	1014	970	1090	899	1122
9	0,1014	1023	1098	1221	1473	1068
10	0,01028	890	895	1050	1281	1099

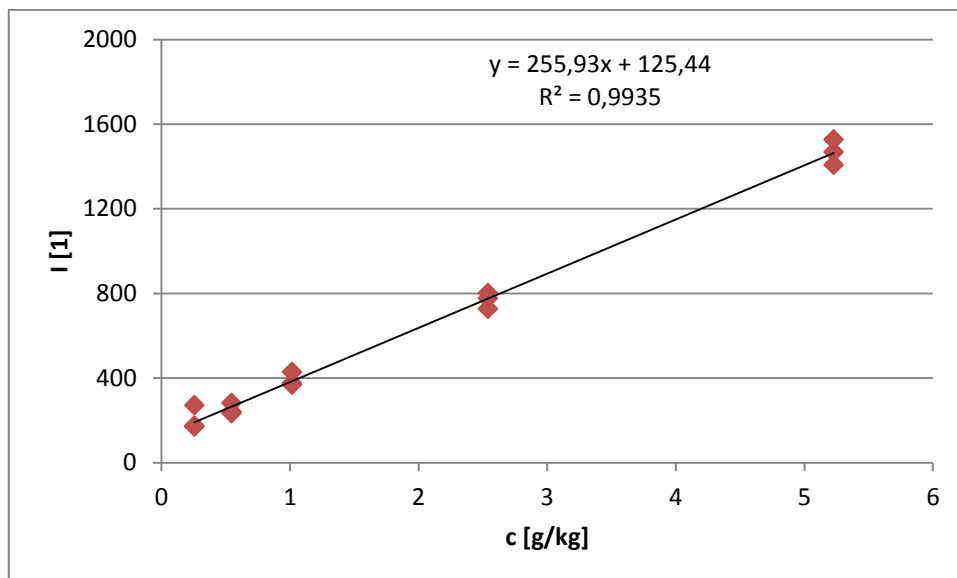


**Obr. 13** – Kalibrační křivka Ca v matrici NaNO<sub>3</sub>.

V matrici chloridu sodného byl zjištěn vliv matrice měřením slepého pokusu, který zkresloval intenzity naměřené pro méně koncentrované vzorky. Pro vyhodnocení detekčního limitu byly využity metody použité i u předchozí matrice. Z kalibrační křivky byly vyjmuty vzorky č. 1 a 2, které rušily lineární trend křivky, ale také vzorky č. 8, 9 a 10, jejichž intenzity byly zkresleny matricí. Vzorkem odlišitelným od slepého pokusu byl vzorek č. 5.

**Tabulka 10** - Naměřené intenzity pro vápník v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 5 (práva část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>5</sub> [1]
1	102	36066	35476	35620	208	375
2	15,17	3084	2950	3118	183	367
3	5,228	1468	1407	1527	146	428
4	2,54	726	800	776	336	379
5	1,017	375	367	428	211	298
6	0,5459	240	282	233	181	388
7	0,2581	174	170	271	156	380
8	0,1482	179	242	215	203	404
9	0,1053	239	237	231	244	431
10	0,01114	180	195	108	251	429



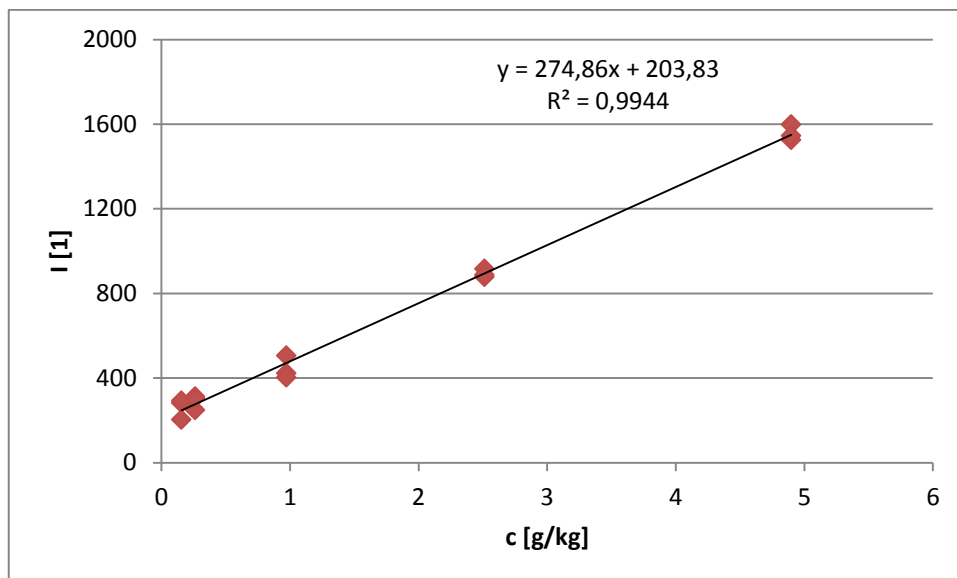
**Obr. 14** – Kalibrační křivka Ca v matrici NaCl.

Matrice uhličitanu vápenatého byla samozřejmě vynechána.

Také matrice bromidu sodného měla vliv na měření vápníku. Vyhodnocení detekčního limitu opět probíhalo metodami, které byly využity u předchozích matric. Pro kalibrační křivku byla použita lineární regrese a byly z ní vyřazeny první dva vzorky kvůli zlepšení lineárního charakteru křivky, dále byl vyřazen vzorek č. 7, u kterého pravděpodobně došlo k chybě při přípravě vzorku, a nakonec byly vyřazeny poslední dva vzorky, jejichž intenzita byla zkreslena matricí.

**Tabulka 11** - Naměřené intenzity pro vápník v matrici NaBr (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 6 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>6</sub> [1]
1	100	44308	44537	44025	219	297
2	15,43	3256	3226	3211	289	355
3	4,899	1525	1597	1545	225	341
4	2,514	916	878	886	244	343
5	0,9729	506	422	402	207	379
6	0,5925	297	355	341	284	349
7	0,2634	312	248	304	228	346
8	0,1558	282	292	203	168	369
9	0,1116	258	219	190	168	316
10	0,01198	290	216	202	234	347



**Obr. 15** – Kalibrační křivka Ca v matrici NaBr.

Matrice oxidu cíničitého značně dobužovala intenzitu měřeného vápníku. Pro vyhodnocení detekčního limitu s tak velkým ovlivněním prvku matricí nebylo možné použít metodu kalibrační křivky. Jedinou metodou využitelnou pro vyhodnocení se stala metoda využívající limit slepého pokusu.

**Tabulka 12** - Naměřené intenzity pro vápník v matrici SnO<sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 2 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>2</sub> [1]
1	104	62457	63455	62795	41203	42287
2	16,06	42287	42654	43134	41063	42654
3	5,14	36560	36252	35800	40248	43134
4	2,653	40966	41589	41491	41226	44606
5	1,269	36360	37318	36725	41979	43309
6	0,548	40521	39143	39106	41521	43464
7	0,2691	40144	41213	41771	40456	43093
8	0,1425	40609	40720	41887	41027	44381
9	0,1281	40138	41410	41146	40693	44097
10	0,0147	41878	41669	42727	41221	43023

Přehled zjištěných detekčních limitů pro baryum uvádí Tabulka 13.

**Tabulka 13** - Detekční limity pro Ca v různých matricích.

matrice	LOD <sub>1</sub> [g/kg]	LOD <sub>2</sub> [g/kg]	LOD <sub>3</sub> [g/kg]	LOD <sub>4</sub> [g/kg]
NaNO <sub>3</sub>	0,0909	0,5267	0,9884	-
NaCl	0,1958	0,7082	0,9018	-
CaCO <sub>3</sub>	-	-	-	-
NaBr	0,1711	0,4864	0,5324	-
SnO <sub>2</sub>	-	-	14,12	-

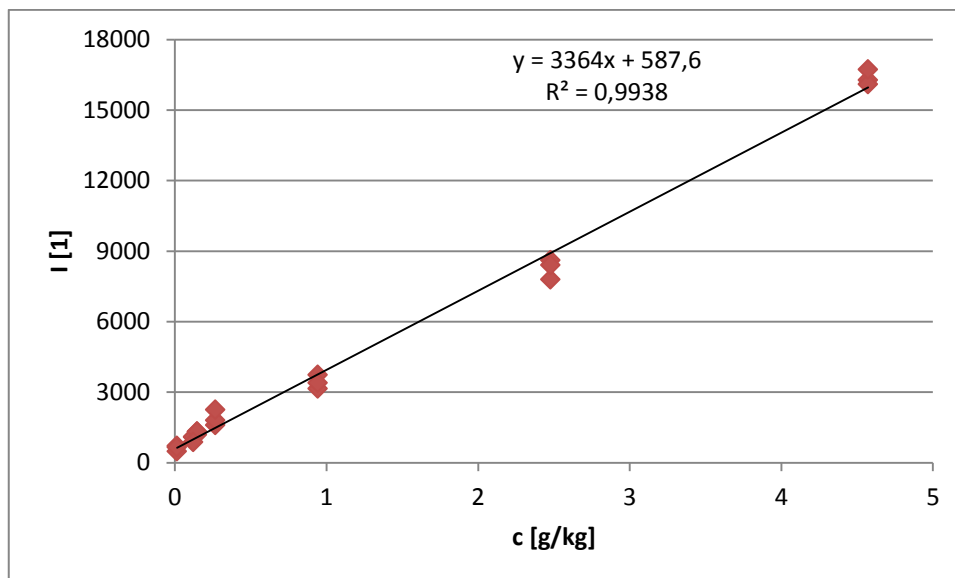
### 5.3 Kadmium

Kadmium bylo měřeno ve všech matricích při podmínkách uvedených v Tabulce 2, která se nachází v předchozí kapitole.

Pro čistou matici dusičnanu sodného byla změřena pozitivní odezva přístroje, což znamená ovlivnění měřeného prvku. Vyhodnocení detekčního limitu proběhlo pomocí metody kalibrační křivky s využitím lineární regrese. Z křivky byly vyjmuty první dvě koncentrace, aby bylo dosaženo lepšího lineárního charakteru, a byl vyřazen vzorek č. 6, u kterého pravděpodobně došlo k chybě při přípravě vzorku nebo při jeho homogenizaci. Dalšími použitými metodami byly metoda slepého pokusu a metoda využívající limit slepého pokusu. Jako vzorek bezpečně odlišitelný od slepého pokusu, byl měřen vzorek č. 9.

**Tabulka 14** - Naměřené intenzity pro kadmium v matrici NaNO<sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 9 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>9</sub> [1]
1	95,9	153770	158004	160763	800	1086
2	14,28	24209	27883	27051	832	1093
3	4,572	16271	16089	16726	827	876
4	2,477	8605	7791	8402	693	1037
5	0,9424	3725	3142	3392	819	1064
6	0,5117	1721	2303	2258	842	962
7	0,2663	1589	1799	2252	737	876
8	0,1466	1186	1327	1306	820	893
9	0,1198	1086	1093	876	752	975
10	0,01331	709	483	650	736	1028



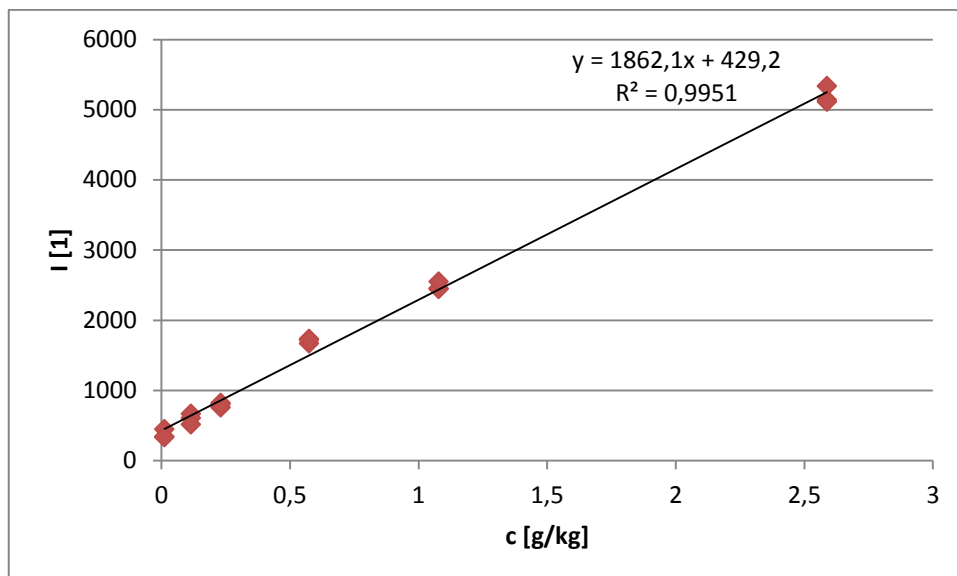
**Obr. 16** – Kalibrační křivka Cd v matrici NaNO<sub>3</sub>.

Při měření kadmia v matrici chloridu sodného nebyl zjištěn vliv matrice a pro slepý pokus byla naměřená intenzita nulová. Vyhodnocovací metodou byla metoda kalibrační křivky s využitím lineární regrese. Z kalibrační křivky byly vyřazeny první tři vzorky, které nezapadaly do lineárního trendu křivky a také vzorek č. 8, u kterého pravděpodobně došlo k chybě při přípravě vzorku. Vzhledem k tomu, že nebyla zjištěna odezva pro slepý pokus, další vyhodnocovací metodou byla pouze metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace.

**Tabulka 15** - Naměřené intenzity pro kadmium v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 10 a vzorek č. 9 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>10</sub> [1]	I <sub>9</sub> [1]
1	100,5	128026	129440	129972	331	604
2	15,52	20505	20313	21065	446	667
3	5,195	11665	12222	11792	340	513
4	2,588	5137	5109	5333	334	639
5	1,079	2453	2443	2549	597	727
6	0,5746	1668	1730	1716	381	631
7	0,2301	758	819	803	364	700
8	0,1447	804	783	773	408	685
9	0,1155	604	667	513	401	657
10	0,01213	331	446	340	374	586





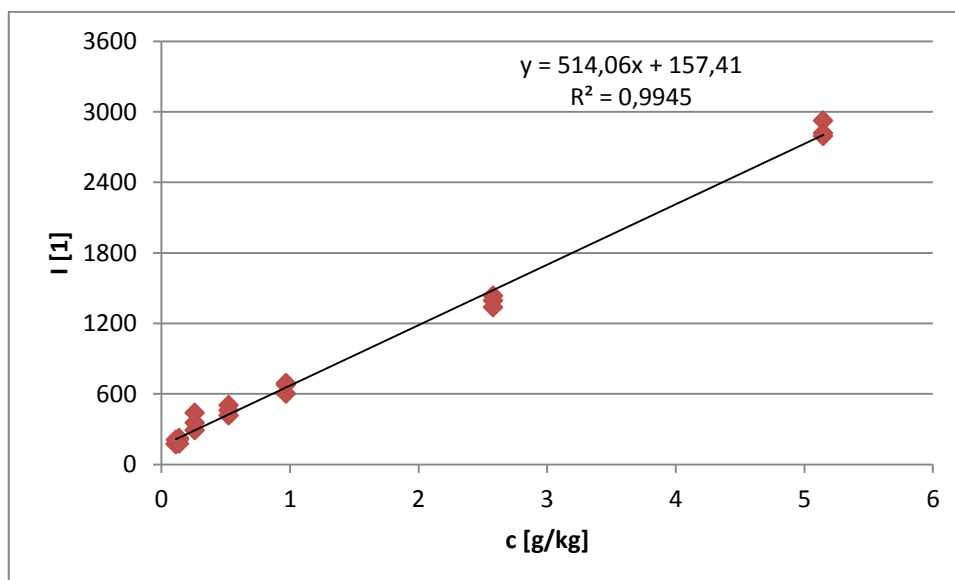
**Obr. 17** – Kalibrační křivka Cd v matrici NaCl.

