

BP43

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Stanovení uhlíku a síry v geomateriálech (The determination of carbon and sulfur in geomaterials)

Bakalářská práce

Adéla Svatá



Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Ondřej Šebek

Praha 2008

ABSTRAKT

Cílem práce bylo získat přehled o stanovení uhlíku a síry v pevných vzorcích. Pro účely mé práce jsem se zabývala zejména geomateriály, tedy materiály, které mají většinou svůj přirozený původ v přírodě.

Jako studovaný materiál byly použity standardní referenční materiály, které mají předem určené obsahy jednotlivých složek. K jejich elementární analýze byl použit přístroj firmy Eltra, Germany, konkrétně model CS 530. Ten je konstruován především pro analýzu uhlíku a síry v pevných vzorcích. Mým úkolem bylo dokázat, jak kvalitně jsou tyto přístroje schopny měřit. A výsledky srovnat právě se známými hodnotami jednotlivých referenčních materiálů.

Získaná data ukazují, že tato moderní metoda je schopna provádět analýzu s velikou citlivostí a odchylky či nepřesnosti jsou způsobovány především lidským faktorem. A to jak při odběru vzorků, tak při pozdější manipulaci s nimi. Samy přístroje jsou schopny poskytovat analýzu na velmi vysoké úrovni a případné chyby jsou způsobovány zejména jejich omezenou životností nebo například zanášením drobných částecek do analyzátoru a jejich případná nedostatečná údržba.

SUMMARY

The objective of my research was elaborate analysis, which show kind of methods that can determine elements in materials. For my work I studied geomaterials. This materials are usually from nature.

I used Standard reference materials, which have specific quantification. For the elementary analysis I used apparatus by Eltra, Germany. It is built for carbon and sulfur analysis. I demonstrate the function and correctness of this analysis.

The results of my analysis show, that this modern methods have very high sensitivity and abnormalities is implicate by human factor at first.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1 Geomateriály	2
2.2 Uhlík	3
2.2.1 Výskyt	4
2.3 Síra	6
2.3.1 Výskyt	6
2.4 Elementární analýza	8
2.5 Přístroje Eltra pro elementární analýzu	9
2.5.1 CS-500: Stanovení Uhlík/Vodík/Síra	9
2.5.2 CS-530: Stanovení Uhlík/Síra	10
2.5.3 TIC Modul	11
2.6 Referenční materiály	12
2.6.1 Primární referenční materiál	12
2.6.2 Sekundární referenční materiál	12
3. PRAKTICKÉ MĚŘENÍ REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ	14
3.1 Referenční materiály	15
3.1.1 NIST 2702, Inorganic in marine sediment	15
3.1.2 NIST 1d, Limestone, Argillaceous	16
3.1.3 NIST 886, Refractory gold ore	16
3.1.4 NIST 2710, Montana soil	17
3.2 Podmínky měření	17
3.3 Přesný postup měření	18
3.4 Zpracování dat	18
3.5 Výsledky analýz	20
4. ZÁVĚR	22
5. POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE	23

1. ÚVOD

Název práce je stanovení C a S v geomateriálech. Jedná se o název dosti široký. Mým úkolem bude zabývat se skutečnostmi nejen v jakých obsazích, případně formách, se mohou konkrétní prvky v přírodě vyskytovat, ale bude se jednat především o pohled na moderní metody zjišťování koncentrací těchto prvků. V dnešní době již existuje široký výběr možností pro tato stanovení. Pro předkládanou práci byla využita analytická technika umístěná v Laboratořích geologických ústavů, (přístroj firmy Eltra CS 530). Pro práci byly používány materiály s předem určenou hodnotou obsahů těchto prvků, tzv. referenční materiály. Jedná se tedy především o souhrn možností, jak využívat moderní přístroje konkrétně, popis práce s nimi a na základě výsledků měření určit průměrné hodnoty obsahů, odchylky při měřeních a spolehlivost tohoto způsobu analýzy.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Geomateriály

Tento nepřehledně vyhlížející termín, který je v práci užíván není u nás ještě běžně používaný, avšak ve světových literaturách se objevuje poměrně hojně. Geomateriály sami o sobě vlastně představují, jak název napovídá, nějaké geologicky odvozené materiály.

V souvislosti s tímto spojením jsou nejčastěji označovány materiály ve stavebnictví a souvisejících oborech. Můžeme k nim zahrnout například veškeré přírodní stavební materiály, jako skalní horniny, půdy či jednotlivé minerály, ale někdy i beton a další. V širším měřítku, které je pro tuto práci více odpovídající, však můžeme do geomateriálů zahrnout spíše i všechny možné materiály přírodního původu. Tudíž zde předpona geo- bude velmi výmluvně a plně reprezentovat spojení se Zemí. Můžeme k nim tudíž zahrnout nejen všechny minerály a horniny, které se ukazují jako nejdůležitější, ale i veškerou živou hmotu, tedy rostliny i živočichy, kteří se nacházejí například v půdě nebo na ní žijí.

Laboratoře, které se dnes zabývají geomateriály s nimi pracují ve všemožných spojeních. Od zmíněných stavebních materiálů a jejich vlastností, přes studium mechaniky zemin, až přes zkoumání těch nejmenších částí hmoty. U nás patří k nejznámějším Oddělení laboratorního výzkumu geomateriálů při Ústavu geoniky AV ČR. Mezi hlavními tématy výzkumu těchto laboratoří jsou geologie uhelných pánví, zpracování a analýza obrazu geomateriálů a stavebních hmot, zjišťování fyzikálních vlastností geomateriálů a podobně. Ve světě patří tato problematika také k řešení nejrozličnějších vědeckých týmů. Pro představu o různorodosti za všechny je možné uvést například Center for applied geomaterials research při Georgia Tech, School of civil and environmental engineering v Atlantě, USA. Jako další například Laboratory of geomaterials, National Technical university of Athens a další.

Pro potřeby řešení této práce jsou považovány za geomateriály všechny materiály, které se běžně vyskytují v přírodě. Ke stanovení jednotlivých prvků z těchto materiálů může sloužit elementární analýza, prováděná všemi možnými instrumentálními metodami. Může být tedy analyzovaná konkrétní hornina, či neznámá půda nebo například strusky z elektráren. Nebo jako další například opadané listy ze stromů, či nějaký další biologický materiál. Ten může dokonce obsahovat jak uhynulé živočichy, tak jenom materiál, který může tuto živou složku zahrnovat.

2.2 Uhlík

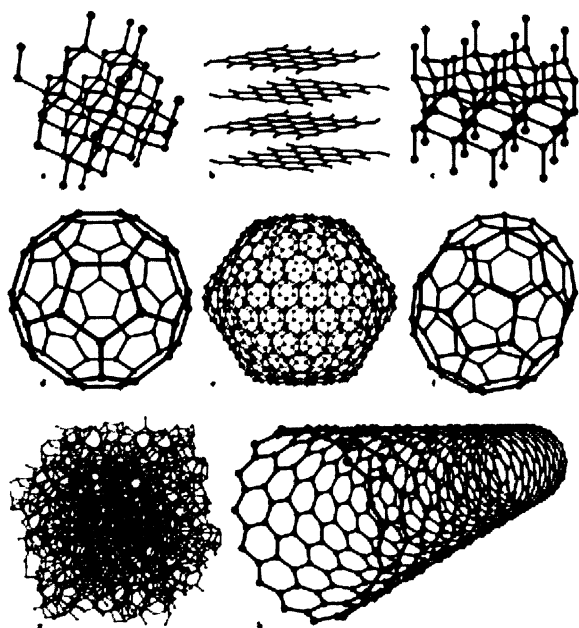
Uhlík, v latinském překladu Carboneum je chemický prvek tvořící základní stavební kámen všech organických sloučenin a tím i živých organismů na naší planetě. Sloučeniny uhlíku jsou jedním ze základů světové energetiky, kde především fosilní paliva jako zemní plyn nebo uhlí slouží jako zdroj pro výrobu elektrické energie, dále slouží k vytápění a nesmím opomenout produkty zpracování ropy pro pohon motorů spalovacích i pro silniční dopravu. Chemický průmysl produkuje výrobky na bázi uhlíku, které jsou potom součástí našeho každodenního života. Jedná se nejen o plastické hmoty, umělá vlákna, náterové materiály či léčiva, ale i o mnoho dalších.

Jeho chemická značka odvozená od latinského názvu je C. Mezinárodní název uhlíku Carbon je také odvozen od latinského Carbo, jak staří Římané původně označovali dřevěné uhlí. Byl tedy znám již v pravěku ve formě dřevěného uhlí nebo sazí, ale jako prvek existuje oficiálně až od druhé poloviny osmnáctého století (Grégr, 2006).

