

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

**Přírodovědecká fakulta**

**Studijní program: Chemie**

**Studijní obor: Chemie životního prostředí**



**Chlupáčová Monika**

**Stanovení aktinolitu v Plzeňské kotlině metodou práškové rentgenové difrakce**

**Quantitative analysis of actinolite in the Pilsen Basin area by X-ray powder diffraction**

**Bakalářská práce**

**Vedoucí závěrečné práce: Doc. RNDr. David Havlíček, Csc.**

**Školitel – konzultant: Mgr. Miroslav Klán**

**Praha 2012**

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením Doc. RNDr. Davida Havlíčka, Csc., a že jsem všechny použité prameny řádně citovala. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 28.8.2012

Podpis :

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu práce Doc. RNDr. Davidu Havlíčkovi, Csc, za odborné vedení, věnovaný čas, poskytnutou pomoc, rady a připomínky. Dále bych také poděkovala svému konzultantovi Mgr. Miroslavu Klánovi za výběr a dodání vzorků.

## **Abstrakt**

Zvýšené koncentrace suspendovaných částic frakce PM10, doprava a stavební průmysl mají závažné dopady na lidské zdraví. V Plzni probíhá Program ke zlepšení kvality ovzduší města Plzně, který je v plném souladu s Programem rozvoje města Plzně, Krajským programem snižování emisí Plzeňského kraje a s Národním programem snížení emisí České republiky. Tato bakalářská práce je zaměřena na určení obsahu aktinolitu, azbestového minerálu, který patří do amfibolové skupiny, ve vzorcích z Plzeňské kotliny. Metodou kvantitativní analýzy s použitím rentgenové práškové difrakce bylo změřeno celkem 23 vzorků z území města Plzeň. Ve vzorcích bylo analyzováno množství aktinolitu.

Klíčová slova: kvantitativní analýza, rentgenová prášková difrakce, poléťavý prach, azbestové minerály

## **Abstract**

Increased concentration of suspended particles of the PM10 fraction, transportation and construction industry have serious impact on health. In Pilsen, the Air Improvement Programme in Pilsen Municipality takes place in accordance with the Pilsen Municipal Development Programme, the Regional Emissions Reduction Programme of the Pilsen Region and the National Emissions Reduction Programme of the Czech Republic. This thesis aims on determining the content of actinolite, asbestos mineral from amphibole group, in the samples from the Pilsen Basin. Altogether 23 samples from Pilsen municipal area were measured using the quantitative analysis method and X-ray powder diffraction. The actinolite content was determined in the samples.

Keywords: quantitative analysis, X-ray powder diffraction, street dust, asbestos minerals

## Seznam použitých symbolů

MT11,10	klimatická podoblast mírně teplé podoblasti
$\Theta$	difrakční úhel
$\lambda$	vlnová délka rentgenového záření
hkl	Müllerovy indexy souboru rovin
d	mezirovinná vzdálenost
$w_0$	hmotnostní podíl standardu
$w_i$	hmotnostní podíl složky i
$I_i$	integrální intenzita i-té složky
$I_i'$	integrální intenzita i-té složky po přidání konstantního přídatku
$I_0$	integrální intenzita referenční linie
$\delta$	známé množství analyzované fáze
$X_1$	hmotnostní podíl před přidáním konstantního přídatku
Ki	referenční intenzitní konstanta

## Obsah

Prohlášení .....	1
Poděkování .....	2
Abstrakt .....	3
Seznam použitých symbolů .....	4
Obsah .....	5
1. Popis zkoumané oblasti .....	7
1.1 Ověření a klima .....	7
1.1.1 Sledování stavu kvality ovzduší .....	8
1.1.2 Stav kvality ovzduší v posledních letech.....	9
2. Základy teorie difrakce .....	10
2.1 Rentgenové záření .....	11
2.1.2 Zdroje rentgenového záření .....	11
2.1.3 Detektory rentgenového záření.....	12
2.2 Princip metody studia polykrystalických látek.....	13
2.2.1 Difraktometry .....	13
2.2.2 Základní experimentální uspořádání .....	14
2.2.3 Vyhodnocení.....	15
2.3 Kvantitativní fázová analýza práškovou difrakcí .....	15
2.3.1 Princip metody s vnitřním standardem.....	16
2.3.2 Princip metody s konstantním přídatkem .....	17
2.3.3 Princip metody s vnějším standardem .....	17
2.3.4 Princip metody RIR (referenční konstanty RIR).....	18
2.3.5 Rietveldovo uspořádání .....	18
2.3.6 Chyby v kvantitativní rentgenové analýze .....	19
3. Cíl Práce .....	20
4. Experimentální část .....	21
4.1 Vzorky .....	21
4.2 Základní údaje o fázích použitých ke kvantitativnímu stanovení .....	22
4.2.1 Mullit .....	22

4.2.2 Aktinolit.....	23
4.3 Přístroj a podmínky měření .....	23
4.4 Příprava vzorků .....	23
4.5 Výpočty .....	24
4.6 Výsledky.....	25
5. Diskuze a závěr.....	26
6. Přílohy .....	27
7. Seznam použité literatury .....	30

## 1. Popis zkoumané oblasti

Území Plzně, odkud pocházejí zkoumané vzorky, patří do klimatické oblasti mírně teplé (MT11). Tato oblast je typická svým dlouhým a suchým létem, krátkými a mírně teplými přechodnými obdobími jara a podzimu a suchou zimou s krátkým trváním sněhové pokrývky. K městu zasahují výběžky makroklimatického regionu MT 10 s vlhčím létem a častějšími srážkami. Průměrná roční teplota je v rozmezí mezi 7,3 – 8,0° C, průměrné roční srážky se pohybují v rozpětí mezi 518 – 530,6 mm. Základní půdní typ oblasti tvoří kambizemě, půdy středně úrodné a živné, v různých odvozených typech. Na horninách permokarbonu se vyskytují lehčí a chudší půdy, v původních přirozených lesních porostech hnědé lesní půdy, ve smrkových monokulturách podzoly. Na podmačených stanovištích se vyskytují oglejené půdy, půdy s vysoko ležící hladinou podzemní vody. Dna říčních údolí pokrývají hlavně rankery, hnědozemní půdy. Kromě větších oblastí na severu a jihozápadě došlo na území města Plzně k odlesnění. Původní vegetace byla vlivem dlouholeté činnosti člověka silně změněna. [1]

