ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Konfokální rentgenová fluorescenční analýza homogenních vrstev

Autor: Kateřina Limburská

Vedoucí: doc. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D.

Akademický rok: 2020/2021

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
PRAHA 1 - STARÉ MĚSTO, BŘEHOVÁ 7 - PSČ 115 19

Katedra: KDAIZ *Akademický rok:* 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student:	Kateřina Limburská
Studijní program:	Aplikace přírodních věd
Obor:	Dozimetrie a aplikace ionizujícího záření
Název práce: (česky)	Konfokální rentgenová fluorescenční analýza homogenních vrstev
Název práce: (anglicky)	Confocal X-ray fluorescence analysis of homogeneous layers

Pokyny pro vypracování:

1. Popište princip konfokální rentgenové fluorescenční analýzy.
2. Zpracujte rešerši mapující aktuální trendy a možnosti použití konfokální rentgenové fluorescenční analýzy.
3. Vypracujte zjednodušený postup pro výpočet hloubkových profilů pro homogenní vzorky o různé tloušťce.
4. Naučte se pracovat s aparaturou pro konfokální rentgenovou fluorescenční analýzu na FJFI ČVUT a ve své bakalářské práci ji popište.
5. Změřte vybrané homogenní vzorky o známém složení a porovnejte naměřené hloubkové profily s výpočtem.

Doporučená literatura:

[1] TSUJI, Kouichi, Jasna INJUK a René VAN GRIEKEN, ed. *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*. Wiley, 2004. ISBN 9780471486404. DOI:10.1002/0470020431

[2] KOEN, Janssens H.A., Adams C.V. FREDDY, Anders RINDBY, ed. *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis*. Wiley, 2000, ISBN 978-0-471-97426-0.

[3] PROKEŠ, Radek a Tomáš TROJEK. *Konfokální rentgenováfluorescenční analýza, certifikovaná metodika MK*, Praha, 2018.

Jméno a pracoviště vedoucího bakalářské práce:

doc. 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 bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: 15.10.2020

Termín odevzdání bakalářské práce: 7.7.2021

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....	.....	.....
garant oboru	*vedoucí katedry*	*děkan*

V Praze dne 15.10.2020

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
-1-

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji bakalářskou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady uvedené v přiloženém seznamu.

V Praze .....

.....
Kateřina Limburská

Poděkování

Děkuji doc. Ing. Tomáši Trojkovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnoval.

Kateřina Limburská

Název práce: **Konfokální rentgenová fluorescenční analýza homogenních vrstev**

Autor: Kateřina Limburská

Obor: Dozimetrie a aplikace ionizujícího záření

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D., FJFI ČVUT v Praze, Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření

Abstrakt: Konfokální rentgenová fluorescenční analýza (RFA) je nedestruktivní metoda, která umožňuje získat informaci o hloubkové distribuci prvkového složení ve zkoumaném vzorku. Tato metoda se používá především pro nedestruktivní výzkum uměleckých děl a historických předmětů. V práci je popsán princip této metody, popis práce s přístrojem pro konfokální RFA a vyhodnocování měření. Dále je v práci uveden přehled aplikací konfokální RFA ve světě. V experimentální části je představen univerzální postup pro výpočet hloubkových profilů homogenních vrstev materiálu s porovnáním s výsledky měření homogenní vrstvy skla.

Klíčová slova: rentgenová fluorescenční analýza (RFA), konfokální RFA, polykapilární optika, hloubkové profily

Title: **Confocal X-ray fluorescence analysis of homogeneous layers**

Author: Kateřina Limburská

Abstract: A confocal X-ray fluorescence analysis is a nondestructive method, which provides an information of depth elemental distribution under the surface of an investigated sample. This method is suitable for non-destructive research of artworks and historical objects. This thesis describes the principle of the method, the work with the confocal setup and the measurement evaluation. A worldwide overview of the applications of confocal XRFA is presented. In the experimental part of the thesis the universal procedure of depth profiling simulations of homogeneous layers of material is introduced and being compared with the results of measurements of a homogeneous layer of glass with the confocal setup.

Key words: X-ray fluorescence analysis (XRFA), confocal XRFA, polycapillary optics, depth profiling

Obsah

Úvod **8**

1 Konfokální RFA **9**
1.1 Princip konfokální RFA 9
1.2 Zdroje primárního záření X 12
1.2.1 Rentgenová trubice 12
1.2.2 Synchrotronový zdroj 12
1.3 Detekce charakteristického záření X 13
1.4 Fokusace záření X 14

2 Aplikace konfokální RFA **16**

3 Popis aparatury **27**

4 Měření hloubkových profilů **29**
4.1 Průběh měření s konfokální RFA 29
4.2 Vyhodnocování hloubkových profilů 31

5 Výpočet hloubkových profilů **33**
5.1 Závislost FWHM na energii char. záření X 35
5.2 Výpočet hloubkových profilů pro vzorek skla 39
5.2.1 Hloubkový profil skla 39
5.2.2 Výpočet vstupních parametrů 39
5.2.3 Simulace hloubkových profilů 41
5.3 Homogenita referenčního vzorku 44

6 Závěr a diskuze výsledků **46**

Literatura **48**

Příloha **51**

Úvod

Konfokální rentgenová fluorescenční analýza je analytická metoda založená na spektrometrii charakteristického záření X buzeného ve zkoumaném vzorku. Důsledkem umístění fokusační a kolimační polykapilární optiky ke zdroji záření X a před vstupem do detektoru je vytvořen překryvem ohnisek tzv. konfokální objem. Při pohybu konfokálního objemu skrz vzorek kolmo na jeho povrch lze získat informace o hloubkové distribuci jednotlivých prvků pod povrchem vzorku. Výsledkem měření je tzv. hloubkový profil, který vyjadřuje závislost relativní intenzity char. záření X na poloze konfokálního objemu ve vzorku. Výhodou konfokální RFA je její nedestruktivnost. Tato metoda tedy nachází využití nejvíce ve výzkumu vícevrstvých uměleckých děl (malby, fresky, pergameny aj.) a různých historických předmětů (mince, keramika). S přístrojem lze rozlišit jednotlivé vrstvy obsažené pod povrchem zkoumaného vzorku.

Tato bakalářská práce si klade za cíl vytvořit univerzální postup pro výpočet hloubkových profilů s různými prvky a následně porovnat vytvořené simulace s experimentálními daty z měření referenčního vzorku skla o známém homogenním složení s přístrojem pro konfokální RFA. Z tohoto porovnání lze ověřit, zda je destička skla skutečně homogenní nebo jsou prvky ve zkoumaném vzorku uspořádány do jednotlivých vrstev. V práci jsou popsány jednotlivé parametry, které vystupují ve výpočtu hloubkových křivek, a zároveň je poskytnuto vysvětlení, jak dané parametry ovlivňují výsledný vzhled hloubkové křivky. Parametry např. velmi závisí na protonovém čísle a emitované energii char. záření X daného prvku, a simulace se tedy pro různé prvky svými parametry odlišují. Rovněž se práce zabývá stanovením maximální hloubky, do které lze prokázat přítomnost daného prvku s přístrojem pro konfokální RFA. Při průchodu záření vrstvou materiálu totiž dochází k zeslabení záření X a následné samoabsorpci char. záření X ve vrstvě materiálu mezi konfokálním objemem a vstupem kolimační optiky a detektoru. Dále je v bakalářské práci vysvětlen princip metody a aktuální trendy a možnosti použití konfokální RFA ve světových laboratořích. Práce zároveň klade důraz na popis přístroje pro konfokální RFA a následné zpracování naměřených dat v počítačovém softwaru PyMCA. Veškerá měření hloubkových profilů byla provedena s přístrojem konfokální RFA, který byl zkonstruován na Katedře dozimetrie a aplikace ionizujícího záření Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze.

1. Konfokální RFA

1.1 Princip konfokální RFA

Rentgenová fluorescenční analýza (RFA) je nedestruktivní metoda, která umožňuje zkoumat prvkové složení zkoumaného vzorku. Je založena na následujícím principu. Ze zdroje záření X je vyzářeno rentgenové záření, které dopadá na zkoumaný vzorek. V závislosti na energii dopadajícího svazku fotonů záření X dojde k buzení elektronů v elektronovém obalu atomů vzorku. Pokud je energie fotonů záření X větší než vazbová energie elektronů na energetické slupce v elektronovém obalu, dojde k excitaci nebo ionizaci elektronového obalu atomu. V důsledku fotoelektrického jevu vzniknou na jednotlivých slupkách vakance. Vakance jsou poté zaplněny elektrony z vyšších vrstev elektronového obalu. Při přeskoku elektronu z vyšší energetické hladiny na nižší je vyzářeno tzv. charakteristické záření X, jehož energie je přesně rovna rozdílu energií hladin, mezi kterými došlo k přeskoku elektronu. Frekvence charakteristického záření X jednoznačně závisí na protonovém čísle Z. Tuto závislost vyjadřuje tzv. Mosleyův zákon [1]:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n}, \tag{1.1}$$

kde ν je frekvence charakteristického záření X, R je Rydbergova konstanta, n hlavní kvantové číslo a S_n je konstanta pro dané n. Moseleyův zákon lze přepsat konkrétně pro slupku K do této rovnice [1]:

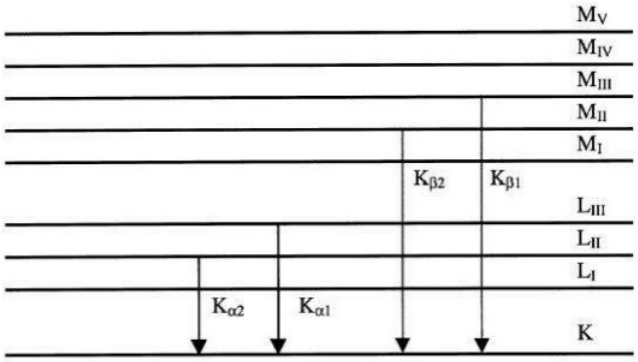
$$E_K = 10,25 \cdot (Z - 1)^2 \,\mathrm{eV}. \tag{1.2}$$

Energie charakteristického záření X E_K roste s vyšším protonovým číslem Z.

Na obrázku 1.1 jsou znázorněné jednotlivé energetické hladiny elektronového obalu atomu. Nejbližší hladiny jsou pojmenovány písmeny K, L, M a N. Šipkami jsou označené přechody elektronů mezi jednotlivými slupkami. Symbol K_α odpovídá energii char. záření X, která se uvolní při přeskoku elektronu ze slupky L na slupku K. K_β odpovídá energii char. záření X z přeskoku elektronu z M na hladinu K. Pravděpodobnost, že nastane fotoelektrický jev na jednotlivých slupkách K, L, M, je dána v přibližném poměru 20:4:1. S největší pravděpodobností tedy dochází k fotoefektu na energetické hladině K.

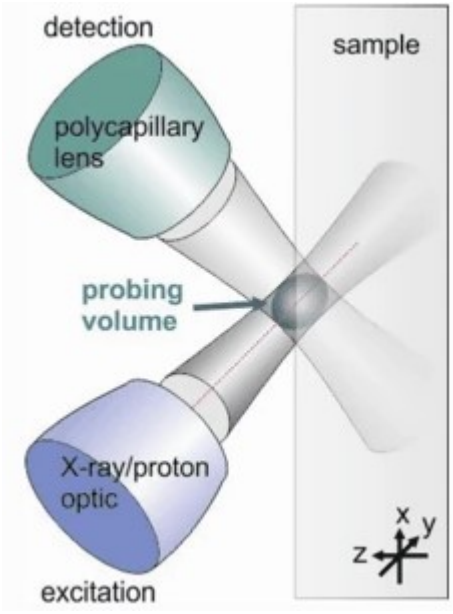
Charakteristické záření X je poté detekováno v detektoru. Výsledkem měření je graf spektra charakteristického záření X, který znázorňuje závislost počtu impulsů charakteristického záření X na jeho energiích. Jelikož je spektrum charakteristického

záření X diskrétní, lze každému prvku přiřadit přesnou hodnotu energie char. záření X podle (1.1). Jednotlivé píky odpovídají energiím char. záření X. Na základě tabelovaných hodnot [2] je lze přiřadit prvkům s protonovým číslem Z. Tímto způsobem lze provádět prvkovou analýzu.



Obrázek 1.1: Schéma energetických hladin v elektronovém obalu [5].

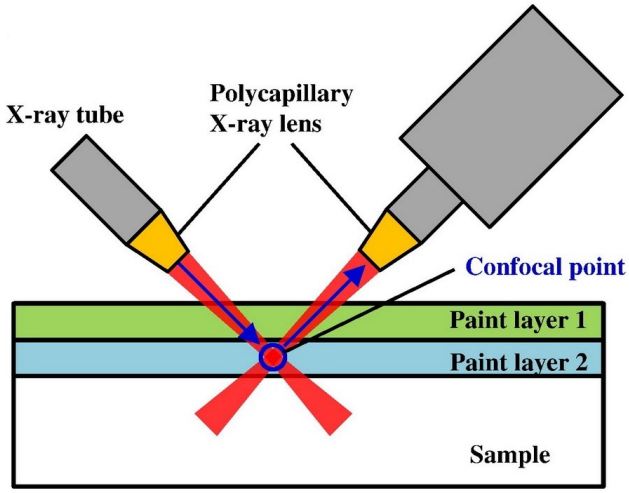
Konfokální rentgenová fluorescenční analýza je rozšířením klasické rentgenové fluorescenční analýzy. Jelikož při měření s klasickou RFA proniká primární záření X desítky až stovky μm pod povrch vzorku, ve výsledném spektru je sečten v detektoru veškerý signál energií char. záření X z různých hloubek předmětu. Nelze tak rozlišit, z jaké hloubky přichází char. záření X. Konfokální RFA je nedestruktivní metoda, která umožňuje zkoumat prvkové složení jednotlivých vrstev ve zkoumaném předmětu.



Obrázek 1.2: Konfokální objem [3].

Přístroj pro konfokální RFA se skládá ze zdroje primárního záření X (nejčastěji rentgenka nebo synchrotronový zdroj - viz 1.2), fokusační polykapilární (primární) optiky, kolimační (sekundární) optiky a detektoru. Fokusační optika je umístěna

u zdroje rentgenového záření, kolimační optika je umístěna u detektoru. Aparatura je sestavena tak, aby se výstupní ohniskový bod primární optiky a vstupní ohniskový bod sekundární optiky překrývaly. Překrytím obou ohnisek se vytvoří tzv. konfokální objem (viz obrázek 1.2). Během měření s konfokální RFA je tedy detekováno v detektoru pouze char. záření X z tohoto konfokálního objemu. Při měření se konfokální objem pohybuje ve směru kolmém na povrch vzorku v krocích po několika μm, kde se v každé hloubce detekují intenzity char. záření X pro jednotlivé prvky (viz obrázek 1.3). Výsledkem této metody jsou tzv. hloubkové křivky, které znázorňují, jak se mění relativní intenzity prvků v dané hloubce. Z relativního posunu křivek lze rozlišit, jaké je geometrické rozložení jednotlivých vrstev pod povrchem zkoumaného vzorku. S konfokální RFA lze zkoumat vrstvy v hloubce desítek až stovek μm v závislosti na typu vzorku.



Obrázek 1.3: Pohyb konfokálního objemu skrz vzorek [4].

Při použití metody RFA nejsou dobře identifikovatelné lehké prvky, a to ze dvou důvodů. Lehké prvky emitují nízké energie charakteristického záření X a detektory tyto energie téměř nedetekují.

Dalším důvodem je vyzáření tzv. Augerova elektronu. Po interakci primárního záření X se vzorkem dojde k emisi char. záření X nebo k vyzáření energie v podobě tzv. Augerova elektronu. Jelikož má Augerův elektron velmi krátký dosah v látce, je ihned pohlcen ve vzorku a nepřispívá k signálu v detektoru. Pravděpodobnost vyzáření Augerova elektronu se vyjadřuje jako $1 - \omega$, kde ω je tzv. fluorescenční výtěžek. Fluorescenční výtěžek vyjadřuje pravděpodobnost, že při excitaci dané hladiny dojde k emisi char. záření X. Pro prvky s nízkým Z má fluorescenční výtěžek ω nízkou hodnotu, tudíž je vysoká pravděpodobnost vyzáření Augerova elektronu. Dále se u lehkých prvků může projevovat samoabsorpce, kdy je char. záření X pohlceno ve vzorku a nedochází k jeho detekci v detektoru.

Z výše zmíněných důvodů lze obvykle detekovat prvky v rozsahu od křemíku ($Z_{Si} = 14$) po uran ($Z_U = 92$).

1.2 Zdroje primárního záření X

Pro konfokální RFA se využívá několik zdrojů primárního záření X - rentgenové (RTG) trubice a synchrotronové urychlovače. Existují i radionuklidové zdroje záření X (^{55}Fe, ^{238}Pt, ^{241}Am), které se uplatňují v RFA. Kvůli nízké intenzitě brzdného záření je pro konfokální RFA nelze využít.

V následujících podkapitolách je popsán princip získávání záření X z rentgenové trubice a synchrotronového zdroje.

1.2.1 Rentgenová trubice

Rentgenová trubice je sestavena ze žhavené katody, anody, chlazení a zdroje napětí. Z katody jsou uvolňovány elektrony, které jsou urychleny napětím mezi elektrodami. Při střetu elektronů s anodou se elektrony prudce zabrzdí. Až 99 % energie elektronů se přemění na teplo, které je odváděno chlazením. Zbylé 1 % energie se přemění na emitované brzdné záření v podobě fotonů (záření X). Procentové hodnoty přeměny energie elektronu nejsou konstantní, závisí na energii urychleného elektronu a na protonovém čísle Z materiálu anody, na kterou elektron dopadá. Elektrony získají urychlením energii E:

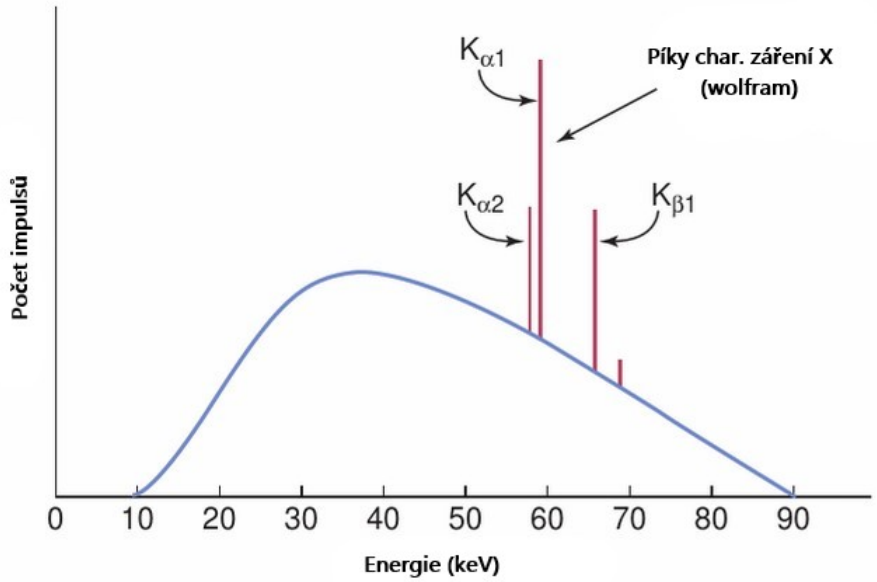
$$E = e \cdot V, \tag{1.3}$$

kde e je jeden elementární náboj a V napětí zdroje. Jednotkou energie záření X je eV. Spektrum emitovaného záření X je spojité, energie E odpovídá maximální energii spojitého spektra primárního záření X. Pokud je tedy na rentgence nastaveno vstupní napětí např. 20 kV, maximální energie spojitého spektra primárního záření X je 20 keV. V naměřeném spektru primárního záření X lze také pozorovat čárové spektrum energie char. záření X, které je emitováno z anody. Energie spektrálních čar odpovídá tabelovaným hodnotám char. záření X prvků, ze kterých je anoda tvořena. Nejčastěji je anoda vyrobena z wolframu, molybdenu nebo z rhodia [6]. V laboratoři na KDAIZ byla používána jako zdroj primárního záření X pouze RTG trubice – viz kapitola 3.

