

Srovnání výsledků analýzy prvků ve vzorcích biomasy mezi dvěma laboratořemi

Comparison of the results of element analysis in biomass samples between two laboratories / Vergleich der Ergebnisse der Analyse von Elementen in Biomasseproben zwischen zwei Labors

ING. ZUZANA STROLENÁ¹, ING. EVA ČECHOVÁ², ING. LUKÁŠ ANDĚL^{1,3}

¹Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most; strolena@vuhu.cz

²SUAS Lab s.r.o., Sokolov

³Vysoká škola chemicko-technologická, Praha

Přijato: 30. 6. 2023, recenzováno: 30. 8. 2023, 15. 1. 2024

ABSTRAKT

Článek popisuje postup při úpravě, mineralizaci a analýze vzorku biomasy, prováděné dvěma nezávislými laboratořemi za účelem mezilaboratorního porovnání stanovení vybraných kovů ve vzorku biomasy. Porovnání výsledků analýz sloužilo jako tzv. malé mezilaboratorní porovnání za účelem ověření správnosti postupů jednotlivých laboratoří.

The article describes the procedure of treatment, mineralization and analysis of a biomass sample, carried out by two independent laboratories in order to perform an inter-laboratory comparison of the determination of selected metals in a biomass sample. The comparison of analysis results served as a so-called small inter-laboratory comparison in order to compare the correctness of the procedures of individual laboratories.

In diesem Beitrag wird das Verfahren zur Behandlung, Mineralisierung und Analyse von Biomasseproben beschrieben, das von zwei unabhängigen Labors durchgeführt wurde, um einen Ringversuch zur Bestimmung ausgewählter Metalle in Biomasseproben durchzuführen. Der Vergleich der Analyseergebnisse diente als so genannter kleiner Ringversuch, um die Genauigkeit der Verfahren der verschiedenen Laboratorien zu vergleichen.

Klíčová slova: biomasa - mineralizace - ICP-OES
Keywords: biomass - mineralization - ICP-OES

1 | ÚVOD

Biomasa je nefosilní a komplexní biogenní organicko-anorganický produkt, který je produkován přírodními a antropogenními procesy. Biomasa zahrnuje přírodní složky pocházející z rostoucí vegetace na zemi a ve vodě prostřednictvím fotosyntézy nebo vytvořené produkcí zvířat a trávením lidské potravy. Další složení biomasy může být získané zpracováním výše uvedených přírodních složek. Biomasa může také být zdrojem paliva a je možné ji rozdělit do několika skupin a podskupin podle biologické rozmanitosti, zdroje a původu. Biopaliva mohou být pevná, kapalná či plynná podle stupně zpracování. Hlavní výhody biomasy jsou to, že biomasa se řadí mezi obnovitelné zdroje energie, neutrální konverze CO₂, má nízký obsah popela a stopových prvků, nízké emise CO₂, NO_x a SO_x při spalování. Jedná se o dostupný a relativně levný zdroj, při jehož použití dochází ke snížení množství odpadů obsahujících biomasu.

Složení biomasy se výrazně liší od složení uhlí. V přírodní biomase jsou ve srovnání s uhlím vyšší koncentrace Mn, K, P, Cl, Ca, Mg, Na, O, vlhkost a těkavé látky. Mírně vyšší je též koncentrace vodíku. Naopak obsah popela, Al, C, Fe, N, Si a Ti je nižší.

Tento článek se zabývá stanovením vybraných chemických prvků v přírodní biomase (čistá lesní biomasa) a biomase antropogenního způsobu vzniku

(pražce a okenní rámy ošetřené barevným nátěrem). Zabývá se různým typem rozkladu v mikrovlnných systémech a měření vzniklých mineralizátů pomocí ICP-OES.

2 | PŘÍPRAVA A ÚPRAVA VZORKŮ

2.1 | DRCENÍ VZORKU

Základním požadavkem při úpravě vzorku je zmenšení částic na velikost, která je použitelná pro rozklad vzorku. Zmenšením zrna též umožňujeme zvýšit homogenitu vzorku, což zvyšuje spolehlivost výsledků. Celá úprava vzorku však musí být provedena tak, aby vzorek nebyl znehodnocen úbytkem obsahu vody či dalších sledovaných analytů jeho zahříváním při zrnitostní úpravě vzorku.

Pro prvotní zmenšení zrnitosti vzorku na velikost pod 5 mm byl použit rotační dezintegrátor (obrázek č. 1) s velikostí síta 5 mm. Dezintegrátor pracuje na principu rychle rotujících hranolových segmentů, které se otáčejí okolo stacionárních hranolů. Rozdrcený vzorek je pak odstředivou silou hnán na síto o volitelné velikosti ok.

