

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Rentgenová fluorescenční mikroanalýza dřeva

Autor: Bc. Aneta Dušková
Vedoucí: prof. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D.
Akademický rok: 2022/2023



Katedra: KDAIZ

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: Bc. Aneta Dušková

Studijní program: Jaderné inženýrství

Specializace: Aplikovaná fyzika ionizujícího záření

Název práce: Rentgenová fluorescenční mikroanalýza dřeva
(česky)

Název práce: X-ray fluorescence microanalysis of wood
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Vyhledejte a v rešeršní části diplomové práce shrňte dosud publikované informace o rentgenové fluorescenční analýze dřeva nebo jiných materiálů s podobným složením.
2. Navrhněte postup kvantitativní rentgenové fluorescenční mikroanalýzy dřeva, který bere v úvahu lokální změny v hustotě dřeva a složení matrice.
3. Proveďte analýzu vybraných vzorků dřeva a naměřená data vyhodnoťte kvantitativně.
4. Zhodnoťte, zda rentgenová fluorescenční mikroanalýza je schopna zviditelnit detailní strukturu letokruhů.

Doporučená literatura:

- [1] ERKO, Alexei, Mourad IDIR, Thomas KRIST a Alan G. MICHETTE, ed. *Modern Developments in X-Ray and Neutron Optics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. Springer Series in optical science. ISBN 978-3-540-74560-0.
- [2] MARGUI, Eva a Rene VAN GRIEKEN. *X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Techniques: An Introduction*. New York: Momentum Press, 2013. ISBN 978-1-60650-391-1.
- [3] JANSSENS, Koen H.A., Freddy C.V. ADAMS a Anders RINDBY, ed. *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. ISBN 978-0471-97426-0.
- [4] ČSN ISO 690. *Informace a dokumentace – Pravidla pro bibliografické odkazy a citace informačních zdrojů*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011.

Jméno a pracoviště vedoucího diplomové práce:

prof. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D.
České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření
Břehová 7
115 19 Praha 1

Jméno a pracoviště konzultanta diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: 14. 10. 2022

Termín odevzdání diplomové práce: 3. 5. 2023

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.




.....
garant programu


.....
vedoucí katedry


.....
děkan

V Praze dne 14.10.2022

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze

.....
Bc. Aneta Dušková

Poděkování

Děkuji panu prof. Ing. Tomáši Trojkovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné připomínky. Dále děkuji zaměstnancům Ústavu biotechnologie VŠCHT Praha za vstřícnost a rady týkající se organických materiálů a peletizace. Nakonec mé poděkování patří rodině za jejich neustálou podporu.

Bc. Aneta Dušková

Název práce: **Rentgenová fluorescenční mikroanalýza dřeva**

Autor: Bc. Aneta Dušková

Studijní program: Jaderné inženýrství

Specializace: Aplikovaná fyzika ionizujícího záření

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: prof. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D., Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze

Odborný konzultant: —————

Abstrakt: V této práci bylo ukázáno, že pomocí rozptýleného záření v mikro-XRF lze vizualizovat vnitřní strukturu letokruhů dřeva, která je navíc podobná pro různé stromy z jedné lokality. Potenciální využití tohoto poznatku bylo navrženo v dendrochronologii. Pomocí rozptýleného záření se dále povedlo provést kalibraci pro hustotu. V návaznosti na to bylo možné opravit výsledky kvantitativní analýzy na vliv hustoty, konkrétně koncentrace Mn.

Klíčová slova: mikro-XRF, hustota, koncentrace, dřevo, letokruhy, rozptýlené záření

Title: **X-ray fluorescence microanalysis of wood**

Author: Bc. Aneta Dušková

Abstract: In this work, we showed that scattered radiation in XRF analysis can visualize tree rings at a microscale level. Moreover, scans across the tree rings have similar microtrends in density increase or decrease within different trees from one locality, which has potential usage in dendrochronology. Density calibration using scattered radiation was successfully carried out. Lastly, Mn concentrations were corrected on the effect of density.

Key words: micro-XRF, density, concentration, wood, tree rings, scattered radiation

Obsah

Obsah	8
1 Teoretický úvod	10
2 Princip mikro-XRF	13
3 XRF dřeva	16
3.1 Kulturní dědictví	16
3.2 Průmysl a životní prostředí	17
3.3 Dendrochemie	17
4 Dendrochronologie	18
5 Použité programy	20
5.1 PyMCA	20
5.2 MCNPX	20
6 Výsledky experimentů a simulací	22
6.1 Aparatura na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze	22
6.2 Analýza letokruhů	22
6.2.1 Využití rozptýleného záření	22
6.2.2 Příprava vzorků	30
6.2.3 Lokalita Prachatice	31
6.2.4 Lokalita Praha-východ	35
6.3 Hustota dřeva	49
6.3.1 Tvorba kalibrační křivky	49
6.3.2 Převod intenzity na hustotu	59
6.4 Koncentrace vybraných prvků	61
6.4.1 Referenční materiál	61
6.4.2 Oprava koncentrace na hustotu	63

7 Závěr	72
Literatura	74

Kapitola 1

Teoretický úvod

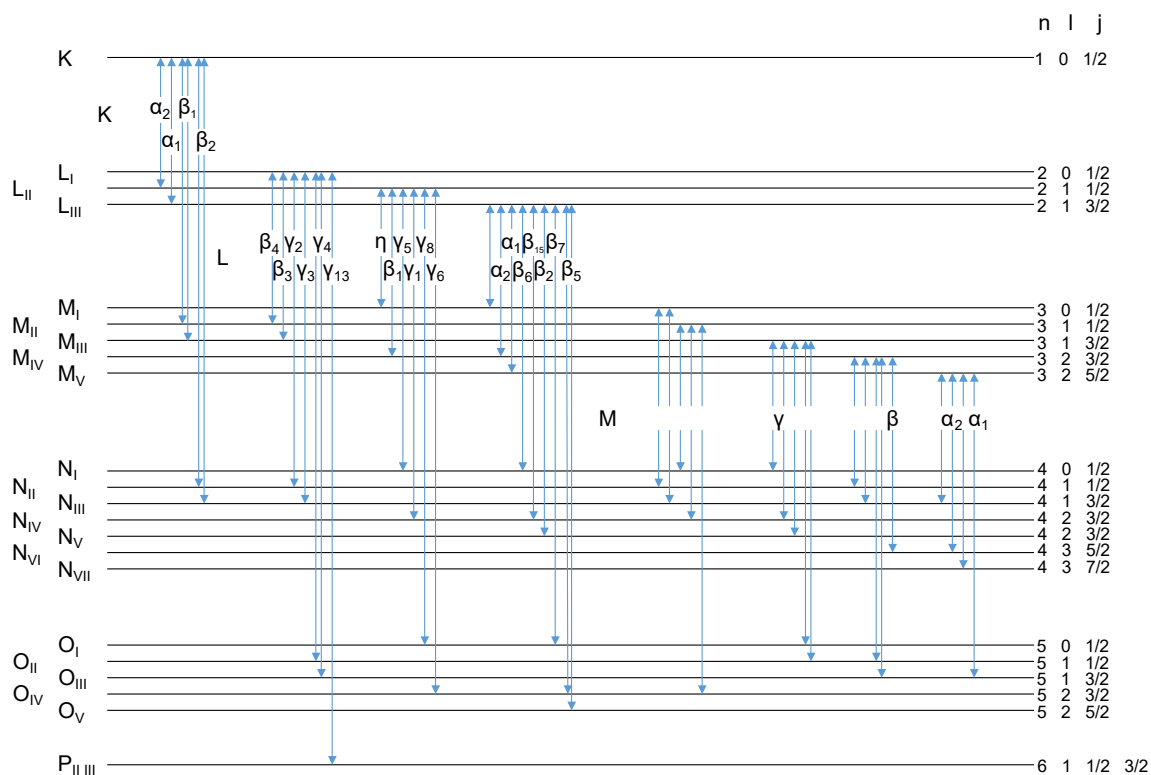
Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) je nedestruktivní a v případě potřeby také neinvazivní metoda určování prvkového složení materiálu, a to jak kvalitativního, tak i kvantitativního. Princip je založen na vyražení elektronu z vnitřního orbitalu atomu rentgenovým zářením (k tomu musí proběhnout fotoefekt, který je nejpravděpodobnější na slupce K) a následným zaplněním této vakance elektronem z vyššího orbitalu. Tento přechod na nižší energetickou hladinu je doprovázen buďto emisí Augerova elektronu nebo charakteristického záření. Pro prvky s nižším protonovým číslem Z převládá emise Augerova elektronu a pro prvky s vyšším Z převládá emise charakteristického záření. Energie tohoto záření závisí na Z a je dána Moseleyho zákonem:

$$\frac{E}{hc} = K(Z - \sigma)^2, \quad (1.1)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu, h je Planckova konstanta, K je konstanta pro konkrétní sérii charakteristických energií (série je dána elektronovou slupkou atomu, kde vzniklo počáteční volné místo) a σ je konstanta pro korekci odpuzování způsobeného dalšími elektrony v elektronovém obalu [1], [2].

V detekovaném spektru pak fotony charakteristického záření vytvářejí píky (charakteristické čáry), podle jejichž energie pak lze určit příslušný prvek a plocha pod tímto píkem může být základem pro navazující kvantitativní analýzu. Na obrázku 1.1 jsou znázorněny dovolené přechody elektronů z vyššího orbitalu na nižší a označení těchto píků historicky zavedené v literatuře týkající se XRF. Tato terminologie se nazývá podle svého zakladatele Karla Manneho Seigbahna. V případě elektronu chybějícím na slupce K jsou dvěma nejpravděpodobnějšími přechody ty ze slupky L_{II} a L_{III} . Jelikož jsou energie následně vyzářených charakteristických fotonů příliš blízké, ve spektru se zobrazí jako jeden pík K_α . Ten je pak ke kvalitativní i kvantitativní analýze používán nejčastěji, jelikož je intenzivnější, než další píky příslušné stejnému prvku.

XRF je metoda velmi málo citlivá pro prvky s nízkým Z . H a He nelze detekovat vůbec již z principu metody a pro další prvky lehčí než F je buď také prakticky ne realizovatelná nebo velmi složitá a vyžaduje speciální podmínky, například dosažení vakua [3]. Nízká citlivost pro prvky s nízkým Z je způsobena nízkou pravděpodob-



Obrázek 1.1: Terminologie charakteristických čar rentgenového záření podle Karla Manneho Seigbahna [1].

ností fotoefektu pro tyto prvky, nízkou pravděpodobností emise charakteristického záření a vysokou absorpcí charakteristického záření s nízkou energií na cestě mezi místem jeho vzniku a citlivým objemem detektoru. Ve velké části aplikací XRF je necitlivost vůči lehkým prvkům nevýhodou, při analýze biologických vzorků je to však naopak výhoda. Prvky hlavní makrosložky C, O, H, a N, které tvoří velkou většinu matrice, nezanechají v klasicky nabraném spektru žádné svoje píky. Zájmové prvky, jejichž koncentrace se pohybují od procent až po stopová množství, se tak lépe analyzují.

Kromě klasické XRF existují také její varianty jako konfokální rentgenová fluorescenční analýza nebo rentgenová fluorescenční mikroanalýza (μ XRF, mikro-XRF). Mikro-XRF dovoluje díky výrazné fokusaci svazku záření vycházejícího z rentgenové lampy nabírat data z objemů, které by svou velikostí odpovídaly hypotetickému kvádru o stranách v řádu desítek až stovek μm . Konfokální XRF dovoluje nabírat data z objemů s podobnou velikostí navíc v různých hloubkách vzorku.

Kapitola 2

Princip mikro-XRF

Nejčastěji používané komponenty zajišťující zúžení svazku při XRF analýze jsou dnes jednodurový kolimátor a kapilární optika. Princip jejich fokusace je schematicky znázorněn na obrázku 2.1. Pouze polykapilární optika však dokáže zúžit svazek do řádu desítek μm (v místě dopadu na povrch vzorku) se zachováním přijatelné intenzity záření. Tato optika je založena na principu totálního vnějšího odrazu na hladkých stěnách kapilár, které jsou charakterizovány svým kritickým úhlem totálního odrazu [4].

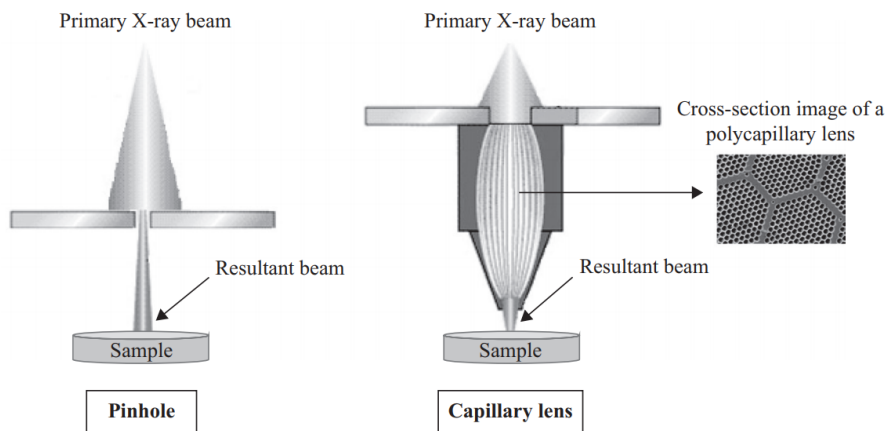
Vzhledem k tomu, že absolutní hodnota indexu lomu rentgenového záření v materiálech je obecně menší než 1 (na rozdíl od viditelného světla), může na rozhraní vzduchu a pevné látky dojít k totálnímu odrazu. Podmínkou je, aby rentgenové záření dopadalo na plochu rozhraní pod úhlem menším, než je kritický úhel (v jednotkách rad)

$$\theta_{cr} \approx \frac{0,02 \cdot \sqrt{\rho}}{E}, \quad (2.1)$$

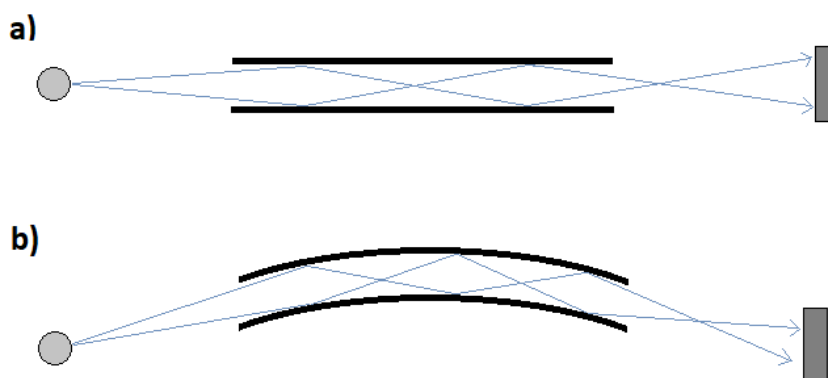
kde ρ je hustota materiálu v g/cm^3 a E je energie rentgenového záření v keV. Při vyšší hrubosti povrchu rozhraní je pak odražený paprsek více rozptýlen. Matematický popis rozptylu záření na hrubých površích a jeho zakomponování do modelů vlastností kapilární optiky jsou poměrně náročné úkoly. Tento rozptyl přitom hraje podstatnou roli v dalším snižování intenzity optikou prošlého záření [4].

Kapilární optiku lze dělit do dvou skupin: optické komponenty založené na jednom totálním odrazu a optické komponenty založené na více totálních odrazech. První jmenované jsou monokapiláry eliptického nebo parabolického tvaru. U eliptických kapilár je zdroj záření umístěn do jednoho ohniska elipsy a je fokusován do druhého ohniska. Parabolická kapilára vytváří paralelní svazek. Obě tyto optické komponenty patří mezi zobrazovací systémy. Druhou skupinou jsou kapiláry cylindrického tvaru. Pokud je tato kapilára lehce prohnutá, záření se stále přenáší skrz, i když s nižší intenzitou. Kapilární optika s více odrazy je tedy schopná svazek nejen fokusovat, ale také měnit jeho směr [4]. Princip transportu záření rovnou a prohnutou cylindrickou kapilárou pomocí totálního vnějšího odrazu je znázorněn na obrázku 2.2.

Pokud svazek fotonů vstoupí do ústí cylindrické kapiláry, pouze pro ta část svazku,



Obrázek 2.1: Schématické znázornění fokusace svazku jednotvorovým kolimátorem a polykapilární čočkou. Vpravo je pak příčný řez polykapilární čočkou zobrazený pomocí elektronového mikroskopu [3].



Obrázek 2.2: Princip transportu záření rovnou (a) a prohnutou (b) kapilárou od zdroje ke vzorku [4].

kteřá má průměr d menší, než je tzv. kritický průměr

$$d_{cr} = \frac{R \cdot \theta_{cr}^2}{2}, \quad (2.2)$$

může být zachycena a přenesena na druhý konec kapiláry. Zde R je poloměr zakřivení kapiláry. Rovnice (2.1) a (2.2) tak dovolují optimalizovat parametry kapiláry k co nejúčinnějšímu přenosu záření dané energie. Systém mnoha spojených prohnutých kapilár se pak nazývá polykapilární čočka, která je schematicky znázorněná na obrázku 2.1 se svým příčným průřezem. Přestože se nejedná o čočku v pravém slova smyslu, tato terminologie je v literatuře historicky zavedena. Polykapilární čočka se skládá až z milionů kapilár vyrobených ze skla s průměrem zhruba od 1 do 100 μm . Fokusační polykapilární čočka je namířena svým vstupním otvorem směrem ke zdroji záření, přičemž po vylétnutí z výstupního otvoru se svazky setkávají v ohnisku a po něm se zase rozbíhají [4]. Na povrch vzorku tak nedopadá ideálně fokusovaný svazek, ale typicky o něco širší. Tento typ polykapilární čočky byl použit k provedení mikro-XRF v tomto výzkumném úkolu.

Další komponenty aparatury mikro-XRF jsou již podobné jako u klasické XRF. Jako zdroj záření se typicky používá rentgenová lampa (rentgenka). Detektor je výhodné použít polovodičový díky jeho nízké FWHM a propojit přímo s počítačem pro možnost kontroly nabíraného spektra. Dále by měla aparatura obsahovat systém umožňující expozici vzorku a v případě potřeby také skenovací zařízení. Filtry záření se při mikro-XRF přidávají méně často než při klasické, protože další snižování intenzity svazku je již často nežádoucí. Záření z rentgenky prochází polykapilární fokusační optikou a dopadá kolmo na povrch vzorku. Ústí detektoru je typicky namířeno přibližně pod úhlem 45° vůči povrchu vzorku.

Kapitola 3

XRF dřeva

Pro účely rešerše bylo nalezeno více než 80 článků na téma rentgenové fluorescenční analýzy dřeva, přičemž většina z nich lze rozdělit do tří hlavních kruhů: první kulturní dědictví, druhý průmysl a životní prostředí a třetí dendrochemie.

3.1 Kulturní dědictví

Nejvíce zastoupeným tématem v tomto okruhu bylo restaurování dřevěných předmětů. Potřeba restaurování samotného dřeva bývá naléhavá zvláště v případě archeologických nálezů ve starých dolech nebo na dně moře. Při dlouhodobém ponoření v mořské vodě se ve dřevě hromadí S a Fe, což souvisí s aktivitou bakterií a hub [5]. Hromadění sloučenin těchto prvků zhoršuje stav dřeva a jeho rychlost závisí také na druhu stromu, ze kterého byl předmět vyroben [6], [7]. Pomocí XRF pak lze provádět prvkovou analýzu jako součást výzkumu těchto procesů a navazujícího restaurování. Takovým restaurováním může být například ošetření pomocí bakterie *Thiobacillus denitrificans*, která přemění minerální formu síry na její oxidy, které jsou lépe rozpustné a tudíž lépe odstranitelné [8]. Dále byla například ve studii [9] využita XRF analýza ke zjištění prvkové kontaminace dřeva nalezeného v historickém dole za účelem správného výběru konzervační metody.

Mikro-XRF byla například využita při zjišťování přítomnosti a hloubky pronikání nevhodné konzervační látky do dřeva ve studii [10]. V druhé polovině 20. století se totiž používaly konzervační látky obsahující DDT, které za prvé zanechávají krystalky DDT na povrchu dřeva, za druhé představují zdravotní riziko. V dnešní době se tak přistupuje k odstraňování těchto látek z historických předmětů například vodou. Kromě nedestruktivnosti zde XRF představuje také rychlou a levnou metodu oproti plynové chromatografii nebo hmotnostní spektrometrii. Za účelem co nejšetnější konzervace dřevěné intarzie byla ve studii [11] dokonce provedena numerická simulace prostupu tepla materiálem doplněná o informaci o použitém pigmentu nebo přítomnosti cizích materiálů, kterou poskytly výsledky XRF analýzy.

S analýzou pigmentů nebo jiných přidaných vrstev na povrchu dřeva je XRF přirozeně spjata také velmi často. Jmenujme příklady využití XRF k analýze polychromie na dveřích paláce Bahia v Marrákeši [12], polychromie na dřevě egyptské rakve [13], analýza zlacení a ošetření dřeva postele z hrobky Tutanchamona [14],

polychromie sošky světce požívané při lidových procesích v italském regionu Tuscia [15] nebo prvková analýza příčného řezu novodobými přemalbami za účelem restaurování [16]. Zde se však nejedná o XRF analýzu přímo dřeva, ale jiného materiálu. Oproti tomu XRF analýza přímo na dřevěném předmětu byla provedena například ve studii mandolíny od Stradivariho [17] nebo při stratigrafii dřevěných houslí [18].

3.2 Průmysl a životní prostředí

Čisté dřevo může být mnoha způsoby recyklováno, v praxi však recyklace často naráží na kontaminaci dřeva konzervačními nátěry obsahujícími kovy nebo arzeničitan měďnatý, který je navíc zdravotním rizikem [19]. XRF pak může být použito k monitorování takového dřeva [20], [21], [22] nebo v třídičkách odpadu, které separují kontaminované a nekontaminované dřevo [23], [24]. Navíc má XRF také využití při vývoji nových konzervačních látek šetrných k životnímu prostředí [25].

Ve studii bylo mikro-XRF úspěšně použito k analýze homogenity sulfonace dřevních vláken při výrobě papíru [26]. Častým tématem studií souvisejícím se dřevem a XRF je pak prvková analýza dřevního popela. Například studie [27] zkoumá využití odpadního popela ze spalování biomasy při výrobě hliněných cihel. Studie [28] zase zkoumá za využití XRF potenciál dřevního odpadu jakožto biopaliva. Studie [29] k tomuto účelu zkoumá využití tropických rychlerostoucích druhů dřeva.

3.3 Dendrochemie

Posledním velkým okruhem, kde se XRF dřeva často využívá, je dendrochemie. Tato oblast jako jediná prakticky výlučně zkoumá dřevo v jeho přirozené podobě. Například studie [30] zkoumá koncentrace prvků ve vzorcích 300 let starých borovic pomocí mikro-XRF. Tyto koncentrace mohou nést informaci o klimatických změnách nebo erupcích sopek. V práci [31] je zas popsána tvorba standardů pro kalibraci na výpočet koncentrací prvků ve dřevě. Pro co nejpřesnější kvantitativní analýzu by měly být tyto standardy vytvořeny zvlášť pro každý druh stromu a být ve stejné formě (pevná hmota, prášek, peleta) jako vzorek [32]. Ve studii [33] byla zkoumána spojitost mezi koncentracemi vybraných prvků a náchylností stromu k odumření vlivem sucha. Zajímavou studií je také [34], kde byl zkoumán vzorek stromu, který přežil tunguzskou katastrofu. Byly zjištěny vychýlené koncentrace některých biogenních prvků jakožto reakce stromu na poškození.

Rekonstrukce historické průměrné teploty, která panovala v daném období v místě růstu stromu, jsou vytvářeny na základě šířky letokruhů a maximální hustoty dřeva. Chronologie koncentrací chemických prvků však většinou chybí, přestože by mohly tyto rekonstrukce doplňovat [35]. Studie [35] testovala, zda relativní koncentrace Ca odhadnutá pomocí mikro-XRF vypovídá o dlouhodobých klimatických a environmentálních změnách na dvou lokalitách s bazickými a kyselými půdami, přičemž obecně potenciál dlouhodobých dendrochemických studií k tomuto účelu pomocí mikro-XRF byl potvrzen.

Kapitola 4

Dendrochronologie

Dendrochronologie je věda zabývající se datováním letokruhů dřeva do přesného roku, kdy vznikly, a to jak s využitím při datování historických předmětů, tak při studiu životního prostředí. Teplota, množstvím srážek, nebo stresové faktory tvoří každý rok charakteristické podmínky pro růst stromu, které se mohou viditelně odrazit na vzhledu letokruhů, typicky v jejich šířce. Letokruhy stromů daného druhu, které vyrůstají v podobných podmínkách, pak mají velmi blízké posloupnosti svých šířek [36].

Růst stromu směrem do šířky zajišťuje tenká vrstva buněk zvaná kambium, která obaluje celý strom těsně pod jeho kůrou. Dělením těchto buněk vzniká na vnitřní straně kambia dřevitá tkáň. V oblastech mírného pásu a v oblastech s velkou zeměpisnou šířkou začne většina stromů růst po konci klidového zimního období, přičemž využívá živiny uschované z předešlého vegetačního období. U jehličnatých stromů jsou tyto jarní buňky velké, s menší hustotou, úzkými stěnami a v makroskopickém měřítku se jeví jako světlé dřevo letokruhu. Ke konci vegetačního období se tvoří menší, hustší buňky s tlustší stěnou, formující tmavou (letní) část letokruhu. V letech, kdy je počasí v průběhu růstového období obzvláště nepříznivé, se může stát, že se začnou tvořit buňky charakterem odpovídající pozdnímu vegetačnímu období. Pokud se po tomto období opět vrátí podmínky příznivé pro růst jarního dřeva, může se vytvořit falešný letokruh, který je ale po přiblížení anatomicky odlišný od klasického letokruhu. Naopak, pokud nepříznivé počasí přetrvává po celé vegetační období, může letokruh zcela chybět, nebo být v některých částech přerušovaný. Většinou se pak tyto zdvojené nebo naopak chybějící letokruhy ze známých historických období dají využít pro účely datování v dendrochronologii [37].

Vzhledem k tomu, že pro dendrochronologii je stěžejní šířka letokruhů, je vhodné, aby analyzovaný strom byl citlivý na změny počasí. Například stromy velmi citlivé na množství srážek najdeme typicky na skalách, úbočích hor nebo v suchých oblastech. V opačném případě, například pokud má strom stálý přístup k vodě z půdy, tvoří letokruhy, které jsou si šířkou velmi podobné [37].

První podmínkou pro použití dendrochronologického datování je existence srovnávací chronologické řady pro daný druh stromu a oblast jeho růstu, druhou je pak možnost odečíst ze zkoumaného předmětu alespoň 25 letokruhů nebo více [36]. Specifikem datování v dendrochronologii je, že tato metoda není zatížena nejistotou

výsledků v čase. Buďto se podaří nalézt shodu se srovnávací chronologickou řadou, nebo je nutno konstatovat, že to za daných podmínek nelze [36].