Na obrázku 1.4 je znázorněno spektrum brzdného záření emitované z RTG trubice. Spektrum je spojité a filtrované (minimální detekovaná energie je 10 keV). Napětí na RTG trubici bylo nastaveno na 90 kV [7], tedy maximální energie spektra brzdného záření dosahuje 90 keV. Červeně jsou vyznačené píky char. záření X, jejichž energie ($K_\alpha(Wo) = 69,5$ keV) odpovídá prvku wolfram (materiál anody).

1.2.2 Synchrotronový zdroj

Další typ zdroje záření X je tzv. synchrotronový zdroj. Synchrotronové záření je fotonové záření se spojitým spektrem. Vlivem zakřivování dráhy relativistického elektronu v kruhovém urychlovači pomocí magnetického pole v tzv. ohybových magnetech (bending magnets) dochází k emisi synchrotronového záření. První synchrotrony se začaly používat na počátku 60. let 20. století při studiu částicové fyziky [8]. Výhodou jejich použití je vznik záření s proměnlivou vlnovou délkou od



Obrázek 1.4: Spektrum brzdného záření a char. záření X [7].

infračerveného záření po emisi RTG záření. Další výhodou je produkce vysokého toku záření. Emitované fotony mohou dosahovat energie až 100 keV a vyšší [8], pro konfokální RFA je ale vhodnější použití méně energetického záření v řádu desítek keV. V porovnání s RTG trubicemi vykazují synchrotrony vyšší citlivost pro různé chemické prvky [3]. Nevýhodou synchrotronů jsou vysoké náklady na jejich provoz a velké rozměry, které znemožňují jejich aplikaci v běžných laboratořích. Použití synchrotronových zdrojů v konfokální RFA se uplatňuje např. v Německu (BESSY, ANKA, HASYLAB), ve Francii (ESFR), v USA (CHESS) nebo v Brazílii (LNLS) [3].

1.3 Detekce charakteristického záření X

Cílem měření s aparaturou pro konfokální RFA je detekce a rozlišení energií impulsů charakteristického záření X pocházejícího od různých chemických prvků ve zkoumaném vzorku. Pro detekci char. záření X lze použít tři typy detektorů: proporcionální, scintilační a polovodičové.

V konfokální RFA se pro spektrometrii používají polovodičové detektory složené z monokrystalických materiálů z Ge a Si, ale pro spektrometrii nízkých energií se využívají výhradně detektory s křemíkem. Dříve byl součástí měřící aparatury detektor typu Si(Li) (nebo Ge(Li)), což je detektor driftovaný Li pro kompenzování polovodiče typu p donory [10]. Si(Li) jsou použitelné v energetickém rozsahu 1-60 keV. Jejich nevýhodou je nutnost chlazení detektorů v kryostatech na teplotu kapalného dusíku – 77 K. V případě detektoru Ge(Li) musí docházet k nepřetržitému chlazení, kdežto detektor Si(Li) vyžaduje chlazení pouze v době svého provozu, kdy je na detektoru přivedeno napětí.

Další generací polovodičových detektorů jsou Si p-i-n, které v sobě obsahují čistý křemík. Jedná se o polovodičové struktury p-i-n se sběrnými elektrodami a závěrnými přechody typu n, p. Jejich výhodou je chlazení na teplotu vyšší než teplota kapalného dusíku – -30°C.

V dnešní době se využívají pro konfokální RFA tzv. SDD detektory (silicon drift detector), které představují nejmodernější generaci detektorů.

Detekce fotonového záření ze vzorku probíhá následujícím způsobem. Dopadající foton předá energii atomu Si a elektrony pronikají z valenčního pásu do vodivostního za vzniku N počtu párů elektron - díra. Pokud je dioda zapojena v závěrném směru, jsou tyto elektricky nabité částice poté sebrány v elektrodách, kde se vytvoří proudový impuls, jehož velikost je úměrná počtu sebraných nosičů náboje na elektrodách. Vztah pro N je vyjádřen v rovnici (1.4):

$$N = \frac{E}{w}, \tag{1.4}$$

kde E je energie dopadajícího fotonu a w je energie potřebná pro vytvoření jednoho páru elektron - díra. V Si i Ge je w přibližně 3 eV [5] (např. pro scintilační detektory je energetická hranice pro emisi jednoho fotoelektronu rovna 1 keV [10]). Právě díky nízké w mají polovodičové detektory vynikající vysokou rozlišovací schopnost mezi 150-230 eV (pro energii 5,9 keV) [10].

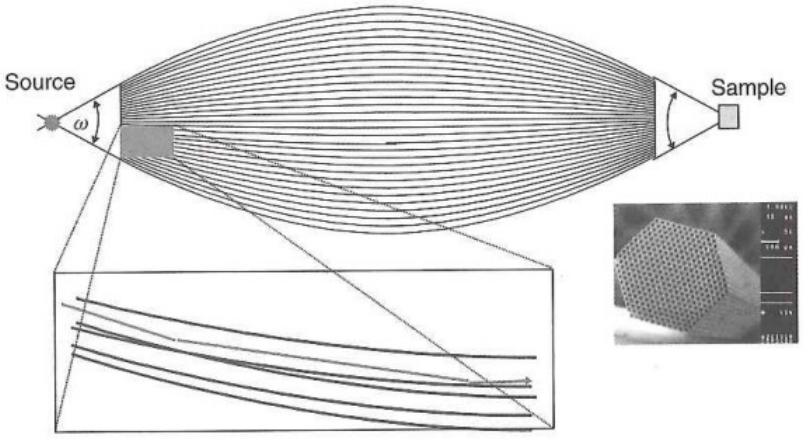
1.4 Fokusace záření X

Pro přenos fotonového záření X ke zkoumanému vzorku a sběr charakteristického záření X ze vzorku až do detektoru se využívá tzv. polykapilární optika. Polykapilární optika fokusuje svazek fotonového záření do bodu o velikosti několika μm v závislosti na různých parametrech. Pomocí fokusace svazku je možné dosáhnout velkého prostorového rozlišení při měření s přístrojem pro konfokální RFA. Princip prvního použití kapilární optiky pro aparaturu konfokální RFA byl popsán na počátku 90. let 20. století v práci [11].

Polykapilární optika se skládá z mnoha skleněných vláken, které k sobě byly spojeny tepelným procesem – viz obrázek 1.5. Rozlišujeme polykapilární optiku fokusační (primární), která je umístěna v blízkosti zdroje záření X, a optiku kolimační (sekundární), která je umístěna u detektoru a slouží pro transport char. záření X ze vzorku do detektoru.

Primární optika slouží k fokusaci a přenosu záření X na základě tzv. totálního odrazu od stěn jednotlivých kapilár [8]. Ze zdroje záření X vstupují fotony do polykapilární optiky a dopadají na jednotlivé stěny kapilár pod určitým úhlem dopadu Θ. Aby došlo k totálnímu odrazu fotonů uvnitř kapilár, musí být úhel dopadu menší než tzv. kritický úhel Θ_C. Pokud by byl úhel dopadu vetší než Θ_C, docházelo by k lomu záření v kapiláře a ke ztrátě energie fotonu. Pro kritický úhel ve skleněných kapilárách při energii záření X v rozmezí 5-30 keV platí přibližný vztah [12]:

$$\Theta_C\,(\mathrm{mrad}) = \frac{30}{E\,(\mathrm{keV})} \tag{1.5}$$



Obrázek 1.5: Schéma fokusační polykapilární optiky. Na obrázku je znázorněno geometrické uspořádání kapilár [8].

S rostoucí energií se kritický úhel zmenšuje a klesá tak účinnost přenosu pro fotony ve svazku s vyšší energií. Účinnost přenosu je definována jako poměr počtu fotonů na výstupu optiky a počtu fotonů na vstupu, obvykle je menší než 20 % [5].

V závislosti na energii vstupního svazku záření X při průchodu polykapilární optikou se mění šířka výstupního svazku a tedy i velikost ohniska dané optiky podle vzorce [13]:

$$\Delta X_f = 2\Theta_C \cdot f_2 + d_k, \tag{1.6}$$

kde f_2 je výstupní ohnisková vzdálenost a d_k vnitřní průměr kapiláry na výstupu optiky. Symbol ΔX_f vyjadřuje šířku svazku X v polovině maxima (FWHM) v ohniskovém bodě. Velikost ohniska je tedy přímo úměrná kritickému úhlu Θ_C. Se zvyšující se energií záření X se velikost ohniska polykapilární optiky zmenšuje. Fotonů s vyšší energií je tedy na výstupu optiky méně, ale jsou dobře zfokusovány. Důsledkem je zisk vynikajícího prostorového rozlišení. Jelikož mají těžší prvky vyšší energii emitovaného char. záření X, rozlišení aparatury se zvyšuje s rostoucím protonovým číslem prvků obsažených ve zkoumaném vzorku. Velikost ohniska definuje střední průřez velikosti konfokálního objemu. Pokud jsou od sebe dva objekty zkoumané konfokálním objemem ve vzdálenosti větší než ΔX_f, lze je pomocí konfokálního objemu rozlišit. V závislosti na energii primárního svazku je při fokusaci také důležité zesílení hustoty toku fotonového záření, se kterou klesá doba měření [12].

Velikost ohniska lze získat např. z měření hloubkového profilu tenké kovové folie. Tato data relativní intenzity char. záření X v závislosti na posunu v ose skenování vzorku lze poté fitovat Gaussovou funkcí:

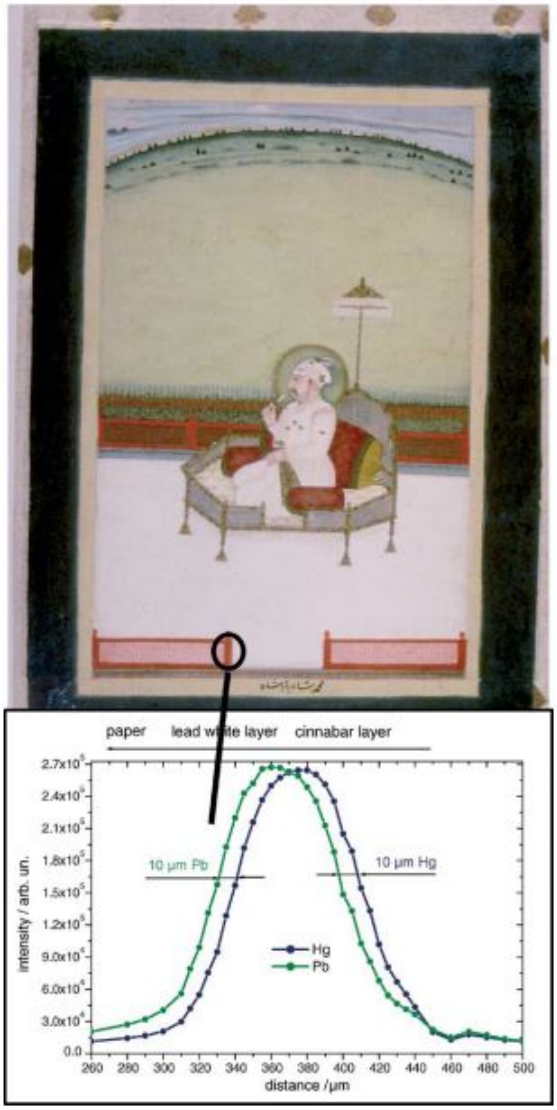
$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \tag{1.7}$$

kde koeficient μ je střední hodnota veličiny x, σ je směrodatná odchylka náhodné veličiny. Prostorové rozlišení FWHM lze poté určit podle vztahu (1.8).

$$FWHM = 2,35 \cdot \sigma \tag{1.8}$$

2. Aplikace konfokální RFA

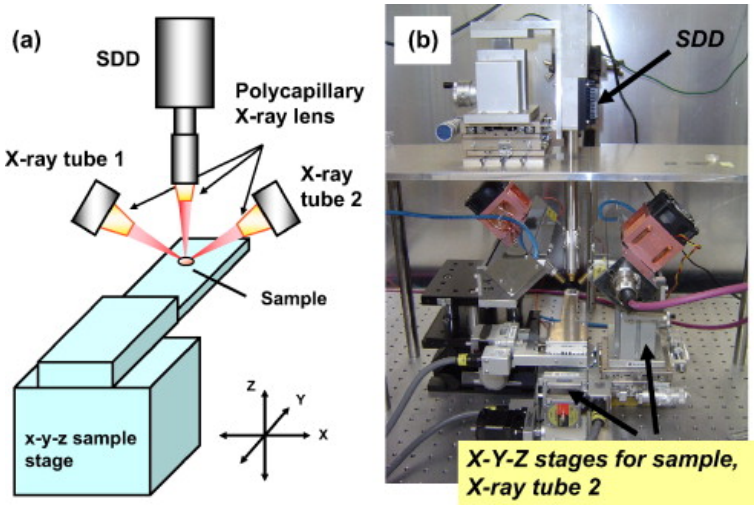
Metoda konfokální RFA nachází využití v širokém spektru oborů, jako je například zkoumání a kontrola kvality materiálů, věda o životním prostředí, geologie, umění – zkoumání uměleckých a archeologických předmětů atd. V této kapitole je představeno několik významných aplikací pro konfokální RFA.



Obrázek 2.1: Konfokální RFA miniatury MIK I 5004 no. 3 pocházející z 18. století z Mughalské říše [14].

První zmínku o konfokální technologii obsahuje práce [11] z počátku 90. let 20. století, která se zabývá použitím a aplikací rentgenové a neutronové kapilární optiky. První použití konfokální RFA bylo poté v roce 2003 při výzkumu na Technické univerzitě v Berlíně pod vedením B. Kanngießer zveřejněném v práci [14]. Pro určení velikosti konfokálního objemu byl s aparaturou se synchrotronovým zdrojem (BAMline, BESSY II) monochromatického záření X o energii 17,4 keV měřen hloubkový profil tenké měděné fólie o šířce 2 μm, která se pohybovala skrz fotonový svazek po krocích 5 μm. Ze závislosti intenzity K_α linky Cu na pozici fólie bylo určeno FWHM konfokálního objemu jako 55 μm ve vodorovném směru pohybu objemu a 35 μm ve směru svislém. Následně byly zkoumány dvě miniatury, které nesou název MIK I 5004 (no.3 a no.10) a vznikly za doby indické Mughalské říše (1526-1858). Nyní se miniatury nacházejí v Muzeu Indického umění v Berlíně. Jsou složeny z oddělených lesklých pigmentových vrstev na papíru. Malby pocházejí z 18. století, ale je známo, že se v pozdějších dobách lidé pokoušeli takovéto miniatury napodobit, přičemž ale používali jiná barviva a pigmenty. Cílem výzkumu bylo rozpoznat s využitím konfokální RFA chemické složení vrstev pigmentů a stanovit, zda jsou malby originální z 18. století.

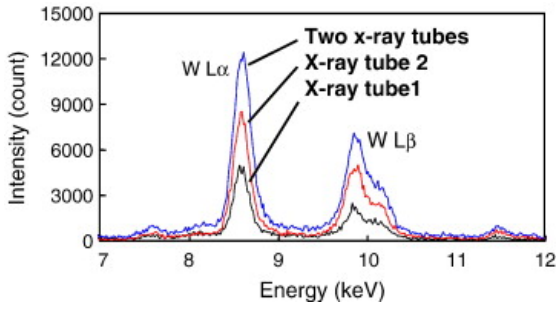
Při výzkumu byl použit synchrotronový zdroj záření X (BAMline, BESSY II), aparatura sestávala z fokusační polykapilární optiky s ohniskem 30 μm v pracovní vzdálenosti 16 mm, kolimační optiky (poly CCC) s ohniskem 20 μm s pracovní vzdáleností 1,2 mm a z Si(Li) detektoru. Pomocí aparatury bylo zkoumáno uspořádání jednotlivých vrstev malby. Měření probíhalo tak, že se miniatura pohybovala skrz konfokální objem (kolmo na povrch vzorku) po krocích 5 μm, čas měření jednoho kroku byl 100 s. Na obrázku 2.1 se nachází zkoumaná miniatura pomocí konfokální RFA. Graf pod miniaturou znázorňuje hloubkový profil a relativní intenzity prvků ve vyznačeném místě na obrazu. Hloubkové křivky určují intenzity L_α linek prvků Hg a Pb. Hloubkový profil odhaluje vrstvenou strukturu miniatury, kdy je na vrstvu bílého podkladu $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (olovnatá běloba) o tloušťce 10 μm nanesena vrstva HgS (rumělka) o stejné tloušťce. Tento výsledek potvrzuje použití klasických pigmentů a stejné techniky malby starých mughalských miniatur.



Obrázek 2.2: (a) schéma aparatury konfokální RFA se dvěma RTG trubicemi. (b) fotografie aparatury [15].

V porovnání intenzity primárního záření ze synchrotronového zdroje a rentgenové trubice, dosahuje záření emitované z RTG trubice mnohem menší intenzity. Zvýšení intenzity primárního záření X popisuje práce [15] zveřejněná v březnu 2007, ve které je popsána aparatura se zdrojem záření X složeného ze dvou samostatných RTG trubic. Experimentální aparatura sestávala ze dvou stejných nezávislých RTG trubic (MCBM 50-0,6B, Německo) s Mo terčíky s ohniskovým bodem 50×50 μm^2. Obě trubice byly připojeny na zdroj napětí a proudu 50 kV a 0,45 mA. Jedna RTG trubice byla připevněna na držák, druhá byla umístěna na x-y-z pohyblivou plošinu. Obě RTG trubice byly fokusovány polykapilární optikou o délce 50 mm se vstupní a výstupní ohniskovou vzdáleností 34 mm a 16 mm. Součástí aparatury byl také detektor typu SDD (X-Flash Detector, Typ 1201, Rontec, Německo) s energetickým rozlišením 150 eV pro energii 5,9 keV, který byl rovněž umístěn na pohyblivé plošině spolu s připojenou sekundární optikou. Schéma aparatury je znázorněno na obrázku 2.2.