### 1.1 Ovzduší a klima

Měření klimatologických prvků probíhá v Plzni na dvou stanicích – Plzeň-Bolevec a Plzeň-město. Srážky se měří na srážkoměrných stanicích Plzeň-Doudlevec a Radčice. Chod průměrných měsíčních teplot má výrazný vrchol v letních měsících, kdy průměrná měsíční teplota činí až 18,0° C. Absolutní teplotní minimum bylo naměřeno v Plzni-Bolevci v roce 1987 v březnu a činilo -27,6° C, zatímco absolutní teplotní maximum, naměřené tamtéž, v červenci 1983 činilo 40,1° C. Dlouhodobý průměr srážek města Plzeň je 524 mm. Průměrné měsíční úhrny srážek dosahují maximálních hodnot v letních měsících, v zimních měsících pak srážkový úhrn dosahuje hodnot výrazně nižších. Průměrná délka slunečního svitu je v zimních měsících nejnižší (kolem 40 hod/měsíc), v červenci a srpnu nejvyšší (200 hod/měsíc). Dlouhodobý průměr pro Bolevec se pohybuje okolo 1323 hod/rok. Směr a rychlost přízemního proudění – v Plzni převládá v průměru jihozápadní a západní směr větru.[1]

Jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících kvalitu ovzduší jsou rozptylové podmínky, jejichž povaha závisí na horizontálním proudění vzduchu, které je



charakterizováno směrem a rychlostí větru a možnostmi rozptylu do výšky. Pokud nastane inverze nebo izotermie, dochází ke vzniku tzv. zádržné vrstvy, tj. prostředí, ve kterém je do velké míry zadržén pohyb znečišťujících příměsí směrem vzhůru. Rozptylové podmínky se klasifikují do 3 kategorií, a to na rozptylové podmínky dobré, mírně nepříznivé a nepříznivé. Ve zkoumané oblasti, tedy v Plzeňské kotlině se nejčastěji vyskytují mírně nepříznivé rozptylové podmínky.[1]

### **1.1.1 Sledování stavu kvality ovzduší**

V roce 1979 byla zahájena inventarizace druhů a množství emisí prostřednictvím Registru emisí a zdrojů znečišťování ovzduší. Tak bylo započato sledování množství základních emisí (tuhé látky, oxid siřičitý, oxidy dusíku, oxid uhelnatý aj.). Emise v Plzni se vyznačují klesající tendencí, mění se však nejen množství emisí, ale i podíl jednotlivých skupin jejich zdrojů. Z hlediska množství vypouštěných emisí patří mezi největší znečišťovatele v Plzni Plzeňská teplárenská, a.s., Plzeňská energetika, a.s., a ŠKODA Holding. Vliv jednotlivých skupin emisí na kvalitu ovzduší je různý, konečný stav závisí na konkrétní lokalitě. Dominantním znečišťujícím faktorem je bezesporu doprava. [1]

Data o spadové sprašnosti na území města Plzeň lze doložit již z konce padesátých let. V polovině šedesátých let bylo zahájeno sledování znečištění ovzduší (imisí). Na počátku osmdesátých let bylo zahájeno sledování prашného aerosolu a oxidů dusíku. K výrazným změnám ve sledování kvality ovzduší v Plzni došlo na přelomu osmdesátých a devadesátých let, kdy bylo zahájeno sledování prашného aerosolu, oxidů dusíku, zvýšila se operativnost spojená s rozšiřováním počtu sledovaných znečišťujících látek. Měření se začlo zabývat více organizací a byly pořízeny mobilní měřicí vozy. V současné době je provozováno 7 stacionárních automatických měřících stanic (1 stanice AIM, 5 stanic AMS Plzeň a 1 stanice SZÚ, 2 stanice manuální); k dispozici jsou také dvě mobilní měřicí stanice. [1]

### 1.1.2 Stav kvality ovzduší v posledních letech

Stav kvality ovzduší oblasti města Plzně se za období, kdy se provádí měření, změnil. Spadová sprašnost postupně klesala spolu s tím, jak byla uváděna do provozu odprašovací zařízení. Dnes se dosahuje hodnot pod  $50 \text{ tun/km}^2$ . Imisní koncentrace oxidu siřičitého díky změnám paliv a zdrojů vytápění také postupně klesají, v současné době se hodnoty pohybují kolem  $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . Zejména v centrálních oblastech města a v blízkosti frekventovaných komunikací dochází k překračování krátkodobého imisního limitu imisních koncentrací oxidu dusíku, který činí  $200 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . Hlavní příčinou je automobilová doprava. Průměrné denní imisní koncentrace prашného aerosolu překračují imisní limity, tj.  $150 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ , jen výjimečně. Imisní koncentrace oxidu uhelnatého v posledních letech poklesly, jejich průměrné denní imisní koncentrace nepřekračují imisní limit  $5000 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . Imisní koncentrace přízemního ozonu v okrajových částech města dosahují vyšších hodnot a imisní limit byl již několikrát překročen. [2], [3], [4], [5]

V letech 2001–2003 došlo ke změně legislativy v oblasti ochrany ovzduší. V roce 2002 byl přijat zákon č. 86/2002 Sb. O ochraně ovzduší, který stanoví práva a povinnosti osob a působnost správních orgánů při ochraně vnějšího ovzduší před vnášením znečišťujících látek lidskou činností a při zacházení s regulovanými látkami, které poškozují ozonovou vrstvu Země, a s výrobky, které takovou látku obsahují. Dále zákon stanoví podmínky pro další snižování množství vypouštěných znečišťujících látek a také nástroje ke snižování množství látek ovlivňujících klimatický systém Země. Imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší je stanoven nařízením vlády č. 350/2002 Sb., prvním prováděcím předpisem. Tímto nařízením vlády se stanoví imisní limity, meze tolerance, cílové imisní limity a dlouhodobé imisní cíle. [2]

V uplynulých letech byly na území města Plzeň opakovaně překračovány platné imisní limity pro ochranu zdraví pro suspendované částice frakce PM10. Některé části města byly v důsledku toho vyhlášeny „oblastmi se zhoršenou kvalitou ovzduší“. Proto se rada města dne 14. 9. 2006 usnesla na přípravě dokumentu „Program ke zlepšení kvality ovzduší města Plzně“. Zvýšené koncentrace suspendovaných částic frakce PM10 mají totiž závažné dopady na lidské zdraví. Program ke zlepšení kvality

ovzduší města Plzně je v plném souladu s Programem rozvoje města Plzně, Krajským programem snižování emisí Plzeňského kraje a s Národním programem snížení emisí České republiky. [4], [5]

Nezanedbatelný dopad na stav kvality ovzduší města Plzně má také stavební činnost. Jedním ze zdrojů materiálů používaných na výstavbu komunikací města je kamenolom Litice. Kameny z tohoto zdroje se hojně užívají pro výstavbu v Plzni a blízkém okolí. Materiál z kamenolomu Litice není homogenní, pochází z různých etáží, kameny se tedy liší svým složením. Tento kamenolom se nachází v jižní části Plzně (viz příloha 4).