Kapitola 5

Použité programy

5.1 PyMCA

Program PyMCA byl vyvinut v ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) pro potřeby tamních měření a jeho autorem je V. Armando Sole. Je souborem nástrojů programovacího jazyka Python pro vizualizaci a analýzu naměřených dat, přičemž grafické rozhraní staví na knihovně C++ Qt pomocí vazby na Python PyQt. Program je volně dostupný a pro koncového uživatele představuje sadu aplikací implementujících většinu potřeb rentgenové fluorescenční analýzy. Základem, který program PyMCA nabízí, je tvorba energetické kalibrace, fitování spektra, ať již v maximálním nebo omezeném rozsahu, volba prokladu pozadí (nulové pozadí, konstantní, lineární, parabolické, lineární polynom a exponenciální polynom), volba zájmových charakteristických čar a další. Kromě výpočtů čistých ploch píků lze pomocí PyMCA odhadovat koncentrace prvků bez znalosti kalibrační křivky díky tvorbě podrobného konfiguračního souboru. Předností programu je například to, že u účinných průřezů fotoefektu započítává také jejich závislost na energii záření. Další předností je korektní popis deexcitační kaskády atomu po tvorbě počáteční vakance společně se zahrnutím všech emitovaných charakteristických čar. Dále program například automaticky kompenzuje překryvy charakteristických čar ve spektru (v tomto případě překryv Ca-K α a K-K α) [38], [39].

5.2 MCNPX

MCNPX je Monte Carlo kód určený k simulaci transportu záření mnoha typů částic v širokém rozsahu energií, v různých geometriích i materiálech. Je další generací v řadě Monte Carlo kódů pro transport záření, které byly vyvinuty v Los Alamos National Laboratory. Konkrétně program MCNPX začal v roce 1994 jako rozšíření stávajících MCNP4B a LAHET 2.8 ve spolupráci s Accelerator Production of Tritium Project (APT). Tehdy se jednalo mimo jiné o rozšíření MCNP na všechny částice a všechny energie, zlepšení fyzikálních modelů a formulaci dalších technik pro redukci variance a analýzu dat. Verze MCNPX použitá v této práci je 2.4.0 [40].

Mezi kartami MCNPX, které definují podmínky Monte Carlo experimentu, mů-

žeme najít tzv. karty tally. Těmi uživatel specifikuje, jaký druh informace chce z Monte Carlo výpočtu dostat. Všechny výsledky získané pomocí tally jsou pak vztaženy na jednu částici emitovanou ze zdroje. Teoreticky by bylo v této práci vhodné použít tally f8, která simuluje počet impulzů určité energie zaznamenaných detektorem. Pravděpodobnost takové detekce s ohledem na daný experiment je ale velmi malá a výpočet by tak probíhal příliš pomalu. Proto byla zvolena tally f5, která zaznamenává fluenci částic v bodě v závislosti na jejich energii v jednotkách emitovaná částice/cm². MCNPX simulace v této práci byly zaměřeny na trendy a změny, výsledky z tally f8 proto nejsou potřeba a postačí pouze fluence z tally f5.

Kapitola 6

Výsledky experimentů a simulací

6.1 Aparatura na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze

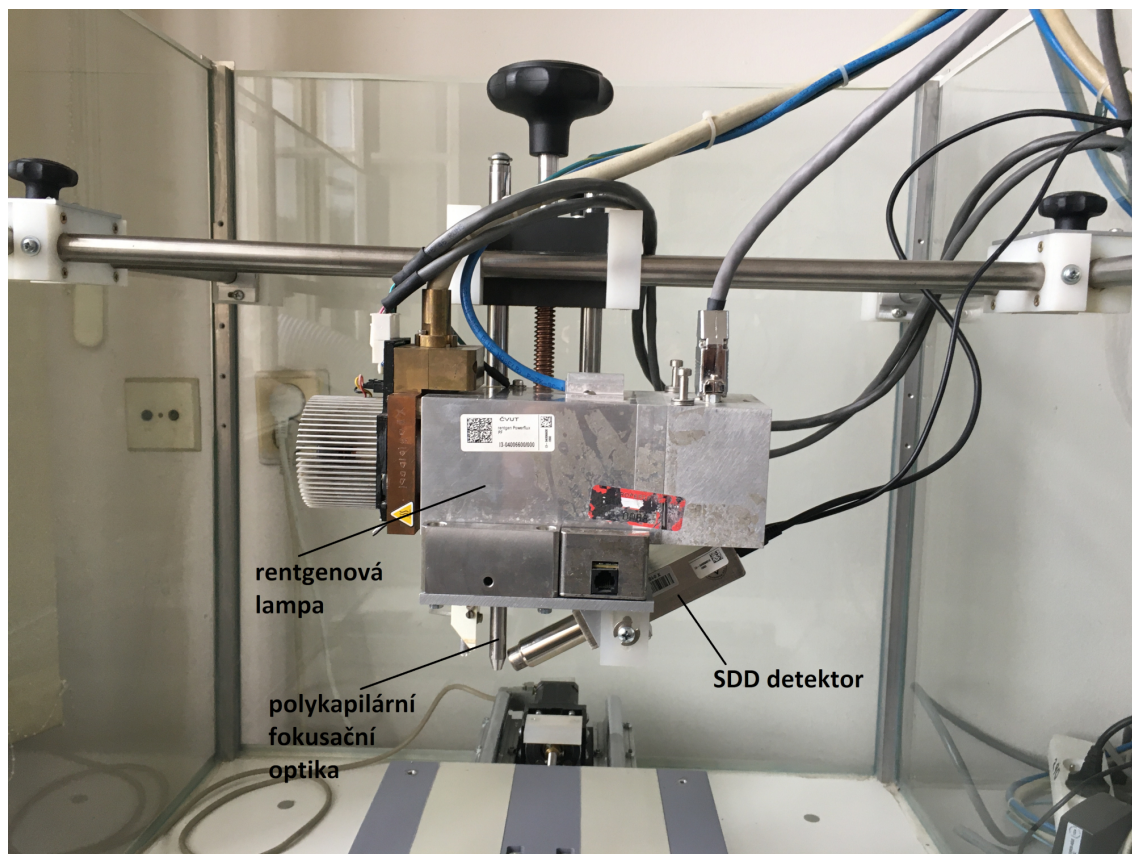
Analýza mikro-XRF byla realizována pomocí aparatury přítomné na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Byla použita rentgenka s molybdenovou anodou vybavená polykapilární fokusační optikou (XOS, X-Beam: Powerflux PF) a SDD detektor (Amptek, $25 \text{ mm}^2 \times 0,5 \text{ mm}$). Nastavená geometrie byla přibližně 90° pro ozařující svazek a 45° pro detekovaný svazek. Vzdálenost ústí fokusační optiky a povrchu vzorku byla nastavena na 4,5 mm. Plná šířka ozařujícího svazku odpovídající polovině maxima jeho intenzity (FWHM) byla při povrchu vzorku přibližně 50 μm . Vzdálenost ústí detektoru a ozařovaného místa při povrchu vzorku byla nastavena na 10 mm. Rentgenka byla nastavena na maximální hodnotu napětí 50 kV a maximální hodnotu proudu 1 mA.

Výhoda SDD detektoru (Silicon Drift Detector) oproti Si-PiN detektoru, který se při mikro-XRF analýze na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze také používá, je možnost měření při vyšších četnostech. Použitá aparatura je na obrázku 6.1.

6.2 Analýza letokruhů

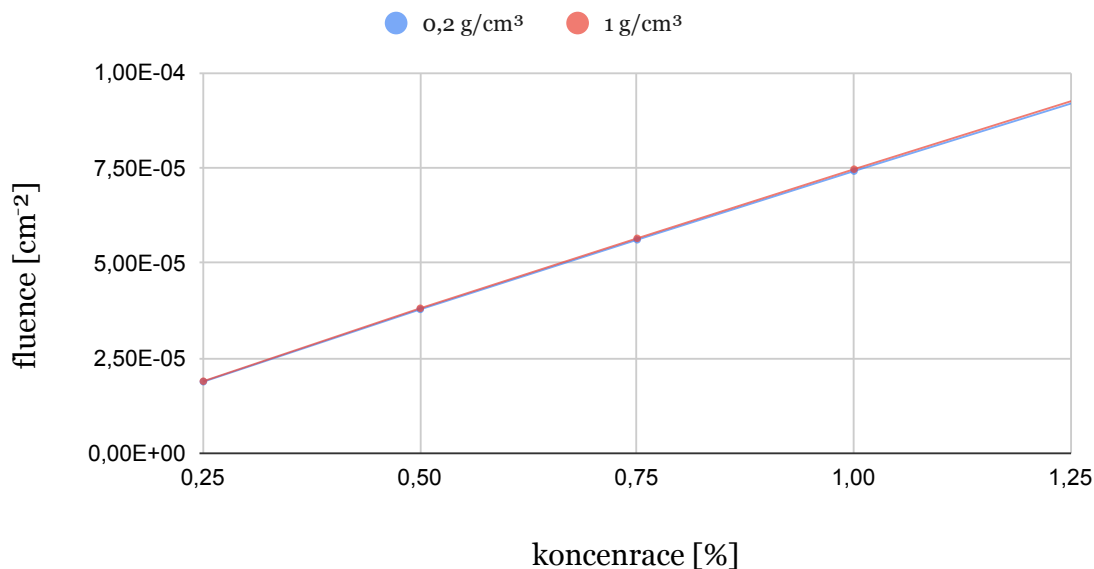
6.2.1 Využití rozptýleného záření

V porovnání s jinými materiály typicky analyzovanými pomocí XRF i mikro-XRF má dřevo poměrně nízkou hustotu a záření rentgenky proniká do mnohem větší hloubky (u vyšších energií v řádu jednotek mm). Tato hloubka zároveň silně závisí na hustotě dřeva a energii záření. Záření s nízkou energií proniká pouze do malé hloubky a pokud se navíc sníží hustota dřeva, hloubka pronikání se sice zvětší, ale stále zůstává malá (se snížením hustoty se zvětší střední volná dráha fotonu, zatímco průměrný počet interakcí, kterými projde, zůstane stejný). Oproti tomu záření s vysokou energií proniká do mnohem větší hloubky a se snižující se hustotou dřeva se tato hloubka dále podstatně zvětšuje. Pokud se toto záření s vysokou energií ve dřevě koherentně rozptýlí nebo vybudí charakteristické záření s vysokou energií, bude se detekovaná intenzita takového sekundárního záření podstatně snižovat s



Obrázek 6.1: Použitá aparatura mikro-XRF na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze.

Vliv hustoty na kalibrační křivku K

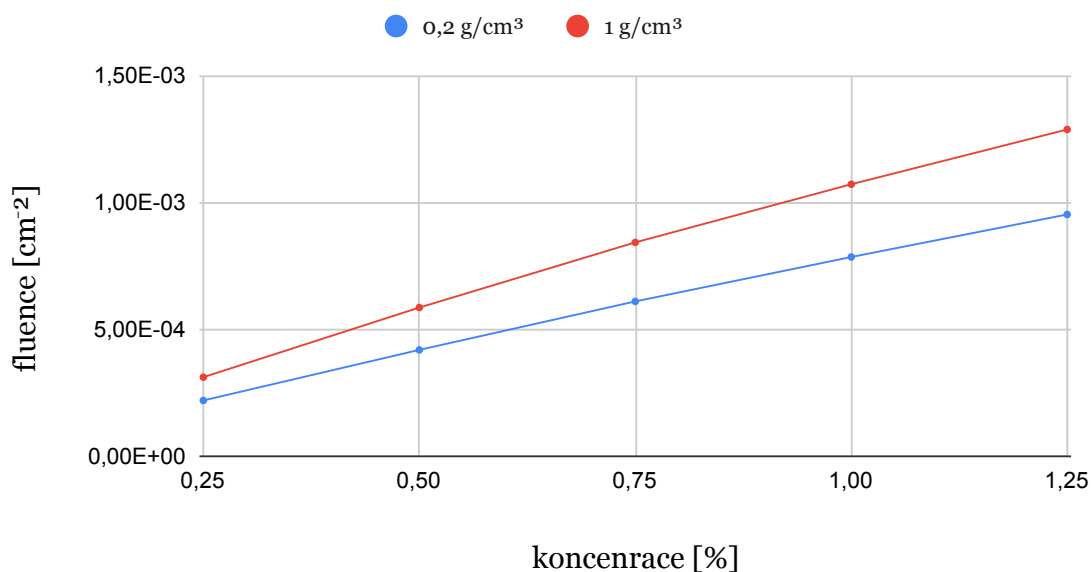


Obrázek 6.2: Simulace kalibrační křivky K v programu MCNPX v závislosti na hustotě dřeva společně s nejistotami.

nižší hustotou. Primární záření s vysokou energií budí i charakteristické záření s nízkou energií, vzhledem ke krátkému střednímu doletu takového nízkoenergetického fotonu bude ale detekováno jen takové charakteristické záření, které bylo vybuzeveno v malé hloubce. Ve výsledku pak platí, že intenzita detekovaného sekundárního záření s nízkou energií na hustotě téměř nezávisí, zatímco intenzita detekovaného sekundárního záření s vysokou energií závisí na hustotě podstatně. Dodejme, že takové chování výsledků při XRF analýze je specifickým dřeva. U typických aplikací XRF analýzy výsledky na hustotě nezávisí, protože hustota analyzovaného materiálu bývá větší a prakticky veškeré sekundární záření je buzeno pouze na tenkém povrchu vzorku.

Výše popsané závislosti detekovaného záření na hustotě lze pozorovat v grafech na obrázku 6.2 a 6.3. Jedná se o simulace v programu MCNPX verze 2.4.0 s přibližnou aproximací prvkového složení dřeva. Vzorek dřeva borovice černé (*Pinus nigra*) byl podroben XRF analýze v bakalářské práci [41], hmotnostní koncentrace prvků K, Ca, Mn a Zn proto byly z této práce převzaty. Hmotnostní koncentrace hlavní makrosložky vzorku byly nejprve zvoleny z 50 % C, ze 43 % O, ze 6 % H a z 1 % N, tedy tak, že dávají dohromady 100 %. Následně byly tyto koncentrace přepočítány tak, aby byl zachován jejich vzájemný poměr a přitom dávaly 100 % v součtu i se všemi ostatními prvky zahrnutými v simulaci. Finální prvkové složení vzorku v simulaci tak bylo zvoleno jako 49,8467 % C; 42,8682 % O; 5,9816 % H; 0,9969 % N; 0,1 % K; 0,17 % Ca; 0,0287 % Mn; 0,0017 % Zn a 0,0062 % Sr hmotnostní koncentrace. V případě grafů 6.2, resp. 6.3 pak byl přidáván K, resp. Zn a hmotnostní koncentrace hlavní makrosložky průběžně přepočítávány. Spektrum rentgenky s Mo

Vliv hustoty na kalibrační křivku Zn

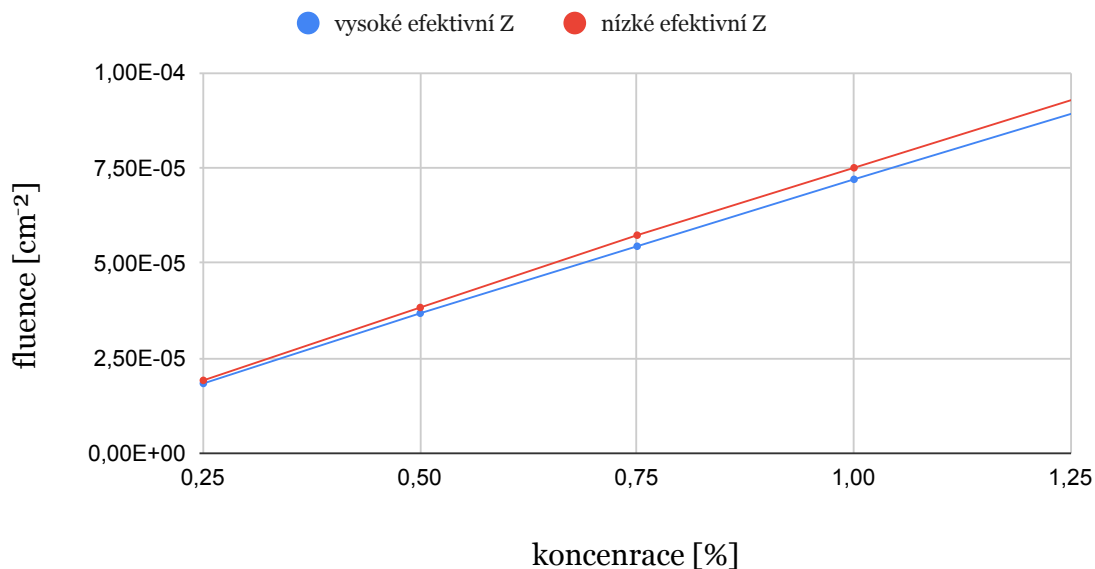


Obrázek 6.3: Simulace kalibrační křivky Zn v programu MCNPX v závislosti na hustotě dřeva společně s nejistotami.

anodou stanovené výrobcem bylo přenásobeno pravděpodobnostní funkcí, která vyjadřuje množství záření dané energie propuštěného polykapilární optikou. Výsledek pak byl vložen jako zdrojový člen do vstupního souboru pro MCNPX s módem pro emisi fotonů. Jakožto reprezentace detektoru v MCNPX byla zvolena tally f5, která počítá fluenci v místě detekce vztaženou na jednu částici emitovanou ze zdroje. Účelem těchto simulací bylo zhodnotit extrémní případy hustot dřeva 200 kg/m³ a 1000 kg/m³ (přibližně odpovídá například balse a ebenu). Lze pozorovat, že na detekci nízkoenergetického charakteristického záření K nemá změna hustoty prakticky žádný vliv, zatímco intenzita (v simulaci reprezentována fluencí) detekovaného charakteristického záření Zn se s hustotou zvyšuje. Ze simulací vyplývá také to, že má změna hustoty dřeva podstatný vliv také na kalibrační křivku prvků s vyšším protonovým číslem při kvantitativní analýze.

Na kalibrační křivku má vliv také efektivní protonové číslo Z_{eff} materiálu, což bylo demonstrováno simulacemi v grafech na obrázku 6.4, resp. 6.5. Zde byly hodnoceny extrémní případy koncentrací prvků ze skupiny K, Ca, Mn a Zn, kdy byly všechny kromě K, resp. Zn nejdříve smazány a poté naopak zvýšeny o řád. Hustota vzorku byla v obou případech ponechána na 670 kg/m³, což je podle zdroje [42] typická hustota suchého dřeva borovice černé (*Pinus nigra*). Zdroj této informace je sice relativně starý, novější informace o hustotě borovice černé na území České republiky ale dle našich znalostí není dostupná. Účelem simulací navíc bylo poukázat na změny detekované intenzity v závislosti Z_{eff} , přičemž přesná hustota dřeva výsledek podstatně neovlivňuje. Opět lze nahlédnout, že na charakteristické záření s nízkou energií nemá Z_{eff} podstatný vliv, zatímco na charakteristické záření s vy-

Vliv efektivního protonového čísla na kalibrační křivku K



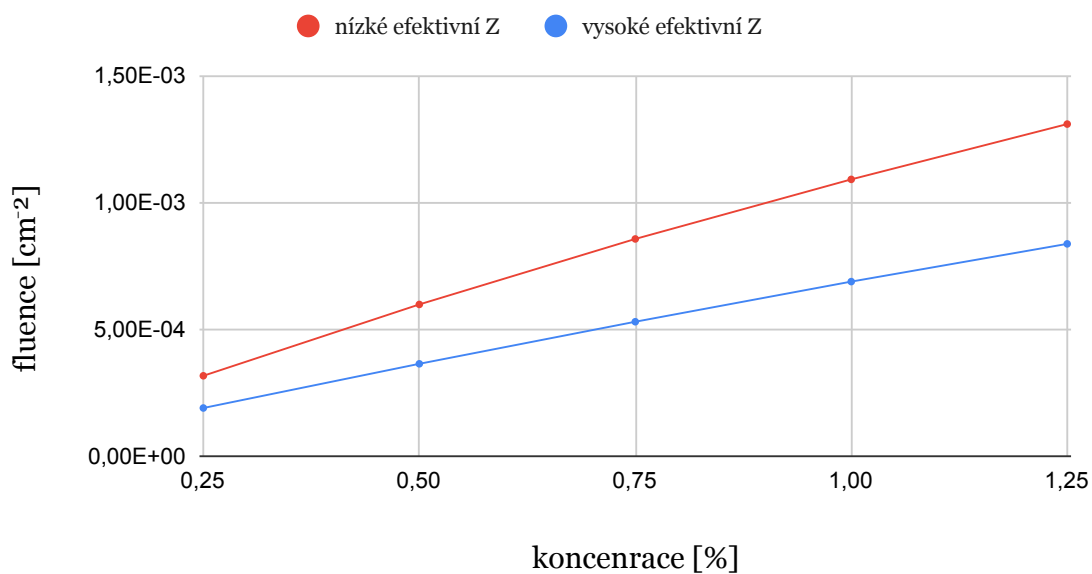
Obrázek 6.4: Simulace kalibrační křivky K v programu MCNPX v závislosti na koncentracích ostatních prvků ve dřevě společně s nejistotami.

sokou energií má vliv značný. Důvodem je především to, že charakteristické záření prvku s vysokým protonovým číslem má dostatečnou energii na to, aby budilo charakteristické záření lehčích prvků, je tedy detekováno s nižší intenzitou. Výsledky v grafech 6.2, 6.3, 6.4 a 6.5 jsou zobrazeny společně se svými nejistotami, které jsou natolik nízké, že nejsou dobře viditelné.

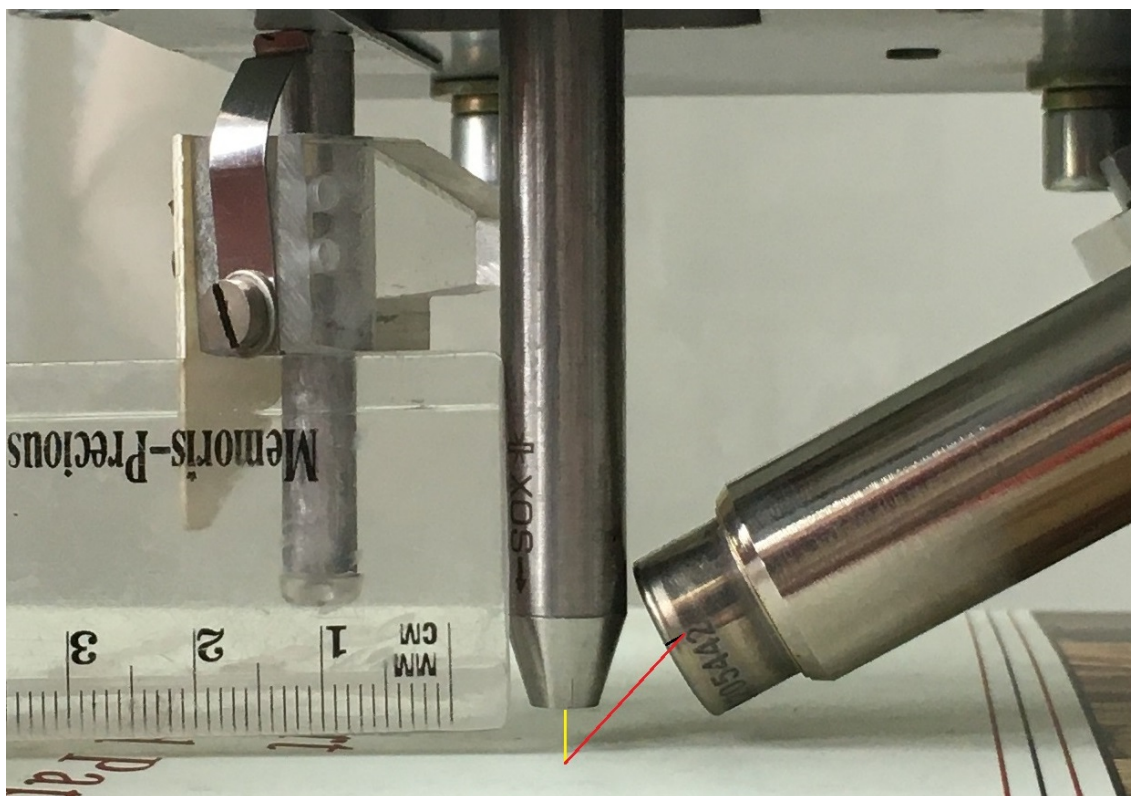
Závislosti demonstrované v grafech 6.2 a 6.3 ztěžují kvantitativní XRF analýzu dřeva, dají se ale využít k získání informace o jeho hustotě. Pokud vybereme nějaký druh sekundárního záření s dostatečně vysokou energií, bude jeho detekovaná intenzita na hustotě dřeva monotónně závislá. Charakteristické záření buzené ve vzorku přirozeně není k tomuto účelu vhodné vzhledem k měnícím se koncentracím, lze ale využít koherentně i comptonovsky rozptýlené charakteristické záření pocházející z materiálu anody rentgenky, nebo pozadí spektra v místě, kde se nenacházejí žádné viditelné píky. Jelikož typické dřevo přirozeně neobsahuje koncentrace prvků s protonovým číslem mezi Zn a Sr dostatečně vysoké na to, aby se při měření v řádu jednotek až desítek vteřin objevily ve spektru jejich píky, lze tento interval energií využít k informaci o hustotě vzorku.

Pro demonstraci byly opět provedeny simulace, tentokrát s přesnější aproximací složení dřeva a polohou tally f5 lépe odpovídající skutečné poloze detekčního krystalu při experimentech prezentovaných v této práci. Poloha detekčního krystalu vůči povrchu vzorku byla odhadnuta na základě fotografie s přiloženým měřítkem a informací na stránkách výrobce detektoru [43]. Výřez fotografie s přiloženým měřítkem a znázorněné vzdálenosti od ústí rentgenky k povrchu vzorku (žlutě) a od povrchu vzorku k přibližnému středu detekčního krystalu (červeně) jsou na obrázku 6.6.

Vliv efektivního protonového čísla na kalibrační křivku Zn



Obrázek 6.5: Simulace kalibrační křivky Zn v programu MCNPX v závislosti na koncentracích ostatních prvků ve dřevě společně s nejistotami.



Obrázek 6.6: Odhad polohy detekčního krystalu a ústí rentgenky vůči povrchu vzorku.

Téměř všechny vzorky zkoumané v této práci jsou ze dřeva borovice černé, uspokojivé množství článků o přirozeném prvkovém složení dřeva tohoto druhu ale nebylo nalezeno. Vzhledem k tomu, že prvkové složení dřeva je mimo jiné závislé také na složení půdy a liší se i v rámci letokruhů, jak bude ukázáno v sekci 6.4 této práce, není konkrétní přesné složení dřeva pro simulace stěžejní.