Uhlík je typický nekovový prvek, který se široce vyskytuje v přírodě, ale jen dvě polymorfní modifikace byly nalezeny na Zemi jako minerály. Byly to grafit a diamant. Elementární uhlík byl dokázán i ve vesmíru. Na Slunci, hvězdách, kometách a v atmosféře planet. Grafit a diamant jsou tedy všeobecně známé modifikace uhlíku. Mineralogové dále popsali ještě další zvláštní modifikace jako lonsdaleit, tedy hexagonální diamant, který byl objevený 1967 v Canyon Diablo v Arizoně. Světlý alotrop chaoit byl potom nalezen v roce 1968 v kráteru Ries v Bavorsku. Uměle byly dále v posledních zhruba třiceti letech připraveny i další modifikace. Od roku 1985 se řadí ke známým alotropickým modifikacím uhlíku diamantu a grafitu také fullereny. Tento název označuje nově objevené sférické molekuly, složené z pěti nebo častěji i šestičlenných kruhů atomů uhlíku. Prostorově jsou uspořádány do kulovitého tvaru a tím jsou mimořádně odolné vůči vnějším fyzikálním vlivům. Zatím k nejstabilnější patří molekula tvořená ze šedesáti uhlíkových atomů. Fullereny jsou připravovány uměle a to pyrolýzou organických sloučenin laserem. Za objev těchto sloučenin byla v roce 1996 udělena Nobelova cena R.F. Curlovi, R.E. Smalleymu a H.W. Krotovi. V současné době jsou tyto sloučeniny velmi intenzivně studovány v řadě špičkových vědeckých institucí na celém světě. Tyto poznatky a další výše citované základní informace jsou uváděny například na internetovém odkazu www.circuit.eu. Pro představu o struktuře jednotlivých modifikací je přiložen Obr. 1.

Uhlíková nanovlákna jsou uměle vytvořené mikroskopické trubičky složené z atomů uhlíku o tloušťce několika nanometrů. Předpokládá se jejich využití například při výrobě velmi pevných a zároveň lehkých materiálů či tkanin, v elektronice, jako ideálního materiálu pro uchování čistého vodíku pro palivové články a mnohé další.

S rozvojem molekulárního modelování a počítačové chemie jsou vytvářeny další modely struktur uhlíku a předpovídány jejich vlastnosti. Tyto struktury jsou vyvíjeny například pro konstrukci anod lithiových dobíjecích galvanických článků a další možné bohaté využití v budoucnosti (www.sciencemag.org).



Obr. 1. Modifikace uhlíku: diamant, grafit, lonsdaleit, fullereny (C₆₀,C₅₄₀,C₇₀), amorfní C, nanotuby (řazeno v pořadí shora a zleva), (www.uhlik.navajo.cz)

2.2.1 Výskyt

Z anorganických sloučenin je důležitý především oxid uhličitý CO₂, který se podílí na vytváření rostlinných tkání v procesu zvaném fotosyntéza a současně se vrací do atmosféry při dýchání živých organismů a spalování fosilních paliv. Ve vodě se CO₂ rozpouští za vzniku velmi slabé kyseliny uhličitě H₂CO₃. Známý jsou především soli této kyseliny - uhličitany. Uhličitan vápenatý CaCO₃ pod obecným názvem vápenec a uhličitan hořečnatý MgCO₃, tedy magnezit. Se sírou vytváří uhlík toxickou kapalnou sloučeninu sirouhlík CS₂. Oxid uhelnatý CO je značně toxický plyn, který blokuje krevní barvivo hemoglobin a znemožňuje tak dýchání. Jeho nebezpečí spočívá především v tom, že je bezbarvý a bez zápachu a člověk proto jeho přítomnost v okolí nemůže poznat svými smysly. Byl příčinou mnoha smrtelných otrav v uhelných dolech nebo v domácnostech, kde se k topení používal svítiplyn. S dusíkem tvoří uhlík kyanidový ion CN⁻. Další kyanovodík (HCN) patří také k mimořádně toxickým látkám. V tomto případě však můžeme detekovat čichem jeho silný zápach po hořkých mandlích. S kovovými prvky tvoří uhlík sloučeniny zvané karbidy. Nejznámější je karbid vápenatý CaC₂, který při reakci s vodou uvolňuje acetylen a byl dříve používán ke svícení v lampách, tzv. karbidkách. Poměrně známý je i karbid křemíku SiC neboli karborundum, který má krystalickou strukturu podobnou diamantu a vyznačuje se mimořádnou tvrdostí.

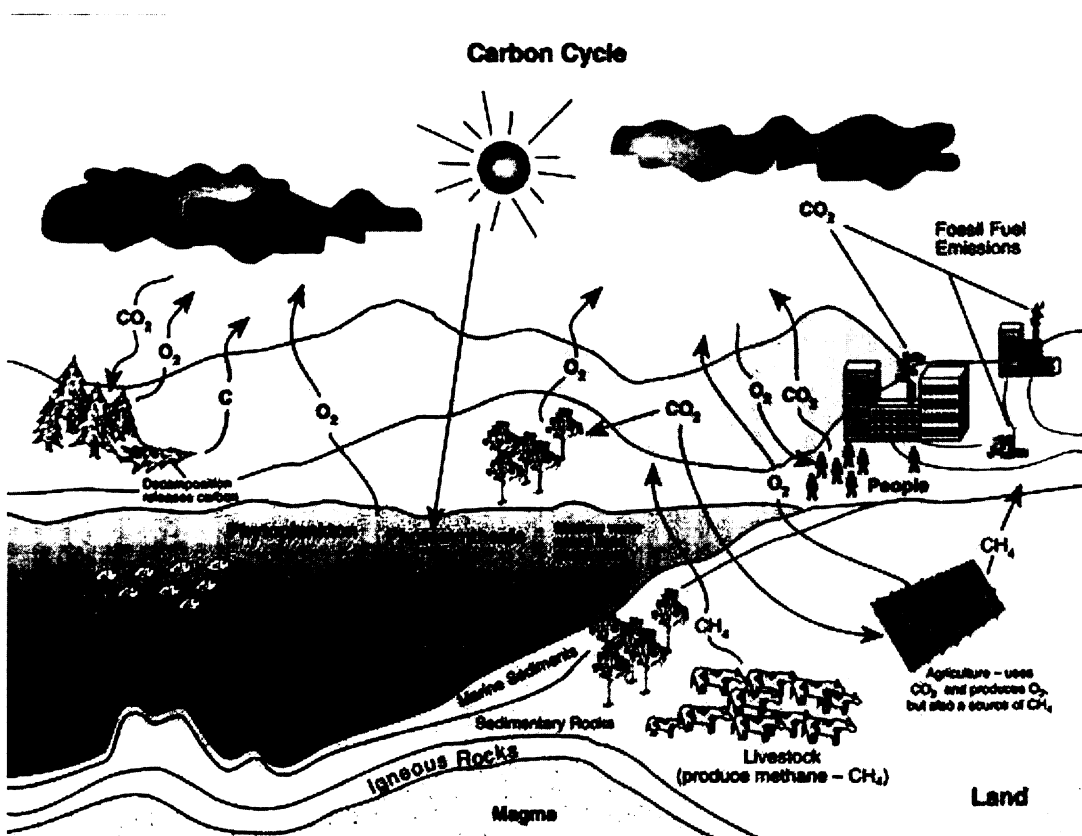
Organické sloučeniny jsou chemické látky, které obsahují alespoň jeden atom uhlíku a téměř vždy atom vodíku, převážná většina přitom má spolu vázané atomy uhlíku vazbou C-C. Každý atom uhlíku je schopen vytvářet celkem čtyři tyto tzv. jednoduché vazby, kromě toho i vazbu dvojnou C=C a vazbu trojnou C≡C. Mohou proto vznikat dlouhé řetězce a molekuly s rozvětvenou nebo cyklickou strukturou. Společně s uhlíkem se v těchto molekulách váží i další prvky, především biogenní prvky vodík, kyslík, dusík, síra a fosfor, ale mohou to být i halogeny, křemík a mnoho dalších. Díky tomu

existuje nesmírně mnoho kombinací; v dnešní době je známo více než 10 milionů organických sloučenin.

Právě díky této obrovské rozmanitosti se organické látky staly oním základním stavebním kamenem živé hmoty. Každá buňka živého organismu obsahuje desetitisíce chemických sloučenin, které mají tu jedinou společnou vlastnost, že jejich základní skelet je tvořen atomy uhlíku v různých vazebných stavech.

Na Zemi i ve vesmíru je uhlík poměrně značně rozšířeným prvkem. V zemské kůře je jeho obsah uváděn s relativně vysokým rozptylem v rozmezí 200 – 800 mg/kg, obsah v mořské vodě činí 28 mg/l. Ve vesmíru připadá jeden atom uhlíku přibližně na 20 000 atomů vodíku.

Cyklus uhlíku je tedy pro jeho důležitost a všestrannost jedním z nejdůležitějších v přírodě. A je samozřejmě úzce spojen se zřetelnými dalšími cykly. Pro zajímavost se například ještě zmíním o atmosferickém oxidu uhličitém a vodě. Jedním z mechanismů, které udržují relativně konstantní a nízké množství oxidu uhličitého v atmosféře, je reakce s karbonáty a silikáty, díky disociaci kyseliny uhličitě ve vodě. Tyto reakce udržují dlouhodobě koncentraci CO_2 v atmosféře v rozmezí mezi 200-6000 ppm po dobu posledních 100 milionů let (Berner a Lasaga, 1989). Na Venuši, kde atmosferický CO_2 pro nepřítomnost vody nemůže reagovat s jednotlivými minerály, zůstává obsah CO_2 v atmosféře vysoký a intenzivní skleníkový efekt způsobuje vysokou teplotu povrchu.



