

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,

Katedra anorganické chemie

Studijní program: Chemie



Kamila Starkbaumová

Možnosti fázové analýzy s využitím energiově disperzní rentgenové difrakce

Limitations of phase analysis using
energy-dispersive X-ray diffraction

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Ivan Němec, Ph.D.

Konzultanti: RNDr. Roman Skála, Ph.D.; RNDr. Marek Kotrlý, Ph.D.

Praha 2022

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne:

Podpis: _____

Abstrakt:

Cílem této práce je posouzení možnosti využití energiově disperzní rentgenové difrakce při analýze anorganických pigmentů využívaných ve výtvarném umění a její praktické využitelnosti při odhalování falz uměleckých děl.

Klíčová slova: Energiově disperzní rentgenová difrakce; anorganické pigmenty, fázová identifikace

Abstract:

The aim of the thesis is the assessment of the usability of Energy-Dispersive X-ray Diffraction in the analysis of inorganic pigments used in artworks and its practical applicability in detecting forgeries of artworks.

Key words: Energy-dispersive X-ray diffraction; inorganic pigments, phase identification

Poděkování:

Tímto bych ráda poděkovala svému vedoucímu bakalářské práce panu profesorovi Ivanu Němcovi, za supervizi nad touto prací, dále pak odborným konzultantům panu doktorovi Marku Kotrlému, díky kterému mohla tato bakalářská práce vzniknout a taktéž panu doktorovi Romanu Skálovi za odbornou pomoc při zpracování této práce. Ráda bych taktéž poděkovala Kriminalistickému ústavu, za to, že mi zde bylo umožněno provést část experimentů. Mé další poděkování směřuje do společnosti ADVACAM s. r. o. a společnosti Radalytica a. s., kde mi bylo umožněno provést významnou část experimentu. Konkrétně bych pak chtěla poděkovat panu doktorovi Janu Jakubkovi ze společnosti ADVACAM s. r. o. za pomoc s vyhodnocením dat. Všem výše uvedeným bych chtěla poděkovat za veškerou pomoc při tvorbě této práce, a především pak za veškeré informace a poznatky, kterým jsem se díky nim přiučila.

Obsah

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	9
2.1	Rentgenová difrakce.....	9
2.2	Vznik rentgenového záření.....	9
2.2.1	Laueho a Braggova rovnice	9
2.3	Geometrie práškové rentgenové difrakce.....	12
2.3.1	Debye – Scherrerovo uspořádání	12
2.3.2	Bragg – Brentanovo uspořádání	13
2.3.3	Seeman-Bohlinovo uspořádání	14
2.4	Instrumentace práškové rentgenové difrakce	14
2.4.1	Zdroje rentgenového záření	15
2.4.2	Filtry a monochromátory.....	16
2.4.3	Detektory.....	16
2.5	Energiově disperzní rentgenová difrakce	16
2.5.1	Princip energiově disperzní rentgenové difrakce.....	17
2.5.2	Matematický popis energiově disperzní rentgenové difrakce	17
2.5.3	Srovnání úhlově disperzní a energiově disperzní rentgenové difrakce.....	18
2.5.4	Princip vyhodnocení výsledků energiově disperzní rentgenové difrakce	19
2.5.5	Detektor AdvaPIX TPX3	20
3	Experimentální část.....	22
3.1	Vzorky pigmentů	22
3.1.1	Zirkoniová běloba – „Kremer weiß (Zirkonoxid)“	22
3.1.2	Titanová běloba – „Titandioxid (natur)“	22
3.1.3	Kadmiová žluť – „Cadmiumgelb Nr. 9 Dunkel“	22
3.1.4	Kadmiová červeň – „Cadmiumrot Nr.2 mittel“	23
3.1.5	Kadmiová oranž – „Cadmiumorange Nr.0,5 hell“	23
3.2	Elektronová mikroskopie a rentgenová spektroskopie.....	23
3.3	Prášková rentgenová difrakce	23
3.4	Energiově disperzní rentgenová difrakce	24
3.4.1	Geometrie experimentu	24
4	Výsledky a diskuse	25
4.1	Analýza složení pigmentů pomocí elektronové mikroskopie.....	25
4.1.1	Zirkoniová běloba – „Kremer weiß (Zirkonoxid)“	25
4.1.2	Titanová běloba – „Titandioxid natur“	25

4.1.3	Kadmiová žluť – „Cadmiumgelb Nr. 9 Dunkel“	26
4.1.4	Kadmiová červeň – „Cadmiumrot Nr.2 mittel“	26
4.1.5	Kadmiová oranž – „Cadmiumorange Nr.0,5 hell“	27
4.2	Analýza pigmentů pomocí rentgenové difrakce	28
4.2.1	Vzorek 1 – Zirkoniová běloba	30
4.2.2	Vzorek 2 – Titanová běloba	32
4.2.3	Vzorek 3 – Kadmiová žluť	34
4.2.4	Vzorek 4 – Kadmiová červeň	35
4.2.5	Vzorek 5 – Kadmiová oranž	36
4.3	Porovnání metod	37
5	Závěr	40
	Literatura	41

Seznam zkratek a symbolů

XRD	Rentgenová difrakce
PXRD	Prášková rentgenová difrakce
EDXRD	Energiově disperzní rentgenová difrakce
ADXRD	Úhlově disperzní rentgenová difrakce
DTU	Dánská technická univerzita
KÚ PČR	Kriminalistický ústav Policie České republiky
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
a, b, c	jednotkové vzdálenosti
ψ	úhel dopadu paprsků
θ	difrakční úhel
h, k, l	Millerovy indexy
λ	vlnová délka
d	mezirovinná vzdálenost
n	řád difrakce
$ AB $	délka úsečky AB
FIB	focused ion beam – fokusovaný iontový paprsek
TOT	Time over Threshold – čas nad prahem
E	Energie záření
h	Planckova konstanta
c	Rychlost světla ve vakuu
E_r	Referenční energie

1 Úvod

Po celou dobu existence výtvarného umění se lze setkávat s tvorbou falz uměleckých děl. Cílem tvorby falz uměleckých děl je téměř vždy obohatit se na úkor umělce, který původní umělecké dílo vytvořil či kupujícího. Jelikož se jedná o podvodné jednání, které je nezákonné, tak se odhalování této trestné činnosti stalo jednou z agend Kriminálního ústavu Policie České republiky (KÚ PČR).

Konkrétně se při odhalování falz obrazů využívá mnoha chemických a fyzikálních metod. Jednou z využívaných analytických metod je prášková rentgenová difrakce (PXRD). Prášková rentgenová difrakce je sama o sobě nedestruktivní chemická analýza. Ovšem je nutné odebrat z obrazu vzorek pigmentu čímž se z této metody stává při odhalování falz obrazů destruktivní analytická metoda. Díky této metodě lze po porovnání s databází identifikovat o jaký konkrétní pigment se jedná a také lze zjistit složení pigmentů. Tato metoda se často kombinuje například s rentgenovou spektroskopií ve spojení se skenovací elektronovou mikroskopií (SEM), pomocí které lze určit zastoupení prvků ve vzorku pigmentu. Po zjištění, o který konkrétní pigment se jedná, lze například určit, zda se tento pigment používal v době, kdy měl obraz vzniknout.

Kriminální ústav udržuje krok s nově vznikajícími vědeckými metodami, které usnadňují vědecké bádání, a tak se snaží rozvíjet například i na poli práškové rentgenové difrakce. Tradičně se měření rentgenové difrakce (XRD) provádí s monochromatickým zářením. Relativně novým trendem v analýze pomocí rentgenové difrakce je uspořádání, ve kterém je použito polychromatické rentgenové záření namísto monochromatického. Rentgenová difrakce využívající polychromatického záření se nazývá energiově disperzní rentgenová difrakce (EDXRD). V současné době pokračují v jejím rozvoji převážně vědci z Dánské technické univerzity v Lyngby. V České republice se vývoji detektorů polychromatického rentgenového záření věnuje firma ADVACAM s. r. o, což je dceřiná společnost analytické společnosti Radalytica a. s., která se zabývá robotizací analytických metod.

Hlavní výhodou energiově disperzní rentgenové difrakce je velmi nízký experimentální čas, díky kterému by bylo možné tuto metodu zahrnout do komplexního analytického robotického zařízení, díky kterému by Kriminální ústav mohl analyzovat například malby v takzvaném online režimu.

Cílem této bakalářské práce je ve spolupráci s Kriminálním ústavem, společností ADVACAM s. r. o. a společností Radalytica a. s. rozvíjet aplikace energiově disperzní rentgenové difrakce. Hlavním cílem je především posouzení možnosti využití metody EDXRD pro analýzu pigmentu využívaných ve výtvarném umění. Dále porovnání výsledků získaných pomocí klasické práškové rentgenové difrakce a pomocí metody EDXRD pro vzorky známých pigmentů. Získané závěry mohou být následně využity pro

identifikaci falz obrazů. Součástí bakalářské práce je i posouzení možnosti energiově disperzní rentgenové difrakce pro výše zmíněné robotické zařízení.

2 Teoretická část

2.1 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce (též RTG difrakce či XRD) je analytická strukturní metoda, díky níž lze studovat fázové složení různých látek a materiálů, a to na základě interakce látek s rentgenovým zářením. Za objev rentgenového záření můžeme vděčit Wilhelmu Conradu Röntgenovi, který roku 1895 detekoval záření, které pojmenoval jako paprsky X (*angl. X-rays*), a to při experimentech s katodovou trubicí [1]. Za tento objev získal v roce 1901 Nobelovu cenu za fyziku. Rentgenové záření je druh elektromagnetického záření o vlnových délkách 1 pm až 10 nm.

2.2 Vznik rentgenového záření

Podle toho, jakým způsobem rentgenové záření vzniká rozeznáváme dva typy tohoto záření. Prvním typem rentgenového záření je takzvané brzdné rentgenové záření. Brzdné rentgenové záření vzniká po dopadu vysokoenergetických elektronů na kovový terč (anoda – např. Cu, Mo, Cr). Tento terč, respektive elektrické pole v blízkosti jádra atomu, elektrony významně zbrzdí, čímž dojde ke ztrátě kinetické energie elektronu, a naopak uvolnění energie ve formě brzdného rentgenového záření. Takto vzniklé brzdné rentgenové záření vykazuje spojité spektrum. Druhý typ rentgenového záření, se nazývá charakteristické rentgenové záření. Toto záření vzniká po dopadu urychlených elektronů na kovový terč, přičemž dojde k vyražení elektronu z hladiny K nebo hladiny L. tímto způsobem dojde ke vzniku neobsazeného místa, které je následně obsazeno elektronem z vyšších (vnějších) elektronových hladin a dojde tak k vyzaření fotonu rentgenového záření. Energie tohoto rentgenového záření bude rovna energetickému rozdílu mezi elektronovými hladinami. Na rozdíl od brzdného záření má charakteristické rentgenové záření čárové spektrum, přičemž toto spektrum je závislé na materiálu kovového terče.

2.2.1 Laueho a Braggova rovnice

Rentgenová difrakce byla objevena roku 1912 Maxem von Lauem, který ozářil krystal modré skalice svazkem rentgenového záření a následně přišel na to, že rozptýlené záření se šíří jen v určitých směrech a v ostatních takzvaně vyhasíná, což vedlo ke vzniku difrakčního obrazce [2]. Uspořádané skvrny tvořící difrakční obrazec tak byly důkazem uspořádání atomů v krystalech. O rok později William Henry Bragg se svým synem Williamem Lawrencem Braggem studovali tvary skvrn v difrakčních obrazech v závislosti na vzdálenosti projekčního filmu od krystalu a objevili tak spojitost mezi difrakčním obrazcem a vnitřní strukturou krystalů [3].

K difrakci rentgenového záření dochází na elektronech v elektronovém obalu atomu. Jelikož mřížky krystalu vykazují periodicitu, dochází k difrakci rentgenového záření, které může interferovat. Pokud dojde ke splnění speciálních difrakčních podmínek, může dojít ke konstruktivní interferenci vln rentgenového záření. Tento jev pak lze označit jako difrakci. Difrakční podmínky charakterizují Laueho rovnice a Braggova rovnice.

Laueho rovnice

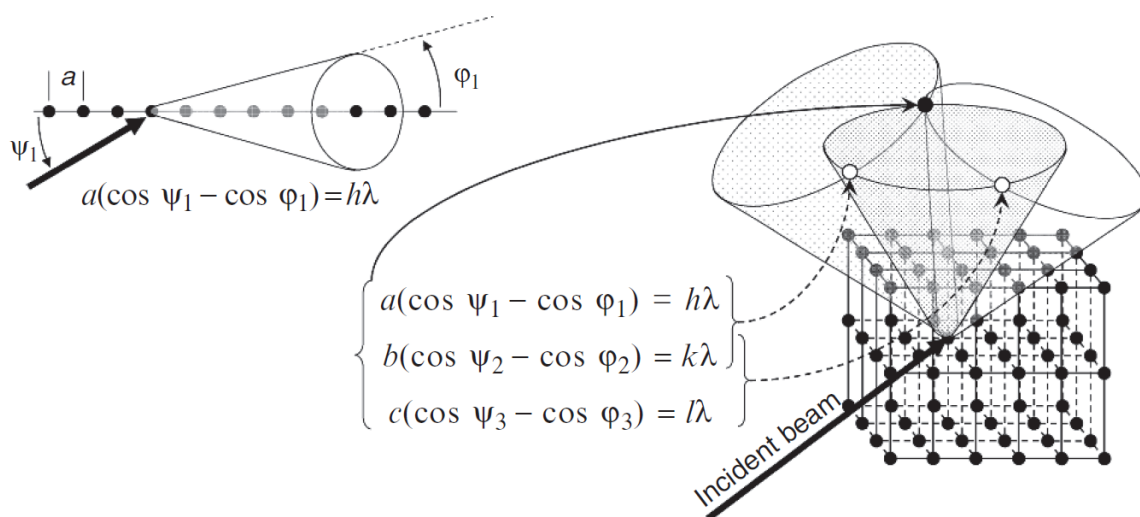
Max von Laue definoval 3 vztahy, které charakterizují vztah mezi směrem dopadajícího paprsku (primárního) a difraktovanými paprsky [4]:

$$a(\cos \psi_1 - \cos \theta_1) = h\lambda \quad (1)$$

$$b(\cos \psi_2 - \cos \theta_2) = k\lambda \quad (2)$$

$$c(\cos \psi_3 - \cos \theta_3) = l\lambda, \quad (3)$$

kde a, b, c jsou jednotkové vzdálenosti, ψ_{1-3} jsou úhly dopadu paprsků, θ_{1-3} jsou úhly odrazu difraktovaných paprsků, h, k, l jsou Laueho indexy charakterizující řád reflexe a λ je vlnové délka rentgenového záření. Ke konstruktivní interferenci pak může podle Laueho dojít pouze při splnění všech tří rovnic.