Při přípravě vzorku kadmia v matrici uhličitanu vápenatého došlo během homogenizace k uvolnění krystalické vody přítomné v látce, která byla použita jako výchozí látka pro sledovaný prvek. Obdobná situace nastala během homogenizace matrice bromidu sodného a kadmia. V průběhu homogenizace došlo k zapečení směsi ke stěnám mlecí nádoby, což bylo pravděpodobně způsobeno zahříváním směsi při homogenizaci. Připravené vzorky nebyly použitelné pro analýzu.

Při analýze kadmia v matrici oxidu cínitého nebyl zjištěn vliv matrice, nicméně u nižších koncentrací byla citlivost přístroje již poměrně omezená. Detekční limit byl určen pomocí metody kalibrační křivky s využitím lineární regrese a z kalibrace byly vyřazeny první dva vzorky a také vzorek poslední, jehož naměřené intenzity již nezapadaly do kalibrace. Pro metodu využívající nejnížší naměřené koncentrace byly využity vzorky č. 6 a 7. Nemohly být využity vzorky s nižší koncentrací, poněvadž odezva na tyto vzorky byla velmi nepravidelná, a proto byly zvoleny vzorky o koncentraci vyšší.

**Tabulka 16** - Naměřené intenzity pro kadmium v matrici SnO<sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 7 a vzorek č. 6 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>7</sub> [1]	I <sub>6</sub> [1]
1	101,7	46780	46757	46526	291	503
2	14,88	5299	5364	5286	355	459
3	5,147	2924	2819	2793	439	418
4	2,58	1434	1393	1336	298	414
5	0,9699	602	679	692	370	455
6	0,5232	503	459	418	231	448
7	0,2589	291	355	439	377	459
8	0,138	223	213	176	245	354
9	0,1118	178	171	211	366	474
10	0,01117	182	172	321	362	438



**Obr. 18** – Kalibrační křivka Cd v matrici SnO<sub>2</sub>.

Přehled zjištěných detekčních limitů pro baryum uvádí Tabulka 17.

**Tabulka 17** - Detekční limity pro Cd v různých matricích.

matrice	LOD <sub>1</sub> [g/kg]	LOD <sub>2</sub> [g/kg]	LOD <sub>3</sub> [g/kg]	LOD <sub>4</sub> [g/kg]
NaNO <sub>3</sub>	0,1192	0,05059	0,1328	-
NaCl	0,06753	-	-	0,09847
CaCO <sub>3</sub>	-	-	-	-
NaBr	-	-	-	-
SnO <sub>2</sub>	0,1245	-	-	0,4212

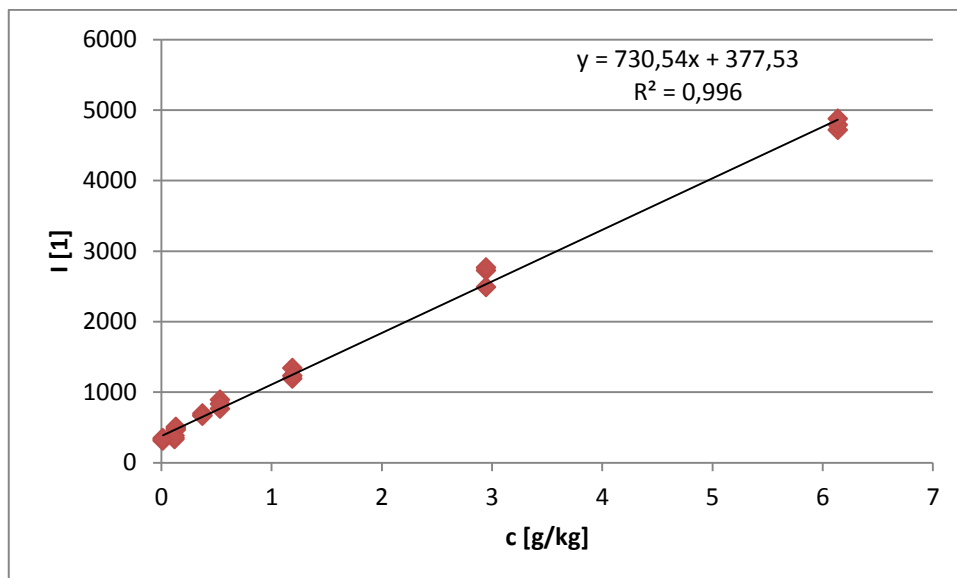
## 5.4 Chlor

Měření chloru probíhalo současně s draslíkem, protože optimální podmínky pro jejich měření byly stejné. Chlor byl měřen ve všech matricích při podmínkách uvedených v Tabulce 2, která se nachází v předchozí kapitole.

Při měření chloru v matrici dusičnanu sodného bylo změřeno všech 10 vzorků, nicméně při velmi nízkých koncentracích již byl sledován vliv matrice. Pro vyhodnocení detekčního limitu byla využita metoda kalibrační křivky za pomoci lineární regrese a z kalibrace byly vyřazeny první dva vzorky. Vzhledem k nenulové odezvě slepého pokusu bylo možné použít také metodu slepého pokusu a metodu limitu slepého pokusu, pro kterou byl měřen vzorek č. 8, který byl bezpečně odlišitelný od slepého pokusu.

**Tabulka 18** - Naměřené intenzity pro chlor v matrici  $\text{NaNO}_3$  (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 8 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>8</sub> [1]
1	101,5	70017	70462	69649	316	485
2	17,3	10668	11148	10666	303	463
3	6,138	4717	4789	4873	231	506
4	2,945	2485	2724	2766	175	352
5	1,188	1191	1338	1232	251	429
6	0,5313	763	891	832	234	437
7	0,372	667	696	661	395	398
8	0,1304	485	463	506	204	529
9	0,1205	383	332	352	298	444
10	0,01389	347	311	327	221	564



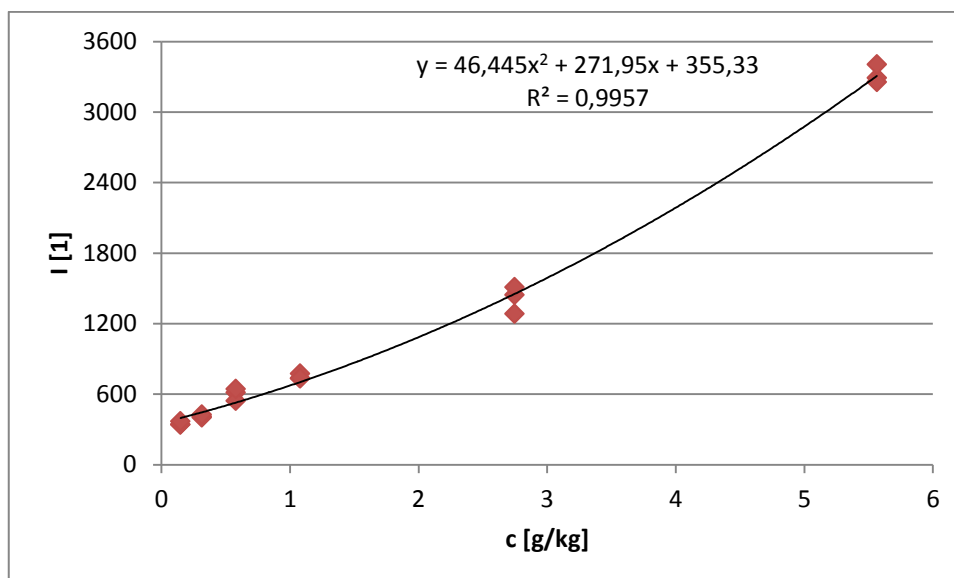
**Obr. 19** – Kalibrační křivka Cl v matrici  $\text{NaNO}_3$ .

Chlor v matrici chloridu sodného samozřejmě měřen nebyl.

Matrice uhličitanu vápenatého ovlivňovala měření chloru a naměřené hodnoty pro vzorky s koncentrací nižší než koncentrace vzorku č. 6 mohly již být zkresleny matricí. Z kalibrace byly vyřazeny vzorky č. 1, 2, 9, 10. Pro metodu kalibrační křivky byla využita nelineární regrese. Dále bylo možné využít metodu slepého pokusu a metodu limitu slepého pokusu, pro kterou byl jako vzorek bezpečně odlišitelný od slepého pokusu využit vzorek č. 6.

**Tabulka 19** - Naměřené intenzity pro chlor v matrici  $\text{CaCO}_3$  (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 6 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>6</sub> [1]
1	110,1	45430	45156	45765	397	613
2	16,17	5659	5498	5516	385	541
3	5,565	3289	3253	3403	440	642
4	2,748	1444	1283	1508	380	645
5	1,08	733	773	735	365	741
6	0,5775	613	541	642	405	653
7	0,3139	400	409	426	395	639
8	0,1477	341	340	367	416	386
9	0,1179	395	541	382	415	629
10	0,01252	395	421	401	358	684

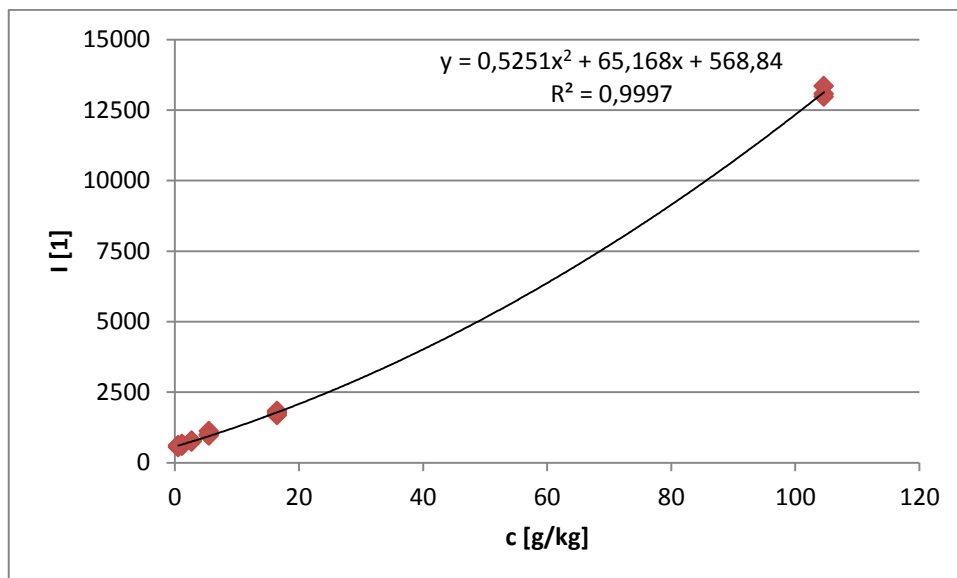


**Obr. 20** – Kalibrační křivka Cl v matrici CaCO<sub>3</sub>.

Matrice bromidu sodného také ovlivňovala měření chloru a vzhledem k pozitivní odezvě na slepý pokus mohla být pro vyhodnocení využita metoda slepého pokusu a metoda limitu slepého pokusu. Z kalibrace, využívající nelineární regresi, byly vyřazeny vzorky č. 7, 8, 9, 10. Vliv matrice byl poměrně vysoký a projevil se již u koncentrace 0,542g/kg, a proto jako koncentrace odlišitelná od slepého pokusu byla měřena koncentrace 1,155g/kg.

**Tabulka 20** - Naměřené intenzity pro chlor v matrici NaBr (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 5 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>5</sub> [1]
1	104,6	13074	12974	13344	491	587
2	16,45	1679	1831	1758	452	611
3	5,46	982	1115	957	476	653
4	2,692	735	767	765	523	574
5	1,155	587	611	653	469	604
6	0,542	556	547	617	407	603
7	0,2704	498	587	464	458	568
8	0,1464	432	444	512	442	620
9	0,1117	502	459	475	425	609
10	0,01104	401	395	454	475	606

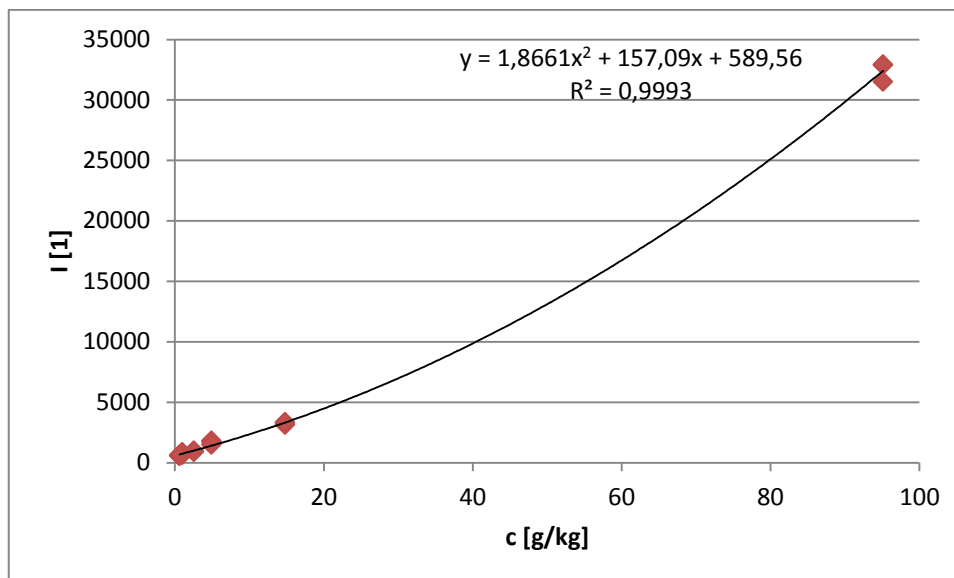


**Obr. 21** – Kalibrační křivka Cl v matrici NaBr.

Pro vyhodnocení detekčního limitu chloru v matrici oxidu cíničitého musela být u metody kalibrační křivky využita pouze nelineární regrese, pro kterou byly využity pouze vzorky č. 1-6. Intenzita vzorků s nižší koncentrací byla již zkruslena maticí. Dále byla využita metoda slepého pokusu a metoda limitu slepého pokusu, pro kterou byl jako bezpečně odlišitelný vzorek měřen vzorek č. 5 s koncentrací 0,9831 g/kg.