Složení dřeva pro účely simulace v MCNPX bylo odhadnuto na základě článků [44], [45], [46] a [47], kde byly vybrány hodnoty příslušející především borovici lesní (*Pinus sylvestris*) a v několika případech smrku ztepilému (*Picea abies*). Koncentrace uvedené s vysokou nejistotou a koncentrace, které silně neodpovídaly dlouhodobému pozorování spekter dřeva z lokality Praha-východ popsané v sekci 6.2.2, nebyly použity. V tabulce 6.1 jsou shrnuty koncentrace všech prvků, které byly použity pro aproximaci dřeva v simulacích v MCNPX.

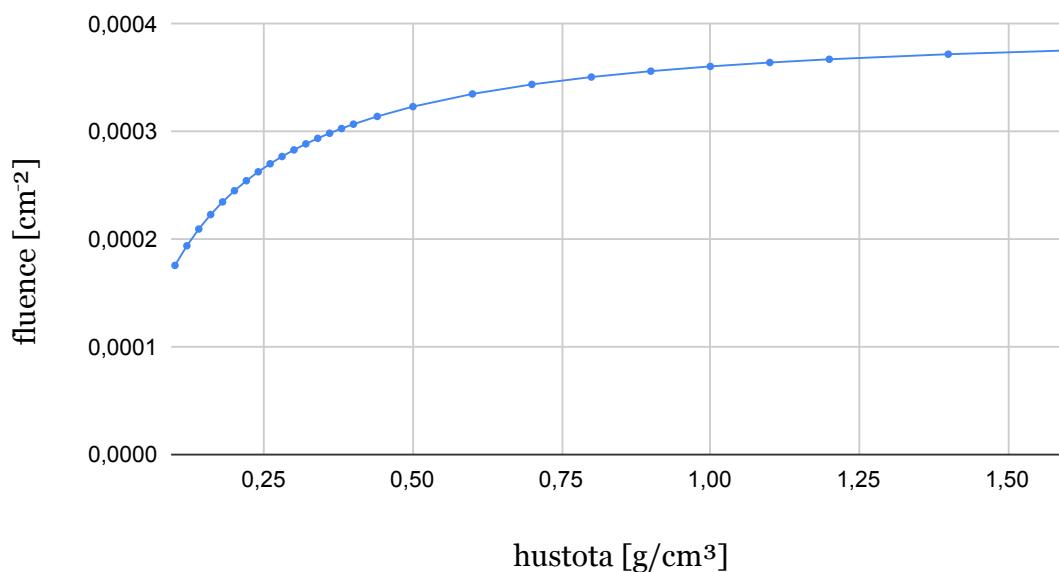
Tabulka 6.1: Hmotnostní koncentrace prvků, jimiž bylo aproximováno složení dřeva v programu MCNPX.

	[%]
C	47,44
O	45,53
H	6,13
N	$6,16 \cdot 10^{-2}$
Na	$7,33 \cdot 10^{-1}$
Mg	$1,60 \cdot 10^{-2}$
Al	$7,00 \cdot 10^{-4}$
P	$7,00 \cdot 10^{-3}$
S	$3,00 \cdot 10^{-3}$
Cl	$1,40 \cdot 10^{-3}$
K	$1,95 \cdot 10^{-2}$
Ca	$5,72 \cdot 10^{-2}$
Mn	$3,00 \cdot 10^{-3}$
Fe	$4,20 \cdot 10^{-4}$
Ni	$1,40 \cdot 10^{-5}$
Cu	$9,00 \cdot 10^{-5}$
Zn	$6,64 \cdot 10^{-4}$
Sr	$3,20 \cdot 10^{-4}$

Závislost fluence intervalu pozadí od 9,33 keV do 13,63 keV, fluence comptonovsky rozptýleného píku Mo-K_α a fluence koherentně rozptýleného píku Mo-K_α na hustotě dřeva nastaveného v simulaci je v grafech na obrázcích 6.7, 6.8 a 6.9. Lze pozorovat, že ve všech případech je závislost skutečně monotónní.

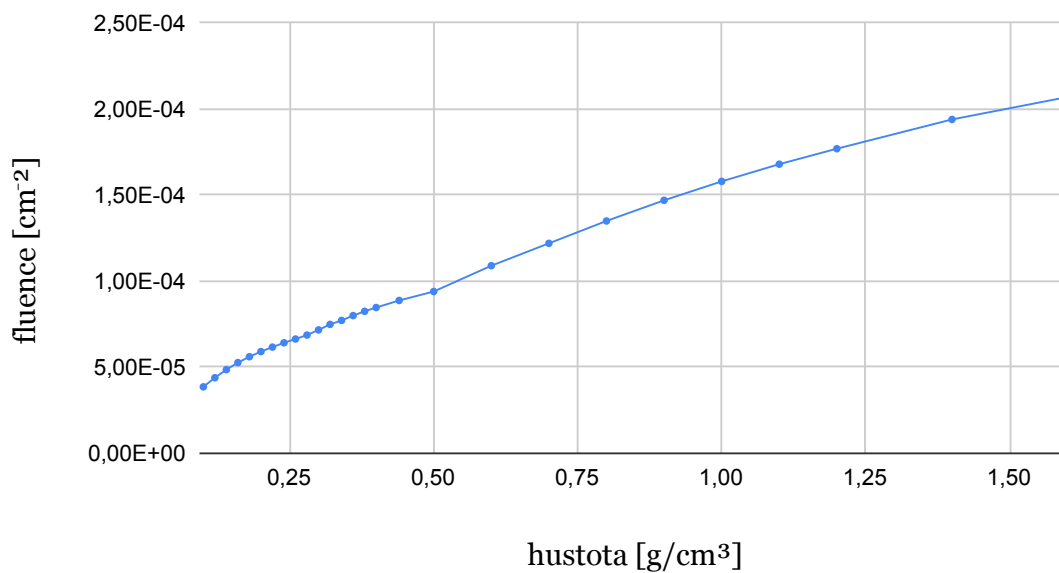
V grafech na obrázku 6.4 a 6.5 bylo ukázáno, že detekovaná intenzita záření s vysokou energií závisí také na Z_{eff} . V případě typického dřeva borovice je ale tento vliv pravděpodobně příliš malý, aby znemožnil vizualizaci letokruhů pomocí rozptýleného záření v sekci 6.2.2. V případě převodu této intenzity přímo na hustotu v sekci 6.3 pak ale pravděpodobně zvyšuje nejistotu.

Interval pozadí (9,33 - 13,63) keV



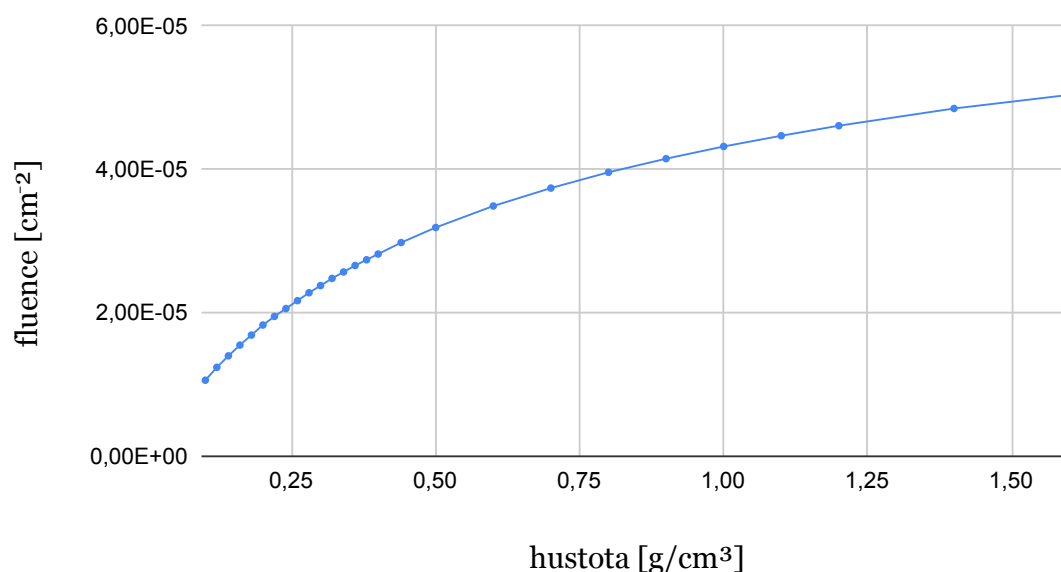
Obrázek 6.7: Simulace závislosti fluence pozadí v oblasti (9,33 - 13,63) keV na hustotě dřeva.

Comptonův rozptyl Mo-K α



Obrázek 6.8: Simulace závislosti fluence comptonovsky rozptýleného Mo-K α na hustotě dřeva.

Koherentní rozptyl Mo-K α



Obrázek 6.9: Simulace závislosti fluence koherentně rozptýleného Mo-K α na hustotě dřeva.

6.2.2 Příprava vzorků

Pro přípravu vzorků dřeva s dobře viditelnými letokruhy byly vybrány dvě lokality. První z nich byl les mezi Javorníkem, Nicovem a Stachy ve výšce asi 800 m n. m. na severozápadě okresu Prachatice v Jihočeském kraji. Zde bylo pokáceno několik stromů borovice černé, opracováno na hranoly a přirozeně usušeno na vzduchu. Z těchto hranolů pak byly na cirkulační pile nařezány tenké plátky o tloušťce přibližně 1 cm a dosušeny. Vzhledem ke klimatu v podhůří Šumavy byly tyto vzorky charakteristické užšími letokruhy nastřádanými blízko sebe.

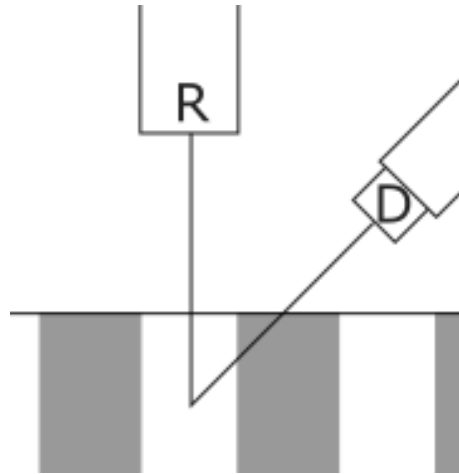
Druhou lokalitou byl les borovice černé ve Středočeském kraji v okrese Prahavýchod v obci Stříbrná Skalice. Les s rozlohou asi 6000 m² se rozkládá na jihovýchodním svahu ve výšce přibližně 300 m n. m. Zde bylo vybráno pět stromů (které se lišily věkem v rozmezí maximálně dvou nebo tří let) - tři s velkým průměrem kmene a tedy nízkou hustotou letokruhů a dva s malým průměrem kmene a tedy vyšší hustotou letokruhů. Všechny vybrané stromy s velkým průměrem kmene a první ze stromů s malým rostly na podmáčeném jihovýchodním okraji lesa, druhý strom s malým průměrem kmene rostl na sušším severozápadním okraji. Kmeny s velkým průměrem byly nařezány na tlusté disky pomocí motorové pily, vzniklé vzorky tak mají více nerovný a rozdrásaný povrch oproti vzorkům z kmenů s malým průměrem, které byly nařezány na cirkulační pile. Všechny tyto vzorky pak byly sušeny střídavě při pokojové teplotě a teplotě mezi padesáti a šedesáti stupni Celsia. Stejná lokalita byla vybrána také pro vzorek lípy.

6.2.3 Lokalita Prachatice

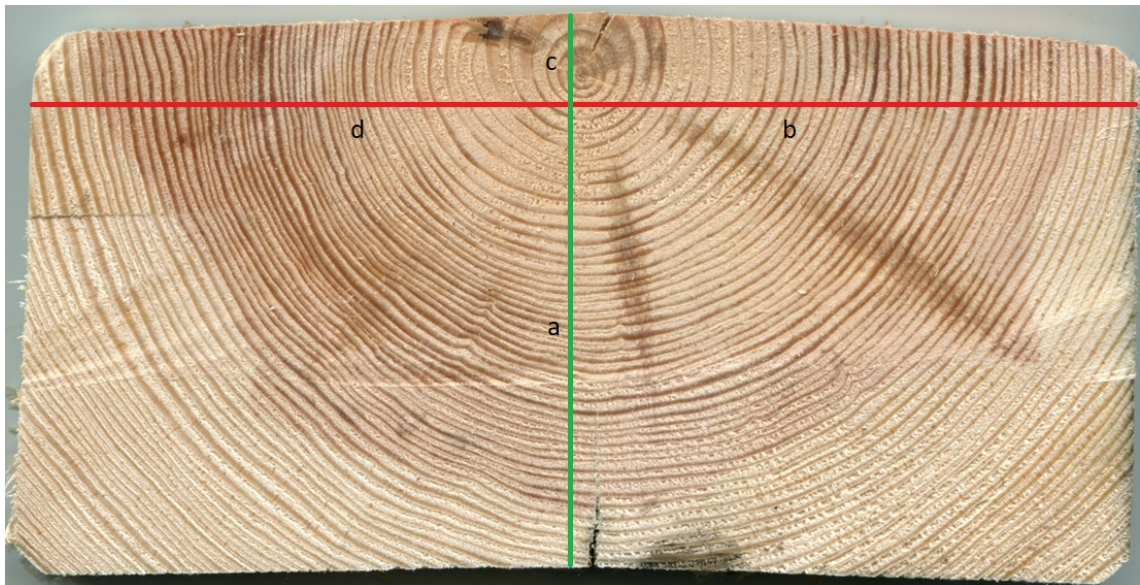
Vzhledem k tomu, že pík comptonovsky rozptýleného Mo-K $_{\alpha}$ má větší plochu, než pík koherentně rozptýleného Mo-K $_{\alpha}$, byl vybrán pro vyhodnocování skenů kvůli lepší statistice výsledků. Ještě lepší statistiku by měl mít interval pozadí, a to nejen díky své ještě větší ploše, ale také díky tomu, že dolétne do menší hloubky ve vzorku. (Záření s energií rovnou průměrné hodnotě energie tohoto intervalu dolétne ve dřevě do střední vzdálenosti přibližně 2 mm. Naproti tomu záření Mo-K $_{\alpha}$, které má vyšší energii, dolétne do střední vzdálenosti asi 6 mm.) Svazek primárního záření se totiž při prostupu ozařovaným materiálem rozšiřuje a čím hlouběji dolétne, tím je jeho šířka větší. Změny v hustotě dřeva na mikroúrovni mohou být tedy pro rozptýlené záření Mo-K $_{\alpha}$ rozostřené. Nevýhodou intervalu pozadí je však částečné nasycení i pro hustoty menší než 1 g/cm 3 (jak lze nahlédnout v grafu 6.7), které jsou pro dřevo stále typické. To je spojeno opět s tím, že primární záření dolétne do menší hloubky a změny hustoty tak mají na detekovanou intenzitu menší vliv. Vzhledem k tvaru závislosti intenzity na hustotě (reprezentované fluencí v grafu 6.7) u intervalu pozadí jsou při zobrazování letokruhů změny v rámci intervalu nízkých hustot (do asi 0,4 g/cm 3) relativně zvýrazněny a změny v rámci intervalu vysokých hustot (od asi 0,6 g/cm 3) utlumeny, což může být někdy výhodou a někdy nevýhodou. Jeví se tak vhodné při analýze letokruhů sledovat intenzitu pozadí a intenzitu comptonovsky rozptýleného Mo-K $_{\alpha}$ zároveň.

U vzorků z první lokality nebylo známo umístění stromů vůči světovým stranám. První vzorek byl proto naskenován ve dvou vybraných směrech napříč letokruhy a skeny byly použity k porovnání změn v zobrazení letokruhů v rámci jednoho stromu. Skenování probíhalo s krokem 30 μ m a v každém bodě bylo nabíráno spektrum po dobu 5 s. Vzdálenost vzorku a ústí rentgenky byla nastavena na 4 mm. Vzorek s vyznačenými místy skenování a stranami označenými **a**, **b**, **c** a **d** je na obrázku 6.11. Pokud bychom ústím rentgenky a okénkem detektoru proložili rovinu, sken označený písmeny **c-a** byl proveden ve směru této roviny a sken **d-b** kolmo na ní. Později bylo zjištěno, že v případě skenování letokruhů je vhodné používat pouze druhý případ, tedy směr kolmý na tuto rovinu. Pokud se totiž v prvním případě skenované místo přiblíží k části letokruhu, kde je přechod mezi různě hustými typy dřeva, sekundární záření může projít oběma typy zároveň, jak je znázorněno na obrázku 6.10. Výsledky skenování tak mohou mít rozmyté přechody mezi vysokými a nízkými hustotami.

Ukázalo se, že vzorek tohoto dřeva má příliš úzké letokruhy na to, aby byla dobře viditelná jejich vnitřní struktura. K prezentaci výsledků tak byla vybrána intenzita pozadí, protože v porovnání s Comptonovým rozptylem lépe zviditelnila menší změny. Sken ve směru **d-b** byl dlouhý zhruba 143 mm (s bodem nula na straně **d**, na obrázku 6.11 úplně vlevo). Na straně **d** vzorku bylo více letokruhů než na straně **b**, nadbytečné letokruhy ze strany **d** byly proto ze skenu odstraněny. Celý sken pak byl rozdělen v místě, kde procházel středem kmene a obě tyto poloviny přiloženy k sobě tak, aby směr v grafu zleva doprava odpovídal směru od středu kmene směrem ke kůře (tedy sken na straně **d** byl zrcadlově převrácen). Protože by byl výsledný obrázek příliš široký, oba skeny **d** i **b** pak byly rozděleny na 3 části. Výsledky jsou na obrázcích 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16 a 6.17.

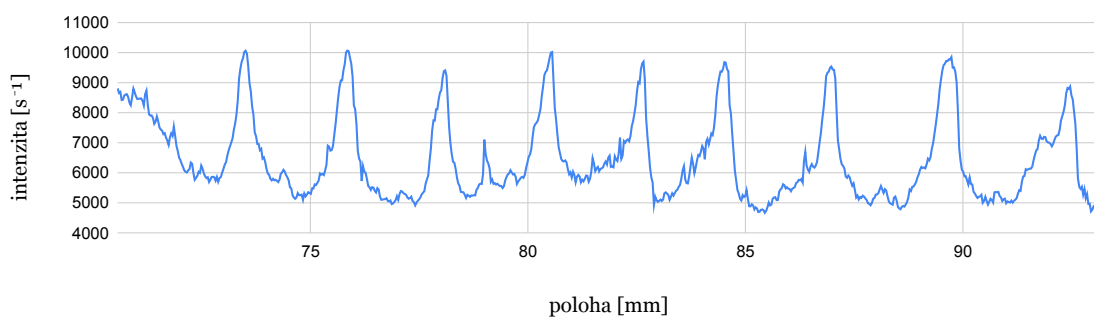


Obrázek 6.10: Problematika skenování vzorku ve směru roviny proložené rentgenkou (R) a detektorem (D). Sekundární záření prochází dřevem s menší hustotou (světle) i dřevem s vyšší hustotou (tmavě).



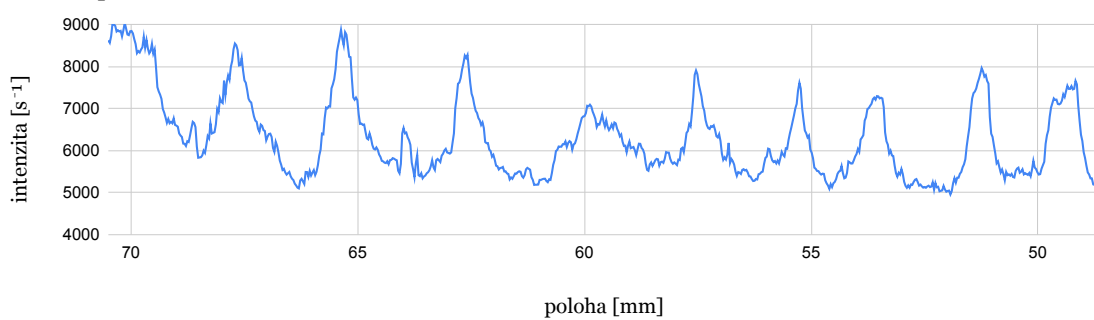
Obrázek 6.11: Vzorek borovice černé z lokality Prachatice s vyznačenými místy skenování.

Směr b, první část



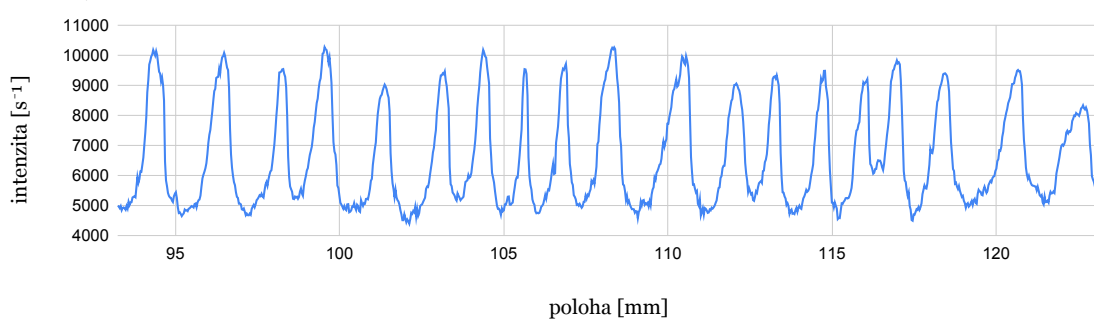
Obrázek 6.12: První část strany skenu **b** vzorku borovice černé z lokality Prachatice.

Směr d, první část



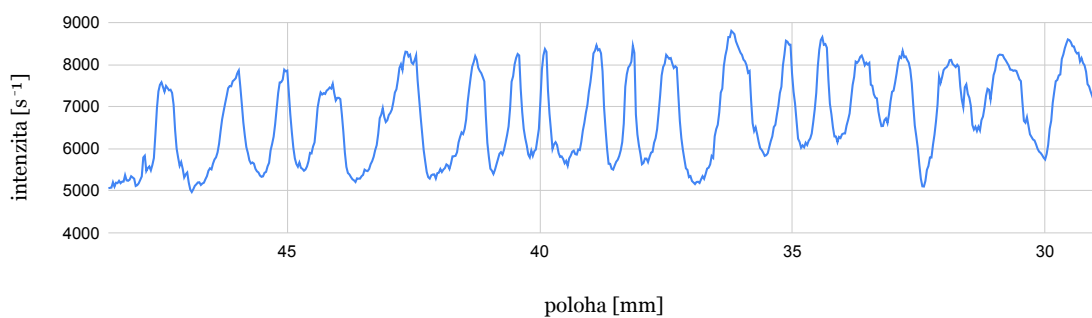
Obrázek 6.13: První část strany skenu **d** vzorku borovice černé z lokality Prachatice.

Směr b, druhá část



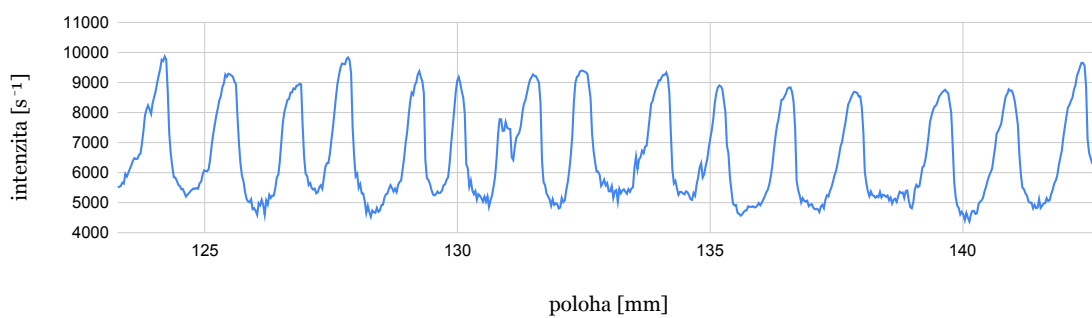
Obrázek 6.14: Druhá část strany skenu **b** vzorku borovice černé z lokality Prachatice.

Směr *d*, druhá část



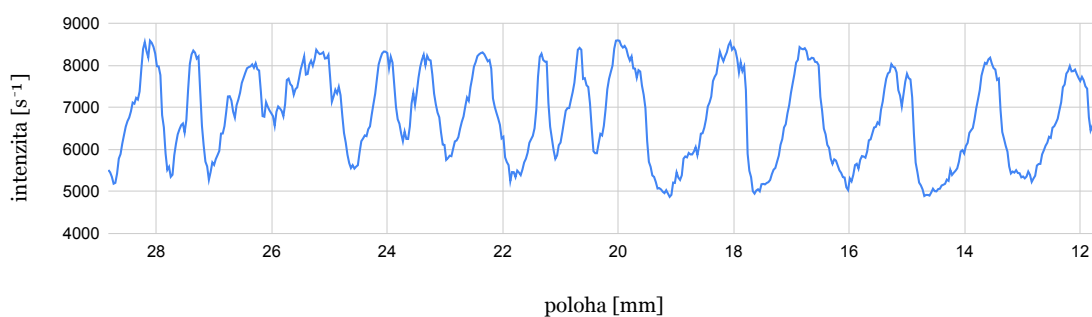
Obrázek 6.15: Druhá část strany skenu *d* vzorku borovice černé z lokality Prachatice.

Směr *b*, třetí část

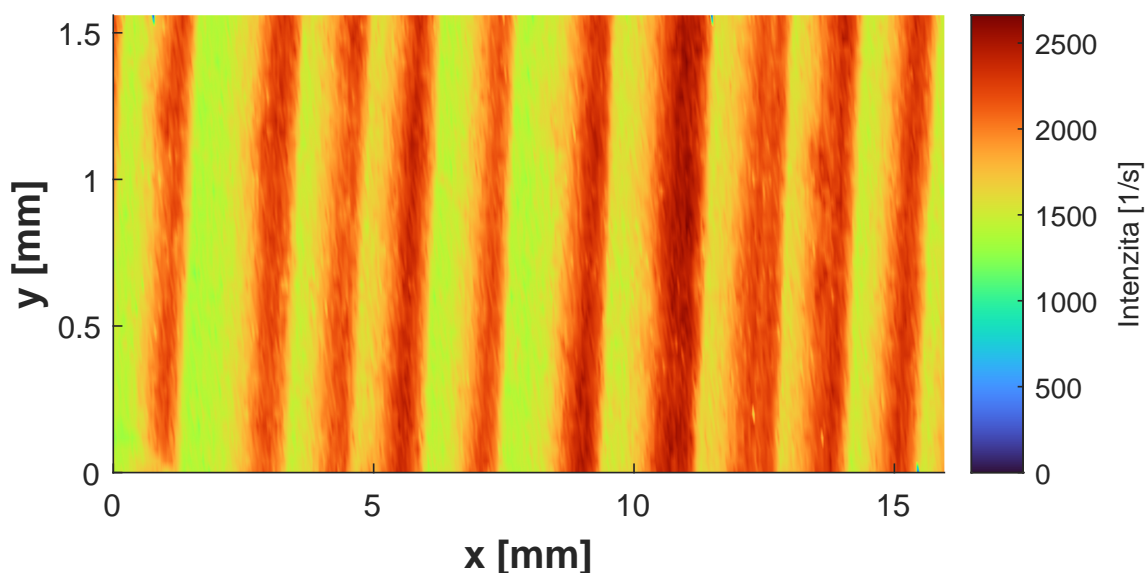


Obrázek 6.16: Třetí část strany skenu *b* vzorku borovice černé z lokality Prachatice.