Obrázek 1: Grafické zobrazení Laueho rovnic. Vlevo nahoře je zobrazen kužel difraktovaných paprsků, které všechny tvoří úhel θ s řadou atomů, které splňují první Laueho rovnici. V pravém dolním rohu jsou pak vyobrazeny tři kužely, které taktéž splňují jednu z Laueho rovnic, přičemž protínající se kužely splňují buď dvě nebo až tři Laueho rovnice současně. Ostrý difrakční pik je ovšem pozorován jen za splnění všech tří Laueho rovnic – vyznačeno černým bodem v průsečíku všech tří vyobrazených difrakčních kuželů. Převzato z [4].

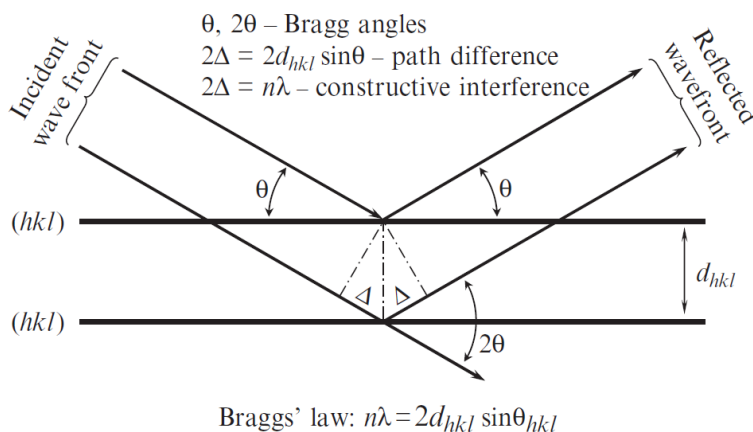
Braggova rovnice

W. L. Bragg zastával myšlenku, že pokud by krystal obsahoval souhrn rovin, mezi kterými by byla určitá tzv. „mezirovinná“ vzdálenost d , docházelo by k vytvoření rozptylu záření s dostatečnou intenzitou, tak aby byl pozorovatelný. Tato představa opět může fungovat pouze při splnění speciální difrakční podmínky, kterou W. L. Bragg formuloval do následující rovnice [3]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4)$$

kde d je mezirovinná vzdálenost, θ je difrakční úhel, n je řád interference, tedy celé číslo charakterizující o kolik násobků jsou paprsky vůči sobě zpožděny a λ je vlnová délka rentgenového záření. Odvození lze provést na základě obrázku č. 2. Jinými slovy Braggova rovnice určuje vztah mezi difrakčním úhlem (neboli také Braggovým úhlem), vlnovou délkou a mezirovinnou vzdáleností.

Vztah (4) byl odvozen na základě představy, že krystal je složen z navzájem rovnoběžných rovin vzdálených mezirovinnou vzdáleností d a v uzlových bodech krystalové struktury se nachází atomy tvořící krystal. Po dopadu primárního svazku záření dojde k odrazu a vzniká sekundární svazek rentgenového záření. Aby mohlo dojít ke konstruktivní interferenci musí odražené vlny navzájem interferovat a vytvořit interferenční maxima, čehož se docílí pouze při posunu vln o celočíselný násobek vlnové délky tedy $n\lambda$. Na obrázku č. 2 lze vidět 2 souběžně dopadající paprsky záření. Na rozdíl od Laueho rovnic je k řešení Braggovy rovnice zapotřebí znát mnohem méně proměnných.



Obrázek 2: Grafické znázornění Braggovy rovnice. Převzato z [4].

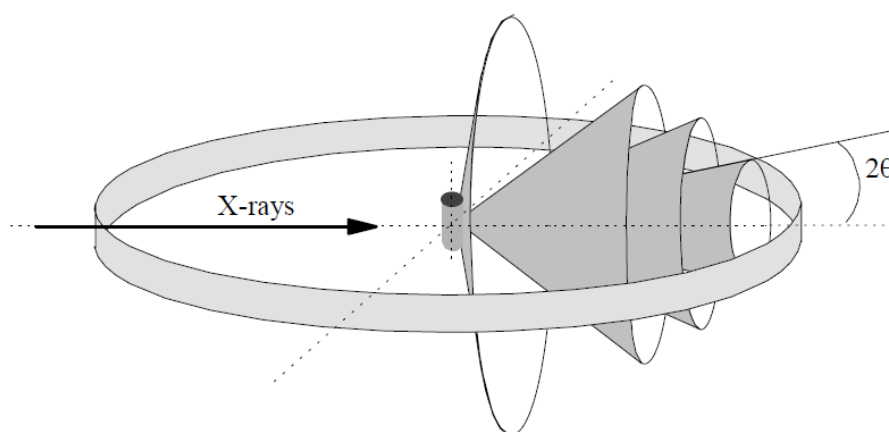
2.3 Geometrie práškové rentgenové difrakce

Podle principu lze práškovou rentgenovou difrakci rozdělit na takzvanou úhlově disperzní rentgenovou difrakci a energiově disperzní rentgenovou difrakci. Klasické uspořádání využívá metody úhlově disperzní rentgenové difrakce, jejíž výsledkem je detekce difrakčního úhlu. Na druhé straně EDXRD detekuje energii rentgenového záření.

Při měření klasické práškové rentgenové difrakce (tedy ADXRD) lze použít různé geometrie uspořádání. Jedním z těchto uspořádání je takzvané Debye – Scherrerovo uspořádání, které je pravděpodobně nejklasičtějším uspořádáním. Druhým uspořádáním je Bragg – Brentanovo uspořádání, které nám poskytuje informaci o rovinách hkl paralelních k povrchu vzorku [5]. Tato geometrie slouží k analýze povrchu a textury vzorku. Z každé krystalové fáze získáme jedinečný difraktogram, který je obrazem reálné krystalové struktury. Dalším uspořádáním klasické práškové rentgenové difrakce může být například Seeman – Bohlinovo uspořádání, které poskytuje možnost simultánního měření.

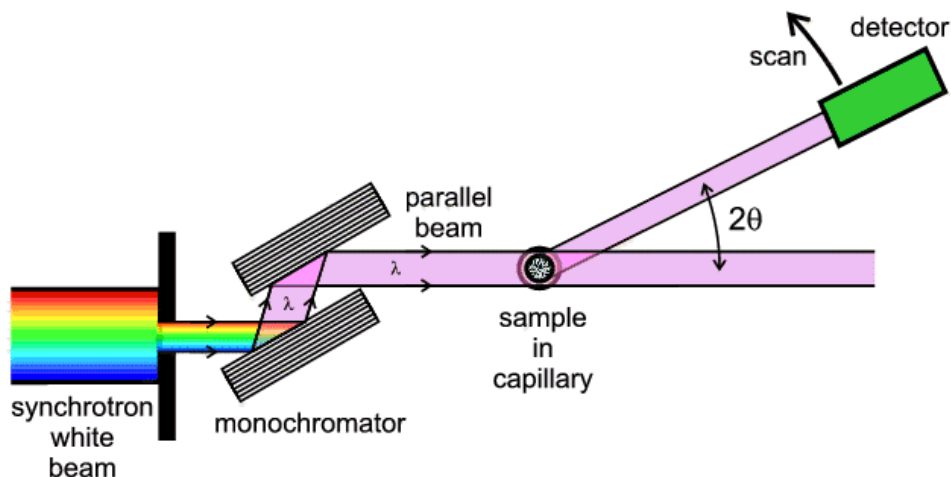
2.3.1 Debye – Scherrerovo uspořádání

Debye – Scherrerova (též Debye – Scherrer a Hullova) metoda je jedním z nejjednodušších a také nejstarších uspořádání difraktometru rentgenové difrakce. Při tomto uspořádání je difrakční záznam vytvořen na filmu, který je vložen ve válcové komoře, v jejímž středu je umístěn vzorek. Debye – Scherrerovo uspořádání je znázorněno na obrázku č. 3. Při experimentu na vzorek ve válcové komoře dopadá rentgenové záření. Difraktované paprsky jsou zachyceny pomocí filmu nebo jiného modernějšího média (např. CCD kamera, imaging plate detektor).



Obrázek 3: Debye – Scherrerovo a Hullovo geometrické uspořádání difraktometru. Převzato z [7]

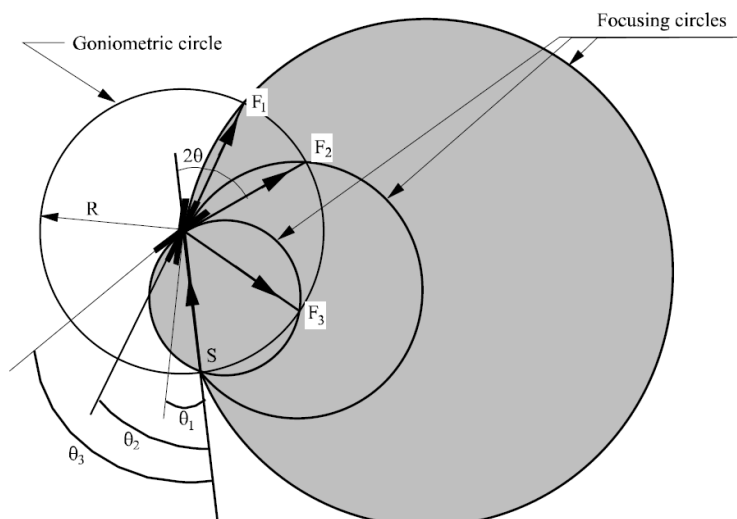
Využijeme-li Debye – Scherrerovo uspořádání pro synchrotronový práškový difraktometr získáme uspořádání vyobrazené na obrázku č. 4. Vzorek je umístěn ve skleněné kapiláře, která se otáčí kolem své osy, tak aby došlo ke zvýšení počtu orientací krystalitů. Fotografický film je v tomto uspořádání nahrazen detektorem, který snímá v rozsahu úhlů 2θ otáčením kolem kapiláry se vzorkem.



Obrázek 4: Uspořádání synchrotronového práškového difraktometru. Převzato z [9].

2.3.2 Bragg – Brentanovo uspořádání

Jednou z nejběžnějších metod měření v rámci rentgenové difrakce je takzvané Bragg – Brentanovo uspořádání difraktometru. Princip difraktometru s tímto uspořádáním je znázorněn na obrázku č. 5. Jedná se o takzvané dvoukruhové uspořádání. Vzorek je upevněn v ose goniometru (hlavní osa difraktometru). Pokud natočíme vzorek, změní se poloměr fokusační kružnice, a to v závislosti na úhlu vzorku vzhledem k hlavní ose. Fokusační kružnice je tečná k povrchu vzorku. Detektor se pohybuje úhlovou rychlostí 2θ a vzorek se pohybuje úhlovou rychlostí θ . Dochází k tomu, že úhel dopadajícího záření je stejný jako úhel difraktovaného záření. Za splnění určitých podmínek jsou tyto úhly rovny Braggovu úhlu. Detektorem je zaznamenána difrakce, která splní Braggovu podmínku pro určitou úhlovou rychlost θ . Pokud máme rovinu hkl , tak pro různá hkl zaznamenáváme informaci z různých krystalových zrn.



Obrázek 5: Schéma principu Bragg-Brentanova uspořádání difraktometru. Převzato z [7].

2.3.3 Seeman-Bohlinovo uspořádání

Seeman-Bohlinovo uspořádání rentgenové difrakce se velmi často využívá například při analýze orientace krystalitů. V tomto uspořádání na rozdíl od Bragg-Brentanova uspořádání nejsou reflektující roviny paralelní s povrchem vzorku. Seeman – Bohlinovo uspořádání může být provedeno buď jako transmisní nebo reflexní uspořádání s tím, že při reflexním uspořádání je možné uspořádat experimentální systém tak, aby došlo k vytvoření velmi nízkého úhlu dopadu mezi paprskem a vzorkem – to vede k možnosti charakterizace tenkých filmů [7]. Difrakční data poskytovaná experimenty při Seeman-Bohlinově uspořádání vykazují vysoké intenzity, což může pomoci detekovat i fáze s menším zastoupením. Nevýhodou této geometrie pak je například zkreslení při nižších úhlech způsobené instrumentací.

2.4 Instrumentace práškové rentgenové difrakce

Původní experiment provedený Maxem von Lauem na monokrystalu využíval představy, že nezáleží na úhlu, pod kterým dopadá rentgenové záření na monokrystal, a monokrystal se i tak bude chovat jako difrakční mřížka [6]. Přičemž difrakce bude dosaženo pro určité vlnové délky za splnění Braggovy podmínky. Peter Debye a Paul Scherrer pak vyvinuli techniku, při níž využívali zdroje monochromatického rentgenového záření a vzorku v práškové podobě a položili tak základy práškové rentgenové difrakci. V práškových vzorcích jsou krystality orientovány různými směry a pouze některé z nich jsou orientovány tak, aby v daném úhlu splňovaly Braggovu podmínku, a tedy poskytovaly difrakci. F

2.4.1 Zdroje rentgenového záření

Klasické rentgenové záření vzniká bombardováním kovového terče pomocí elektronů. Jak již bylo výše uvedeno elektrony jsou urychleny elektrickým polem a ve chvíli, kdy přijdou do kontaktu s kovovým terčem začne jejich rychlost klesat a vznikne takzvané brzdné záření. Výsledné rentgenové záření má spojité spektrum. Pokud je energie elektronů převedena na atomy obsažené v kovovém terči dojde k takzvané elektronové transmisi neboli k vytvoření excitovaného stavu. Poté dojde k navrácení do základního stavu, přičemž dojde k emisi fotonů charakteristického rentgenového záření. Charakteristické záření má čárové spektrum.