**Tabulka 21** - Naměřené intenzity pro chlor v matrici SnO<sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 5 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>5</sub> [1]
1	95,13	32899	32873	31495	474	724
2	14,79	3271	3127	3335	490	629
3	4,922	1709	1803	1490	519	848
4	2,533	865	978	936	509	753
5	0,9831	724	629	848	550	701
6	0,6136	566	563	635	532	793
7	0,2317	480	547	658	584	723
8	0,1435	569	606	600	485	795
9	0,1079	471	480	557	602	651
10	0,01133	512	436	533	445	782

Obr. 22 – Kalibrační křivka Cl v matrici SnO<sub>2</sub>.

Přehled zjištěných detekčních limitů pro chlor uvádí Tabulka 22.

Tabulka 22 - Detekční limity pro Cl v různých matricích.

matrice	LOD <sub>1</sub> [g/kg]	LOD <sub>2</sub> [g/kg]	LOD <sub>3</sub> [g/kg]	LOD <sub>4</sub> [g/kg]
NaNO <sub>3</sub>	0,1097	0,2928	0,1386	-
NaCl	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	0,2859	0,3007	0,5164	-
NaBr	1,286	1,673	0,7673	-
SnO <sub>2</sub>	1,903	1,032	0,8592	-

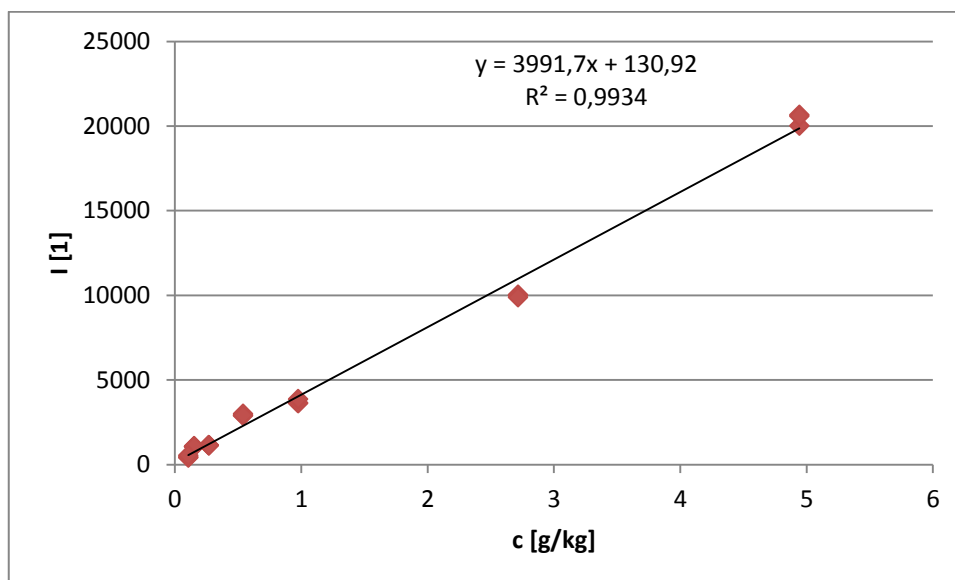
## 5.5 Chrom

Chrom byl měřen ve všech matricích při podmínkách uvedených v Tabulce 2, která se nachází v předchozí kapitole.

Při měření chromu v matrici dusičnanu sodného nedocházelo k ovlivnění měřených dat matricí, přesto citlivost přístroje již nedostačovala pro detekci koncentrace 0,009762g/kg. Z kalibrace byly vyjmuty první dva vzorky a byla využita lineární regrese. Další použitelnou vyhodnocovací metodou byla metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace, pro niž byly měřeny vzorky č. 8 a 9.

**Tabulka 23** - Naměřené intenzity pro chrom v matrici NaNO<sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 9 a vzorek č. 8 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>9</sub> [1]	I <sub>8</sub> [1]
1	100,2	212595	213558	214598	398	1039
2	15,05	36223	35961	36240	439	1057
3	4,943	20007	20657	20567	527	1085
4	2,717	10018	9992	9873	457	1055
5	0,9763	3608	3639	3858	372	1063
6	0,5388	2883	2996	2907	402	1057
7	0,2692	1137	1141	1120	517	1032
8	0,1529	1039	1057	1085	472	1013
9	0,1061	398	439	527	358	1109
10	0,009762	-	-	-	358	1017



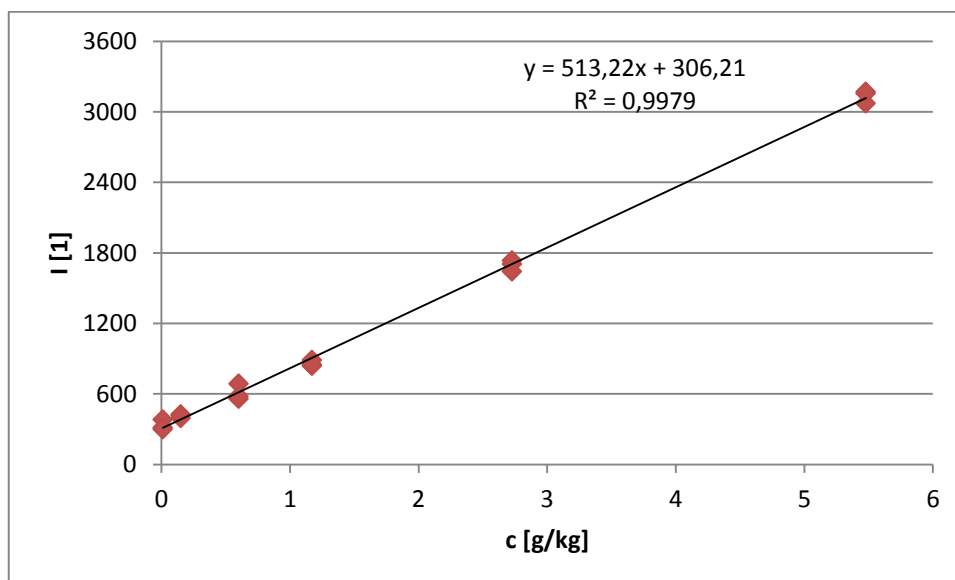
**Obr. 23** – Kalibrační křivka pro Cr v matrici NaNO<sub>3</sub>.

Při měření chromu v chloridu sodném měla jistý vliv matrice a slepý pokus tedy poskytoval odezvu, nicméně tato odezva byla menší než odezva nejnižší změřené koncentrace, a proto by tento vliv na naměřená data sledovaných koncentrací neměl být zásadní. Pro kalibrační křivku byla využita lineární regrese. Z kalibrace byly vyřazeny vzorky č. 1, 2, 7 a 9. Vzorek č. 1 nebyl pro analýzu použitelný, protože příprava vzorku a analýza neprobíhala ve stejný den a během stání vzorku došlo pravděpodobně k uvolnění krystalické vody a ve vzorkovnici se vytvořila jakási pasta. U vzorků s nižší koncentrací tento jev nebyl sledován. U vzorků č. 7 a 9 pravděpodobně došlo k chybě při homogenizaci. Pro výpočet detekčního limitu byly využity také metody slepého pokusu a limitu slepého pokusu.



**Tabulka 24** - Naměřené intenzity pro chrom v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 10 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>10</sub> [1]
1	101,8	-	-	-	135	381
2	16,39	5010	5203	5291	189	314
3	5,478	3157	3072	3170	337	300
4	2,726	1704	1643	1735	188	376
5	1,17	840	889	851	147	345
6	0,6011	559	687	580	205	289
7	0,2864	650	580	606	130	351
8	0,1492	395	424	417	247	276
9	0,1168	509	462	543	230	292
10	0,01188	381	314	300	278	323



**Obr. 24** – Kalibrační křivka Cr v matrici NaCl.

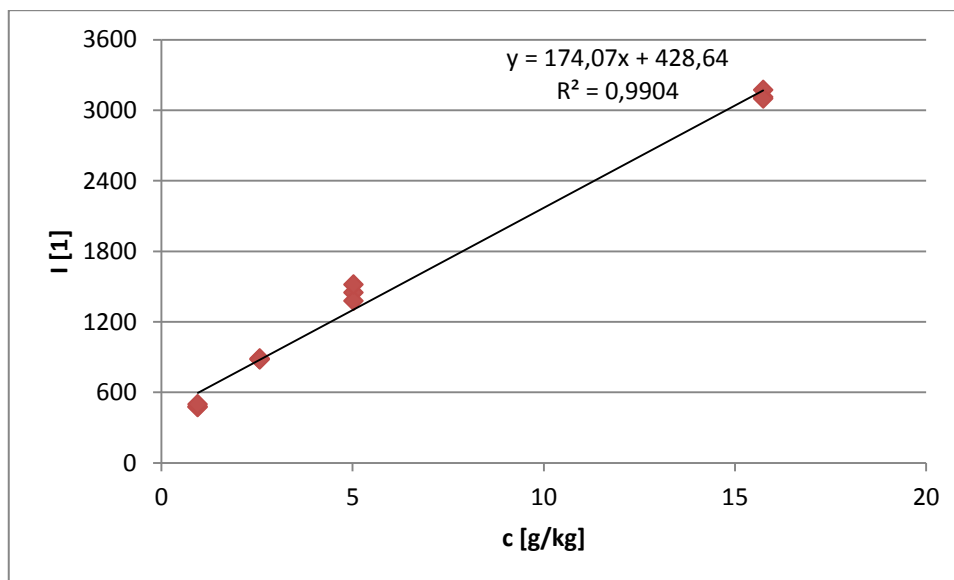
Analýza chromu v matricích uhličitanu vápenatého a bromidu sodného nemohla proběhnout, protože při homogenizaci došlo ke zreagování směsi a vzniku jakési pasty.

Přestože nebyla zjištěna odezva pro slepý pokus obsahující pouze matrici oxidu cínitého, byla zjištěna velmi nízká citlivost přístroje pro chrom v této matrici. Pravděpodobně matrice pohlcovала záření emitované chromem, a proto poslední změřenou koncentrací byla koncentrace 0,9528g/kg. Pro vyhodnocení detekčního limitu chromu byla využita metoda kalibrační křivky s využitím lineární regrese. Nelineární regrese mohla být využita také, ale výsledky detekčního limitu byly příliš nízké, a proto byla zvolena lineární regrese, pro

kteřou musely být využity pouze vzorky č. 2-5. Dále byla použita metoda využívající nej-  
nižší naměřené koncentrace.

**Tabulka 25** - Naměřené intenzity pro chrom v matrici SnO<sub>2</sub> (levá část  
tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 5 a vzorek č. 4 (pravá část  
tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>5</sub> [1]	I <sub>4</sub> [1]
1	102	97857	97742	98524	473	883
2	15,74	3112	3172	3100	480	887
3	5,024	1448	1379	1516	499	879
4	2,573	883	887	879	442	891
5	0,9528	473	480	499	511	940
6	0,5835	-	-	-	458	888
7	0,268	-	-	-	460	928
8	0,1432	-	-	-	472	949
9	0,09557	-	-	-	468	998
10	0,009059	-	-	-	486	967



**Obr. 25** – Kalibrační křivka Cr v matrici SnO<sub>2</sub>.

Přehled zjištěných detekčních limitů pro chrom uvádí Tabulka 26.

**Tabulka 26** - Detekční limity pro Cr v různých maticích.

matrice	LOD <sub>1</sub> [g/kg]	LOD <sub>2</sub> [g/kg]	LOD <sub>3</sub> [g/kg]	LOD <sub>4</sub> [g/kg]
NaNO <sub>3</sub>	0,1336	-	-	0,01137
NaCl	0,09607	0,4244	0,01738	-
CaCO <sub>3</sub>	-	-	-	-
NaBr	-	-	-	-
SnO <sub>2</sub>	0,8573			0,3695

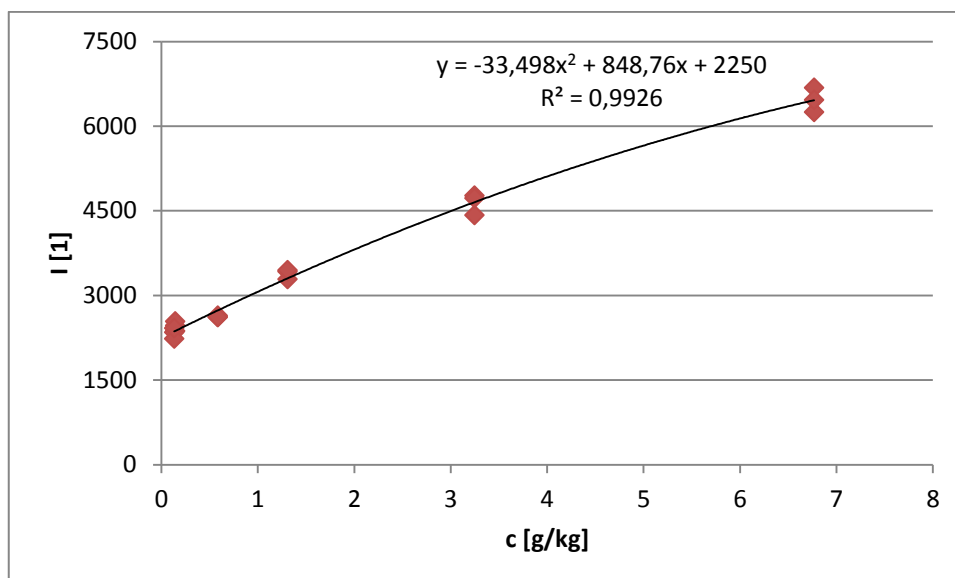
## 5.6 Draslík

Draslík byl měřen společně s chlorem. Vzhledem k tomu, že byl draslík vložen do matrice společně s chlorem a byla prováděna navážka pro chlor, musely být koncentrace přepočítány pro draslík. Draslík byl měřen ve všech maticích při podmínkách uvedených v Tabulce 2, která se nachází v předchozí kapitole.

Matrice dusičnanu sodného měla tendenci ovlivňovat naměřené intenzity sledovaného draslíku. Draslík byl také ovlivňován přítomným chlorem. Detekční limity byly zjištěny pomocí metody kalibrační křivky, metody slepého pokusu a metody využívající limit slepého pokusu. Pro metodu kalibrační křivky byla využita nelineární regrese a z kalibrace byly vyřazeny vzorky č. 1, 2, 7 a 10.