Směr *d*, třetí část



Obrázek 6.17: Třetí část strany skenu *d* vzorku borovice černé z lokality Prachatice.



Obrázek 6.18: Plošný sken borovice černé z lokality Prachatice.

V grafech lze nahlédnout, že skenování zobrazilo množství zajímavých artefaktů u různých letokruhů, jako například malé lokální zvýšení hustoty nebo rozštěpení vrcholů píků. Tyto artefakty ale většinou nejsou viditelné u stejného letokruhu na druhé straně vzorku. Na obou stranách se příležitostně dalo pozorovat spíše jen zvýšené pozadí mezi dvěma píky. Zobrazování letokruhů pomocí rozptýleného záření se tak ukázalo závislé na orientaci stromu vůči světovým stranám.

Na základě těchto výsledků bylo proto rozhodnuto, že je potřeba připravit nové vzorky, které budou mít širší letokruhy a u kterých bude známa orientace stromu vůči světovým stranám. S těmito znalostmi pak byly vybrány a pokáceny stromy v lokalitě Praha-východ. Skeny těchto vzorků pak byly prováděny vždy od jižní strany po severní a od západní strany po východní.

Jeden ze vzorků z lokality Prachatice byl použit k ještě jednomu měření, a to k plošnému skenování. Bylo naskenováno 40 řádků, přičemž v každém řádku bylo nabráno 400 bodů s délkou kroku $40\ \mu\text{m}$ a dobou měření 1 s. Vzdálenost ústí rentgenky a povrchu vzorku byla 4 mm. Intenzity Comptonovsky rozptýleného Mo-K_α pak byly převedeny do grafu v programu MATLAB a přiloženy na obrázku 6.18. Na obrázku lze pozorovat, že měření rozptýleného záření skutečně přinese nejen spolehlivou informaci o šířce letokruhů, ale také informaci o hustotě (letokruhy s podobnou šířkou mohou mít různou intenzitu Comptonova rozptylu a tedy i různou hustotu dřeva). Graf 6.18 je vykreslen s interpolací mezi jednotlivými hodnotami pomocí v MATLABu předdefinované funkce *surf*. Fotografie z nabírání dat a plošně skenovaný vzorek jsou na obrázku 6.19 a 6.20.

6.2.4 Lokalita Praha-východ

Cílem skenování vzorků uvedených v této sekci bylo prokázat, že vizualizace letokruhů pomocí rozptýleného záření včetně jejich vnitřní struktury má podobný vý-



Obrázek 6.19: Fotografie z plošného skenování borovice černé z lokality Prachatice.



Obrázek 6.20: Vzorek borovice černé z lokality Prachatice, který byl skenován plošně.

sledek pro různé stromy jednoho druhu z dané oblasti. Pozitivní výsledek takového experimentu má potenciální využití v dendrochronologii, a to jak v dendroarcheologii, tak v dendroekologii. Vzdálenost ústí rentgenky a povrchu vzorku byla u každého měření nastavena na 4 mm a doba měření jednoho spektra 2 s. Skeny byly prováděny s krokem 30 μm vždy ve směru z jižní strany na severní a poté ze západní strany na východní, přičemž v obou směrech sken vždy prošel středem kmene. Vzorky s velkým průměrem kmene byly o něco více problematické kvůli nerovnému povrchu - vzdálenost ústí rentgenky a povrchu vzorku tak nebyla po celou dobu měření rovna 4 mm, ale kolísala. U skenu ze západu na východ borovice č. 3 byl jeden sken proveden do středu kmene, poté poloha rentgenky upravena tak, aby se vzdálenost opět více blížila 4 mm, a poté byl proveden zbytek skenu.

Borovice černá s velkým průměrem kmene

Vzorek borovice č. 1 je přiložen na obrázku 6.21 s vyznačenou oblastí skenování. Lze si všimnout nerovného povrchu jak co se týče tloušťky vzorku, tak rozdrásanosti dřeva.

Obdobně vzorek borovice č. 2 je přiložen na obrázku 6.22. Lze si všimnout, že střed kmene je více posunut směrem k severní straně. Vzorek borovice č. 3 měl oproti tomu střed kmene v podobné poloze jako vzorek č. 1. Vzorek č. 2 se tak od ostatních vzorků nutně lišil i co se týče vzhledu skenu, a to především na severní, ale i západní a východní části. Na jižní straně kmenů však byla nalezena podobnost mezi všemi třemi vzorky zároveň, jak lze nahlédnout na obrázcích 6.23, 6.24 a 6.25, kde je výběr nejlepší části jižního skenu blízko kůře. Lze skutečně vidět, že vnitřní struktura hustoty (zde reprezentovaná intenzitou pozadí) v rámci určitého letokruhu je podobná u třech náhodně vybraných stromů z jednoho lesa. Ve skenech severní, západní a východní strany kmenů se dala nalézt podobnost i se vzorkem č. 2, nebyla však tolik výrazná. U severní a východní strany tak přikládáme k porovnání jen vzorek č. 1 a 3. Nejlepší (vzájemně nejvíce podobná) část skenu severní strany - tentokrát přibližně na jejím prostředku, je přiložena na obrázcích 6.26 a 6.27. Nejlepší část skenu západní strany - opět nejbližší kůře, je přiložena na obrázcích 6.28, 6.29 a 6.30. Nakonec nejlepší část skenu východní strany - přibližně na jejím prostředku, je přiložena na obrázcích 6.31 a 6.32.

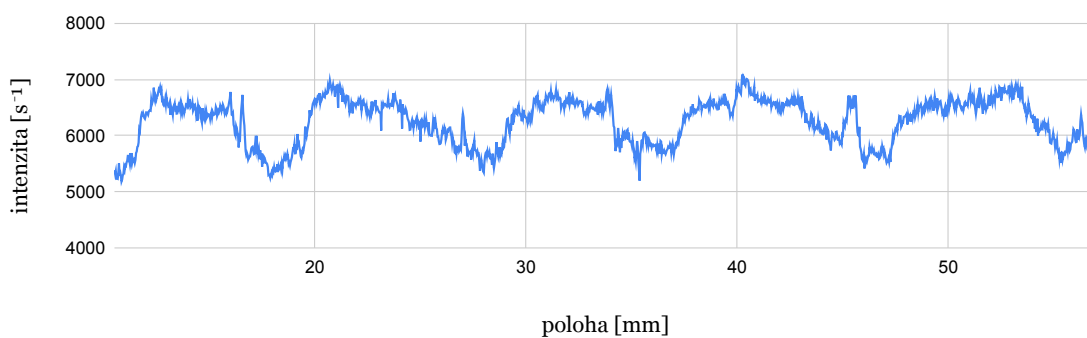


Obrázek 6.21: Vzorek borovice č. 1 z lokality Praha-východ s vyznačenou oblastí skenování. V dolní části je označen jih písmenem J.



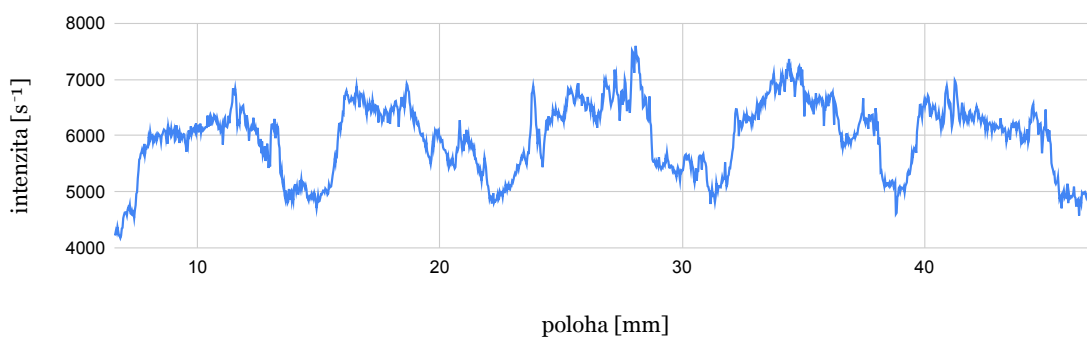
Obrázek 6.22: Vzorek borovice č. 2 z lokality Praha-východ s vyznačenou oblastí skenování.

Borovice 1 - jih, pozadí



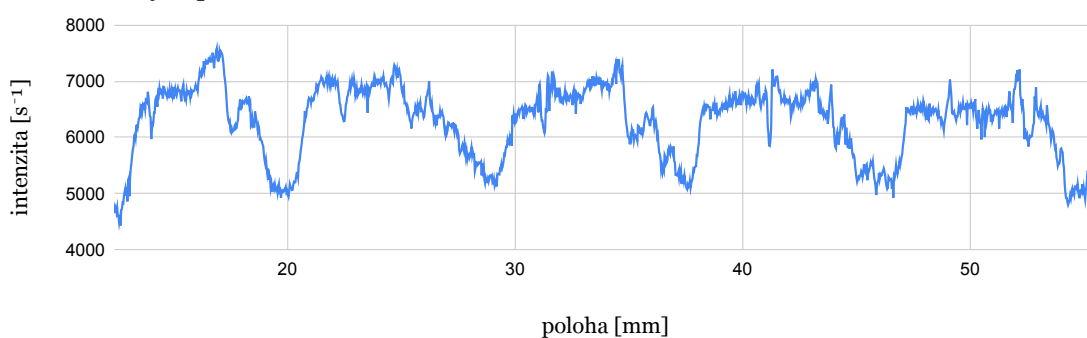
Obrázek 6.23: Část skenu nejbliže kůře jižní strany kmene borovice č. 1 s intervalem pozadí.

Borovice 2 - jih, pozadí



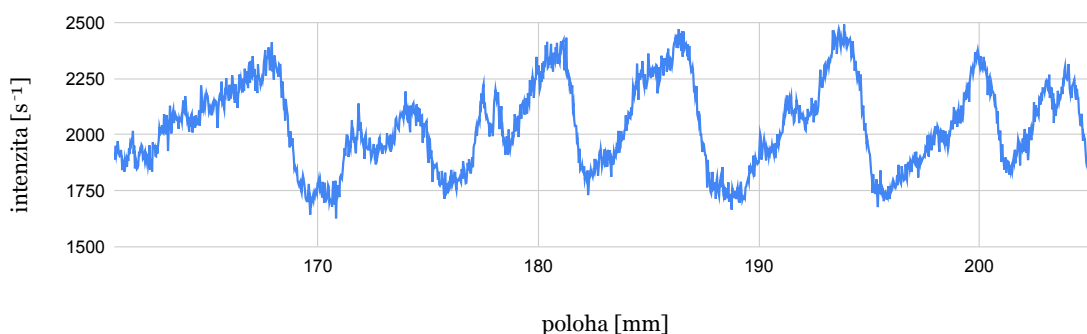
Obrázek 6.24: Část skenu nejbliže kůře jižní strany kmene borovice č. 2 s intervalem pozadí.

Borovice 3 - jih, pozadí



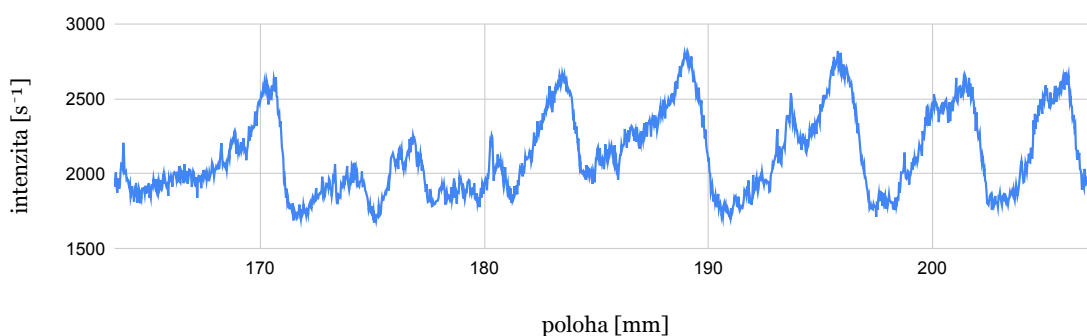
Obrázek 6.25: Část skenu nejbliže kůře jižní strany kmene borovice č. 3 s intervalem pozadí.

Borovice 1 - sever, Comptonův rozptyl



Obrázek 6.26: Část skenu přibližně uprostřed severní strany kmene borovice č. 1 s intervalem pozadí.

Borovice 3 - sever, Comptonův rozptyl



Obrázek 6.27: Část skenu přibližně uprostřed severní strany kmene borovice č. 3 s intervalem pozadí.

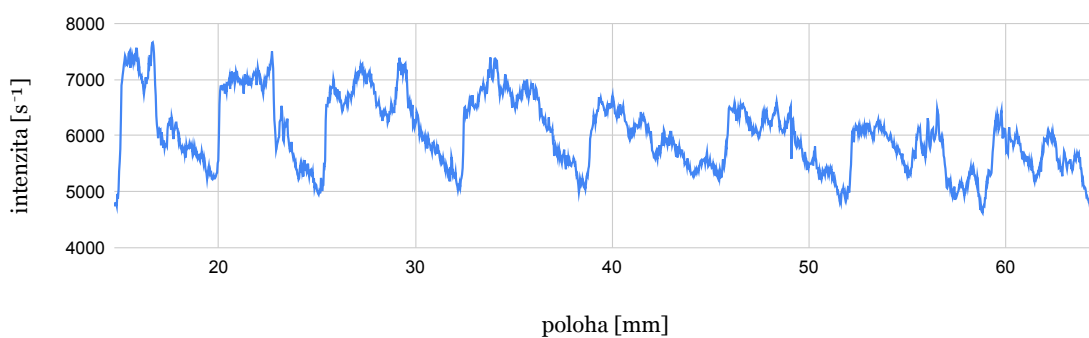
Borovice černá s malým průměrem kmene

Vzorek borovice č. 4 s malým průměrem kmene z jihovýchodního okraje lesa je přiložen na obrázku 6.33 s vyznačenou oblastí skenování.

Nejlepší část skenu jižní strany - blíže středu kmene, je přiložena na obrázcích 6.34, 6.35, 6.36 a 6.37. Pro porovnání specifik obou druhů rozptýleného záření byl přiložen comptonovsky rozptýlený Mo-K_α i interval pozadí. Nejlepší část skenu severní strany - opět blíže středu kmene, je přiložena na obrázcích 6.38 a 6.39. V případě vzorků borovic s malým i velkým průměrem kmene ukazovala severní strana kmene menší podobnost a lepší se jevílo porovnávat zde skeny pomocí Comptonova rozptylu.

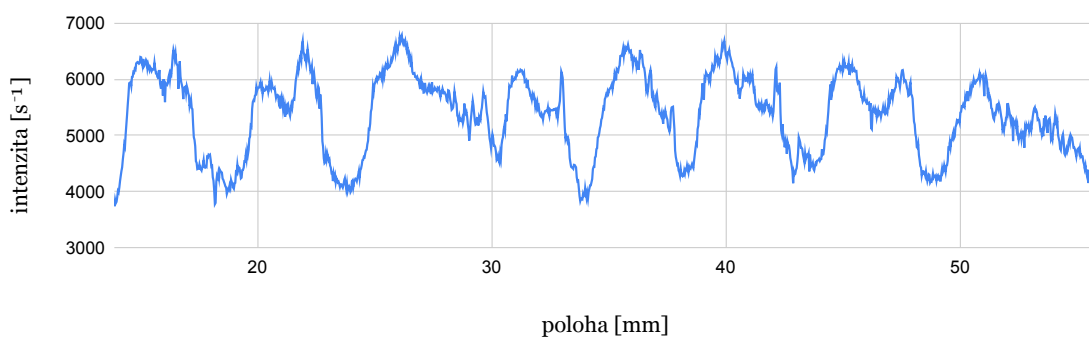
Po celé délce skenu západní strany kmenů borovic 4 a 5 byla zjištěna velmi výrazná podobnost mezi oběma vzorky, přičemž pro comptonovsky rozptýlený Mo-K_α byla o něco výraznější než pro interval pozadí. Ze všech skenovaných vzorků se právě západní části borovic 4 a 5 podobaly nejvíce. Sken západní strany byl proto rozdělen na část A, B a C a pro ilustraci přiložen celý na obrázcích 6.40, 6.41, 6.42, 6.43,

Borovice 1 - západ, pozadí



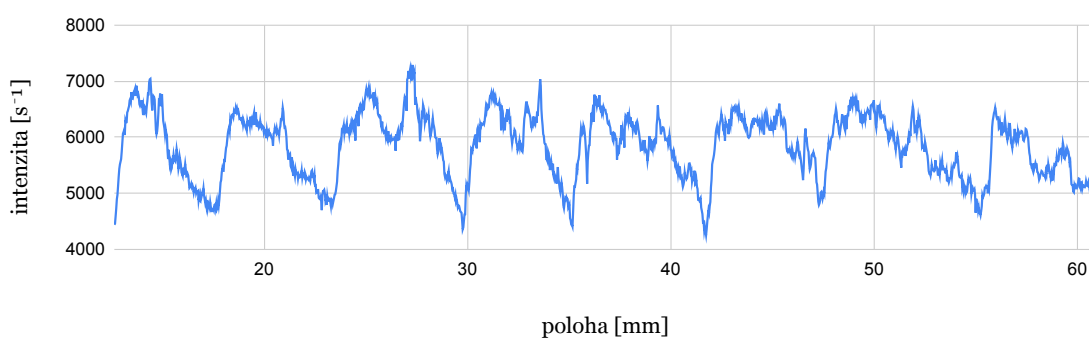
Obrázek 6.28: Část skenu nejbližší kůře západní strany kmene borovice č. 1 s intervalem pozadí.

Borovice 2 - západ, pozadí



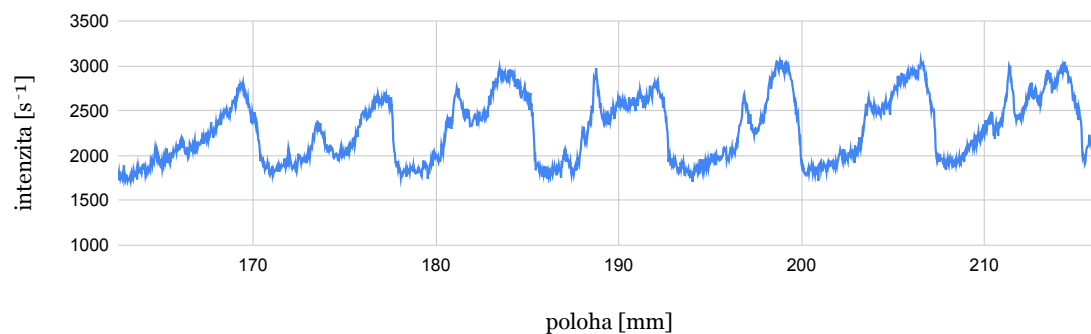
Obrázek 6.29: Část skenu nejbližší kůře západní strany kmene borovice č. 2 s intervalem pozadí.

Borovice 3 - západ, pozadí



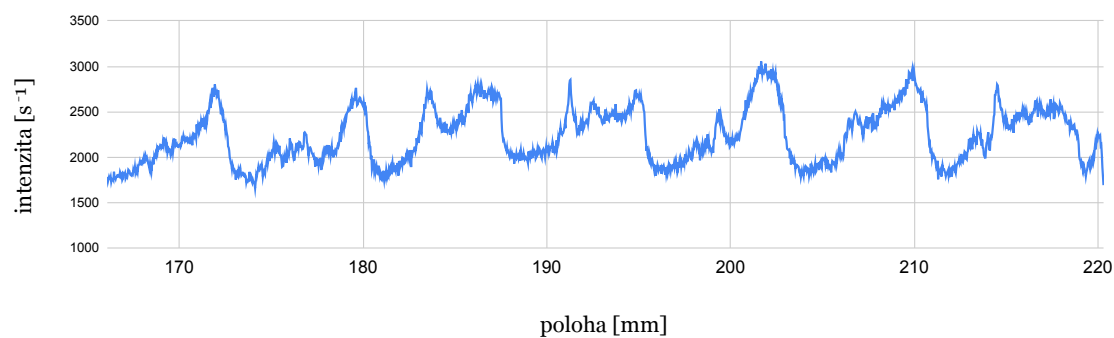
Obrázek 6.30: Část skenu nejbližší kůře západní strany kmene borovice č. 3 s intervalem pozadí.

Borovice 1 - východ, Comptonův rozptyl



Obrázek 6.31: Část skenu přibližně uprostřed východní strany kmene borovice č. 1 pro comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

Borovice 3 - východ, Comptonův rozptyl

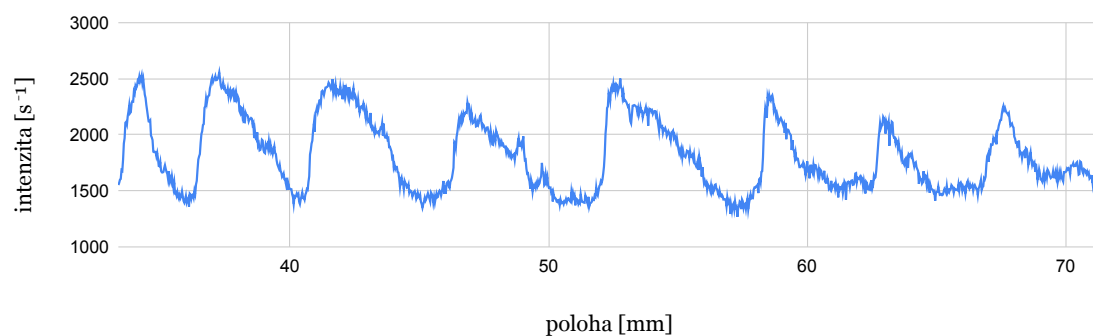


Obrázek 6.32: Část skenu přibližně uprostřed východní strany kmene borovice č. 3 pro comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .



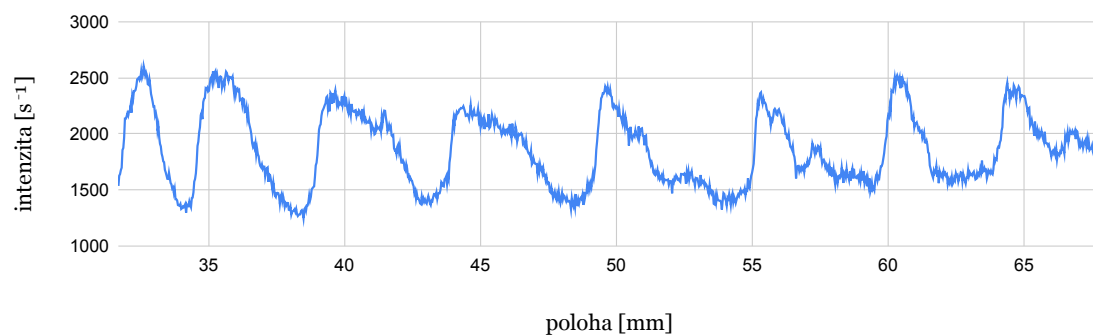
Obrázek 6.33: Vzorek borovice černé č. 4 z lokality Praha-východ s vyznačenou oblastí skenování. V dolní části je označen jih písmenem J.

Borovice 4 - jih, Comptonův rozptyl



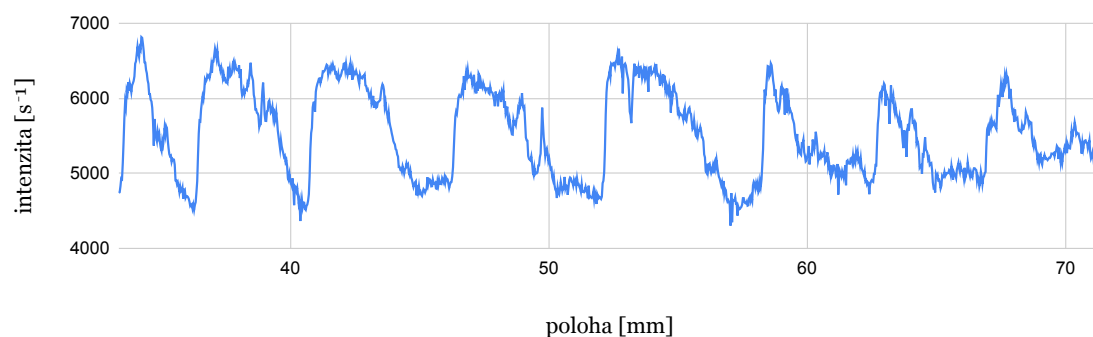
Obrázek 6.34: Část skenu blíž střeđu jižní strany kmene borovice č. 4 pro comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

Borovice 5 - jih, Comptonův rozptyl



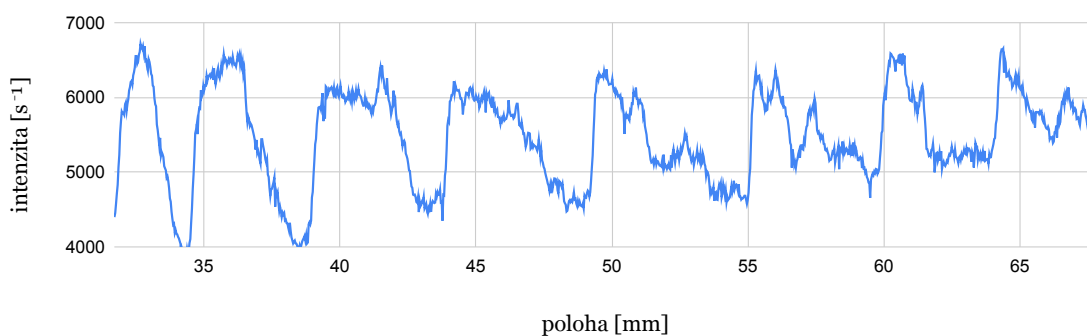
Obrázek 6.35: Část skenu blíž střeđu jižní strany kmene borovice č. 5 pro comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

Borovice 4 - jih, pozadí



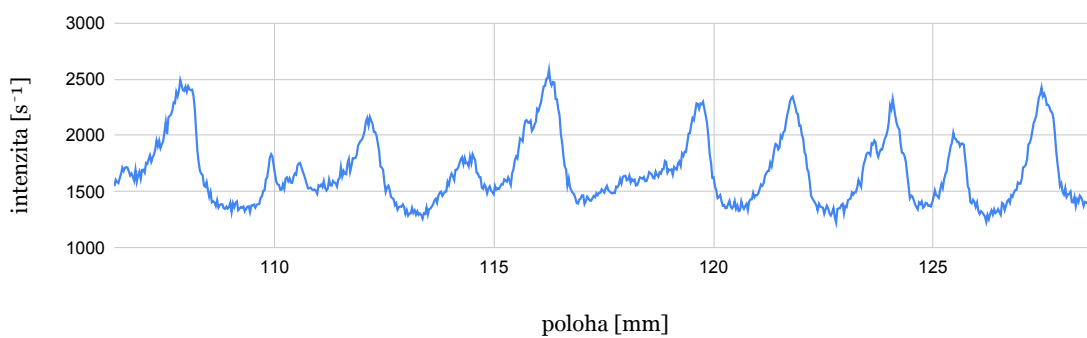
Obrázek 6.36: Část skenu blíž střeđu jižní strany kmene borovice č. 4 pro pozadí.