## **2. Základy teorie difrakce**

Jedním ze základních principů studia struktury hmoty je analýza difrakčních jevů rentgenových paprsků. Každá látka, na kterou dopadají rentgenové paprsky, vyzařuje částice, paprsky doprovázející fotoefekt, Comptonův efekt a elektromagnetické vlny, s délkou vlny stejnou nebo téměř stejnou, jakou měly vlny primárního dopadajícího svazku. Pro vznik difrakčního obrazu je rozhodující právě tento typ interakce – pružný rozptyl. Vlny, vyzařované jednotlivými atomy při pružném rozptylu, mají neměnný fázový rozdíl – atomy tvoří množinu koherentních zdrojů. Mezi rozptýlenými vlnami kondenzovaných látek (v nichž jsou meziatomové vzdálenosti srovnatelné s vlnovou délkou rentgenových paprsků) může nastat pozorovatelný interferenční jev, projevující se v určitých směrech koncentrací rozptýlené energie, tedy vznikem difrakčního obrazu. Studujeme-li polykrystalické látky, převládá difraktometrická metoda s Braggovou-Brentanovou geometrií. Vzorek je ve středu kruhu, po jehož obvodu se pohybuje zdroj RTG a detektor. Příčný úhel dopadu primárního svazku vždy odpovídá poloze detektoru. [6]

## 2.1 Rentgenové záření

Při studiu výbojů v plynech, objevil v roce 1895 německý fyzik W.C. Röntgen rentgenové záření. Zjistil, že při dopadu katodového záření na kovovou anodu vzniká záření, které proniká i neprůhlednými předměty. V roce 1912 došlo ke zjištění, že průchodem rentgenového záření krystalem vzniká ohybový obrazec. Tento jev dokazuje, že paprsky X tvoří vlnění o velmi malé vlnové délce. [7]

Rentgenové záření je elektromagnetické záření, jehož vlnové délky se pohybují v intervalu od  $10^{-8}$ nm do  $10^{-12}$ nm. RTG svazek si lze představit jako proud energetických částic – fotonů. Vzniká při přeměně energie rychle se pohybujících elektronů, které dopadají na povrch kovové elektrody, na energii elektromagnetického záření. Existují dva procesy, které mohou být podnětem k uvolnění záření:

1. Ionizace atomů – přechod elektronů z hladin vyšších do uvolněných vnitřních energetických hladin, tento děj doprovází vznik kvanta rentgenového záření.
2. Zabrzdění elektronů v elektrickém poli atomového jádra – při brzdění může dojít k vyzáření všech možných frekvencí. Rentgenová spektra jsou tedy vytvořena ze spojitého spektra a spektra čárového. [6]

### 2.1.2 Zdroje rentgenového záření

Zdrojem rentgenového záření jsou rentgenové lampy různého typu, tzv. rentgenky, které se skládají z vakuovaných skleněných trubic se dvěma zatavenými elektrodami, mezi nimiž je vysoké napětí. Katodu tvoří wolframové vlákno rozžhavené na velmi vysokou teplotu. Katoda produkuje elektrony, ty jsou urychlovány v elektrickém poli a s velkou energií dopadají na antikatodu (anodu). Rentgenku je nutné chladit z důvodu přeměny kinetické energie elektronů částečně na rentgenové záření, částečně na teplo. Existují rentgenky s normálním ohniskem, rentgenky s mikroohnisky a rentgenky s rotující anodou. [8] Rentgenka vydává rentgenové záření o dvou složkách a to složkou:

- a) Spojitou – tato složka vzniká při brzdění elektronů na atomech anody. Při srážkách s atomy ztrácejí elektrony vždy část své kinetické energie, která

se mění na rentgenové záření s postupně rostoucí vlnovou délkou. Spojité záření je polychromatické.

- b) Charakteristickou – tato složka vzniká přeskoky elektronů na elektronových orbitalech atomů anody. [9]

### **2.1.3 Detektory rentgenového záření**

Byla vyvinuta řada detektorů ionizujícího záření, které využívají různých principů a technických konstrukcí. Detekce rentgenového záření je založena na využití luminiscenčních, ionizačních, fotografických účinků a na schopnosti zvyšovat vodivost některých materiálů. [8] Podle způsobu detekce dělíme detektory na:

- a) Fotografický film
- b) Polovodičové detektory
- c) Ionizační komory, proporcionální počítače
- d) Fluorescenční stínítka, scintilační počítače

Podle druhu absorbujícího prostředí nebo způsobu konstrukce na:

- a) Detektory bodové
- b) Detektory plošně citlivé

## 2.2 Princip metody studia polykrystalických látek

Dopadá-li monochromatický svazek rentgenového záření na prášek o velikosti krystalků řádově kolem  $10^{-5}$ m, které jsou náhodně orientovány ve všech různých směrech, najde se vždy dostatečně velký počet částic, u kterých dojde ke splnění Braggovy rovnice :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

kde číslo  $n$  se nazývá řád reflexe a musí být roven celočíselnému násobku,  $\theta$  je Braggův úhel, pod nímž dopadají paprsky na systém rovin (hkl) a  $\lambda$  je vlnová délka záření. [10],[11]

Pravděpodobnost splnění Braggovy rovnice se dále může zvyšovat otáčením vzorku. V případě že nějaká osnova mřížkových rovin svírá s dopadajícím paprskem Braggův úhel dojde vždy k difrakci. [8]

### 2.2.1 Difraktometry

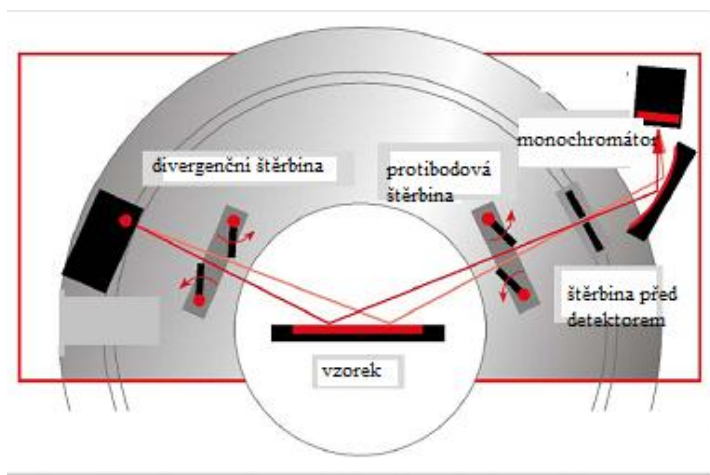
Jako difraktometry označujeme rentgenové přístroje, na kterých prakticky provádíme difrakci rentgenového záření na krystalickém materiálu. Skládají se obvykle ze tří základních částí:

- a) Zdroj rentgenového záření
- b) Zařízení pro difrakci na vzorku
- c) Zařízení registrující difraktované záření

Nejběžnějším difraktometrem pro práškové vzorky je difraktometr s Braggovým-Brentanovým uspořádáním. [12], [13]