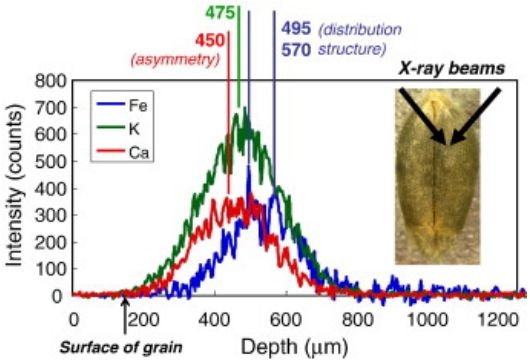
Nejdříve byl proveden experiment se zkoumáním efektu simultánní excitace dvěma primárními svazky (bez použití konfokální optiky). Jako měřený vzorek byl použit kříž tvořený tenkými wolframovými drátky, který byl umístěn na podložku z křemíku. S aparaturou byla získána celkem tři energetická spektra intenzity char. záření X wolframu s postupným použitím jedné, druhé a obou RTG trubic současně – viz obrázek 2.3. Při měření s použitím obou RTG trubic docházelo k překrytí jejich ohnisek. Energetická spektra RTG trubice 1, 2 by měla být dle předpokladu použití identických trubic stejná. Mírné odlišnosti mohou být způsobeny malými nepřesnostmi v připojení fokusační optiky a jejich vzájemným odlišným umístěním. Při současném použití obou RTG trubic jako zdroj záření X je dosaženo největší intenzity char. záření X uvolněného ze vzorku.



Obrázek 2.3: Energetická spektra L_α a L_β linek wolframu při použití jedné, druhé a obou RTG trubic jako zdroje primárního záření X [15].

Následně bylo provedeno měření s konfokální RFA aparaturou (za použití sekundární optiky) hloubkového profilu černého pšeničného zrna. Prvkové rozložení v povrchu zrna bylo měřeno se zdrojem primárního záření X, který byl tvořen dvěma RTG trubicemi. Konfokální objem se pohyboval v rovině kolmé na povrch zrna po krocích 5 μm, měření v každé hloubce trvalo 30 s. Na obrázku 2.4 je zobrazen hloubkový profil prvků železa, draslíku a vápníku, které jsou součástí pšeničného zrna.

Práce [15] popsala využití dvou RTG trubic jako zdroje primárního záření pro zvýšení intenzity char. záření X, která závisí na intenzitě primárního záření. Při



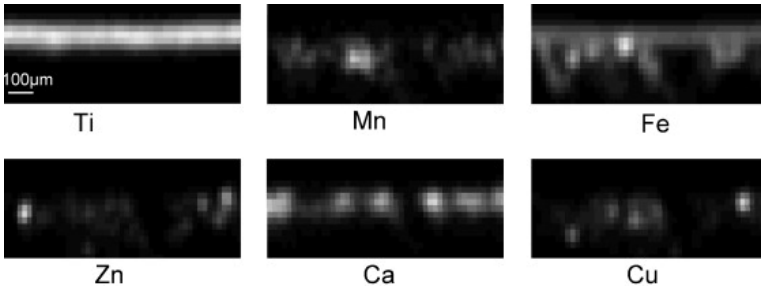
Obrázek 2.4: Hloubkový profil prvků Fe, K a Ca získaný měřením s konfokální RFA aparaturou za použití dvou RTG trubic [15].

dosažení lepšího geometrického uspořádání vzorku a aparatury by bylo možné obklopit vzorek prstencem z mnoha RTG trubic, a tím by byla získána větší intenzita char. záření X.

Další práce [16] publikovaná v dubnu 2011 používá konfokální RFA pro nedestruktivní studii prvkového rozložení uvnitř farmaceutických tablet. Tablety jsou velmi často používanou formou léčiv ve farmaceutickém průmyslu, a proto je velmi důležité zkoumání jejich mikroskopické struktury. Dále je třeba určovat, jaké prvky jsou v tabletách obsaženy, a tím kontrolovat kvalitu léčiv či odhalovat padělky. Pomocí konfokální mikro-RFA lze provádět kontrolu léků nedestruktivním způsobem. Tato metoda je schopná analyzovat jak složení povrchu, tak vnitřní složení, a detekovat různé anorganické složky a kovy obsahující organické složky pevných tablet. Konfokální RFA je také využitelná pro stanovení tloušťky povlaku tablety.

V práci [16] je prezentována použitá aparatura pro konfokální RFA, která se nachází v laboratoři LC2RMF v Paříži. Aparatura se skládá z RTG trubice s terčíkem z Rh (iMOXS, IFG, 50 kV, 600 mA), ke které je připojena polykapilární optika s ohniskem o velikosti 50 µm v pracovní vzdálenosti 6 mm. Pro detekci char. záření X byl použit X-Flash SDD detektor (Brukes AXS) spolu s polykapilární kolimační optikou s ohniskem o velikosti 35-55 μm v závislosti na energii záření X. Překryvem ohnisek vznikl konfokální objem o velikosti v rozmezí $35\,\mu\text{m} \times 35\,\mu\text{m} \times 35\,\mu\text{m}$ pro K_α linku Zr až $60\,\mu\text{m} \times 60\,\mu\text{m} \times 60\,\mu\text{m}$ pro K_α linku Ca. V rámci měření je možné pohybovat konfokálním objemem skrz vzorek při použití pohyblivé plošiny ve směrech x-y-z s krokovým motorem po několika μm.

Jako vzorek výzkumu byla použita tableta Elevit B9, což je vitamínový a minerální doplněk stravy předepisovaný ženám v těhotenství. Byla zvolena právě tato tableta, jelikož obsahuje mnoho minerálů a je potažena povlakem. Nejdříve bylo provedeno měření s klasickou RFA pro zjištění prvkového složení tablety. Tableta obsahovala tyto prvky - Ca, Ti, Mn, Fe, Cu a Zn. Poté byly pomocí konfokální μRFA vyobrazeny 2D mapy jednotlivých prvků v tabletě (viz obrázek 2.5), povrch tablety se nachází na horní straně 2D prvkových map. Z těchto prvkových map lze pozorovat jak vnější strukturu tablety, tak vnitřní strukturu. Ze snímku v levém horním rohu je možné rozpoznat povrch tablety, která je potažená titanem s lehkou příměsí železa. Vnitřní struktura tablety je tvořena homogenní distribucí prvků Mn,

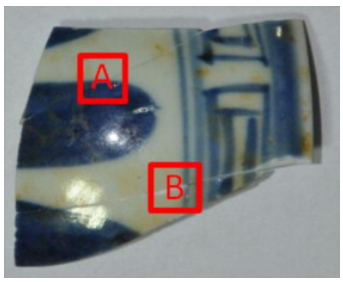


Obrázek 2.5: 2D distribuční mapy jednotlivých prvků uvnitř tablety Elevit B9 [16]. Povrch tablety se nachází v horní části obrázků.

Zn, Ca a Cu. Tato analýza prvků v tabletě se shoduje se složením tablety, které je popsáno v příbalovém letáku. Pomocí konfokální RFA je možné nedestruktivně detekovat prvky pod povrchem a dostat se do hloubky až několik set μm, což může přinést velké využití ve farmaceutickém průmyslu.

V dubnu 2011 byla publikována velice komplexní práce [3], která se zabývá uplatněním konfokální RFA pro zkoumání kulturního dědictví. V této rozsáhlé práci jsou shrnuty poznatky a aplikace konfokální RFA metody pro výzkum umění až do roku 2011. Práce je členěna na dvě části. První část shrnuje aplikace pro zkoumání vícevrstvých vzorků jako např. malby, dekorativní artefakty – sklo, keramika a glazura. Další část práce je věnována zkoumání koroze a povrchových úprav za účelem zachování a restaurování kulturních památek.

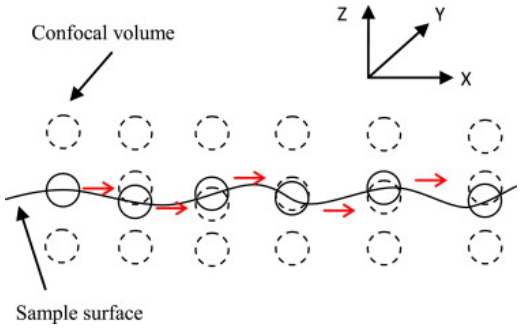
Další neobvyklá aplikace konfokální RFA je představena v práci [17] zveřejněné v dubnu 2013. Na Beijing Normal University v Číně využili aparaturu pro konfokální RFA ke klasifikaci vzorku na základě prvkového složení a zároveň k získání informací o topografii povrchu zkoumaného vzorku. Práce mimo jiné popisuje benefit polykapilární optiky pro dosažení lepšího prostorového rozlišení při měření. Jako zkoumaný vzorek byl použit keramický střep z modro-bílého porcelánu, který pochází přibližně z první poloviny 20. století (viz obrázek 2.6). Zkoumání topografie povrchu je možné také s využitím ostatních metod jako optická či elektronová mikroskopie a další. Tyto metody ovšem trpí nedostatky. U elektronového mikroskopu je např. potřeba pracovat ve vakuu.



Obrázek 2.6: Keramický střep z modro-bílého porcelánu [17].

Aparatura se skládala z RTG trubice s terčíkem z Mo a Si detektoru s energetickou rozlišovací schopností 196 eV pro energii 5,9 keV. K RTG trubici a zároveň i k detektoru byla přiložena polykapilární optika. Výstupní ohnisko pro primární optiku činilo 35,4 μm a vstupní ohnisko pro sekundární optiku bylo 28,3 μm pro

energii 17,5 keV. Velikost konfokálního objemu v osách x-y-z při měření Ni-Cr drátku dosahovala 48 μm, 34,6 μm a 49,3 μm. Porcelánový střep byl připevněn na pohyblivou 3D plošinu. Při pohybu se vzorkem se konfokální objem pohyboval skrz vzorek kolmo na jeho povrch či v ostatních směrech. V důsledku překrytí obou ohnisek polykapilární optiky bylo dosaženo největší intenzity záření X v centru konfokálního objemu. Pokud konfokální objem zasáhl povrch vzorku, dosahovala intenzita char. záření X prvku, který se nacházel na povrchu, největší intenzity. Postupným posouváním objemu po povrchu vzorku s délkou kroku 2 μm a časem měření 300 s, byly skenovány s konfokální RFA body s největší intenzitou char. záření X s pracovním napětím a proudem 30 kV a 300 μA. Schéma skenování povrchu zkoumaného vzorku je znázorněno na obrázku 2.7.



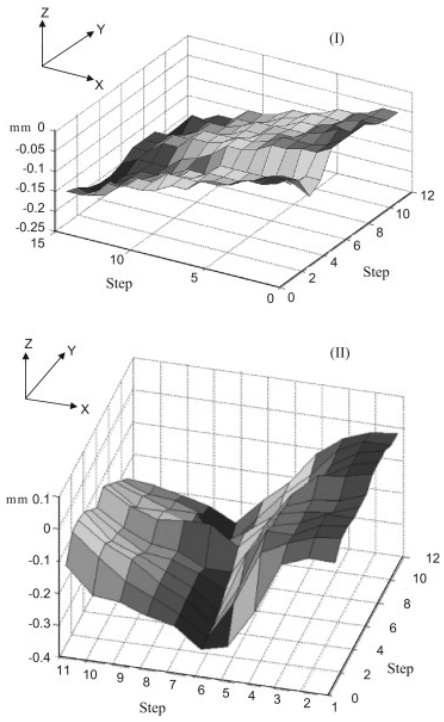
Obrázek 2.7: Schéma skenování povrchu vzorku [17].

Prvkem, který charakterizoval povrch vzorku, byla měď. Obrázek 2.8 znázorňuje výsledné topografie povrchu ve dvou oblastech A, B porcelánového střepu (viz obrázek 2.6 s vyznačenými oblastmi A, B). Na topografiích lze rozeznat praskliny na povrchu porcelánu.

Práce [17] popisuje možnost použití konfokální RFA k výzkumu topografie povrchu zkoumaného vzorku spolu s prvkovou analýzou. Pro budoucí účely lze tuto metodu využít ve výzkumu materiálů.

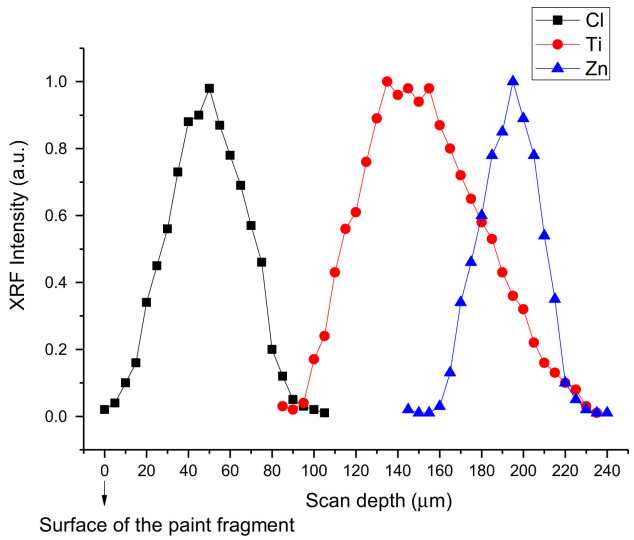
Další netradiční aplikace je představena v práci [18], která byla publikována v srpnu 2014. Práce se zabývá nedestruktivní analýzou konfokální RFA vícevrstvých nánosů barev na automobilových dílech. Na karosériích automobilů je vždy naneseno několik vrstev různých barev a laků. Právě tyto vícevrstvé barvy mohou být použity při forenzním vyšetřování důkazů v dopravních nehodách. Při střetu dvou vozidel se může řidič, který nehodu zavinil, pokusit uniknout. Pachatel se následně může snažit porušení laku, které vzniklo při dopravní nehodě, opravit a překrýt poškozené místo novou vrstvou barvy, aby karosérie působila na pohled neporušeně jako před nehodou. Ve skutečnosti se po úpravě nátěru nikdy nedosáhne stejného uspořádání vrstev barvy a stejného prvkového složení překrývajících se barev tak, jako tomu bylo u nepoškozených částí karosérie. Konfokální RFA lze využít pro přezkoumání opravených vozidel. Důsledkem může být využití této metody pro analýzu trestních důkazů.

Součástí aparatury je generátor záření X s rotační anodou s terčíkem z Mo (RIGAKU RU-200, 60 kV-200 mA), jehož ohnisko je 300×300 μm^2. Dále se aparatura skládala z X-Flash detektoru (2001 RONTEC) s energetickým rozlišením 142 eV pro 5,9 keV, výstupní okénko detektoru má plochu 5 mm^2. Součástí



Obrázek 2.8: (I) – topografie povrchu v oblasti A, (II) – topografie povrchu v oblasti B [17].

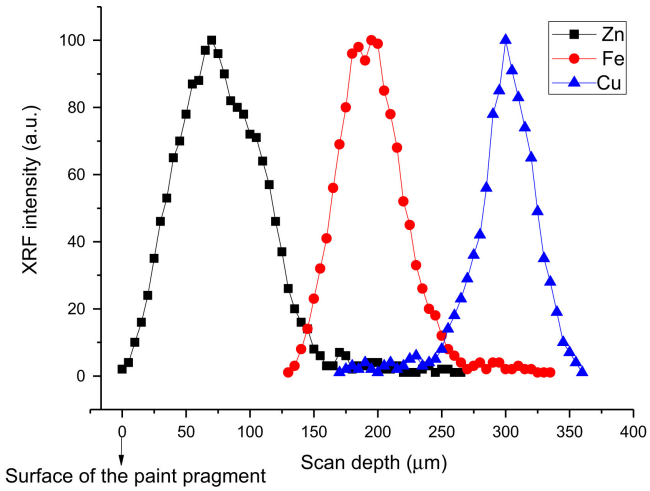
zdroje záření a detektoru je také polykapilární optika. Fokusační optika má vstupní a výstupní vzdálenost ohniska 77,2 mm a 12,1 mm. Vstupní ohnisková vzdálenost sekundární optiky je 12,3 mm.



Obrázek 2.9: Hloubkový profil pro relativní intenzity prvků Cl, Ti, Zn v různých hloubkách ve směru kolmém na povrch originálního fragmentu [18].

V práci [18] byly zkoumány dva fragmenty karosérie automobilu. První fragment byl součástí karosérie automobilu, který byl znovu natřen barvou po dopravní

nehodě. Další fragment pocházel z nepoškozené části karosérie stejného automobilu. Nejdříve se provedlo měření s klasickou RFA pro tři vrstvy, které jsou součástí fragmentů. Energetická spektra těchto dvou fragmentů z povrchové, střední a základní vrstvy byla mezi sebou porovnána. Stanovily se tak prvky, které charakterizují dané vrstvy pro oba fragmenty. Prvky Cl, Ti, ZN charakterizují tři vrstvy pro nepoškozený fragment. Pro tyto prvky byl změřen pomocí konfokální RFA hloubkový profil relativních intenzit char. záření X v různých hloubkách fragmentu – viz obrázek 2.9. Pro opravený fragment jsou vrstvy (vrchní, prostřední, základní) charakterizovány prvky Zn, Fe a Cu. Pro tyto prvky byl rovněž změřen hloubkový profil – viz obrázek 2.10.



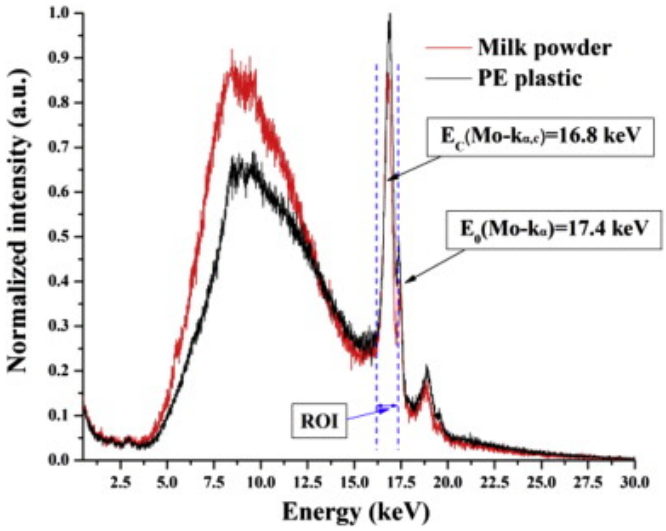
Obrázek 2.10: Hloubkový profil pro relativní intenzity prvků Zn, Fe, Cu v různých hloubkách ve směru kolmém na povrch opraveného fragmentu [18].

Výsledky měření mohou být použity k odlišení zkoumaných fragmentů kvůli rozdílům prvkových složení a kvůli různé struktuře vícevrstvých překryvů barev. Při lepším uspořádání aparatury by v budoucnu konfokální RFA mohla být přenosná a důsledkem toho by se v praxi mohla provádět analýza vrstev automobilových barev a laků v terénu.

V únoru 2015 byla publikována práce [19], která se zabývala rozlišením a zobrazením cizích těles s nízkou hustotou a nízkým Z (jako např. plasty a organické materiály) přítomných v potravinářských výrobcích. Tyto kontaminační látky mohou představovat pro konzumenty potenciální zdravotní riziko. Proto je velmi důležitá kontrola kvality potravin v potravinářském průmyslu a případné odhalení nežádoucích cizích materiálů v produktech určených ke konzumaci. Pro monitorování kvality výrobků se dříve mnoho let využívalo skenování produktů pomocí záření X. Tato metoda je ovšem vhodná pouze pro detekování těles, které mají mnohem vyšší hustotu než samotný potravinový produkt – jako např. sklo, kámen, kovy, kosti nebo guma. Pro detekci lehkých prvků např. nelze využít emisi char. záření X, které dosahuje pro nízká Z velmi nízkých energií, které jsou následně absorbovány okolním vzduchem. Práce [19] využívá pro detekci prvků s nízkým Z rozptýlených fotonů záření X z konfokálního objemu ve zkoumaném vzorku. Pokud fotony záření X interagují s látkou nízké hustoty, dochází ve vzorku ke Comptonově

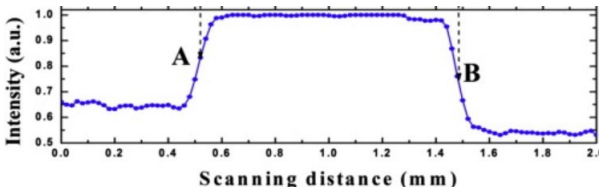
rozptylu. Se změnou hustoty zkoumaného materiálu se mění i intenzita rozptýlených fotonů o různých energiích. Důsledkem toho je možné provádět měření s 3D konfokální RFA za základě měnící se intenzity rozptýlených fotonů pro materiály s odlišnou hustotou.