Borovice 5 - jih, pozadí



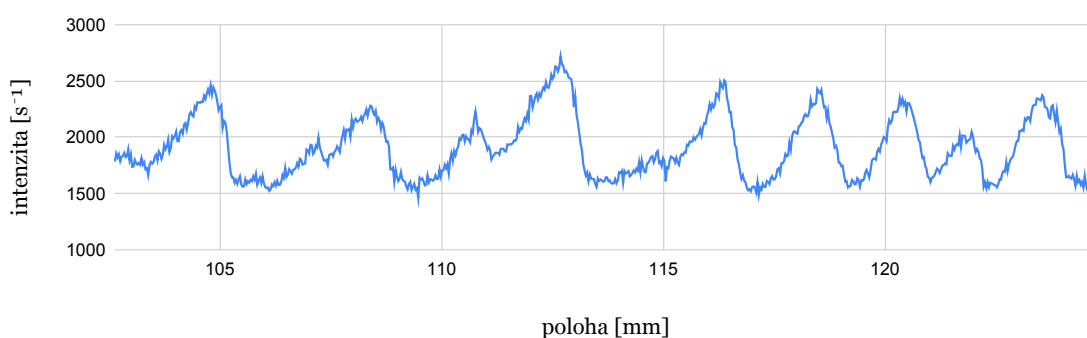
Obrázek 6.37: Část skenu blíže středu jižní strany kmene borovice č. 5 pro pozadí.

Borovice 4 - sever, Comptonův rozptyl



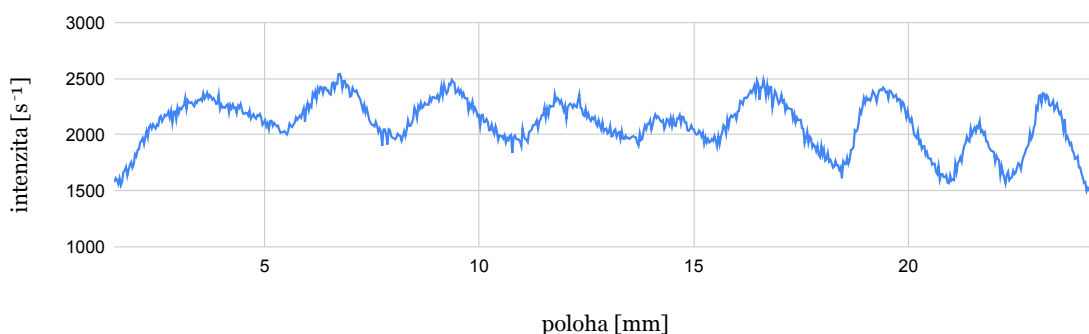
Obrázek 6.38: Část skenu blíže kůře severní strany kmene borovice č. 4 pro Comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

Borovice 5 - sever, Comptonův rozptyl



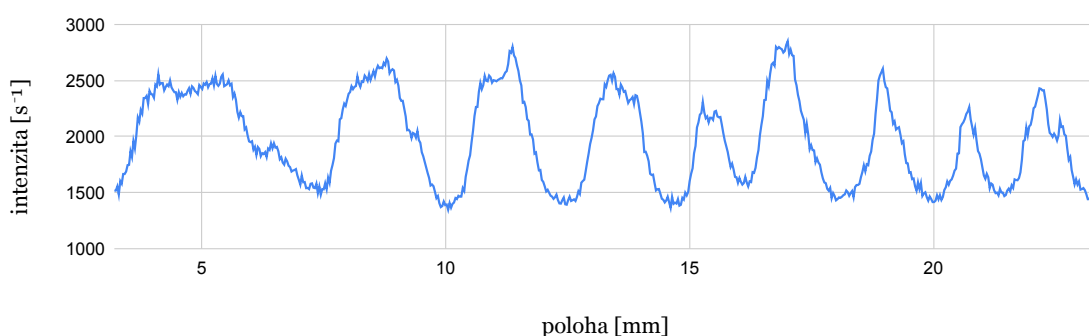
Obrázek 6.39: Část skenu blíže kůře severní strany kmene borovice č. 5 pro Comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

Borovice 4 - západ, Comptonův rozptyl, část A



Obrázek 6.40: První část skenu západní části kmene borovice č. 4 pro comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

Borovice 5 - západ, Comptonův rozptyl, část A



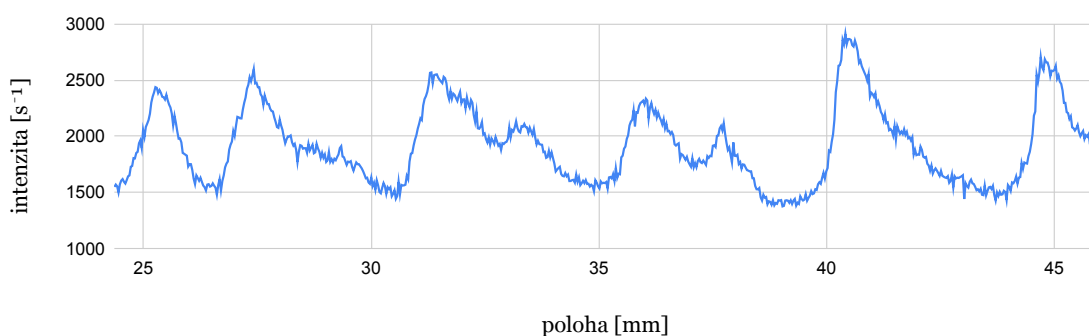
Obrázek 6.41: První část skenu západní strany kmene borovice č. 5 pro comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

6.44 a 6.45. Sken východní strany kmene borovice č. 5 nebyl z technických důvodů proveden.

Lípa

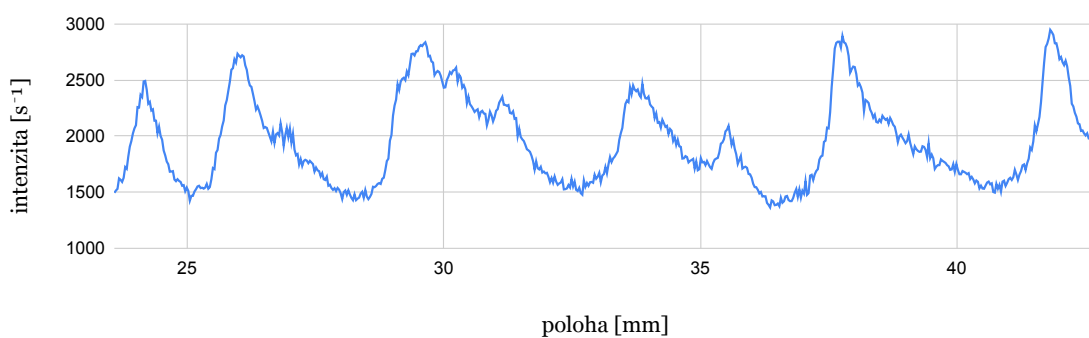
Posledním vzorkem z lokality Praha-východ bylo dřevo lípy, které je na obrázku 6.48 společně s oblastí skenování. Při dendrochronologickém datování je dřevo tohoto stromu velmi problematické, protože se nedá dobře stanovit šířka jeho letokruhů. Lipové dřevo bylo přitom hojně používáno například na výrobu sošek. Na rozdíl od všech ostatních skenovaných vzorků vykazovala intenzita pozadí mnohem větší fluktuaci než intenzita Comptonova rozptylu. K prezentaci výsledků byl proto vybrán právě Comptonův rozptyl. I ten však vykazoval velkou fluktuaci, výsledky proto byly zprůměrovány takovým způsobem, že každý i -tý bod zprůměrovaného skenu byl vytvořen jako průměr z bodů i , $i + 1$, $i + 2$, $i + 3$ a $i + 4$ skenu původního. Poslední čtyři body skenu pak byly zkopírovány bez průměrování. Výsledný sken byl rozdělen na dvě části a přiložen v grafech na obrázcích 6.46 a 6.47. Z obrázku 6.48 lze dupo-

Borovice 4 - západ, Comptonův rozptyl, část B



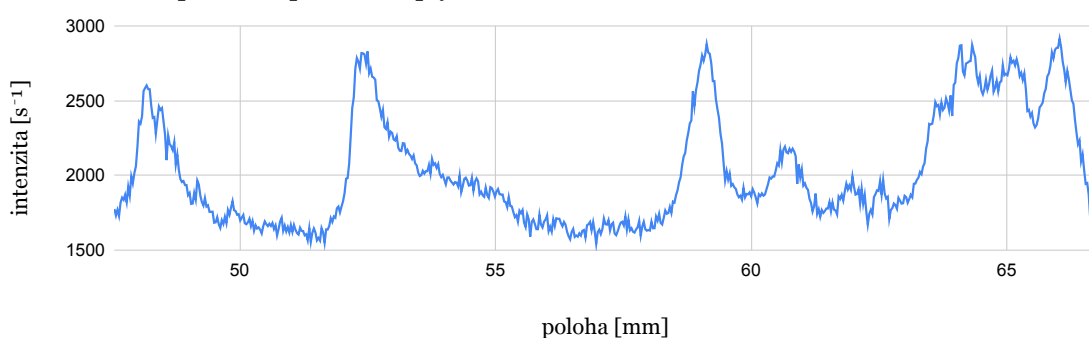
Obrázek 6.42: Druhá část skenu západní části kmene borovice č. 4 pro comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

Borovice 5 - západ, Comptonův rozptyl, část B



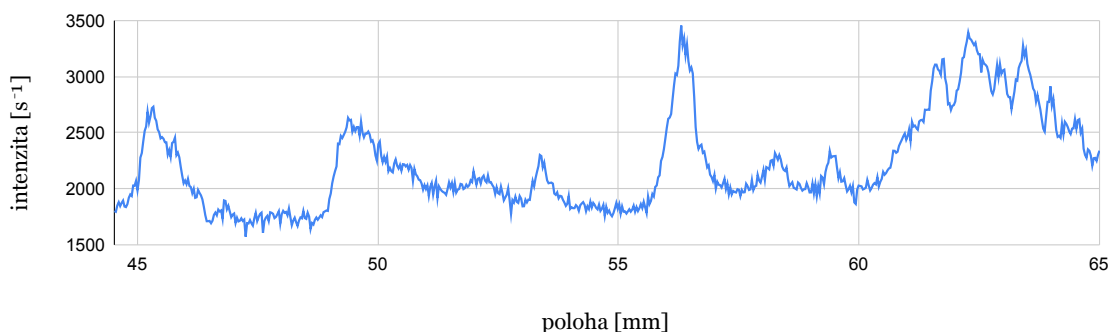
Obrázek 6.43: Druhá část skenu západní strany kmene borovice č. 5 pro comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

Borovice 4 - západ, Comptonův rozptyl, část C



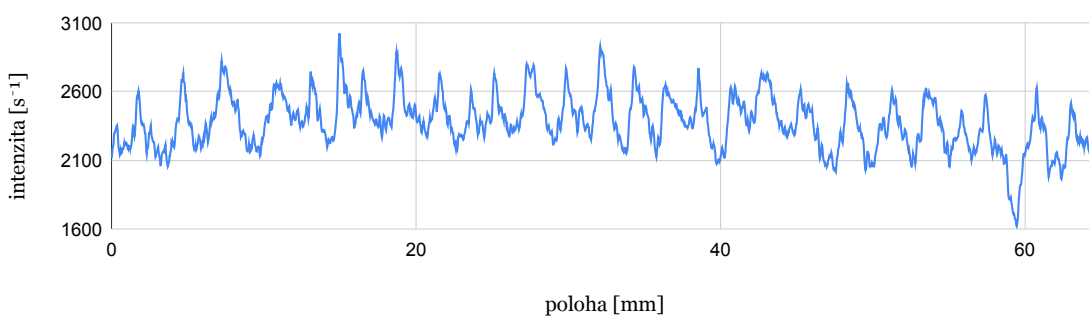
Obrázek 6.44: Třetí část skenu západní strany kmene borovice černé č. 4 pro comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

Borovice 5 - západ, Comptonův rozptyl, část C



Obrázek 6.45: Třetí část skenu západní strany kmene borovice černé č. 5 pro comptonovsky rozptýlený Mo- K_{α} .

Comptonův rozptyl Mo-K α ve dřevu lípy



Obrázek 6.46: Měření intenzity comptonovsky rozptýleného Mo- K_{α} ve dřevu lípy blíže středu kmene.

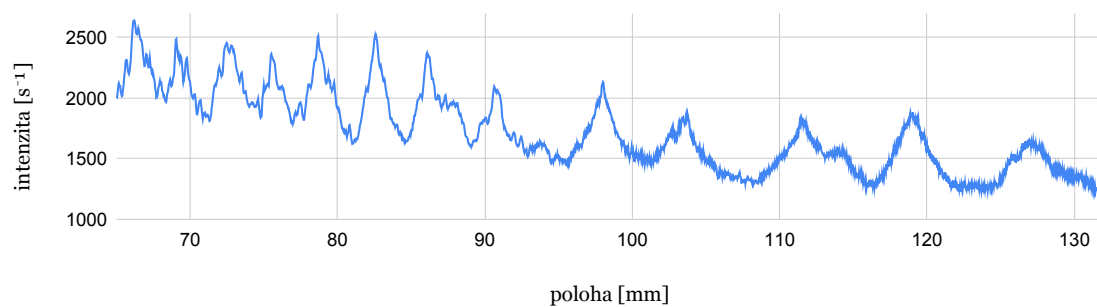
čítat, že sken byl proveden přes 41 viditelných letokruhů, stejně tak lze dopočítat v grafech 6.46 a 6.47 41 píků. Existuje tak potenciál využití rozptýleného záření při dendrochronologii dřeva lípy (především u vzorků, kde je žádoucí nedestruktivnost) k lepšímu odhadu šířky letokruhů. Navíc existuje šance, že by se podobnost se standardy dala hledat přímo prostřednictvím samotného rentgenfluorescenčního skenu. Oba přístupy - jak možnost dopočítání šířky letokruhů, tak možnost tvorby standardu jakožto samotného skenu, vyžadují bližší zkoumání, které může na tuto práci navazovat.

6.3 Hustota dřeva

6.3.1 Tvorba kalibrační křivky

Vzhledem k monotónní závislosti fluence rozptýleného záření na hustotě dřeva prezentované v grafech 6.7, 6.8 a 6.9 se lze pokusit provést kalibraci intenzity vybraného typu záření na hustotu. Ze stejných důvodů, jako byl vybrán k vizualizaci

Comptonův rozptyl Mo-K α ve dřevu lípy



Obrázek 6.47: Měření intenzity comptonovsky rozptýleného Mo-K α ve dřevu lípy blíže kůře.



Obrázek 6.48: Vzorek lípy s vyznačenou oblastí skenování.

letokruhů v sekci 6.2.2, byl i k tomuto účelu vybrán comptonovsky rozptýlený Mo-K $_{\alpha}$ a interval pozadí. K provedení kalibrace byly vyzkoušeny dvě cesty, kterými je možné se vydat. První byla cesta tvorby fyzických standardů na bázi velmi jemných pilin slisovaných do pelety. Existoval předpoklad, že při dosažení velikosti částic v řádu desítek mikrometrů bude při mikro-XRF zaručena homogenita jak co se týče hustoty, tak prvkového složení. Bylo vybráno devět druhů dřeva různé hustoty (od balsy, která byla nejlehčí, po akát, který byl nejtěžším vybraným dřevem) a jemné piliny byly vytvářeny pomocí pásové brusky. Interval hustoty, kterého by nebylo ani po slisování prášku do pelet dosaženo, byl v plánu pokrýt extrapolací nebo jiným dřevu blízkým materiálem. Po vyrobení těchto prášků vyšlo najevo, že jsou kontaminovány kovy z brusného pásu. Z tohoto důvodu a také vzhledem k enormní náročnosti přípravy bylo pak od tohoto způsobu kalibrace upuštěno. Druhým způsobem byla kalibrace pomocí simulace v programu MCNPX. K tomuto účelu bylo nejprve vybráno několik organických materiálů (prvkovým složením tedy blízkým dřevu), jejichž hustotu bylo možné experimentálně stanovit (změření objemu a zvážení). K těmto materiálům byla přidána také voda a referenční materiál, který byl později použit ke kvantitativní analýze. Jedná se o usušené listy špenátu, které byly rozemlety na velmi jemný prášek. Tento prášek byl natlačen do Petriho misky pro dosažení vyšší hustoty a skenován na mikro-XRF aparatuře. Byla nabírána spektra ve 20x20 bodech po 50 μm , každé po dobu 5 s. U všech ostatních materiálů bylo změřeno 10 bodů po 300 μm , kde každé spektrum bylo nabíráno také po dobu 5s. Vzdálenost vzorku a ústí rentgenky byla vždy nastavena na 4 mm. Všechny materiály, jejichž změřené hustoty, intenzity pozadí a intenzity comptonovsky rozptýleného Mo-K $_{\alpha}$ jsou shrnuty v tabulce 6.2.

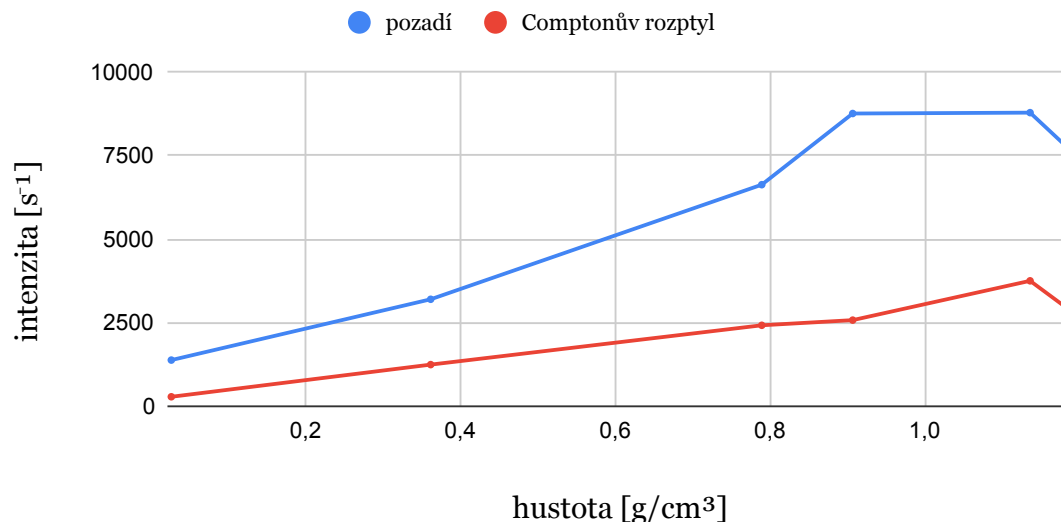
Tabulka 6.2: Materiály použité k validaci metody kalibrace, jejich změřené hustoty, intenzity pozadí a intenzity comptonovsky rozptýleného Mo-K $_{\alpha}$.

materiál	hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	intenzita pozadí [s^{-1}]	intenzita Comp. r. [s^{-1}]
molitan	0,026	1381	283
špenát	0,361	3202	1246
líh	0,789	6633	2423
polyetylen	0,887	11418	4202
olej	0,907	8764	2578
voda	0,998	4495	1594
silon	1,136	8790	3755
plexisklo	1,186	7696	2888
teflon	2,140	3748	1875

Pokud vyneseme hodnoty z tabulky 6.2 pro molitan, špenát, líh, olej, silon a plexisklo do grafu, výsledné křivky budou tvarem přibližně kopírovat simulované závislosti fluencí pozadí a Comptonova rozptylu na hustotě z grafů 6.7 a 6.8. U pozadí můžeme pozorovat i nasycení pro vyšší hustoty stejně jako v grafu 6.7. Voda a teflon jsou ostatním materiálům chemicky už poměrně vzdálené, do křivky proto nesesí. Překvapivě do křivky nesesí také polyetylen. Tato skutečnost byla ověřena simulací, kdy byl materiál polyethylenu definován v programu MCNPX (jakožto materiál obsahující uhlík a vodík v poměru jedna ku dvěma) s hustotou rovnou hodnotě z

Měřená intenzita pozadí a Comptonova rozptylu

molitan, špenát, líh, olej, silon, plexisklo



Obrázek 6.49: Měřená intenzita pozadí a Comptonova rozptylu pro materiály molitan, špenát, líh, olej, silon a plexisklo.

tabulky 6.2. Dále byl v programu MCNPX analogicky definován líh. Byl spočítán podíl změřené intenzity pozadí polyethylenu a lihu jako 1,7 a podíl simulované fluence pozadí polyethylenu a lihu jako 1,6. Tyto hodnoty si jsou velmi blízké, výsledek experimentu, kdy polyethylen do křivky neseděl, byl proto označen za validní.

Křivky v grafu na obrázku 6.49 by se teoreticky už daly použít jako kalibrační, tato kalibrace by ale nemusela být příliš přesná. Byly tak provedeny simulace v MCNPX také všech dalších materiálů uvedených v tabulce 6.2 analogicky jako u polyethylenu a lihu. Složení slunečnicového oleje bylo odhadnuto jako z 5% kyselina palmitová, 5% kyselina stearová, 30% kyselina olejová a z 60% kyselina linolová. Při přepočítání tohoto složení na poměr uhlíku, vodíku a kyslíku vyjde poměr 179 ku 328 ku 20. Molitan byl zvolen jako polyuretan se stechiometrickým vzorcem $C_{27}H_{36}N_2O_{10}$. Pro simulaci špenátu byl použit certifikát jeho složení jakožto referenčního materiálu SRM NIST 1570a, přičemž zde neuvedená hlavní makrosložka byla odhadnuta podobně jako v simulacích popsanych v sekci 6.2.1. Kopie tabulek s koncentracemi prvků uvedenými v tomto certifikátu jsou na obrázcích 6.50, 6.51 a 6.52. V certifikátu není uvedena koncentrace Fe, přestože v měřených spektrech je vidět, že ho tento referenční materiál obsahuje značné množství. Plocha píku Fe proto byla spočtena pomocí programu PyMCA a jeho množství odhadnuto díky citlivosti spočtené pro Mn. Materiály, jejich reálné nebo hypotetické stechiometrické vzorce, fluence pozadí a fluence comptonovsky rozptýleného Mo- K_{α} z provedené simulace v MCNPX jsou shrnuty v tabulce 6.3.

Poté byl u každého materiálu vypočten poměr intenzita/fluence pro pozadí i pro Comptonův rozptyl. Pokud výpočetní model odpovídal realitě, měl by se tento

Table 1. Certified Mass Fraction Values (Dry-Mass Basis) of Constituent Elements

Element	Mass Fraction (%)	Coverage Factor (<i>k</i>)
Calcium	1.526 ± 0.066	2.0299
Phosphorus	0.5187 ± 0.0067	1.9772
Potassium	2.900 ± 0.026	2.3226
Sodium	1.821 ± 0.023	1.9943

Element	Mass Fraction (mg/kg)	Coverage Factor (<i>k</i>)	Element	Mass Fraction (mg/kg)	Coverage Factor (<i>k</i>)
Aluminum	310 ± 15	2.0102	Mercury	0.0297 ± 0.0021	2.0492
Arsenic	0.068 ± 0.012	2.0561	Nickel	2.142 ± 0.058	1.9709
Boron	37.7 ± 1.2	2.0127	Selenium	0.1152 ± 0.0043	2.0371
Cadmium	2.876 ± 0.058	2.0464	Strontium	55.54 ± 0.50	2.5029
Cobalt	0.393 ± 0.030	2.0320	Thorium	0.0480 ± 0.0017	2.0053
Copper	12.22 ± 0.86	2.0488	Vanadium	0.568 ± 0.017	2.4938
Manganese	76.0 ± 1.2	1.9855	Zinc	82.3 ± 3.9	2.0136

Obrázek 6.50: Certifikované hmotnostní koncentrace prvků uvedené v certifikátu referenčního materiálu SRM NIST 1570a.

Table 2. Reference Mass Fraction Values (Dry-Mass Basis) of Constituent Elements

Element	Mass Fraction (%)
Nitrogen (Total)	6.06 ± 0.20

Element	Mass Fraction (mg/kg)	Element	Mass Fraction (mg/kg)
Europium	0.0055 ± 0.0010	Rubidium	12.7 ± 1.6
Scandium	0.0055 ± 0.0006	Uranium	0.155 ± 0.023

Obrázek 6.51: Referenční hmotnostní koncentrace prvků uvedené v certifikátu referenčního materiálu SRM NIST 1570a.

Table 3. Information Mass Fraction Values (Dry-Mass Basis) of Constituent Elements

Element	Mass Fraction (%)
Magnesium	0.9
Sulfur	0.5
Element	Mass Fraction (mg/kg)
Lead	0.2

Obrázek 6.52: Ostatní hmotnostní koncentrace prvků uvedené v certifikátu referenčního materiálu SRM NIST 1570a.