**Tabulka 27** - Naměřené intenzity pro draslík v matrici NaNO<sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 7 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>7</sub> [1]
1	111,9	47399	47160	46776	1787	2740
2	19,08	11891	12235	11399	1942	2801
3	6,769	6680	6245	6462	1802	2771
4	3,248	4422	4768	4718	1561	2637
5	1,31	3286	3422	3443	1957	2862
6	0,5859	2609	2636	2615	2458	2749
7	0,4102	2740	2801	2771	1686	2871
8	0,1438	2367	2462	2536	1739	2890
9	0,1329	2346	2231	2415	1424	2753
10	0,01532	2377	2444	2511	1814	2787

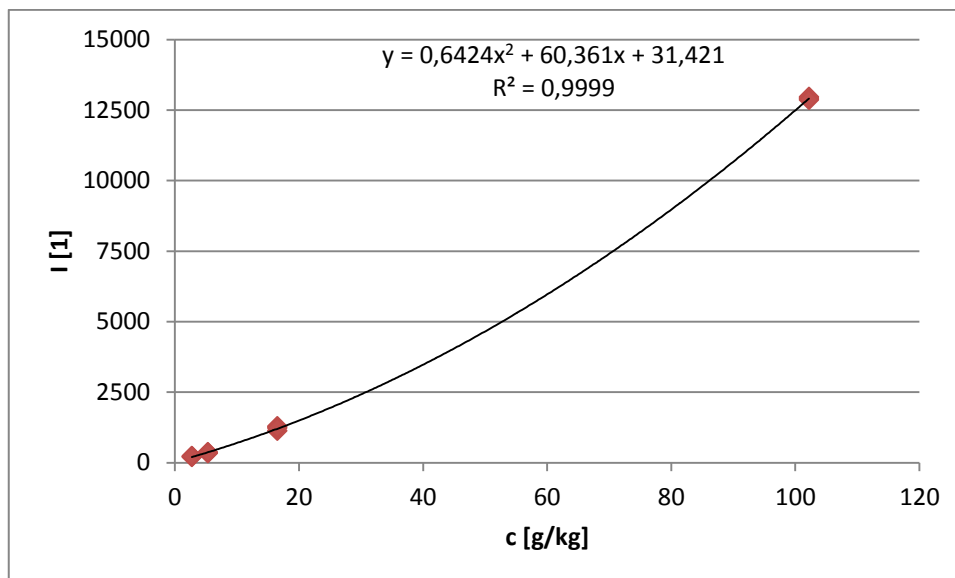


**Obr. 26** – Kalibrační křivka K v matrici NaNO<sub>3</sub>.

V matrici chloridu sodného opět docházelo k ovlivnění draslíku chlorem, který byl přítomen jak v matrici, tak ve výchozí látce pro analyt. Pro metodu kalibrační křivka mohla být využita lineární i nelineární regrese, nicméně pro výpočet detekčního limitu byla využita nelineární závislost, protože lépe vystihovala naměřená data. Dále byl detekční limit vypočítán pomocí metody slepého pokusu a limitu slepého pokusu.

**Tabulka 28** - Naměřené intenzity pro draslík v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 3 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>3</sub> [1]
1	102,2	12914	12955	12861	205	335
2	16,52	1121	1280	1221	196	369
3	5,303	335	369	356	200	356
4	2,732	197	229	216	216	324
5	1,153	-	-	-	157	330
6	0,5541	-	-	-	214	300
7	0,2775	-	-	-	179	320
8	0,1535	-	-	-	196	246
9	0,1333	-	-	-	174	324
10	0,01595	-	-	-	222	403



**Obr. 27** – Kalibrační křivka K v matrici NaCl.

Měření draslíku v matrici uhličitanu vápenatého bylo ovlivněno přítomným vápníkem, který byl draslíkem velmi silně přibuzován. Ovlivnění bylo tak velké, že pro výpočet detekčního limitu draslíku nemohla být využita metoda kalibrační křivky a tím pádem ani metoda slepého pokusu. Jedinou využitelnou metodou byla metoda využívající limit slepého pokusu. Jako vzorek bezpečně odlišitelný od slepého pokusu, byl měřen vzorek č. 1.

**Tabulka 29** - Naměřené intenzity pro draslík v matrici  $\text{CaCO}_3$  (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 1 (pravá část tabulky).

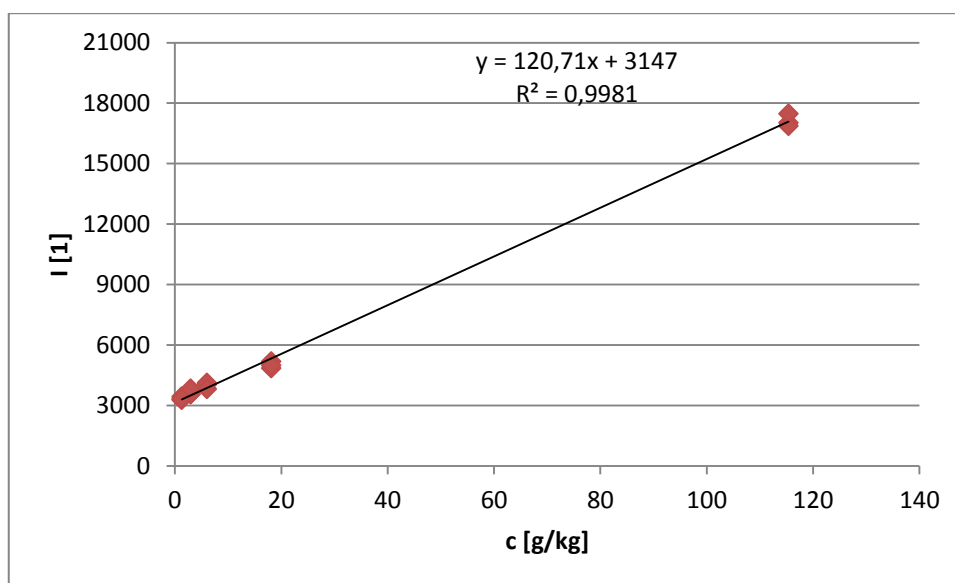
č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>1</sub> [1]
1	121,4	37410	37899	38663	26581	37410
2	17,83	25532	25270	24876	26505	37899
3	6,137	25464	24870	25710	26787	38663
4	3,031	24618	24277	24619	26526	39206
5	1,191	23890	24757	23727	26060	39384
6	0,6369	24333	24947	25408	27040	39721
7	0,3462	24627	25202	24838	26454	39217
8	0,1689	21882	21667	21799	26328	40385
9	0,13	25260	25001	24952	26304	39808
10	0,01381	24319	24479	24272	26096	38669

Matrice bromidu sodného měla obdobný vliv jako matrice chloridu sodného. Draslík byl ovlivněn jednak bromem, jednak chlorem přítomným ve výchozí látce pro sledovaný prvek. Pro vyhodnocení byla využita metoda kalibrační křivky, která obsahovala pouze vzorky č. 1-5. Byla použita lineární. Dále byla využita metoda slepého pokusu a limitu

slepého pokusu. Vzorek č. 4 byl měřen jako hodnota bezpečně odlišitelná od slepého pokusu.

**Tabulka 30** - Naměřené intenzity pro draslík v matrici NaBr (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 4 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>4</sub> [1]
1	115,4	17023	16865	17473	2570	3565
2	18,14	4841	5174	4989	3093	3556
3	6,021	4031	4116	3805	2067	3824
4	2,969	3565	3556	3824	2843	3581
5	1,274	3272	3428	3321	2701	3535
6	0,5977	3226	3136	3342	2323	3504
7	0,2982	3195	3044	3127	3517	3664
8	0,1615	3136	3166	3070	2446	3522
9	0,1232	3085	3054	3209	3353	3558
10	0,01218	3049	2944	3116	3538	3502



**Obr. 28** – Kalibrační křivka K v matrici NaBr.

Také matrice oxidu cíničitého měla značný vliv na měření draslíku. Ovlivnění bylo natolik značné, že opět nebylo možné využít pro stanovení detekčního limitu metodu kalibrační křivky. Jako vyhodnocovací metoda byla tedy zvolena metoda limitu slepého pokusu, pro kterou byl měřen vzorek č. 1.

**Tabulka 31** - Naměřené intenzity pro draslík v matrici SnO<sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 1 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>1</sub> [1]
1	104,9	42617	43008	41494	29220	42617
2	16,31	29288	29327	28855	29086	43008
3	5,428	29502	28126	28474	28975	41494
4	2,793	26595	27321	28868	28780	41567
5	1,084	28173	28363	29146	29058	42750
6	0,6767	29207	28669	29413	28530	43221
7	0,2555	29057	28744	28623	28605	42420
8	0,1583	28655	28298	28328	28443	42285
9	0,119	29590	30381	29014	28767	41407
10	0,0125	27793	27773	28036	28465	42259

Přehled zjištěných detekčních limitů pro baryum uvádí Tabulka 32.

**Tabulka 32** - Detekční limity pro K v různých matricích.

matrice	LOD <sub>1</sub> [g/kg]	LOD <sub>2</sub> [g/kg]	LOD <sub>3</sub> [g/kg]	LOD <sub>4</sub> [g/kg]
NaNO <sub>3</sub>	0,1688	1,074	0,2453	-
NaCl	0,9323	1,119	4,029	-
CaCO <sub>3</sub>	-	-	19,02	-
NaBr	2,104	14,03	4,061	-
SnO <sub>2</sub>	-	-	11,72	-

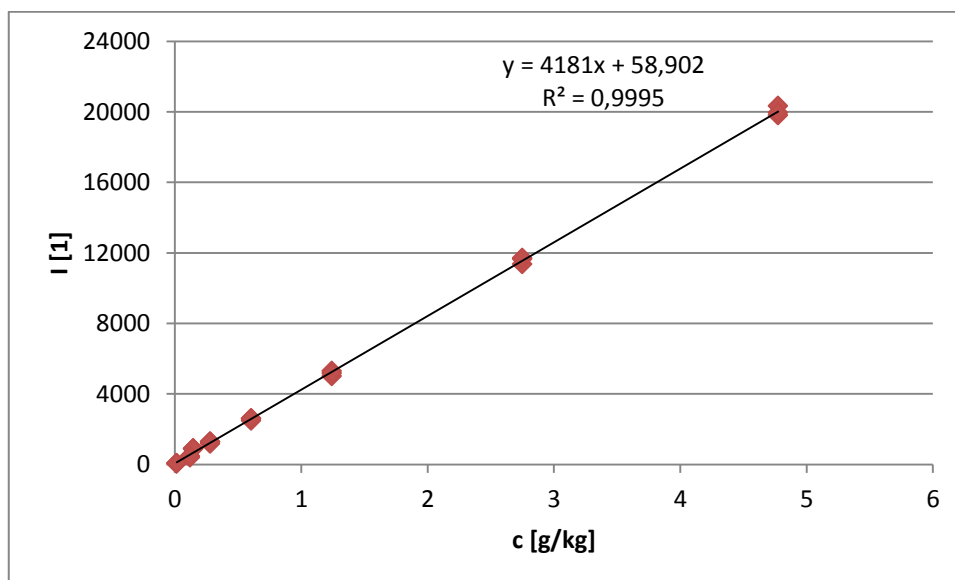
## 5.7 Olovo

Olovo bylo měřeno ve všech matricích při podmínkách uvedených v Tabulce, která se nachází v předchozí kapitole.

Matrice dusičnanu sodného neměla na měření olova žádný zásadní vliv. Pro kalibrační křivku byly použity všechny vzorky kromě vzorků č. 1 a 2, které nezapadaly do lineárního charakteru. Pro metodu kalibrační křivky byla tedy použita lineární regrese. Následně byly detekční limity spočítány pomocí metody slepého pokusu.

**Tabulka 33** - Naměřené intenzity pro olovo v matrici NaNO<sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]
1	99,19	144814	153633	154370	27
2	14,57	33226	36368	33297	36
3	4,775	19806	20329	19950	34
4	2,749	11372	11655	11716	34
5	1,243	5293	5020	5169	33
6	0,6041	2604	2490	2606	36
7	0,2779	1184	1293	1290	39
8	0,1437	915	883	888	34
9	0,1203	399	430	468	32
10	0,01353	47	48	68	31



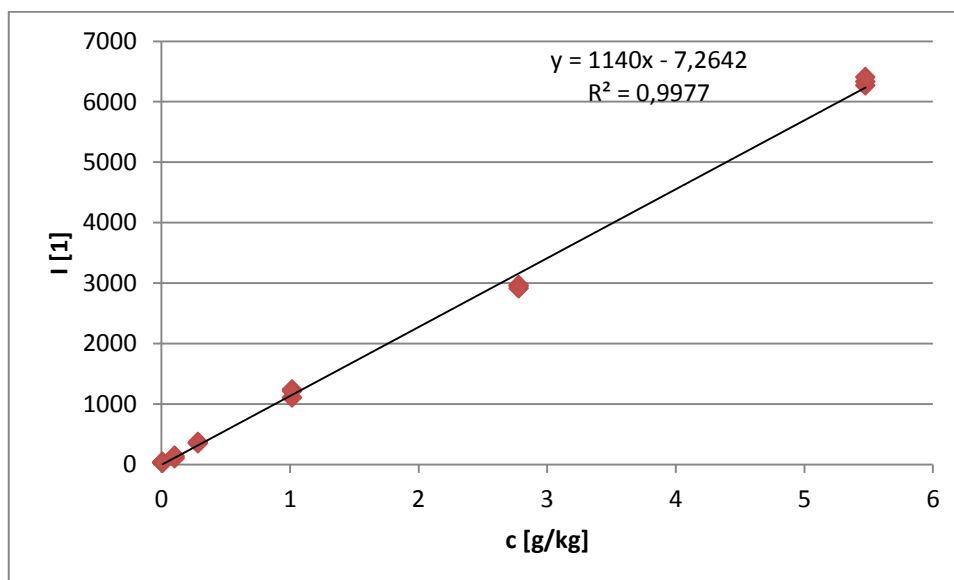
**Obr. 29** – Kalibrační křivka Pb v matrici NaNO<sub>3</sub>.

Matrice chloridu sodného měla obdobně, jako matrice dusičnanu sodného, velmi nízký vliv na měření olova. Pro výpočet detekčního limitu tedy byla využita metoda kalibrační křivky s využitím lineární regrese, z které byly vyřazeny vzorky č. 1, 2, 6, 8. Vzorky č. 6 a 8 byly vyřazeny z důvodu pravděpodobné chyby při homogenizaci. Dále byly využity metody slepého pokusu a limitu slepého pokusu. Koncentrací odlišitelnou od slepého pokusu byla koncentrace 0,1021 g/kg.



**Tabulka 34** - Naměřené intenzity pro olovo v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 9 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>9</sub> [1]
1	102,2	87465	89163	88183	19	100
2	16,67	12364	12173	12405	22	122
3	5,476	6272	6335	6405	22	141
4	2,779	2950	2964	2915	23	95
5	1,017	1105	1240	1214	23	146
6	0,5818	906	899	929	28	133
7	0,2836	357	369	347	22	117
8	0,1441	498	475	511	21	148
9	0,1021	100	122	141	18	124
10	0,009521	26	43	27	23	167

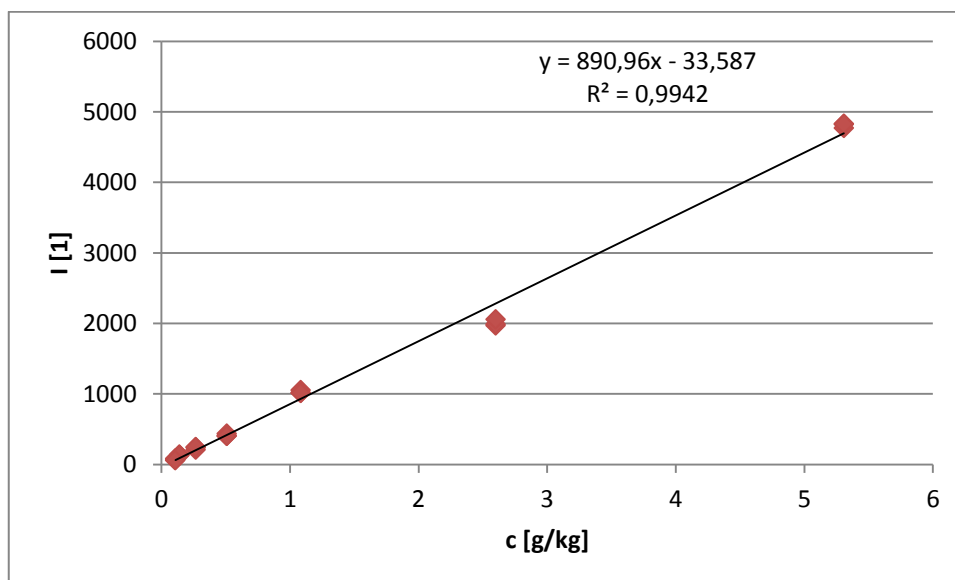


**Obr. 30** – Kalibrační křivka Pb v matrici NaCl.

V matrici uhličitanu vápenatého byl posledním změřeným vzorkem vzorek č. 9 s koncentrací 0,108g/kg. Byl sledován velmi malý vliv matrice, který již nedovolil zjištění odezvy pro vzorek č. 10. Pro vyhodnocení byla použita metoda kalibrační křivky s využitím lineární regrese. Do kalibrace nebyly zařazeny první dva vzorky. Dalšími vyhodnocovacími metodami byly metody slepého pokusu a limitu slepého pokusu, pro který byl měřen vzorek č. 9.