Aparatura sestavená v práci [19] se skládala z fokusační a kolimační optiky. Konfokální objem dosahoval rozměrů ve směrech x-y-z – (46,9×67,5×68,1) μm^3 pro 17,4 keV. Jako zdroj záření byl použit generátor s rotační anodou s Mo terčíkem (RIGAKU RU-200, 60 kV, 200 mA, Tokyo, Japan). Detektor XFlash (2001 RONTEC) měl energetické rozlišení 143 eV pro 5,9 keV.



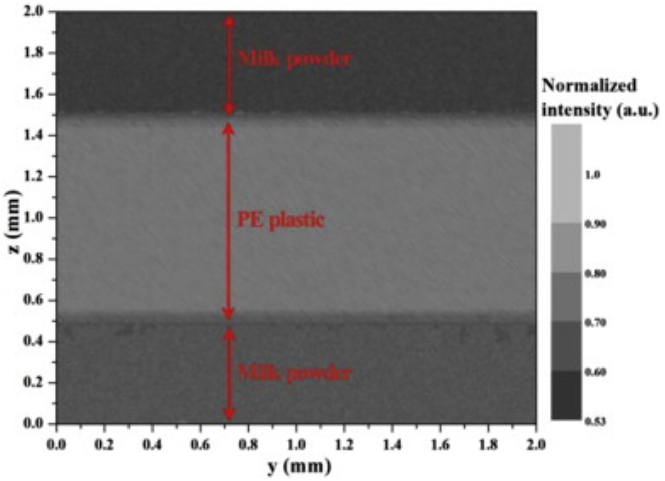
Obrázek 2.11: Energetické spektrum rozptýlených fotonů pro sušené mléko a PE [19].

V experimentu bylo použito 5 vzorků – sušené mléko, prášek z rozemletého sena, mleté vepřové maso, polyetylenový plast (PE) a úzká akrylová trubice. Sušené mléko a vepřové maso byly použity jako zkoumané potravinářské produkty. Do sušeného mléka byl přidán PE a nepravidelná vrstva sušeného sena. Do vepřového masa byla zamíchána akrylová trubička. Tyto tři zkoumané produkty byly vloženy do plastových sáčků s nízkou absorpcí a nízkými rozptylovými vlastnostmi. Doba měření jednoho kroku byla 60 s s pracovním napětím a proudem 30 kV a 30 mA. Obrázek 2.11 znázorňuje energetické spektrum rozptýlených fotonů pro PE a sušené mléko. Důsledkem odlišné absorpce rozptýlených fotonů pro PE a sušené mléko je možné z obrázku rozeznat odlišný pokles intenzity rozptýlených fotonů s nižšími energiemi v různých hloubkách. Jelikož má PE a sušené mléko odlišné hustoty, účinné průřezy pro Comptonův rozptyl jsou různé. Fotony záření X, u kterých došlo ke Comptonově rozptylu o úhel 90°, mají energii 16,8 keV. Intenzita rozptýlených fotonů, jejichž energie leží v oblasti okolo 16,8 keV, byla vybrána pro rozlišování měnících se intenzit pro různé hustoty materiálů s nízkým Z. Následně byl změřen hloubkový profil pro sušené mléko pro rozlišení okrajů PE v prášku – viz obrázek 2.12. Hloubkový profil znázorňuje závislost intenzity rozptýlených fotonů s energií 16,8 keV na hloubce ve zkoumaném vzorku. Vzdálenost mezi body A a B odpovídá tloušťce PE. Následně bylo provedeno skenování pomocí 3D konfokální RFA v oblasti, kde se nacházel PE v sušeném mléce – viz obrázek 2.13. Stupeň šedi



Obrázek 2.12: Hloubkový profil intenzity rozptýlených fotonů s energií 16,8 keV, křivka vyznačuje okraj PE [19].

odpovídá intenzitě rozptýleného záření. Podle různých intenzit lze rozlišit materiály s odlišnými hustotami. Pro další vzorky proběhlo měření obdobně.

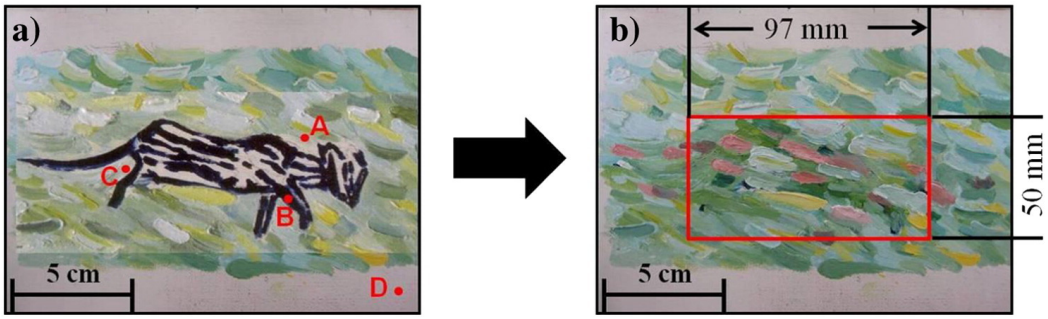


Obrázek 2.13: Skenování intenzity rozptýlených fotonů s energií 16,8 keV pomocí 3D konfokální RFA [19].

O další aplikaci konfokální RFA pojednává práce [4] z ledna 2016, která se zabývá analýzou skryté malby pod povrchem zkoumaného obrazu. Předmětem výzkumu byla kopie obrazu z Muzea umění v Hirošimě – „Zahrada v Daubigny“, originál pochází z roku 1890 od Vincenta van Gogha. Replika byla vytvořena na Kibi International University v Japonsku. Olejomalba kočky na obrázku 2.14 (a) reprezentuje skrytou malbu. Následně byla kočka překryta další vrstvou malby (viz obrázek 2.14 (b)).

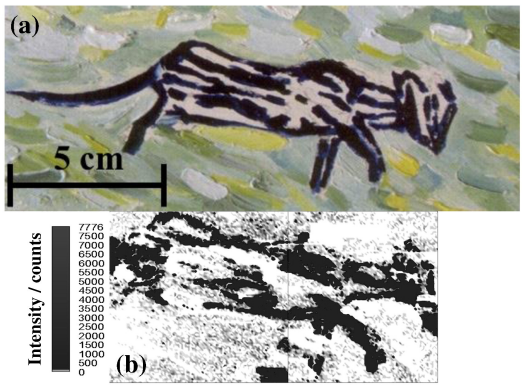
Aparatura použitá pro měření s konfokální RFA se skládala z RTG trubice s Mo anodou (s napětím a proudem 50 kV a 6 mA) a z SDD detektoru (X Flash Detector 1201, RONTEC, Germany) s energetickým rozlišením 150 eV pro 5,9 keV. Primární optika byla připevněna ke zdroji záření X se vstupní a výstupní ohniskovou vzdáleností – 34,0 mm a 1,62 mm s ohniskem o velikosti 33 μm pro energii 17,441 keV. Pro kolimační optiku u detektoru činila vstupní ohnisková vzdálenost 15,5 μm s ohniskem 30 μm pro 17,441 keV. Prostorové rozlišení konfokálního objemu při měření tenké zlaté fólie o tloušťce 10 μm dosahovalo 54 μm pro L_α linku Au (11,4 keV).

Pro malbu kočky bylo použito barvivo pruská modř, která obsahuje velké množství železa, což bylo zjištěno z energetického spektra změřeného metodou klasické RFA. Následně byly pomocí klasické RFA zkoumány čtyři body (A, B, C,



Obrázek 2.14: Analyzovaná část repliky obrazu Zahrada v Daubigny [4]. (a): černá kočka namalovaná pigmentem pruská modř. (b): zkoumaný vzorek, který byl použit pro vizualizaci černé kočky pomocí konfokální RFA.

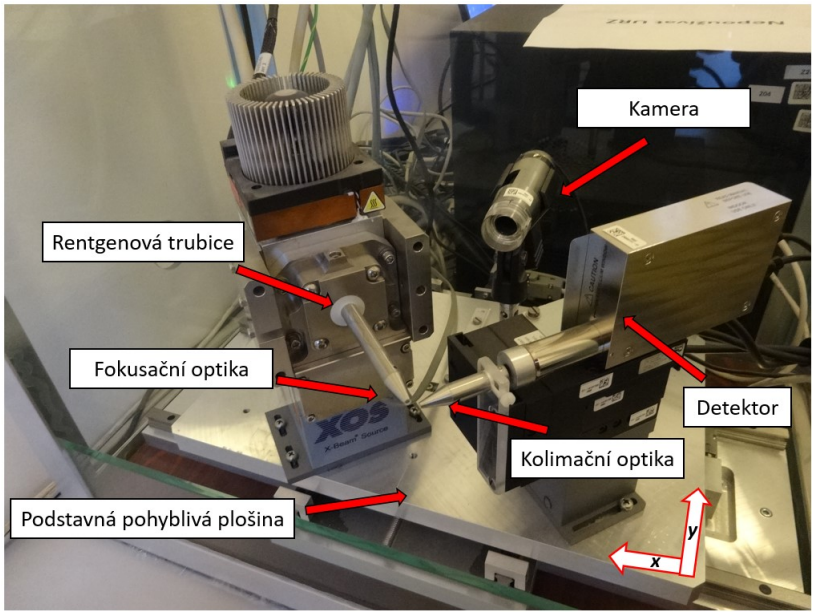
D) – viz obrázek 2.14 (a). V bodech se nacházely tyto prvky – S, Ca, Ti, Cr, Fe, Zn a Pb. Měřením bylo potvrzeno, že je malba tvořena smícháním barviv pruské modře, chromové žluti, ZnS a titanové běloby. Poté byl obrázek kočky překryt další vrstvou pigmentů. Následně byly pomocí konfokální RFA v rozsahu červeného obdélníku (obrázek 2.14 (b)) vytvořeny 2D mapy prvkového rozložení všech zjištěných prvků (S, Ca, Ti, Cr, Fe, Zn, Pb) a to v osmi různých hloubkách pod povrchem vzorku – 0 μm, 50 μm, 100 μm, 125 μm, 150 μm, 175 μm, 200 μm a 250 μm. Bylo zjištěno, že železo, které je obsaženo v pruské modři, se nachází v hloubce 125 až 200 μm. Sečtením naměřených intenzit železa z hloubky 125-200 μm ve 2D prvkových mapách byla získána vizualizace malby kočky (viz obrázek 2.15 (b)). Byl tak prokázán význam konfokální RFA pro nedestruktivní výzkum maleb s možností odhalení a detekce skrytých maleb pod povrchem obrazu. Tato metoda je v praxi využitelná např. pro ověřování pravosti obrazů.



Obrázek 2.15: (a): skrytá malba kočky. (b): souhrnné sečtení K_α(Fe) z prvkových mapy Fe z hloubek 125-200 μm [4].

3. Popis aparatury

Přístroj pro konfokální RFA byl navržen a sestaven na Katedře dozimetrie a aplikace ionizujícího záření (KDAIZ) FJFI ČVUT v Praze [20]. Přístroj se skládá ze zdroje záření X, fokusační a kolimační optiky a detektoru. Tyto všechny komponenty jsou instalovány na kovové plošině, se kterou lze s přístrojem pohybovat v horizontální rovině díky krokovému motoru. Celá aparatura přístroje je znázorněna na obrázku 3.1. Zdroj záření X představuje vzduchem chlazená RTG trubice (XOS



Obrázek 3.1: Aparatura přístroje konfokální RFA na KDAIZ skládající se z kovové plošiny a ostatních komponentů.

Company) s molybdenovým terčíkem a maximálním výkonem 50 W (při napětí 50 kV a proudu 1 mA). K RTG trubici je připojena fokusační polykapilární optika X-Beam Superflux PF (rovněž od firmy XOS) s výstupní ohniskovou vzdáleností 4 mm. Průměr svazku (FWHM) v ohnisku dosahuje méně než 15 μm pro charakteristické záření X $K_\alpha(\mathrm{Mo}) = 17,4$ keV. Kolimační polykapilární optika (XOS Company) je umístěna u detektoru. Charakteristické záření X je ze vzorku detekováno skrz sekundární optiku křemíkovým polovodičovým detektorem FAST SDD$^{\mathrm{TM}}$ (od firmy Amptek) s aktivní plochou 25 mm^2, tloušťkou 0,5 mm a energetickým rozlišením 125 eV při energii 5,9 keV. Tloušťka vstupního okénka z Be je 12,7 μm. Zatímco fokusační optika je nehybně připojena ke zdroji záření X, fokuační optika je připevněna na pohyblivé plošině (MP63-DC od Steinmayer FMD),

jejíž pohyb lze ovládat přes počítač ve směrech x-y-z s krokem menším než 1 μm. Důsledkem toho je snazší nastavení vhodného geometrického uspořádání obou optik pro získání konfokálního objemu. Pohyblivá plošina svou pozici zachovává, i když je počítač pro její ovládání vypnutý. Zároveň lze optiku snadno odebrat, a provádět tak měření s klasickou RFA. U obou optik je umístěna kamera (viz obrázek 3.1), pomocí níž se může pozorovat zkoumaná část vzorku a přibližná poloha konfokálního objemu, který se nachází mezi konci obou optik. Emitované charakteristické záření X spolu s rozptýleným zářením X představuje potenciální riziko ozáření uživatele, který provádí měření. Proto je celá kovová plošina spolu s aparaturou umístěna do skleněného boxu o rozměrech 60 cm $\times$ 60 cm $\times$ 40 cm s tloušťkou stěny 1 cm. Tato skleněná vrstva snižuje dávkový příkon na hodnotu přírodního pozadí.

4. Měření hloubkových profilů

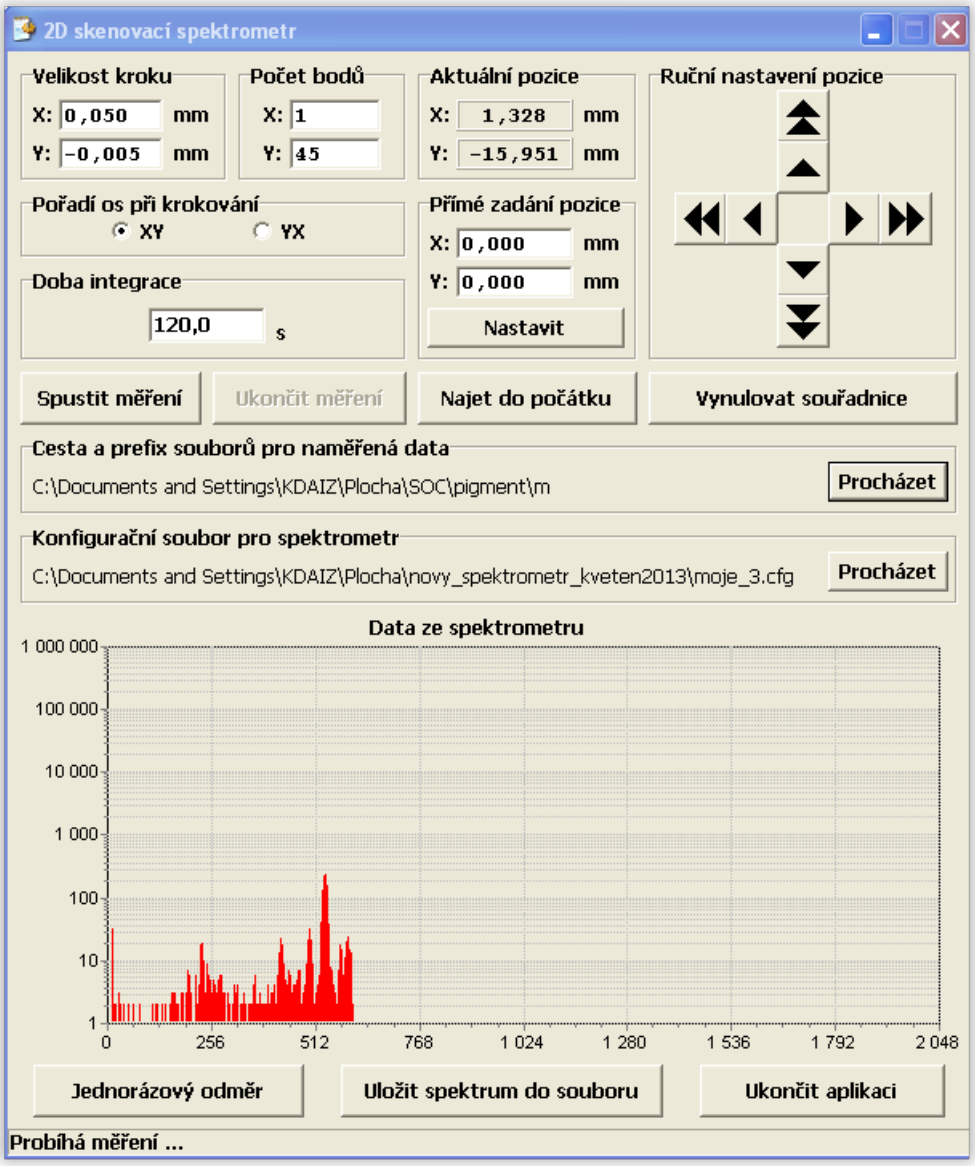
Cílem této kapitoly je popis měření a vyhodnocování hloubkových profilů s přístrojem konfokální RFA v několika krocích. Posunem konfokálního objemu o několik μm kolmo na povrch vzorku se v každém kroku posunu změří energetické spektrum char. záření X. Po vyhodnocení každého spektra se získá informace o množství detekovaného char. záření X daného prvku, který se ve zkoumaném vzorku v daném zkoumaném bodě a hloubce vyskytuje. Výsledkem měření s přístrojem konfokální RFA je tzv. hloubkový profil, který vyjadřuje závislost relativních intenzit char. záření X identifikovaných prvků na hloubce ve vzorku.

4.1 Průběh měření s konfokální RFA

Před začátkem samotného měření se zkoumaný vzorek umístí před přístroj do stabilní polohy pomocí držáků, plošiny nebo fixačních zařízení. Je třeba určit přibližný bod na vzorku, kde chceme změřit hloubkový profil. Zkoumaný vzorek se poté umístí před konfokální RFA ve vhodné výšce a v přibližné vzdálenosti od optiky 0,3 cm tak, aby se zkoumaný bod nacházel uprostřed konců primární a sekundární optiky. K přesnějšímu umisťování vzorku lze využít kameru, která je součástí měřící aparatury (viz kapitola 3). Pro dosažení pohybu konfokálního objemu kolmo na povrch vzorku je třeba, aby povrch vzorku svíral s optikou 45°.