Tabulka 6.3: Materiály, jejich složení definované v simulaci v MCNPX, fluence pozadí a fluence comptonovsky rozptýleného Mo-K α jakožto výsledky této simulace.

materiál	složení	fluence pozadí [cm ⁻²]	fluence Comp. r. [cm ⁻²]
molitan	C ₂₇ H ₃₆ N ₂ O ₁₀	7,12·10 ⁻⁵	1,30·10 ⁻⁵
špenát	-	1,70·10 ⁻⁴	6,13·10 ⁻⁵
líh	C ₂ H ₆ O	4,38·10 ⁻⁴	1,51·10 ⁻⁴
polyethylen	CH ₂	6,89·10 ⁻⁴	1,84·10 ⁻⁴
olej	C ₁₇₉ H ₃₂₈ O ₂₀	5,70·10 ⁻⁴	1,77·10 ⁻⁴
voda	H ₂ O	2,90·10 ⁻⁴	1,50·10 ⁻⁴
silon	C ₆ H ₁₁ NO	5,21·10 ⁻⁴	2,00·10 ⁻⁴
plexisklo	C ₅ H ₈ O ₂	4,47·10 ⁻⁴	1,94·10 ⁻⁴
teflon	CF ₂	2,04·10 ⁻⁴	1,45·10 ⁻⁴

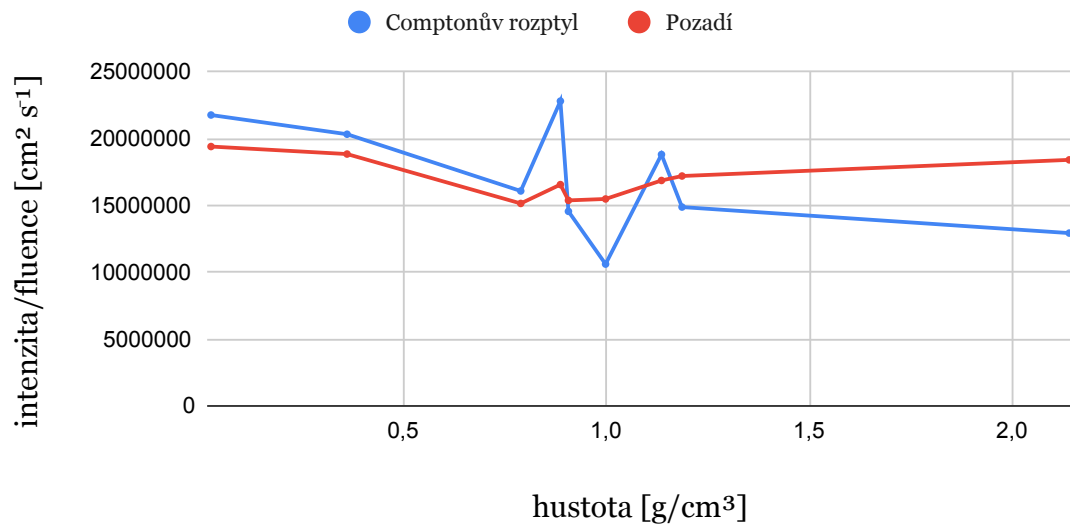
poměr pohybovat kolem konstantní hodnoty. Jak lze nahlédnout v grafu na obrázku 6.53, tento předpoklad byl splněn pro pozadí, nepřiliš dobře pak pro comptonovsky rozptýlený Mo-K α .

Ještě lépe je situace vidět při vynesení do křivky, která spojuje přímo fluence a intenzity jednotlivých materiálů v grafech na obrázcích 6.54 a 6.55. Ke grafům byla doplněna také hodnota v počátku soustavy souřadnic a pro ilustraci byl proveden lineární fit (parametry fitu nebudou ani později k ničemu použity). Lze nahlédnout, že pro Comptonův rozptyl experiment a simulace spolu nesouzní příliš dobře. To je pravděpodobně způsobeno tím, že Comptonův rozptyl je úhlově závislý, přičemž střední úhel rozptylu může být pro každé měření trochu jiný. Naproti tomu pro pozadí došlo k souladu experimentu a simulace, což plyne z dobré linearitě výsledků. Tím se podařilo validovat použitý výpočetní Monte Carlo model.

Povedlo se tedy prokázat, že zadaná simulace (včetně polohy detekčního krystalu a definice zdrojového členu) dokáže věrně popsat realitu. Nabízí se proto možnost vytvořit kalibrační křivku rovnou pomocí simulace. Comptonovsky rozptýlený Mo-K α se ke kalibraci neukázal vhodný, bylo proto využito pozadí. Dále byla použita prvková aproximace dřeva popsaná v sekci 6.2.1 a shrnutá v tabulce 6.1. Výsledky

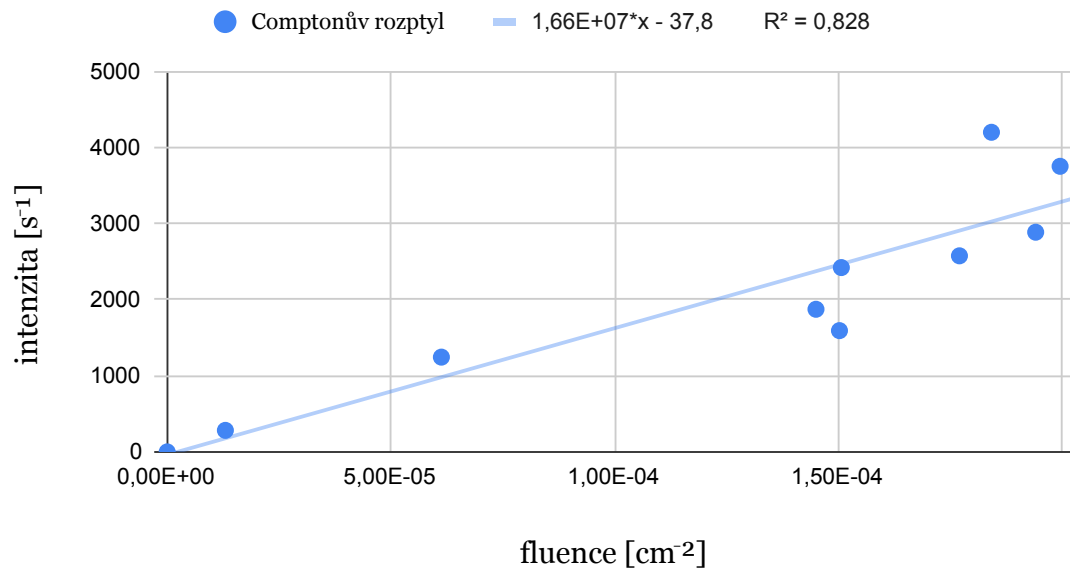
Poměr výsledku experimentu a simulace

molitan, špenát, líh, polyethylen, olej, voda, silon, plexisklo, teflon



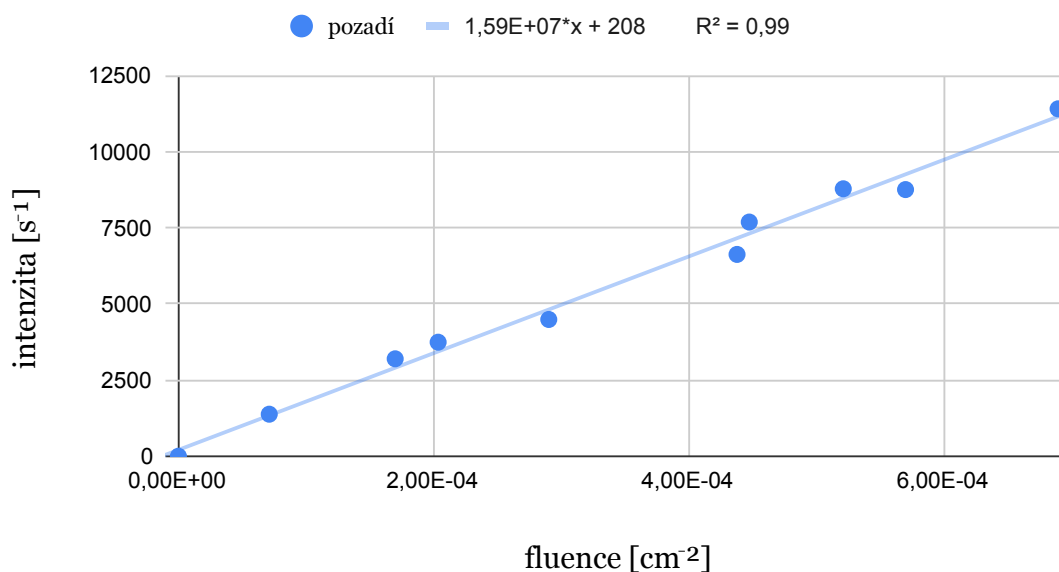
Obrázek 6.53: Poměr změřené intenzity a simulované fluence pozadí a comptonovsky rozptýleného Mo-K_α pro materiály molitan, špenát, líh, polyethylen, olej, vodu, silon, plexisklo a teflon.

Závislost výsledku experimentu na výsledku simulace



Obrázek 6.54: Křivka spojující simulovanou fluenci a měřenou intenzitu comptonovsky rozptýleného Mo-K_α. Rovnice fitu je přiložena pouze pro ilustraci.

Závislost výsledku experimentu na výsledku simulace



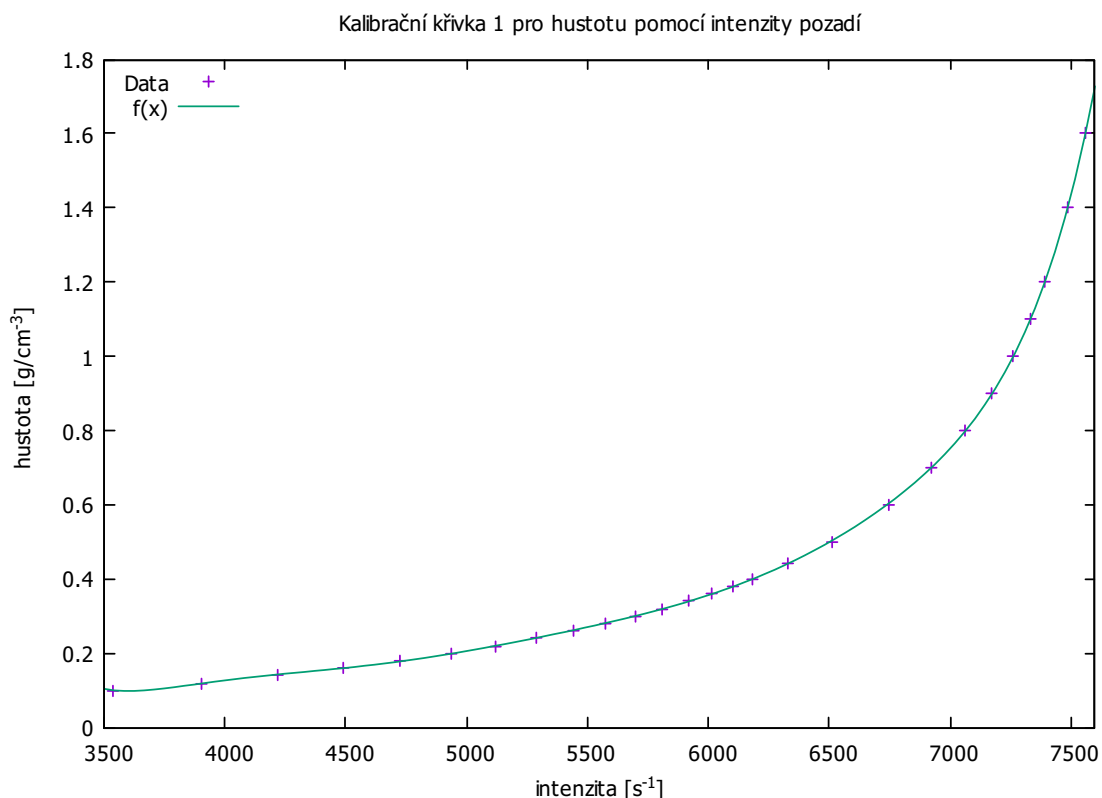
Obrázek 6.55: Křivka spojující simulovanou fluenci a měřenou intenzitu pozadí. Rovnice fitu je přiložena pouze pro ilustraci.

této simulace jsou v grafu 6.7 pouze s tím rozdílem, že pro potřeby kalibrace je třeba mít hustotu na ose y.

Zbývá otázka, jak převést fluenci ze simulace na reálnou intenzitu. K tomu byl využit opět vzorek špenátu natlačený do Petriho misky z experimentů výše. Jakožto jediný referenční materiál pro biologické vzorky na KDAIZ představuje nejlepší dosažitelný vzorek známého složení aproximující dřevo. Pokud budou tedy hodnoty fluence ze simulace přenásobeny poměrem intenzita/fluence vypočteným pro vzorek špenátu, měla by být vytvořena kalibrační křivka přibližně převádějící měřenou intenzitu intervalu pozadí na skutečnou hustotu dřeva. Připomeňme, že se tak děje na mikroúrovni a s možností zároveň provádět v měřených bodech také kvantitativní analýzu.

Ukázalo se, že průměrná intenzita pozadí vzorku špenátu se může podstatně lišit v závislosti na měření. Kromě intenzity 3202 s⁻¹ uvedené v tabulce 6.2 byla změřena také intenzita 3418 s⁻¹ zároveň se skenováním z J na S vzorku borovice č. 1 a intenzita 3275,72 s⁻¹ zároveň se skenováním z J na S vzorku borovice č. 3 ze sekce 6.2.2. Ukázalo se tedy vhodné, aby referenční vzorek známé hustoty a složení byl proměřen vždy zároveň se skenováním vzorku, jehož hustotu budeme chtít počítat. Uvedme proto kalibraci konkrétně pro tyto dva skeny.

Simulované fluence byly tedy přenásobeny nejprve koeficientem 2,01·10⁷ cm²s⁻¹ pro kalibraci skenování z J na S vzorku borovice č. 1 (kalibrace 1). Tyto hodnoty byly proloženy polynomem osmého řádu v programu Gnuplot a parametry fitu uloženy s přesností na až čtrnáct desetinných míst (přesnost kolem pěti desetinných míst, kterou Gnuplot standardně ukazuje, byla příliš nízká, bylo potřeba minimálně osm).

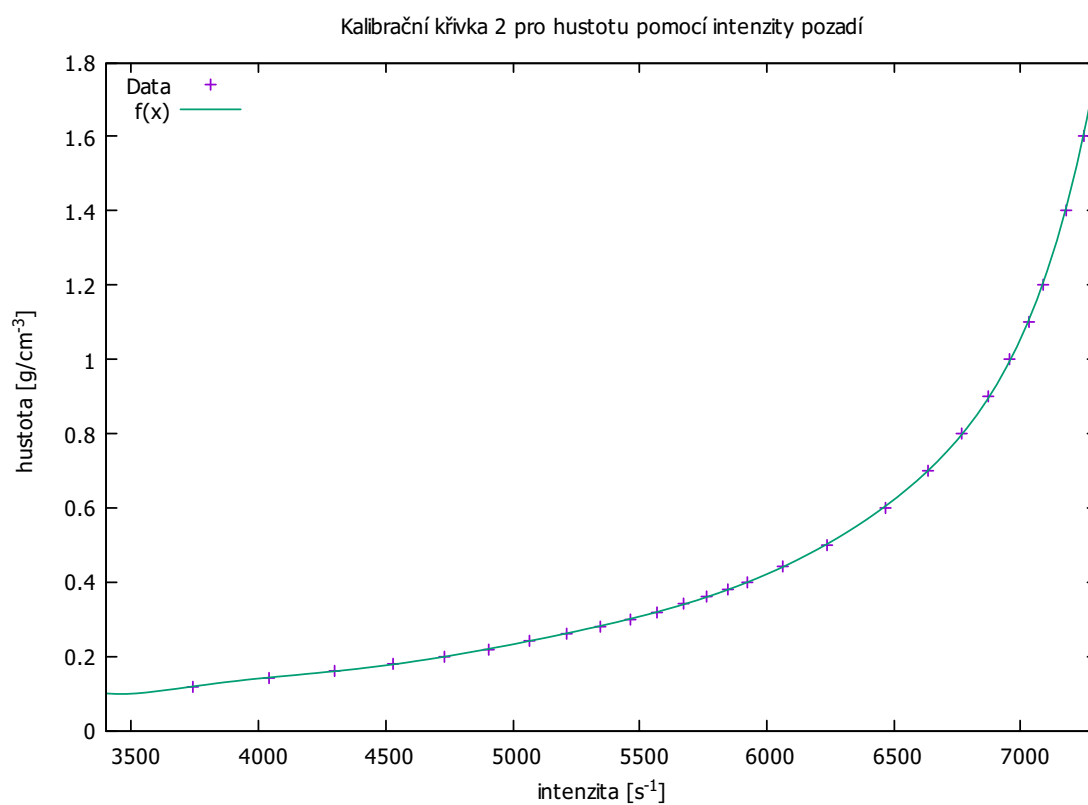


Obrázek 6.56: Kalibrace skenování z J na S vzorku borovice č. 1.

Analogicky byla provedena i kalibrace 2. Obě kalibrační křivky proložené v programu Gnuplot jsou v grafu na obrázku 6.56 a 6.57. Rovnice fitu byly tak dlouhé, že se do obrázku nevešly, jejich parametry jsou proto shrnuty v tabulce 6.4.

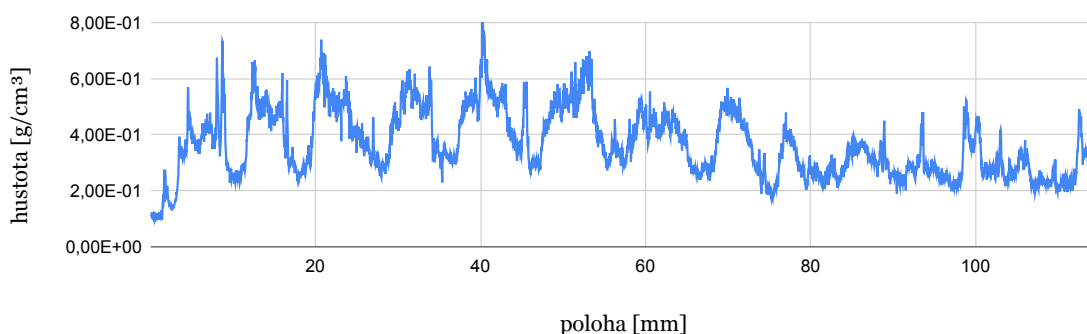
Tabulka 6.4: Parametry fitu s přesností na deset desetinných míst pro kalibraci 1 a kalibraci 2, kde rovnice fitu je $f(x) = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 + e \cdot x^4 + f \cdot x^5 + g \cdot x^6 + h \cdot x^7 + i \cdot x^8$.

parametr	kalibrace 1	kalibrace 2
a	$1,5356163278 \cdot 10^3$	$1,5355420165 \cdot 10^3$
b	-2,4171646220	-2,5220352655
c	$1,6502537827 \cdot 10^{-3}$	$1,7966422941 \cdot 10^{-3}$
d	$-6,3835298632 \cdot 10^{-7}$	$-7,2516651668 \cdot 10^{-7}$
e	$1,5305429379 \cdot 10^{-10}$	$1,8142132748 \cdot 10^{-10}$
f	$-2,3297203369 \cdot 10^{-14}$	$-2,8814599782 \cdot 10^{-14}$
g	$2,1991383200 \cdot 10^{-18}$	$2,8380976093 \cdot 10^{-18}$
h	$-1,1773525888 \cdot 10^{-22}$	$-1,5854308529 \cdot 10^{-22}$
i	$2,7380455410 \cdot 10^{-27}$	$3,8472234318 \cdot 10^{-27}$



Obrázek 6.57: Kalibrace skenování z J na S vzorku borovice č. 3.

Borovice 1 - jih, hustota



Obrázek 6.58: Převod intenzity pozadí na hustotu u skenu jižní strany borovice č. 1.

6.3.2 Převod intenzity na hustotu

Požadavky na dobrou statistiku výsledků a možnost jejich převodu na hustotu se bohužel vzájemně rozcházejí. Čím hlouběji totiž primární záření do vzorku proniká, tím mají změny hustoty na intenzitu detekovaného záření větší vliv. Intenzita pozadí byla vybrána právě z důvodu lepší statistiky, v grafech 6.56 a 6.57 však můžeme pozorovat, že pro hustoty vyšší než 1 g/cm^3 se intenzita pozadí už téměř nemění. Přitom intenzitu rozptýleného záření vždy měříme s určitou nejistotou, jejímiž zdroji jsou zejména poissonovská statistika, změny koncentrací v matrici, změny vzdálenosti mezi povrchem vzorku a ústím rentgenky (zde jsou velké vzorky dřeva obzvláště problematické) a nestálost zdroje záření (intenzita svazku rentgenky není konstantní a je nutno provádět při každém měření kalibraci). Vzhledem k tomu, že u kalibračních křivek v grafech 6.56 a 6.57 způsobí i malá změna měřené intenzity velkou změnu v odhadu hustoty, budeme v této práci provádět kalibraci jen do hustoty 1 g/cm^3 .

Borovice černá s velkým průměrem kmene

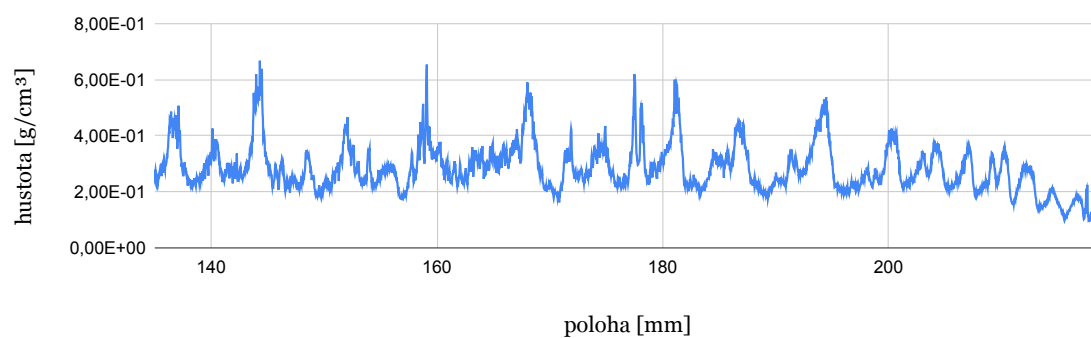
Kalibrační křivky 1 a 2 byly zhotoveny konkrétně pro sken borovice č. 1 a 3 z jižní strany kmene na severní, provedme proto převod na hustotu nejprve pro ně. Hustota pro celý sken jižní strany borovice č. 1 je přiložena v grafu na obrázku 6.58 a pro celý sken severní strany v grafu na obrázku 6.59. Hustota pro celý sken jižní strany borovice č. 3 je přiložena v grafu na obrázku 6.60 a pro celý sken severní strany v grafu na obrázku 6.61.

Borovice černá s malým průměrem kmene

Kalibrace 1 sice byla zhotovena pro jeden ze skenů borovice č. 1, převod ale můžeme s větší nejistotou použít i pro jiný vzorek. Přibližný převod intenzity pozadí na hustotu pro sken západní části kmene borovice č. 4 pomocí kalibrace 1 je přiložen v grafech na obrázcích 6.62 a 6.63.

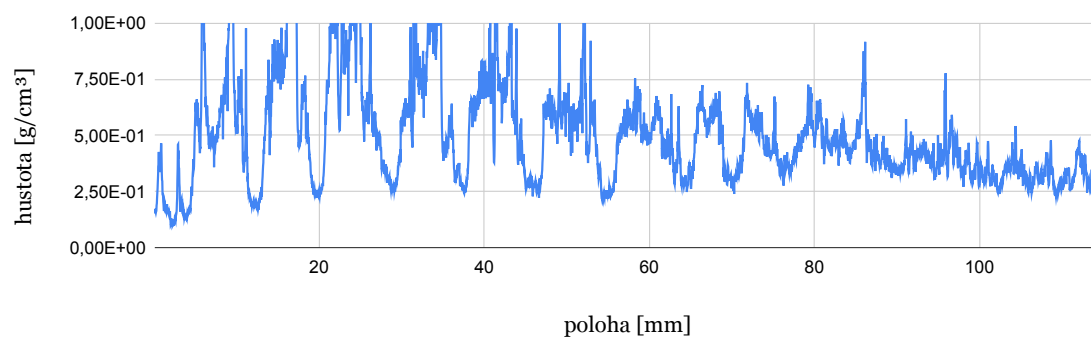
Z grafů skenů převedených na hustotu je vidět, že pro pozorování struktury a

Borovice 1 - sever, hustota



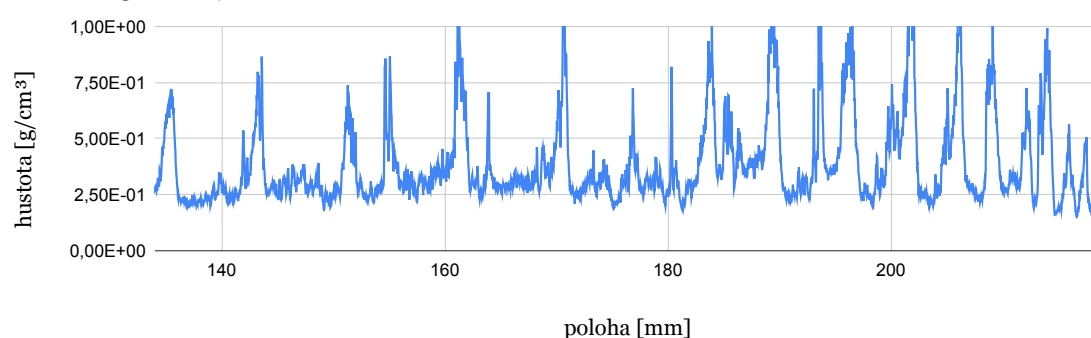
Obrázek 6.59: Převod intenzity pozadí na hustotu u skenu severní strany borovice č. 1.

Borovice 3 - jih, hustota



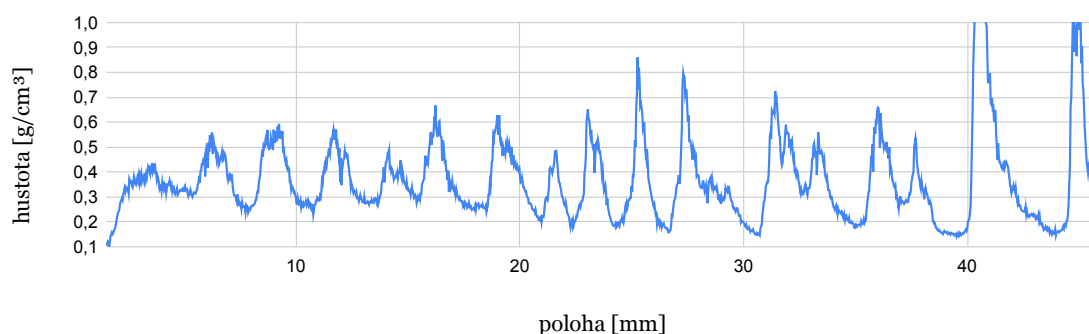
Obrázek 6.60: Převod intenzity pozadí na hustotu u skenu jižní strany borovice č. 3.

Borovice 3 - sever, hustota



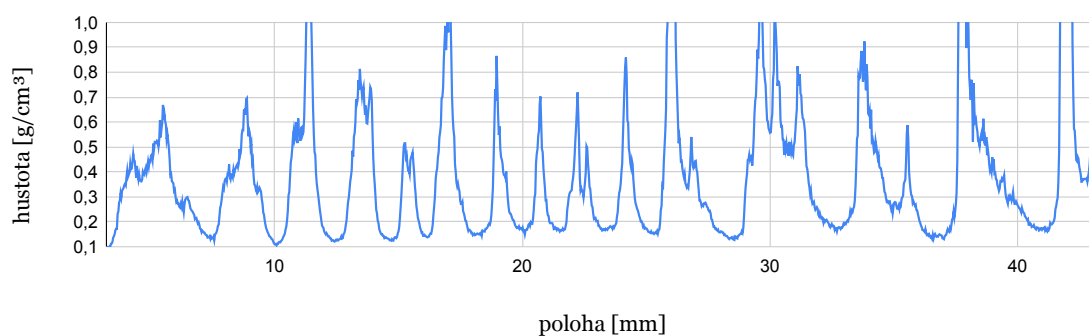
Obrázek 6.61: Převod intenzity pozadí na hustotu u skenu severní strany borovice č. 3.

Borovice 4 - západ, hustota, část A a B



Obrázek 6.62: Převod intenzity pozadí na hustotu u skenu západní strany borovice č. 4.

