

# NÁPOVĚDA K PROGRAMU MATRIX-CALIB

## 1 Matrix-calib

Software Matrix-calib byl vytvořen primárně pro pracovníky v oblasti kulturního dědictví, kteří se zabývají keramikou a při své praxi využívají ruční rentgen-fluorescenční (pXRF) spektrometry). Tyto přístroje umožňují rychlou analýzu chemického složení přímo v terénu, či depozitáři muzea. Jejich hlavní výhody v porovnání s laboratorními zařízeními pro chemickou analýzu, jako přenositelnost a nízké náklady na provoz, jsou vyváženy nižší přesností kvantifikace koncentrací chemických prvků. Výsledky pXRF je vhodné zpřesnit kalibrací za pomoci použití referenčních vzorků o známém složení.

Matrix-calib je rozdělen na dvě části. První z nich slouží k vytvoření kalibrační knihovny, v druhé části se aplikuje vytvořená kalibrační knihovna pro dataset se vzorky neznámého složení. Při tvorbě kalibrační knihovny je možné využít implementovanou databázi standardů vhodných pro analýzu keramické hmoty. Jedná se o produkty National Institute of Standards and Technology (NIST), China National Analysis Center for Iron and Steel, National Research Center for Certified Reference Materials v Číně, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology v Japonsku a MINTEK. Certifikované hodnoty některých standardů byly doplněny o hodnoty z online databáze pro referenční materiály GeoReM (Jochum et al., 2005) a zpřesněny o výsledky ověřovací studie Huntové a kol. (2014a, 2014b).

Aplikace byla vyvinuta na platformě Java, Standard Edition verze 14 s využitím implementace OpenJDK verze 14. Grafické uživatelské rozhraní bylo vytvořeno s použitím toolkitu JavaFX v implementaci OpenJFX verze 14. Funkcionalitu výpočtu regresního modelu zajišťuje knihovna Throwin Math od Sebastiaana R. Hogenbirka (2020). Pro serializaci do formátu XML je použit XMLEncoder z interního modulu platformy OpenJDK. Import a export CSV formátu je realizován s pomocí knihovny Apache Commons CSV verze 1.8 od Apache Software Foundation.

Aplikace byla vyvinuta pro Masarykovu univerzitu v Brně v rámci projektu NAKI II Vrcholně středověká keramika jako součást movitého kulturního dědictví (DG18P02OVV020).

Matrix-calib je aplikace publikovaná pod licencí GPL v3.

Autoři:

Karel Slavíček – odborná realizace

Ondřej Němeček – IT realizace

Jan Petřík – testování

Všechna práva náleží Masarykově univerzitě.

## 2 Kalibrační knihovna

Kalibrační knihovna je samostatný XML soubor, který obsahuje informace nezbytné pro následnou kalibraci chemických měření neznámých vzorků. Uživatel nejprve definuje chemické prvky, jejichž koncentrace bude chtít kalibrovat. Za tím účelem by měl mít změřené referenční vzorky stejnou metodikou, kterou bude následně aplikovat na neznámé vzorky. Přiřazením změřených hodnot k certifikovaným hodnotám standardů umožní program uživateli zobrazení rozptylového diagramu pro každý prvek. Graf slouží k výběru a uložení vhodného regresního modelu. Tato kapitola vás krok po kroku provede tvorbou kalibrační knihovny. Jednotlivé kapitoly odpovídají oknům v rámci grafického rozhraní programu.

### 2.1 Informace o knihovně (Library information)

Okno (obr. 1 – krok 1) slouží k zaznamenání základních údajů, jako je jméno autora, typ přístroje, či popis metody měření (např. délka měření).

- Po zaškrtnutí uzamčení změn již po konečném uložení knihovny, nebude možné provádět její úpravy (obr. 1 – krok 2)

### 2.2 Databáze standardů (Load elements and standards from presets)

Tato část obrazovky obsahuje databázi standardů s certifikovanými koncentracemi chemických prvků, které jsou doplněné o další hodnoty prvků z databáze GeoReM.

- Tlačítkem **Choose preset** (obr. 2 – krok 1) otevřete okno výběru prvků a standardů. V horní části okna otevřete pole se seznamem a **zvolte prvek jež bude kalibrován** (obr. 2 – krok 2). Ve spodní části okna se zobrazí **seznam** přednastavených **standardů**. Lze zvolit jeden, nebo více. Výběr standardů potvrďte **tlačítkem Add** (obr. 2 – krok 3). Potvrzením výběru bude prvek automaticky vložen do následujícího okna včetně certifikovaných hodnot do okna **Standards for measured elements**.
- Postup můžete opakovat pro všechny prvky, které budou kalibrovány. Prvky lze však zadávat manuálně – viz návod v kapitole 2.3.

### 2.3 Analyzované prvky (Measured elements)

V tomto okně definujte chemické prvky, které budou kalibrovány, pokud tak již nebylo učiněno automatickým přidáním podle kapitoly 2.2.