2.2 | KRYOGENNÍ MLETÍ

Pro přípravu homogenizovaného vzorku biomasy s vhodnou velikostí částic pro rozklad vzorku byl po-

užit kryogenní mlýn CRYOMILL od výrobce Retsch (obrázek č. 2). Tento mlýn je vhodný pro jemné mletí a homogenizaci materiálů, které jsou citlivé na teplotu, měkké, vláknité, tvrdé a křehké; matrice doporučené výrobcem: minerály, soli, strusky, plasty, guma, sklo, chemikálie, léky, keramika, zemina, rudy a slitiny, odpad, vlna, textil.

Principem mletí je kmitání mlecí nádoby mlýnu ve vodorovné poloze v radiálním směru. Uvnitř nádoby jsou mlecí kuličky, které narážejí s vysokou energií do vzorků materiálu na zaoblených koncích nádoby a vzorek se tak mele. Mletí probíhá za současného chlazení tekutým dusíkem (-196 °C), vzorek se stává křehčí, nestálé složky zůstávají zachovány; materiál může být suchý i mokrá. Je určený pro zmenšování velikosti, homogenizaci a zpracování buněčného materiálu.

Vstupní zrno < 8 mm

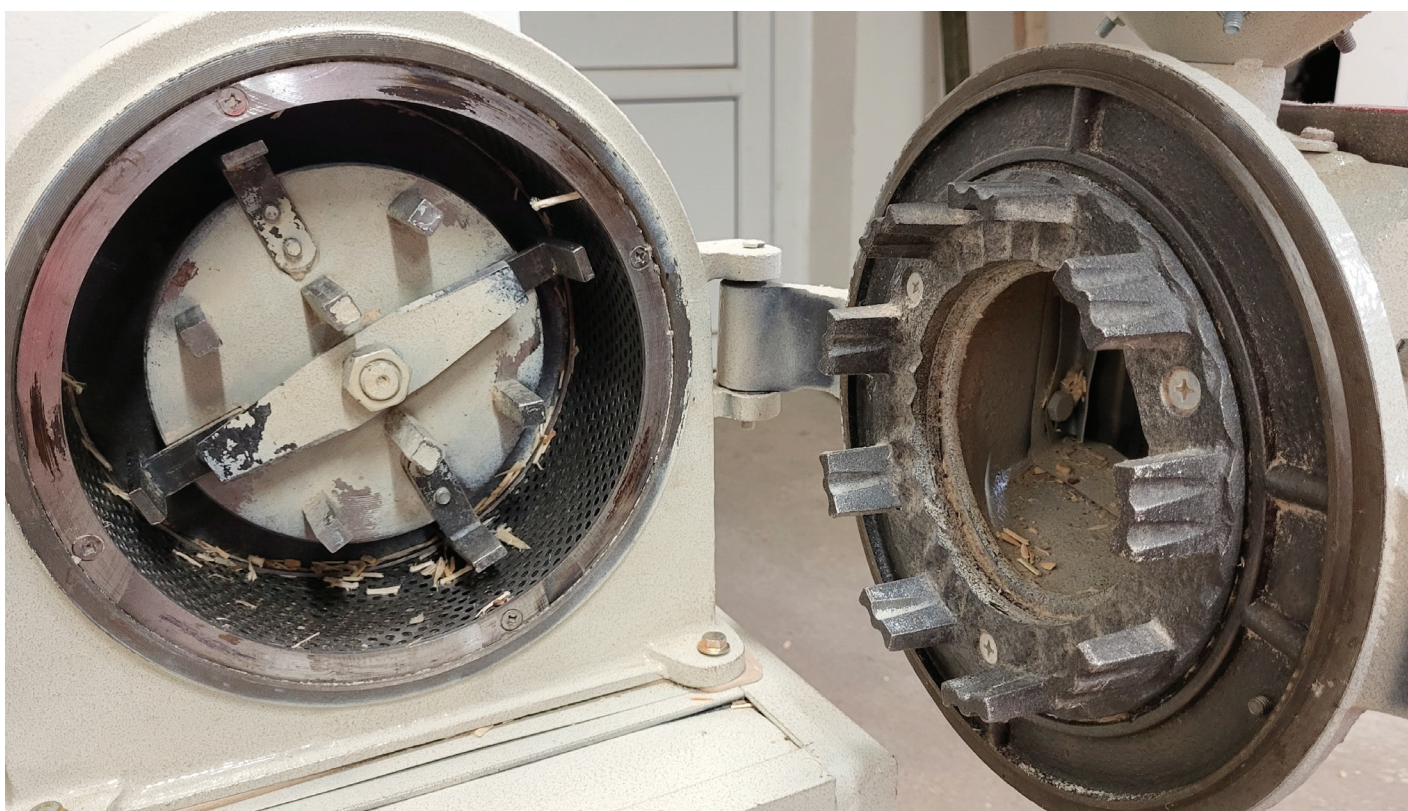
Výstupní zrno 0,005 mm

2.3 | STANOVENÍ OBSAHU VODY

Obsah vody ve vzorcích biomasy byl stanovován dvojkrokovou metodou, kdy v prvním kroku byl stanoven obsah vody na povrchu původního hrubého neupraveného vzorku jeho sušením při 45 °C, a dále obsah zbylé vody ve vzorku zmenšeném na zrnitost cca 5 mm, a to sušením při 105 °C do konstantní hmotnosti. Celkový obsah vody je pak součtem těchto dvou hodnot po přepočtení na původní stav vzorku.

2.4 | MINERALIZACE VZORKŮ POMOCÍ MIKROVLNNÉHO ROZKLADU