**Tabulka 35** - Naměřené intenzity pro olovo v matrici CaCO<sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 9 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>9</sub> [1]
1	96,87	57841	58373	57853	14	62
2	15,67	8822	9285	9188	20	80
3	5,308	4831	4772	4825	21	60
4	2,599	1972	1990	2057	17	85
5	1,084	1053	1016	1010	14	79
6	0,5087	405	434	403	16	109
7	0,2672	211	241	245	14	76
8	0,1403	125	135	137	18	81
9	0,108	62	80	60	17	75
10	0,01103	-	-	-	17	73

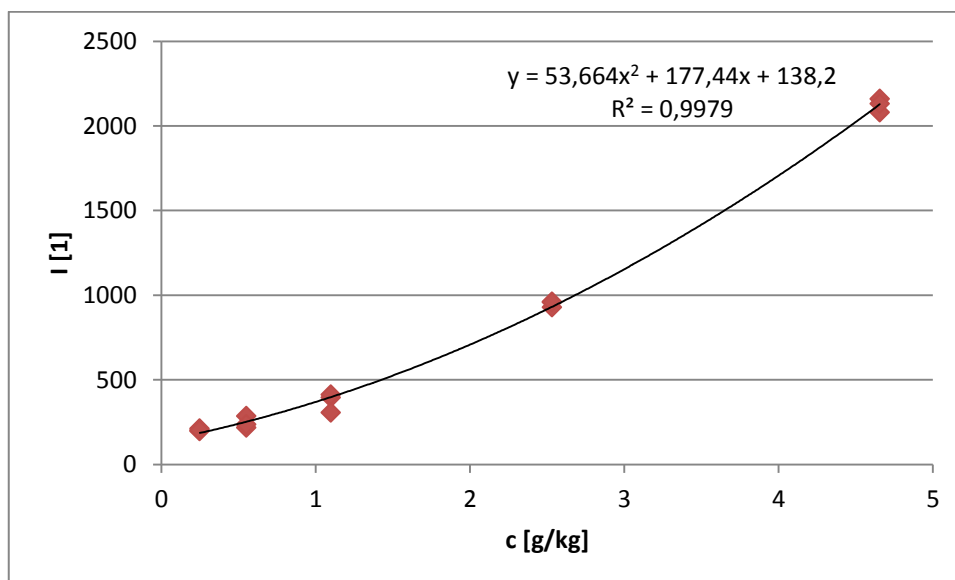


**Obr. 31** – Kalibrační křivka Pb v matrici CaCO<sub>3</sub>.

Matrice bromidu sodného ovlivnila měření olova pouze při nižších koncentracích, nicméně pro kalibrační křivku byly použity pouze vzorky č. 3, 4, 5, 6, 7. Vyhodnocení kalibrační křivky byla použita nelineární regrese, protože mezi hodnotami nebylo možné najít lineární závislost. Detekční limit byl také vypočítán pomocí metod slepého pokusu a limitu slepého pokusu, pro kterou byl měřen vzorek č. 5.

**Tabulka 36** - Naměřené intenzity pro olovo v matrici NaBr (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 5 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>5</sub> [1]
1	103,1	50705	51039	50286	186	396
2	15,35	4877	4806	4942	161	307
3	4,656	2081	2160	2131	186	413
4	2,531	960	928	958	188	457
5	1,099	396	307	413	183	398
6	0,551	286	218	237	179	374
7	0,2483	211	196	202	175	480
8	0,1288	204	212	193	184	499
9	0,1172	216	202	226	176	415
10	0,0126	205	197	224	186	431

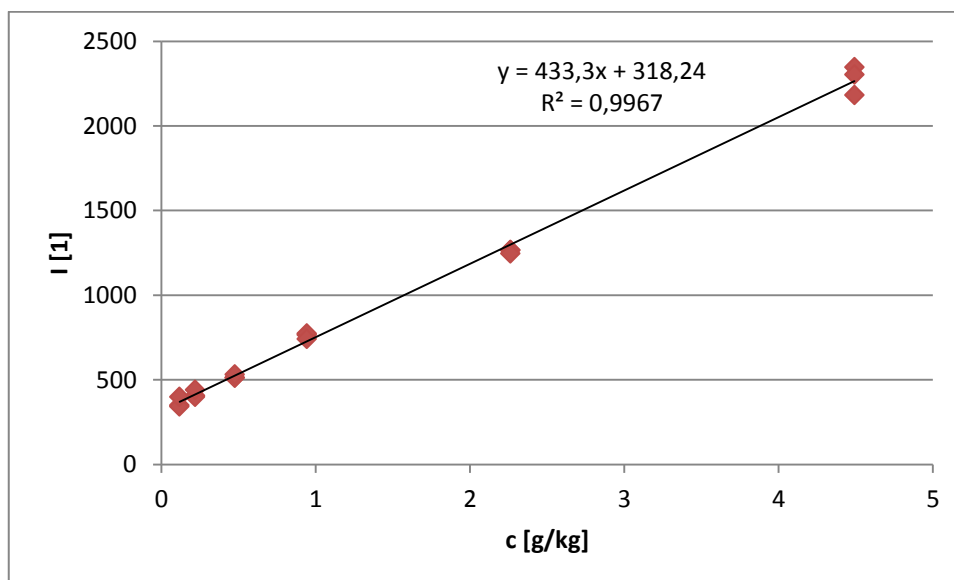


**Obr. 32** – Kalibrační křivka Pb v matrici NaBr.

Matrice oxidu cíničitého ovlivnila měření olova pouze při velmi nízkých koncentracích. Kalibrační křivka byla vytvořena bez přítomnosti dvou nejkoncentrovanějších a dvou nejméně koncentrovaných vzorků. Pro metodu kalibrační křivky byla využita lineární regrese. Dále byly využity metody slepého pokusu a limitu slepého pokusu, pro který byl měřen vzorek č. 7.

**Tabulka 37** - Naměřené intenzity pro olovo v matrici SnO<sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 7 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>7</sub> [1]
1	96,59	35456	35783	35799	359	407
2	13,33	3960	3838	3879	319	400
3	4,492	2346	2304	2183	296	441
4	2,263	1265	1268	1247	307	451
5	0,9423	766	774	741	309	415
6	0,4757	512	513	531	297	399
7	0,2181	407	400	441	301	424
8	0,1178	349	342	400	302	394
9	0,09673	356	360	356	291	394
10	0,009655	320	316	332	287	421



**Obr. 33** – Kalibrační křivka Pb v matrici SnO<sub>2</sub>.

Přehled zjištěných detekčních limitů pro olovo uvádí Tabulka 38.

**Tabulka 38** - Detekční limity pro Pb v různých matricích.

matrice	LOD <sub>1</sub> [g/kg]	LOD <sub>2</sub> [g/kg]	LOD <sub>3</sub> [g/kg]	LOD <sub>4</sub> [g/kg]
NaNO <sub>3</sub>	0,03176	0,002548	-	-
NaCl	0,0999	0,00775	0,03912	-
CaCO <sub>3</sub>	0,132	0,009012	0,07716	-
NaBr	0,2697	0,1512	0,4828	-
SnO <sub>2</sub>	0,09974	0,1558	0,1341	-

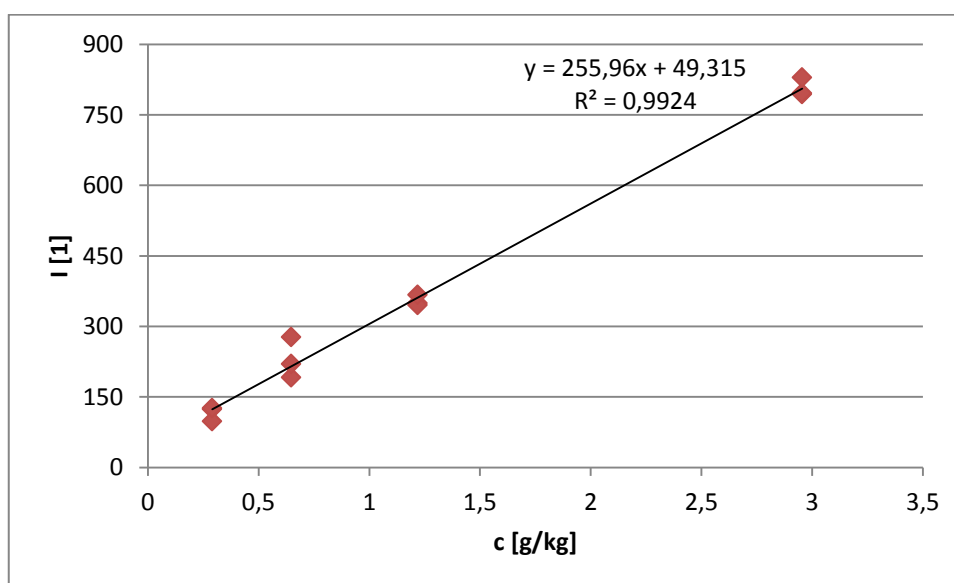
## 5.8 Síra

Síra byla měřena ve všech matricích při podmínkách uvedených v Tabulce 2, která se nachází v předchozí kapitole, v inertní atmosféře helia.

Matrice dusičnanu sodného neovlivňovala měření síry, ale vzhledem k tomu, že se jedná o lehký prvek, citlivost přístroje pro síru byla horší. Posledním změřeným vzorkem byl vzorek s koncentrací 0,29g/kg. Z kalibrační křivky byly vyřazeny první tři vzorky a byla využita lineární regrese pro výpočet detekčního limitu. Detekční limit byl také vypočítán pomocí metody využívající nejnižší změřené koncentrace.

**Tabulka 39** - Naměřené intenzity pro síru v matrici NaNO<sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 7 a vzorek č. 6 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>7</sub> [1]	I <sub>6</sub> [1]
1	104,6	18590	18982	19212	124	191
2	17,51	3010	3012	2776	98	220
3	5,728	1771	2073	1898	126	277
4	2,955	794	796	829	161	297
5	1,218	349	345	367	119	281
6	0,6475	191	220	277	118	354
7	0,29	124	98	126	159	344
8	0,1688	-	-	-	139	379
9	0,138	-	-	-	99	408
10	0,0156	-	-	-	101	379



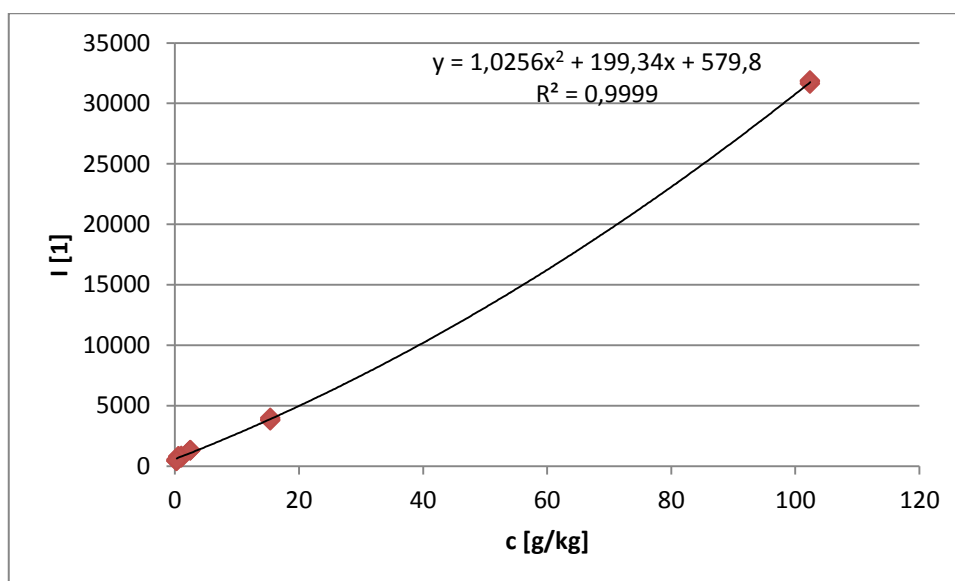
**Obr. 34** – Kalibrační křivka S v matrici NaNO<sub>3</sub>.

Při homogenizaci síry v matrici chloridu a bromidu sodného došlo ke zreagování směsi za vzniku síranu sodného a chloridu zinečnatého. V těchto matricích nebyla síra stanovena.

Matrice uhličitanu vápenatého měla vliv na stanovení síry a z kalibrační křivky byly vyřazeny vzorky č. 3, 8, 9, 10. Pro metodu kalibrační křivky musela být využita pouze nelineární regrese, protože mezi naměřenými hodnotami nebylo možné najít lineární závislost. Detekční limit byl dále vypočítán pomocí metod slepého pokusu a limitu slepého pokusu, pro který byl měřen vzorek č. 6.

**Tabulka 40** - Naměřené intenzity pro síru v matrici  $\text{CaCO}_3$  (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 6 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>6</sub> [1]
1	102,4	31876	31603	31760	542	788
2	15,4	3758	3974	3844	514	626
3	5,046	2655	2802	2518	469	768
4	2,494	1291	1297	1284	509	782
5	1,018	815	754	701	559	716
6	0,5795	788	626	768	412	713
7	0,2753	542	405	422	464	706
8	0,1464	524	676	623	493	758
9	0,09945	377	500	435	503	739
10	0,01026	508	511	403	430	660



**Obr. 35** – Kalibrační křivka S v matrici  $\text{CaCO}_3$ .

V matrici oxidu cíničitého byla citlivost pro síru natolik nízká, že pro stanovení detekčního limitu nebylo možné využít metodu kalibrační křivku z důvodu nedostatku dat. Jedinou použitelnou metodou byla metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace.