- **Vložení prvků** se provádí dvojklikem do pole sloupce Analyzovaný prvek, nebo **tlačítkem Add** (obr. 3 – krok 1).
- **Prvek** by měl být **pojmenován** pouze **chemickou značkou** (obr. 3 – krok 2), nebo jménem, které je použité v záhlaví tabulky s daty, jež bude předmětem importu. Shodou jmen v obou tabulkách zajistíte funkčnost filtrovacích tlačítek v prostředním okně – **Show only measured elements** a **Show only selected element**.
- Každý **vstup** je nutné **potvrdit klávesou Enter**.
- Ruční vkládání prvků není nutné v případě, že byly prvky vloženy automaticky podle kapitoly 2.2.

## 2.4 Standardy (Standards for selected element)

Po definování prvků, s nimiž chcete pracovat, je nutné pro každý prvek přidat standardy, či referenční vzorky, které poslouží při hledání vhodného regresního modelu.

- Standardy je možné **přidat** z implementované **databáze**, jež obsahuje komerčně dostupné **standardy vhodné pro kalibraci analýz keramiky**
  - Tlačítkem **Preset** (obr. 4 – krok 1) se otevře nabídka standardů pro vybraný prvek. Vyberte požadované standardy a výběr potvrďte tlačítkem **Add** (obr. 4 – krok 2).
- Standardy je možné přidávat též ručně, podobně jako u při přidávání prvků v předchozím kroku.
  - Tlačítkem **Add** (obr. 4 – krok 3), nebo dvojklikem do nového řádku, se aktivuje řádek pro **nový záznam**.
  - **Úprava každého pole** je možná po jeho aktivaci **dvojklikem**.
  - Každý **vstup** je nutné **potvrdit** klávesou **Enter**.

## 2.5 Změřené hodnoty (Measured values)

Tabulka v prostřední části okna, která slouží k práci s vlastními naměřenými hodnotami.

- Tlačítkem **Import CSV** (obr. 5 – krok 1) otevřete okno pro vyhledání souboru.
- Program umožňuje import vlastních měření pouze ve formátu \*.csv, jelikož se jedná o formát, který odpovídá exportovaným datům z nejvíce rozšířených pXRF zařízení – Delta a Omega od Innov-X Systems.
  - CSV soubor by měl obsahovat **středníky** jako oddělovače sloupců (takto je nativně nastaven export dat ze zařízení)
  - Koncentrace prvků doporučujeme mít vyexportované v jednotkách ppm (tak se zajistí úplná kompatibilita datového souboru s aplikací Matrix-calib)
- Pokud se názvy prvků v okně **Measured elements** (obr. 5 – krok 2) shodují s jejich názvy v záhlaví importovaného datasetu, je možné **redundantní sloupce filtrovat** zaškrtnutím poli **Show only measured elements** a **Show only selected element**, které se nachází pod tabulkou.
  - Při použití filteru je možné přidat chybějící sloupce (např. s názvem řádků) **tlačítkem „+“** (obr. 5 – krok 3) v záhlaví tabulky
- Postup pro přiřazení změřených hodnot prvku k příslušnému standardu:
  - V okně **Measured elements** kliknutím vyberte prvek (obr. 5 – krok 4).
  - V okně **Standards for selected element** kliknutím vyberte standard (obr. 5 – krok 5).
  - Ve střední části obrazovky – okno **Measured values**, vyberte hodnotu příslušného prvku náležícího danému standardu. Volbu

potvrďte tlačítkem **Assign to standard**. (Hodnotu lze ke standardu dopsat též ručně).

- Při práci s pXRF se doporučuje měření opakovat, a proto je Matrix-calib na tento případ připraven. Myší provedte **výběr více polí** odpovídajících **opakovaným měřením**. Je nutné **držet klávesu CTRL, nebo SHIFT** (obr. 5 – krok 6). Následně v okně pod tabulkou vyberte, zda vyžadujete výpočet aritmetického **průměru, či mediánu** (obr. 5 – krok 7), a poté klikněte na tlačítko **Assign to standard** (obr. 5 – krok 8).
- Postup opakujte pro zbývající standardy. Stejně postupujte i u ostatních prvků.

## 2.6 Regresní funkce (Regression function)

Pravá část obrazovky slouží k výběru vhodného regresního modelu prvku. K tomuto kroku přistupte, jakmile má každý prvek přiřazené hodnoty změřené a certifikované (obr. 6 – krok 1).

- Po výběru prvku v tabulce **Measured elements** (obr. 6 – krok 2), se již zadané body promítnou do **grafu**, jehož osy tvoří certifikované a naměřené hodnoty.
- Graf slouží k **výběru regresní funkce**.
  - Výběr provedte v okně pod grafem pomocí rozbalovacího seznamu regresních funkcí (obr. 6 – krok 3).
  - Výběr potvrďte tlačítkem **Assign regression to element** (obr. 6 – krok 4).
  - Opakujte pro všechny prvky.
  - Graf je možné pro vyexportovat ve formátu PDF.
- Při pohledu do grafu se může stát, že se některá měření ukážou jako chybná (často při nízkých koncentracích prvku, nebo při překryvech spektrálních čar)
  - Výběrem standardu v tabulce **Standards for selected element** (obr. 6 – krok 5) se v grafu zvýrazní bod pro daný standard.
  - Následně je možné tlačítkem **Reject/Use** (obr. 6 – krok 6) prvek vyřadit z výpočtu regresní funkce.