Obr. 2. Cyklus uhlíku v přírodě (<http://daac.gsfc.nasa.gov>)

2.3 Síra

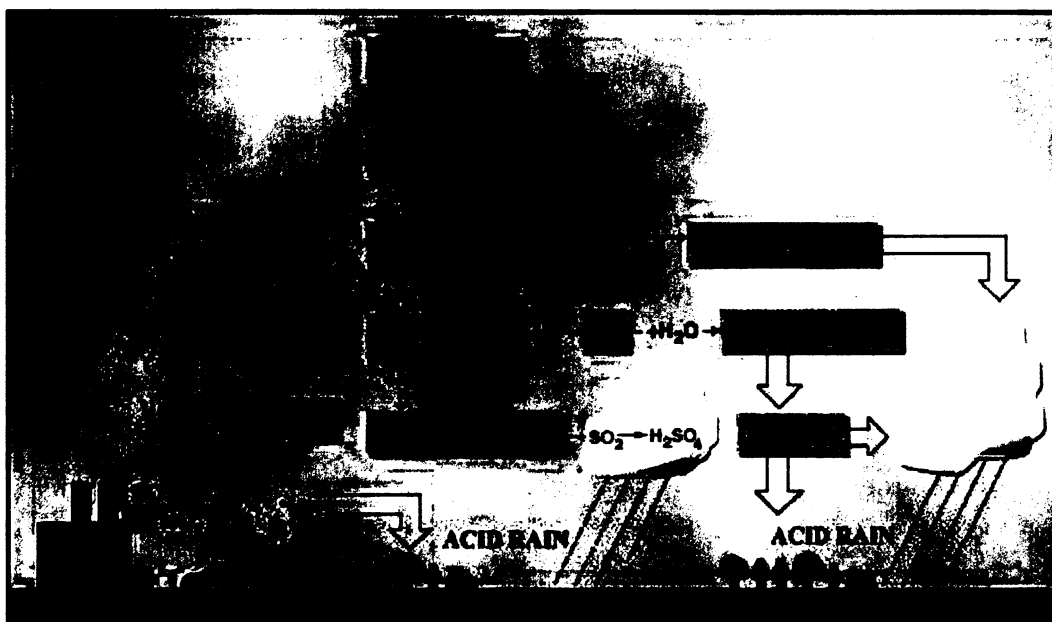
Síra, latinsky i anglicky zvaná Sulphur, byla objevena ve středověku. V přírodě vyskytuje volná i vázaná ve sloučeninách. Volná se vyskytuje v blízkosti sopek a je také obsažena v sopečných plynech, jako je například sulfan a oxid siřičitý. Nejčastěji se však vyskytuje vázaná ve formě sulfidů a síranů. Síra je také významný biogenní prvek. V organických sloučeninách je obsažena v bílkovinách. Síra je pevná a krystalická látka, která má žlutou barvu. Vyskytuje se v několika alotropických modifikacích. Jako kosočtverná síra, která je stálá při laboratorní teplotě. Ta přechází při 95°C na síru jednoklonnou. Vzájemně se liší pouze uspořádáním těchto molekul v krystalové struktuře. Zahříváním jednoklonné síry nad 119°C připravíme tzv. kapalnou síru, která je známá jako hustá viskózní kapalina, jejímž dalším zahříváním vznikají hnědé páry. Prudkým ochlazením těchto par vzniká sírný květ, který má podobu žlutého prášku. Při prudkém ochlazení kapalně síry dostaneme síru plastickou, která však není stálá a postupně přechází na modifikaci kosočtvernou. Molekuly plastické síry vytvářejí dlouhé polymerní řetězce, které jsou také příčinou její plastičnosti. Síra je středně reaktivní látka, která se přímo slučuje téměř se všemi prvky. Má oxidační i redukční účinky. Jelikož je síra poměrně reaktivní prvek, přímo se tedy slučuje se všemi prvky kromě vzácných plynů, dusíku, telluru, jodu, iridia, platiny a zlata (www.circuit.eu).

2.3.1 Výskyt

Síra svým příspěvkem tvoří přibližně 0,03 - 0,09 % část zemské kůry, v mořské vodě se její koncentrace pohybuje kolem 900 mg/l. Ve vesmíru připadá 1 atom síry přibližně na 60 000 atomů vodíku. Jako čistý prvek se vyskytuje především v oblastech s bohatou vulkanickou činností nebo v okolí horkých minerálních pramenů. Hlavní oblasti kde dochází k těžbě síry jsou Polsko, Povolží, Kazachstán nebo USA. Velmi významný je výskyt síry v různých rudách na bázi sulfidů. K nejznámějším patří sfalerit (ZnS), pyrit (FeS₂), galenit (PbS), cinabarit či rumělka (HgS₂) a chalkopyrit (CuFeS₂). Nejznámějším minerálem na bázi síranů je síran vápenatý tedy sádrovec. Síra se v poměrně značném množství vyskytuje i v horninách biologického původu tedy v uhlí a ropě. V atmosféře je síra přítomna ve formě svých oxidů, především siřičitého, ale i sírového. Způsobuje to především nekontrolované spalování fosilních paliv s vysokým obsahem síry, ale i vulkanická činnost: při erupci sopek dochází k emisi značných množství sloučenin síry. Síra je podstatnou složkou biologických materiálů a vyskytuje se v různých bílkovinách, přítomných prakticky ve všech živých organizmech. Existují bakterie, které jako zdroj energie využívají sloučeniny síry namísto kyslíku. Síra je obsažena v řadě molekul, nezbytných pro fungování živých organismů. Typické jsou esenciální aminokyseliny jako cystein a methionin, které tvoří součást bílkovin, přítomných prakticky ve všech živých organismech.

Síra je tedy co do zastoupení v zemské kůře 14. nejhojnější prvek. Mezi biogeochemickými cykly hlavních prvků je cyklus síry vedle cyklu dusíku jedním z nejvíce aktivitou ovlivněných biogeochemických procesů. Bylo zjištěno, že antropogenní emise sloučenin síry do atmosféry jsou stejného řádu jako emise přírodní (Andreae, 1985). Vzrůstající obsah oxidů síry v atmosféře jako důsledek lidské činnosti se tedy stal velkým ekologickým problémem, především ve spojení s energetikou a vytápěním, neboť se v poměrně velkém množství vyskytuje v uhlí. Emise síry spjaté se spalováním fosilních paliv jsou největším zdrojem síry v atmosféře (Müller, 1984). Tyto oxidy reagují s vodní parou obsaženou ve vzduchu za tvorby kyseliny siřičité a sírové a dostávají se zpět na zem ve formě kyselých dešťů, jak ukazuje Obr. 3. Po vsáknutí do půdy pak mění její pH na kyselější, což negativně ovlivňuje růst řady rostlin. Typickým příkladem je vymírání jehličnatých lesů v Krušnohoří

a v Krkonoších. V posledních letech se projevuje snaha o zmírnění tohoto efektu pomocí odsiřování elektrárenských dýmů, většinou za použití alkalických sorbentů jako je mletý vápenec nebo magnezit. Definitivní řešení této problematiky však zřejmě spočívá ve využití jiného typu energetických zdrojů. Zásah člověka do biogeochemického cyklu síry je přitom jedním z nejmarkantnějších zásahů do látkového metabolismu Země. Při všech negativních důsledcích spjatých s antropogenní mobilizací síry je nutno konstatovat snad jeden z "pozitivních" důsledků. Aerosol obsahující sloučeniny síry představuje většinu kondenzačních jader oblačnosti. Tato kondenzační jádra umožňují vznik kapiček tvořících oblaka. Oblačné kapky rozptylují světelné záření, což vede k odrazu části sluneční energie zpět do Vesmíru. Síranový aerosol tím působí proti skleníkovému efektu.



Obr. 3. Cyklus síry - kyselý déšť (<http://www.globalchange.umich.edu>)

Důležité je ještě též přidat poznatek, že biogeochemický cyklus uhlíku a síry spolu velice úzce souvisí. V živé hmotě se vyskytují oba prvky většinou současně. Jejich oxidované formy jsou velice mobilní oproti formám redukovaným a například bakteriální redukce síranu je doprovázena spotřebou organického uhlíku (Mihaljevič a Moldan, 2000).

2.4 Elementární analýza

Elementární analýza slouží hlavně jako prostředek pro důkaz a stanovení obsahu vybraných chemických prvků. Jedná se většinou o proces spálení látky různými způsoby. Po jejím spálení v proudu kyslíku se vzniklá voda a oxid uhličitý buď absorbují v předem zvážených nádobkách s vhodnými absorbenty a stanoví gravimetricky, nebo určí plynovou chromatografií v automatických analyzátoch.