**Tabulka 41** - Naměřené intenzity pro síru v matrici SnO<sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 3 a vzorek č. 2 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>3</sub> [1]	I <sub>2</sub> [1]
1	102,3	17184	17588	17278	468	1227
2	15,6	1227	1072	1133	398	1072
3	5,246	468	398	503	503	1133
4	2,569	-	-	-	312	1091
5	1,127	-	-	-	324	1263
6	0,5546	-	-	-	352	1015
7	0,2666	-	-	-	432	1056
8	0,1473	-	-	-	345	1076
9	0,1171	-	-	-	354	1195
10	0,01196	-	-	-	318	1061

Přehled zjištěných detekčních limitů pro síru uvádí Tabulka 42.

**Tabulka 42** - Detekční limity pro S v různých matricích.

matrice	LOD <sub>1</sub> [g/kg]	LOD <sub>2</sub> [g/kg]	LOD <sub>3</sub> [g/kg]	LOD <sub>4</sub> [g/kg]
NaNO <sub>3</sub>	0,1491	-	-	0,2955
NaCl	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	0,6561	0,7659	0,4	-
NaBr	-	-	-	-
SnO <sub>2</sub>	-	-	-	3,447

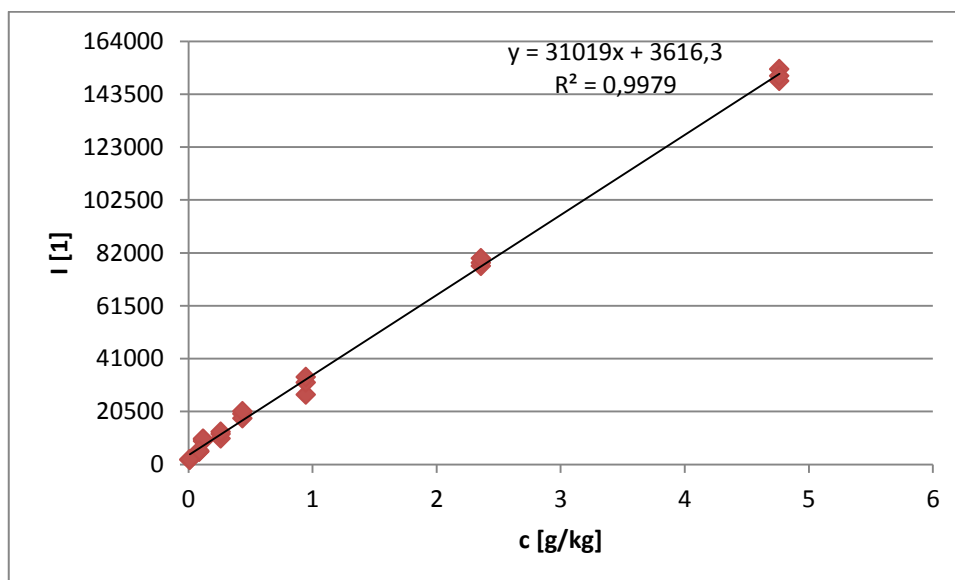
## 5.9 Stroncium

Stroncium bylo měřeno ve všech matricích při podmínkách uvedených Tabulce 2, která se nachází v předchozí kapitole.

Detekce stroncia v matrici dusičnanu sodného byla velmi dobrá. Z kalibrační křivky byly vyřazeny první dvě koncentrace a byla využita lineární regrese pro stanovení detekčního limitu. Vzhledem k nulové odezvě pro slepý pokus mohla být použita metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace.

**Tabulka 43** - Naměřené intenzity pro stroncium v matrici NaNO<sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 10 a vzorek č. 9 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>10</sub> [1]	I <sub>9</sub> [1]
1	96,97	720860	716250	714934	1697	4967
2	14,14	239293	253535	247158	1879	4997
3	4,763	148578	153233	150563	1950	5353
4	2,359	76857	78137	79933	1777	5538
5	0,9468	27085	31816	33871	1861	5392
6	0,4347	19553	17815	20599	1886	5141
7	0,2598	10026	11819	12625	1873	5399
8	0,117	9038	9794	9975	2000	5714
9	0,08685	4967	4997	5353	1933	4946
10	0,009891	1697	1879	1950	1924	5956



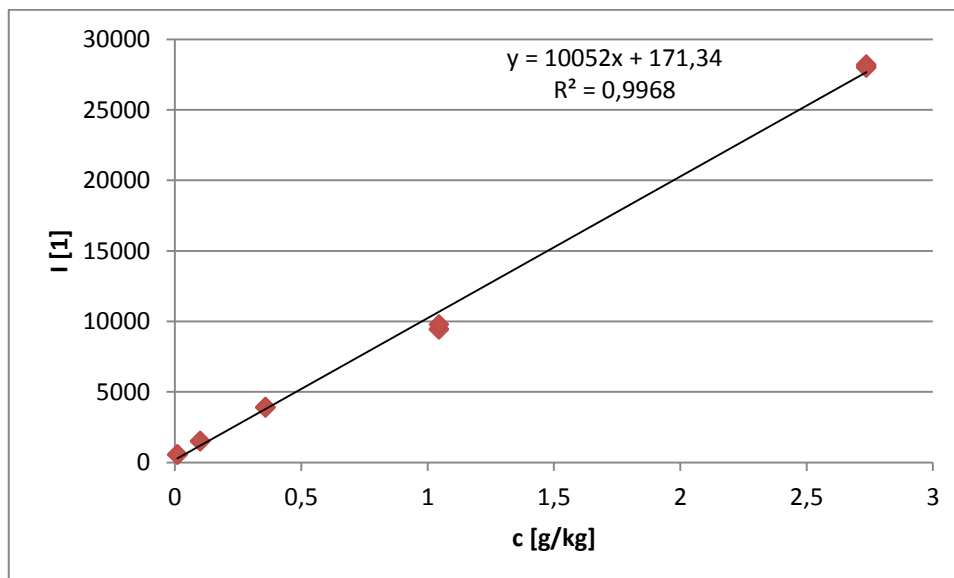
**Obr. 36** – Kalibrační křivka Sr v matrici NaNO<sub>3</sub>.

Také v matrici chloridu sodného byla detekce stroncia velmi dobrá. Z kalibrace byly vyřazeny vzorky č. 1, 2, 3, 6 a 8, které nevyhovovali lineárnímu charakteru křivky. Pro metodu kalibrační křivky byla využita lineární regrese. Vzhledem k nulové odezvě pro slepý pokus byla jako druhá metoda pro výpočet detekčního limitu využita metoda nejnižších naměřených koncentrací.



**Tabulka 44** - Naměřené intenzity pro stroncium v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 10 a vzorek č. 9 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>10</sub> [1]	I <sub>9</sub> [1]
1	101,1	564019	556567	561625	535	1490
2	15,85	104845	104621	105949	551	1512
3	5,417	46318	48074	48209	572	1493
4	2,737	28064	28197	27986	608	1487
5	1,045	9464	9423	9777	624	1418
6	0,5721	8016	8014	7905	561	1459
7	0,3585	3923	3904	3875	567	1524
8	0,1275	3715	3801	3750	590	1405
9	0,1005	1490	1512	1493	579	1404
10	0,01012	535	551	572	546	1575

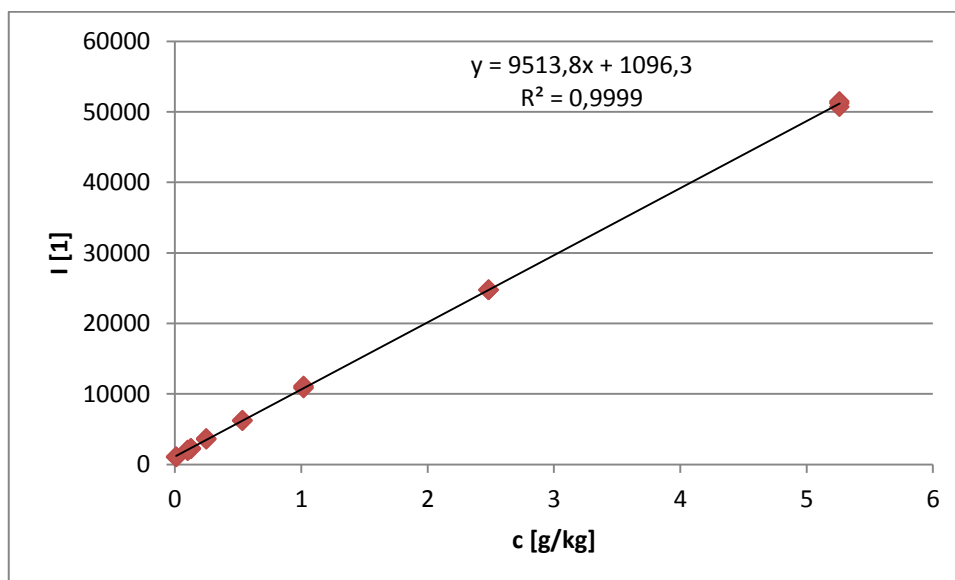


**Obr. 37** – Kalibrační křivka Sr v matrici NaCl.

Pro slepý pokus obsahující čistou matrici uhličitanu vápenatého byla zjištěna odezva přístroje, nicméně by výrazněji ovlivnila výsledky o koncentracích nižších, než které byly sledovány. Z kalibrace byly vyřazeny pouze první dvě koncentrace a byla využita lineární regrese. Dále byly využity metody slepého pokusu a limitu slepého pokusu, pro kterou byl využit vzorek č. 10.

**Tabulka 45** - Naměřené intenzity pro stroncium v matrici CaCO<sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 10 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>SP</sub> [1]	I <sub>10</sub> [1]
1	97,91	519768	516154	520506	704	1100
2	15,9	101692	101324	100113	790	1037
3	5,262	51182	50696	51455	797	1029
4	2,484	24722	24750	24789	795	955
5	1,02	10954	10781	11106	797	1017
6	0,535	6208	6269	6177	823	1060
7	0,2494	3618	3670	3564	840	985
8	0,1279	2267	2248	2178	816	1063
9	0,1018	2037	1907	1996	802	1063
10	0,01026	1100	1037	1029	876	1053

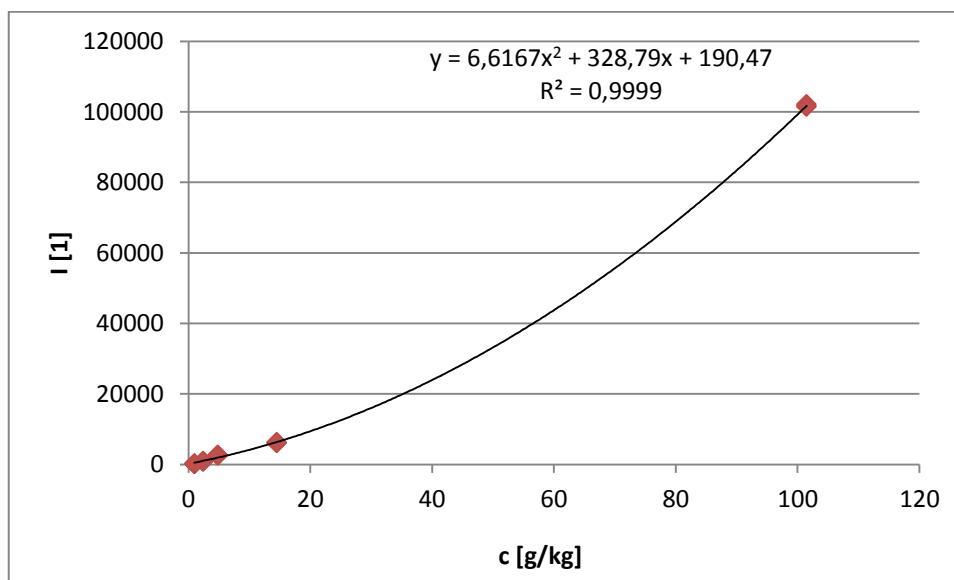


**Obr. 38** – Kalibrační křivka Sr v matrici CaCO<sub>3</sub>.

V matrici bromidu sodného byla detekce stroncia horší pravděpodobně v důsledku přítomnosti bromu. Z kalibrace nebyl vyřazen žádný vzorek a byla využita nelineární regrese. Pro slepý pokus byla zjištěna nulová odezva, a proto byla druhou vyhodnocovací metodou metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace.

**Tabulka 46** - Naměřené intenzity pro stroncium v matrici NaBr (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 5 a vzorek č. 4 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>5</sub> [1]	I <sub>4</sub> [1]
1	101,5	102135	101597	101464	193	819
2	14,47	6141	6057	6228	183	923
3	4,825	2612	2562	2605	216	869
4	2,404	819	923	869	204	885
5	0,9874	193	183	216	212	829
6	0,4992	-	-	-	245	892
7	0,247	-	-	-	174	1042
8	0,1264	-	-	-	122	935
9	0,09525	-	-	-	136	862
10	0,01009	-	-	-	179	960

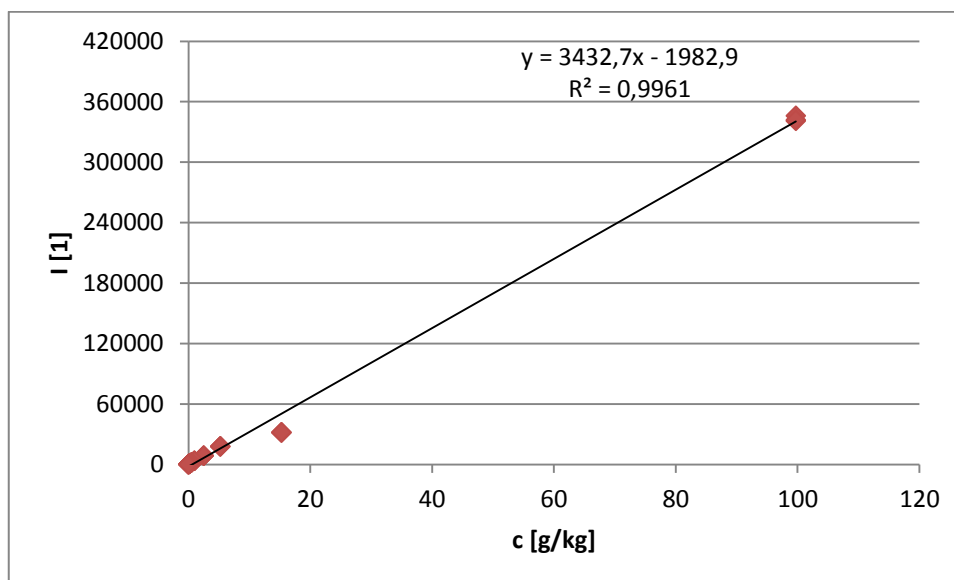


**Obr. 39** – Kalibrační křivka Sr v matrici NaBr.

Pro stroncium v matrici oxidu cíničitého nebyl zjištěn vliv matrice. Z kalibrace nebyl vyřazen žádný bod a pro vyhodnocení byla využita lineární regrese. Druhou vyhodnocovací metodou byla metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace. Vzhledem k tomu, že při měření vzorku číslo 10 velmi často docházelo k tomu, že nebyl zjištěn pík, byla jako nejnižší naměřená koncentrace zvolena koncentrace vzorku č. 9 a jako bezpečně odlišitelný vzorek byl měřen vzorek č. 7.