Mikrovlnný rozklad je speciální způsob přípravy vzorků pro elementární analýzu různých typů vzorků (tuhá a kapalná paliva, půdy, potraviny, kosmetika, léčiva aj.). Principem mikrovlnného rozkladu je převedení vzorků do kapalné formy (mineralizace), aby mohly být analyzovány přístroji jako ICP-OES, ICP-MS, AAS aj. Základní metodou je rozklad kyselinou, nejčastěji minerální jako je HF, HCl, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, H₃BO₃, HNO₃ atd., za vyšší teploty (až 300 °C) a tlaku (až 200 barů). Pomocí kyselinového rozkladu je vzorek zcela rozpuštěn. U mikrovln se elektromagnetická energie přeměňuje na tepelnou energii, což má za následek vysokou rychlost ohřevu. Při konvenčním ohřevu přichází teplo zvenci a proudí do reakční směsi konvekčními proudy, což vede k zahřátí stěny nádoby. Naproti tomu mikrovlny procházejí stěnou nádoby a ohřívají reakční směs na molekulární bázi – přímá interakce s molekulami vzorku. Kvalita rozkladu je závislá na teplotě. Vyšší teplota zvyšuje oxidační potenciál kyselin, což má pozitivní vliv na kvalitu rozkladu. Parametrem pro určení kvality rozkladu je zbytkový uhlík. Čím je vyšší teplota rozkladu, tím je obsah zbytkového uhlíku menší a dochází k menší interferenci během samotné analýzy vzorku. Aby byl zajištěn vysoký tlak, musejí být rozkladné nádoby utěsněny (víka rozkladných nádob mají bezpečnostní ventil pro odpuštění vzniklých par). Při teplotě varu použitých kyselin tak dochází ke zvýšení tlaku par kyselin.

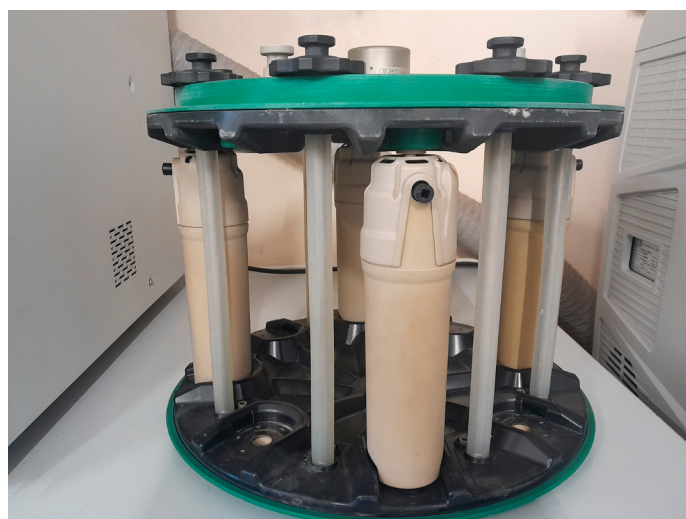


Obr. 1: Vnitřní uspořádání dezintegrátoru.



Obr. 2: Kryogenní mlýn Retsch Cryomill.