Pro stanovení obsahů prvků a jejich sloučenin v biologických materiálech a dalších materiálech životního prostředí jsou tedy dnes používány moderní instrumentální analytické metody, jako je atomová spektrometrie ve všech známých modifikacích, metody molekulové spektrofotometrie, elektrochemické metody, hmotnostní spektrometrie, nukleární analytické metody a mnoho dalších. Pro stanovení jednotlivých sloučenin či typů vazeb analyzovaných prvků pak vystupují do popředí metody plynové či kapalinové chromatografie často v kombinaci s některou z výše uvedených metod. Měřicí přístroje, které jsou pro tyto analýzy k dispozici, jsou schopny stanovovat obsahy prvků v širokém rozmezí, na velmi nízkých koncentračních hladinách, s vysokou přesností a na vysokém stupni automatizace. Vlastní měření obsahu prvků je potom však jen součástí analytického systému, který zahrnuje odběr a skladování vzorku, přípravu vzorku k analýze, vlastní měření a konečně vyhodnocení a interpretaci naměřených dat. Každá z výše uvedených složek analytického systému může do tohoto systému vnášet řadu problémů, které jsou zdrojem chyb významně ovlivňujících konečný výsledek.

Je nutno zabezpečit vhodné podmínky skladování vzorku tak, aby byla zachována stabilita analyzovaného prvku či sloučeniny a nedocházelo k nežádoucím chemickým změnám. Většina z výše uvedených instrumentálních analytických metod, při nichž tedy analyzujeme nejrůznější geologické, biologické či zemědělské materiály, tudíž vyžaduje pro vlastní měření přítomnost analytu v roztoku. Pro stanovení celkových obsahů prvků ve vzorcích volíme destrukci matrice vzorku a převedení analytů do roztoku, tedy rozklad nebo mineralizaci vzorku.

Jak již bylo řečeno, v analytické praxi můžeme pro stanovení obsahů chemických prvků využít širokou škálu instrumentálních analytických metod, z nichž jsou v analytické praxi nejběžnější metody spektrální. Po výběru analytické metody pak následuje optimalizace podmínek měření. Pro optimalizaci metody je vhodné využít referenčního materiálu, což je v podstatě komerčně dostupný materiál se známým obsahem sledovaných prvků, který by měl svým složením pokud možno co nejlépe odpovídat analyzovanému materiálu. Jedině tak je možno zajistit objektivní posouzení možných interferencí při stanovení prvků či dalších nepříznivých vlivů způsobených matricí analyzovaného vzorku, které mohou významně ovlivnit výsledek analýzy (Száková, Tlustoš, 2005). Více o referenčních materiálech bude uvedeno v dalších kapitolách.

2.5 Přístroje Eltra pro elementární analýzu

2.5.1 CS-500: Stanovení Uhlík/Vodík/Síra

CHS-500 patří k nejnovějším technologiím. Je konstruován pro rychlé „simultánní“ určení uhlíku, vodíku, a síry v materiálech jako je uhlí, koks, rudy, minerály, struska a podobně. Tento přístroj je vybaven třemi nezávislými infračervenými komorami. Jejich citlivost může být přizpůsobena pro konkrétní pokrytí specifických požadavků konkrétní analýzy. Délky infračerveného záření mohou být jednotlivě selektovány pro optimální přesnost nízké nebo vysoké úrovně C, H a S. CHS-500 je charakterizován především mikrokontrolní jednotkou, vysokoteplotně odolnou tavnou pecí pro více než 1500 °C a zabudovanými infračervenými detektory s automatickým nulováním a automatickou kontrolou rozpětí. Oddělené skříňky eliminují vliv teploty mezi pecí a analytickou jednotkou. Design přístroje též umožňuje snadnější údržbu, ve srovnání s jednokomorovými analyzátoři. Plyny ze spalování z pece procházejí nejdříve vodíkovou komorou a potom skrz pohlčovač vlhkosti. Suché plyny potom procházejí CO₂ a SO₂ komorami. Protože tam již není přítomna žádná vlhkost, není v těchto částech už žádný účinek vodíku.

Vzorek je navážen do spalovací lodičky na elektronických váhách, které jsou propojeny s počítačem. Po zmáčknutí knoflíku je váha transferovaná do počítačového programu. Pro naše potřeby může být váha vzorku též vložena manuálně. Keramická lodička se vzorkem je umístěna na plošince při vstupu do pece. Pro zahájení procesu analýzy stiskneme patričnou startovací klávesu. Vzorek je vložen do pece. Na konci celého procesu se výsledky objeví v počítačovém programu.

Počítačová kontrola je prováděna softwarem 2000/XP. Kompletní kontrola analyzátoru a jednoduchý pracovní postup je poskytován spuštěným programem připojeným k analyzátoru.

Infračervené komory těchto přístrojů nevyžadují žádné manuální nulové upravování. Nula a citlivost rozlišení infračervených cel je permanentně a automaticky kontrolována elektronicky. Detektory využívají pevně zabudované senzory kombinované s infračervenými filtry. Senzory nejsou vyplněné plynem, tak je eliminován možný dlouhodobější problém s jeho unikáním. CHS-500 je vybaven třemi nezávislými infračervenými komorami pro určení C, H a S. Upravování délek v jednotlivých celách slouží k docílení maximální přesnosti pro celkovou analyzovanou úroveň každého klienta. Vodíková infračervená komora je zahřata na teplotu nápadně vyšší než 100 °C pro zabránění kondenzace vlhkosti.

CHS-500 je přístroj vysokou kvalitou, proto je vybavený infračervenými dráhami z ryzího zlata. Tyto trubice umožňují čištění bez ztráty výkonu a citlivosti. Kovové a skleněné trubice není možné efektivně čistit, proto jsou pozlaceny. Toto osazení je typicky pouze velmi málo mikronů tenké, tudíž požaduje výměnu trubic, když jsou kontaminovány.

Tyto pece využívají jako topný element karbid křemíku, proto jsou vysoce teplotně odolné. Plná elektronická kontrola zajišťuje podporu dlouhé životnosti během podmínek chladného startu pece. Separované senzory jsou použity k monitorování okolní teploty a připravují data pro automatickou referenci bodové kompenzace zajišťující, že teplota v peci není ovlivněna kolísáním okolní teploty. Pece vyžadují přibližně 10 až 15 minut k dosažení provozní teploty.

Podstatnou částí proudového systému plynu je elektronický regulátor průtoku. Ten poskytuje stabilní proudění plynu pro eliminaci známých nedostatků mechanického ovládání.

2.5.2 CS-530: Stanovení Uhlík/Síra

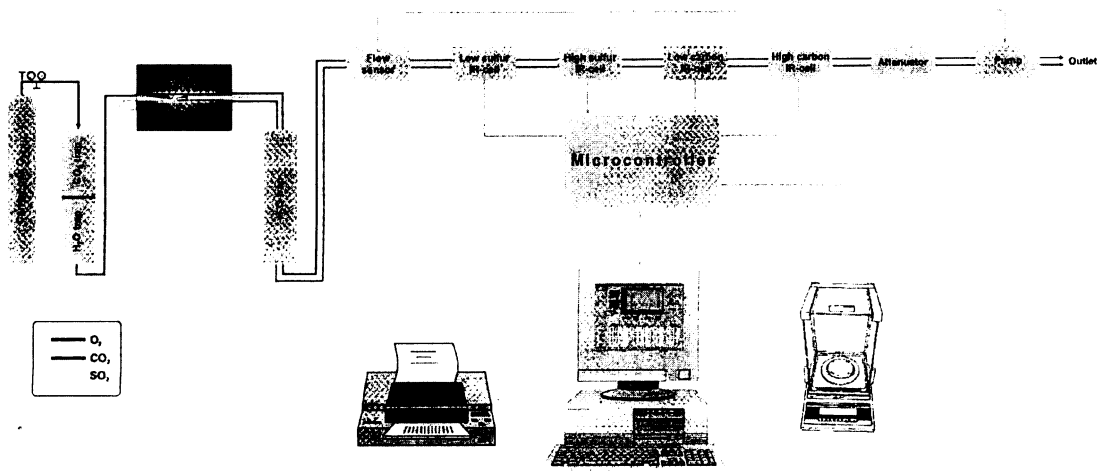
Tento přístroj slouží k určení uhlíku a síry z materiálů jako je uhlí, koks, popel, katalyzátory, vápenec, sádrovec, zemina, pryž, saze, listy, tabák, odpad, písek, sklo a další. CS-530 může být zásobován z více než 4 nezávislých infračervených komor. Hlavní roli u tohoto přístroje hraje opět kontrolní jednotka, vysokoteplotní pec (nad 1500 °C) a pevně zabudované infračervené detektory s automatickým nulováním a automatickou kontrolou regulace.

Postup analýzy je u tohoto zařízení obdobný jako u předchozího. Kvůli faktu, že volný uhlík a síra hoří rychleji, než jejich sloučeniny, však umí CS-530 také separovat a změřit volný uhlík a volnou síru i karbidy a sulfáty. Po uložení spalovací lodičky se vzorkem do pece, obsah lodičky postupně shoří. Volný uhlík a síra uvnitř vzorku shoří první a karbidy a sulfidy o několik vteřin později. Počítačový program začleňuje a zobrazuje jednotlivé vrcholy a po skončení spalování všechny výsledky.