### 2.2.2 Základní experimentální uspořádání

Braggovo-Brentanovo uspořádání (obr. 1) je difraktometr pro polykrystalické vzorky. Vzorek je ve středu kruhu, po jehož obvodu se pohybuje zdroj RTG a detektor. Jedná se o dvoukruhový typ difraktometru. Difraktované paprsky se fokusují na kružnici o poloměru, který je roven vzdálenosti hlavní osy goniometru od čárového ohniska rentgenové lampy. Detektor difraktovaného záření opisuje tuto kružnici dvojnásobnou úhlovou rychlostí vzorku. Z toho vyplývá, že dopadající svazek a svazek difraktovaného záření, registrovaný detektorem, svírají s povrchem vzorku stejný úhel. Tento úhel je rovný Braggovu úhlu pro určitou osnovu rovin, splňuje tedy Braggovu rovnici. Poloha detektoru a detekovaná intenzita difraktovaného záření se zaznamenává. Závislost intenzity difraktovaného záření na poloze detektoru nazýváme difraktogram – práškový difrakční RTG záznam. [14][15]



**Obrázek č.1 :** Braggovo-Brentanovo uspořádání

### 2.2.3 Vyhodnocení

Každá krystalická fáze má svůj specifický difraktogram. Polohy difrakčních maxim souvisí s geometrií krystalové mřížky a s mřížovými parametry. Polohy a intenzity difrakčních linií umožňuje zpřesnit, někdy i určit krystalovou strukturu. Je možné definovat tyto parametry:

- a) poloha píku
- b) výška píku
- c) šířku píku, kterou charakterizujeme pološířkou.

Vyhodnocení difraktogramu provádíme jednak určením parametrů difrakčních profilů (poloha píku, šířka, výška) a jejich následnou analýzou a pak také modelováním celého difraktogramu analytickou funkcí, zahrnující řadu parametrů ideální a reálné krystalové struktury. [16]

### 2.3 Kvantitativní fázová analýza práškovou difrakcí

Kvantitativní fázová difrakční analýza se zakládá na vztahu mezi integrální intenzitou difrakčních linií jednotlivých fází a množstvím jednotlivých složek. Intenzita linií dané složky závisí přímo na objemovém podílu krystalků této složky v celkovém ozářeném objemu vzorku.[17] Difrakční metoda má celou řadu předností. Patří k nim zejména:

- a) možnost analýzy směsí tvořených polymorfními modifikacemi téže látky,
- b) přímé určení relativních množství fází ve vzorku (chemickou nebo fluorescenční analýzou jsou stanovována pouze relativní množství iontů, resp. atomů),
- c) nedestruktivní charakter měření,
- d) potřeba malých množství analyzovaného materiálu,
- e) metoda je vhodná především pro analýzu velkých sérií vzorků téhož typu.



Intenzita difrakcí však závisí nejen na koncentraci příslušné fáze, ale i na parametrech experimentálního uspořádání, tvaru, rozměrech a charakteru povrchu vzorku, na absorpčních koeficientech všech fází směsi a na jeho reálné krystalové struktuře. Právě ta představuje při kvantitativní fázové analýze hlavní zdroj chyb. [18][19]

Metod kvantitativní fázové analýzy je velké množství, nejčastěji používanými metodami jsou:

- a) metoda vnitřního standardu,
- b) metoda konstantního přídatku,
- c) metoda vnějšího standardu,
- d) RIR,
- e) Rietveldovo upřesňování.

### 2.3.1 Princip metody s vnitřním standardem

Ke každému analyzovanému vzorku musí být přimíchán ve známé hmotnostní koncentraci  $w_0$  tzv. vnitřní standard. Při analýze na difraktogramu proměříme intenzitu  $I_1$  zvolené linie určované látky a intenzitu  $I_0$  referenční linie standardu. Hmotnostní koncentrace určované látky se pak vypočítá ze vztahu:

$$I_1/I_2 = D w_1/w_2$$

kde  $D$  je konstanta, jejíž hodnota se stanoví kalibračním měřením na vzorku o známém fázovém složení. [20]

### 2.3.2 Princip metody s konstantním přídatkem

V případě této metody se k analyzovanému vzorku nepřidává standard. Existují dvě varianty:

- a) Při prvním způsobu je postup téměř stejný jako při metodě vnitřního standardu s tím rozdílem, že vnitřní standard je nahrazen známým množstvím  $\delta$  analyzované fáze, která je ke vzorku přidávána. Je-li  $X_1$  hmotnostní podíl analyzované fáze před přidáním konstantního přídatku, pak hmotnostní podíl analyzované fáze po přidání konstantního přídatku  $X'_1$  je roven:

$$X_1 = X_1 + \delta / I + \delta$$

Je-li  $(I_1/I_2)$  poměr intenzit sledovaných difrakčních linií fáze 1 a 2 před přídatkem známého množství sledované fáze a  $(I_1/I_2)'$  je poměr intenzit difrakčních linií po přidání známého množství sledované fáze, pak hmotnostní podíl fáze 1 je dán vztahem :

$$X_1 = \delta (I_1/I_2) / (I_1/I_2)' - (I_1/I_2)$$

kde  $I_1$  je intenzita difrakční linie před přídatkem sledované fáze,  $I_1'$  je intenzita téže linie po přídatku.

- b) Při druhém způsobu se porovnává pouze intenzita linie analyzované fáze před přidáním a po přidání konstantního množství. [8]

### 2.3.3 Princip metody s vnějším standardem

Při každé analýze musíme stanovit intenzitu  $I_1$  zvolené linie určované fáze v analyzovaném vzorku a intenzitu  $I_0$  referenční linie toho preparátu, který jsme zvolili jako standardní (tzv. vnější standard). Na základě poměru  $I_1/I_0$  (naměřených hodnot  $I_1/I_0$  z grafu pořízeného při kalibraci) vypočítáme obsah určované fáze. Nevýhodou této metody je, že poskytuje spolehlivé výsledky pouze v případě binárních směsí. [20]

### 2.3.4 Princip metody RIR (referenční konstanty RIR)

Tato metoda je založena na vzájemném porovnání intenzit difrakcí různých složek v témže materiálu. Poměry intenzit (nikoliv jejich absolutní hodnoty) stejných difrakcí jsou totiž úměrné vzájemnému poměru složek, bez ohledu na celkovou absorpční schopnost materiálu. Známe-li tedy vzájemný poměr intenzit difrakcí ve směsi o známém poměru, např. 1:1, můžeme ze změřeného poměru intenzit určit poměrné zastoupení hledaných látek. Pakliže pak nějakou metodou zjistíme obsah jedné složky absolutně, můžeme ze vzájemného poměru intenzit difrakcí vypočítat obsahy všech ostatních difraktujících látek, známe-li vzájemný poměr intenzity zvolené difrakce každé složky a intenzity vybrané difrakce zvolené standardní látky v poměru 1:1.

