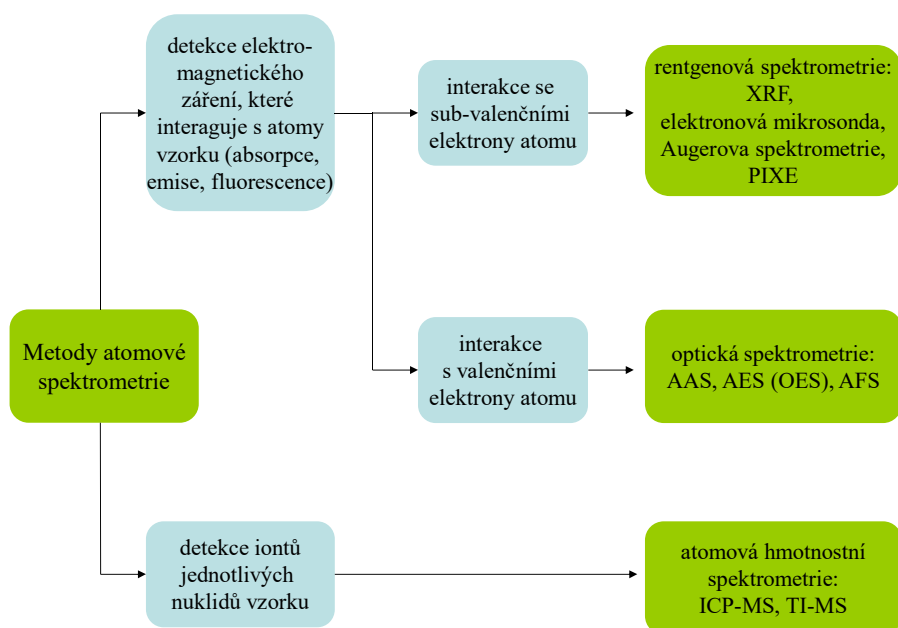


METODY ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE

- Klasifikace
- Rentgenová spektrometrie
- Atomová absorpční spektrometrie
- Atomová emisní spektrometrie
- Hmotnostní spektrometrie (ICP-MS)



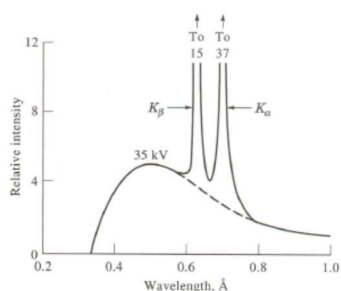
© VŠCHT Praha 2020

Rentgenová spektrometrie

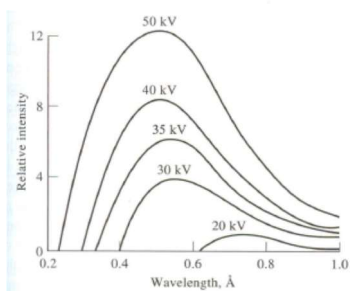
RÖNTGENOVO záření

synonyma: rentgenové záření, paprsky X, *X-ray*

- ionizující krátkovlnné elektromagnetické záření λ 0,001 až 10 nm
 - měkké rentgenové záření: $\lambda > 0,1$ nm
 - tvrdé rentgenové záření: $\lambda < 0,1$ nm
 - přepočít vlnové délky na energii záření a naopak:
 $E = 1,2398 / \lambda$ [keV]
 $\lambda = 1,2398 / E$ [nm]
- vzniká při nárazu elektronů o vysoké energii do atomů, čímž se vyrazí z elektronového obalu další elektron a je emitován foton rentgenového záření
- složky primárního rentgenového záření
 - spojité záření (brzdové rentgenové záření)
 - čárové záření (charakteristické rentgenové záření)



Spojité a čárová složka rentgenového záření rentgenky s molybdenovou anodou



Závislost tvaru spojitého spektra wolframové rentgenky na napětí

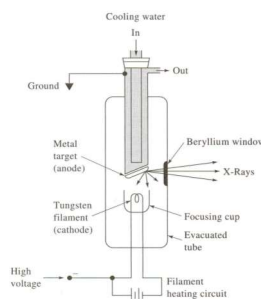
Obrázky pocházejí z knihy
D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch: *Principles of Instrumental Analysis*, Sixth Edition,
© BROOKS/COLE, 2007

Zdroje rentgenového záření

1. rentgenka

(rentgenová lampa, *X-ray tube*)

- evakuovaná trubice
- wolframová vláknová katoda
- terčová anoda (Ca, Rh, Pd, Ag, W) chlazená vodou
- napětí 5-60 kV
- beryliové okénko



Obrázek pochází z knihy D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch: *Principles of Instrumental Analysis*, Sixth Edition, © BROOKS/COLE, 2007

2. radioizotopový zářič

- izotopy emitující γ -záření
- nižší intenzita ve srovnání s rentgenkou
- vhodné pro menší a přenosné spektrometry