**Tabulka 47** - Naměřené intenzity pro stroncium v matrici SrO<sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 9 a vzorek č. 7 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>9</sub> [1]	I <sub>7</sub> [1]
1	99,72	340915	346104	342004	473	927
2	15,28	31599	31662	31909	446	1017
3	5,244	17947	17767	17860	392	973
4	2,529	8689	8643	8544	472	977
5	0,9715	3466	3445	3406	424	977
6	0,5213	1824	1887	1837	443	1049
7	0,2662	927	1017	973	416	961
8	0,1286	549	502	463	377	960
9	0,1109	473	446	392	398	967
10	0,01078	85	89	97	427	1042



**Obr. 40** – Kalibrační křivka Sr v matrici SnO<sub>2</sub>.

Přehled zjištěných detekčních limitů pro stroncium uvádí Tabulka 48.

**Tabulka 48** - Detekční limity pro Sr v různých matricích.

matrice	LOD <sub>1</sub> [g/kg]	LOD <sub>2</sub> [g/kg]	LOD <sub>3</sub> [g/kg]	LOD <sub>4</sub> [g/kg]
NaNO <sub>3</sub>	0,06172	-	-	0,01548
NaCl	0,068	-	-	0,01375
CaCO <sub>3</sub>	0,01456	0,01519	0,006257	-
NaBr	1,279	-	-	0,3367
SnO <sub>2</sub>	1,238	-	-	0,03258

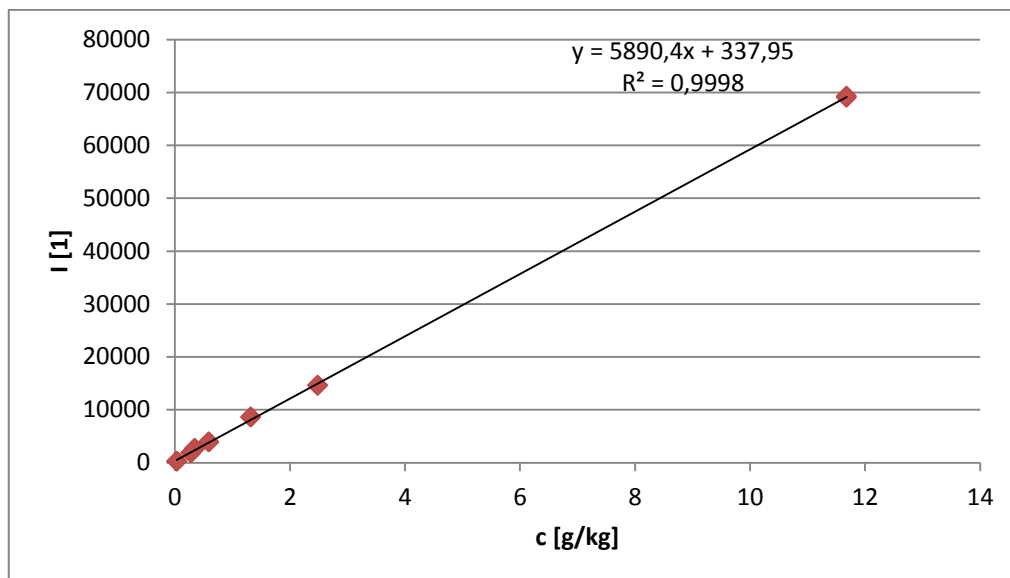
## 5.10 Zinek

Zinek byl připravován ze stejné výchozí látky jako síra a navážka pro připravení koncentrace 100g/kg byla provedena pro síru, tudíž musela být koncentrace zinku přepočítána. Vzhledem k tomu, že zinek má přibližně dvojnásobnou molární hmotnost, koncentrace zinku ve vzorcích byly přibližně také dvojnásobné. Zinek byl měřen ve všech maticích při podmínkách uvedených v Tabulce 2, která se nachází v předchozí kapitole.

Čistá matrice dusičnanu sodného dávala nulovou odezvu. Pro metodu kalibrační křivky byla zvolena lineární regrese. Z kalibrace byly odstraněny vzorky č. 1, 2 a vzorek č. 4, který vybočoval z lineárního charakteru. Dále byla použita metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace.

**Tabulka 49** - Naměřené intenzity pro zinek v matrici  $\text{NaNO}_3$  (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 10 a vzorek č. 9 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>10</sub> [1]	I <sub>9</sub> [1]
1	213,3	499645	493580	492827	223	1803
2	35,7	105302	110295	107541	231	1760
3	11,68	69190	69311	68977	225	1816
4	6,025	30712	31423	30333	260	1832
5	2,483	14576	15146	15426	250	1878
6	1,32	8579	8781	8720	250	1833
7	0,5913	3895	3834	3881	272	1923
8	0,3442	2686	2675	2649	250	1913
9	0,2814	1803	1760	1816	242	1834
10	0,03181	223	231	225	255	1882



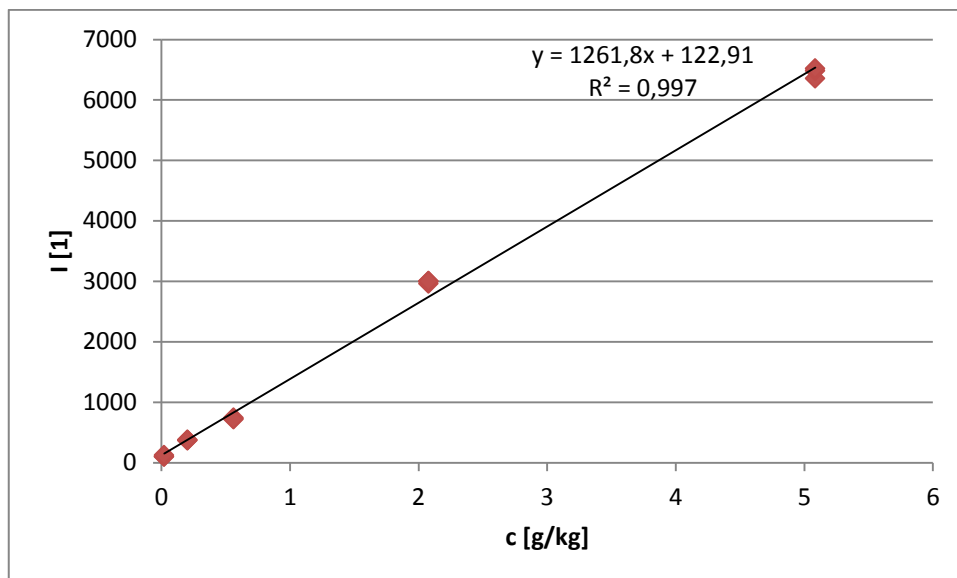
**Obr. 41** – Kalibrační křivka Zn v matrici  $\text{NaNO}_3$ .

Vzhledem k tomu, že při homogenizaci došlo ke zreagování směsi výchozí látky a matrice chloridu sodného i bromidu sodného, nebyl zinek v těchto matricích stanovován.

Také u matrice uhličitanu vápenatého nebyl zjištěn vliv na měření zinku. Z kalibrace byly vyřazeny vzorky č. 1, 2, 3, 6 a 8. Vzorky č. 1, 2, 3 a 6 byly vyřazeny, protože nezapadaly do lineárního trendu křivky a u vzorku č. 8 pravděpodobně došlo k chybě během přípravy vzorku. Druhou vyhodnocovací metodou byla metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace.

**Tabulka 50** - Naměřené intenzity pro zinek v matrici  $\text{CaCO}_3$  (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 10 a vzorek č. 9 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>10</sub> [1]	I <sub>9</sub> [1]
1	208,8	265513	270398	268371	103	363
2	31,4	25604	25918	26388	95	369
3	10,29	16115	16458	16253	124	374
4	5,085	6352	6483	6520	99	389
5	2,076	2958	3003	2997	133	419
6	1,182	2636	2560	2597	99	399
7	0,5613	740	728	713	118	401
8	0,2985	1004	987	1029	134	414
9	0,2028	363	369	374	128	390
10	0,02092	103	95	124	126	388

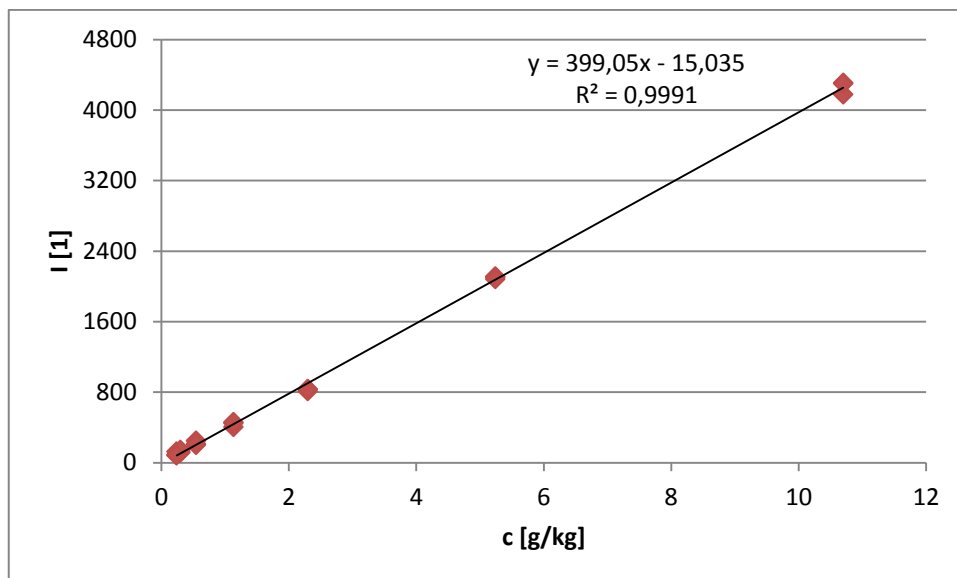


**Obr. 42** – Kalibrační křivka Zn v matrici CaCO<sub>3</sub>.

Pro matrici oxidu cíničitého při měření zinku nebyla zjištěna odezva přístroje, nicméně byla tato matrice pro detekci zinku horší. Posledním změřeným vzorkem byl vzorek č. 9. Z kalibrace, při které byla využita lineární regrese, byly vyjmuty pouze první dva vzorky. Dále byla pro výpočet detekčního limitu použita metoda využívající nejnižší naměřené koncentrace.

**Tabulka 51** - Naměřené intenzity pro zinek v matrici SnO<sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 9 a vzorek č. 8 (pravá část tabulky).

č. vzorku	c [g/kg]	I(a) [1]	I(b) [1]	I(c) [1]	I <sub>9</sub> [1]	I <sub>8</sub> [1]
1	208,6	129059	130403	130225	88	120
2	31,81	8999	8773	8973	124	112
3	10,7	4305	4174	4299	79	142
4	5,239	2108	2104	2079	116	117
5	2,298	830	810	833	83	123
6	1,131	404	445	457	105	126
7	0,5437	198	246	210	87	123
8	0,3004	120	112	142	72	95
9	0,2388	88	124	79	87	92
10	0,02439	-	-	-	55	116



**Obr. 43** – Kalibrační křivka Zn v matrici SnO<sub>2</sub>.

Přehled zjištěných detekčních limitů pro zinek uvádí Tabulka 52.

**Tabulka 52** - Detekční limity pro Zn v různých matricích.

matrice	LOD <sub>1</sub> [g/kg]	LOD <sub>2</sub> [g/kg]	LOD <sub>3</sub> [g/kg]	LOD <sub>4</sub> [g/kg]
NaNO <sub>3</sub>	0,04495	-	-	0,01708
NaCl	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	0,1236	-	-	0,03673
NaBr	-	-	-	-
SnO <sub>2</sub>	0,1046	-	-	0,1319



## ZÁVĚR

Vzhledem k některým problémům, které nastaly již při přípravě vzorků (reakce směsi, uvolnění krystalické vody, atd.), je nutné dbát na výběr matrice a ze zkušeností během práce na bakalářské práci vyplynulo, že je vhodnější používat látky, které neobsahují krystalickou vodu, protože může způsobit potíže s následnou manipulací se vzorky. Obecně halogenidy měly větší tendenci ke spékání během homogenizace.

Detekční limity energeticky disperzního rentgenového fluorescenčního spektrometru ElvaX byly určeny pro 10 vybraných prvků v 5 různých matricích a ne všechny se pro daný prvek jeví jako ideální. Potvrdilo se, že prvky nacházející se blízko sebe v periodické tabulce prvků mají tendenci se vzájemně značně ovlivňovat. Během vyhodnocování naměřených dat bylo nutné dbát především na úpravu kalibrační křivky, aby co nejvíce vystihovala naměřená data. Co se týče nové metody výpočtu detekčního limitu pomocí nejnižších naměřených koncentrací, prokázalo se, že tato metoda je velmi dobře využitelná v případech, kdy nám přístroj dává nulovou odezvu pro slepý pokus nebo pro případy, kdy nelze použít ani metodu kalibrační křivky. V takovém případě je tato metoda velmi užitečná a dává poměrně věrohodné výsledky.

Detekční limity byly srovnány s bakalářskou prací z roku 2014, jejímž autorem je pan Jakub Lakota, kde byly zkoumány detekční limity energeticky disperzního rentgenového fluorescenčního spektrometru ElvaX prvků ve vodné matrici. Ukázalo se, že vodná matrice zdaleka nemá takový vliv na měření, jako pevné matrice a také příprava kapalných vzorků je jednoznačně jednodušší než příprava vzorků pevných, kde je nutné dbát na více okolností. Detekční limity ve vodných roztocích byly daleko lepší u jednotlivých prvků, než detekční limity zjištěné v pevných matricích zkoumaných v této bakalářské práci, což potvrzuje ovlivnění analyzovaných prvků prvky obsaženými v pevné matrici. Výrobce udává pro přístroj ElvaX detekční limit až  $0,0005\mu\text{g}/\text{kg}$ . Ve vodné matrici bez většího ovlivnění analyzovaného prvku nebyl problém se tomuto detekčnímu limitu přiblížit, ale pro analýzu prvku v pevné matrici byl tento detekční limit prakticky nedosažitelný právě z důvodu meziprvkového ovlivnění. Ovšem pokud bychom našli matrici vhodnou pro měření daného prvku, možná bychom se tomuto detekčnímu limitu mohli přiblížit. V reálné praxi si ale samozřejmě nemůžeme úplně vybírat matrici, ve které chceme daný prvek sledovat, a proto je vždy před samotným měřením nutné zjistit na kolik je sledovaný prvek svou matricí ovlivňován.