CS-530 může být opět vybaven více než čtyřmi nezávislými infračervenými komorami pro určení uhlíku a síry. Délky záření ve všech těchto celách mohou být upravovány individuálně pro optimalizaci k získání maximální přesnosti konečné analýzy. Každá z těchto cel může být instalována s absorpcí délek mezi 1 mm a 320 mm.

Elektronickou kontrolu proudu, odolnost pecí, která je také více než 1500 stupňů Celsia a spalovací efektivitu lze též srovnat s předchozím typem.

Při řešení této práce byl používán právě tento přístroj, proto pro názornost a představu přikládám obrázek schématu přístroje, Obr. 4. Lze zde vidět propojenost jednotlivých složek systému, od přívodu kyslíku po výstupní jednotky, kterou je zde počítač pracující v odpovídajícím programu, a další části. Postup měření při jeho použití v kapitole 3.



Obr. 4. Schéma přístroje (www.eltragmbh.com)

2.5.3 TIC Modul

Pro TIC stanovení je vzorek reaguje s kyselinou (zředěnou fosforečnou nebo chlorovodíkovou) v TIC modulu. TIC a „total carbon“ (TC) mohou být střídavě analyzovány bez dalších úprav a přizpůsobování. Pro TIC analýzu tedy vzorek reaguje s kyselinou a to v Erlenmeyerově baňce uvnitř TIC modulu. Kyselina rozloží karbonáty ve vzorku a vznikne CO_2 . Kyslík dopraví CO_2 mimo baňku přímo do infračerveného detektoru. TC je stanoven, když je vzorek převeden do pece na spálení a IR detekci.

Prázdná baňka je umístěna na váhy. Po stisknutí tárovacího knoflíku je vzorek umístěn do baňky. Váha vzorku je zadána do analyzátoru stisknutím klávesy a poté je magnetické míchadlo umístěno do baňky. Baňka je připojena do TIC modulu a zahřívací plošina je zvednuta. Poté je zahájen proces samotné analýzy. Kyselina je injektována a magnetické mísidlo rotuje. CO_2 je uvolněn ze vzorku. Infračervená komora spouští detekci. Když je uvolněn všechen CO_2 ze vzorku, signál detektoru se vrátí zpět k základní hladině a analýza je skončena. Všechny informace o těchto přístrojích jsou dostupné na oficiální internetové adrese německé výrobní firmy Eltra - www.eltragmbh.com.

2.6 Referenční materiály

Jsou to materiály o dostatečné homogenitě a stabilitě jedné nebo více specifikovaných vlastností (veličin), ustanovených tak, aby byly vhodné pro jejich zamýšlené použití v procesech měření. Nejistoty přesnosti hodnot jsou například u primárního CRM vyjádřeny jako rozšířená kombinovaná nejistota certifikované hodnoty s určitým koeficientem rozšíření, která zahrnuje nejistoty vlivu prostředí, opakovatelnosti vážení, hmotnosti použitých závaží, molekulových hmotností a čistoty vstupních surovin. U ostatních necertifikovaných materiálů je udávání přesnosti složitější. Každý materiál musí projít složitým procesem schválení na základně kterého je mu vystaven patřičný typ certifikátu. U nás v České republice se tímto procesem zabývá Český metrologický institut (www.cmi.cz).

2.6.1 Primární referenční materiál

Pro každý typ směsi, pro který výrobce žádá u ČMI o uznání opakované přípravy, je podle speciální metodiky vypracována Certifikační zpráva. V ní jsou popsány všechny aspekty výroby, včetně příkladu výpočtu koncentrace a nejistoty pro danou směs. Tato zpráva projde oponentním řízením v Komisi pro referenční materiály při ČMI. ČMI potom pro danou směs vystaví první část certifikátu, která obsahuje popis opakované přípravy primárního referenčního materiálu včetně metrologických charakteristik. Druhá část certifikátu je vyplňována výrobcem pro každý materiál a obsahuje vedle některých technických údajů to nejdůležitější a to je hodnota koncentrace a její nejistoty. Tento princip uznávání primárních certifikovaných referenčních materiálů byl ustaven v roce 1996 a od té doby bylo postupně uznáno 36 typů směsí (Vášová, Šmejkal, 2005).

2.6.2 Sekundární referenční materiál

Výroba primárních referenčních materiálů výše uvedeným způsobem je velmi nákladná a z ekonomických důvodů je třeba vyrábět referenční materiály nižší metrologické úrovně pro běžné používání. Tyto materiály jsou sekundární referenční materiály. Směs je podle konkrétní objednávky zákazníka naplněna a v laboratoři změřena na chromatografech nebo analyzátoch zkalibrovaných primárním referenčním materiálem. Pro takto vyrobenou směs ve speciální nádobě je vystaven Certifikát referenčního materiálu. V něm deklarovaná hodnota koncentrace je hodnota stanovená analyticky a nejistota koncentrace představuje nejistotu měření.

V roce 2005 byl po obsáhlých odborných diskusích formulován nový přístup k definici, významu a použití referenčních materiálů chemických měření. Starší, dosud platný a používaný přístup k RM z 80. let 20. století je znám z výuky, publikací a normativních textů v druhé edici Mezinárodního metrologického slovníku. Nový přístup byl formulován Komisí pro referenční materiály při Mezinárodní organizaci pro standardizaci v roce 2005 jako reakce na rychlý vývoj chemických oborů a vzestupný vliv a význam metrologie.

Referenční materiál je tedy nově definovaný tak, že zařazuje do jedné skupiny a pod jediný rodový pojem kalibrátory, certifikované referenční materiály, kontrolní materiály, primární a sekundární referenční materiály apod. Hlavními atributy RM jsou homogenita a stabilita. Z hlediska certifikace

vlastností lze tedy jednoduše uvažovat o certifikovaných a necertifikovaných referenčních materiálech.

Výsledný Certifikovaný referenční materiál (CRM) tudíž vykazuje jednu nebo více specifikovaných vlastností (veličin), charakterizovaných metrologicky platným postupem. Hodnoty těchto vlastností mají určenu nejistotu měření a popsany stav metrologické návaznosti. Nová definice je podstatně srozumitelnější a jasnější než stará. I zde je nově zdůrazněn význam kvalitativních zkoušek. Problém nejistoty kvalitativních vlastností však není doposud plně vyřešen.

Dostanu-li se nyní ke konečnému rozdělení referenčních materiálů do určité “rodiny”, jak je toto členění pojmenováváno i v anglickém jazyce, tedy “family”, potom členy této rodiny budou QCM (tedy “quality control materials”), CRM a kalibrátory. Kvalitativní kontrolní materiály jsou dostatečně homogenní a stabilní a jsou určeny pro řízení a kontrolu jak vnitřní kvality, tak i pro její externí hodnocení. Jsou obvykle necertifikované, bez uvedeného odhadu nejistoty hodnot veličin. To ovšem neznamená, že za určitých podmínek nemohou být k hodnocení kvality použité CRM. Může tedy docházet k překrytí s CRM. V případě potřeby prokázání návaznosti je takové překrytí dokonce nezbytné. CRM je referenční materiál doprovázený certifikátem, jehož jedna nebo více hodnot vlastností jsou certifikovány postupem, který vytváří návaznost na správnou realizaci jednotky, v níž jsou hodnoty vlastností vyjádřeny a pro kterou je každá certifikovaná hodnota doprovázena nejistotou při uvedené konfidenční úrovni. CRM jsou základní materiály pro zajištění a prokázání metrologické návaznosti výsledků měření. Kalibrátory jsou určeny ke kalibraci měřicích postupů. Většinou jde o necertifikované materiály. Nicméně pokud situace dovolí, použití CRM ke kalibraci je nejen možné, nýbrž i maximálně vhodné. V takovém případě je už samotná kalibrace aktem zajištění a prokázání návaznosti. Hodnoty kalibrátorů musí mít určen odhad nejistoty výsledků měření, a to i když nejsou certifikované (Friedecký, Kratochvíla, 2006).

Pro konkrétní měření se používají v laboratořích nejčastěji například referenční materiály od firem NIST nebo LECO. Tyto firmy podporují přesné a kompatibilní měření materiály s dobře charakterizovaným složením, vlastnostmi nebo obojím. Materiály jsou pak používány pro vykonávání instrumentální kalibrace v jednotkách, jako část kvalitní záruky analýzy. Dále k ověření správnosti specifických měření a pro podporu vývoje nových metod měření. Tyto materiály se používají v průmyslu, pro účely vládních výzkumů nebo pro účely akademické obce (NIST SRMs, 2004).