Izotop	Poločas přeměny	Energie fotonu	Excitované prvky
^{55}Fe	2,7 roku	5,9 keV	Na až V
^{109}Cd	453 dnů	22 a 88 keV	Cu až Mo (K) Sn až U (L)
^{241}Am	433 let	59,5 keV	Sn až Tm (K)
^{57}Co	272 dnů	122 keV	Ta až U (K)

Interakce vysokoenergetického proudu elektronů s hmotou (primární excitace atomů)

A. pružná srážka elektronu s atomem

elektron prudce změní směr pohybu ale téměř nezmění energii
množství pružných srážek roste s hodnotou protonového čísla atomu

B. nepružná srážka elektronu s atomem

elektron ztrácí srážkou svou kinetickou energii (zčásti nebo zcela)

1. z vnitřní slupky atomu se vyrazí elektron, čímž primární elektron sníží svoji energii o součet vazebné a kinetické energie vyraženého elektronu; následná relaxace vede
 - buď k emisi *charakteristického rentgenového záření*
 - nebo k emisi tzv. AUGEROVA elektronu
2. pohyb elektronu se zpomalí (případně až na nulu) v elektrickém poli atomu a jeho energie se přemění na *brzdné (spojité) rentgenové záření*
3. primární elektron excituje elektrony ve valenční slupce atomu; při deexcitaci se vyzáří kvantum z oblasti UV nebo viditelného záření; jev se nazývá *katodoluminiscence*

Absorpce rentgenového záření

Průchod rentgenového záření vrstvou materiálu

LAMBERT-BEERŮV zákon pro rentgenovou oblast:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot d}$$

ρ je hustota materiálu, d je tloušťka vrstvy

μ je hmotnostní absorpční (zeslabovací) koeficient

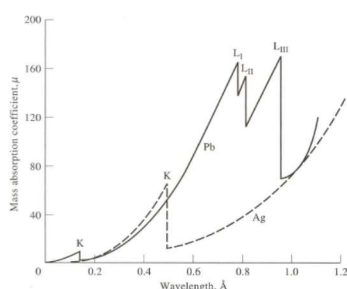
hodnota μ závisí

- na vlnové délce
- na prvkovém složení materiálu
 - při stejném prvkovém složení (hmotnostní zlomky) je koeficient μ stejný bez ohledu na látkové zastoupení
 - koeficient směsi nebo sloučeniny prvků A, B, C... se určí z koeficientů prvků a z hmotnostních zlomků:

$$\mu_{ABC} = W_A \cdot \mu_A + W_B \cdot \mu_B + W_C \cdot \mu_C$$

Absorpce rentgenového záření

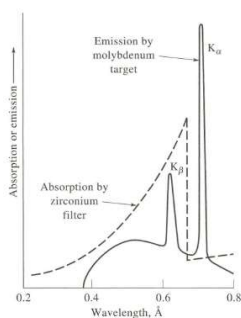
Závislost na vlnové délce



Obrázek pochází z knihy
D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch:
Principles of Instrumental Analysis, Sixth Ed.
© BROOKS/COLE, 2007

- zeslabovací koeficient čistého prvku roste nelineárně s vlnovou délkou až k absorpční hraně (tj. k vlnové délce, která již nemůže vyvolat ve vnitřní slupce atomu elektronový přechod)
- na absorpční hraně hodnota koeficientu prudce klesá na dále znovu roste až k další absorpční hraně
- těžší prvky mají absorpční hrany (K, L...) při kratších vlnových délkách než lehčí prvky

Využití absorpce k monochmatizaci rentgenového záření



vložení filtrační vrstvy do dráhy paprsku oddělí část spojitého záření a čaru K_{β} , zůstává čara K_{α}

Obrázek pochází z knihy
D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch:
Principles of Instrumental Analysis, Sixth Ed.
© BROOKS/COLE, 2007

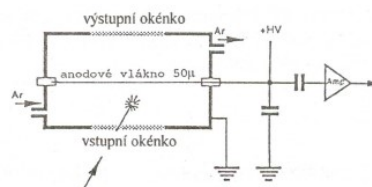
Detekce rentgenového záření

1. fotografická detekce

- fotochemický rozklad AgBr
- zčernání fotografické desky v místě spektrální čáry je funkcí konc. prvku
- semikvantitativní analýza

2. plynové ionizační detektory

- kovové katodové trubice naplněné nebo proplachované plynem (Ar) s W vláknovou anodou uvnitř
- trubicí prochází paprsek (přes Be nebo plastové okénko)
- měří se ionizační proud
- napětí cca 1 kV
(proporcionální detektory)
cca 1,5 kV
(GEIGER-MÜLLEROVY počítače)



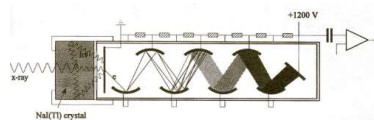
© VŠCHT Praha 2020

Detekce rentgenového záření

3. scintilační detektory

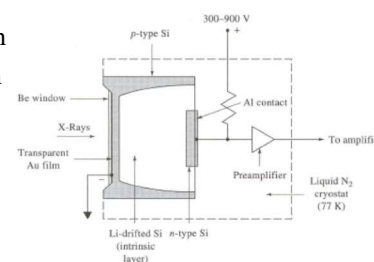
- monokrystal NaI nebo KI dopovaný Tl (0,1 %) spojený s fotonásobičem
- dopad fotonů rentgenového záření vyvolá excitaci valenčních elektronů v krystalu a emisi viditelného záření, jehož tok zaznamená fotonásobič