Touto standardní difrakcí byla zvolena difrakce korundu hkl (1,1,3). Hodnoty změřených referenčních intenzitních konstant jsou tabelovány v literatuře např. [21].

### 2.3.5 Rietveldovo uspořádání

H.M. Rietveld v roce 1967 publikoval postup, kterým lze z práškového difrakčního záznamu „extrahovat“ informace o struktuře dané látky. Tento postup (matematický model) našel uplatnění v rentgenové analýze. Rietveldova metoda je jednou z nejpoužívanějších metod studia reálné krystalové struktury v práškové strukturní analýze. Princip metody, spočívá ve volbě vhodného strukturního modelu a v porovnání naměřeného a spočteného difrakčního záznamu. Je nutné krystalovou strukturu zkoumané látky již do značné míry znát – je nutné znát prostorovou grupu, mřížové parametry a polohy jednotlivých atomů. Rietveldova metoda slouží k vypřesnění zvoleného strukturního modelu, nikoli k určení struktury dané látky.[19]

### 2.3.6 Chyby v kvantitativní rentgenové analýze

Chyby jsou závislé na měření veličin, měření píku standardu, vzorku a jejich pozadí. Spolehlivost rentgenové práškové analýzy lze zvýšit tak, že se budou měřit správné hodnoty základních veličin a odstraňovat nepříznivé vlivy, které způsobují chyby měření. Zdrojem chyb měřených veličin mohou být:

- a) nestabilita přístroje, nerovný povrch vzorků, rozklad vzorků teplem,
- b) nehomogenita standardů,
- c) nesprávná analýza standardů,
- d) nepřesnost korekčních výpočtů,
- e) kolísání výsledků způsobené kolísáním intenzity generovaného rentgenového záření,
- f) absorpce. [22]

### 3. Cíl Práce

Cílem této bakalářské práce byla mineralogická analýza vzorků z území města Plzně, a to pomocí techniky rentgenové práškové difrakce, metodou RIR. Práce je konkrétně zaměřená na určení obsahu aktinolitu ze vzorků převážně z Plzeňské kotliny.

Řešení projektů představuje :

1. Zpracování literární rešerše a přehled poznatků o stavu ovzduší města Plzeň a o metodikách kvantitativní analýzy pomocí práškové RTG difrakce
2. Příprava vzorků k měření
3. Měření vzorků na difraktometru
4. Vyhodnocení a stanovení obsahu aktinolitu ve vzorcích

## 4. Experimentální část

### 4.1 Vzorky

Celkem bylo odebráno a změřeno dvacet tři vzorků z oblasti města Plzně (viz příloha 4). K měření bylo využito metody RIR. Ke každému analyzovanému vzorku bylo přimícháno určité množství mullitu, o kterém předpokládáme, že se v původních vzorcích nevyskytuje. Prvních 10 vzorků bylo odebráno z různých lokalit města Plzeň:

Vzorek č. 1 - pouliční prach z místa probíhající výstavby, staveniště Božkov.

Vzorek č. 2 - běžné brzdové obložení.

Vzorek č. 3 - zařízení na řezání kyslíkem velkých železných materiálů – příprava do pece. Pracoviště je vybaveno odtahem s filtrací. Vzorek je odebrán ze záchyty.

Vzorek č. 4 - pouliční prach odebrán z ulice Klatovská.

Vzorek č. 5 – lupek, vhodné kamenivo pro použití na zpevnění povrchu cest. Vzorek byl odebrán z povrchu zpevněné cesty.

Vzorek č. 6 - vzorek odebrán z obloukové pece, oblouková pec je vybavena odtahem. Vzorek je odprášen ze záchyty.

Vzorek č. 7 - vzorek odebrán z odřezku z běžně používaných pneumatik z pneuservisů.

Vzorek č. 8 – pouliční prach odebrán z ulice Sušická.

Vzorek č. 9 – vzorek odebrán z odlučovače (elektrofiltru) teplárny.

Vzorek č. 10 – srovnávací vzorek, vzorek odebrán na skládce stavební sutě při železničním náspu.

Následujících 13 vzorků je odebráno z kamenolomu Litice. Všechny pevné vzorky jsou makroskopicky velmi podobné. Hornina je masivní, bez viditelného výrazného usměrnění. Barva horniny je světle šedozelená. Jednotlivé minerální součásti nejsou okem rozlišitelné. Struktura základní hmoty je jemnozrná, granoblastická.

V optickém mikroskopu lze identifikovat agregáty amfibolu (o velikosti do 50  $\mu\text{m}$ ), zrna epidotu a agregáty chloritu, křemene či kalcitu (všechny o velikosti obvykle do 20  $\mu\text{m}$ ). Odhad procentuálního zastoupení fází: amfibol (5-10 obj. %), chlorit (5-10 obj. %), epidot (5-10 obj. %), zbytek tvoří albit, křemen, případně jemnozrný chlorit.

Vzorek č. 11 - první etáž, západní část.

Vzorek č. 12 - první etáž, západní část, zelené břidlice.

Vzorek č. 13 - první etáž, východní část.

Vzorek č. 14 - první etáž, západní část, hnědé až šedé břidlice.

Vzorek č. 15 - první etáž, severní část.

Vzorek č. 16 - první etáž, východní část.

Vzorek č. 17 - první etáž, severní část.

Vzorek č. 18 - první etáž, východní část.

Vzorek č. 19 - první etáž, západní část, zelené břidlice.

Vzorek č. 20 - třetí etáž, severní část, zelené břidlice.

Vzorek č. 21 - druhá etáž.

Vzorek č. 22 - čtvrtá etáž, východní část.

Vzorek č. 23 - čtvrtá etáž, západní část.

## **4.2 Základní údaje o fázích použitých ke kvantitativnímu stanovení**

### **4.2.1 Mullit**

Chemický vzorec:  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SiO}_2)$

Krystalová soustava: kosočtverečná

Prostorová grupa: Pbam (55)

Hustota:  $3,16 \text{g/cm}^3$

Číslo karty PDF2(release 2011 ICDD): 15-776

Mullit použitý ke kvantitativnímu stanovení obsahoval 81% rentgenograficky aktivní (krystalické) fáze. [23]

#### 4.2.2 Aktinolit

Chemický vzorec :  $\text{Ca}_2(\text{Mg Fe})_5(\text{OH Si}_4\text{O}_{11})_2$

Krystalová soustava: jednoklonná

Prostorová grupa : C2/m

Hustota: 3-3,2 g/cm<sup>3</sup>

Číslo karty (PDF2 release 2011 ICDD): 4-0594

#### 4.3 Přístroj a podmínky měření

Práškové vzorky v kyvetě byly měřeny při proudu 30mA, napětí 40KV, za laboratorní teploty. Vzorky byly měřeny na difraktometru X'PERT PRO MPD s Braggovým-Brentanovým uspořádáním s detektorem PIXcel a sekundárním monochromátorem, při použití záření z rentgenové lampy s Cu anodou.