Následuje příprava aparatury pro měření. Před začátkem měření je nutné zapnout RTG trubici a nastavit parametry zdroje záření X – proud a napětí (obvykle se volí 50 kV a 1 mA). Po nažhavení RTG trubice je zdroj připravený k měření. Poté se může zkontrolovat poloha sekundární optiky, kterou lze pohybovat pomocí ovládacího softwaru. Předem nastavená poloha optiky ovšem obvykle zůstává zafixována.

Pomocí softwaru pro ovládání podstavné pohyblivé plošiny je možné pohybovat s celou aparaturou v horizontální rovině x-y (viz šipky na obrázku 3.1). Software zároveň slouží pro nastavení vstupních parametrů měření, lze s ním dále provádět automatické měření a ukládání energetických spekter do počítače. Ovládání softwaru je znázorněno na obrázku 4.1. Po kliknutí na Jednorázový odměr se zahájí měření spektra char. záření X. Nejdříve je nutné najít rozsah měřených hloubek v ose y. Po zapnutí jednorázového odměru je možné pohybovat konfokálním objemem skrz vzorek pomocí šipek. Z nárůstu počtu impulzů v grafu lze určit souřadnici na ose y, kde se začínají detekovat prvotní impulzy z konfokálního objemu – objem se nachází na povrchu vzorku, a v jaké hloubce je konfokální objem mimo vzorek, či je v takové hloubce, že už emitované charakteristické záření X není detekováno



Obrázek 4.1: Ovládání programu pro přístroj s konfokální RFA.

v detektoru a dochází k jeho absorpci okolními vrstvami látky. Po určení souřadnic (na ose y) povrchu a hloubky, kde nedochází k detekci impulzů char. záření X, se vypočítá počet bodů N_y, ve kterých se provede automatické měření, podle vzorce:

$$N_y = \frac{Y_{konec} - Y_{povrch}}{d} + 1, \tag{4.1}$$

kde Y_{konec} a Y_{povrch} jsou určené souřadnice na ose y a d velikost jednoho kroku – obvykle se volí délka kroku 5 μm. Pro vytvoření hloubkového profilu v jednom určitém bodě vzorku se volí počet kroků na ose x jako $N_x = 1$, pořadí os při krokování je nastavené vždy na "YX". Následně se určí čas t měření jednoho spektra. Pokud je intenzita char. záření X vysoká, je možné volit $t = 60$ s, obvykle se volí doba $t = 120$ s pro provedení přesnějšího měření. Volbou času t je možné pak výrazně ovlivnit délku celého měření T, která se vypočítá jako $T = N_y \cdot t$. Dále je třeba vytvořit v počítači novou složku a určit cestu pro ukládání jednotlivých naměřených

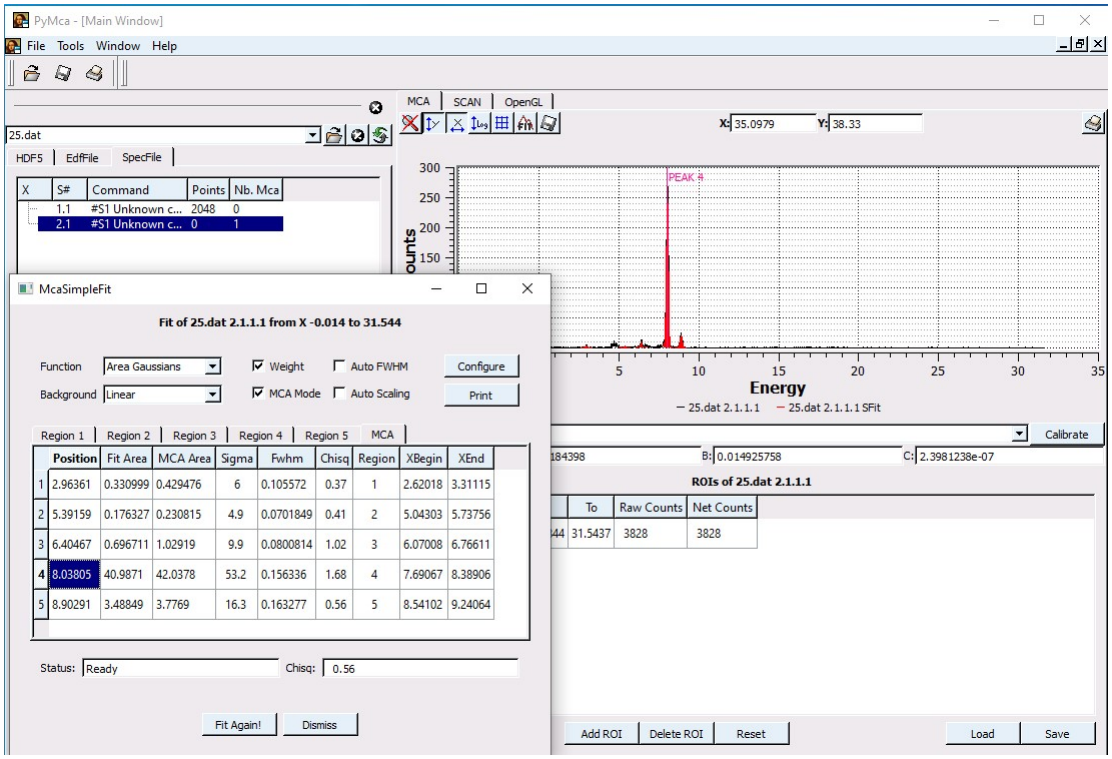
spekter do této složky. Po nastavení všech výše zmíněných parametrů se pro začátek automatického měření spekter musí znovu najet ručně aparaturou pomocí šipek do souřadnice Y_{povrch} na ose y, kde se přibližně nachází konfokální objem na povrchu vzorku, a klikne se na "Spustit měření". Přístroj pro konfokální RFA se automaticky pohybuje po N krocích o velikosti d ve směru osy y, v každém kroku proběhne měření spektra s dobou měření t. Po čase T je ve složce uloženo celkem N spekter char. záření X pro různé hloubky ve vzorku. Po konci měření je nutné vypnout zdroj záření X.

4.2 Vyhodnocování hloubkových profilů

K vyhodnocování naměřených spekter se může použít volně dostupný počítačový software PyMca [21]. Pro zisk hloubkového profilu je potřeba v každém z N naměřených spekter zjistit intenzitu char. záření X jednotlivých prvků, které se nachází v různých hloubkách ve vzorku. Program PyMca umožňuje pomocí energetické kalibrace rozlišení jednotlivých píků char. záření X o různých energiích. Pro načtení spektra se klikne na File ≫ Open ≫ Data Source. Program umí otevřít soubory v celkem devíti formátech, nejčastější jsou soubory s příponou .mca, .dat a .spec. Před otevřením souborů je tedy potřeba textové soubory s naměřenými daty převést do jedné z těchto forem souborů (v tomto případě do typu .dat). Následně se v programu objeví spektrum, kde jsou znázorněny počty detekovaných impulzů na čísle kanálu. Pro převod čísel kanálů na energii je potřeba provést energetickou kalibraci. Kliknutím na Calibrate ≫ Load lze vybrat existující soubor s již vytvořenou energetickou kalibrací (soubor s příponou .calib), osa x se poté automaticky změní na energii v keV. Druhou možností je samostatné vytvoření kalibrace při měření vzorku, jehož složení je předem přesně známé. Stačí v programu PyMca otevřít jedno naměřené spektrum známého vzorku, kliknout na Calibrate ≫ Compute. Otevře se okno, kde lze vyhledat jednotlivé píky ve spektru a ručně určit, kterým energiím char. záření X jakého prvku odpovídají. Potvrzením OK se provede energetická kalibrace. Kliknutím na Calibrate ≫ Save, lze vytvořený kalibrační soubor uložit a použít při dalším vyhodnocování.

Po energetické kalibraci se kliknutím na Fit ≫ Simple provede fitování naměřeného spektra vhodnou matematickou funkcí. Následně se otevře okno McaSimpleFit, kde jsou znázorněny jednotlivé energie char. záření X, které můžeme po srovnání s tabelovanými hodnotami (z [2]) přiřadit jednotlivým prvkům. Na obrázku 4.2 je znázorněn fit energetického spektra z měření hloubkového profilu měděné fólie. Pík s označení PEAK 4 odpovídá stanovené energii 8,038 keV (hodnota Position), což je velmi blízké energii $K_\alpha(Cu) = 8,047$ keV. Hodnoty Fit Area jsou přímo úměrné intenzitě char. záření X o dané energii po odečtení pozadí, MCA Area odpovídá intenzitě char. záření X s pozadím. Dále lze stanovit z fitu hodnotu σ (sigma) a FWHM pro jednotlivé nalezené píky ve spektru. Pokud se provede fit spektra bez energetické kalibrace, hodnoty Fit Area a MCA Area odpovídají součtu detekovaných impulzů v příslušných kanálech, kde se nachází pík. Pro vykreslení hloubkového profilu se z každého spektra určí podle srovnání s tabelovanými hodnotami energií char. záření X, které prvky se ve spektru

vyskytují. Do počítačového programu Excel se zaznamená celkový počet spekter z měření. Zároveň každé spektrum odpovídá určité hloubce, ve které se nacházel konfokální objem. Ke každému kroku a detekovanému prvku se vypíše hodnota MCA Area z tabulky McaSimpleFit, která vyjadřuje velikost signálu char. záření X daného prvku. Pokud se tyto hodnoty normují k 1 pro každý prvek zvlášť, výsledkem měření je pak hloubkový profil, kde na ose x je znázorněna hloubka v μm a na ose y relativní intenzity char. záření X pro detekované prvky. Z posunů jednotlivých křivek vůči sobě lze pak usuzovat na případné pořadí vrstev obsahující různé prvky pod povrchem zkoumaného vzorku.



Obrázek 4.2: Fitování naměřeného spektra v programu PyMca.

5. Výpočet hloubkových profilů

V této kapitole je popsán postup pro výpočet simulace hloubkových profilů pro prvky obsažené v referenčním vzorku skla o známém složení. Pro tento vzorek byl zároveň změřen hloubkový profil pomocí přístroje konfokální RFA. Cílem této kapitoly je porovnat simulace hloubkových křivek s naměřeným hloubkovým profilem a na základě parametrů zkonstruovaných profilů určit, zda je vzorek skla skutečně homogenní nebo je vzorek tvořen vrstvami s různým složením prvků.

Při měření s konfokální RFA je záření X fokusováno do určitého bodu pod povrchem vzorku v závislosti na poloze konfokálního objemu. Předpokládejme homogenní vzorek o tenké tloušťce d. Konfokální objem se nachází v hloubce $x < d$ pod povrchem vzorku. Fokusační a kolimační optika svírá s povrchem vzorku úhel φ_1 a φ_2. Na povrch měřeného vzorku dopadá celkem N fotonů. Vlivem absorpce fotonů při jejich průchodu vrstvou materiálu se v hloubce x nachází počet fotonů záření X:

$$N \cdot exp\Big(- \frac{\mu_1 x}{sin(\varphi_1)}\Big), \tag{5.1}$$

kde μ_1 je součinitel zeslabení svazku fotonů záření X v daném materiálu vrstvy. Intenzita charakteristického záření X, kterou následně naměříme v detektoru, poté závisí na počtu fotonů, které budou v dané malé tloušťce materiálu dx interagovat pouze fotoelektrickým jevem – to je dáno vztahem (5.2):

$$N \cdot exp\Big(- \frac{\mu_1 x}{sin(\varphi_1)}\Big) \cdot \tau \cdot n \cdot \frac{dx}{sin(\varphi_1)}, \tag{5.2}$$

kde τ je účinný průřez fotoelektrického jevu pro daný prvek a n vyjadřuje počet atomů jednoho druhu v jednotce objemu. Ve vrstvě tloušťky dx v hloubce x pod povrchem vzorku následně vznikne N_{dx} fotonů char. záření X:

$$N_{dx} = N \cdot exp\Big(- \frac{\mu_1 x}{sin(\varphi_1)}\Big) \cdot \tau \cdot n \cdot \frac{dx}{sin(\varphi_1)} \cdot K_K \cdot K_{K_\alpha} \cdot \omega_K, \tag{5.3}$$

kde K_K vyjadřuje pravděpodobnost, že došlo v fotoefektu na slupce K, K_{K_α} pravděpodobnost, že elektron přešel mezi slupkami L a K, a ω_K je fluorescenční výtěžek, který udává pravděpodobnost, že dojde k vyzáření char. záření X.

Následně dochází ke ztrátám fotonů char. záření X při průchodu vrstvou látky z hloubky, kde se nachází konfokální objem, až do detektoru. Fluence fotonů char. záření X linky K_α daného materiálu v detektoru z vrstvy dx je pak dána vztahem:

$$d\phi_{K_\alpha} = \frac{\tau n}{4\pi L^2} \cdot \frac{dx}{sin(\varphi_1)} \cdot K_K \cdot K_{K_\alpha} \cdot \omega_K \cdot N \cdot exp\Big(- \frac{\mu_1 x}{sin(\varphi_1)}\Big) \cdot exp\Big(- \frac{\mu_2 x}{sin(\varphi_2)}\Big), \tag{5.4}$$

kde L je vzdálenost konfokálního objemu a vstupu kolimační optiky, μ_2 součinitel zeslabení char. záření X linky K_α pro daný materiál.

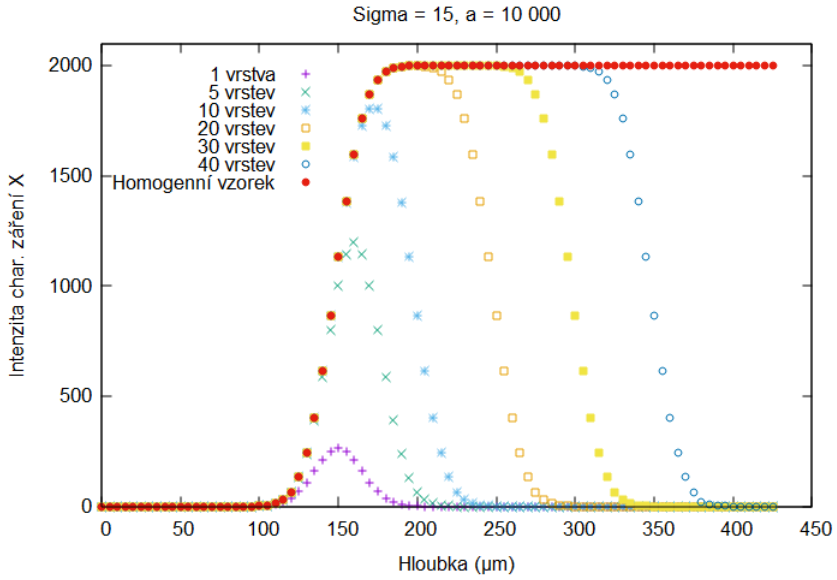
Fluence fotonů char. záření X linky K_α z celé vrstvy tloušťky d je poté dána vztahem (5.5):

$$\phi_{K_\alpha} = C \cdot \int_0^d exp\Big(-\big(\frac{\mu_1 x}{sin(\varphi_1)} + \frac{\mu_2 x}{sin(\varphi_2)}\big)\Big)\, dx, \tag{5.5}$$

kde

$$C = \frac{\tau n}{4\pi L^2} \cdot \frac{1}{sin(\varphi_1)} \cdot K_K \cdot K_{K_\alpha} \cdot \omega_k \cdot N. \tag{5.6}$$

Při měření tenké vrstvy tloušťky d se konfokální objem během pár kroků po několika mikrometrech pohybuje skrz celou tenkou vrstvu. Intenzita char. záření X v závislosti na poloze konfokálního objemu má tvar Gaussovy křivky, která vyjadřuje pravděpodobnost, že se v daném místě měření v dané hloubce naměří určitá intenzita char. záření X. Hodnota FWHM vyjadřuje prostorové rozlišení aparatury a platí pro něj vztah (1.8). Uvažujme homogenní vzorek, který se skládá z několika tenkých vrstev se stejným složením, pro který platí – tloušťka jedné vrstvy $d = 5$ μm. Výsledný hloubkový profil intenzity char. záření X byl měl následující tvar v závislosti na počtu vrstev ve vzorku – viz obrázek 5.1. Intenzita char. záření X



Obrázek 5.1: Zkonstruované hloubkové profily s různými počty homogenních vrstev o tloušťce $d = 5$ μm. První vrstva začíná v hloubce 150 μm.

každé vrstvy o tloušťce d je vyjádřena Gaussovou funkcí se středem v dané hloubce vzorku, kde je vrstva umístěna. V každé hloubce se výsledná intenzita char. záření X rovná součtu příspěvků Gaussových křivek jednotlivých vrstev. Při určitém počtu vrstev dojde k nasycení křivky ve velké hloubce, hloubkový profil homogenního vzorku odpovídá vzorku s nekonečně mnoha vrstvami o tloušťce $d = 5$ μm. Gaussova

funkce je dána předpisem (5.7):

$$G(x, \mu, \sigma, a) = \frac{a}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot exp\Big(\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\Big), \tag{5.7}$$

kde σ vyjadřuje velikost konfokálního objemu a platí pro něj vztah (1.8), μ polohu vrstvy o tloušťce d a koeficient a určuje velikost maxima intenzity char. záření X.

Pro homogenní vrstvy s velkou tloušťkou by hloubková křivka po nasycení měla zůstat již konstantní. V praxi ovšem z měření hloubkových profilů pozorujeme zeslabení intenzity char. záření X ve větších hloubkách, které je dáno zeslabením primárního záření X a vzniklého char. záření X okolními vrstvami látky. Primární záření X o energii E_{RTG}, které vstupuje do materiálu pod úhlem φ_1, je zeslabováno při průchodu vrstvou do dané hloubky, kde se nachází konfokální objem. Následně dochází k absorpci char. záření X o energii E_X při průchodu vrstvou do kolimační optiky, která svírá s povrchem vzorku úhel φ_2. Koeficient zeslabení intenzity char. záření X o energii E_X pro jednu vrstvu materiálu o tloušťce d je dán vztahem (5.8) [25]:

$$Z(d) = exp\Big[- \Big(\frac{\mu}{\varrho}\Big)_{E_{RTG}} \varrho \frac{d}{sin(\varphi_1)} - \Big(\frac{\mu}{\varrho}\Big)_{E_X} \varrho \frac{d}{sin(\varphi_2)}\Big], \tag{5.8}$$

kde $(\frac{\mu}{\varrho})_E$ je hmotností součinitel zeslabení pro materiál vzorku pro danou energii E záření a ϱ jeho hustota.