Obrázky pocházejí z knihy
D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch: *Principles of Instrumental Analysis*, Sixth Edition,
© BROOKS/COLE, 2007



4. polovodičové detektory

- z čistého Si nebo Ge dopovaného Li
- válcový tvar, průměr 5-15, výška 5 mm
- napětí 0,5-1 kV, chlazení kap. dusíkem
- po dopadu rtg. fotonu vzniká pár elektron-díra, počet párů je úměrný energii fotonu
- vysoká rozlišovací schopnost



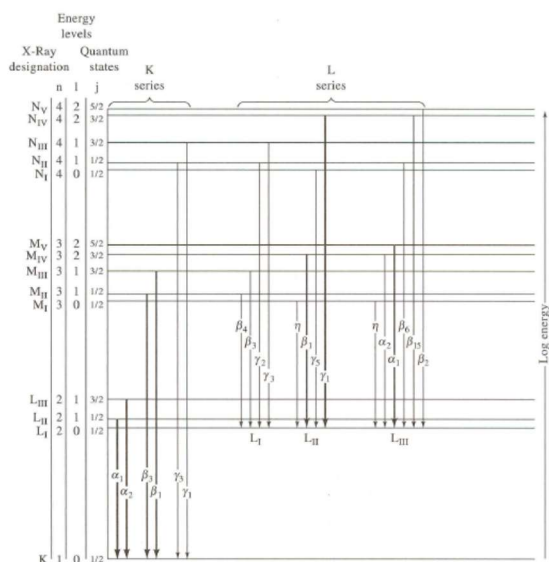
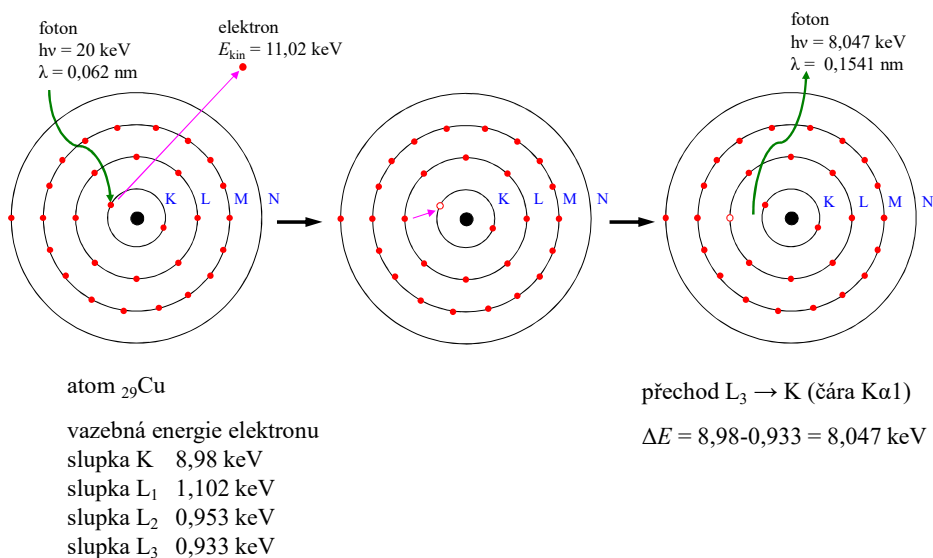
Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

X-Ray Fluorescence, zkratka XRF

- vysokoenergetické primární rentgenové záření po dopadu na vzorek vybudí a vytrhne elektron z vnitřní slupky atomů jednotlivých prvků, nejčastěji ze slupky K, případně L, M (*sekundární excitace atomů*)
- vakance ve slupce K (L, M...) se zaplní přeskokem elektronu z vyšší slupky (L→K, M→L...)
- energetický rozdíl je vyzářen jako fluorescenční tok fotonů sekundárního rentgenového záření
- atomy jednotlivých prvků emitují charakteristické rentgenové záření (čáry v řadách K, L, M... odpovídají přechodu elektronu na hladinu K, L, M...)
- měřením intenzity spektrálních čar lze zjistit prvkové složení vzorku (prvky B až U)