#### 4.4 Příprava vzorků

Analyzovány byly pevné rozpráškované vzorky. Příprava analyzovaného vzorku musí být co možná nejjednodušší a rychlá. Vzorek se nejdříve rozdrťí a rozmělní na jemný prášek v kulovém mlýnku. Ke vzorku se přidá vnitřní standard, v tomto případě mullit. Takto připravená směs se dále zhomogenizuje rozetřením v třecí misce. Práškový vzorek umístíme do kyvety a ta je umístěna do středu difraktometru. Charakteristické monochromatické rentgenové záření procházející sadou clon je naváděno na preparát, kde dochází k difrakci. Impulzy zaznamenávané detektorem jsou digitálně zpracovány a výsledný záznam se nazývá difraktogram (viz příloha 2). Na horizontální ose difraktogramu je vynesena difrakční úhel a na vertikální ose je vynesena intenzita rentgenového záření. Většinou je intenzita záření nízká. V některých místech ale křivka velmi prudce stoupá až dosáhne maxima a pak opět prudce klesá. Tato maxima se nazývají píky (difrakce), dochází zde k difrakci. Výstupní data byla zpracována programem ZDS (viz příloha 3), a tak byly získány integrální intenzity difrakcí použitých ke kvantitativnímu stanovení.[24]



#### 4.5 Výpočty

Například: vzorek č.1 – staveniště Božkov

$$m_1 = 0,913\text{g} , m_2 = 0,079\text{g} , m = (m_1 + m_2) = 0,992\text{g}$$

$$0,079 \dots\dots\dots 100\%$$

$$\underline{x_1 \dots\dots\dots 81\%}$$

$$x_1 = 0,064\text{g}$$

$$K_{i_{\text{aktinolit}}} = 0,71 \quad K_{i_{\text{mullit}}} = 0,47$$

$$\text{poměr intenzit} = 100:40$$

$$\text{reálný poměr} = 140,845:85,106 = 1:1,655$$

$$1 \dots\dots\dots x$$

$$\underline{1,655 \dots\dots\dots 0,064}$$

$$x_2 = 0,0387\text{g}$$

$$100\% \dots\dots\dots 0,913\text{g}$$

$$\underline{x\% \dots\dots\dots 0,0387\text{g}}$$

$$\underline{x_3 = 4,239\%}$$

---

$m_1$ – hmotnost vzorku,  $m_2$ - hmotnost přidaného mullitu,  $m$ - hmotnost vzorku s přídáním mullitem,  $x_1$ - hmotnost rentgenograficky aktivní (krystalické) fáze,  $K_i$ - referenční intenzitní konstanta,  $x_2$ - hmotnost aktinolitu nalezeného ve vzorku,  $x_3$ - obsah aktinolitu ve vzorku v %.

Tímto způsobem byl spočítán obsah aktinolitu ve všech 13 vzorcích, kde se jej podařilo identifikovat(viz tab. str.25).

#### 4.6 Výsledky

	navážka vzorku [g]	navážka vzorku + mullit [g]	integrální intenzita aktinolit hkl(1,1,0)	integrální intenzita mullit hkl (1,1,0)	množství aktinolitu [%]
Vzorek č.1	0.992	1.0710	70.868	100.002	4,24
Vzorek č.2	-	-	-	-	0
Vzorek č.3					0
Vzorek č.4	0.767	0.8326	100.000	40.002	14,7
Vzorek č.5	-	-	-	-	0
Vzorek č.6	-	-	-	-	0
Vzorek č.7	-	-	-	-	0
Vzorek č.8	-	-	-	-	0
Vzorek č.9	-	-	-	-	0
Vzorek č.10	-	-	-	-	0
Vzorek č.11	0.2535	0.3077	57.145	100.000	6,6
Vzorek č.12	0.139	0.1851	59.587	100.000	10,6
Vzorek č.13	0.0468	0.1155	19.720	100.000	15,5
Vzorek č.14	-	-	-	-	0
Vzorek č.15	0.1948	0.2562	100.000	86.049	20,7
Vzorek č.16	0.0930	0.1246	100.000	78.790	23
Vzorek č.17	0.1940	0.2285	100.000	47.275	20,2
Vzorek č.18	0.1075	0.1311	100.000	67.502	18,1
Vzorek č.19	0.2064	0.2339	100.00	52.898	13,5
Vzorek č.20	0.1694	0.2016	100.000	26.318	2,7
Vzorek č.21	-	-	-	-	0
Vzorek č.22	0.3695	0.4161	100.000	56.252	12
Vzorek č.23	0.2761	0.3266	100.000	83.796	11,7

## 5. Diskuze a závěr

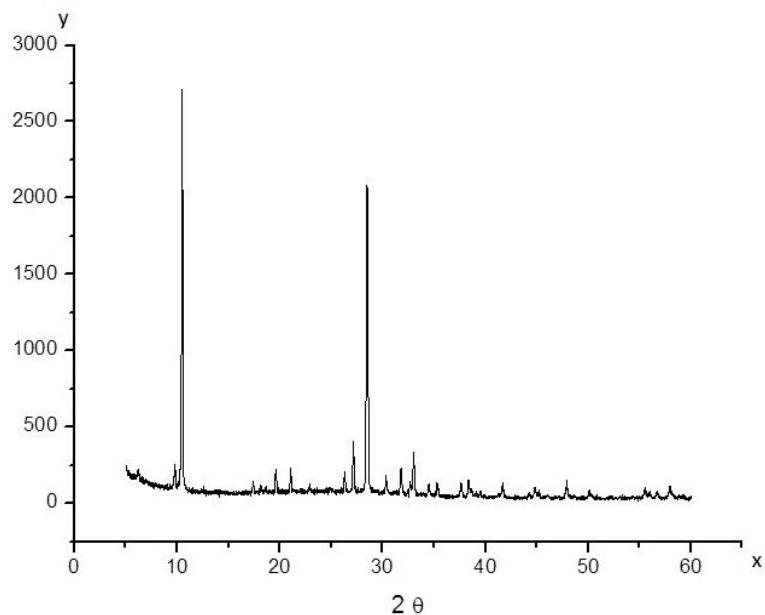
Podle úrovně znečištění životního prostředí se město Plzeň řadí na čtvrté místo mezi městy v České republice, o čemž svědčí také četný výskyt onemocnění rakovinou v této oblasti. Jedním z nejvýznamnějších aspektů problémů životního prostředí je stav kvality ovzduší. Stav kvality ovzduší města Plzeň tvoří významnou část znečištění životního prostředí této oblasti. Předmětem této práce je právě stav kvality ovzduší města Plzně, konkrétně dopad těžby v kamenolomu Litice a následného využití materiálů zde těžných ve stavební činnosti. Jak ukázala měření provedená v této práci, kameny těžené v kamenolomu Litice obsahují aktinolit, azbestový minerál z amfibolové skupiny. Mikronová a semimikronová azbestová vlákna tohoto typu náležejí do skupiny vdechnutelných vláken, kde poměr délky a průměru se pohybuje okolo 9:1. Vlákna této velikosti a tvaru jsou nebezpečná pro lidské plíce, jsou karcinogenní.