Budeme uvažovat homogenní vzorek, který se skládá z M vrstev o celkové tloušťce $M \cdot d$ (tloušťka jedné vrstvy je d), první vrstva začíná v hloubce h. Intenzitu char. záření X jedné vrstvy v hloubce $\mu \geq h$ pro $x \in (0; h + Md)$ lze vyjádřit jako:

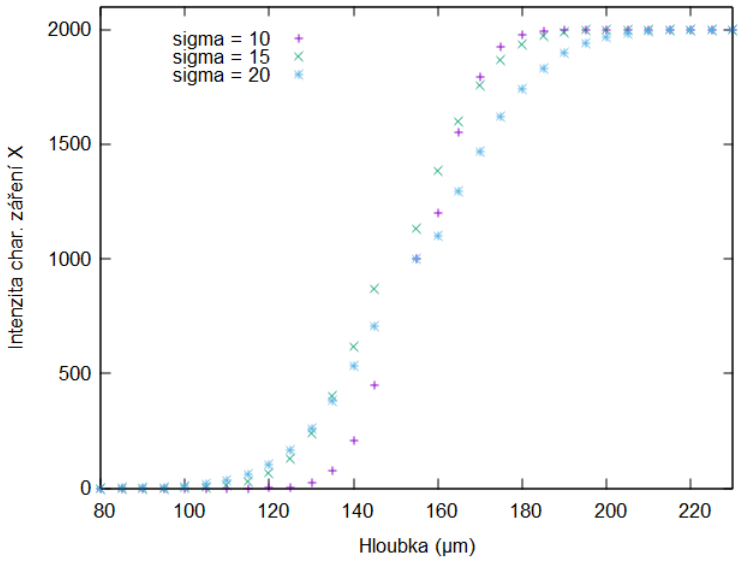
$$I(x, \mu) = (Z(d))^N \cdot G(x, \mu, \sigma, a) \tag{5.9}$$

kde $N = \frac{\mu - h}{d}$ a zároveň $N = 0, 1, .., M$. Intenzita char. záření X v libovolné hloubce pro $x \in (0; h + Md)$ vzorku s M vrstvami o tloušťce d se pak spočítá jako součet příspěvků intenzit $I(x, \mu)$ char. záření X od všech vrstev v dané hloubce μ:

$$I_{final}(x) = \sum_{i=0}^{M} I(x, h + i \cdot d) \tag{5.10}$$

5.1 Závislost FWHM na energii char. záření X

V závislosti na energetickém rozlišení pro různé energie char. záření X se liší tvar hloubkových profilů. Velikost ohniska závisí na energii záření. Pro fotony s vyššími energiemi je horší účinnost přenosu polykapilární optikou, ale po výstupu z optiky je svazek lépe fokusovaný. Pro char. záření X těžších prvků lze tedy předpokládat lepší prostorové rozlišení a menší konfokální objem než pro char. záření X lehčích prvků. Na obrázku 5.2 jsou porovnány hloubkové profily homogenních vzorků s nekonečně mnoha vrstvami, které se liší v hodnotách σ. Větší hodnota σ odpovídá lehčím prvkům. Nárůst intenzity char. záření X začíná v různé hloubce v závislosti na hodnotě σ, i když je pro všechny tři vzorky první vrstva umístěna v hloubce 150 μm. V hloubkách nižších než se nachází povrch vzorku je tedy nejdříve pomocí konfokální



Obrázek 5.2: Zkonstruované hloubkové profily homogenních vzorků s nekonečně mnoha vrstvami o tloušťce 5 μm s různými hodnotami σ. Pro všechny tři vzorky začíná první vrstva v hloubce 150 μm.

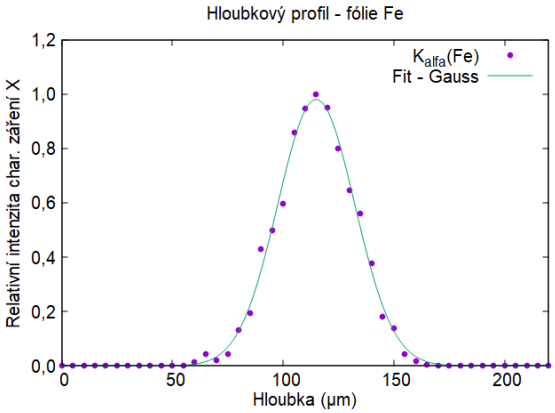
RFA detekováno char. záření X lehčích prvků, pro které je konfokální objem největší. Strmost náběhu křivek je dána velikostí konfokálního objemu. Čím menší bude konfokální objem, tím strmější bude nárůst křivky hloubkových profilů.

Pro určení závislosti FWHM na energii emitovaného char. záření X pro různé prvky byly změřeny hloubkové profily tenkých fólií z prvků Fe, Cu, Ni a Sn. Pro určení hodnoty σ a následně FWHM podle vzorce (1.8) lze změřený hloubkový tenké fólie proložit Gaussovou křivkou (5.7) a není třeba provádět korekci na absorpci záření. Pokud má fólie tloušťku pouze několik μm, absorpce záření X a char. záření X ve vzorku se při měření neprojeví.

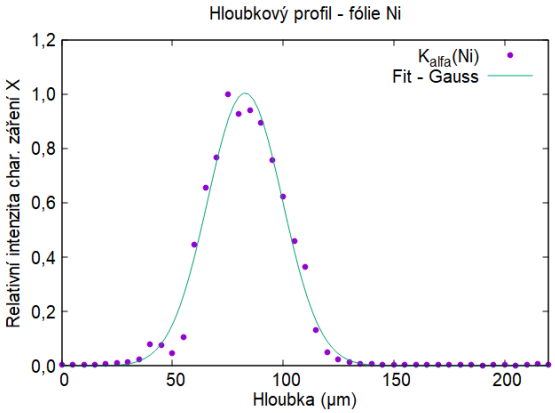
Na obrázcích 5.3, 5.4 a 5.5 jsou znázorněny změřené hloubkové profily pro železnou, niklovou a měděnou tenkou fólii o tloušťkách přibližně 5 μm. Pro všechna měření bylo nastaveno napětí a proud na RTG trubici 50 kV a 1 mA. Krok posunu činil 5 μm a doba měření jednoho kroku byla 120 s. Následně byly hloubkové profily proloženy Gaussovou funkcí (5.7).

Poté se provedlo měření hloubkového profilu cínové fólie o tloušťce 25 μm. Jelikož je tloušťka fólie větší než 5 μm, lze předpokládat vliv absorpce záření při průchodu fólií. Pro určení σ_{Sn} je proto potřeba vytvořit simulaci hloubkového profilu. Při tvorbě simulace se předpokládalo složení fólie z pěti homogenních vrstev ($M = 5$) o tloušťce $d = 5$ μm se začátkem první vrstvy v hloubce $h = 70$ μm. Koeficient zeslabení $Z(d)_{Sn}$ se vypočte podle vzorce (5.8). Energie primárního záření X $E_{RTG} = 15$ keV a střední energie emitovaného char. záření X ($\mathrm{K}_\alpha(\mathrm{Sn}) + \mathrm{K}_\beta(\mathrm{Sn})$) $E_{X,Sn} = 3{,}5$ keV, hustota cínu byla zvolena jako 7,29 $\mathrm{g \cdot cm^{-2}}$ [22]. Primární a sekundární optika svírají s povrchem fólie úhel $\varphi_1, \varphi_2 = 45°$. Hmotnostní součinitel zeslabení pro energii 15 keV je $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{15keV,Sn} = 46{,}64$ $\mathrm{cm^2 \cdot g^{-1}}$ [23].

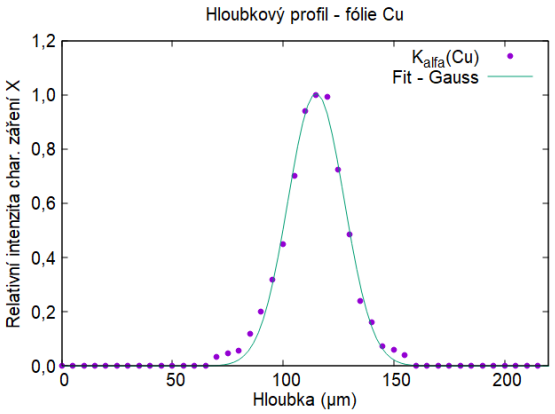
Hodnota $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{3{,}5keV,Sn}$ není v tabulkách [23] explicitně zadána. Je tedy nutné



Obrázek 5.3: Naměřený hloubkový profil tenké železné fólie s fitem podle Gaussovy funkce (5.7).



Obrázek 5.4: Naměřený hloubkový profil tenké niklové fólie s fitem podle Gaussovy funkce (5.7).



Obrázek 5.5: Naměřený hloubkový profil tenké měděné fólie s fitem podle Gaussovy funkce (5.7).

vypočítat hmotnostní součinitel zeslabení pro energii 3,5 keV pomocí sousedních známých číselných hodnot hmotnostních součinitelů zeslabení $\mu_{m,1}$ a $\mu_{m,2}$ pro energie $E_1 = 3$ keV a $E_2 = 3{,}9288$ keV. Mezi hmotnostním součinitelem zeslabení a energií platí obecný vztah:

$$log(\frac{\mu}{\varrho}) = log(E^a \cdot c), \tag{5.11}$$

poté rovnice přechází do tvaru:

$$\frac{\mu}{\varrho} = E^a \cdot c. \tag{5.12}$$

Koeficienty a, c lze vyjádřit ze soustavy dvou rovnic o dvou neznámých:

$$\mu_{m,1} = E_1^a \cdot c, \tag{5.13}$$

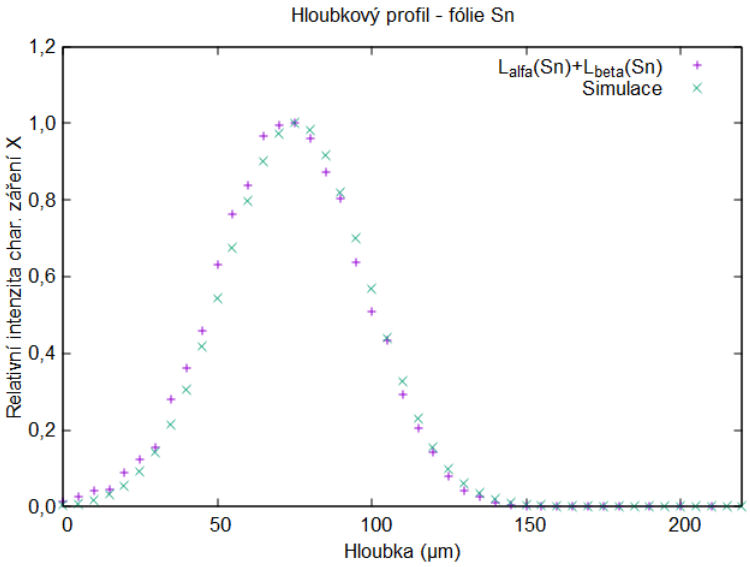
$$\mu_{m,2} = E_2^a \cdot c, \tag{5.14}$$

jako:

$$a = \frac{ln\left(\frac{\mu_{m,2}}{\mu_{m,1}}\right)}{ln\left(\frac{E_2}{E_2}\right)} \tag{5.15}$$

$$c = \frac{\mu_{m,1}}{E_1^a} \tag{5.16}$$

Po dosazení všech proměnných do výrazu (5.8) je koeficient zeslabení pro cín $Z(d)_{Sn} = 0{,}09$. Postupným porovnáváním simulace hloubkového profilu a naměřených dat pro různé hodnoty σ_{Sn} se simulace nejméně lišila od hloubkového profilu pro $\sigma_{Sn} = 22$ μm. Na obrázku 5.6 je zobrazen naměřený hloubkový profil cínové fólie společně se simulací hloubkového profilu.



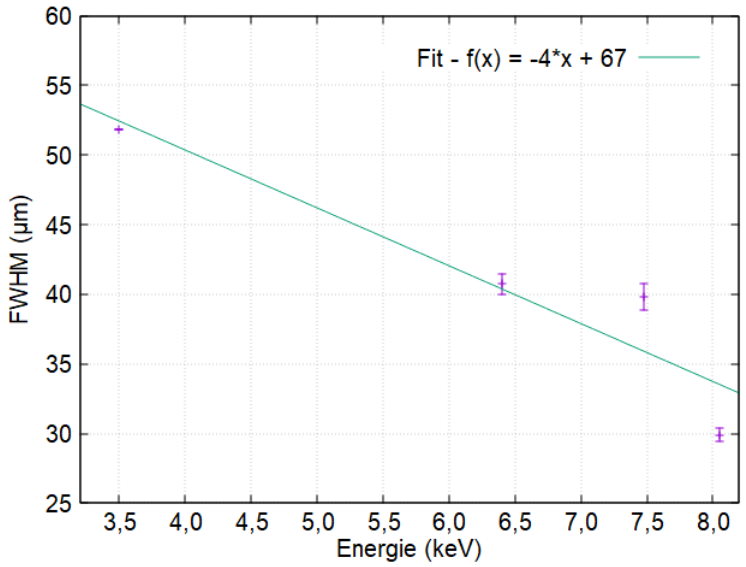
Obrázek 5.6: Naměřený hloubkový profil fólie cínu o tloušťce 25 μm. Simulace hloubkového profilu - 5 vrstev; $d = 5$ μm; $Z(d) = 0{,}09$; $h = 70$ μm; $\sigma = 22$ μm.

V tabulce 5.1 jsou vyneseny hodnoty σ získané z fitů grafů a vypočtené hodnoty FWHM (podle vztahu (1.8)) pro příslušné energie char. záření X (E_X) prvků, ze kterých jsou složeny tenké fólie. Z hodnot z tabulky 5.1 byl vytvořen graf závislosti

Prvek	E_X (keV)	σ (μm)	FWHM (μm)
Sn	3,500	22,0	51,8
Fe	6,403	17,3 ± 0,3	40,7 ± 0,7
Ni	7,477	16,9 ± 0,4	39,8 ± 0,9
Cu	8,047	12,7 ± 0,2	29,9 ± 0,5

Tabulka 5.1: Hodnoty σ získané z fitů hloubkových profilů tenkých kovových fólií. Hodnoty FWHM byly vypočtené podle vzorce (1.8).

FWHM na energii char. záření X (viz obrázek 5.7), který byl proložen lineární přímkou. S rostoucí energií dochází ke snižování FWHM a tedy lepší prostorové rozlišovací schopnosti, kdy se konfokální objem zmenšuje.



Obrázek 5.7: Graf závislosti FWHM na energii char. záření X s lineární fitem.

5.2 Výpočet hloubkových profilů pro vzorek skla

Cílem této práce je zkonstruovat simulace hloubkových profilů pro daný materiál a porovnat simulace s naměřeným hloubkovým profilem. Zkoumaným objektem je homogenní destička skla o rozměrech (3,21×3,21×0,33) cm^3 a hmotnosti 9,45 g. Přesné prvkové složení referenčního materiálu poskytuje certifikát [24], který je rovněž obsažen v příloze na obrázku 6.1.

5.2.1 Hloubkový profil skla

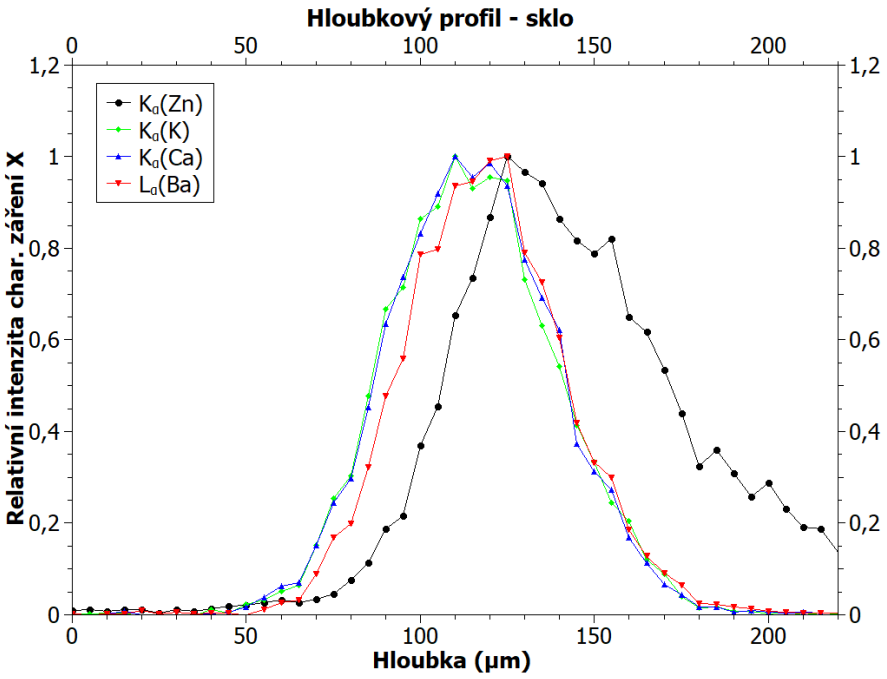
Nejdříve byl změřen pomocí konfokální RFA hloubkový profil skla – viz obrázek 5.8. Napětí a proud na RTG trubici bylo nastaveno na 50 kV a 1 mA, krok jednoho měření byl 5 μm, doba měření jednoho bodu činila 120 s a celkem se s konfokální RFA naskenovalo 45 bodů ve směru osy y – viz kapitola 4. Při vyhodnocování hloubkového profilu byly detekovány linky char. záření X pro prvky Ca, Ba, K a Zn.

5.2.2 Výpočet vstupních parametrů

Pro zkonstruování simulací hloubkových profilů pro jednotlivé prvky je potřeba zjistit vstupní parametry, které se použijí v matematické funkci (5.10) pro simulaci hloubkových profilů. Mezi vstupní parametry patří: koeficient zeslabení $Z(d)$, tloušťka jedné vrstvy d, poloha první vrstvy h a hodnota σ.

Tloušťka jedné vrstvy d byla určena jako 5 μm, což je stejná hodnota jako délka jednoho kroku při měření hloubkového profilu.

Hodnoty σ jednotlivých prvků lze určit z rovnice fitu grafu závislosti FWHM na energii na obrázku 5.7 – $FWHM(E) = -4 \cdot E + 67$. Výsledné hodnoty σ spočítané



Obrázek 5.8: Hloubkový profil skleněné destičky.

ze vztahu (1.8) jsou uvedeny v tabulce 5.2.

Prvek	E_X (keV)	FWHM (μm)	σ (μm)
K	3,313	53,7	22,8
Ca	3,691	52,2	22,2
Ba	4,467	49,1	20,9
Zn	8,638	32,4	13,8

Tabulka 5.2: Vypočtené hodnoty FWHM a σ pro jednotlivé prvky, které se nachází v hloubkovém profilu skla.

Pro určení hodnot jednotlivých koeficientů zeslabení je potřeba určit $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{E_{RTG}}$, $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{E_X}$ a ϱ_{sklo}. Hodnotu ϱ_{sklo} lze vypočíst z naměřených rozměrů a hmotnosti skleněné destičky jako $\varrho_{sklo} = 2,8\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$. Primární a sekundární optika svírají s povrchem fólie úhel $\varphi_1, \varphi_2 = 45°$.

Hmotnostní součinitelé zeslabení pro energii E se určí podle vzorce:

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_E = \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{i,E} \tag{5.17}$$

kde i označuje prvek obsažený v materiálu skla a w_i koncentraci prvku v matrici skla. V certifikátu složení referenčního materiálu (viz obrázek v příloze 6.1) jsou uvedeny hmotnostní zastoupení jednotlivých sloučenin m_i. Koncentrace prvků obsažených ve sloučenině lze pak získat ze vztahu:

$$w_i = \frac{A_r \cdot k}{M} \cdot m_i, \tag{5.18}$$

kde A_r je relativní atomová hmotnost, k počet atomů daného prvku ve sloučenině a M relativní atomová hmotnost dané sloučeniny. V příloze v tabulce 6.1 jsou uvedeny výsledné koncentrace jednotlivých prvků v matrici skla. Pro energii primárního záření X $E_{RTG} = 15$ keV, lze jednotlivé součinitele zeslabení pro prvky i nalézt v tabulkách [23]. Pro energie char. záření X E_X prvků K, Ca, Ba a Zn se součinitelé zeslabení vypočítají stejným způsobem, který je popsán v kapitole 5.1 podle vztahů (5.12), (5.15) a (5.16).