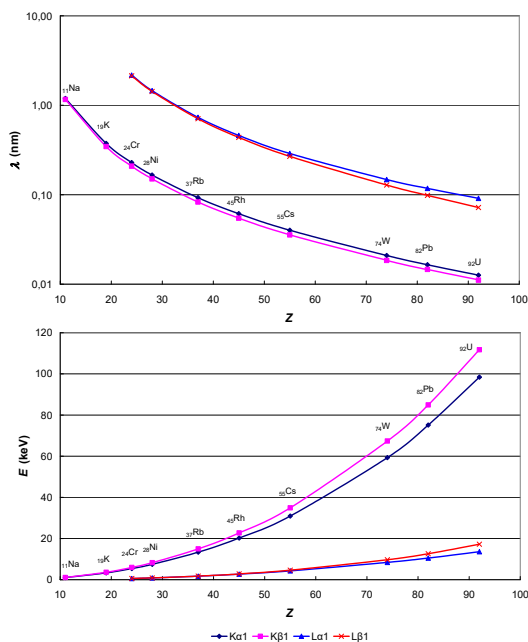
© VŠCHT Praha 2020

Podstata rentgenové fluorescence



Částečný
energetický diagram
přechodů elektronů
při emisi
charakteristického
rentgenového záření

Obrázek pochází z knihy
D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch: *Principles
of Instrumental Analysis*, Sixth Edition,
© BROOKS/COLE, 2007



Závislost vlnové délky a energie rentgenových spektrálních čar chemických prvků na protonovém čísle prvku

MOSELEYŮV zákon:

$$\lambda = \frac{1}{k \cdot (Z-1)^2}$$

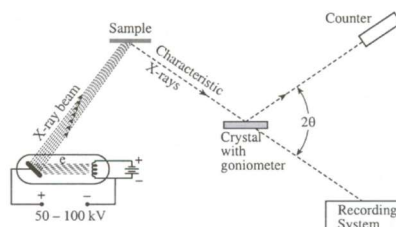
Druhy rentgenových fluorescenčních spektrometrů

- **vlnově disperzní (WD-XRF)**
 - přístroje klasické konstrukce s nejlepšími technickými parametry
 - velké rozměry, vysoká spotřeba energie
 - ze sekundárního (fluorescenčního) záření se izolují jednotlivé vlnové délky (čáry) difrakcí na krystalu
 - měří se intenzita jednotlivých izolovaných čar sekvenčně nebo simultánně
- **energiově disperzní (ED-XRF)**
 - menší a většinou i levnější přístroje
 - celé spektrum je analyzováno najednou polovodičovým detektorem
 - detektor mění energii fotonů na elektrické pulzy
 - výška pulzů je úměrná energii fotonu
 - počet pulzů je úměrný intenzitě záření
- **nedisperzní**
 - jednoduché přístroje s filtrem

© VŠCHT Praha 2020

Vlnově disperzní spektrometry

- zdroj primárního záření (rentgenka)
- pouzdro se vzorkem
- difrakční monokrystal
- detektor záření

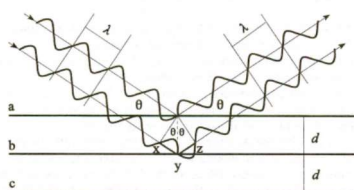


Obrázek pochází z knihy
N.K. Aras, O.Y. Ataman:
Trace Element Analysis of Food and Diet,
© RSC Publishing, 2006

Možnosti použití WD-XRF

- kvantitativní analýza prvků od B po U (častěji Na – U)
- tuhé vzorky kompaktní nebo zrnité (v atmosféře He)
- kapalné vzorky
- mez detekce 10–100 mg/kg

Difrakce rentgenového záření na krystalu



BRAGGOVA rovnice:

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

n řád spektra, $n = 1; 2; 3 \dots$

d mezivzrostová vzdálenost (mřížková konstanta)

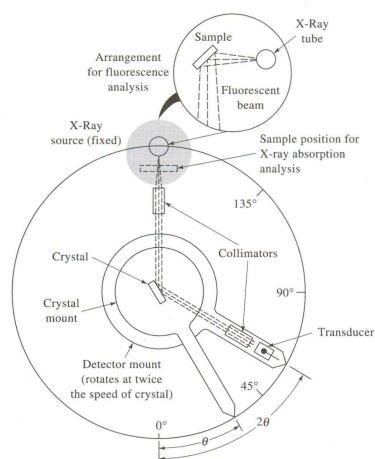
θ úhel mezi paprskem a rovinou krystalu

Paralelní paprsky se odrážejí od jednotlivých rovin krystalu ve fázi, jestliže vlnová délka splňuje BRAGGOVU podmínku. Zesílený reflektovaný paprsek takové vlnové délky lze pozorovat ve směru, který je vymezen úhlem θ vzhledem k rovině krystalu, respektive pod úhlem 2θ vzhledem k původnímu směru.