Celkem bylo odebráno 23 vzorků různého původu. Prvních 10 vzorků pochází z různých lokalit města Plzně (viz příloha 4), a dalších 13 vzorků bylo odebráno přímo z kamenolomu Litice. Těchto 13 vzorků bylo odebráno z různých částí kamenolomu (viz kap. 4.1, str. 21). Naměřený obsah aktinolitu se pohybuje od 0 – 23 %. Nejvyšší obsah aktinolitu byl naměřen u vzorků z kamenolomu, z 1. etáže (viz tab. str. 25). Také kameny z této etáže byly využívány při výstavbě v Plzni i v jejím okolí, což může být důvodem nezvykle vysokého obsahu aktinolitu u vzorků odebíraných z různých lokalit města Plzně, konkrétně ulice Klatovská a staveniště Božkov. Výskyt aktinolitu v polétavém prachu v takovém množství je znepokojující kvůli možnému dopadu na zdravotní stav obyvatel Plzně. Tímto problémem se zabývá Odbor životního prostředí města Plzně. Ohledně kamenolomu v Liticích proběhlo správní řízení na Ministerstvu životního prostředí. Výskyt azbestu v kamenolomu byl ministerstvem potvrzen a těžební činnost v kamenolomu Litice byla pozastavena. V současné době se připravují opatření na omezení prašnosti a vnášení azbestových vláken do venkovního ovzduší.

## 6. Přílohy

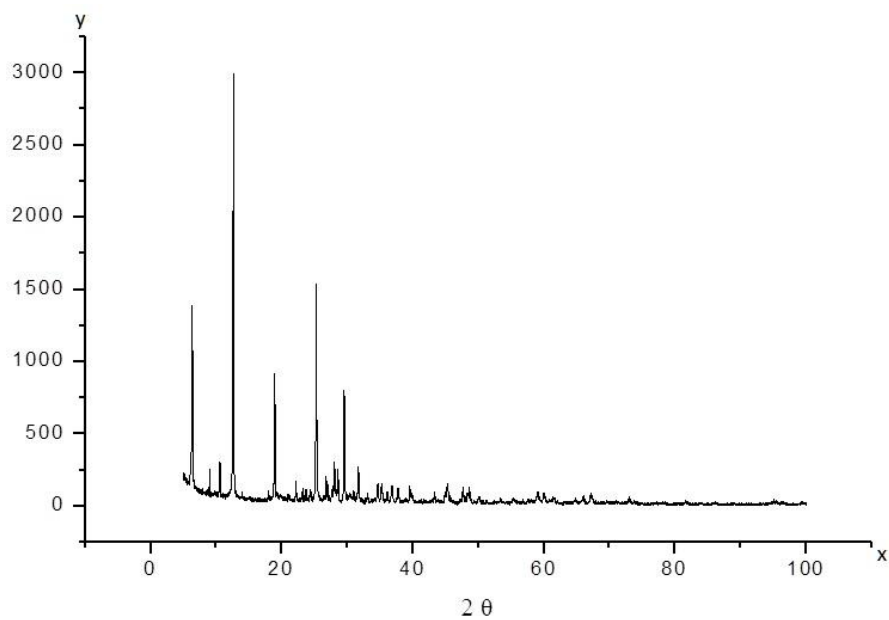
### Seznam příloh:

#### 1. Difraktogram čistého aktinolitu



x - difrakční úhel  $2\theta$   
y – intenzita rentgenového záření

#### 2. Difraktogram vzorku s přidaným mullitem



x - difrakční úhel  $2\theta$   
y – intenzita rentgenového záření

### 3. ZDS záznam

ZDS - System ver.5.17

11-12-2010 /06:40

---

---

UNTITLED

---

---

#### Profile Fitting

Sample: 8+MULL

---

---

Source: C:\ZDS\F\8\_MULL.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.013 ř2é  
Start Angle: 5.013 ř2é  
End Angle: 64.995 ř2é  
Number of Points: 4615  
Time per Step: 40.0 sec.  
Wavelength: 1.54178 A Cu

---

---

Posit_2é	Posit_d	FWHM	Width	Height	Integral	R
10.4668	8.45154	0.1732	0.2164	100.000	100.000	99.9569
16.4397	5.39190	0.2698	0.2836	50.538	67.500	99.9715

---

---

Maximum Height: 1.86 cps      Maximum Integral: 0.40 2é.cps

---

---

Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII      Background: Linear  
Doublet: No      Split: No      Lp-correction: No  
ConvergMode: Automatic      ConvergParam= 2.00