3. PRAKTICKÉ MĚŘENÍ REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ

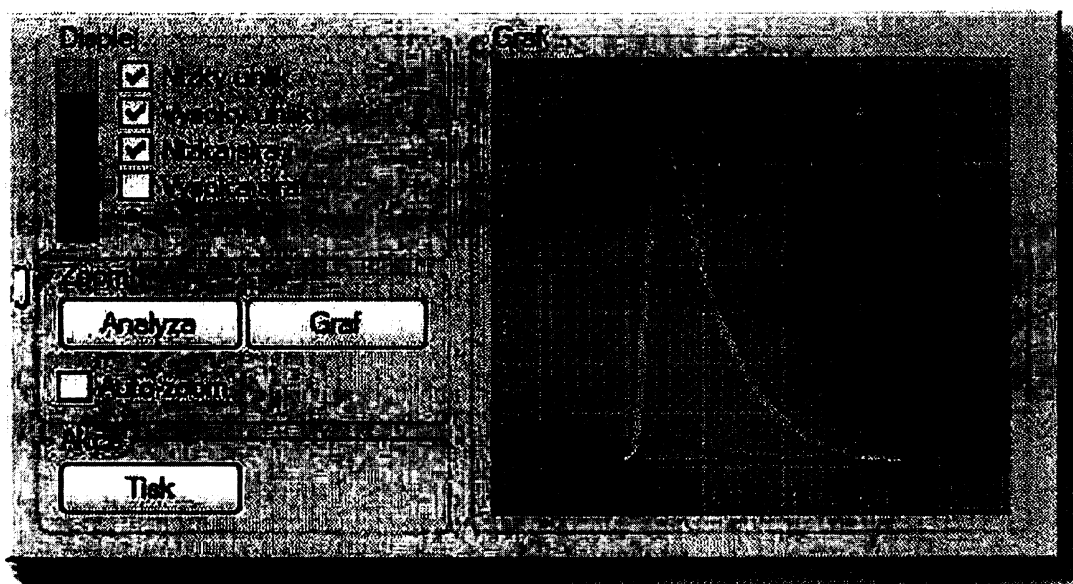
Část této práce se zaměřila se zaměřila na stanovení mezí detekce pro určité materiály. Pro tyto analýzy byly používány referenční materiály, které mají dobře stanovené či dokonce certifikované obsahy jednotlivých složek a pomocí těchto certifikátů jsem měření kontrolovala. Jako mez detekce tedy považujeme tu nejmenší hodnotu složky, kterou je ještě přístroj schopen změřit. Pro měření určitými přístroji ještě musíme uvažovat, že analyzátory svou životností ztrácejí kvalitu a jejich doporučená délka používání je tedy 8 až 10 let.

Během analýzy byl používán přístroj ELTRA CS 530, který byl na optimální provozní teplotě 1450°C. Byl stanovován celkový obsah uhlíku a síry v měřených materiálech. Pro tento postup, ale i ostatní používání tohoto přístroje, je k vlastnímu přístroji ještě přiváděn kyslík z bomby, protože ze vzduchu by pro spalování nebyl jeho obsah dostatečný. Takto obohacený vzduch je přiváděn do části s pecí přes komory s louhem sodným, skleněnou vatu a chloristan hořčnatý a to zvláště proto, aby byl zbaven vlhkosti a popřípadě i možných nečistot. Poté je plyn přiváděn do pece, kde se spálí společně se vzorkem.

Během analýzy se tedy vzorek buď pyroliticky rozloží nebo oxiduje s kyslíkem. Pro příklad tedy z formy uhličitanu vápenatého vznikne pyroliticky vápník a oxid uhličitý. Nebo během oxidace oxiduje uhlík na oxid uhličitý. Podobné by to bylo se sírou.

Před hlavní analýzou je však nezbytné pokaždé přístroj zkaližovat. V praxi se pro tyto kalibrace používají právě referenční materiály. Analyzuje se proto nejdříve nějaký referenční materiál s danou tolerancí obsahů hodnot prvků a tím provedu kontrolu nastavení přístroje. Kalibrace se tedy provádí proto, aby pozdější naměřené hodnoty měly prokazatelnou pravdivost. Aby byla měření co nejméně chybná, měla by se kalibrace provádět i během měření, adekvátně k délce měření, aby nedocházelo k odchylkám. Minimálně se však přístroje kalibrují každý den před začátkem měření.

Přístroje ELTRA CS 530, na rozdíl od přístroje ELTRA CS 500, který měří pouze anorganickou síru a to pomocí přidání roztoku kyseliny, měří totální obsah uhlíku a síry, tedy jejich celkovou hodnotu ve vzorku. Přístroj stanovuje tzv. „nízký uhlík“, jehož obsahy dosahují 0,5-5%, dále „vysoký uhlík“ s obsahy do 100% ve vzorku a podobně i síru. Ta může být měřena také v „nízkých“ či „vysokých“ obsazích. Požadovaný způsob analýzy je možno nastavit. Podle těchto obsahů, které se zobrazují na počítačovém programu, se generuje odpovídající graf, který informuje o průběhu analýzy. Graf je zobrazován pomocí kanálů, které ukazují právě jednotlivé obsahy „nízkých“ či „vysokých“ složek. Pokud píky např. „nízkého uhlíku“ přesáhnou mez 5% jsou převedeny automaticky na rozsah „vysoký“. Pokud však přesáhnou i mez „vysokého“ rozsahu, analýza je ukončena a měření musí být opakováno se sníženou navázkou, to znamená s menší hmotností analyzovaného vzorku. Pokud by naopak byla navážka příliš malá, přístroj analyzovat také nebude, protože požadované hodnoty budou právě pod onou mezí detekce. Obrázek odpovídající průběhu analýzy, zobrazovaném v počítačovém programu je na Obr. 5. Je zde dobře znázorněno nastavení pro různé obsahy C a S a dále jednotlivé píky jejich obsahu, které se postupně zaznamenávají v průběhu stanovení.



Obr. 2. Graf průběhu analýzy (Eltra, CS 530)

Celá analýza jednoho vzorku probíhá přibližně 60 až 350 sekund. Avšak pokud má přístroj stále „co měřit“, tak může probíhat i déle. Konec analýzy nastává, když přístroj sám skončí měření a v programu se ukáží čísla konečného obsahu C a S. Výsledky jsou uváděny v hmotnostních procentech.

3.1 Referenční materiály

Pro účely práce byly vybrány standardní referenční materiály firmy NIST, které jsou používány v Laboratořích geologických ústavů na UK, Přírodovědecké fakultě. Byly voleny materiály s deklarovanými hodnotami zvláště uhlíku a síry, na nichž se zkoumané stanovení samozřejmě zakládalo.

3.1.1 NIST 2702, Inorganic in marine sediment

Tento standardní referenční materiál je mořský sediment získaný při ústí přístavu v Baltimoru v americkém státě Maryland. Je určený pro použití při hodnocení analytických metod k stanovení vybraných prvků v mořských sedimentech, sedimentech v tekoucí vodě a podobných materiálech. Všechny složky tohoto SRM, pro které jsou stanoveny certifikované, necertifikované či informativní hodnoty, byly přítomny přirozeně v tomto materiálu již před zpracováním. Celá jednotka tohoto SRM se skládá z lahvičky, která obsahuje 50g sterilizovaného, vysušeného sedimentu. V tomto materiálu jsou přítomny jako prvky s certifikovanými hodnotami zejména Al, Cd, Hg, K, Na, či P (Certificate of

analysis, Standard reference material 2702, National Institute of Standards and Technology, 2004). Uhlík a síra jsou přítomny pouze s jako prvky s informativními hodnotami, jak ukazuje Tab. 1.

Tab. 1. Hodnoty, Inorganic in marine sed. (Certificate of analysis, Standard reference material 2702, National Institute of Standards and Technology, 2004)

NIST	C_{TOT} (certif.)	S_{TOT} (certif.)	C_{TOT} (necertif.)	S_{TOT} (necertif.)
2702	-	-	3,36	1,5

3.1.2 NIST 1d, Limestone, Argillaceous

Hlinitý až jílovitý vápenec určený pro hodnocení vápenců a příbuzných materiálů. Tento typ vápence je těžen v Puntam County v Indianě v USA. Tato jednotka SRM zahrnuje skleničku se 70g materiálu. Ten svou zrnitostí projde z 97% 75 nanometrovým sítem (Certificate of analysis, Standard reference material 1d, National Institute of Standards and Technology, 2005). Tab. 2. ukazuje, že zde se vyskytuje síra jako certifikovaná, ale uhlík pouze s referenční hodnotou.

Tab. 2. Hodnoty, Limestone, Argillaceous (Certificate of analysis, Standard reference material 1d, National Institute of Standards and Technology, 2005)

NIST	C_{TOT} (certif.)	S_{TOT} (certif.)	C_{TOT} (necertif.)	S_{TOT} (necertif.)
1d	-	0,1028 +/- 0,0062	11,5 +/- 0,25	-

3.1.3 NIST 886, Refractory gold ore

V překladu tento materiál je složen z ohnivzdorné zlaté rudy Carlinského typu ve formě jemného pudru. Přibližná velikost částic je zde mezi 50 a 100 μm. Je určený pro použití v odpovídajících chemických a instrumentálních metodách pro analýzu zlatých rud. Lahvička obsahuje 200g prášku (Certificate of analysis, Standard reference material 886, National Institute of Standards and Technology, 1995). Jsou zde určeny pouze zlato a síra s certifikovanou hodnotou, viz Tab. 3.