Krystaly používané pro vlnově-disperzní spektrometry

- LiF, NaCl, Ge, InSb
 - přírodní monokrystaly s malou mezivrstevnou vzdáleností
 - pro krátké vlnové délky (čáry těžkých a středně těžkých prvků)
- soli organických kyselin s těžkým kovem (Tl, Rb)
 - atomy kovu jsou uzlovými body v krystalové mřížce
 - např. kyselý ftalan thallný, rubidný
 - pro čáry lehčích prvků
- další látky: vinan ethylendiamonia, pentaerythritol, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
- uměle připravené multivrstevnaté krystaly
 - vrstvy těžkého kovu vložené do matrice lehkého prvku (Si)
 - pro čáry velmi lehkých prvků

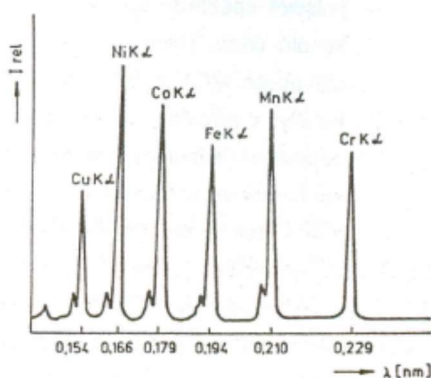
Schéma vlnově disperzního spektrometru



Obrázek pochází z knihy
D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch: *Principles of Instrumental Analysis*, Sixth Edition,
© BROOKS/COLE, 2007

Vlnově disperzní spektrum

závislost intenzity na vlnové délce nebo na difrakčním úhlu 2θ



část spektra přechodných kovů
– záznam vlnově disperzního
rentgenového fluorescenčního
spektrometru

Obrázek pochází ze skript
T. Černohorský, P. Jandera: *Atomová spektroskopie*,
Univerzita Pardubice, 1997

Energiově disperzní spektrometry

- přístroje s rentgenkou nebo s radioizotopovým zdrojem primárního záření
- neobsahují disperzní prvek
- používají polovodičový detektor, obvykle Si(Li)
 - velikost vznikajících impulsů je úměrná energii dopadajících fotonů, impulsy jsou zesíleny a tříděny podle velikosti multikanálovým analyzátozem
 - četnost impulsů v jednotlivých kanálech je úměrná intenzitě (počtu fotonů)
 - souhrn četností ve všech kanálech tvoří energiové spektrum
- možnost měření prvků od Na po U (horší detekční limity pro lehké prvky)

© VŠCHT Praha 2020

Požadavky na vzorek pro XRF analýzu

- tuhé kompaktní materiály (minerály, horniny, kovy...)
 - nejlépe úprava na zcela hladký a rovný povrch
 - broušení povrchu
 - tavení a příprava odlitku
- tuhé zrnité materiály
 - mletí na velikost částic 40 μm a následné lisování do tablet
 - tavení s boraxem a příprava boraxových perel
- kapalné vzorky
- vzdušné aerosoly
 - částice rozptýlené v ovzduší se zachytí na filtru

Další podmínky

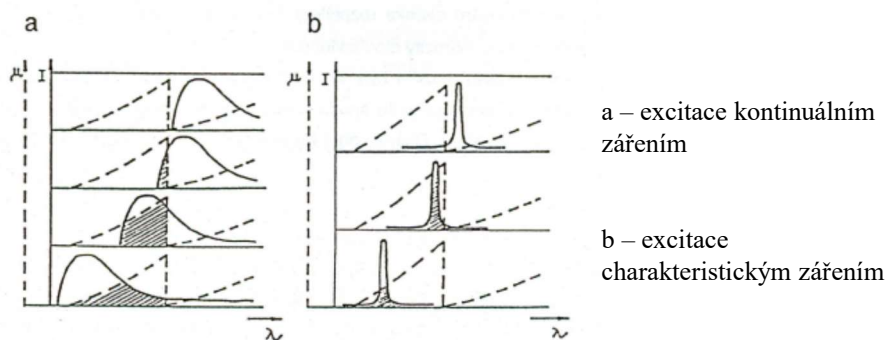
- pro stanovení lehkých prvků je nutné měřit vzorek umístěný v evakuovaném prostoru
- práškové vzorky a kapalné vzorky se měří v atmosféře helia

Kvantitativní analýza rentgenovou fluorescencí

Intenzita spektrální čáry měřené při XRF analýze závisí na těchto faktorech

1. obsah prvku ve vzorku
2. intenzita excitačního rentgenového záření
vyšší tok excitačních fotonů → vyšší fluorescenční tok
3. vlnová délka (resp. energie) primárního rentgenového záření
excitace je neúčinnější, je-li vlnová délka excitačního záření (λ_{\max} spojité části nebo λ spektrální čáry) těsně menší, než vlnová délka absorpční hrany excitovaného prvku
4. rentgenfluorescenční výtěžek
5. ztráty záření
6. matrice vzorku

Účinnost excitace v rentgenové fluorescenci

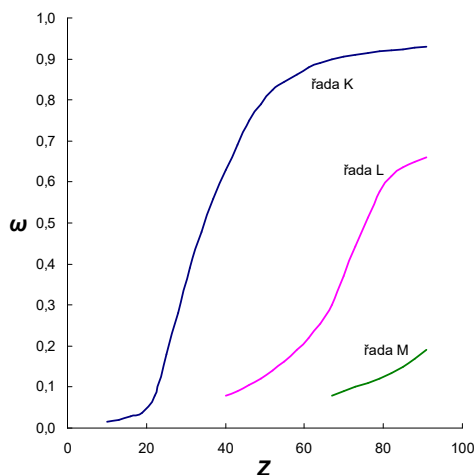


Obrázek pochází ze skript
T. Černohorský, P. Jandera: *Atomová spektroskopie*,
Univerzita Pardubice, 1997