V tabulce 5.3 jsou znázorněny výsledné koeficienty zeslabení $Z(d)$ pro jednu vrstvu tloušťky $d = 5$ μm. S rostoucí energií char. záření X dochází ve vrstvě vzorku skla k menšímu zeslabení a absorpci.

Prvek	E_X (keV)	$Z(d)$
K	3,313	0,48
Ca	3,691	0,50
Ba	4,467	0,55
Zn	8,638	0,86

Tabulka 5.3: Vypočtené koeficienty zeslabení $Z(d)$ ve vrstvě tloušťky $d = 5$ μm podle vzorce (5.8) pro jednotlivé prvky, které jsou obsaženy v hloubkovém profilu skla.

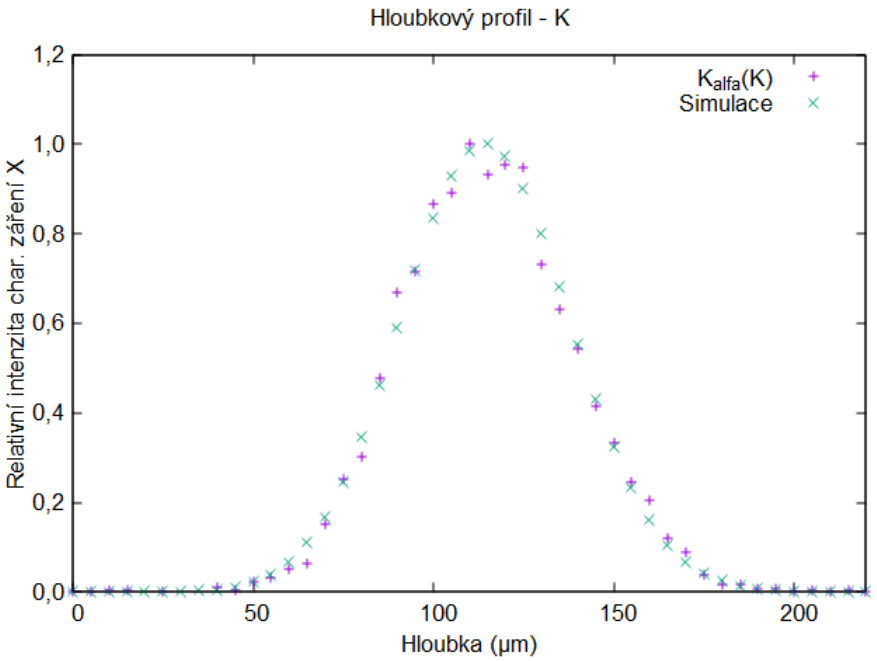
5.2.3 Simulace hloubkových profilů

Při tvoření simulací hloubkových křivek byly následující vstupní parametry neměnné: d, σ_i.

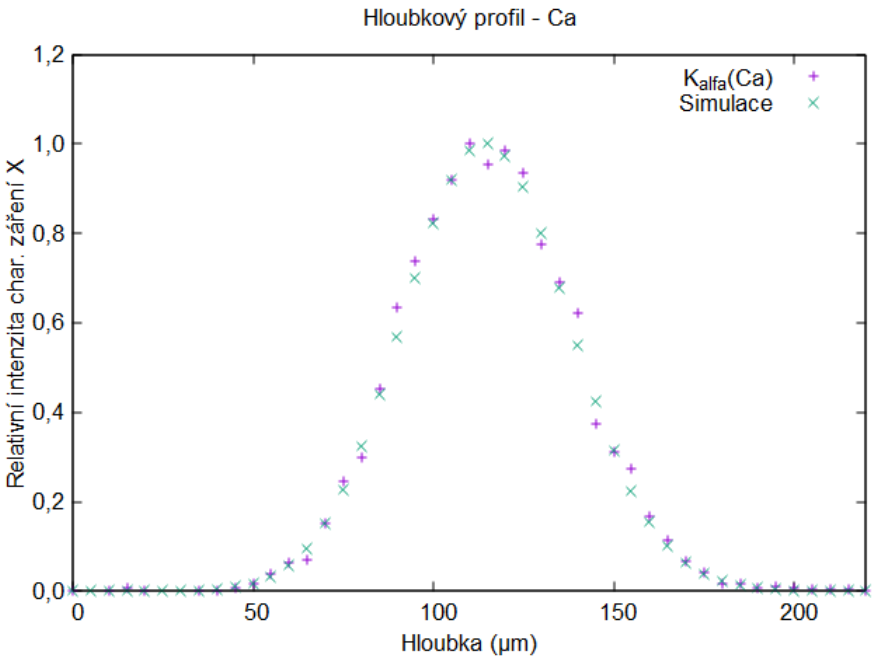
Celkem bylo naměřeno 45 bodů do hloubky 220 μm. Podle postupného srovnávání simulace a naměřené hloubkové křivky byla určena poloha první vrstvy v hloubce h. Jelikož má skleněná destička tloušťku 0,33 cm, předpokládá se, že je vzorek tvořen vrstvami o tloušťce 5 μm od hloubky h do hloubky 220 μm. Počet vrstev ve vzorku pro simulaci je $M = \frac{220-h}{5} + 1$. Koeficient zeslabení $Z(d)_i$ je při simulaci proměnlivý parametr. Byl zvolen tak, aby se simulace co nejméně odlišovala od změřené hloubkové křivky. Koeficient a, který vystupuje ve vztahu (5.7) pro Gaussovu křivku lze určit jako konstantu, výsledná funkce simulace intenzity char. záření X se normuje vždy k hodnotě 1.

Na obrázcích 5.9, 5.10, 5.11 a 5.12 jsou znázorněny výsledné simulace hloubkových křivek pro prvky K, Ca, Ba a Zn v porovnání s naměřenými hloubkovými křivkami pomocí konfokální RFA. V příloze na obrázcích 6.2 jsou pro porovnání zobrazeny grafy naměřeného hloubkového profilu a simulace hloubkového profilu skla.

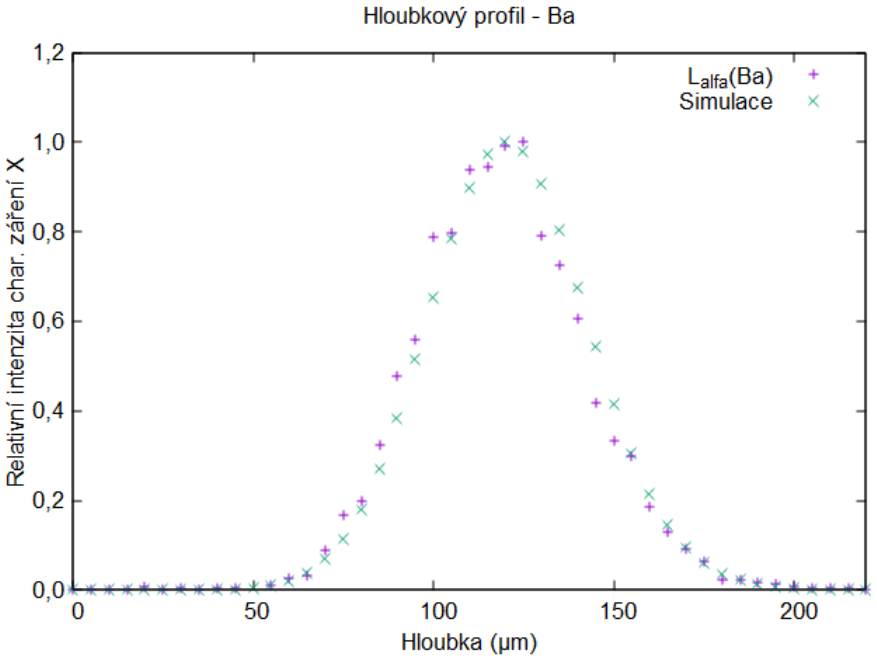
V tabulce 5.4 jsou znázorněny výsledné hodnoty σ_i, poloha první vrstvy h a porovnání koeficientů zeslabení z výpočtu podle vzorce (5.8) a z porovnávání s naměřenou hloubkovou křivkou při simulaci.



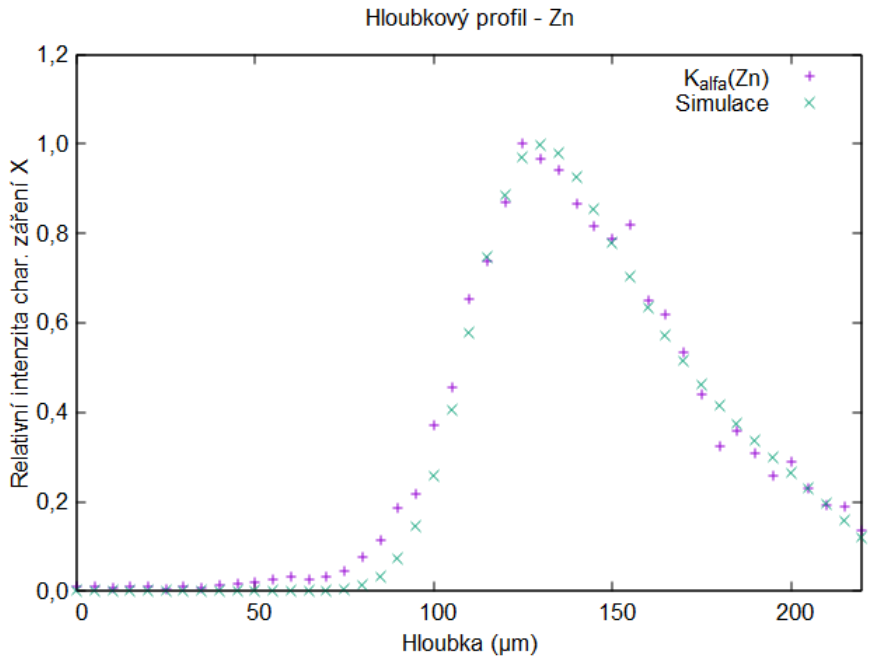
Obrázek 5.9: Porovnání simulace hloubkového profilu s naměřenou hloubkovou křivkou pro K_α linku char. záření X prvku K, která je obsažena v hloubkovém profilu skleněné destičky.



Obrázek 5.10: Porovnání simulace hloubkového profilu s naměřenou hloubkovou křivkou pro K_α linku char. záření X prvku Ca, která je obsažena v hloubkovém profilu skleněné destičky.



Obrázek 5.11: Porovnání simulace hloubkového profilu s naměřenou hloubkovou křivkou pro L_α linku char. záření X prvku Ba, která je obsažena v hloubkovém profilu skleněné destičky.



Obrázek 5.12: Porovnání simulace hloubkového profilu s naměřenou hloubkovou křivkou pro K_α linku char. záření X prvku Zn, která je obsažena v hloubkovém profilu skleněné destičky.

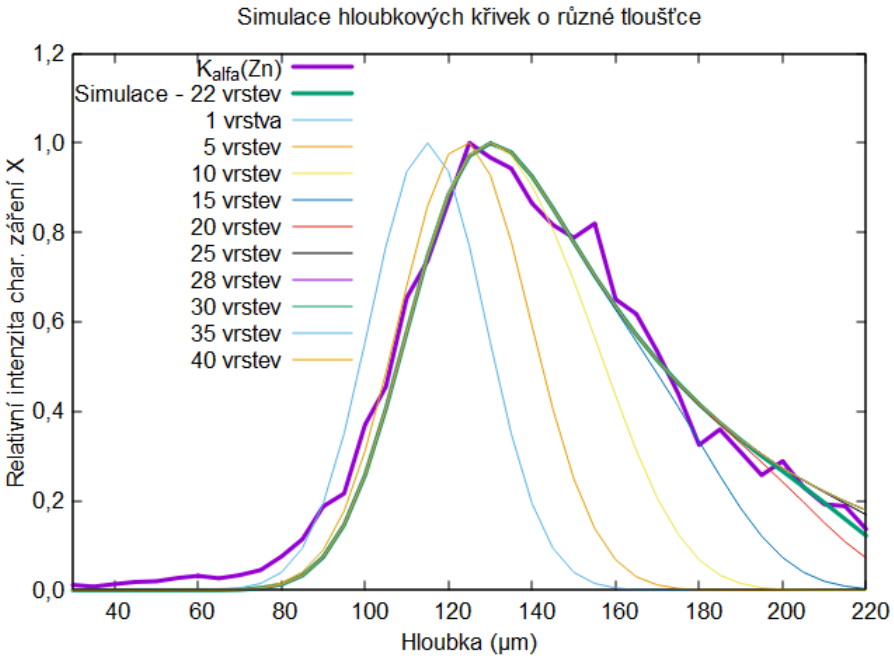
Prvek i	σ_i (μm)	h (μm)	$Z(d)_i$ - výpočet	$Z(d)_i$ - simulace
K	22,8	110	0,48	0,48
Ca	22,2	110	0,50	0,50
Ba	20,9	115	0,55	0,55
Zn	13,8	115	0,86	0,90

Tabulka 5.4: Hodnoty σ_i, poloha první vrstvy h a koeficienty $Z(d)_i$ z výpočtu podle vzorce (5.8) a z určení ze simulace.

5.3 Homogenita referenčního vzorku

Z výsledků poloh první vrstvy h pro všechny prvky ze simulace hloubkového profilu skla lze stanovit, že vzorek je skutečně homogenní a při měření se povrch referenčního vzorku nacházel v poloze 110 - 115 μm. Simulace hloubkových profilů dále předpokládala výskyt daného prvku od povrchu h až do hloubky 220 μm. Ovšem informace z konfokální RFA lze získat pouze do omezené hloubky. Ve větších hloubkách se výrazně projevuje zeslabení záření ve vzorku, důsledkem je tak pokles relativní intenzity char. záření X, i když se prvek ve velké hloubce stále vyskytuje. Cílem této kapitoly je ukázat, do jak velké hloubky lze prokázat přítomnost daného prvku – v našem případě např. pro prvek Zn.

Simulace pro prvek Zn obsahovala celkem 22 vrstev. Se stejnými vstupními parametry byly tvořeny simulace s různými počty vrstev (1, 2, 3, ... vrstvy po 5 μm). Tyto simulace jsou znázorněné v grafu na obrázku 5.13. Pro malé tloušťky



Obrázek 5.13: Porovnání simulace hloubkového profilu (22 vrstev) a naměřené hloubkové křivky pro K_α linku char. záření X prvku Zn se simulacemi s různými počty vrstev o tloušťce 5 μm.

se simulace výrazně liší od naměřeného hloubkového profilu. To znamená, že se

zinek jistě nachází i ve větších hloubkách ve vzorku. Se zvyšujícím se počtem vrstev, kterými je tvořen vzorek, se rozdíly mezi naměřeným profilem a simulacemi zmenšují. Od tloušťky vzorku s 28 vrstvami mají hloubkové křivky stejné výsledky výpočtu jako pro nekonečnou tloušťku. Tloušťka 140 μm tedy odpovídá hloubce od povrchu vzorku, do které je možné prokázat přítomnost zinku. Podobně lze určit i maximální měřitelnou hloubku ve vzorku pro prvky K, Ca a Ba, u kterých ovšem dochází k větší absorpci (viz tabulka 5.3 s koeficienty zeslabení $Z(d)$) ve vrstvách látky, a tak by maximální měřitelná hloubka pod povrchem vzorku byla jistě menší v porovnání ze zinkem.

6. Závěr a diskuze výsledků

Tato bakalářská práce se zabývá konfokální rentgenovou fluorescenční analýzou (RFA), která umožňuje získat informaci o hloubkové distribuci prvkového složení zkoumaného vzorku. V práci je popsán fyzikální princip této metody. V další části je poté zpracována rešerše mapující aktuální trendy a aplikace s konfokální RFA v různých světových laboratořích. Nejvíce je přístroj pro konfokální RFA využíván pro nedestruktivní výzkum uměleckých děl – maleb, fresek a historických předmětů. Metoda umožňuje rozpoznat strukturu a prvkové složení jednotlivých vrstev malby a tím odhalit případné falzifikáty či skryté vrstvy malby pod povrchem zkoumaného uměleckého díla. Zároveň lze s přístrojem provádět i nedestruktivní kontrolu kvality léčiv či potravin.

V další části práce je uveden popis měřící aparatury, postup měření s přístrojem pro konfokální RFA a zpracování a vyhodnocování experimentálních dat v počítačovém softwaru PyMca a Excel. Výsledkem měření s konfokální RFA je hloubkový profil, který vyjadřuje závislost relativní intenzity char. záření X v závislosti na poloze konfokálního objemu ve zkoumaném vzorku.

Dále je v práci vypracován univerzální postup pro výpočet hloubkových profilů homogenních vrstev materiálu. Matematická funkce I_{final}, která vyjadřuje průběh hloubkové křivky, je složena ze dvou funkcí. První funkce má exponenciální průběh a je dána koeficientem zeslabení, který vyjadřuje zeslabení primárního a char. záření X v jedné vrstvě materiálu o dané tloušťce. Dále je matematická funkce tvořena Gaussovou křivkou, která znázorňuje průběh intenzity char. záření X v závislosti na poloze konfokálního objemu pro jednu vrstvu materiálu. Cílem práce bylo zkonstruovat simulaci hloubkového profilu a porovnat simulaci s naměřeným hloubkovým profilem referenčního vzorku skla o známém homogenním složení. V simulaci jednotlivých prvků obsažených v matrici skla – K, Ba, Ca, a Zn jsou důležité následující parametry: velikost konfokálního objemu σ, tloušťka jedné vrstvy $d = 5$ μm a koeficient zeslabení $Z(d)$. Pro zjištění velikosti konfokálního objemu pro výše zmíněné prvky byly změřeny hloubkové profily tenkých kovových fólií. Následně byla vyjádřena závislost FWHM na energii emitovaného char. záření X. S rostoucí energií záření lze pozorovat lineární pokles FWHM a tedy i pokles velikosti konfokálního objemu σ. Pro tvar hloubkového profilu je rozhodující především velikost energie char. záření X. Ta jednak závisí na protonovém čísle Z daného prvku, a je tedy pro lehké prvky velmi nízká, a zároveň na lince energie char. záření X daného prvku, která je vyhodnocována při tvorbě hloubkové křivky. Těžší prvky se mohou stanovit pomocí L_α linky char. záření X, která má nízkou energii. V simulovaném i v naměřeném hloubkovému profilu skla (viz obrázek

v příloze 6.2) lze pozorovat nejdříve nárůst intenzity char. záření X pro prvky K, Ca a Ba, které emitují nízké energie – $K_\alpha(K) = 3,313$ keV, $K_\alpha(Ca) = 3,691$ keV a $L_\alpha(Ba) = 4,828$ keV. Maxima hloubkových křivek prvků s vyšší emitovanou energií jsou vždy posunuty do větších hloubek se strmějším nárůstem – viz hloubková křivka Zn ($K_\alpha(Zn) = 8,638$ keV). Vzájemné posunutí a strmost náběhu hloubkových křivek je tedy dáno i velikostí konfokálního objemu. Zároveň poloha maxima hloubkové křivky rovněž závisí na počtu vrstev, které tvoří zkoumaný vzorek. Se zvyšujícím se počtem vrstev se maximum hloubkové křivky posouvá do větších hloubek – viz obrázek 5.13.