Crookesova trubice

Crookesova trubice neboli také katodová trubice je skleněná trubice naplněná plynem o nízkém tlaku, na které jsou napojeny dvě elektrody [8]. Působením stejnosměrného elektrického proudu na elektrody dochází ke vzniku výboje, při kterém kationty dopadají na katodu, což vede k produkci elektronů. Elektrony pak atakují anodu čímž dochází ke vzniku deexcitovaného rentgenového záření.

Coolidgova trubice

Coolidgova trubice obsahuje žhavené wolframové vlákno, které je katodou. Ze žhaveného wolframového vlákna dochází k emisi elektronů, které jsou urychleny elektrickým polem a následně tak mohou bombardovat anodu, což vede ke vzniku rentgenového záření.

Synchrotronový zdroj záření

Rentgenové záření poskytnuté synchrotronem však pochází z jiného jevu. Jak již bylo zmíněno nabitě částice v pohybu, které zpomalují, poskytují takzvané brzdné záření, naopak pokud nabitá částice v pohybu zrychluje, emituje tak synchrotronové záření. Tohoto jevu lze dosáhnout v zařízeních, které se nazývají synchrotrony. Synchrotron je tedy kruhové zařízení, ve kterém dochází k urychlení elektricky nabitých částic téměř až na úroveň rychlosti světla, čímž získají velkou energii. Trajektorie částic je v synchrotronu udržována v opakovaném kruhovém pohybu pomocí magnetického pole.

Po monochromatizaci je synchrotronové záření koncentrováno do tenkého paprsku. Difrakční záznamy pořízené synchrotronovým zářením se vyznačují píky s menší šířkou než u běžných laboratorních přístrojů [9]. Menší šířka píky vede k lepšímu rozlišení metody a k lepšímu oddělení signálu od pozadí difrakčního záznamu. Nepopíratelnou výhodou uspořádání se synchrotronovým zdrojem záření je rovněž to, že vlnovou délka rentgenového záření lze pomocí monochromátorů zvolit,

díky čemuž se lze například vyhnout fluorescenci, která by mohla výsledný difrakční záznam znehodnotit.

2.4.2 Filtry a monochromátory

Klasické laboratorní provedení rentgenové práškové difrakce vyžaduje monochromatické záření. Spektrum záření v rentgenové trubici se však skládá z několika čar. Toto záření je tedy nutné monochromatizovat pomocí kovových filtrů nebo monochromátorů.

Filtry pracují na principu absorpce rentgenového záření na hraně kovu. Pokud je vlnová délka delší než absorpční hrana, je absorpce rentgenového záření znatelně menší než při vlnové délce kratší, než je délka absorpční hrany. Filtrační materiál se volí na základě anodového materiálu v rentgenové trubici, a to následujícím způsobem: běžné dvojice ANODA – FILTR jsou například: Cu – Ni, Co – Fe, Cr – Mn, Mo – Zr [10]. Jinými slovy jako materiál pro rentgenový filtr je volen kov, který má atomové číslo o jedna menší než atomové číslo kovu anodového materiálu, případně o dva méně pro přechodné kovy druhé řady). Výhodou filtrů je, že dokážou velmi dobře odclonit pozadí.

Na rozdíl od filtrů monochromátory pracují na základě difrakce záření o určitých vlnových délkách, které se řídí Braggovým zákonem. Monochromátory se dělí podle typu poskytovaného záření, a to na ty které poskytují záření α_1 a ty, které poskytují dublet rentgenového záření $\alpha_1\alpha_2$. V prvním případě se nejčastěji jedná o monokrystal germania či křemíku, který je seříznut pod určitým úhlem. Druhý zmíněný typ monochromátoru je nejčastěji tvořen pyrolitickým grafitem.

2.4.3 Detektory

Detektory používané v rentgenové difrakci převádějí jednotlivé fotony rentgenového záření na elektrické pulsy. Detektory pro rentgenovou difrakci se dělí na polovodičové, scintilační a plynové. Hlavními charakteristikami detektorů jsou účinnost, linearita, energetická proporcionalita a rozlišení.

Rozdělení detektorů rentgenové difrakce se napříč literaturou různí. Například Guinebrière ve své knize [7] dělí detektory rentgenové difrakce na fotografické filmy, plynové detektory (mezi které patří například ionizační komory, Geiger – Müllerovy čítače, proporcionalní čítače a polohově citlivé plynové detektory) a pevnolátkové detektory (mezi ty patří detektory, které využívají fluorescenci ve viditelném spektru).

2.5 Energiově disperzní rentgenová difrakce

Běžně se při práškové rentgenové difrakci využívá monochromatické záření. Rentgenové difraktometry s monochromatickým zářením jsou však často velké a mají dlouhý experimentální čas. Proto vědci z Dánské technické univerzity v Lyngby začali studovat rentgenovou difrakci za využití

polychromatického brzdného rentgenového záření. Polychromatický paprsek rentgenového záření získáme přímo z rentgenové trubice, tedy jen vynecháním monochromátoru z běžného uspořádání. Vynecháním monochromátoru se stane uspořádání difraktometru jednodušším a měření experimentu zároveň rychlejším. Tento typ rentgenové difrakce se nazývá energiově disperzní rentgenová difrakce (EDXRD – Energy Dispersive X-ray Diffraction). Základy EDXRD byly položeny nezávisle na sobě Bronislawem Burasem a jeho týmem a Bill Giessenem s Glenem Gordonem v roce 1968 [11].

2.5.1 Princip energiově disperzní rentgenové difrakce

Energiově disperzní rentgenová difrakce je metoda, při které na vzorek působí polychromatické záření, tedy záření se spojitým spektrem. Toto záření lze nazývat také jako „bílé záření“. Zdrojem tohoto záření je nejčastěji rentgenová trubice nebo synchrotron. Ovšem oproti konvenční práškové difrakci chybí v uspořádání goniometr. Díky tomu lze velmi rychle shromažďovat difrakční obrazce. Energiově disperzní rentgenová difrakce nachází své uplatnění především při analýze polykrystalických materiálů.

Hlavní charakteristiky odlišující energiově disperzní rentgenovou difrakci od klasické práškové rentgenové difrakce jsou následující [12]:

- a) Dopadající paprsek je polychromatický (tzv. „bílý“)
- b) Rozptylový úhel 2θ je během měření fixní, ale lze ho pro dílčí experimenty upravovat
- c) Detektor musí být energiově – disperzní
- d) Všechny difrakce jsou zaznamenávány zároveň
- e) Čas experimentu je velmi krátký, jelikož detektor má vysokou účinnost a zároveň je měření simultánní

2.5.2 Matematický popis energiově disperzní rentgenové difrakce

Energii fotonu lze vyjádřit pomocí Planckovy – Einsteinovy rovnice:

$$E = h \left(\frac{c}{\lambda} \right), \quad (5)$$

kde E je energie fotonu, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu a λ je vlnová délka záření.

Dosazením za $n = 1$ do rovnice (4) a dosazením za λ vyjádřením z Planckovy – Einstenovy rovnice (5), získáme rovnici pro energiově disperzní rentgenovou difrakci, která má následující tvar:

$$|\vec{Q}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} = \left(\frac{hc}{2\sin\theta} \right) \frac{1}{E_{hkl}}, \quad (6)$$

kde h, k, l jsou Millerovy indexy, které jsou odpovědné za difrakci na mezirovinných vzdálenostech d_{hkl} , $|\vec{Q}_{hkl}|$ je velikost reciprokého vektoru splňujícího Laueho podmínky pro Braggův úhel, který je při měření energiově disperzní rentgenové difrakce konstantní a E_{hkl} je rozptýlená energie mezi rovinami krystalové mřížky.

2.5.3 Srovnání úhlově disperzní a energiově disperzní rentgenové difrakce

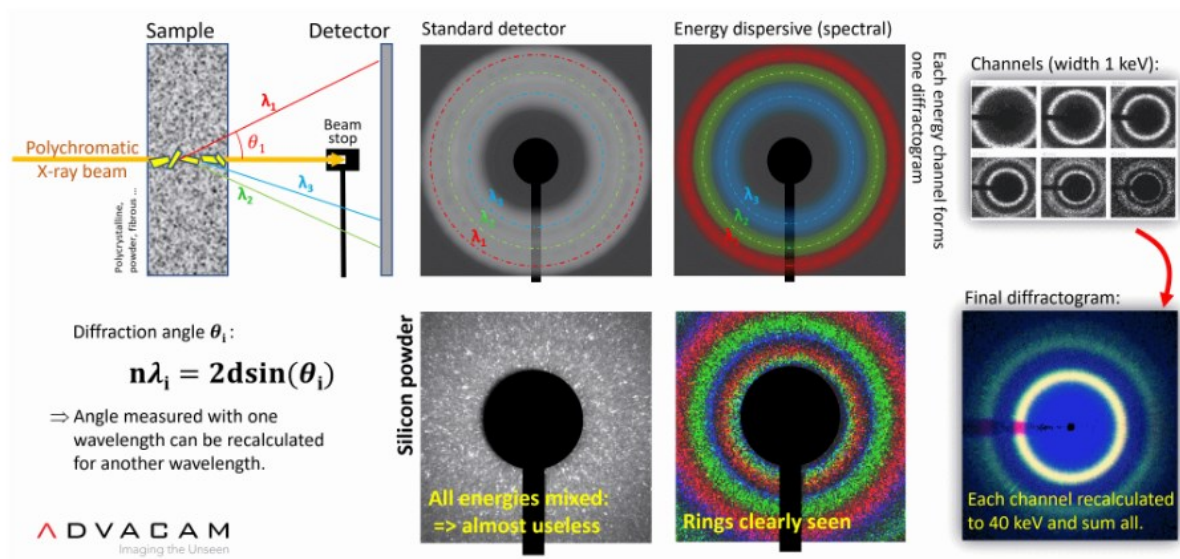
Při rentgenové difrakci je nejdůležitější, aby došlo k pozitivní interferenci rentgenového záření. K tomu dojde, pokud je splněna podmínka, dle Braggovy rovnice (1). Pokud ke splnění této podmínky dojde, lze vypočítat mezirovinné vzdálenosti d a tak získat mnoho užitečných informací o ve vzorku přítomných krystalických fázích. V zásadě toho lze dosáhnout pomocí dvou metod [13]. A to buď klasickou rentgenovou difrakcí s monochromatickým zářením, kterou lze zařadit mezi úhlově disperzní metody a lze ji označovat jako úhlově disperzní rentgenovou difrakci, zkratkou ADXRD (*angl. Angular Dispersive X-Ray Diffraction*), nebo energiově disperzní rentgenovou difrakcí EDXRD. Klasické difraktometry tedy využívají metodu úhlově disperzní rentgenové difrakce, kde vzorek interaguje s monochromatickým zářením a následně se změří úhel 2θ výsledných difraktovaných paprsků, aby bylo možné vypočítat hodnoty d . Energiově disperzní rentgenová difrakce naopak využívá interakce polychromatického záření se vzorkem k měření energie difraktovaného rentgenového záření (dle Planckova vztahu (5) přesněji vlnové délky difraktovaného rentgenového záření λ) a to při pevném rozptylovém úhlu. Energiově disperzní rentgenová difrakce oproti úhlově disperzní rentgenové difrakci neobsahuje ve svém uspořádání pohyblivé součástky. Energiově disperzní rentgenová difrakce je upřednostňována především kvůli rychlé analýze.

Oproti konvenční práškové rentgenové difrakci má energiově disperzní rentgenová difrakce řadu výhod [11]:

- a) Geometrické uspořádání s pevným úhlem rozptylu, činí z této metody vhodnou pro měření *in situ* (lze měřit i ve speciálních podmínkách – například nízké či vysoké teploty a tlaky)
- b) Snížení expozičního času, což umožňuje měření materiálů, které jsou nestabilní
- c) Během experimentu je detekováno celé spektrum záření, přičemž tato vlastnost umožňuje aplikovat energiově disperzní rentgenovou difrakci na studium textury materiálů.

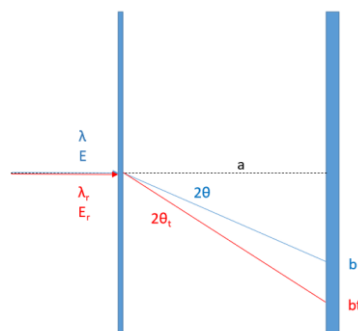
2.5.4 Princip vyhodnocení výsledků energiově disperzní rentgenové difrakce

Na obrázku 6 je graficky znázorněn princip energiově disperzní rentgenové difrakce. Při použití energiově disperzní rentgenové difrakce EDXRD se zaznamená přibližně 150 snímků, přičemž každý snímek odpovídá jedné energetické hladině (většinou o šířce 1 keV) [14]. Na základě Braggovy rovnice pak ve speciálním softwaru dojde k transformaci každého snímku jeho zmenšením či zvětšením, tak aby se vešel do nějaké konkrétní energie. Poté se tyto transformované snímky sečtou a vytvoří se tak konečný difrakční obraz. Díky tomu všechny proměřené energetické hladiny přispějí k celkovému difrakčnímu obrazu namísto toho, aby se například ztratily v monochromátoru.



Obrázek 6: Princip energiově disperzní rentgenové difrakce. Převzato z [14].

Vyhodnocení naměřených dat v této bakalářské práci bylo provedeno pomocí softwaru *ImageSplit* od společnosti ADVACAM. Tento software provádí výpočty na základě výpočtového aparátu založeného na Braggově rovnici (4) a Planckově vztahu (5), a to následujícím způsobem.



Obrázek 7: Schéma znázorňující difrakci rentgenových paprsků po dopadu na vzorek. Převzato z materiálů společnosti ADVACAM a následně upraveno.