Rentgenfluorescenční výtěžek

$$\omega_q = \frac{n_z}{n_q}$$

- výtěžek pro hladinu q je poměr počtu zářivých přechodů a počtu vakancí na hladině q
- závislost na protonovém čísle prvku (vysoké výtěžky u těžkých prvků)



Matriční efekty v XRF analýze

- **zvýšení signálu** indukované maticí
 - primární zesílená excitace analytu A excitovaným interferentem I
 $Z(\text{prvek I}) > Z(\text{prvek A})$
např. excitovaný Ni emituje čáry, které mohou zesíleně excitovat atomy Fe
 - sekundární zesílená excitace analytu B zesíleně excitovaným prvkem A, k jehož excitaci přispěl také excitovaný prvek I
 $Z(\text{prvek I}) > Z(\text{prvek A}) > Z(\text{prvek B})$
- **snížení signálu**
 - primární absorpce: zeslabení primárního excitačního záření
→ zeslabení signálu analytu
 - sek. absorpce : zeslabení fluorescenčního záření analytu A absorpcí atomy prvku C
 $Z(\text{prvek C}) < Z(\text{prvek A})$

Kvantifikace analytu v XRF analýze

1. Absolutní (bezkalibrační) metody

obsah prvku se vypočítá z intenzity spektrální čáry charakteristického záření prvku na základě znalosti

- energetického (vlnového) a intenzitního složení spektra
- fluorescenčního výtěžku
- zeslabovacího koeficientu pro primární a sekundární záření
- přístrojových konstant

používá se hlavně ve spojení s ED-XRF, kdy je známo celé spektrum vzorku

2. Kalibrační metody

- **metoda přidavku standardu**
použitelné pro práškové a kapalné vzorky (malé série vzorků)
přídavek analytu → zvýšení signálu
- **metoda vnitřního standardu**
prvek s podobnými absorpčními a excitačními vlivy
jako má analyt se přidává ke vzorku a kalibračnímu standardu
a měří se poměr intenzit $I(\text{analyt}) / I(\text{vnitřní standard})$
- **metoda tenké vrstvy**
vzorek ve velmi tenké vrstvě: předpokládá se eliminace rušivých vlivů matrice
- **kalibrace s matematickou korekcí rušivých vlivů matrice**
nejběžnější metoda
základní kalibrační křivky → odhad koncentrace prvku
korekce zahrnují koncentrace dalších prvků a jejich efekty

Matematické korekce při kalibracích XRF analýzy

- sestaví se základní kalibrační křivky jednotlivých prvků měřením binárních standardních směsí analyt-matrice kalibrace jsou polynomy druhého až třetího stupně
- analýzou vzorku se podle kalibračních křivek určí odhady hmotnostních zlomků jednotlivých prvků
- vypočte se korigovaný hmotnostní zlomek analytu jako první iterace z odhadu obsahu analytu a dalších prvků, např. podle vztahu

$$w_{i, \text{kor}} = w_i \cdot \left(1 + \sum_j K_j \cdot w_j + \sum_k M_k \cdot w_k / (1 + w_{i, \text{kor} - 1}) \right)$$

kde w_i je obsah prvku i odhadnutý ze základní kalibrační křivky

K_j je koeficient pro korekci absorpce vyvolané prvkem j

M_k je koeficient pro korekci zesílené excitace vyvolané prvkem k

$w_{i, \text{kor} - 1}$ je korigovaný obsah prvku i vypočtený v předchozí iteraci

- výpočet se opakuje v dalších iteracích

Přesnost (preciznost) kvantitativní analýzy

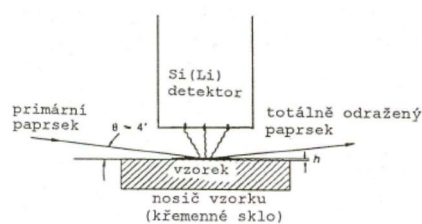
- RSD 1–2 %
u těžkých prvků (spektrální čáry 0,07–0,2 nm)
- RSD 2–5 %
u středně těžkých prvků (spektrální čáry 0,2–0,5 nm)
- RSD cca 10 %
u lehkých prvků

Rentgenfluorescenční analýza s totální reflexí

Total Reflexion X-Ray Fluorescence

- varianta ED-XRF
- vzorek v tenkém filmu je nanesen na rovnou, lesklou plochu nosiče
- prim. rentgenový paprsek dopadá na povrch pod malým úhlem a je úplně odražen
- fluorescenční záření je analyzováno těsně přiléhajícím polovodičovým detektorem
- nízké detekční. limity (2–10 pg)

Obrázek pochází ze skript
T. Černohorský, P. Jandera: *Atomová spektroskopie*,
Univerzita Pardubice, 1997



Možné aplikace XRF ve forenzní analýze

- kovy a slitiny (padělky mincí, šperků, uměleckých předmětů...)
- minerály, drahokamy
- povýstřelové zplodiny
- laky a povrchy předmětů
- sklo
- půda, horniny...