---

---

Posit\_2é - difrakční úhel  $2\theta$

Posit\_d - meziovinná vzdálenost

FWHM - šířka píku v polovině výšky

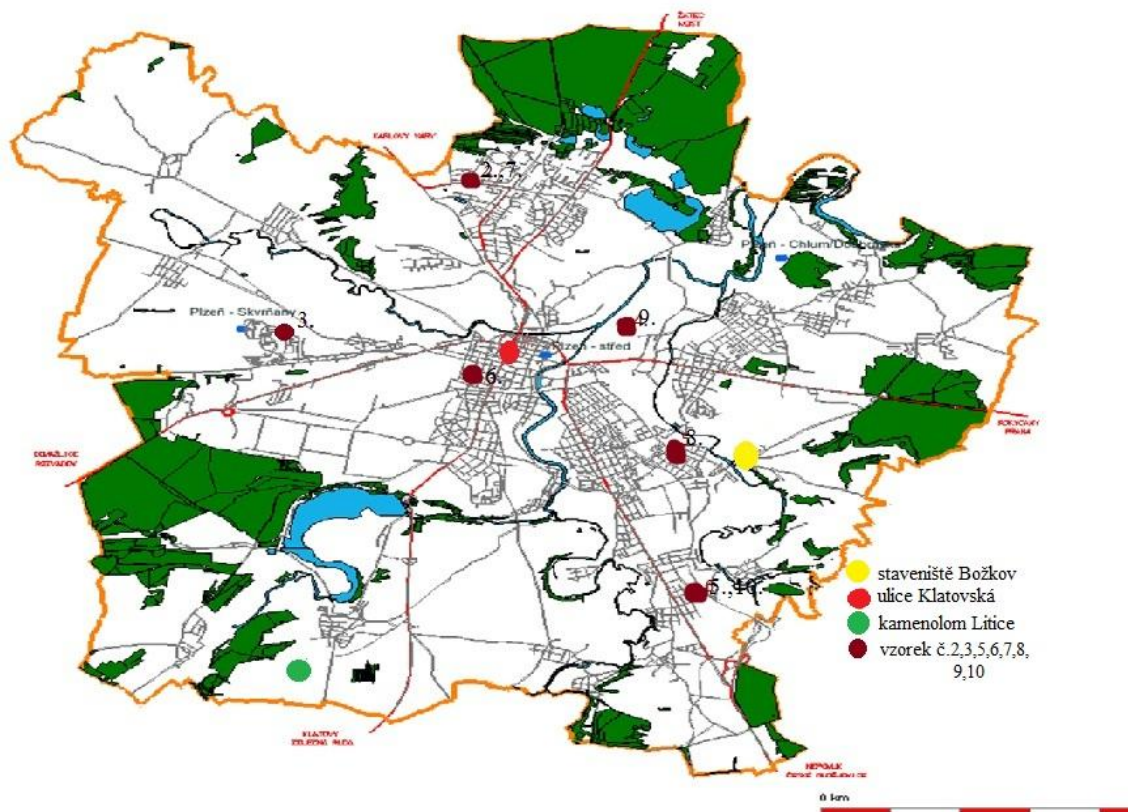
Width - šířka

Height - výška

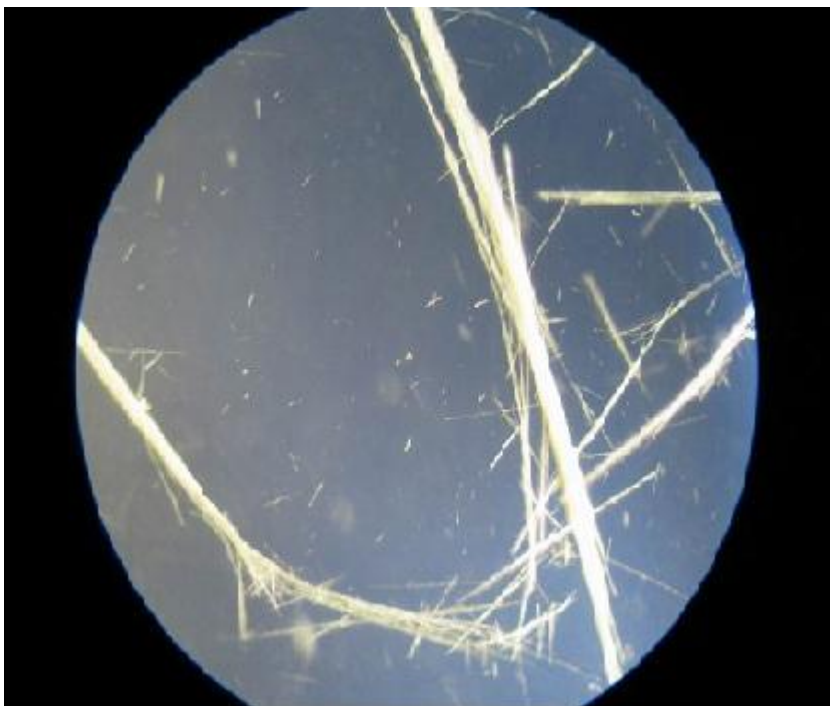
Integral - integrální intenzita

R - R faktor

#### 4. mapa Plzně



#### 5. azbestová vlákna



## 7. Seznam použité literatury

- [1] Odbor životního prostředí magistratu města Plzně, Životní prostředí města Plzně díl 1., nakladatelství Granát, 2002 a 2005, ISBN 80-86460-04-05
- [2] Odbor životního prostředí magistratu města Plzně, Životní prostředí města Plzně díl 2., nakladatelství Granát, 2003, ISBN 80-86460-07-X
- [3] Odbor životního prostředí magistratu města Plzně, Životní prostředí města Plzně díl 3., nakladatelství Ramap, 2005, ISBN 80-239-4703-6
- [4] Odbor životního prostředí magistratu města Plzně, Životní prostředí města Plzně díl 4., nakladatelství Ramap, 2007, ISBN 978-80-239-9258-8
- [5] Odbor životního prostředí magistratu města Plzně, Životní prostředí města Plzně díl 5., nakladatelství Ramap, 2010, ISBN 978-80-254-7212-5
- [6] Kraus I., Difrakční metody ve fyzice pevných látek, ediční středisko ČVUT, 1984
- [7] Vaněrka M., Wilhelm C. Rentgen, Praha, Horizont, 1989
- [8] Borovec Z., Metody laboratorního výzkumu hornin a minerálů, Univerzita Karlova, 1992, ISBN 80-7066-680-3
- [9] Johan Z., Rotter R., Slánský E., Analýza látek rentgenovými paprsky, 1970,
- [10] Kraus I., Úvod do strukturní rentgenografie, Academia, 1985
- [11] Karazija R., Introduction to the theory of X-ray and electronic spectra of free atoms, Plenum press, 1996, ISBN 0-306-44218-3
- [12] Dinnebier R.E., Billinge S.J.L., Powder diffraction theory and practice, RSC Publishing, 2009, ISBN 978-0-85404-231-9
- [13] Yury A. Kravtson, Ning Yan Zhu, Theory of diffraction, Alpha science international Ltd., 2010, ISBN 978-1-84265-372-2
- [14] Valvoda V., Polcarová M., Základy strukturní analýzy, Karolinum, 1992
- [15] V. Valvoda, Krystalografie, Atomová struktura látek a její určování, Matfyzpress, Praha 33., ISBN 80-86732-37-1
- [16] Kužel R., informace v práškovém difraktogramu a jeho zpracování, Materials structure, 2003, vol.10, number 2
- [17] Valvoda V., Rentgenografické difrakční metody, SPN, 1979
- [18] Kraus I., Ganev N., Technické aplikace difrakční analýzy, vydavatelství ČVUT, 2004, ISBN 80-01-03099-7

- [19] H.M. Rietveld, Acta Crystallographica 21, 508, 1966
- [20] Connolly J.R., Introduction to X-Ray Powder Diffraction, EPS400, 2012
- [21] Davis B.L.South, Reference intensity method of quantitative X-ray diffraction analysis, South Dakota School of Mines and Technology ,Rapid City 1988
- [22] D.K. Smith, Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, 333-345, Oxford University Press, New York, 1999
- [23] Anthony a kol., Handbook of Mineralogy, Vol. II.1., Mineral Data Publishing Tucson, Arizona, 2003, 2 ISBN 0-9622097-0-8
- [24] Ondruš P., ZDS Software pro analyze RTG práškových difrakčních záznamů, Praha, 1994