Kromě tlaku par kyselin má vliv na tlak uvnitř nádob také rozkladná reakce daného vzorku. V závislosti na matici vzorku se během mikrovlnného rozkladu tvoří méně či více plynných produktů. S tím je také důležitá hmotnost rozkládaného vzorku [1,2]. Pro účely tohoto pokusu byly použity mikrovlnné



Obr. 4: Karusel s rozkladnými patrony.

systémy: Microwave 3000 (Anton Paar, Rakousko), Mars 6 – One touch (CEM, USA) a ETHOS TC Plus (Milestone, Dánsko).

2.4.1 | MIKROVLNNÝ ROZKLAD VZORKŮ POMOCÍ PŘÍSTROJE MULTIWAVE 3000

V rozkladném systému (obrázek č. 3) je možno použít 1 až 8 rozkladných nádob. Pro rozklad dřevní biomasy byla zvolena navážka $0,5000 \text{ g} \pm 0,0100 \text{ g}$. Dané množství bylo naváženo do teflonových nádob, kam bylo přidáno 6 ml konc. HNO_3 a 2 ml konc. HCl . Rozkládací nádoby byly vloženy do karuselu (obrázky č. 4, 5). Teplota reakčního systému byla nastavena na $240 \text{ }^\circ\text{C}$. Nejvyšší možný tlak systému



Obr. 3: Mikrovlnný systém Multiwave 3000.



Obr. 5: Uzavřený karusel s rozkladnými patronami.



Obr. 6: Mikrovlňný systém Mars 6 – One touch.



Obr. 8: Mikrovlňný systém ETHOS TC Plus.

je 60 bar. Výkon byl nastaven na 1 200 W pro 8 rozkladných nádob. Rozklad byl proveden v uzavřených nádobách s použitím rotoru XF 100. Vzorky po vyjmutí z rozkladných nádob byly kvantitativně převedeny do 50 ml odměrných baněk a doplněny po rysku demineralizovanou vodou. Poté byl vzorek převeden do polyethylenové vzorkovnice. Mineralizát byl takto připraven k analýze pomocí přístroje Agilent 5800 VDV.



Obr. 9: Mikrovlňný systém s rozkladnými nádobkami.



Obr. 7: Karusel s rozkladnými nádobami.

2.4.2 | MIKROVLNNÝ ROZKLAD VZORKŮ POMOCÍ PŘÍSTROJE MARS 6 – ONE TOUCH

V rozkladném systému je možno použít 1 až 12 rozkladných nádob. První rozkladná nádoba je vždy jako kontrolní a obsahuje senzor tlaku a teploty (obrázky č. 6, 7). Podle údajů v první rozkladné nádobě se během procesu rozkladu upravuje výkon pro rozklad. Rozklad vzorků byl proveden v uzavřených nádobách. Do rozkladných nádob bylo naváženo $0,5000 \text{ g} \pm 0,0100 \text{ g}$ vzorku. Dále bylo přidáno 10 ml konc. HNO_3 . Teplota reakčního systému byla nastavena na $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Nejvyšší možný tlak systému je 55 bar. Výkon byl nastaven od 400 W do 1 800 W podle počtu vložených rozkladných nádob. Po rozkladu byly vzorky kvantitativně převedeny do 50 ml odměrných baněk a doplněny po rysku demineralizovanou vodou. Poté byl vzorek převeden do polyethylenové vzorkovnice. Mineralizát byl takto připraven k analýze pomocí přístroje Agilent 5800 VDV.

2.4.3 | MIKROVLNNÝ ROZKLAD POMOCÍ PŘÍSTROJE ETHOS TC PLUS

V rozkladném systému je nutno vždy využít všech 10 rozkladných nádob. Do teflonového autoklávu (obrázky č. 8, 9) bylo naváženo 0,1 g až 0,2 s přesností 0,1 mg a přidáno 2 ml konc. HNO_3 a 5 ml konc. HCl . Nejvyšší výkon rozkladu byl nastaven na 500 W. Rozklad vzorků byl proveden v uzavřených nádobách. Po rozkladu byl mineralizát kvantitativně převeden do 100 ml odměrných baněk a doplněn po rysku demineralizovanou vodou. Následně byl vzorek v baňce promíchán a přefiltrován přes filtrační papír do suché polyethylenové vzorkovnice. Takto připravený vzorek byl připraven na analýzu pomocí přístroje iCAP PRO XP.

3 | ANALÝZA VZORKŮ

Pro účely analýzy mikro a makro prvků v dřevní biomase byla zvolena optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Výrobci a prodejci těchto přístrojů je na světě hned několik a pro tuto studii byly použity přístroje Agilent 5800 VDV (Agilent Technologies, USA) a iCAP PRO XP (Thermo-fisher, USA).