Přenosné přístroje pro rentgenovou fluorescenční analýzu

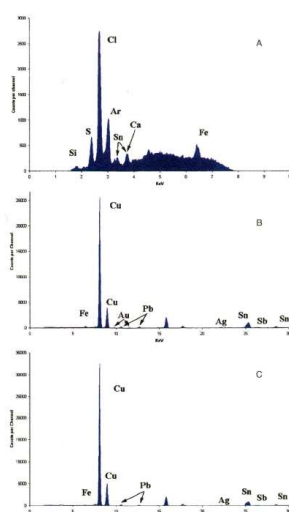


přenosný spektrometr
s malou rentgenkou
a polovodičovým detektorem
hmotnost 1,4 kg



přenosný spektrometr
s radioizotopovým zdrojem záření
a polovodičovým detektorem

Bronzová jezdecká socha Bartolomea Colleoniho v Benátkách autor Andrea del Verrocchio (okolo roku 1480)



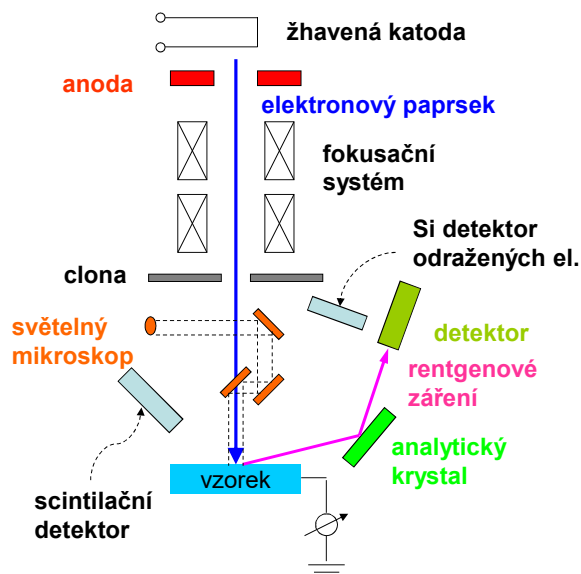
Obrázky pocházejí z knihy
*Portable X-Ray Fluorescence
Spectrometry: Capabilities for
In-Situ Analysis*,
Edited by P.J. Potts and M. West
© The Royal Society of Chemistry 2008

Elektronová mikroanalýza – EMA (analýza elektronovou mikrosondou – EMPA, EPMA)

Electron Microprobe Analysis, Electron Probe Microanalysis

- kombinace elektronové mikroskopie a rentgenové mikroanalýzy
- urychlené elektrony bombardují povrch vzorku
- elektronový paprsek je fokusován na velmi malou plochu
- probíhající děje:
 - vznik charakteristického rentgenového záření
 - pružné srážky → odražené elektrony
 - nepružné srážky → sekundární elektrony
 - absorpce elektronů
 - vznik viditelného záření (katodoluminiscence)

Zjednodušené schéma elektronové mikrosondy



- elektronové dělo
- elektro-optický systém pro řádkování elektronového paprsku
- rentgenový spektrometr
- scintilační detektor sek. elektronů
- detektor odražených elektronů
- vakuový systém

© VŠCHT Praha 2020

Analytické informace získávané elektronovou mikroskopou

1. hustota sekundárních elektronů – zobrazení povrchu vzorku

sek. elektrony jsou detekovány scintilátorem
převod signálu z plochy vzorku na obrazovku:

více el. → světlejší obraz

nerovný povrch více absorbuje sek. elektrony

→ topografie povrchu

(vysoká ostrost obrazu: rozlišení cca 5 nm)

2. hustota odražených elektronů – fázová analýza a topografie

počet odražených el. závisí na protonovém čísle atomů vzorku

lehké atomy – menší schopnost odrážet el. → tmavší obraz

těžší atomy – větší schopnost odrážet el. → světlejší obraz

signály ze dvou detektorů elektronů:

součet signálů (zesílení) – zobrazení kompozice povrchu

rozdíl signálů (potlačení vlivu Z) – zobrazení topografie povrchu

menší prostorové rozlišení

(cca 50 nm)