Tab. 3. Hodnoty, Refractory gold ore (Certificate of analysis, Standard reference material 886, National Institute of Standards and Technology, 1995)

NIST	C_{TOT} (certif.)	S_{TOT} (certif.)	C_{TOT} (necertif.)	S_{TOT} (necertif.)
886	-	1,466 +/- 0,044	5,7	-

3.1.4 NIST 2710, Montana soil

Vysoce kontaminovaná zemina, která byla vysušena, přesítována a sterilizována pro dosažení co největší homogenity. Pochází z Montany, opět z USA. Je určena pro analýzy půd či sedimentů a jiných materiálů s obdobnou základní hmotou. Jak je vidět také v Tab. 4., síra má zde certifikovanou a uhlík pouze necertifikovanou hodnotu.

Tab. 4. Hodnoty, Montana soil (Certificate of analysis, Standard reference material 2710, National Institute of Standards and Technology, 2003)

NIST	C_{TOT} (certif.)	S_{TOT} (certif.)	C_{TOT} (necertif.)	S_{TOT} (necertif.)
2710	-	0,240 +/- 0,006	3	-

3.2 Podmínky měření

Při měření jsem se snažila dodržet nejvhodnější podmínky pro nejlepší fungování přístroje a pro eliminaci případných chyb měření. Více ukazuje souhrnná tabulka podmínek měření, tedy Tab. 5.

Tab. 5. Tabulka podmínek měření

Podmínky měření	
Teplota	1450 °C
Max. doba analýzy	350 s
Min. doba analýzy	60 s
Úroveň komparátoru 1	20 mV
Úroveň komparátoru 2	20 mV
Úroveň komparátoru 3	20 mV
Kalibrační materiál	NIST 2710
Optimální navážka	0,5 g
Průměrná navážka	0,3721 g
Průtok plynu vstupní	200 l/hod
Průtok plynu výstupní	180 l/hod

3.3 Přesný postup měření

Po vytárování a uvedení vah do vodorovné polohy umístíme na váhu lodičku s materiálem a navážíme jí pomocí tlačítka F4. Na příslušném počítači propojeném s přístrojem, který pracuje ve speciálním programu, se objeví změřená navážka. Optimální hmotnost činí zhruba 0,5g. Maximálně až 1g, v závislosti na hustotě materiálu při velikosti lodičky. Čas analýzy můžeme nastavit, pohybuje se mezi 60-350s. Po zvážení vzorku přemístím pomocí kleštíček lodičku k ústí pece, aby nehrozila možnost kontaminace vzorku při přenášení rukou. Start analýzy je započat stisknutím klávesy F5. Ještě může předcházet krátký časový interval ke stabilizaci přístroje. Až pokud ukáže program, že přístroj již může analyzovat strčíme vzorek pomocí speciální tyčinky do pece. Vzorek musí být zasunut až na konec pece, protože právě zde jsou neoptimálnější podmínky pro spalování. V průběhu analýzy se zobrazuje graf jednotlivých složek. Píky „vysokých“ či „nízkých“ hodnot ukazují na různé formy sloučenin uhlíku a síry ve vzorku a na jejich postupné spalování. Analýza končí objevením hodnot hmotnostních koncentrací uhlíku a síry v tabulce řídicího počítačového programu.

Pro stanovený pokus byla zvolena nejprve analýza prázdné lodičky, tzv. „slepý pokus s lodičkou“. Ten byl proveden ve dvakrát opakovaných deseti měřeních. Záměrem bylo zjistit, jaké budou výsledky analýzy, pokud na lodičce nebude žádná navážka. Do počítače byla zadána fiktivně hmotnost navážky 0,5g, aby mohla proběhnout analýza. Avšak neměl by tedy být analyzován žádný výskyt uhlíku či síry. Vzhledem ke složení lodičky, kontaminaci z vnějšího okolí, kontaminaci pece možné z předchozích měření v souvislosti se životností pece a podobným faktorům se však neobjevovaly nulové hodnoty, ale minimální „šum“, který se kolem nuly pohyboval. Analýza skončila po minimálním čase, který byl stanoven na 60s. Po každém jednotlivém slepém pokusu následovala výměna lodičky za novou, protože při další analýze by již nemohly být naměřeny hodnoty, které se v předešlé lodičce analýzou „vypálily“. Naměřené výsledky jsou uvedeny v Tab. 6.

Následovaly analýzy standardních referenčních materiálů. Každý material byl podroben pěti měřením. Tyto výsledky jsou také uvedeny v Tab. 6. Po analýze byly porovnány naměřené hodnoty s hodnotami uvedenými v certifikátu k danému materiálu.

Důležité je zmínit chyby ve stanovení prvků. Ty jsou patrné zvláště u analýzy sloučenin síry, kde nastávají větší výkyvy. To je způsobeno zejména usazováním spalin při putování do analyzátoru. Teplota se zde již snižuje a v těchto místech dochází ke srážení. Dokazuje to i nutnost čištění přírodní trubice do analyzátoru, na které jsou při údržbě patrně vysrážené nažloutlé spaliny síry.

3.4 Zpracování dat

K uskutečnění co nejpřesnějšího zpracování analyzovaných dat byly dosazeny za nulové hodnoty měření adekvátní průměrné hodnoty. Všechny výsledky jsou opět uvedeny v souborné tabulce naměřených hodnot, Tab. 6. Pomocí programu Microsoft Excel byla spočtena směrodatná odchylka (σ). Mez detekce byla stanovena jako $3 \cdot \sigma$, jak je obecně doporučováno. Dále byly spočteny průměrné hodnoty obsahů prvků síry a uhlíku ve vzorcích. Tyto hodnoty byly srovnány se známými hodnotami certifikovanými, necertifikovanými či informativními, které byly zjištěny z patřičných certifikátů jednotlivých referenčních materiálů a uvedu případný rozdíl ve stanovení. Tyto vypočítané hodnoty jsou pro lepší orientaci také zobrazeny v tabulkách 7. a 8.

Tab. 6. Tabulka naměřených hodnot

Vzorek	Uhlík	Síra	Kanály	Navážka	Čas
NIST 2710 (kalibrace přístroje)	2.9333 %	0.2410 %	1 / 3	247.0	68
Slepý pokus s lodičkou - 1	0.0013 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 2	0.0019 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 3	0.0011 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 4	0.0003 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 5	0.0013 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 6	0.0013 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 7	0.0017 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 8	0.0023 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 9	0.0013 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 10	0.0006 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 11	0.0004 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 12	0.0007 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 13	0.0007 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 14	0.0009 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 15	0.0005 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 16	0.0007 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 17	0.0006 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 18	0.0008 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 19	0.0013 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
Slepý pokus s lodičkou - 20	0.0007 %	0.0002 %	1 / 3	500.0	60
NIST 2710 - 1	2.9693 %	0.2413 %	1 / 3	328.9	73
NIST 2710 - 2	2.9586 %	0.2398 %	1 / 3	298.5	70
NIST 2710 - 3	2.9568 %	0.2418 %	1 / 3	295.9	71
NIST 2710 - 4	2.9605 %	0.2422 %	1 / 3	330.5	73
NIST 2710 - 5	2.9691 %	0.2419 %	1 / 3	304.6	71
NIST 886 - 1	5.5557 %	1.5288 %	1 / 3	114.8	184
NIST 886 - 2	5.5646 %	1.5574 %	1 / 3	116.0	197
NIST 886 - 3	5.5493 %	1.5481 %	1 / 3	163.1	204
NIST 886 - 4	5.6199 %	1.5713 %	1 / 3	80.6	181
NIST 886 - 5	5.6185 %	1.5605 %	1 / 3	115.5	188
NIST 2702 - 1	3.2893 %	1.6845 %	1 / 3	20.0	60
NIST 2702 - 2	3.2907 %	1.6850 %	1 / 3	27.4	60
NIST 2702 - 3	3.3323 %	1.6846 %	1 / 3	25.2	60
NIST 2702 - 4	3.3108 %	1.6667 %	1 / 3	34.2	60
NIST 2702 - 5	3.2362 %	1.6821 %	1 / 3	20.4	60
NIST 1d - 1	11.2399%	0.0908 %	1 / 3	512.4	350
NIST 1d - 2	10.9834 %	0.0849 %	2 / 3	738.0	350

NIST 1d - 3	11.2386 %	0.0893 %	1 / 3	511.7	329
NIST 1d - 4	11.2299 %	0.0916 %	1 / 3	518.1	350
NIST 1d - 5	11.2057 %	0.0827 %	1 / 3	517.3	350
NIST 1d (konečná kalibrace)	2.9907 %	0.2412 %	1 / 3	324.9	73

Tab. 7. Výsledné hodnoty pro uhlík

	uhlík		
	průměr [%]	sm.odch. (σ)	mez detekce ($3\cdot\sigma$)
Slepý pokus s lodičkou 1 - 10	0,0013 %	0,0007	0,0021
Slepý pokus s lodičkou 11 - 20	0,0007 %	0,0003	0,0009
NIST 2710 1 - 5	2,9629 %	0,0053	-
NIST 886 1 - 5	5,5816 %	0,0311	-
NIST 2702 1 - 5	3,2919 %	0,0319	-
NIST 1d 1 - 5	11,1795 %	0,0988	-

Pozn.: Mez detekce se stanovuje pouze ze "slepých pokusů"

Tab. 8. Výsledné hodnoty pro síru

	síra		
	průměr [%]	sm.odch. (σ)	mez detekce ($3\cdot\sigma$)
Slepý pokus s lodičkou 1 - 10	0,0002 %	ND	ND
Slepý pokus s lodičkou 11 - 20	0,0002 %	ND	ND
NIST 2710 1 - 5	0,2414 %	0,0085	-
NIST 886 1 - 5	1,5532 %	0,0143	-
NIST 2702 1 - 5	1,6806 %	0,0070	-
NIST 1d 1 - 5	0,0879 %	0,0035	-

ND – nelze definovat

3.5 Výsledky analýz

Po zpracování všech dat experimentu byly získány přesné hodnoty měření a porovnány s tabelovanými hodnotami.