Na obrázku 7 lze vidět dva paprsky difraktovaného rentgenového záření po interakci se vzorkem dopadající na detektor. Matematický aparát, který umožňuje vyhodnocení EDXRD snímků je založena na následujících rovnicích [Jakubek, osobní sdělení] Pokud platí vztah (4) a (5) lze popsat mřížkovou konstantu d vztahem:

$$d = hc \frac{n}{2E \sin(\theta)}. \quad (7)$$

Vzdálenost b , kterou lze vidět na obrázku 7, změřenou při energii E má k difrakčnímu úhlu θ vztah:

$$\text{tg}(2\theta) = b/a, \quad (8)$$

kde b je vzdálenost dopadu difraktovaného paprsku od středu detektoru a konstanta a je pak vzdálenost detektoru od vzorku. Pokud platí vztah (8), lze vyjádřit difrakční úhel θ :

$$\theta = \frac{\text{arctg}(b/a)}{2}. \quad (9)$$

Kombinací vztahu (7) se vztahem (9) získáme následující vztah:

$$d = hc \frac{n}{2E \sin\left(\frac{1}{2} \text{arctg} \frac{b}{a}\right)}. \quad (10)$$

Díky vztahu (10) lze získat vztah pro transformovaný úhel θ_t , který odpovídá mřížkové konstantě d při referenční energii E_r :

$$\theta_t = \arcsin\left(\frac{E}{E_r} \sin\left(\frac{1}{2} \text{arctg} \frac{b}{a}\right)\right). \quad (11)$$

Transformovaný úhel θ_t odpovídá transformované vzdálenosti b_t pro referenční energii E_r , pak pro transformovanou vzdálenost b_t platí:

$$\text{tg}(2\theta_t) = b_t/a_t, \quad (12)$$

kde a_t je transformovaná vzdálenost vzorku a detektoru, přičemž tato vzdálenost může a nemusí být stejná jako vzdálenost vzorku a detektoru a . Úpravou získáme finální vztah pro určení transformované vzdálenosti b_t .

$$b_t = a_t \text{tg}\left(\arcsin\left(\frac{E}{E_r} \sin\left(\frac{1}{2} \text{arctg} \frac{b}{a}\right)\right)\right). \quad (13)$$

2.5.5 Detektor AdvaPIX TPX3

Detektor AdvaPIX TPX3 je prvním detektorem na světě, který pracuje v takzvaném režimu „seznamu“. To si lze představit tak, že každý jednotlivý kontakt záření s detektorem se ukládá do nepřetržitého proudu dat jako další položka „seznamu“ [15]. Tento detektor měří polohu, energii a čas

každého jednotlivého detekovaného kvanta. Časové měřítko umožňuje kontrolovat sdílení nábojů mezi jednotlivými pixely.

3 Experimentální část

3.1 Vzorky pigmentů

V rámci této bakalářské práce byly experimenty provedeny s vybranými malířskými pigmenty. Těmito pigmenty byly: Vzorek 1 – „Kremer weiß (Zirkonoxid)“ – Zirkoniová běloba, Vzorek 2 – „Titandioxid (natur)“ – titanová běloba, Vzorek 3 – „Cadmiumgelb Nr. 9 Dunkel“ – kadmiová žluť, Vzorek 4 – Cadmiumrot Nr.2 mittel“ – kadmiová červeň, Vzorek 5 – „Cadmiumorange Nr.0,5 hell“ – kadmiová oranž. Všechny uvedené pigmenty byly vyrobeny firmou Kremer (jsou uváděna firemní označení pigmentů). Byly připraveny 2 typy těchto vzorků. Prvním typem vzorku bylo nanešení pigmentu na křemíkovou bezdifrakční destičku. Druhým typem bylo nanesení vzorku na malířské plátno.

3.1.1 Zirkoniová běloba – „Kremer weiß (Zirkonoxid)“

Zirkoniová běloba je pigment bílé barvy. Chemicky se charakterizuje jako křemičitan zirkoničitý $ZrSiO_4$. Tento pigment se využívá v keramickém průmyslu pro glazování, a to především díky jeho vysoké chemické stabilitě a stabilitě při vypalování glazur. Zirkoniová běloba se vyrábí kalcinací oxidu zirkoničitého ZrO_2 a oxidu křemičitého SiO_2 [16]. Často je základem pro různě barevné glazury. Ty vznikají přidávkem určitých prvků. Například pro výrobu modré glazury se přidává do pigmentu vanad, pro růžový pigment pak železo a pro výrobu žlutého pigmentu se do něj přidává praseodym.

3.1.2 Titanová běloba – „Titandioxid (natur)“

Titanová běloba je jedním z nejběžnějších pigmentů vůbec. Z chemického hlediska se jedná o oxid titaničitý TiO_2 a může obsahovat příměsi dalších prvků. Oxid titaničitý se v přírodě vyskytuje ve dvou formách, a to ve formě minerálu Rutilu a ve formě minerálu Anatasu [17]. Jak již název napovídá jedná se o pigment bílé barvy. Tento pigment je součástí barviv používaných v mnoha odvětvích průmyslu. Vyskytuje se tak v plastech, kterým dává odolnost a barevnou stálost, v lécích, kosmetice ale jako barvivo se používá například i ve žvýkačkách. Ve výtvarném umění se pak používá ve formě temper nebo olejových barev.

3.1.3 Kadmiová žluť – „Cadmiumgelb Nr. 9 Dunkel“

Kadmiová žluť je žlutý pigment. Po chemické stránce se jedná o sulfid kademnatý CdS . Syntetické pigmenty sulfidu kademnatého jsou termostabilní, stálé na světle a zároveň jsou chemicky odolné. Využívají se například k barvení plastů. Pigmenty obsahující sulfid kademnatý byly dostupné až ve 40. letech 19. století [18]. Pigmenty na bázi sulfidu kademnatého tak využívali například Vincent Van

Gogh a Monet. Přítomnost sulfidu kademnatého se ve forenzní praxi využívá k odhalování falzifikátů obrazů s deklarovaným vznikem před 19. stoletím.

3.1.4 Kadmiová červeň – „Cadmiumrot Nr.2 mittel“

Kadmiová červeň nebo též kadmium červené je pigment červené barvy. Jedná se o sloučeninu na bázi směsného sulfidu selenidu kademnatého. Můžeme ho považovat za pevný roztok s chemickým vzorcem $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, kde $x = < 0; 1 >$. Tento pigment byl objeven na začátku 20. století a byl to teprve první nástupce karmínové červené (v Evropě byla poprvé použita v 16. století [19]). Tento pigment v hojné míře využíval Henri Matisse. Používá se ve formě tempery nebo olejové barvy. Hlavní přednosti kadmiové červeně jsou vysoké krytí a čistota odstínu.

3.1.5 Kadmiová oranž – „Cadmiumorange Nr.0,5 hell“

Kadmiová oranž nebo též kadmium oranžové je oranžové barvivo opět na bázi směsného sulfidu selenidu kademnatého s chemickým vzorcem $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ s vyšším obsahem selenu. Oranžová barva vzniká na základě chemického složení, a to správným poměrem selenu nahrazujícím síru ve struktuře sulfidu kademnatého. Využívá se v podobě tempery nebo olejové barvy.

3.2 Elektronová mikroskopie a rentgenová spektroskopie

Pomocí elektronové mikroskopie byla provedena analýza chemického složení jednotlivých pigmentů. Vzorky byly naneseny na uhlíkovou pásku. Samotná analýza byla provedena na elektronovém mikroskopu Tescan Lyra 3, který využívá duálního systému SEM/FIB (skenovací elektronová mikroskopie/fokuzovaný iontový svazek). K detekci sloužil Detektor XFlash 5010 od firmy Bruker o energetickém rozlišení 129 eV. Urychlovací napětí při analýze bylo 15 kV. Intenzita svazku, která byla dána systémem byla 10. Pracovní vzdálenost byla 10 mm a pracovní plocha 200x200 μm , přičemž velikost zaostřovacího bodu byla 4,7 nm.

3.3 Prášková rentgenová difrakce

Pro pořízení difrakčních záznamů pomocí klasické práškové rentgenové difrakce byl použit práškový difraktometr X'pert PRO od společnosti PANalytical v θ - θ uspořádání na odraz. Záření Cu rentgenky generované na napětí 40 kV a proudu 30 mA bylo filtrováno Ni filtrem. Vzorky byly umístěny na bezdifrakčních křemíkových nosičích a během snímkování rotovány pro eliminaci případné přednostní orientace. Difraktované záření bylo detekováno pozičně citlivým lineárním detektorem X'Celerator s úhlovým rozsahem $2,122^\circ 2\theta$. Difraktogramy byly pořízeny v kontinuálním módu v rozmezí $5 - 80^\circ 2\theta$ s krokem $0,017^\circ 2\theta$. Celková doba expozice pro pořízení jednoho difrakčního záznamu činila přibližně 30 minut. Vyhodnocení získaných dat bylo realizováno jednak softwarem

Panalytical HighScore Plus s databází ICDD PDF-4 a dále softwarem *Bruker-AXS Diffrac.Eva* s databází ICDD PDF/Axiom 2020.

3.4 Energiově disperzní rentgenová difrakce

Experiment s energiově disperzní rentgenovou difrakcí byl proveden v rentgenovém difraktometru ADVACAM X-ray cabinet. Zdrojem polychromatického záření byl Yxlon MGC 41 o napětí 50 kV a proudu 12,8 mA. Pro detekci difraktovaného polychromatického záření společnost ADVACAM s. r. o., u které byl proveden jeden z experimentů v této bakalářské práci, používá detektor AdvaPIX TPX3 (typ kamery Timepix3) s vysokým rozlišením.

Mezi zdrojem polychromatického záření a vzorkem byla umístěna dvě olovnatá skla. Experiment byl proveden s pigmenty nanesenými na malířském plátně. Malířské plátno s pigmentem bylo upevněno v diarámečku, který byl upevněn do osy difraktometru. Experiment byl proveden postupně ve dvou geometriích.

3.4.1 Geometrie experimentu

Při první sérii měření byl vzorek vzdálen od detektoru přibližně 10 mm. Čas experimentu byl nastaven na 120 s a bylo provedeno měření energetické křivky od 0 keV do 50 keV s krokem 1 keV. Toto měření však produkovalo špatně rozlišené píky v energetické závislosti, a proto byl upraven krok na 0,5 keV. Vzorek obsahující titanovou bělobu a zirkoniovou bělobu, byly podrobeny navíc i měření v druhé geometrii, kde byl vzorek od detektoru vzdálen přibližně 25 mm. Čas experimentu byl nastaven na 240 s a bylo provedeno měření energetické křivky od 0,5 keV do 50 keV s krokem 0,5 keV.

Jelikož uspořádání experimentu neumožňovalo změřit přesnou vzdálenost detektoru od vzorku, bylo nutné tuto vzdálenost přesněji určit při vyhodnocování v programu *ImageSplit* (Vyhodnocovací software společnosti ADVACAM s. r. o.). Přesná vzdálenost pro geometrii 1 byla určena jako 14,0 mm a pro geometrii 2 jako 32 mm.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Analýza složení pigmentů pomocí elektronové mikroskopie

Jelikož výrobce pigmentů neuváděl složení jednotlivých pigmentů byla provedena analýza chemického složení pomocí elektronové mikroskopie.

4.1.1 Zirkoniová běloba – „Kremer weiß (Zirkonoxid)“

Analýzou chemického složení pigmentu „Kremer weiß (Zirkonoxid)“ byl zjištěn obsah prvků v tomto vzorku, tato data jsou uvedena v tabulce 1. Tyto hodnoty se velmi blíží teoretickému hmotnostnímu zastoupení prvků ve sloučenině $ZrSiO_4$ (výpočtem byly teoretické hodnoty stanoveny jako 37,2 hm.% O, 16,3 hm.% Si a 46,5 hm.% Zr)

Tabulka 1: Data získaná při analýze SEM zirkonové běloby – „Kremer weiß (Zirkonoxid)“, obsahující přítomný prvek, jeho atomové číslo, hmotnostní procenta [%] jednotlivých prvků ve vzorku

Prvek	Atomové číslo	Hmotnostní procenta [%]
Kyslík	8	36,33 (dopočteno)
Křemík	14	17,75
Zirkonium	40	45,92
Σ	-	100,00

4.1.2 Titanová běloba – „Titandioxid natur“

V tabulce 2 je uveden obsah prvků v pigmentu „Titandioxid (natur)“ zjištěný analýzou pomocí elektronové mikroskopie. Hodnoty uvedené v tabulce 2 jsou blízké teoretickému hmotnostnímu zastoupení prvků ve sloučenině TiO_2 (výpočtem byly teoretické hodnoty stanoveny jako 42,1 hm.% O a 57,9 hm.% Ti). Hodnoty v tabulce 2 značí přítomnost minoritních příměsí hliníku, železa a křemíku.

Tabulka 2: Data získaná při analýze SEM titanové běloby – „Titanoxid (natur)“, obsahující přítomný prvek, jeho atomové číslo, hmotnostní procenta [%] jednotlivých prvků ve vzorku

Prvek	Atomové číslo	Hmotnostní procenta [%]
Kyslík	8	40,06 (dopočteno)
Hliník	13	0,32
Křemík	14	0,65
Titan	22	57,41
Železo	26	1,57
Σ	-	100,00

4.1.3 Kadmiová žluť – „Cadmiumgelb Nr. 9 Dunkel“

Pomocí analýzy chemického složení pigmentu „Cadmiumgelb Nr. 9 Dunkel“ bylo zjištěno hmotnostní zastoupení prvků v tomto pigmentu, tato data jsou uvedena v tabulce 3. Analýzou získané hmotnostní zastoupení prvků příliš neodpovídá jejich teoretickému zastoupení v předpokládané sloučenině CdS (výpočtem byly teoretické hodnoty stanoveny jako 85,7 hm.% Cd a 14,3 hm.% S). Tato data tedy ukazují na nestechiometrické složení vzorku.