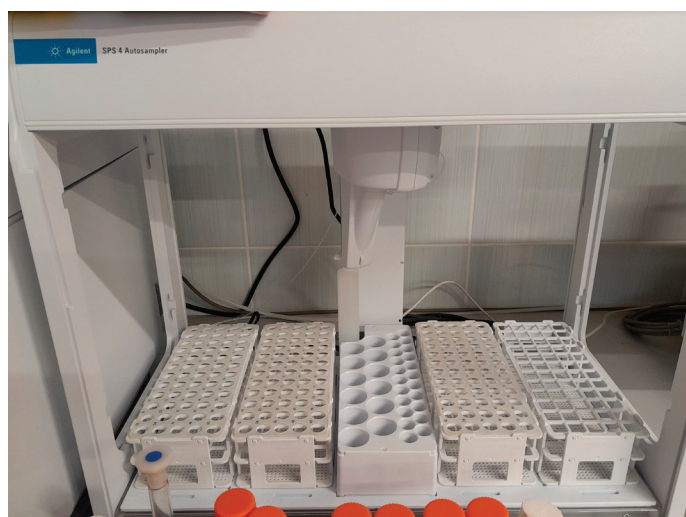
Principem přístroje Agilent 5800 VDV (obrázky č. 10, 11) je kvantifikace záření emitovaného atomy jednotlivých prvků. Atomy, jejichž elektrony jsou s využitím externího zdroje energie argonového plazmatu excitovány do vyšších energetických hladin, uvolňují při návratu elektronů do základního stavu získanou energii v podobě záření, jehož vlnová délka je specifická pro každý daný prvek. Toto emitované záření je vedeno do polychromátoru, kde dochází k jeho rozkladu dle vlnových délek. Fotony tohoto rozloženého záření poté dopadají na citlivý plošný polovodičový detektor (CCD), který intenzitu dopadajícího záření převádí na elektrický signál, který



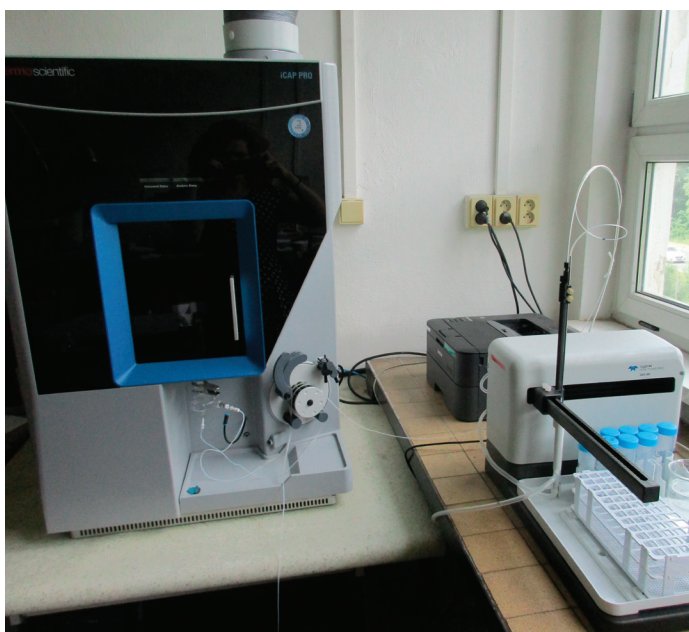
Obr. 10: Přístroj Agilent 5800 VDV.

odpovídá koncentraci daného prvku v analytu. Detektor CCD je kvůli šumu chlazen na $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ a je schopen měřit intenzitu dopadajícího záření v rozsahu 167-785 nm.

Součástí přístroje Agilent 5800 VDV je automatický podavač SPS 4 (obrázek č. 10) mineralizovaných vzorků. Mineralizované vzorky jsou transportovány peristaltickou pumpou do nebulizéru (zmlžovače), kde dochází ke smísení proudu kapalného vzorku s proudem plynného argonu. Poté tato směs



Obr. 11: Automatický podavač SPS 4.



Obr. 12: Příklad iCAP PRO XP s automatickým podavačem vzorků.

proudí do mlžné komory, kde dochází k vytvoření jemného aerosolu. Pro zvýšení stability měření více zasolených vzorků je využíván zvlhčovač argonu. V mlžné komoře dochází k oddělení větších kapének

aerosolu od těch jemných. Větší kapénky jsou odváděny peristaltickou pumpou do odpadní nádoby a zbytek jemného aerosolu proudí trubicí plazmové hlavice (hořáku) do argonového indukčně buzeného plazmatu. Optický systém přístroje umožňuje axiální a radiální pozorování plazmy z plazmové hlavice. Optika přístroje je konstantně udržována při teplotě 35 °C, čímž je zajištěna stabilita signálu a velmi nízké detekční limity jednotlivých měřených prvků [3].