## 2.7 Jak upravit dříve vytvořenou kalibrační knihovnu

V okně **Informace o knihovně** použijte tlačítko **otevřít** a vyberte požadovaný soubor s kalibrační knihovnou, kterou si přejete upravit. Pokud při tvorbě dané knihovny nebylo zaškrtnuto tlačítko **Uzamknout pro úpravy**, je možné upravit veškerý její obsah. Po dokončení úprav je třeba knihovnu opět uložit.

## 3 Kalibrace dat

Druhá část aplikace Matrix-calib slouží k použití kalibrační knihovny vytvořené podle návodu v kapitole 2. Regresní modely pro jednotlivé prvky budou použity k rekalkulaci koncentrací prvků u neznámého vzorku. Tato kapitola slouží jako návod, jak kalibrovat data za použití kalibrační knihovny vytvořené v kapitole 2.

### 3.1 Načtení kalibrační knihovny

Prvním krokem je načtení dříve vytvořené kalibrační knihovny. K tomu slouží první okno **Library information** (vlevo nahoře), které obsahuje informace o knihovně a je totožné s tím, které znáte z tvorby kalibrační knihovny.

- Tlačítkem **Open** (obr. 7 – krok 1) otevřete okno prohlížeče souborů a zvolte vhodnou **kalibrační knihovnu**.
- Po jejím otevření se zobrazí informace o knihovně (jméno, autor, datum a popis).
- Zároveň se v okně **Measured elements** (vlevo dole) zobrazí **seznam prvků**, pro které byl definován regresní model.

### 3.2 Import dat a jejich kalibrace

Prostřední část obrazovky zobrazuje tabulku s datovým souborem, které je nejdříve nutné importovat.

- Tlačítkem **Import CSV** (obr. 8 – krok 1) zvolte dataset ke kalibraci (**oddělovač sloupců** v \*.csv souboru musí být **středník**, pokud je soubor nastaven jinak, nebude v programu fungovat správně).
- Zaškrtačacími poli **Show only measured/selected elements** (obr. 8 – krok 2) je možné zobrazení dat filtrovat.
- Nyní je nutné v okně **Apply calibration on selected values** zvolit, zda formát vašich dat pracuje s **desetinnou čárkou** či **tečkou** (obr. 8 – krok 3).
  - V tomto okně tlačítkem **Apply calibration and save to result table** (obr. 8 – krok 4) dojde k **přepočítání** zvoleného rozsahu hodnot podle příslušného regresního modelu.

### 3.3 Export kalibrovaných dat

Okno **Export results table to file** (vpravo dole) umožňuje tlačítkem **Export CSV** (obr. 9 – krok 1) uložit kalibrovaná data do tabulky v textovém formátu \*.csv.

- Do hlavičky exportovaného \*.csv souboru je možné vložit informace jako název, autora a popis.

## Literatura

Hunt, A. M. W., Dvoracek, D. K., Glascock, M. D., & Speakman, R. J. (2014a). Major, minor and trace element mass fractions determined using ED-XRF, WD-XRF and INAA for five certified clay reference materials: NCS DC 60102–60105; NCS DC 61101 (GBW 03101A, 03102A, 03103, and 03115). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 302(1), 505–512.

Hunt, A. M. W., Dvoracek, D., Glascock, M. D., & Speakman, R. J. (2014b). Major, minor and trace element mass fractions determined using ED-XRF, WD-XRF and INAA for three synthetic mullite reference materials (NCS HC 14807; NCS HC 14808; and NCS HC 14809) and five stream sediment reference materials (GBW 07302; GBW 07310; GBW 07311; GBW 07312; and GBW 07405). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303(1), 1005–1007

Jochum, K. P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel, E., Stoll, B., & Hofmann, A. W. (2005). GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3), 333–338.

## Elektronické zdroje

Apache Commons v. 1.8. [online]. Dostupné z: <https://commons.apache.org>

Hogenbirk, S. R. (2020). Thorwin Math. Mathematics library for Java. [online]. Dostupné z: <http://www.thorwin.nl>

JavaFX. [online] Dostupné z: <https://www.oracle.com/java/technologies/javase/javafx-docs.html>

Java Platform, Standard Edition v. 14. [online]. Dostupné z <https://www.oracle.com/java/technologies/java-se-glance.html>

OpenJDK v. 14. [online]. Dostupné z: <https://openjdk.java.net/>

OpenJFX v. 14. [online]. Dostupné z: <https://openjfx.io/>