Uvedené výpočty a výsledky mohou pomoci při měření reálných vzorků v pevných maticích.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Kratochvíl, B.: *Ke stému výročí objevu rentgenových paprsků*, Bulletin Spektroskopické společnosti Jana Marca Marci, č. 80, říjen 1995
- [2] Fukátko T., *Detekce a měření různých druhů záření BEN – technická literatura Praha 2007*
- [3] *Rentgenová spektrometrie: Sborník přednášek z kursu*. THETA: 2005, 285s. ISBN 8086380-17-3.
- [4] JOHAN, Zdeněk, Robert ROTTER a Ervín SLÁNSKÝ. *Analýza látek rentgenovými paprsky*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1970
- [5] <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-rays>
- [6] SKOOG, Douglas; A.F. HOLLER; Stanley R. CROUCH. *Principles of instrumental analysis*. 6th ed. / . Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole, c2007, xv, 1039 p. ISBN 0495012017
- [7] HELÁN, Václav. *Automatická spektrometrie: Sborník přednášek z kurzu*. 3.vyd.,uprav. Český Těšín: 2-THETA, 1998, 340 s.
- [8] <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/interaction-of-x-rays-with-matter/>
- [9] BROUWER, Peter. *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. Lelyweg: PANanalytical B.V., 2003. 71 s. ISBN 90-9016758-7
- [10] Sackett, D. and K. Martin. 1998. EPA Method 6200 and Field Portable X-Ray Fluorescence Analysis for Metals in Soil
- [11] Rentgenová spektroskopie (materiál Univerzity v Michiganu)  
[http://instructor.physics.lsa.umich.edu/adv-labs/X-Ray\\_Spectroscopy/x\\_ray\\_spectroscopy\\_v2.pdf](http://instructor.physics.lsa.umich.edu/adv-labs/X-Ray_Spectroscopy/x_ray_spectroscopy_v2.pdf)
- [12] BROWER, Peter. *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. Lelyweg: PANanalytical B. V., 2003, 71 s. ISBN 90-9016758-7
- [13] LACH, Vladimír; DAŇKOVÁ, Marcela. *Mikrostruktura stavebních látek*, 2. vydání. Brno: VUT, 178s.

- [14] ROUESSAC, Francis a Annick ROUESSAC. *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007, 574 s. ISBN 978-0-470-85903-2.
- [15] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [16] Portál americké agentury pro ochranu životního prostředí EPA:  
<http://www.epa.gov/superfund/lead/products/xrffaqs.pdf>
- [17] SHRIVASTAVA A, GUPTA VB. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chron Young Sci.* [online]. 2011 [cit. 2014-02-28].  
Dostupné z: <http://www.cysonline.org/article.asp?issn=2229-5186;year=2011;volume=2;issue=1;spage=21;epage=25;aulast=Shrivastava>
- [18] Základní operační manuál přístroje SER-01 Elva X, RMI, s.r.o., 2003
- [19] HARRIS, Daniel C. *Quantitative chemical analysis*. 6th ed. New York: W.H. Freeman and Co., 2003, 1 v. (various pagings). ISBN 07-167-4464-3.
- [20] Armbruster, D. A., & Pry, T. (2008). Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation. *The Clinical Biochemist Reviews*, 29(Suppl 1), S49–S52.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

XRF	x-ray fluorescence – rentgenová fluorescence
RTG	rentgenové záření
Å	angström (jednotka vlnové délky)
E	energie
h	Planckova konstanta
$\nu$	frekvence fotonu
c	rychlost světla
e	náboj elektronu
V	napětí
$\Delta E$	rozdíl energií
$E_k$	vazebná energie
I	intenzita záření
$\mu$	lineární absorpční koeficient
d	tloušťka vrstvy a vzdálenost mezi rovinami
$\rho$	hustota
$\theta$	úhel dopadu záření
LOD	limit detekce
LOB	limit slepého pokusu
$\sigma$	Směrodatná odchylka
ICH	International Conference on Harmonisation
AOAC	Association of Analytical Communities
USP	United States Pharmacopoeia
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr. 1</b> – Vymezení rentgenového záření ve spektrální oblasti. [5] .....	13
<b>Obr. 2</b> – Rozložení intenzity ve spojitém záření wolframu při různých hodnotách napětí v Roentgenově trubici. [4] .....	14
<b>Obr. 3</b> – Schématické znázornění vzniku charakteristického záření v atomu. [4].....	16
<b>Obr. 4</b> – Schéma interakce RTG paprsků s materiálem. [8] .....	17
<b>Obr. 5</b> – Vznik emise rentgenového záření. [10] .....	18
<b>Obr. 6</b> – Fluorescenční výtěžek v závislosti na atomovém čísle Z. [12] .....	19
<b>Obr. 7</b> – Schéma XRF spektrometru [15] .....	24
<b>Obr. 8</b> – Blokové schéma spektrometru [18] .....	32
<b>Obr. 9</b> – Kalibrační křivka Ba v matrici NaNO <sub>3</sub> .....	39
<b>Obr. 10</b> – Kalibrační křivka Ba v matrici NaCl. ....	40
<b>Obr. 11</b> – Kalibrační křivka Ba v matrici CaCO <sub>3</sub> . ....	41
<b>Obr. 12</b> – Kalibrační křivka Ba v matrici NaBr. ....	42
<b>Obr. 13</b> – Kalibrační křivka Ca v matrici NaNO <sub>3</sub> .....	44
<b>Obr. 14</b> – Kalibrační křivka Ca v matrici NaCl. ....	45
<b>Obr. 15</b> – Kalibrační křivka Ca v matrici NaBr. ....	46
<b>Obr. 16</b> – Kalibrační křivka Cd v matrici NaNO <sub>3</sub> . ....	48
<b>Obr. 17</b> – Kalibrační křivka Cd v matrici NaCl.....	49
<b>Obr. 18</b> – Kalibrační křivka Cd v matrici SnO <sub>2</sub> .....	50
<b>Obr. 19</b> – Kalibrační křivka Cl v matrici NaNO <sub>3</sub> . ....	52
<b>Obr. 20</b> – Kalibrační křivka Cl v matrici CaCO <sub>3</sub> .....	53
<b>Obr. 21</b> – Kalibrační křivka Cl v matrici NaBr. ....	54
<b>Obr. 22</b> – Kalibrační křivka Cl v matrici SnO <sub>2</sub> .....	55
<b>Obr. 23</b> – Kalibrační křivka pro Cr v matrici NaNO <sub>3</sub> .....	56
<b>Obr. 24</b> – Kalibrační křivka Cr v matrici NaCl. ....	57
<b>Obr. 25</b> – Kalibrační křivka Cr v matrici SnO <sub>2</sub> . ....	58
<b>Obr. 26</b> – Kalibrační křivka K v matrici NaNO <sub>3</sub> . ....	60
<b>Obr. 27</b> – Kalibrační křivka K v matrici NaCl.....	61
<b>Obr. 28</b> – Kalibrační křivka K v matrici NaBr. ....	62
<b>Obr. 29</b> – Kalibrační křivka Pb v matrici NaNO <sub>3</sub> .....	64
<b>Obr. 30</b> – Kalibrační křivka Pb v matrici NaCl. ....	65
<b>Obr. 31</b> – Kalibrační křivka Pb v matrici CaCO <sub>3</sub> . ....	66

---

<b>Obr. 32</b> – Kalibrační křivka Pb v matrici NaBr. ....	67
<b>Obr. 33</b> – Kalibrační křivka Pb v matrici SnO <sub>2</sub> . ....	68
<b>Obr. 34</b> – Kalibrační křivka S v matrici NaNO <sub>3</sub> . ....	69
<b>Obr. 35</b> – Kalibrační křivka S v matrici CaCO <sub>3</sub> . ....	70
<b>Obr. 36</b> – Kalibrační křivka Sr v matrici NaNO <sub>3</sub> . ....	72
<b>Obr. 37</b> – Kalibrační křivka Sr v matrici NaCl. ....	73
<b>Obr. 38</b> – Kalibrační křivka Sr v matrici CaCO <sub>3</sub> . ....	74
<b>Obr. 39</b> – Kalibrační křivka Sr v matrici NaBr. ....	75
<b>Obr. 40</b> – Kalibrační křivka Sr v matrici SnO <sub>2</sub> . ....	76
<b>Obr. 41</b> – Kalibrační křivka Zn v matrici NaNO <sub>3</sub> . ....	78
<b>Obr. 42</b> – Kalibrační křivka Zn v matrici CaCO <sub>3</sub> . ....	79
<b>Obr. 43</b> – Kalibrační křivka Zn v matrici SnO <sub>2</sub> . ....	80

**SEZNAM TABULEK**

<b>Tabulka 1</b> – Tabulka teoretických navážek látek pro získání koncentrace 100g/kg analytu ve 2g směsi. ....	33
<b>Tabulka 2</b> - Podmínky při měření jednotlivých prvků. ....	34
<b>Tabulka 3</b> - Naměřené intenzity pro baryum v matrici NaNO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 6 a vzorek č. 5 (pravá část tabulky). ....	38
<b>Tabulka 4</b> - Naměřené intenzity pro baryum v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 5 a vzorek č. 4 (pravá část tabulky). ....	39
<b>Tabulka 5</b> - Naměřené intenzity pro baryum v matrici CaCO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 5 a vzorek č. 4 (pravá část tabulky). ....	40
<b>Tabulka 6</b> - Naměřené intenzity pro baryum v matrici NaBr (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 3 (pravá část tabulky). ....	41
<b>Tabulka 7</b> - Naměřené intenzity pro baryum v matrici SnO <sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 3 a vzorek č. 2 (pravá část tabulky). ....	42
<b>Tabulka 8</b> – Detekční limity pro Ba v různých matricích .....	43
<b>Tabulka 9</b> – Naměřené intenzity pro vápník v matrici NaNO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 8 (pravá část tabulky). ....	43
<b>Tabulka 10</b> - Naměřené intenzity pro vápník v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 5 (pravá část tabulky). ....	44
<b>Tabulka 11</b> - Naměřené intenzity pro vápník v matrici NaBr (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 6 (pravá část tabulky). ....	45
<b>Tabulka 12</b> - Naměřené intenzity pro vápník v matrici SnO <sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 2 (pravá část tabulky). ....	46
<b>Tabulka 13</b> - Detekční limity pro Ca v různých matricích. ....	47
<b>Tabulka 14</b> - Naměřené intenzity pro kadmium v matrici NaNO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 9 (pravá část tabulky). ....	47
<b>Tabulka 15</b> - Naměřené intenzity pro kadmium v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 10 a vzorek č. 9 (pravá část tabulky). ....	48
<b>Tabulka 16</b> - Naměřené intenzity pro kadmium v matrici SnO <sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 7 a vzorek č. 6 (pravá část tabulky). ....	50
<b>Tabulka 17</b> - Detekční limity pro Cd v různých matricích. ....	50
<b>Tabulka 18</b> - Naměřené intenzity pro chlor v matrici NaNO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 8 (pravá část tabulky). ....	51



<b>Tabulka 19</b> - Naměřené intenzity pro chlor v matrici $\text{CaCO}_3$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 6 (pravá část tabulky).....	52
<b>Tabulka 20</b> - Naměřené intenzity pro chlor v matrici $\text{NaBr}$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 5 (pravá část tabulky).....	53
<b>Tabulka 21</b> - Naměřené intenzity pro chlor v matrici $\text{SnO}_2$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 5 (pravá část tabulky).....	54
<b>Tabulka 22</b> - Detekční limity pro $\text{Cl}$ v různých matricích.....	55
<b>Tabulka 23</b> - Naměřené intenzity pro chrom v matrici $\text{NaNO}_3$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 9 a vzorek č. 8 (pravá část tabulky). ....	56
<b>Tabulka 24</b> - Naměřené intenzity pro chrom v matrici $\text{NaCl}$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 10 (pravá část tabulky).....	57
<b>Tabulka 25</b> - Naměřené intenzity pro chrom v matrici $\text{SnO}_2$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 5 a vzorek č. 4 (pravá část tabulky). ....	58
<b>Tabulka 26</b> - Detekční limity pro $\text{Cr}$ v různých matricích. ....	59
<b>Tabulka 27</b> - Naměřené intenzity pro draslík v matrici $\text{NaNO}_3$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 7 (pravá část tabulky).....	59
<b>Tabulka 28</b> - Naměřené intenzity pro draslík v matrici $\text{NaCl}$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 3 (pravá část tabulky).....	60
<b>Tabulka 29</b> - Naměřené intenzity pro draslík v matrici $\text{CaCO}_3$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 1 (pravá část tabulky).....	61
<b>Tabulka 30</b> - Naměřené intenzity pro draslík v matrici $\text{NaBr}$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 4 (pravá část tabulky).....	62
<b>Tabulka 31</b> - Naměřené intenzity pro draslík v matrici $\text{SnO}_2$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 1 (pravá část tabulky).....	63
<b>Tabulka 32</b> - Detekční limity pro $\text{K}$ v různých matricích. ....	63
<b>Tabulka 33</b> - Naměřené intenzity pro olovo v matrici $\text{NaNO}_3$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus (pravá část tabulky). ....	64
<b>Tabulka 34</b> - Naměřené intenzity pro olovo v matrici $\text{NaCl}$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 9 (pravá část tabulky).....	65
<b>Tabulka 35</b> - Naměřené intenzity pro olovo v matrici $\text{CaCO}_3$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 9 (pravá část tabulky).....	66
<b>Tabulka 36</b> - Naměřené intenzity pro olovo v matrici $\text{NaBr}$ (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 5 (pravá část tabulky).....	67

<b>Tabulka 37</b> - Naměřené intenzity pro olovo v matrici SnO <sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 7 (pravá část tabulky).....	68
<b>Tabulka 38</b> - Detekční limity pro Pb v různých matricích. ....	68
<b>Tabulka 39</b> - Naměřené intenzity pro síru v matrici NaNO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 7 a vzorek č. 6 (pravá část tabulky). ....	69
<b>Tabulka 40</b> - Naměřené intenzity pro síru v matrici CaCO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 6 (pravá část tabulky).....	70
<b>Tabulka 41</b> - Naměřené intenzity pro síru v matrici SnO <sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 3 a vzorek č. 2 (pravá část tabulky). ....	71
<b>Tabulka 42</b> - Detekční limity pro S v různých matricích. ....	71
<b>Tabulka 43</b> - Naměřené intenzity pro stroncium v matrici NaNO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 10 a vzorek č. 9 (pravá část tabulky). ....	72
<b>Tabulka 44</b> - Naměřené intenzity pro stroncium v matrici NaCl (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 10 a vzorek č. 9 (pravá část tabulky). ....	73
<b>Tabulka 45</b> - Naměřené intenzity pro stroncium v matrici CaCO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro slepý pokus a vzorek č. 10 (pravá část tabulky).....	74
<b>Tabulka 46</b> - Naměřené intenzity pro stroncium v matrici NaBr (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 5 a vzorek č. 4 (pravá část tabulky). ....	75
<b>Tabulka 47</b> - Naměřené intenzity pro stroncium v matrici SrO <sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 9 a vzorek č. 7 (pravá část tabulky). ....	76
<b>Tabulka 48</b> - Detekční limity pro Sr v různých matricích. ....	76
<b>Tabulka 49</b> - Naměřené intenzity pro zinek v matrici NaNO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 10 a vzorek č. 9 (pravá část tabulky). ....	77
<b>Tabulka 50</b> - Naměřené intenzity pro zinek v matrici CaCO <sub>3</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 10 a vzorek č. 9 (pravá část tabulky). ....	78
<b>Tabulka 51</b> - Naměřené intenzity pro zinek v matrici SnO <sub>2</sub> (levá část tabulky), naměřené intenzity pro vzorek č. 9 a vzorek č. 8 (pravá část tabulky). ....	79
<b>Tabulka 52</b> - Detekční limity pro Zn v různých matricích. ....	80

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I : Diagram přípravy vzorků

## PŘÍLOHA P I: DIGRAM PŘÍPRAVY VZORKŮ