Principem přístroje iCAP PRO XP (obrázek č. 12) je vznik aerosolu, který je proudem argonu veden do vertikálně orientované plazmové hlavice (hořáku), ve kterém je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma. Roztok se okamžitě odpaří a rozruší se chemické vazby v molekulách všech přítomných sloučenin. Dojde k excitaci elektronů přítomných atomů do vyšších energetických hladin. Vzhledem k tomu, že excitovaný stav atomu je nestabilní, vrací se vybuzené elektrony zpět na své původní energetické hladiny a přitom emitují světlo o přesně definované vlnové délce, určené energetickým rozdílem obou hladin. Emitované světlo je poté vedeno na polychromátor, který rozdělí zachycené světelné záření podle jeho vlnových délek a fotony tohoto rozděleného světla dopadají na detektor typu CID, který

Tabulka 1: Vyhodnocení výsledků čisté lesní biomasy.

Prvek	Laboratoř 1		Laboratoř 1		En číslo
	Výsledek [mg/kg suš.]	Nejistota [mg/kg suš.]	Výsledek [mg/kg suš.]	Nejistota [mg/kg suš.]	
Al	200	60	174	35	-0,37
As	<5,28	-	<2	-	-
Ba	68,8	20,6	79	16	0,39
Be	<0,16	-	<0,04	-	-
Cd	<0,53	-	0,247	0,049	-
Co	<1,6	-	0,357	0,071	-
Cr	2,57	0,77	3,34	0,67	0,75
Fe	363	109	290	58	-0,59
Li	<10,6	-	<2	-	-
Mn	115	34,5	111	22	-0,1
Mo	<1,58	-	<0,2	-	-
Ni	<1,58	-	1,58	0,32	-
Pb	6,93	2,08	6,01	1,2	-0,38
Sb	<10,6	-	<3	-	-
Se	<10,6	-	<3	-	-
Sn	2,63	0,79	<2	-	-
Tl	<6,3	-	<2	-	-
V	<10,6	-	<0,6	-	-
Zn	66,2	19,9	60	12	-0,27

převěde intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. Intenzita signálu, odpovídající charakteristické vlnové délce světla vznikajícího přechodem energetických stavů analyzovaného prvku, pak odpovídá množství prvku přítomného v analyzovaném roztoku.

S analyzátozem lze měřit celý rozsah vlnových délek najednou díky módu iFR (intelligent Full Range) nebo lze použít mód eUV (enhanced Ultra Violet), který měří v UV oblasti spektra se zvýšenou citlivostí (pokrytí vlnových délek od 167,021 do 852,145 nm iFR, eUV 167,021 až 240,000 nm). Optický systém umožňuje radiální a duální pozorování plasmu [4].

3.1 | PROVEDENÍ ANALÝZ A VYHODNOCENÍ

Pro analýzy byly vybrány dva vzorky dřevní biomasy. První vzorek pocházel z čisté lesní biomasy a druhý vzorek pocházel z odpadní dřevní biomasy, která se skládala z pražců a okenních rámců ošetřených barevným nátěrem. Zadaný úkol byl prováděn ve dvou různých laboratořích (Laboratoř 1 – SUAS Lab

s.r.o., Laboratoř 2 – VÚHU a.s.) s použitím různých mikrovlnných systémů pro rozklad vzorků (mineralizaci) a s použitím různých typů analyzátorů ICP-OES. V Laboratoři 2 pak byl proveden rozklad ve dvou různých rozkladných systémech a mineralizáty byly měřeny jedním typem přístroje ICP-OES.

U čisté lesní biomasy (tabulka 1) byly v obou laboratořích pod mezí stanovitelnosti některé prvky jako As, Be, Cd, Co, Li, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Tl, V a nebylo možné výsledky vyhodnotit. Proto byl uměle vytvořen vzorek složený z pražců a okenních rámců (tabulka 2) ošetřených barevným nátěrem, ale ani u toho vzorku nebylo možné některé prvky vyhodnotit. Jednalo se o prvky As, Be, Li, Se, Sn, Tl a V.

Laboratoř 2 disponuje dvěma typy rozkladných systémů, a proto byl obsah analytů ověřen různými rozklady (tabulka 3) a měření bylo provedeno použitím jednoho typu analyzátoru ICP-OES. I zde byly zjištěny výsledky, které nebylo možné vyhodnotit, a to u prvků Ag, As, Be, Li, Se, Sn a Tl.