Tabulka 3: Data získaná při analýze SEM kadmiové žlutí – „Cadmiumgelb Nr. 9 Dunkel“, obsahující přítomný prvek, jeho atomové číslo, hmotnostní procenta [%] jednotlivých prvků ve vzorku

Prvek	Atomové číslo	Hmotnostní procenta [%]
Sodík	11	0,32
Hliník	13	0,51
Síra	16	20,68
Zinek	30	1,57
Kadmium	48	76,92
Σ	-	100,00

4.1.4 Kadmiová červeň – „Cadmiumrot Nr.2 mittel“

Analýzou chemického složení pigmentu „Cadmiumrot Nr.2 mittel“ bylo zjištěno hmotnostní zastoupení prvků v tomto pigmentu, tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4. Pokud se zaměříme

primárně na hmotnostní obsah kadmia, tak se hodnoty uvedené v tabulce 4 nejvíce blíží sloučenině $CdS_{1-x}Se_x$ kde x je rovno 0,4. Pro takovou sloučeninu potom platí teoretické hmotnostní zastoupení, kde obsah Cd je 71,0 hm.%, S 7,0 hm.% a Se 21,9 hm.%. Nicméně je zjevné, že idealizovaná stechiometrie tomuto složení neodpovídá.

Tabulka 4: Data získaná při analýze SEM kadmiové červeně – „Cadmiumrot Nr.2 mittel“, obsahující přítomný prvek, jeho atomové číslo, hmotnostní procenta [%] jednotlivých prvků ve vzorku

Prvek	Atomové číslo	Hmotnostní procenta [%]
Sodík	11	0,23
Síra	16	11,19
Selen	34	17,87
Kadmium	48	70,71
Σ	-	100,00

4.1.5 Kadmiová oranž – „Cadmiumorange Nr.0,5 hell“

V tabulce 5 jsou uvedena hmotnostní zastoupení prvků v pigmentu „Cadmiumorange Nr.0,5 hell“ získaná analýzou chemického složení. S ohledem na hmotnostní obsah kadmia ve vzorku, by prvkové zastoupení získané analýzou mohlo teoreticky nejlépe odpovídat sloučenině ve tvaru $CdS_{1-x}Se_x$, kde x je rovno 0,75. Pro takovou sloučeninu potom platí teoretické hmotnostní zastoupení, kde obsah Cd je 75,9 hm.%, S 9,5 hm.% a Se 14,6 hm.%. Ovšem stejně jako u předešlého vzorku hodnoty ukazují na složitější stechiometrii.

Tabulka 5: Data získaná při analýze SEM kadmiové oranže – „Cadmiumorange Nr.0,5 hell“, obsahující přítomný prvek, jeho atomové číslo, hmotnostní procenta [%] jednotlivých prvků ve vzorku

Prvek	Atomové číslo	Hmotnostní procenta [%]
Sodík	11	0,16
Síra	16	16,45
Selen	34	7,69
Kadmium	48	75,70
Σ	-	100,00

Pomocí prvkové analýzy realizované skenovací elektronovou mikroskopií byly stanoveny hmotnostní zastoupení prvků v komerčních anorganických pigmentech. Přičemž složení vzorku jedna odpovídalo teoreticky stanoveným hodnotám pro sloučeninu $ZrSiO_4$, pro tento vzorek se naměřené hodnoty s teoretickými téměř shodovaly. U vzorku dvě se taktéž potvrdilo teoreticky stanovené složení. Vzorek dvě obsahoval oxid titaničitý TiO_2 s hmotnostním zastoupení prvků, které přibližně odpovídalo teoreticky vypočteným hodnotám. V tomto vzorku byly odhaleny i příměsi železa, křemíku a hliníku, ale oxid titaničitý zde byl majoritní fází. U vzorku kadmiové žluti bylo analýzou zjištěno, že pravděpodobně je majoritní fází sulfid kademnatý. Kadmiová červeň a oranž ukazují na složitější stechiometrii oproti očekávanému idealizovanému vzorci.

4.2 Analýza pigmentů pomocí rentgenové difrakce

Jak již bylo výše uvedeno, byla provedena klasická rentgenová difrakce s monochromatickým zdrojem záření na Kriministickém ústavu Policie České republiky a dále pak energiově disperzní rentgenová difrakce ve společnosti ADVACAM s. r. o. pro pět vzorků pigmentů. Výsledky rentgenové difrakce na Kriministickém ústavu byly vyhodnoceny v programu *HighScore Plus*, resp. *Bruker-AXS Diffrac.Eva*. Výsledky Energiově disperzní rentgenové difrakce byly zpracovány v programu *ImageSplit*. Zároveň byly vytvořeny simulace EDXRD záznamů pro první dva vzorky (zirkoniová a titanová běloba) v data-mining programu *PDF-4 Axiom2020 RDB* s daty z databáze *ICDD PDF-4*, s cílem dosáhnout, co možná největší vizuální shody. Přičemž vytvoření simulace bylo realizováno pomocí změn parametrů průměrné velikosti krystalitů a jejich variace pro profilovou funkci a dále použití jednoparametrové korekce na přednostní orientaci.

Při vyhodnocování dat energiově disperzní rentgenové difrakce, bylo zjištěno, že vzorky kademnatých pigmentů vykazují fluorescenci kolem energie 23 keV, tedy přibližně v polovině měřených energií. Tato energie odpovídá fluorescenci kadmia. Jelikož program *ImageSplit* sčítá jednotlivé difrakční záznamy, tak aby získal jeden souhrnný difrakční záznam, bylo nutné snímky s fluorescencí odstranit. Bohužel po odstranění některých snímků se následující snímky posunou na energetickou hladinu vymazaných snímků. Program *ImageSplit* v tuto chvíli není schopen takové difrakční záznamy zpracovat, proto v této práci bude uvedeno kompletní vyhodnocení pouze prvních dvou vzorků, tedy zirkonové běloby a titanové běloby.

Jelikož naměřená data pomocí klasické rentgenové difrakce odpovídala energetické hladině záření $CuK\alpha$, tedy 15 keV, byly hodnoty přepočítány na energii 22 keV, pro kterou byly získány hodnoty z energiově disperzní rentgenové difrakce, tak aby bylo možné porovnat jednotlivé výsledky. Hodnota energie 22 keV přibližně odpovídá energii pro stříbrnou anodu. Tento přepočet byl proveden následujícím způsobem:

Nejprve byla přepočítána hodnota energie měděné anody na vlnovou délku v Ångströmech. Následně byla vypočítána tato hodnota i pro energii přesně 22 keV. Poté byla pomocí první vlnové délky, odpovídající 15 keV, λ_1 , vypočítána hodnota mezirovinné vzdálenosti d :

$$d = \lambda_1 / 2 \sin \theta, \quad (14)$$

kde d je mezirovinná vzdálenost, λ_1 je vlnová délka odpovídající měděné anodě a za θ , byly dosazeny poloviční hodnoty 2θ získaných měření klasické rentgenové difrakce. Následně byly vypočítány nové hodnoty 2θ již přepočtené pro energii 22 keV:

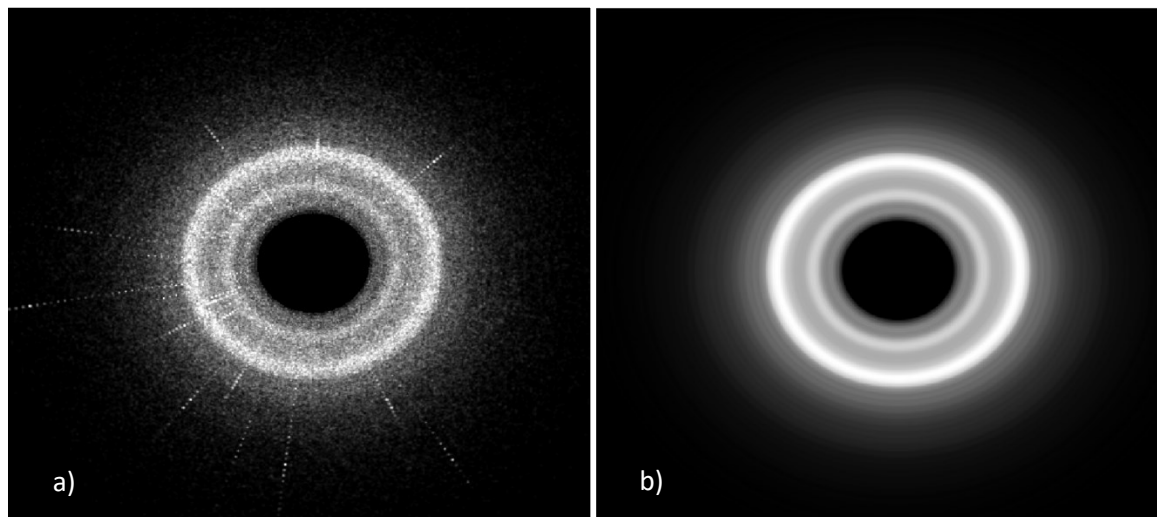
$$2\theta_2 = 2 \arcsin (\lambda_2 / 2d), \quad (15)$$

kde $2\theta_2$ jsou hodnoty úhlů přepočítaných na energii 22 keV, λ_2 je vlnová délka odpovídající energii 22 keV a d je mezirovinná vzdálenost. Přepočítaný difrakční záznam byl pak vytvořen vynesáním původně změřených intenzit na osu y a přepočítaných hodnot $2\theta_2$ na osu x , přičemž původní hodnoty intenzit nebyly pro změněnou vlnovou délku nijak dále upravovány.

Na základě analýzy pomocí klasické práškové rentgenové difrakce a porovnáním s databází bylo zjištěno, že ve vzorcích jsou obsaženy primárně předpokládané majoritní fáze. Ve výsledcích této analýzy nejsou patrné žádné příměsi.

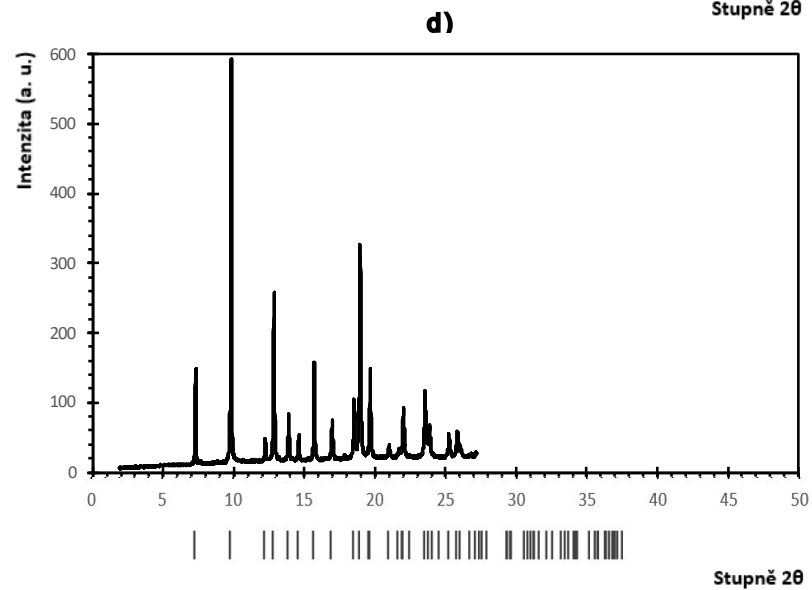
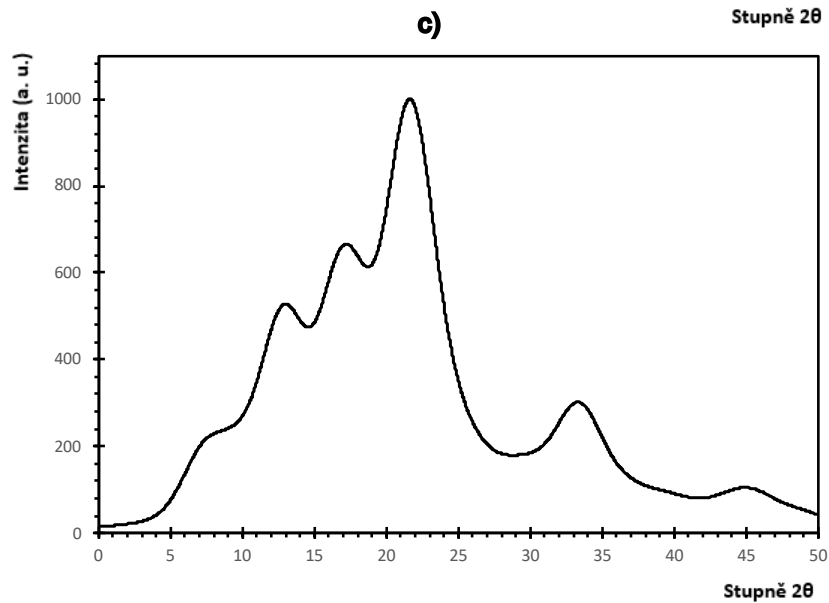
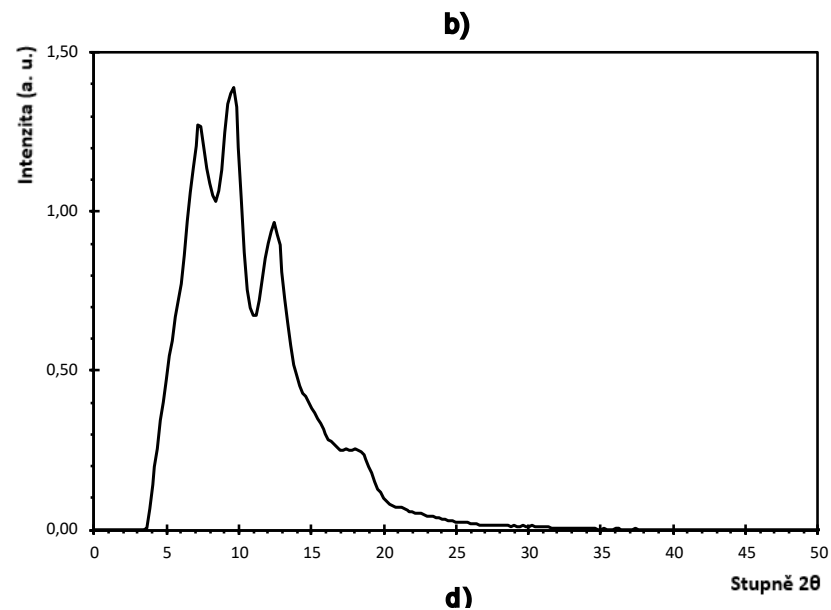
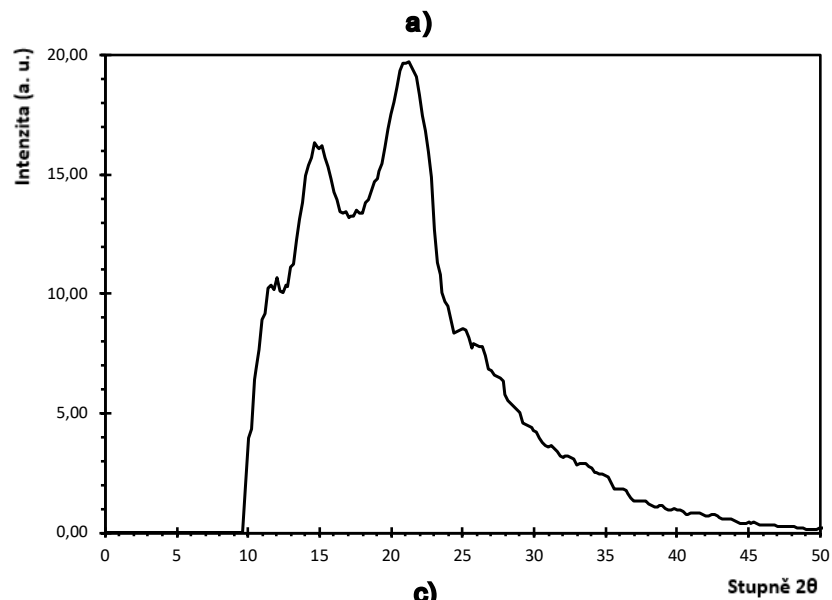
4.2.1 Vzorek 1 – Zirkoniová běloba