Borovice 5 - západ, hustota, část A a B



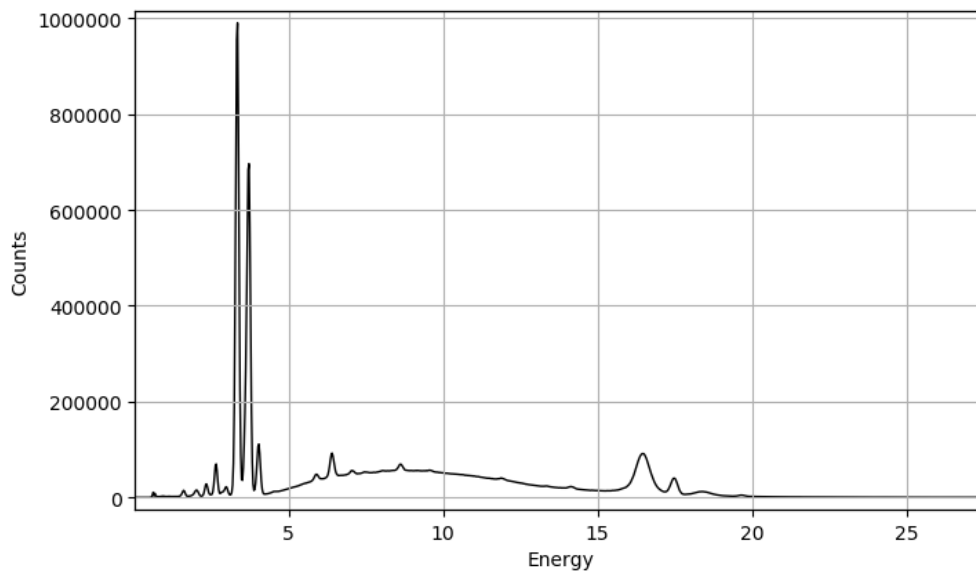
Obrázek 6.63: Převod intenzity pozadí na hustotu u skenu západní strany borovice č. 5.

vzájemné podobnosti letokruhů je vhodnější ponechat skeny v hodnotách intenzit. Dále si lze všimnout, že pro borovici č. 3 a 5 funguje převod na hustotu viditelně hůře, než pro borovici č. 1 a 4. Tento fakt nemusí být nutně způsoben nedokonalostí metody jako takové, ale může být způsoben také již zmíněnými nerovnostmi povrchu dřeva. Vhodnější by proto bylo převádět intenzitu rozptýleného záření pouze lokálně, nebo klást velký důraz na rovný povrch vzorků dřeva.

6.4 Koncentrace vybraných prvků

6.4.1 Referenční materiál

Referenční materiál (usušené listy špenátu rozemleté na jemný prášek s kódem SRM NIST 1570a) natlačený do malé Petriho misky byl měřen již společně s ostatními organickými materiály, jak bylo popsáno v sekci 6.3.1. Všech těchto 400 spekter, každé měřené po dobu 5 s, bylo sečteno do jednoho spektra a využito pro kalibraci

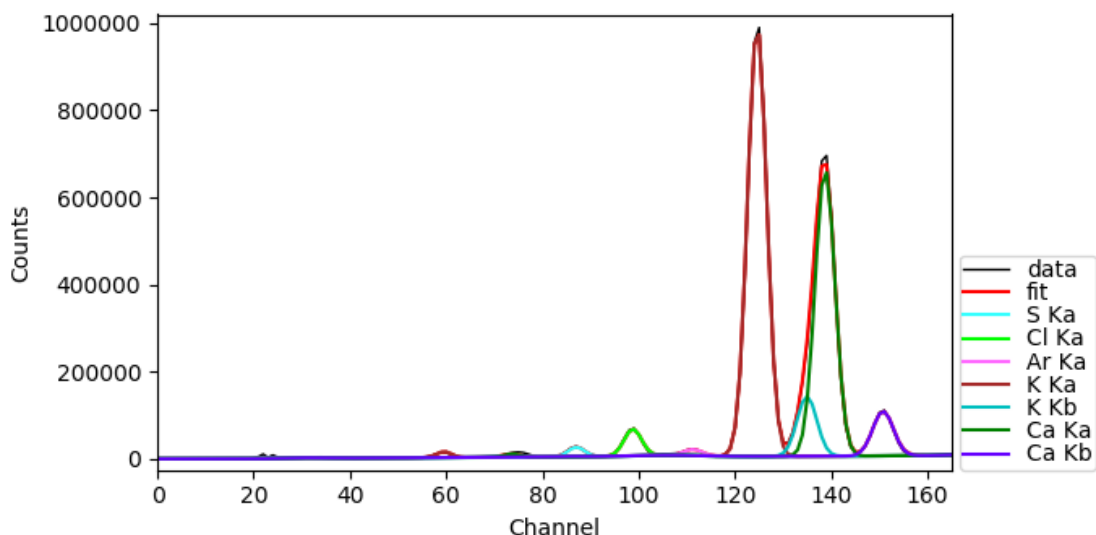


Obrázek 6.64: Součtové spektrum referenčního materiálu načtené v programu PyMCA.

na výpočet koncentrací. Toto součtové spektrum načtené v programu PyMCA je na obrázku 6.64. Jelikož celkový čas měření byl 2000 s, objevily se ve spektru i píky prvků, které jsou v referenčním materiálu obsaženy ve velmi malých koncentracích, konkrétně Ti, Ni, Br a Rb. Při měření v řádu jednotek s při mikro-XRF analýze dřeva je ale velmi nepravděpodobné, že by se pík některého z těchto prvků objevil (dřevo stromů rostlých v kontaminovaných substrátech v této práci neuvažujeme), kalibrovat na tyto prvky proto zde nemá smysl. Další píky, které lze ve spektru standardu nalézt, přísluší prvkům S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn a Sr. Z toho u všech kromě S, K, Cl a Cu spektrum obsahuje kromě píku K_{α} také viditelný pík K_{β} . Certifikát referenčního materiálu bohužel neobsahuje koncentraci Cl ani Fe, proto na tyto prvky kalibrovat nelze. Koncentraci S pak sice certifikát obsahuje, hodnota ale není certifikovaná, je pouze orientační. Proto nebudeme provádět ani kalibraci pro koncentraci S.

U všech ostatních prvků byla v programu PyMCA spočtena čistá plocha pod píkem K_{α} v režimu Advanced s pozadím proloženým exponenciálním polynomem. Aby bylo fitování přesnější, spektrum od píku S po pík Sr bylo rozděleno na tři intervaly podle tvaru pozadí. Pro ilustraci je přiložen proklad spektra na prvním z těchto intervalů v grafu na obrázku 6.65. Jelikož spektra biologických materiálů typicky obsahují relativně velký pík K i Ca, nastává problém s překrytím píku Ca- K_{α} s K- K_{β} . Na obrázku 6.65 lze nahlédnout, že program PyMCA umí velikost píku K- K_{β} odhadnout a odečíst ho od Ca- K_{α} . Čisté plochy píků pak byly převedeny na intenzity I podělením celkovým časem měření $t=2000$ s.

Citlivost m pro prvky K, Ca, Mn, Cu, Zn a Sr pak byla spočtena podle vzorce



Obrázek 6.65: Proklad první části součtového spektra referenčního materiálu v programu PyMCA.

$$I = m \cdot C, \quad (6.1)$$

kde C je hmotnostní koncentrace prvku v referenčním materiálu stanovená výrobcem. Díky tomu, že typické koncentrace K, Ca, Mn, Cu, Zn a Sr jsou poměrně nízké, lze kalibrační křivku odhadnout jako lineární funkci.

Plochy pozadí program PyMCA ve svých výpočtech neuvádí a lineární proklad okolí píku provádí s příliš velkou nejistotou. Jelikož pro účely této práce stačil pouze hrubší odhad detekčního limitu, plochy pozadí pod píky byly vypočteny tak, že byla zjištěna hodnota jednoho bodu pozadí před píkem, jednoho bodu pozadí za píkem, zprůměrována a přenásobena šířkou píku. Tato plocha byla opět převedena na intenzity I_b podělením celkovým časem měření $t = 2000$ s. Hodnota LLD ("Lower Limit of Detection", jeden z možných přístupů pro výpočet detekčního limitu) pak byla spočtena podle vzorce

$$LLD = \frac{2\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}} \approx \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}} [48], \quad (6.2)$$

kde t je délka měření, pro které chceme LLD stanovit. Pro účely této práce dosadíme $t = 20$ s.

Citlivosti a hodnoty LLD společně se svými nejistotami jsou uvedeny v tabulce 6.5.

6.4.2 Oprava koncentrace na hustotu

Jak bylo zjištěno v sekci 6.2.1, velké změny hustoty mají vliv na koncentrace těžších prvků. Dalším cílem této práce bylo proto provést opravu koncentrací vy-

Tabulka 6.5: Citlivost m a hodnoty LLD pro prvky K, Ca, Mn, Cu, Zn a Sr společně se svými nejistotami.

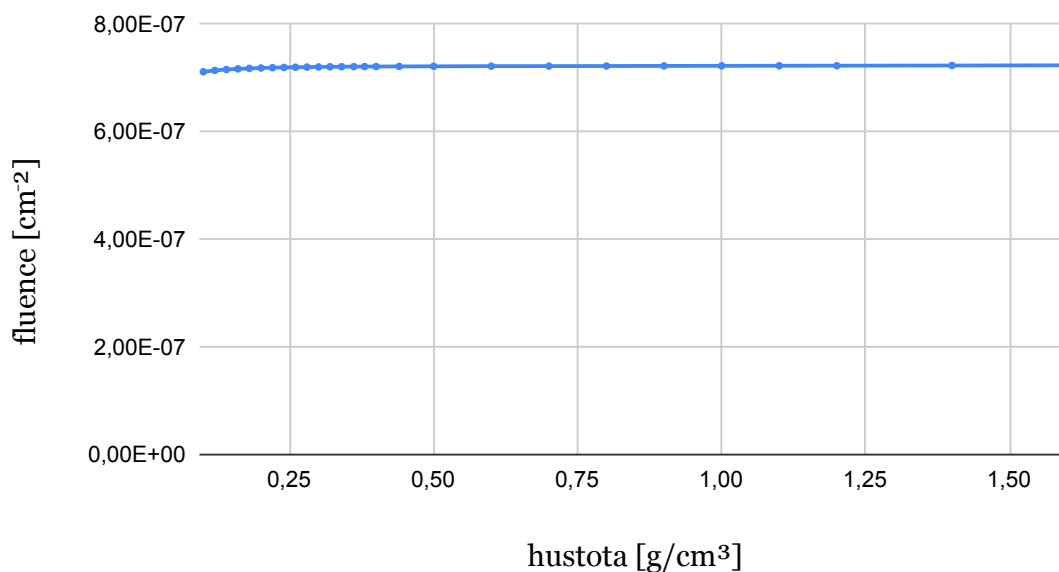
	$m [(s \cdot \%)^{-1}]$	$LLD [\%]$
K	$(8,444 \pm 0,004) \cdot 10^2$	$(7,270 \pm 0,003) \cdot 10^{-3}$
Ca	$(1,117 \pm 0,001) \cdot 10^3$	$(5,705 \pm 0,004) \cdot 10^{-3}$
Mn	$(4,675 \pm 0,056) \cdot 10^3$	$(1,874 \pm 0,022) \cdot 10^{-3}$
Cu	$(4,433 \pm 0,356) \cdot 10^3$	$(2,094 \pm 0,168) \cdot 10^{-3}$
Zn	$(5,113 \pm 0,074) \cdot 10^3$	$(2,334 \pm 0,034) \cdot 10^{-3}$
Sr	$(2,668 \pm 0,266) \cdot 10^3$	$(2,692 \pm 0,268) \cdot 10^{-3}$

braných prvků na hustotu. K tomu byla využita stejná simulace v MCNPX, jako byla popsána v sekci 6.2.1 a ze které byla vytvořena kalibrační křivka pro hustotu. Fluence charakteristického záření K, Ca, Mn, Zn a Sr vypočtené touto simulací jsou přiloženy v grafech na obrázcích 6.66, 6.67, 6.68, 6.69 a 6.70. Zde lze skutečně nahlédnout, že detekované intenzity K a Ca se s hustotou téměř nemění, zatímco intenzity příslušející těžším prvkům se mění podstatně, a to především pro nižší hustoty. Vzhledem k tomu, že sama XRF analýza má obecně určitou nejistotu stanovení koncentrace, K a Ca není potřeba na hustotu opravovat.

Pro Mn, Zn a Sr pak byl vypočten podíl fluence pro hustotu rovnou hodně referenčního materiálu natlačeného do malé Petriho misky, který byl v této práci použit k výpočtu citlivostí m , a fluence pro ostatní hustoty. Tento koeficient v závislosti na hustotě byl poté proložen v programu GNUPLOT polynomem. Polynom musel být ponechán pouze pátého řádu a interval hustot snížen, aby fit konvergoval. Výsledky jsou na obrázcích 6.71, 6.72 a 6.73. Snížení intervalu hustot do 1 g/cm^3 však nevádí, protože při převádění intenzity rozptýleného záření na hustotu ani nebyly vyšší hodnoty použity.

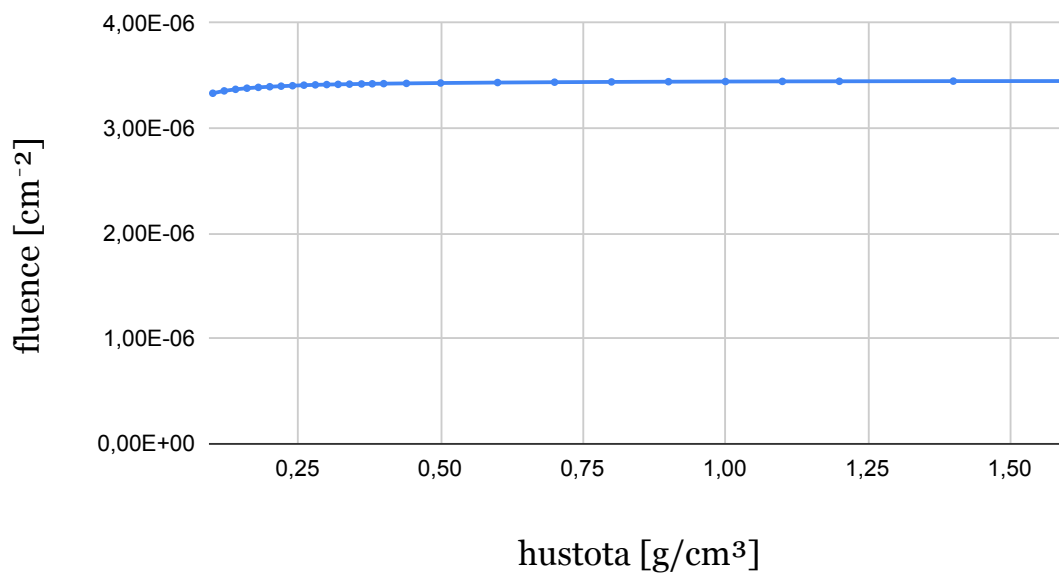
Vzhledem k tomu, že pro sken z J na S vzorku borovice černé číslo 1 existovala individuálně spočtená kalibrace na hustotu a zároveň převod na ní vyšel (vyjma středu kmene) pro celý sken méně než 1 g/cm^3 , bylo toto měření využito k demonstraci výpočtu koncentrací a jejich opravy na hustotu. Jelikož měření v jednotlivých bodech probíhalo poměrně krátkou dobu pro provádění kvantitativní analýzy, bylo pro každý bod skenu vytvořeno součtové spektrum z deseti bodů okolních a celkový čas měření v jednom bodě byl tak pokládán za $t = 20 \text{ s}$. Ani přesto ale nebyl v součtových spektrech přítomný pík Sr a vypočtené koncentrace Zn a Cu přesáhly hodnoty LLD uvedené v tabulce 6.5 jen občas. Stejná byla situace i s ostatními vzorky borovice černé. Koncentrace K, Ca a Mn zato přesáhla LLD po celé délce skenu. Pro všechny tři tyto prvky byla koncentrace zvýšená těsně pod kůrou (v případě Ca až na 3 % na severní straně a na 2 % na jižní) a snižena ve středu kmene. Koncentrace Mn byla navíc zvýšená na severní straně kmene a směrem k jižní se snižovala. Hustota dřeva společně s koncentrací K a Ca pro sken vzorku borovice 1 od S na J je na obrázcích 6.74 a 6.75. Rozsah zobrazovaných koncentrací Ca byl snížen pro lepší viditelnost. Z obrázků se zdá, že především Ca má píky v oblastech jarních letokruhů, které mají nižší hustotu. K, Ca i Mn vykazují velká lokální zvýšení koncentrace, která se zdají být náhodná.

Simulovaná závislost fluence K na hustotě dřeva



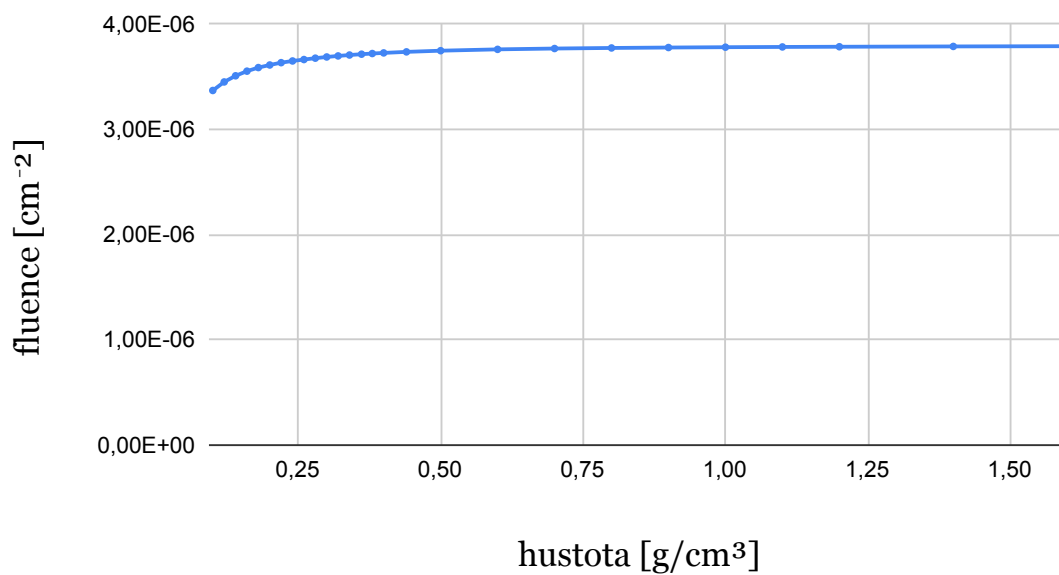
Obrázek 6.66: Simulace fluence charakteristického záření K-K_α v MCNPX při mikro-XRF v závislosti na různých hustotách vzorku dřeva.

Simulovaná závislost fluence Ca na hustotě dřeva



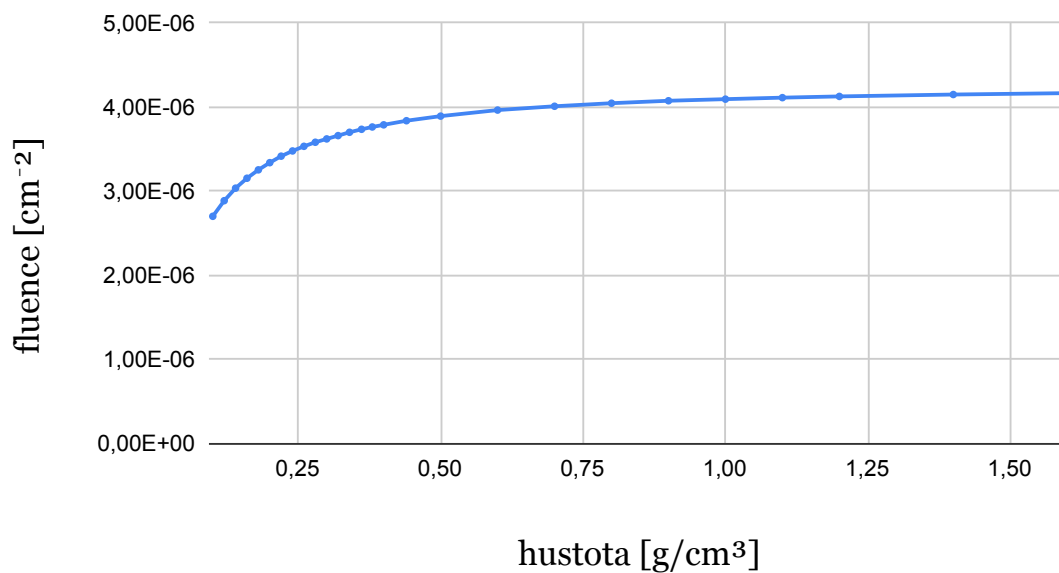
Obrázek 6.67: Simulace fluence charakteristického záření Ca-K_α v MCNPX při mikro-XRF v závislosti na různých hustotách vzorku dřeva.

Simulovaná závislost fluence Mn na hustotě dřeva



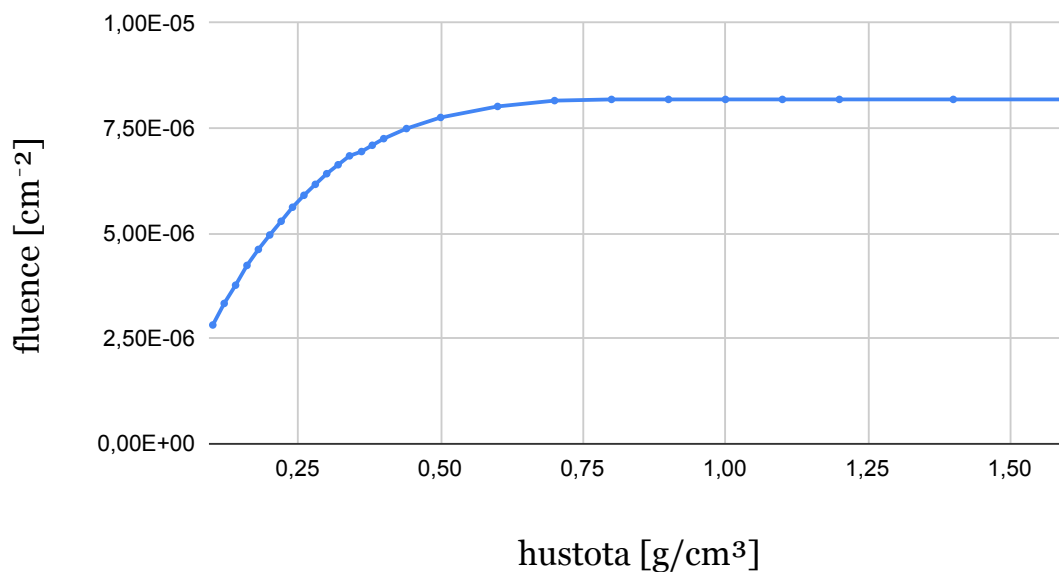
Obrázek 6.68: Simulace fluence charakteristického záření Mn-K α v MCNPX při mikro-XRF v závislosti na různých hustotách vzorku dřeva.

Simulovaná závislost fluence Zn na hustotě dřeva



Obrázek 6.69: Simulace fluence charakteristického záření Zn-K α v MCNPX při mikro-XRF v závislosti na různých hustotách vzorku dřeva.

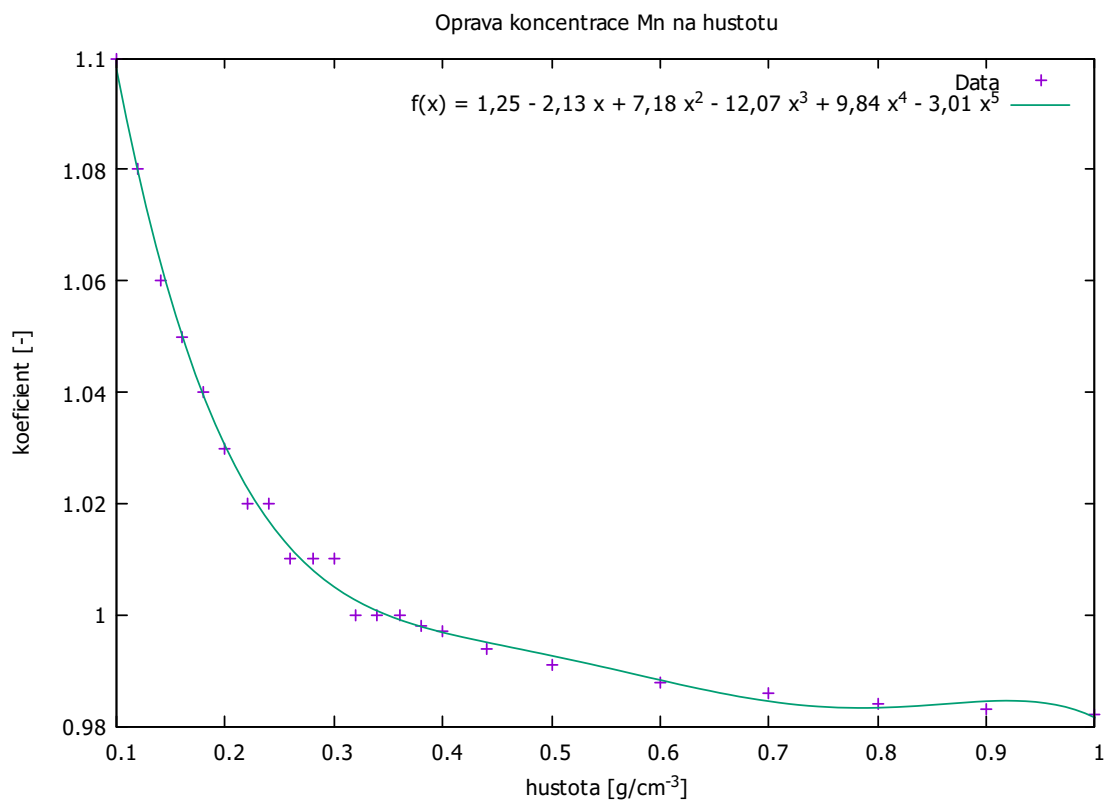
Simulovaná závislost fluence Sr na hustotě dřeva



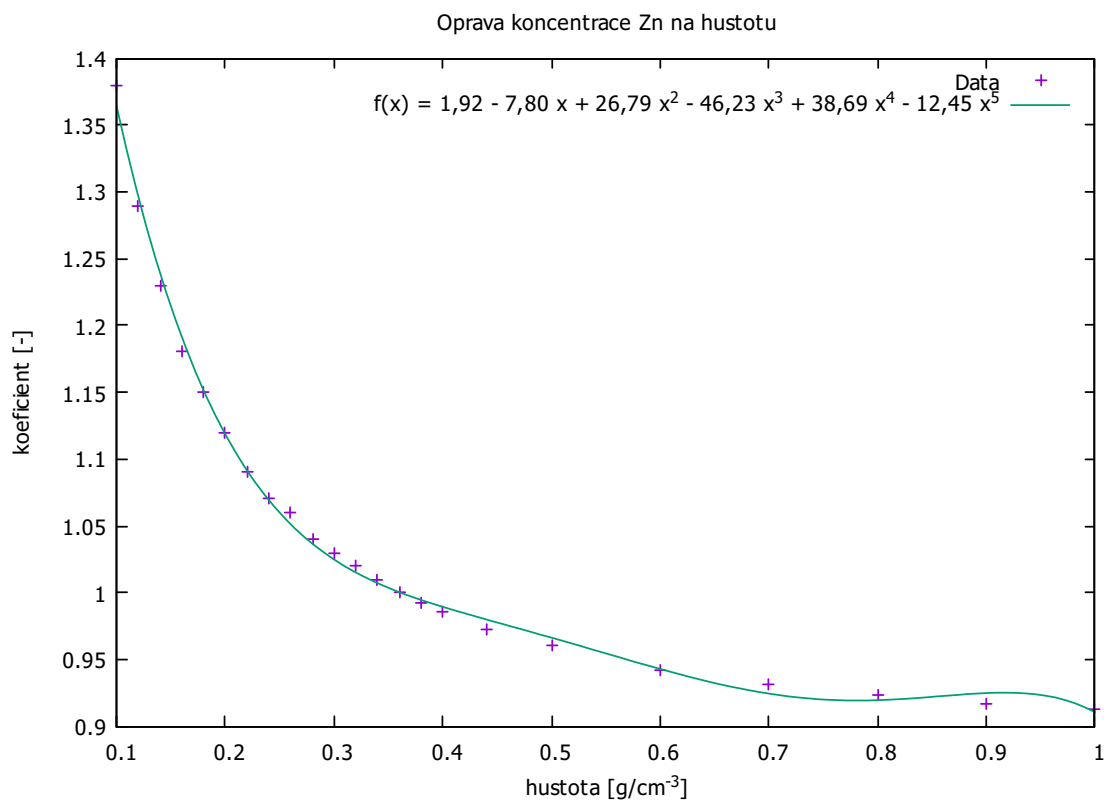
Obrázek 6.70: Simulace fluence charakteristického záření Sr-K α v MCNPX při mikro-XRF v závislosti na různých hustotách vzorku dřeva.