Tabulka 2: Vyhodnocení výsledků odpadní biomasy.

Prvek	Laboratoř 1		Laboratoř 2		En číslo
	Výsledek [mg/kg suš.]	Nejistota [mg/kg suš.]	Výsledek [mg/kg suš.]	Nejistota [mg/kg suš.]	
Al	281	140	210	59	-0,47
As	<5,18	-	<2	-	-
Ba	313	94	427	128	0,72
Be	<0,156	-	<0,04	-	-
Ca	1554	466	1528	367	-0,04
Cd	7,73	2,32	8	1,7	0,09
Co	5,9	1,77	7,9	2,2	0,71
Cr	370	111	390	86	0,14
Fe	1092	328	1050	284	-0,1
K	384	115	340	71	-0,33
Li	<10,4	-	<2	-	-
Mn	75,6	22,7	86	20	0,34
Mo	4,89	1,47	4,38	1,1	-0,28
Ni	54,1	16,2	54	13	0
Pb	8946	2684	9100	1553	0,05
Sb	13,2	4,0	11,7	2,6	-0,31
Se	<10,4	-	<3	-	-
Sn	1,8	0,54	<2	-	-
Tl	<3,1	-	<2	-	-
V	<10,4	-	2,0	0,6	-
Zn	7572	2272	9200	1925	0,55

Tabulka 3: Porovnání dvou různých rozkladných metody v Laboratoři 2.

Prvek	Multiwave 3000		Mars 6 - One touch		En číslo	Rozdíl (%)
	Výsledek [mg/kg suš.]	Nejistota [mg/kg suš.]	Výsledek [mg/kg suš.]	Nejistota [mg/kg suš.]		
Al	210	59	272	76	0,64	29,52
Ag	<0,2	-	<0,2	-	-	-
As	<2	-	<2	-	-	-
Ba	427	128	419	126	-0,04	-1,87
Be	<0,04	-	<0,04	-	-	-
Ca	1528	367	1700	408	0,31	11,26
Cd	8	1,7	7,6	1,6	-0,17	-5,00
Co	7,9	2,2	7,4	2,1	-0,16	-6,33
Cr	390	86	370	81	-0,17	-5,13
Cu	11,8	2,6	15	3,3	0,76	27,12
Fe	1050	284	1150	308	0,24	9,52
K	340	71	321	67	-0,19	-5,59
Li	<2	-	<2	-	-	-
Mg	810	202	780	196	-0,11	-3,70
Mn	86	20	83	19	-0,11	-3,49
Mo	4,38	1,1	4,85	1,26	0,28	10,73
Na	540	146	550	149	0,05	1,85
Ni	54	13	53	13	-0,05	-1,85
P	63	15	58	14	-0,24	-7,94
Pb	9100	1553	9000	1521	-0,05	-1,10
Sb	11,7	2,6	9,6	2,1	-0,63	-17,95
Se	<3	-	<3	-	-	-
Sn	<2	-	<2	-	-	-
Tl	<2	-	<2	-	-	-
V	2	0,6	1,8	0,5	-0,26	-10,00
Zn	9200	1925	8800	1848	-0,15	-4,35

U čisté lesní biomasy bylo stanoveno pouze sedm prvků nad mezí stanovitelnosti obou laboratoří, což se dalo očekávat vzhledem k tomu, že se jednalo o čistou lesní biomasu, která nebyla kontaminována a pocházela přímo z těžby a zpracování dřeva, takže případné kontaminanty mohly do dřevní hmoty proniknout pouze z okolního prostředí. Naproti tomu u odpadní biomasy, která byla produktem zpracování pražců a okenních rámců, bylo v obou laboratořích stanoveno čtrnáct prvků nad mezí stanovitelnosti, přičemž některé prvky dosahovaly vyšších hodnot než u čisté biomasy (Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb, Zn).

Výsledky mezi Laboratoří 1 a Laboratoří 2 byly vyhodnoceny výpočtem pomocí En čísla [5,6]. Běžně

používaná metoda srovnávání výsledků mezilaboratorního porovnání, známá jako tzv. z-skóre, je vhodná pro posuzování výsledků mezilaboratorního porovnávání mezi větším počtem laboratoří. Naproti tomu se En číslo využívá jako kritérium pro posuzování shody při mezilaboratorním porovnání malého počtu laboratoří, a to již od počtu dvou laboratoří.

En číslo se vypočte dle následujícího vzorce:

$$En = (x-X) / \sqrt{(u_{lab}^2 - u_{ref}^2)} \quad (1)$$

kde En je En číslo,
x je výsledek účastníka,
X je vztažná hodnota,

u_{lab} je rozšířená nejistota výsledku účastníka,
 u_{ref} je rozšířená nejistota vztažné hodnoty.