Na obrázku 8 lze vidět kruhový difrakční záznam pro geometrii 1 v bodovém (8a) a integrálním (8b) tvaru pro vzorek zirkoniové běloby. Na obrázku 8a lze vidět, že vzorek pravděpodobně obsahoval větší krystality, což se v difrakčním záznamu projevilo vznikem paprsků.



Obrázek 8: a) Bodový difrakční záznam pro $ZrSiO_4$; b) Kruhový integrál difrakčního záznamu pro $ZrSiO_4$

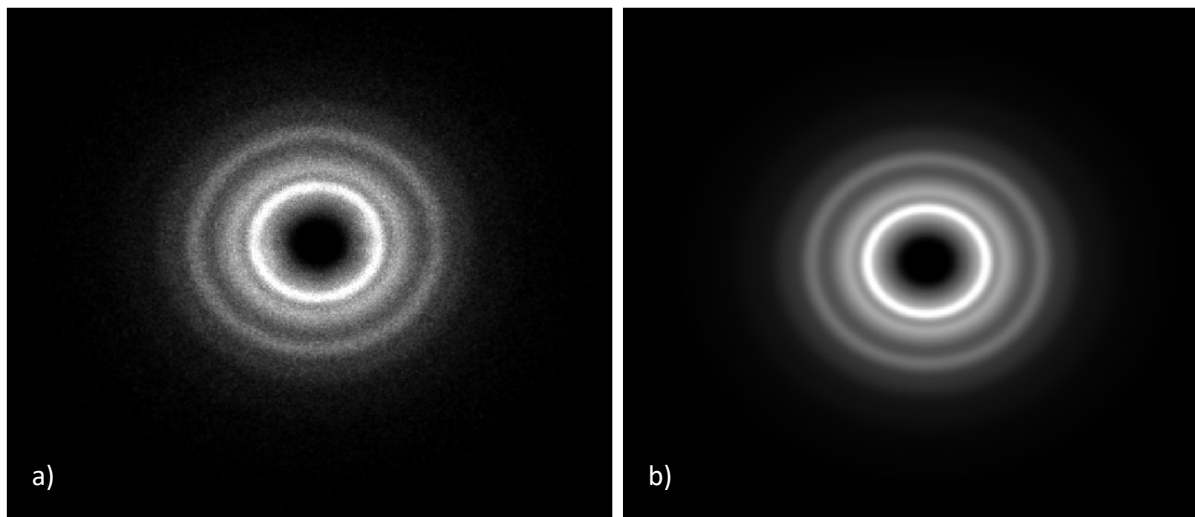
Data získaná pomocí klasické rentgenové difrakce se v programu *HighScore Plus* po porovnání s databází ICDD PDF-4 shodovala s přírodním křemičitanem zirkoničitým $ZrSiO_4$ (Zirkon). Difrakční záznam porovnaný s databázovými daty lze vidět na obrázku 9d, přičemž čáry pod grafem odpovídají polohám difrakčních maxim z databáze ICDD PDF-4, což platí pro tento typ grafu u všech 5 vzorků. Difrakční záznam získaný pomocí klasické rentgenové difrakce a přepočtený z energetické hladiny 15 keV na 22 keV obsahuje hodnoty pouze do $27^\circ 2\theta$. Na obrázku 9a jsou zobrazena data získaná pomocí energiově disperzní rentgenové difrakce za použití geometrie 1, na obrázku 9b pak data získaná za použití geometrie 2. Na obrázku 9c je uvedena simulace difrakčního záznamu energiově disperzní rentgenové difrakce pro $ZrSiO_4$. Lze vidět, že difrakční záznamy na obrázcích 9a a 9b mají velmi nízké rozlišení. Porovnáme-li difrakční záznam na obrázku 9a se simulací difrakčního záznamu na obrázku 9c, tak lze vidět, že jednotlivé píky mají stejné pozice na ose x. Difrakční záznam pro geometrii 2 na obrázku 9b má všechny píky posunuté k nižším hodnotám stupňů 2θ oproti simulaci difrakčního záznamu, zároveň poměry intenzit jednotlivých píků jsou odlišné vůči simulaci. Výsledkem porovnání jednotlivých záznamů lze říci, že difrakční záznamy pro energiově disperzní rentgenovou difrakci poskytují zásadně nižší rozlišení než difrakční záznam získaný pomocí klasické rentgenové difrakce.



Obrázek 9: Graf a) znázorňuje EDXRD záznam pro $ZrSiO_4$ poskytnutý měřením při geometrii 1; Graf b) znázorňuje EDXRD záznam pro $ZrSiO_4$ poskytnutý měřením při geometrii 2; Graf c) znázorňuje simulaci EDXRD záznamu pro $ZrSiO_4$; Graf d) znázorňuje ADXRD difrakční záznam $ZrSiO_4$ přepočítaný z energie 15 keV $CuK\alpha$ na energii 22 keV.

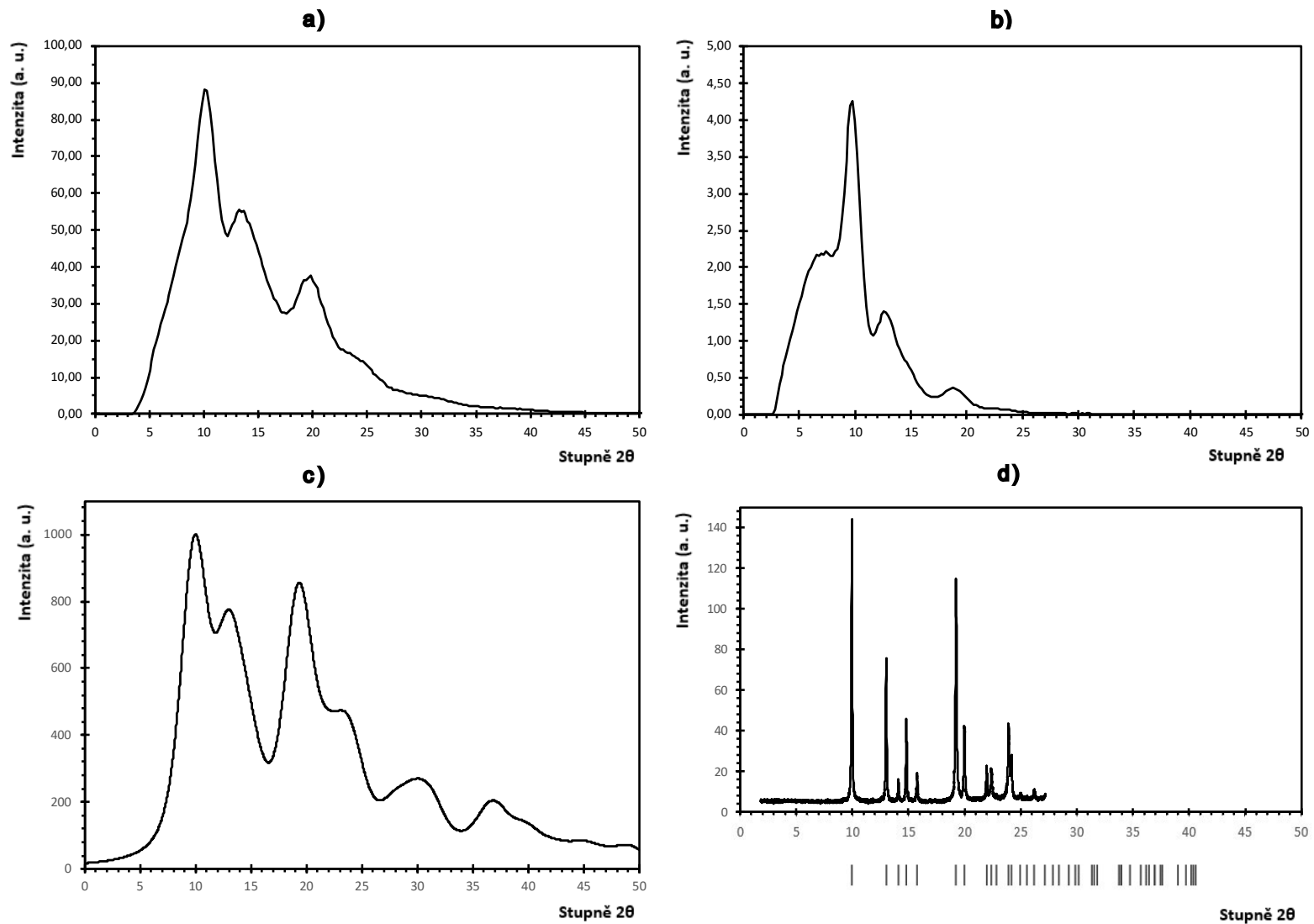
4.2.2 Vzorek 2 – Titanová běloba

Na obrázku 10 lze vidět kruhový difrakční záznam pro geometrii 1 v bodovém (10a) a integrálním (10b) tvaru. Na obrázku 10a nelze vidět vznik paprsků, tudíž lze říci, že vzorek obsahující oxid titaničitý TiO_2 obsahoval krystality s jemnější strukturou bez větších částic.



Obrázek 10: a) Bodový difrakční záznam pro TiO_2 ; b) Kruhový integrál difrakčního záznamu pro TiO_2

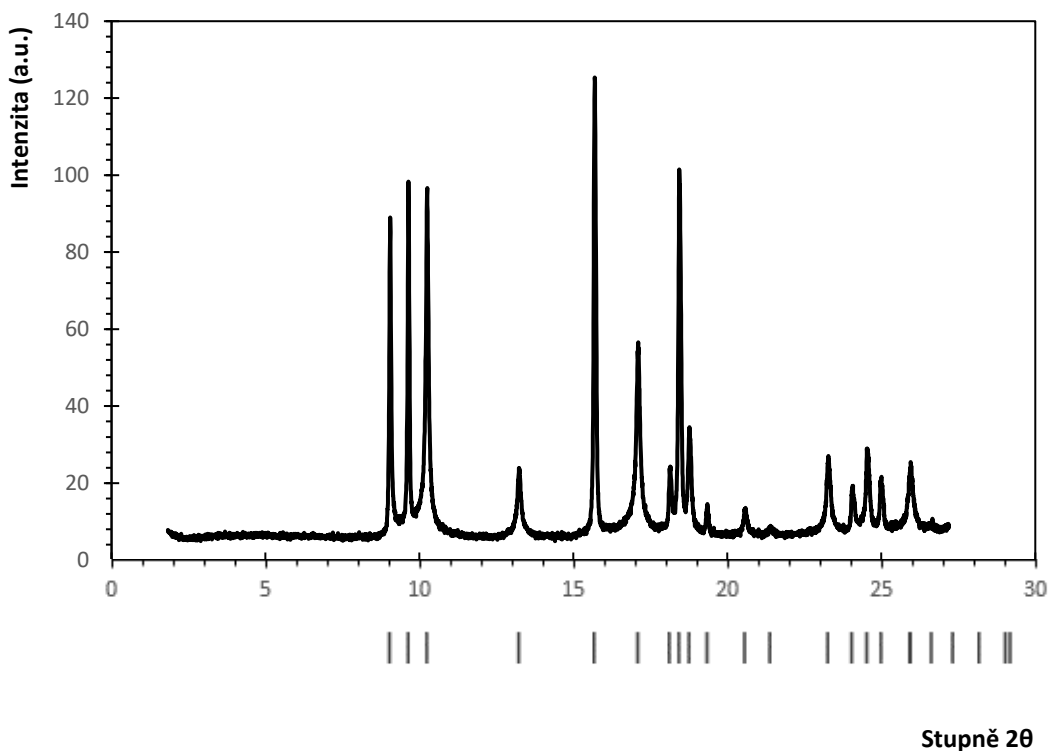
Data získaná pomocí klasické rentgenové difrakce se v programu *HighScore Plus* po porovnání s databází ICDD PDF-4 shodovala se syntetickým oxidem titaničitým TiO_2 (Rutil). Porovnáme-li difrakční záznam na obrázku 11a se simulací difrakčního záznamu na obrázku 11c, tak lze vidět, že jednotlivé píky jsou oproti simulaci posunuté mírně k nižším hodnotám stupňů 2θ . Poměry intenzit jednotlivých píků jsou pro geometrii 1 oproti simulaci částečně odlišné. Difrakční záznam pro geometrii 2 na obrázku 11b má všechny píky posunuté velmi výrazně k nižším hodnotám stupňů 2θ oproti simulaci difrakčního záznamu, zároveň poměry intenzit jednotlivých píků, jsou odlišné vůči simulaci. Výsledkem porovnání jsou obdobně jako ve vzorku 1 difrakční záznamy pro energiově disperzní rentgenovou difrakci, které poskytují nižší rozlišení než difrakční záznam získaný pomocí klasické rentgenové difrakce.