Při tzv. "slepém pokusu s lodičkou" se pohybovaly průměrné hodnoty obsahů uhlíku kolem 0,0013% a 0,0007%. A obsahy síry byly ve všech měřeních tímto způsobem na hodnotě 0,0002%. I když byla zadána pouze fiktivní navážka a analyzátor by tedy neměl ukazovat žádné hodnoty, přítomnost prvků pohybující se v hodnotách mg/kg dokazuje, že vlastní analýzu ovlivňují ještě jiné faktory, které

způsobují pozdější menší nepřesnosti ve stanoveních. Chyby jsou způsobovány jak možnou nesprávnou manipulací se vzorkem, tak podobnými chybami způsobenými lidským faktorem, tak i možnou "kontaminací" vzorku uvnitř pece, zejména staršími usazeninami. Další co může do výsledků nepatrně zasáhnout je sám obsah spalovací lodičky.

V dalších pokusech se objevily následující odchylky od hodnot, které jsou uvedeny v jednotlivých certifikátech:

Při analýze materiálu NIST 2710 byl stanoven obsah síry $0,2414 \pm 0,0085$ % (z 5 měření), certifikovaná hodnota je $0,24 \pm 0,006$ %. Obsah síry se lišil od hodnoty certifikované o 0,008% mimo určenou míru tolerance. Obsah uhlíku byl stanoven na $2,9629 \pm 0,0053$ %, jeho necertifikovaná hodnota je určena na 3%. Lišil se tedy o 0,0371%. Ale v tomto případě nelze tuto odchylku porovnat s úplnou správností, protože v tomto vzorku je stanovená pouze orientační necertifikovaná hodnota a proto není známo, jaká by měla být přesně tolerance a nemůžeme posoudit velikost chyby.

U materiálu NIST 886 byl stanoven obsah síry v rozmezí $1,5532 \pm 0,0143$ % (z 5 měření), certifikovaná hodnota je $1,466 \pm 0,044$ %. Hodnoty uhlíku byly určeny na $5,5816 \pm 0,0311$ %, přičemž jeho necertifikovaná hodnota v tomto materiálu je 5,7%. Odchylka u certifikované síry pohybovala kolem 0,0432% mimo toleranci. A u necertifikovaného uhlíku byla hodnota odlišná od určené o 0,1184%.

Dalším materiálem byl NIST 2702. Stanovení síry bylo určeno z analýzy na $1,6806 \pm 0,0070$ %, její necertifikovaná hodnota je 1,5%. Uhlík byl v této analýze určen s hodnotou $3,2919 \pm 0,0319$ %, jeho necertifikovaná hodnota se pohybuje kolem 3,36%. Síra v mém měření byla mimo necertifikovanou hodnotu o 0,1806% a u necertifikovaného uhlíku o 0,0681%.

A při následném pokusu s NIST 1d, kde síra i uhlík byly určeny oba certifikovanými hodnotami byla síra stanovena na $0,0879 \pm 0,0035$ % oproti certifikované $0,1028 \pm 0,0062$ %. Obsah uhlíku byl určen na $11,1795 \pm 0,0988$ % a necertifikovaná hodnota z dokumentu byla $11,5 \pm 0,25$. Odchylka mé analýzy u síry o 0,0087% mimo toleranci. U uhlíku tato hodnota dosahovala 0,0705, také mimo toleranci.

4. ZÁVĚR

Úkolem mé práce bylo ukázat, jaké jsou v dnešní době možnosti stanovení prvků v materiálech. Byl používán termín geomateriál, který spolehlivě zahrnuje všechny možné druhy materiálů, které mají svůj původ v přírodě. Do nich tedy také dosti reprezentativně spadají jednotlivé referenční materiály, které byly v práci použity, ať už šlo o mořský sediment, zlatou rudu nebo kontaminovanou zeminu a další. Na přístroji Eltra, který funguje, zjednodušeně, na principu spálení vzorečku v určitém přesně stanoveném postupu a měření obsahů v infračervených celách pomocí detektorů, bylo provedeno několik reprezentativních měření. Výsledků, které jsou zpracovávány elektronicky do speciálního programu bylo použito pro určení průměrných obsahů prvků, zjištění odchylek a meze detekce analýz.

Praktická práce v laboratoři byla pro mne velice zajímavá. Nejen proto, jak dokonale a automatizovaně mohou v dnešní době jednotlivé přístroje fungovat, ale zvláště kvůli zjištění, že ona měření nejsou až tak jednoznačná, jak se zdá, pokud je znám později pouze už jen jako nějaký výchozí prvek. Je třeba počítat s odchylkami ve stanoveních, které mohou vznikat ať už zanášením materiálu v některých částech analyzátoru, „únavou“ přístrojů v důsledku jejich omezené životnosti ale i lidskou chybou při postupu analýzy. Je tedy třeba provádět důsledně pravidelné kontroly a kalibrace a provést co největší počet měření, aby se mohlo jednat o dostatečnou přesnost ve výsledném stanovení a jednotlivé hodnoty šly určit co nejpřesněji.

To však nic nemění na tom, že jsme v dnešní době schopni určovat obsahy jednotlivých složek v materiálu v jednotkách až ppm v dostupných laboratořích. Tato stanovení je poté možno hojně využívat například nejen pro konkrétní určení hodnot síry v elektrárenském popílku nebo zjistit obsahy ve stavebních materiálech, ale i v běžnějších materiálech a obecně určovat důsledek těchto obsahů například na životní prostředí.

5. POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE

Andreae, 1985, The emission of sulfur to the remote atmosphere, In: Galway, Charlson, Andreae, Rodhe, The biogeochemical cycling of sulfur and nitrogen in the remote atmosphere, -Reidel, Dordrecht, The Netherlands.

Berner, Lasaga, 1989, Modeling the geochemical carbon cycle, Scientific American.

Český metrologický institut, <http://www.cmi.cz>, 8.7.2008.

Eltra GmbH, Germany, <http://www.eltragmbh.com>, 9.4.2008

European Informational Website, <http://www.circuit.eu>, 16.4.2008.

Friedecký, Kratochvíla, Nové pojetí referenčních materiálů, Klin. Biochem. Metab., 14(35), 2006.

Grégr, 2006, Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku, Technická Univerzita v Liberci

Mihaljevič, Moldan, 2000, Otázky biogeochemie, Nakladatelství Karolinum, Praha.

Müller, 1984, Estimation of the global man-made sulphur emission, -Atmos. Environ. 18.

National aeronautics and space administration, Goddard Earth Science, Data and Information Services Centre, The Global Carbon Cycle, 2.9.2008,

(http://daac.gsfc.nasa.gov/oceancolor/scifocus/space/ocdst_global_carbon_cycle.shtml)

Navajo encyklopedie, Alotropické modifikace uhlíku, <http://www.uhlik.navajo.cz>, 8.4.2008

NIST - Certificate of analysis, 1995, Standard Reference Material 886, Refractory gold ore, National Institute of standards and technology, Department of commerce, USA.

NIST - Certificate of analysis, 2003, Standard Reference Material 2710, Montana soil, Highly elevated trace element Concentrations, National Institute of standards and technology, Department of commerce, United States of America.

NIST - Certificate of analysis, 2004, Standard Reference Material 2702, Inorganics in Marine Sediment, National Institute of standards and technology, Department of commerce, USA .

NIST - Certificate of analysis, 2005, Standard Reference Material 1d, Limestone, Agrillaceous, National Institute of standards and technology, Department of commerce, USA.

NIST SRMS, 2004, National Institute of standards and technology, <http://www.nist.gov>, 20.6.2008.

R. Robarts & R. Wetzel, SIL News V. 29, Jan 2000, The Global Water and Nitrogen Cycles, 2.9.2008
(http://www.globalchange.umich.edu/globalchange1/current/lectures/kling/water_nitro.html)

Service, R.F., 2004, Carbon nanofoam, Science 304, <http://www.sciencemag.com>.

Száková, Tlustoš, 2005, ČZU v Praze, Analytické metody stanovení rizikových prvků a reprodukovatelnost analýz, Waste internet portal, 16.4.2008.

Vášová, Šmejkal, 2005, Návaznost primárních a sekundárních referenčních materiálů plyných směsí, Linde technoplyn, CHEMagazín, č.3, ročník XV.