V případě, že absolutní hodnota En čísla je menší nebo rovna číslu 1, je měření hodnoceno jako vyhovující (čím je výsledek En čísla blíže k nule, tím jsou výsledky analýzy mezi laboratořemi přesnější). Z výsledků En čísel čisté biomasy není patrné, že by výsledky z hodnocených prvků jedné či druhé laboratoře byly systematicky posunuty směrem k jedné laboratoři. Ani v případě odpadní biomasy nejsou hodnoty En čísel systematicky výrazně posunuty směrem k jedné či druhé laboratoři.

Pro vyhodnocení výsledků, které byly stanoveny pouze v Laboratoři 2, byla data vyhodnocena En číslem a rozdílem v procentech. Z výsledků En čísla je patrné, že oba typy rozkladů jsou srovnatelné a nepřinášejí do celkového procesu analýzy žádnou systematickou chybu.

4 | ZÁVĚR

Jedním z důležitých parametrů pro analýzu vzorků biomasy je jejich úprava a homogenizace. Jestliže je vzorek nevhodně upraven a homogenizován, jsou další navazující prováděné zkoušky velmi nepřesné a mohou být tak ovlivněny výsledky měření. Pro úpravu vzorků je možno využít mnoho přístrojového vybavení – desintegrátory, drtiče a mlýny. Každý vzorek je velmi specifický, proto zvolená úprava je rozhodující pro výsledky samotné analýzy. Jelikož v metodě ICP-OES se pracuje s analytickým vzorkem, je jeho příprava v některých případech velmi složitá a náročná. Při úpravě vzorku se vzorek může zahřívat, což může ovlivnit výsledky některých parametrů.

Před samotnou analýzou vzorku je nutné vzorek rozložit minerální kyselinou. Pro tento účel byl zvolený mikrovlnný rozklad v uzavřených nádobách. Pro rozklad byly využity tři různé mikrovlnné systémy: Multiwave 3000, Mars 6 – One touch a ETHOS TC Plus. Pro analýzu vzniklého mineralizátu byla využita metoda ICP-OES a byly použity dva typy přístrojů: Agilent 5800 VDV a iCAP PRO XP.

Při analýze čisté dřevní biomasy bylo zjištěno, že 11 prvků je pod mezí stanovitelnosti a proto byla připravena odpadní biomasa složená z pražců a okeních rámců ošetřených barevným nátěrem, kde bylo stanoveno 7 prvků pod mezí stanovitelnosti. Při srovnání obou typů vzorků bylo zjištěno, že prvky jako Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb a Zn byly zastoupeny ve vyšší koncentraci v odpadní biomase než v čisté biomase.

Výsledky z jednotlivých měření byly vyhodnoceny formou En čísla a u všech parametrů byly hodnoty uspokojivé. Z výsledků jednotlivých En čísel není patrné, že by výsledky z hodnocených prvků jedné či druhé laboratoře byly více či méně syste-

maticky posunuty směrem k jedné či druhé laboratoři. Je možno konstatovat, že jednotlivé metody rozkladů a měření jsou srovnatelné.

Nad rámec mezilaboratorního porovnání bylo též provedeno v Laboratoři 2 srovnání dvou rozkladných mikrovlnných systémů, z jejichž výsledků vyplývá, že oba rozkladné mikrovlnné systémy dosahují srovnatelných hodnot a nepřinášejí do celkového procesu analýzy biomasy žádnou systematickou chybu.

LITERATURA

- [1] MADER, P., et al.: Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků. Chemické listy, 1997, vol. 91, p. 227–236.
- [2] CHAO, T., et al.: Decomposition techniques. J. Geochem. Explor., 1992, vol. 44, no. 1-3, p. 65–106.
- [3] STROLENÁ, Z., et al.: Využití metody ICP-OES pro stanovení kovů v tuhých palivech a vedlejších energetických produktech. Zpravodaj Hnědé uhlí, 2021, vol. 4, p. 16–21, ISSN 1213–1660.
- [4] ICP-OES - iCAP PRO XP. <https://www.pragolab.cz/prvkova-analyza/icp-oes/icap-pro-xp> (accessed June 23, 28).
- [5] ČSN EN ISO/IEC 17043:2010: Posuzování shody – Všeobecné požadavky na zkoušení způsobilosti
- [6] ČSN ISO 13528: Statistické metody používané při zkoušení způsobilosti mezilaboratorním porovnáním