Obrázek 11: Graf a) znázorňuje EDXRD záznam pro TiO₂ poskytnutý měřením při geometrii 1; Graf b) znázorňuje EDXRD záznam pro TiO₂ poskytnutý měřením při geometrii 2; Graf c) znázorňuje simulaci EDXRD záznamu pro TiO₂; Graf d) znázorňuje ADXRD difrakční záznam TiO₂ přepočítaný z energie 15 keV CuKα na energii 22 keV

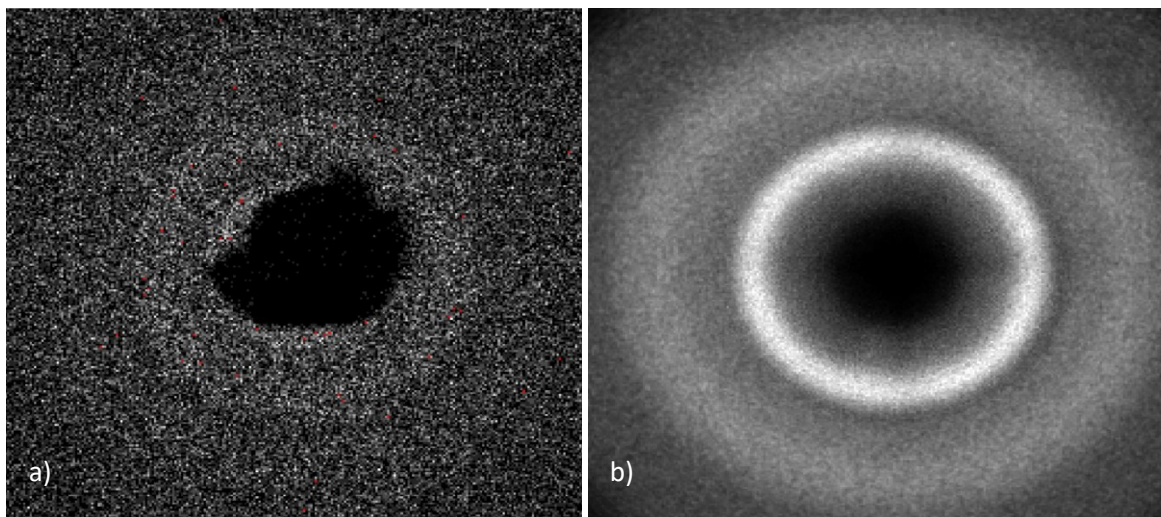
4.2.3 Vzorek 3 – Kadmiová žluť

Pomocí klasické rentgenové difrakce byl získán difrakční záznam, který lze vidět na obrázku 12. Difrakční záznam získaný pomocí klasické práškové rentgenové difrakce vyhodnocený v programu *HighScoreplus* a porovnaný s databází ICDD PDF-4 odpovídal očekávanému fázovému složení, tedy sulfidu kademnatému.



Obrázek 12: Difrakční záznam pro kadmiovou žluť získaný pomocí klasické rentgenové difrakce přepočítaný z energie 15 keV $\text{CuK}\alpha$ na energii 22 keV.

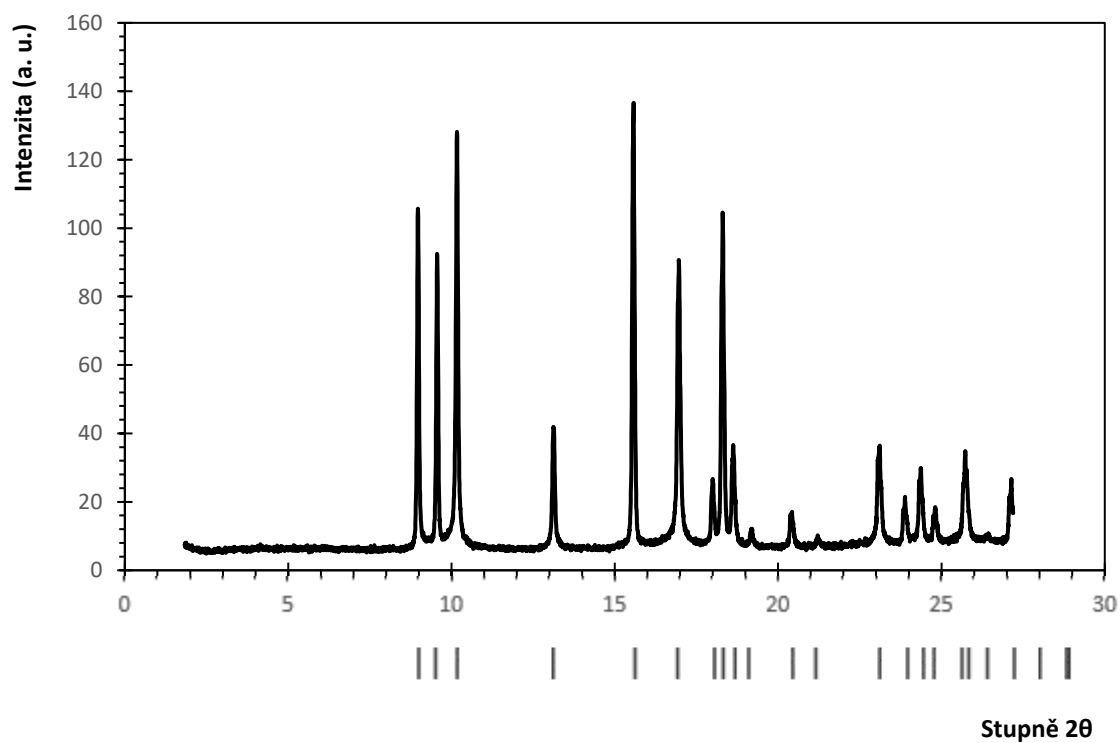
Při vyhodnocování dat získaných měřeními energiově disperzní rentgenové difrakce v programu *ImageSplit* byla odhalena fluorescence kolem energie 23 keV. Snímky s fluorescencí je nutné odstranit, aby netvořily v celkovém difrakčním záznamu přílišný šum. Bohužel momentálně program *ImageSplit* není takové operace schopen. Tento jev se vyskytuje i ve vzorcích 4 a 5. Na obrázku 13a lze vidět fluorescenci při energii 23 keV. Na obrázku 13b pak lze vidět, jak vypadá difrakční záznam, který je fluorescencí silně ovlivněn.



Obrázek 13: Záznamy získané pro kadmiovou žluť: a) Silná fluorescence při 23 keV b) Souhrnný difrakční záznam

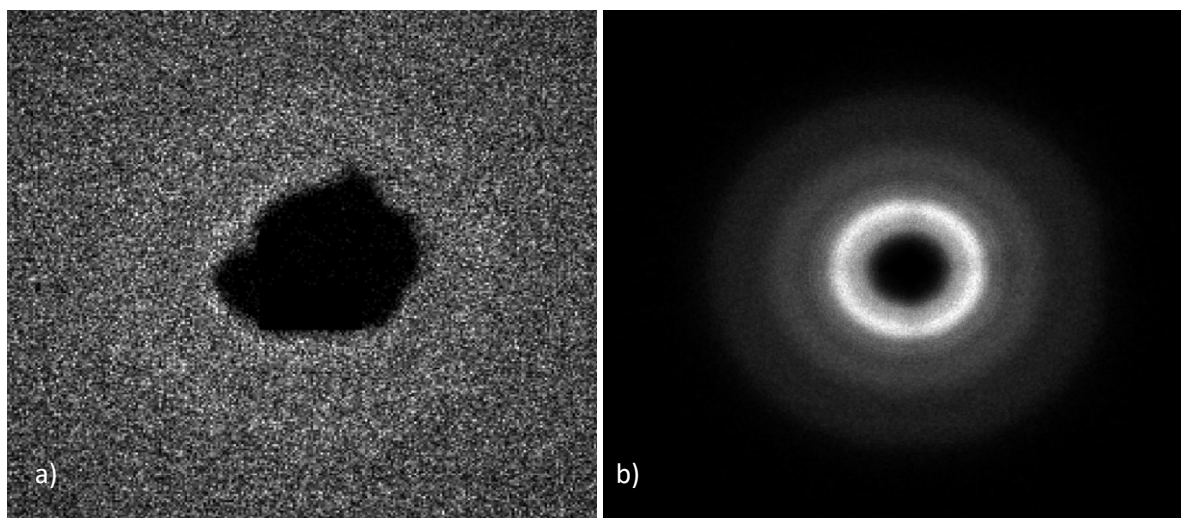
4.2.4 Vzorek 4 – Kadmiová červeň

Pomocí klasické rentgenové difrakce byl získán difrakční záznam, který lze vidět na obrázku 14. Data porovnaná s databází ICDD PDF-4 ukazují na to, že tento vzorek je složen ze struktury na bázi sulfidu kademnatého s pozměněnými mřížkovými parametry na základě výměny atomů síry za atomy selenu ve struktuře sulfidu kademnatého.



Obrázek 14: Difrakční záznam pro kadmiovou červeň získaný pomocí klasické rentgenové difrakce přepočítaný z energie 15 keV CuK α na energii 22 keV

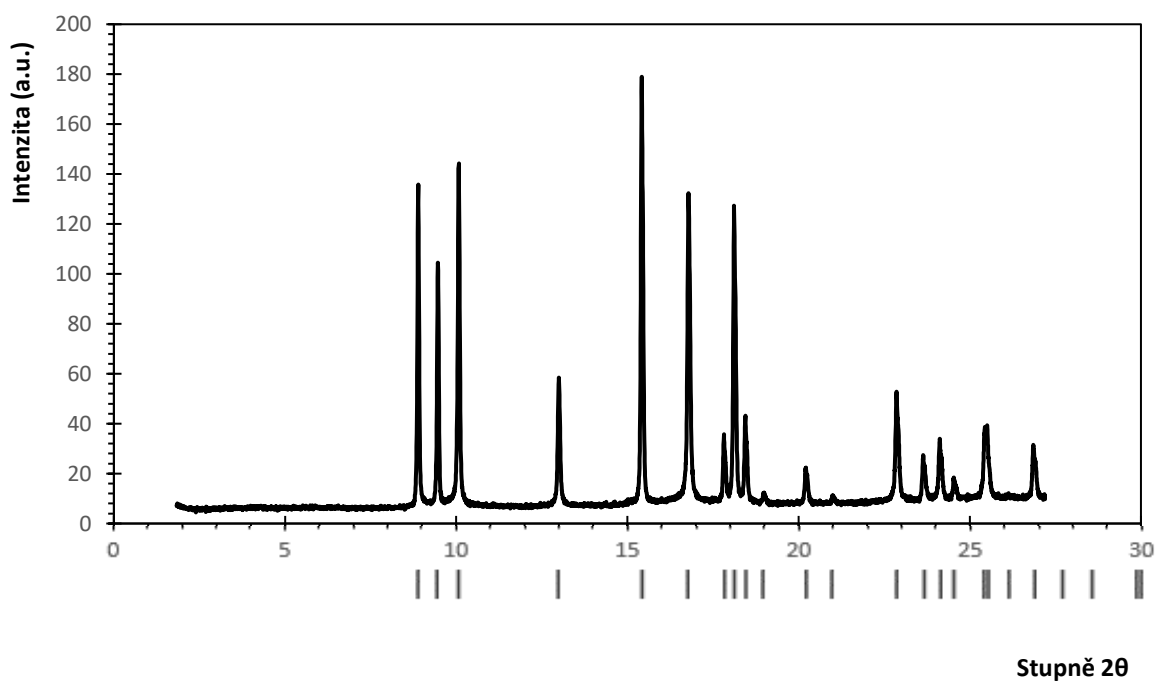
Na obrázku 15a lze opět vidět fluorescenci při energii 23 keV. Na obrázku 15b pak lze difrakční záznam ovlivněný fluorescencí.



Obrázek 15: Záznamy získané pro kadmiovou červeň: a) silná fluorescence při 23 keV; b) Souhrnný difrakční záznam pro kadmiovou červeň

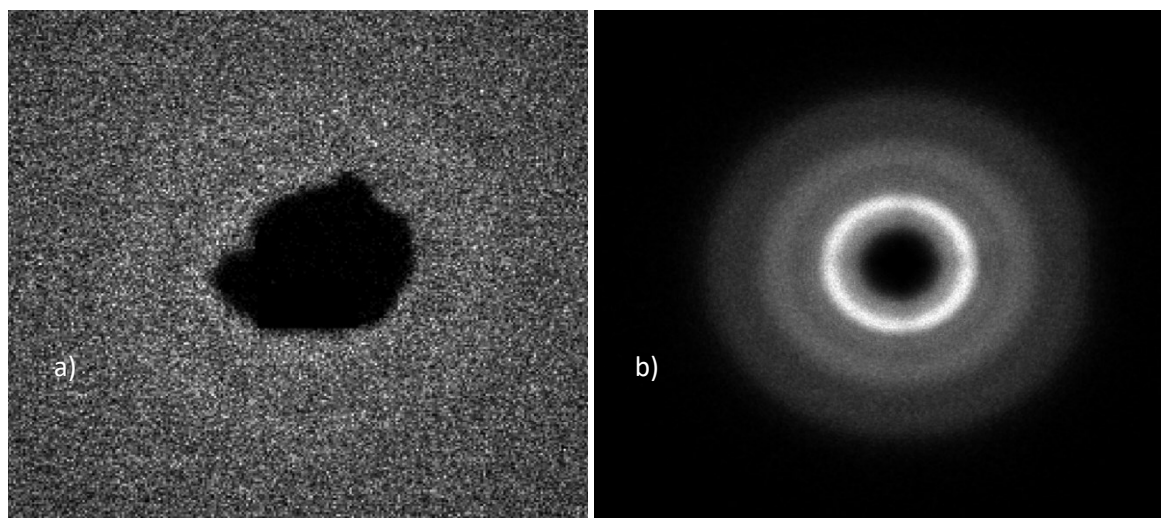
4.2.5 Vzorek 5 – Kadmiová oranž

Pomocí klasické rentgenové difrakce byl získán difrakční záznam, který lze vidět na obrázku 16. Porovnáním získaných dat s databází ICDD PDF-4 lze říci, že se jedná opět jako u předešlého vzorku o strukturu sulfidu kademnatého, kde dochází k postupné záměně atomů síry za atomy selenu, což vede k určité změně mřížkových parametrů.