Dále byly stanoveny koeficienty zeslabení ze simulace hloubkového profilu pomocí srovnávání simulací s naměřenými hloubkovými křivkami. S rostoucí energií char. záření X dochází k menší absorpci záření při průchodu vrstvami látky. Koeficienty zeslabení získané ze simulací hloubkových křivek se shodují s vypočtenými koeficienty zeslabení z referenčního vzorku skla až na výjimku s prvkem Zn. Rozdíl koeficientů může být způsoben volbou střední energie primárního záření X $E_X = 15$ keV. Při výpočtech hloubkových profilů je zanedbáno spojité energetické spektrum primárního svazku. Koeficient zeslabení není pro všechny hloubky pod povrchem vzorku konstantní, jelikož se s rostoucí hloubkou mění také energetické spektrum primárního zdroje záření X a tedy i velikost konfokálního objemu σ. Ve větších hloubkách jsou oslabeny nižší energie záření X, které se rychleji absorbují v nižších hloubkách pod povrchem vzorku. Pro zpřesnění určení koeficientu zeslabení by bylo vhodné, aby simulace zahrnovala proměnlivé spektrum zdroje záření X, a zároveň zmenšit tloušťku d jedné vrstvy a tedy i krok posunu konfokálního objemu pro simulace.

Pro potvrzení homogenity měřeného vzorku je důležitá poloha první vrstvy ze simulace každé hloubkové křivky. Z výsledků parametrů h v tabulce 5.4 první vrstvy pro všechny prvky skutečně začínají ve stejné poloze. Pro prvky K, Ca se poloha první vrstvy liší o 5 μm od ostatních prvků. Jelikož se tloušťka vrstvy $d = 5$ μm shoduje s délkou kroku posunu konfokálního objemu, lze tento rozdíl hodnot h mezi všemi prvky zanedbat. Pro prvek Zn byla zároveň stanovena maximální hloubka 140 μm pod povrchem vzorku, ve které lze pomocí konfokální RFA zinek ještě detekovat. Simulace s parametry nekonečně mnoha vrstev se od změřené hloubkové křivky téměř neliší. Lze tedy usuzovat, že je měřený referenční vzorek skla homogenní. Jako možné rozšíření práce by bylo vhodné určit maximální měřitelnou hloubku s konfokální RFA i pro ostatní prvky obsažené ve skle. Lze předpokládat, že maximální měřitelná hloubka bude pro lehčí prvky mnohem menší důsledkem většího zeslabení primárního záření X ve vrstvách látky a následné samoabsorpce char. záření X při průchodu z konfokálního objemu až do detektoru.

Literatura

[1] PROKEŠ, Radek a Tomáš TROJEK. Konfokální rentgenová fluorescenční analýza. Praha, 2018. Certifikovaná metodika MK.

[2] X-Ray Data Booklet: Section 1.2 X-RAY EMISSION ENERGIES [online]. [cit. 2021-07-18]. Dostupné z: `http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-2.html`

[3] KANNGIESSER, B., W. MALZER, I. MANTOUVALOU, D. SOKARAS a A. G. KARYDAS. A deep view in cultural heritage—confocal micro X-ray spectroscopy for depth resolved elemental analysis. Applied Physics A [online]. 2012, 106(2), 325-338 [cit. 2020-11-16]. ISSN 0947-8396. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-011-6698-0

[4] NAKANO, Kazuhiko, Atsushi TABE, Susumu SHIMOYAMA a Kouichi TSUJI. Visualizing a black cat drawing hidden inside the painting by confocal micro-XRF analysis. Microchemical Journal [online]. 2016, 126, 496-500 [cit. 2020-11-17]. ISSN 0026265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2016.01.007

[5] PROKEŠ, Radek. Konfokální rentgenová fluorescenční analýza: [Confocal X-ray fluorescence analysis] : diplomová práce. 2014.

[6] SÚKUPOVÁ, Lucie. Rentgenka – její stavba a funkce. In: Lucie Súkupová [online]. 2011 [cit. 2020-11-22]. Dostupné z: http://www.sukupova.cz/rentgenka-a-produkce-rentgenoveho-zareni/

[7] BUSHBERG, Jerrold T., J. Anthony SEIBERT, Edwin M. LEIDHOLDT a John M. BOONE. The essential physics of medical imaging. 3rd ed. Philadelphia: Wolters Kluwer, 2011. ISBN isbn978-0-7817-8057-5.

[8] TSUJl, Kouichi, Jasna INJUK a Rene VAN GRIEKEN, ed. X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. Wiley, 2004. ISBN 0-471-48640-X.

[9] X-123 Complete X-Ray Spectrometer with Si-PIN Detector. Amptek [online]. c2016 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: http://amptek.com/products/x-123-complete-x-ray-spectrometer-with-si-pin-detector/

[10] GERNDT, Josef a Petr PRŮŠA. Detektory ionizujícího záření. 2., přeprac. vyd. V Praze: České vysoké učení technické, 2011. ISBN 978-800-1047-101.

[11] GIBSON, Walter M., Muradin A. KUMAKHOV a Richard B. HOOVER. TitleApplications of x-ray and neutron capillary optics/title [online]. In: . 1993-2-3, s. 172-189 [cit. 2021-03-14]. Dostupné z: doi:10.1117/12.140473

[12] SUN, Tianxi, Zhiguo LIU, Yude LI, et al. Performances of capillary X-ray optics for confocal three-dimensional micro-X-ray fluorescence technology. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment [online]. 2009, 606(3), 829-832 [cit. 2021-03-14]. ISSN 01689002. Dostupné z: doi:10.1016/j.nima.2009.05.059

[13] SUN, Tianxi a Xunliang DING. Determination of the properties of a polycapillary x-ray lens. X-Ray Spectrometry [online]. 2006, 35(2), 120-124 [cit. 2021-03-21]. ISSN 0049-8246. Dostupné z: doi:10.1002/xrs.876

[14] KANNGIESSER, Birgit, Wolfgang MALZER a Ina REICHE. A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up – First archaeometric applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms [online]. 2003, 211(2), 259-264 [cit. 2021-03-27]. ISSN 0168583X. Dostupné z: doi:10.1016/S0168-583X(03)01321-1

[15] TSUJI, Kouichi, Kazuhiko NAKANO a Xunliang DING. Development of confocal micro X-ray fluorescence instrument using two X-ray beams. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy [online]. 2007, 62(6-7), 549-553 [cit. 2021-03-27]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2007.02.014

[16] MAZEL, Vincent, Ina REICHE, Virginies BUSIGNIES, Philippe WALTER a Pierre TCHORELOFF. Confocal micro-X-ray fluorescence analysis as a new tool for the non-destructive study of the elemental distributions in pharmaceutical tablets. Talanta [online]. 2011, 85(1), 556-561 [cit. 2021-04-01]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2011.04.027

[17] ZHAO, Guangcui, Tianxi SUN, Zhiguo LIU, et al. The application of confocal technology based on polycapillary X-ray optics in surface topography. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment [online]. 2013, 721, 73-75 [cit. 2021-04-03]. ISSN 01689002. Dostupné z: doi:10.1016/j.nima.2013.04.028

[18] SUN, Tianxi, Zhiguo LIU, Guangfu WANG, et al. Application of confocal X-ray fluorescence micro-spectroscopy to the investigation of paint layers. Applied Radiation and Isotopes [online]. 2014, 94, 109-112 [cit. 2021-04-03]. ISSN 09698043. Dostupné z: doi:10.1016/j.apradiso.2014.07.019

[19] LI, Fangzuo, Zhiguo LIU, Tianxi SUN, Yongzhong MA a Xunliang DING. Confocal three-dimensional micro X-ray scatter imaging for non-destructive detecting foreign bodies with low density and low-Z materials in food products. Food Control [online]. 2015, 54, 120-125 [cit. 2021-04-04]. ISSN 09567135. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodcont.2015.01.043

[20] TROJEK, Tomáš, Radek PROKEŠ, Radka ŠEFCŮ, Hana BILAVČÍKOVÁ a Tomáš ČECHÁK. Confocal X-ray fluorescence spectrometer for in-situ analyses of paintings. Radiation Physics and Chemistry [online]. 2017, 137, 238-242 [cit. 2021-04-11]. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2016.02.031

[21] PyMca - Download [online]. [cit. 2021-04-25]. Dostupné z: http://pymca.sourceforge.net/download.html

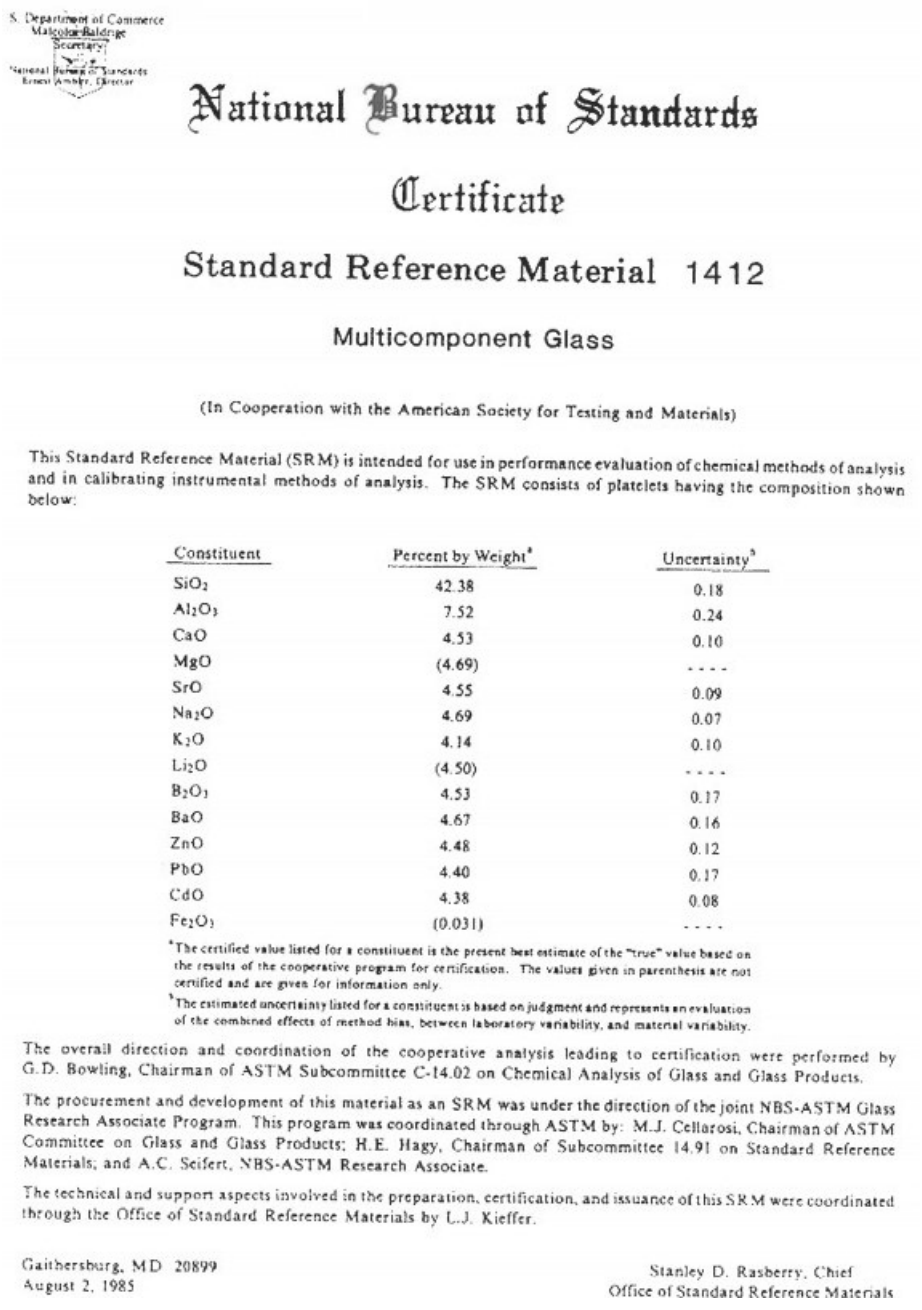
[22] JANOUT, Zdeněk, Stanislav POSPÍŠIL a Jiří KUBAŠTA. Úlohy z jaderné a subjaderné fyziky. Praha: České vysoké učení technické, 1997. ISBN 80-01-01576-9.

[23] X-Ray Mass Attenuation Coefficients. Physical Measurement Laboratory [online]. [cit. 2021-7-2]. Dostupné z: https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html

[24] Certificate: Standart Reference Material 1412 [online]. 2.8.1985 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1412.pdf

[25] JANSSENS, Koen H. A., F. ADAMS a Anders RINDBY. Microscopic x-ray fluorescence analysis. New York: Wiley, 2000. ISBN 0-471-97426-9.

Příloha



U. S. Department of Commerce
Malcolm Baldrige
Secretary

National Bureau of Standards
Ernest Ambler, Director

National Bureau of Standards

Certificate

Standard Reference Material 1412

Multicomponent Glass

(In Cooperation with the American Society for Testing and Materials)

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in performance evaluation of chemical methods of analysis and in calibrating instrumental methods of analysis. The SRM consists of platelets having the composition shown below:

Constituent	Percent by Weight[a]	Uncertainty[b]
SiO_2	42.38	0.18
Al_2O_3	7.52	0.24
CaO	4.53	0.10
MgO	(4.69)	- - - -
SrO	4.55	0.09
Na_2O	4.69	0.07
K_2O	4.14	0.10
Li_2O	(4.50)	- - - -
B_2O_3	4.53	0.17
BaO	4.67	0.16
ZnO	4.48	0.12
PbO	4.40	0.17
CdO	4.38	0.08
Fe_2O_3	(0.031)	- - - -

[a] The certified value listed for a constituent is the present best estimate of the "true" value based on the results of the cooperative program for certification. The values given in parenthesis are not certified and are given for information only.

[b] The estimated uncertainty listed for a constituent is based on judgment and represents an evaluation of the combined effects of method bias, between laboratory variability, and material variability.

The overall direction and coordination of the cooperative analysis leading to certification were performed by G.D. Bowling, Chairman of ASTM Subcommittee C-14.02 on Chemical Analysis of Glass and Glass Products.

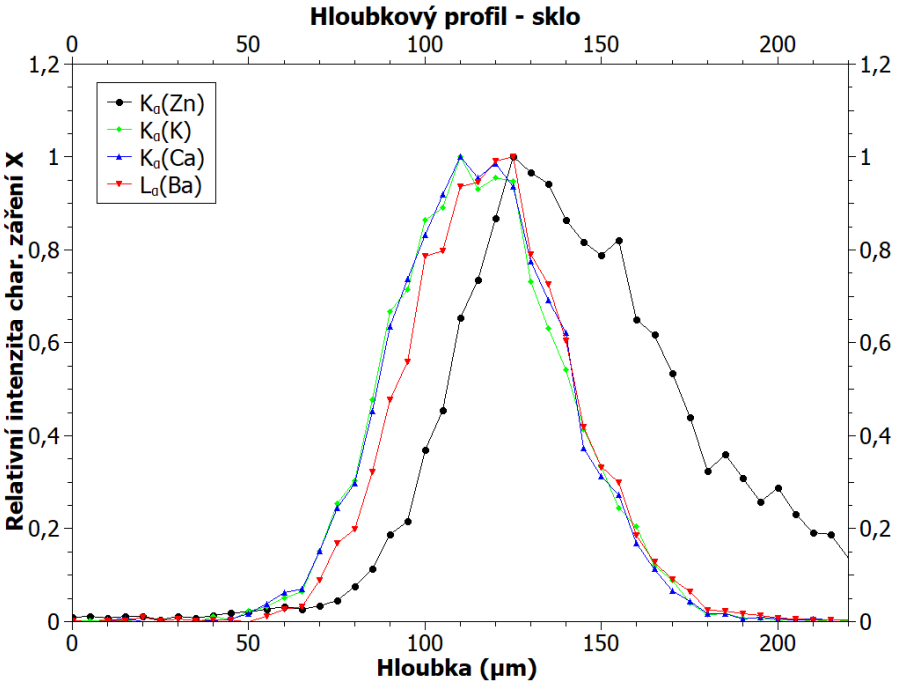
The procurement and development of this material as an SRM was under the direction of the joint NBS-ASTM Glass Research Associate Program. This program was coordinated through ASTM by: M.J. Cellarosi, Chairman of ASTM Committee on Glass and Glass Products; H.E. Hagy, Chairman of Subcommittee 14.91 on Standard Reference Materials; and A.C. Seifert, NBS-ASTM Research Associate.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by L.J. Kieffer.

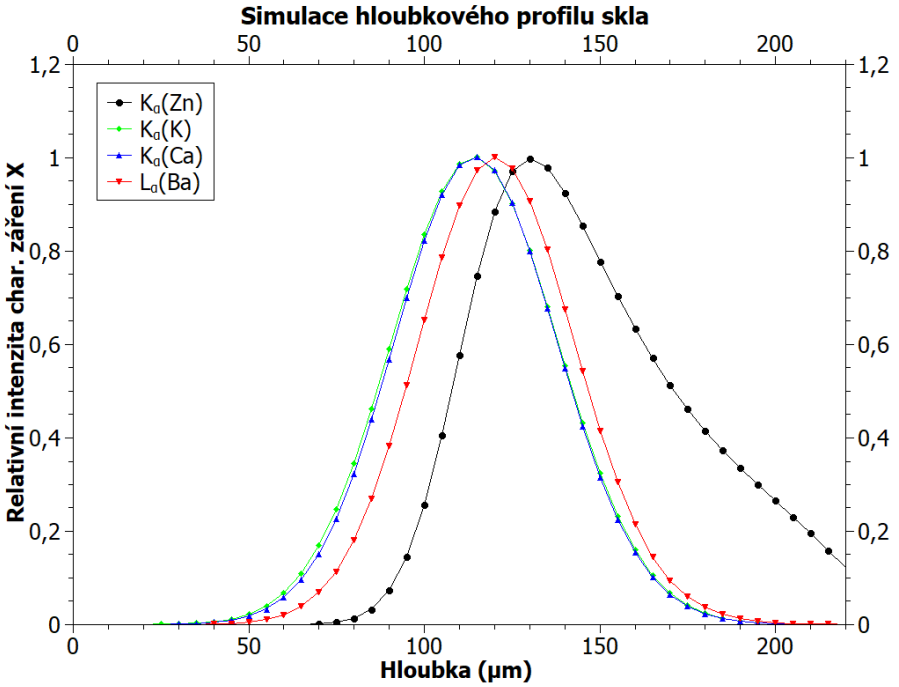
Gaithersburg, MD 20899
August 2, 1985

Stanley D. Rasberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

Obrázek 6.1: Certifikát prvkového složení referenčního materiálu skla [24].



(a) Naměřený hloubkový profil.



(b) Simulace hloubkového profilu.

Obrázek 6.2: Porovnání simulace a naměřeného hloubkového profilu destičky skla.

Prvek i	w_i	w_i (%)
Si	0,198	19,8
Al	0,040	4,0
Ca	0,032	3,2
Mg	0,028	2,8
Sr	0,038	3,8
Na	0,035	3,5
K	0,034	3,4
Li	0,021	2,1
B	0,014	1,4
Ba	0,042	4,2
Zn	0,036	3,6
Pb	0,041	4,1
Cd	0,038	3,8
Fe	0,000	0,0
O	0,397	39,7

Tabulka 6.1: Vypočtené koncentrace jednotlivých prvků w_i v referenčním vzorku skla.