Analytické informace získávané elektronovou mikroskopou

3. rentgenové záření – prvkové mapy povrchu

charakteristické záření prvku – informace o povrchové

koncentraci prvku

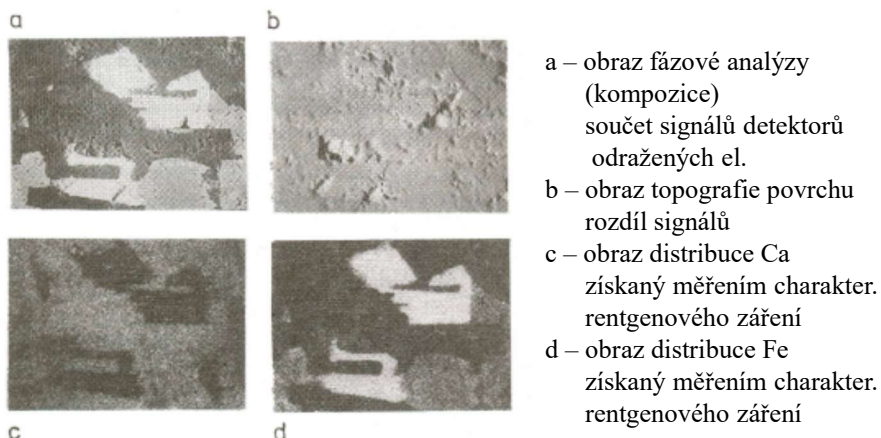
hloubka průniku v povrchu vzorku: jednotky μm

skenování povrchu – zaostření dopadajícího paprsku

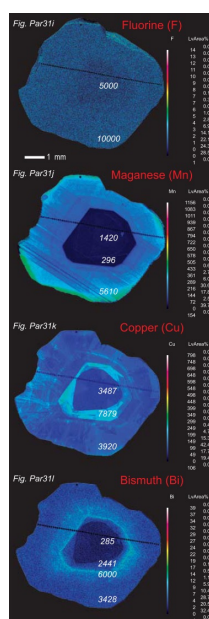
– liniový konc. profil – skenované body tvoří přímku (křivku)

– plošná koncentrační mapa prvku – plošné řádkování paprsku

Příklad použití elektronové mikrosondy: analýza čediče



Obrázky pocházejí z knihy
J. Garaj: *Analytická chemie*,
Alfa, Bratislava, 1987



Prvkové mapy F, Mn, Cu a Bi
na povrchu řezu turmalínem

Požadavky na vzorek pro analýzu elektronovou mikrosondou

- hladký a rovný povrch
- elektricky vodivý povrch
nevodivé vzorky se pokrývají velmi
tenkou vrstvou (nm) Al, Au nebo C
- vzorky musejí být tepelně stálé
a stálé ve vakuu (10^{-3} Pa)

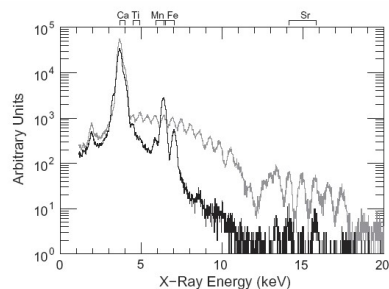
Metoda PIXE

Particle-Induced X-Ray Emission
Proton-Induced X-Ray Emission

- vzorek se bombarduje proudem protonů nebo α -částic o energii 2-5 MeV
- proud částic je fokusován na malou plochu vzorku cca $10 \times 30 \mu\text{m}$, proudová hustota 1 pA/mm² až 100 nA/mm²
- vzorek musí mít rovný a hladký povrch (leštění povrchu)
- vzorek emituje charakteristické rentgenové záření
→ kvalitativní a kvantitativní nedestruktivní prvková analýza
- stanovení prvků od C po U
- mez detekce: desetiny až jednotky $\mu\text{g/g}$
nejvyšší citlivost pro prvky Ca až Zr a Re až U

Aplikace metody PIXE

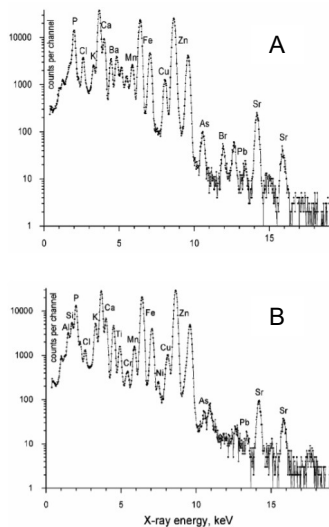
- sklo, keramika
- kovové materiály
- střelivo a výbušniny
- biologické materiály (dřevo, kosti, zuby)



PIXE spektrum úlomku neznámého skla z okna automobilu (černá křivka) a kontrolní spektrum standardního skla známého prvkového složení (šedá křivka)

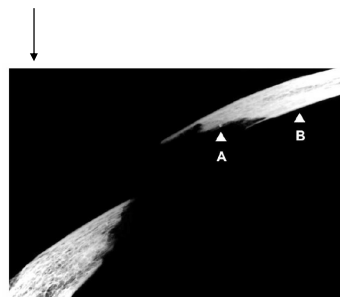
Obrázek pochází z článku
L.J. Jisonna et al.: Forensic analysis of tempered sheet glass by particle-induced X-ray emission (PIXE).
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 269, 1067–1070, 2011

© VŠCHT Praha 2020



Analýza prvkového složení kostí metodou PIXE

snímek žebra roztržitého projektilem s vyznačenými místy měření spektra



Obrázky pocházejí z článku
M.W. Warren et al.: Elemental analysis of bone: proton-induced X-ray emission testing in forensic cases. *Forensic Science International*, 125, 37–41, 2002

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2020