Obrázek 16: Difrakční záznam pro kadmiovou oranž získaný pomocí klasické rentgenové difrakce přepočítaný z energie 15 keV CuK α na energii 22 keV

I pro tento vzorek byla odhalena fluorescence kolem energie 23 keV, což lze vidět na obrázku 17.



Obrázek 17: Záznamy získané pro kadmiovou oranž: a) silná fluorescence při 23 keV; b) Souhrnný difrakční záznam pro kadmiovou oranž

4.3 Porovnání metod

Klasická rentgenová difrakce s monochromatickým zářením je již tradiční analytickou metodou, vyhledávanou převážně díky její preciznosti. Většinou se využívá v kombinaci s nějakou další analytickou metodou, například s elektronovou mikroskopií či rentgenovou fluorescencí. Její přesnost je podmíněna i velkým množstvím databázových dat. Hlavní nevýhodou této metody je dlouhý experimentální čas, který se může vyšplhat až k několika hodinám. Z toho důvodu tuto metodu nelze využít v robotických zařízeních s online režimem.

Na druhé straně energiově disperzní rentgenová difrakce poskytuje data ve velmi nízkém experimentálním čase, který se pohybuje už v řádu sekund. Bohužel záznamy pořízené v jednotlivých geometriích vykazují zásadní rozdíly. Těmi nejsou jen intenzity píků, ale především jejich polohy odlišující se od pozic píků v difraktogramech pořízených pomocí klasické práškové rentgenové difrakce, což zcela znesnadňuje (vylučuje) fázovou analýzu. Díky rychlosti analýzy pomocí energiově disperzní rentgenové difrakce, by bylo ideální tuto metodu využít v robotických zařízeních s online režimem a obsáhnout tak mezi ostatní automatické analytické metody právě i rentgenovou difrakci.

Zásadní nevýhodou energiově disperzní rentgenové difrakce v použitém experimentálním uspořádání je pak špatné rozlišení difrakčních záznamů, ze kterých lze jen velmi omezeně získat představu o analyzovaném vzorku. Pro úspěšnou identifikaci látek pomocí práškové rentgenové difrakce je nutné znát s dostatečnou přesností jak pozice píků, tak jejich intenzity. V identifikačních databázích je většina záznamů pořízena pomocí difraktometrů v Bragg – Brentanově uspořádání anebo

vypočtena ze strukturních dat s použitím modelu právě pro toto uspořádání. Jen menšina záznamů v databázích pochází z jiných uspořádání, např. z Debye – Scherrerova. Při porovnání intenzit v difraktogramech pro metodu Bragg – Brentanovu a uspořádání Debye – Scherrerovo je zřejmá minimální vzájemná odlišnost, která nedosahuje měřítek pozorovaných v EDXRD experimentu. Rozdíl v difrakční geometrii v případě ADXRD vede k rozdílům ve vzájemných poměrech intenzit píků. Například pro Debye – Scherrerovo uspořádání v porovnání s Bragg – Brentanovým uspořádáním dochází k relativnímu navýšení intenzit výše úhlových difrakcí.

Mnohem zásadnější v kontextu prováděného studia je ale soustředit se na rozdíly v intenzitách píků v jednotlivých geometriích EDXRD záznamů. U intenzit píků v 1D integrovaných EDXRD datech by bylo možné pokusit se vysvětlit jejich vzájemné rozdíly např. různou orientací texturovaného vzorku vůči primárnímu svazku. Při vizuální kontrole 2D difrakčních obrazů je ale patrné, že ve vzorcích není žádná významná textura zřetelná. Znamená to, že poměry intenzit jsou ovlivněny ještě dalšími faktory, které u ADXRD experimentů nehrají důležitější roli. Může se jednat o souhru takových faktorů jako je tloušťka vzorku, a s ní spojená absorpce, skutečnost, že byl vzorek deponován na plátně, které samo o sobě může do difrakčního záznamu rovněž přispívat nebo odlišnou absorpcí difraktovaného záření ve vzduchu v důsledku různé délky dráhy strukturně identických difraktovaných paprsků v různých uspořádáních. Pozice píků v difraktogramech pořízených v EDXRD uspořádání na průchod se srovnává s daty pořízenými v ADXRD uspořádání jen obtížně. Důvodem je nesrovnatelně horší rozlišení difrakcí, kdy na rozdíl od ADXRD dat s dobře rozlišenými píky máme v EDXRD záznamech přítomna extrémně široká maxima, u kterých by bez apriorní znalosti o počtu a pozici píků nebylo možno provést ani případnou smysluplnou dekonvoluci difraktogramu. Rozdíly v pozicích píků mezi záznamy pořízenými v obou geometriích EDXRD experimentu je v podstatě nemožné fyzikálním způsobem vysvětlit. Případné dodatečné píky, které nejsou přítomny v ADXRD datech, ale výhradně v záznamech EDXRD experimentu by bylo možné přičíst příspěvku od nosiče vzorku. Důvody extrémního rozšíření píků je možno hledat jednak v použití širokého bodového ohniska rentgenky a dále také v možném příspěvku z přiléhajících energetických řezů do integrované difraktované intenzity. Rozdíl v polohách odpovídajících si píků v EDXRD záznamech pořízených za 21,5 keV resp. 22,5 keV, činí v úhlech kolem $10^\circ 2\theta$ pro energii 22 keV cca $1^\circ 2\theta$, zatímco pro cca $37^\circ 2\theta$ pro stejnou energii to jsou $2^\circ 2\theta$.

Dalším zásadním problémem při vyhodnocování změřených dat je, že program *ImageSplit* má navíc v současnosti problém s vyhodnocením difrakčních záznamů, ve kterých se vyskytuje fluorescence, což je u složitějších vzorků velmi nežádoucí.

Použití metody EDXRD pro identifikaci práškových jednosložkových vzorků pigmentů používaných v malířství ukázalo, že nezpochybnitelnou výhodou tohoto uspořádání je rychlost pořízení difraktogramu, což by umožnilo efektivní začlenění této metody do prostorově rozlišené strukturní charakterizace fází ve velkých plochách (např. barvy na obrazech nebo uměleckých artefaktech) v online režimu. Zároveň se ale ukázalo, že současné hardwarové uspořádání a softwarové extrakce dat vedou k získání difrakčních obrazů s extrémně širokými píky, jejichž pozice jsou posunuty nejen vzhledem k difraktogramům pořízeným ADXRD metodami, ale i navzájem pro různá geometrická uspořádání EDXRD experimentu, a rovněž intenzity píků se odlišují jak od ADXRD data, tak mezi oběma uskutečněnými EDXRD experimenty. Aktuálně tedy není možné tuto metodu aplikovat pro identifikaci fází, nicméně metoda jistě skýtá do budoucni, po doladění především softwarové stránky zpracování dat, potenciál k masovému nasazení pro aplikace vyžadující rychlou fázovou analýzu ve velkých plošných nebo prostorových objemech.

5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo ve spolupráci s Kriministickým ústavem Policie České republiky, společností ADVACAM s. r. o. a společností Radalytica a. s. rozvíjet aplikace v energiově disperzní rentgenové difrakci. A následně pak aplikovat energiově disperzní rentgenovou difrakci na známé vzorky pigmentů, které studuje Kriministický ústav Policie České republiky při identifikaci falz obrazů. Zároveň pak bylo cílem porovnat výsledky klasické práškové rentgenové difrakce s výsledky získanými pomocí energiově disperzní rentgenové difrakce.

Hlavním důvodem studia energiově disperzní rentgenové difrakce bylo její využití v rámci multifunkčního analytického robotického přístroje, který by Kriministický ústav mohl využívat například pro identifikaci falz obrazů, při kterém se velmi často využívá analýza pomocí klasické rentgenové difrakce. Aby však bylo možno studovat například malbu v takzvaném online režimu je nutné využít pouze metody dostatečně rychlé, aby výsledky bylo možné v tomto režimu ihned sledovat, což klasická rentgenová difrakce s monochromatickým zářením nedovoluje. Měření pomocí této metody dosahuje až několikahodinových experimentálních časů. Na rozdíl od klasické rentgenové difrakce, poskytuje energiově disperzní rentgenová difrakce výsledky v řádu sekund. Tyto výsledky však poskytují oproti výsledkům klasické rentgenové difrakce velmi špatné rozlišení. Analýza pomocí EDXRD byla problematická, ačkoliv použité vzorky obsahovaly jednoduché, a navíc známé fáze. Výsledná EDXRD data byla těžko porovnatelná i se simulovaným difrakčním záznamem, zároveň změnou geometrie experimentu došlo k razantní změně podoby difrakčních záznamů. V těchto ohledech je tedy potřeba dále rozvíjet znalosti ve vyhodnocování difrakčních záznamů získaných pomocí energiově disperzní rentgenové difrakce. Zároveň software *ImageSplit*, který využívá společnost ADVACAM s. r. o. je nutné dále inovovat, tak aby se stal uživatelsky použitelnějším a zároveň, aby se dokázal lépe vyrovnat i se vzorky, které poskytují fluorescenci na energetických hladinách uprostřed měřených energií. V rámci této bakalářské práce byla nalezena řada chyb v tomto programu, které byly opraveny, ale zároveň byly objeveny nedostatky, které opraveny teprve budou.

Lze říci, že metoda EDXRD má do budoucna velký potenciál pro použití v kriministické praxi, například v robotickém zařízení, avšak v současné době s touto metodou nelze uskutečnit fázovou analýzu v požadované podobě. Metoda EDXRD dosahuje významně nižších experimentálních časů než metoda ADXRD, ale dokud nebude možné získat kvalitnější data pomocí této metody, jeví se použití v uspořádání robotického zařízení jako velmi problematické.

Literatura

- [1] ETTER, Martin a Robert E. DINNEBIER. A Century of Powder Diffraction: a Brief History. *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*. 640(15), 3015-3028, (2014).
- [2] KRAUS, Ivo. Max von Laue a jeho objev difrakce rentgenového záření na krystalech. *Československý časopis pro fyziku*. Praha, 62(4), 252 (2012).
- [3] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L.. The Reflexion of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London*. 88(605), 428–38 (1913).
- [4] PECHARSKY, Vitalij K. a Peter Y. ZAVALIJ. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Second edition. New York: Springer, (2009).
- [5] KUŽEL, Radomír a David RAFAJA. Prášková difraktometrie. *Materials Structure*. 9(1), 6-7 (2002).
- [6] ATKINS, P. W. a Julio DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, (2013).
- [7] GUINEBRETIERE, René. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. London: Wiley – ISTE , (2007).
- [8] HE, Bob B. *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. 2nd Edition. Hoboken: Wiley, (2018).
- [9] BARNES, Paul, Simon JACQUES a Martin VICKERS. Introduction to Synchrotron Powder Diffraction. *Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web: Course Material Master Index* [online]. ©1997-2006 [cit. 2022-04-07]. Dostupné z: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst2/intro.htm>
- [10] COCKROFT, Jeremy Karl. X-ray Filters. *Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web: Course Material Master Index* [online]. ©1997-2006 [cit. 2022-04-07]. Dostupné z: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/filters.htm>
- [11] LAINE, E. a I. LÄHTEENMÄKI. The energy dispersive X-ray diffraction method:: annotated bibliography 1968-78. *Journal of materials science*. (15), 269-278 (1980).
- [12] BURAS, B. X-Ray Energy Dispersive Diffraction. Lecture Notes. [online] (1988). Dostupné z: https://backend.orbit.dtu.dk/ws/portalfiles/portal/104357614/ris_m_2751.pdf
- [13] DICKEN, A. J., J. P. O. EVANS, K. D. ROGERS, et al. Energy-dispersive X-ray diffraction using an annular beam. *Optics Express*. 23(10) (2015).
- [14] The X-ray diffraction (XRD) with Timepix3 detector and polychromatic beam. Hawkeye: Spectral imaging [online]. [cit. 2022-07-15]. Dostupné z: <https://hawkeyesi.com/news/the-x-ray-diffraction-xrd-with-timepix3-detector-and-polychromatic-beam/>
- [15] ADVAPIXTPX3: Datasheet [online]. [cit. 2022-07-20]. Dostupné z: <https://advacam.com/wp-content/uploads/2022/03/APXT3M-Xxx201030-AdvaPIX-TPX3-Datasheet-2020-11-11.pdf>
- [16] OZEL, E. a S. TURAN. Production of coloured zircon pigments from zircon. *Journal of the European Ceramic Society*. (27), 1751–1757 (2007).
- [17] Titanium Dioxide White: Synthetic inorganic pigment. ColourLex [online]. [cit. 2022-07-20]. Dostupné z: <https://colourlex.com/project/titanium-dioxide-white/>

[18] TAFT, W. Stanley, James W. MAYER, Richard NEWMAN, Peter KUNIHOLM a Dusan STULIK. The Science of Paintings. New York: Springer, (2000).

[19] The History of the Color Red: From Ancient Paintings to Louboutin Shoes [online]. [cit. 2022-07-20]. Dostupné z: <https://mymodernmet.com/shades-of-red-color-history/>