Jediný prvek, který se ve skenovaném dřevu vyskytoval v dostatečném množství, a zároveň bylo vhodné opravovat jeho koncentraci na hustotu, byl Mn. Hodnoty opravného koeficientu spočtené na základě hustoty skenu dřeva jsou přiloženy v grafu na obrázku 6.76. Ve středu kmene, kde hustota přesáhla 1 g/cm³, byl koeficient doplněn jako 1. Výsledná koncentrace Mn opravená na hustotu je přiložena v grafu na obrázku 6.77. Průběh opravené koncentrace Mn oproti neopravené se téměř nezměnil.

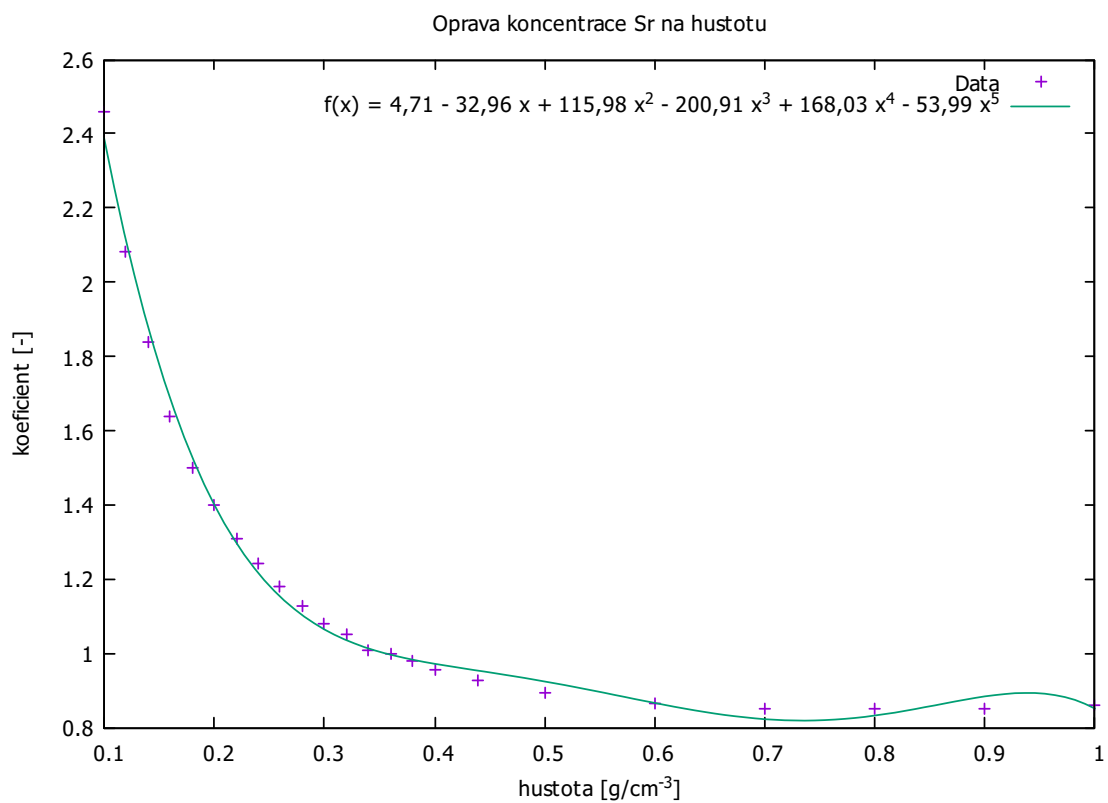
Připomeňme, že zobrazené koncentrace prvků i hustoty dřeva jsou měřené na mikroúrovni. Navíc zde hustota dřeva představuje i informaci o rozložení letokruhů a jejich přibližné struktuře. Koncentrace prvků se tak dají sledovat ve velmi širokém kontextu dalších informací o dřevě a jeho letokruzích.



Obrázek 6.71: Proklad opravného koeficientu koncentrace Mn na hustotu dřeva v programu GNUPLOT se svou rovnicí fitu.

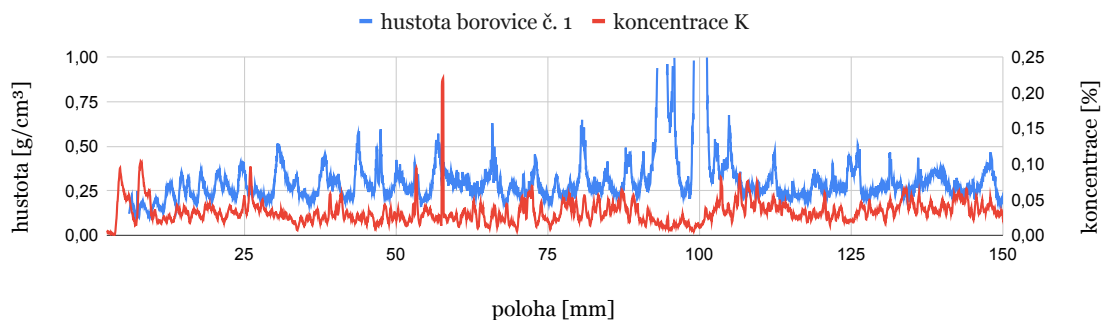


Obrázek 6.72: Proklad opravného koeficientu koncentrace Zn na hustotu dřeva v programu GNUPLOT se svou rovnicí fitu.



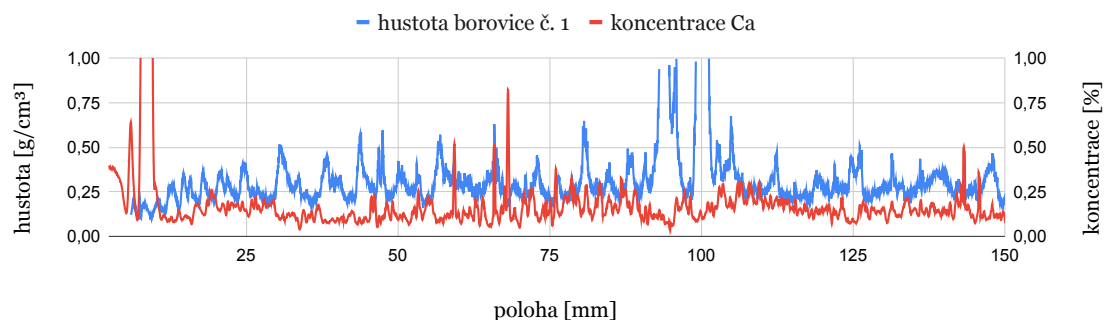
Obrázek 6.73: Proklad opravného koeficientu koncentrace Sr na hustotu dřeva v programu GNUPLOT se svou rovnicí fitu.

Koncentrace K



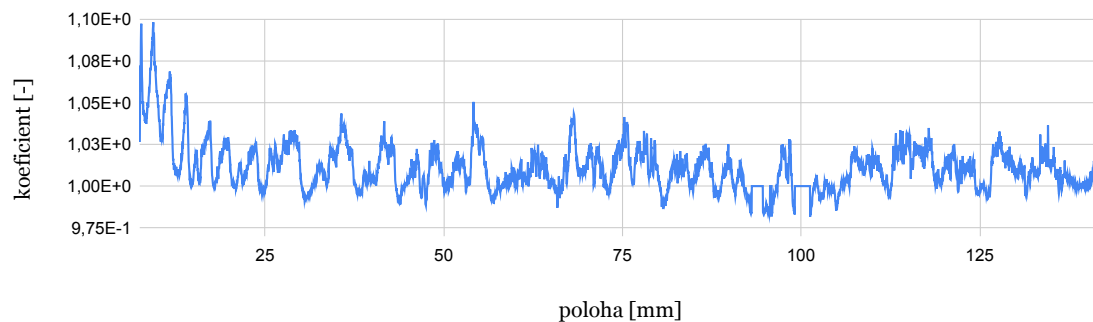
Obrázek 6.74: Průběh koncentrace K ve dřevě borovice číslo 1 skenované ze S na J společně s hustotou dřeva.

Koncentrace Ca



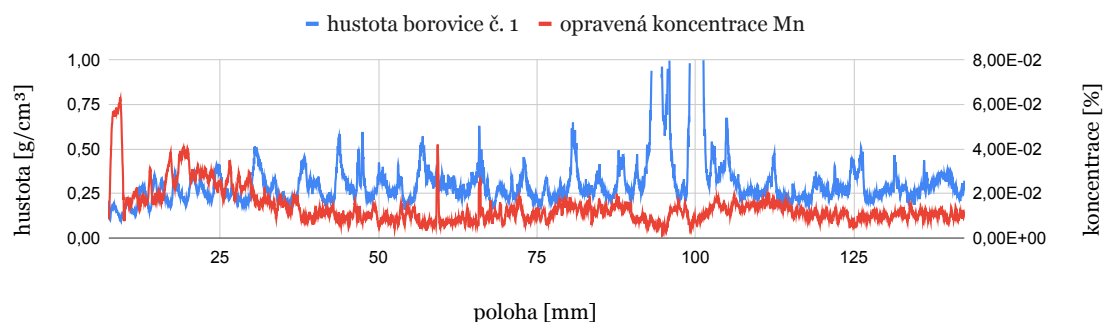
Obrázek 6.75: Průběh koncentrace Ca ve dřevě borovice číslo 1 skenované ze S na J společně s hustotou dřeva.

Opravný koeficient koncentrace Mn na hustotu



Obrázek 6.76: Opravný koeficient pro koncentraci Mn v závislosti na hustotě dřeva borovice číslo 1 skenované ze S na J.

Koncentrace Mn opravená na hustotu dřeva



Obrázek 6.77: Koncentrace Mn opravená na vliv hustoty dřeva borovice číslo 1 skenované ze S na J.

Kapitola 7

Závěr

V rešeršní části této práce byly shrnuty publikované informace o rentgenové fluorescenční analýze (XRF) dřeva a informace o dalších aplikacích této metody, které se dřeva týkají. Pro tyto účely bylo nalezeno více než 80 článků, z nichž většina lze rozdělit do tří hlavních okruhů: první kulturní dědictví, druhý průmysl a životní prostředí a třetí dendrochemie. Uvedeny jsou pak příklady konkrétních článků a jejich rámcový obsah.

V praktické části této práce bylo provedeno a vyhodnoceno mikro-XRF skenování celkem osmi vzorků dřeva. Nejdůležitějšími z nich byly vzorky z pěti stromů borovice černé pokácených v rámci jednoho lesa, které byly skenovány napříč letokruhy vždy ve směru od jižní strany kmene po severní a od západní po východní. Ve všech těchto skenech byla nalezena výrazná podobnost mezi tvarem i vnitřní strukturou letokruhů různých stromů zobrazovaných pomocí intenzity rozptýleného záření. Povedlo se tak prokázat potenciál využití rozptýleného záření v dendrochronologii některých problematických vzorků dřeva. Při tom intenzita Comptonovsky rozptýleného Mo-K α lépe zobrazovala podobnosti ve tvaru a intenzita intervalu pozadí častěji zvýrazňovala podobnosti ve vnitřní struktuře. Při porovnávání skenů bylo možno nalézt dlouhé sekvence letokruhů s výraznou podobností i jednotlivé letokruhy s téměř identickým průběhem. Některé sekvence nejsou podobné na první pohled, ale jejich pozorování vyžaduje určitý čas a trénink. Celkově byla tato část práce nejvíce časově náročná. Závěrem bylo využití rozptýleného záření otestováno také na vzorku dřeva lípy, které je z pohledu dendrochronologické analýzy velmi problematické. Toto dřevo se ukázalo problematické i při mikroanalýze pomocí rozptýleného záření, potenciál jejího využití však existuje i v tomto případě a vyžaduje další zkoumání. Kromě hledání podobností mezi standardem a zkoumaným vzorkem má mikroanalýza pomocí rozptýleného záření v dendrochronologii potenciál také v zobrazování špatně viditelných letokruhů například překrytých nátěrem. To může být dalším předmětem zkoumání v navazujících studiích.

Dále byla provedena kalibrace pro výpočet hustoty dřeva pomocí rozptýleného záření intervalu pozadí. Nejprve byl validován výpočetní Monte Carlo model, díky kterému mohla být simulována fluence v místě detektoru při mikroanalýze dřeva v závislosti na jeho hustotě. Tato fluence pak byla převedena na odhad příslušné intenzity za pomoci referenčního materiálu používaného na KDAIZ k prvkové kvantitativní analýze biologických materiálů. Skeny vzorků využitých k analýze letokruhů

pomocí rozptýleného záření byly převedeny na hustotu, která byla později využita k opravě koncentrací Mn. Mikroanalýza, kdy v jednom bodě lze vypočítat jak lokální hustotu, tak koncentrace prvků, má potenciální využití při dendrochemických studiích. Zajímavá může být také možnost přesné lokalizace konkrétní hodnoty koncentrace v rámci letokruhů díky jejich vizualizaci.

Literatura

- [1] R. V. Grieken and A. Markowicz, *Handbook of X-ray spectrometry*. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [2] R. Jenkins, R. W. Gould, and D. Gedcke, *Quantitative X-Ray Spectrometry*. New York: Marcel Dekker, 2 ed., 1995.
- [3] E. Margu and R. V. Grieken, *X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Techniques : An Introduction*. New York: Momentum Press, 2013.
- [4] A. Erko, M. Idir, T. Krist, and A. G. Michette, *Modern Developments in X-Ray and Neutron Optics*. Berlin: Springer, 2008.
- [5] Y. Fors, H. Grudd, A. Rindby, F. Jalilehvand, M. Sandstrm, I. Cato, and L. Bornmalm, “Sulfur and iron accumulation in three marine-archaeological shipwrecks in the baltic sea: The ghost, the crown and the sword,” *Scientific Reports*, vol. 4, Feb. 2014.
- [6] C. G. Bjrdal and Y. Fors, “Correlation between sulfur accumulation and microbial wood degradation on shipwreck timbers,” *International Biodeterioration*, vol. 140, pp. 37–42, May 2019.
- [7] A. Sandak, J. Sandak, L. Babiski, D. Pauliny, and M. Riggio, “Spectral analysis of changes to pine and oak wood natural polymers after short-term waterlogging,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 99, pp. 68–79, Jan. 2014.
- [8] M. A. Berenguer, M. Monachon, C. Jacquet, P. Junier, C. Rmazeilles, E. J. Schofield, and E. Joseph, “Biological oxidation of sulfur compounds in artificially degraded wood,” *International Biodeterioration*, vol. 141, pp. 62–70, July 2019.
- [9] M. Fejfer, J. J. Łucejko, B. Miazga, E. Cantisani, and M. Zborowska, “Gold mine wooden artefacts: Multianalytical investigations for the selection of appropriate consolidation treatments,” *Molecules*, vol. 27, p. 5228, Aug. 2022.
- [10] J. Bartoll, A. Unger, K. Pschner, and H. Stege, “Micro-xrf investigations of chlorine-containing wood preservatives in art objects,” *Studies in Conservation*, vol. 48, no. 3, pp. 195–202, 2003.
- [11] R. Shrestha, S. Sfarra, S. Ridolfi, G. Gargiulo, and W. Kim, “A numerical–thermal–thermographic NDT evaluation of an ancient marquetry integrated

- with x-ray and XRF surveys,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 147, pp. 2265–2279, Feb. 2021.
- [12] A. Lluveras-Tenorio, A. Andreotti, A. Boujamid, V. Castelvetro, M. Ibnous-sina, G. Lorenzetti, M. Raihane, B. Salvadori, and M. P. Colombini, “Characterization of the artist's palette from the polychrome decorations of the el bahia palace doors (marrakesh, morocco),” *Journal of Cultural Heritage*, vol. 33, pp. 213–221, Sept. 2018.
- [13] A. Abdrabou, M. Abdallah, and H. M. Kamal, “Scientific investigation by technical photography, OM, ESEM, XRF, XRD and FTIR of an ancient egyptian polychrome wooden coffin,” *Conservar Património*, vol. 26, pp. 51–63, 2017.
- [14] A. Abdrabou, N. M. E. Hadidi, S. Hamed, and M. Abdallah, “Multidisciplinary approach for the investigation and analysis of a gilded wooden bed of king tutankhamun,” *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 21, pp. 553–564, Oct. 2018.
- [15] F. Vitali, C. Caldi, M. Benucci, F. Marzaioli, P. Moioli, C. Seccaroni, B. D. Ruggieri, and M. Romagnoli, “The vernacular sculpture of saint anthony the abbot of museo colle del duomo in viterbo (italy). diagnostic and wood dating,” *Journal of Cultural Heritage*, vol. 48, pp. 299–304, Mar. 2021.
- [16] M. Franquelo, A. Duran, J. Castaing, D. Arquillo, and J. Perez-Rodriguez, “XRF, μ -XRD and μ -spectroscopic techniques for revealing the composition and structure of paint layers on polychrome sculptures after multiple restorations,” *Talanta*, vol. 89, pp. 462–469, Jan. 2012.
- [17] F. Volpi, G. Fiocco, T. Rovetta, C. Invernizzi, M. Albano, M. Licchelli, and M. Malagodi, “New insights on the stradivari “coristo” mandolin: A combined non-invasive spectroscopic approach,” *Applied Sciences*, vol. 11, p. 11626, Dec. 2021.
- [18] C. Invernizzi, G. Fiocco, M. Iwanicka, M. Kowalska, P. Targowski, B. Blümich, C. Rehorn, V. Gabrielli, D. Bersani, M. Licchelli, and M. Malagodi, “Non-invasive mobile technology to study the stratigraphy of ancient cremone-se violins: OCT, NMR-MOUSE, XRF and reflection FT-IR spectroscopy,” *Microchemical Journal*, vol. 155, p. 104754, June 2020.
- [19] N. M. Robey, H. M. Solo-Gabriele, A. S. Jones, J. Marini, and T. G. Townsend, “Metals content of recycled construction and demolition wood before and after implementation of best management practices,” *Environmental Pollution*, vol. 242, pp. 1198–1205, Nov. 2018.
- [20] Y. Tang, W. Gao, X. Wang, S. Ding, T. An, W. Xiao, M. H. Wong, and C. Zhang, “Variation of arsenic concentration on surfaces of in-service CCA-treated wood planks in a park and its influencing field factors,” *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 187, Dec. 2014.

- [21] O. Tursunov and N. Abduganiev, “A comprehensive study on municipal solid waste characteristics for green energy recovery in urta-chirchik: A case study of tashkent region,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 25, pp. 67–71, 2020.
- [22] C. Vanhoof, K. A. Holschbach-Bussian, B. M. Bussian, R. Cleven, and K. Furtmann, “Applicability of portable XRF systems for screening waste loads on hazardous substances as incoming inspection at waste handling plants,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 42, pp. 224–231, May 2013.
- [23] G. Jacobi, H. Solo-Gabriele, T. Townsend, and B. Dubey, “Evaluation of methods for sorting CCA-treated wood,” *Waste Management*, vol. 27, pp. 1617–1625, Jan. 2007.
- [24] M. Fellin, M. Negri, and R. Zanuttini, “Multi-elemental analysis of wood waste using energy dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) analyzer,” *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 72, pp. 199–211, Dec. 2013.
- [25] M. Woźniak, P. Kwaśniewska-Sip, M. Krueger, E. Roszyk, and I. Ratajczak, “Chemical, biological and mechanical characterization of wood treated with propolis extract and silicon compounds,” *Forests*, vol. 11, p. 907, Aug. 2020.
- [26] B. Norlin, S. An, T. Granfeldt, D. Krapohl, B. Lai, H. Rahman, F. Zeeshan, and P. Engstrand, “Visualisation of sulphur on single fibre level for pulping industry,” *Journal of Instrumentation*, vol. 18, p. C01012, Jan. 2023.
- [27] D. Eliche-Quesada, M. Felipe-Sesé, J. López-Pérez, and A. Infantes-Molina, “Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks,” *Ceramics International*, vol. 43, pp. 463–475, Jan. 2017.
- [28] M. Sajdak, B. Micek, and J. Hrabak, “Semi-quantitative and qualitative XRF analyses of alternative and renewable second-generation solid biofuels: Model development and validation,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 92, pp. 1619–1629, Dec. 2019.
- [29] J. G. M. Ucella-Filho, A. F. D. Júnior, E. C. de Souza, J. G. M. da Silva, A. S. Neto, A. P. C. da Silva, L. M. H. Santos, D. R. O. Rodriguez, M. Tomazello-Filho, and J. O. Brito, “Clues about wood density and trace-element variability of schizolobium parahyba var. amazonicum (huber ex ducke) barneby for bio-energy use,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, pp. 56161–56173, Mar. 2023.
- [30] A. Hevia, R. Sánchez-Salguero, J. J. Camarero, A. Buras, G. Sangüesa-Barreda, J. D. Galván, and E. Gutiérrez, “Towards a better understanding of long-term wood-chemistry variations in old-growth forests: A case study on ancient pinus uncinata trees from the pyrenees,” *Science of The Total Environment*, vol. 625, pp. 220–232, June 2018.
- [31] D. R. O. Rodriguez, E. de Almeida, M. Tomazello-Filho, and H. W. P. de Carvalho, “Space-resolved determination of the mineral nutrient content in tree-rings by x-ray fluorescence,” *Science of The Total Environment*, vol. 708, p. 134537, Mar. 2020.

- [32] T. Zielenkiewicz, A. Radomski, and J. Zawadzki, “XRF examination of matrix uniqueness in chosen deciduous wood species,” *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 70, pp. 845–849, Sept. 2012.
- [33] A. Hevia, R. Sánchez-Salguero, J. J. Camarero, J. I. Querejeta, G. Sangüesa-Barreda, and A. Gazol, “Long-term nutrient imbalances linked to drought-triggered forest dieback,” *Science of The Total Environment*, vol. 690, pp. 1254–1267, Nov. 2019.
- [34] G. Kletetschka, V. Procházka, R. Fantucci, and T. Trojek, “Survival response of *larix sibirica* to the tunguska explosion,” *Tree-Ring Research*, vol. 73, pp. 75–90, July 2017.
- [35] R. Sánchez-Salguero, J. J. Camarero, A. Hevia, G. Sangüesa-Barreda, J. D. Galván, and E. Gutiérrez, “Testing annual tree-ring chemistry by x-ray fluorescence for dendroclimatic studies in high-elevation forests from the spanish pyrenees,” *Quaternary International*, vol. 514, pp. 130–140, Apr. 2019.
- [36] I. Kopecká and E. Svobodová, *Metody průzkumu historických materiálů*. Grada Publishing, 2019.
- [37] S. W. Leavitt, I. P. Panyushkina, and H. D. Grissino-Mayer, “Dendrochronology.”
- [38] ESRF, “PyMCA.” <http://pymca.sourceforge.net/>, 2022. [Online]. Accessed: 2022-08-20.
- [39] R. Prokeš, *Konfokální rentgenová fluorescenční analýza*. Praha, Česká Republika: České vysoké učení technické v Praze, 2014.
- [40] D. B. Pelowitz, *MCNPX User’s Manual, Version 2.7.0*. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, United States, April 2011.
- [41] A. Dušková, *Rentgenová fluorescenční analýza biologických vzorků*. Praha, Česká Republika: České vysoké učení technické v Praze, 2021.
- [42] J. Konšel, *Naučný slovník lesnický*. Písek, Česká Republika: Československá matice lesnická, 1934.
- [43] Amptek, “FAST SDD Ultra High Performance Silicon Drift Detector.” <https://www.amptek.com/products/x-ray-detectors/faststd-x-ray-detectors-for-xrf-eds/faststd-silicon-drift-detector>, 2019. [Online]. Accessed: 2021-07-28.
- [44] M. Piernik, M. Woźniak, G. Pinkowski, K. Szentner, I. Ratajczak, and A. Krauss, “Impact of the heat treatment duration on color and selected mechanical and chemical properties of scots pine wood,” *Materials*, vol. 15, p. 5425, Aug. 2022.

- [45] S. Gielen, J. V. i Battle, C. Vincke, M. V. Hees, and H. Vandenhove, “Concentrations and distributions of al, ca, cl, k, mg and mn in a scots pine forest in belgium,” *Ecological Modelling*, vol. 324, pp. 1–10, Mar. 2016.
- [46] K.-E. Saarela, L. Harju, J.-O. Lill, J. Rajander, A. Lindroos, S.-J. Heselius, and K. Saari, “Thick-target PIXE analysis of trace elements in wood incoming to a pulp mill,” *Holzforschung*, vol. 56, pp. 380–387, June 2002.
- [47] J. Skonieczna and S. Małek, “Element content of scots pine (*pinus sylvestris* l.) stands of different densities,” *Drewno. Prace naukowe. Doniesienia. Komunikaty*, no. 192, p. 77–87, 2014.
- [48] R. M. Rousseau, “Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results,” *The Rigaku Journal*, vol. 18, no. 2, pp. 33–47, 2001.