

Univerzita Pardubice
Dopravní fakulta Jana Pernera

Stanovení FAME v naftě metodou FTIR spektrometrie
Karel Májek

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Karel Májek**
Osobní číslo: **D10958**
Studijní program: **B3709 Dopravní technologie a spoje**
Studijní obor: **Provozní spolehlivost dopravních prostředků a infrastruktury:
Ochrana životního prostředí v dopravě**
Název tématu: **Stanovení FAME v naftě metodou FTIR spektrometrie**
Zadávající katedra: **Katedra dopravních prostředků a diagnostiky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Úvod
2. Na základě studia literatury a informačních zdrojů zpracujte současný stav řešené problematiky.
3. Seznamte se s metodikou stanovení FAME metodou infračervené spektrometrie.
4. Zabezpečte odběr vzorků naft a připravte vzorky pro analýzu.
5. Proveďte laboratorní zkoušky a jejich výsledky mezilaboratorně porovnejte.
6. Výsledky provedených prací vyhodnoťte a interpretujte.
7. Výsledky z měření obou laboratoří porovnat a závěry interpretovat.

Rozsah grafických prací: podle pokynů vedoucího diplomové práce
Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran textu a přílohy
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná
Seznam odborné literatury:

- [1] MATĚJOVSKÝ, Vladimír. Automobilová paliva. Vyd. 1. Praha: Grada Publishing, 2005, 223 s. ISBN 80-247-0350-5.
[2] VLK, František. Paliva a maziva motorových vozidel. 1. vyd. Brno: Prof. Ing. František Vlk, DrSc., 2006, 376 s. ISBN 80-239-6461-5.
[3] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. Biomasa: obnovitelný zdroj energie. Praha: FCC Public, 2004, 286 s. ISBN 80-865-3406-5.
[4] ČSN EN 14078. Kapalné ropné výrobky ? Stanovení methylesterů mastných kyselin (FAME) ve středních destilátech - Metoda infračervené spektrometrie. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010, 16 s.
[5] Sborník přednášek 18. ročníku konference REOTRIB 2012: Kvalita paliv a maziv. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012, 120 s. ISBN 978-80-7080-812-2.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Marie Sejkorová
Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

Datum zadání bakalářské práce: 15. února 2013
Termín odevzdání bakalářské práce: 23. května 2013



prof. Ing. Bohumil Culek, CSc.
děkan

L.S.



doc. Ing. Miroslav Tesař, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 15. února 2013

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 20. 5. 2013

Karel Májek

Poděkování

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce Ing. Marii Sejkorové za odborné vedení, cenné připomínky a čas strávený v laboratoři.

Dále bych rád poděkoval své rodině za podporu a trpělivost.

Tato bakalářská práce vznikla v rámci řešení projektu „Podpora stáží a odborných aktivit při inovaci oblasti terciárního vzdělávání na DFJP a FEI Univerzity Pardubice, reg. č.: CZ.1.07/2.4.00/17.0107“, v týmu Řešení environmentálních a kvalitativních problémů technologických celků a zařízení.

ANOTACE

Metylestery mastných kyselin (FAME) jsou jedním ze sledovaných ukazatelů kvality motorové nafty. Stanovení obsahu FAME v motorové naftě metodou infračervené spektrometrie (IČ spektrometrie) je normovanou metodou podle ČSN EN 14078. Cílem bakalářské práce je připravit metodiku stanovení FAME v motorové naftě FTIR spektrometrií a její validace mezilaboratorním srovnáním.

KLÍČOVÁ SLOVA

motorová nafta, FAME, infračervená spektrometrie, norma, kalibrační přímka

TITLE

Determination of fatty acid methyl ester (FAME) content in diesel by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method

ANNOTATION

Fatty acid methyl esters (FAME) are one of the monitored quality indicators of diesel. The determination of FAME content in diesel by infrared spectroscopy is a standard method in accordance with ČSN EN 14078 norm. The aim of the thesis is to prepare a methodics of the determination of FAME content in diesel using FTIR spectroscopy and its validation by interlaboratory comparison.

KEYWORDS

diesel, fatty acid methyl ester, infrared spectroscopy, standard, calibration curve

OBSAH

SEZNAM TABULEK	9
SEZNAM ILUSTRACÍ	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	11
ÚVOD	13
1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	14
1.1 Motorová nafta	14
1.1.1 Výroba motorové nafty	14
1.1.2 Kvalita motorové nafty	15
1.2 Metylestery mastných kyselin	17
1.2.1 Výroba FAME	17
1.2.2 Kvalita FAME	18
1.3 Vliv FAME	19
1.3.1 Vliv FAME na chod motoru	20
1.3.2 Vliv FAME na produkci emisí při spalování	20
1.3.3 Vliv FAME na emise skleníkových plynů	21
1.3.4 Vliv FAME na skladovatelnost paliva	22
1.3.5 Vliv na spotřebu energie a využití půdy	22
2 METODIKA PRO STANOVENÍ FAME V NAFTĚ	24
2.1 Stanovení obsahu FAME podle ČSN EN 14078	24
2.1.1 Požadavky na přístrojové a laboratorní vybavení	25
2.1.2 Příprava kalibračních vzorků a výpočet kalibrační funkce	26
2.1.3 Záznam spektra a stanovení extinkce (absorbance)	27
2.1.4 Výpočet obsahu FAME	28
2.2 Infračervená spektrometrie	28
2.2.1 FTIR spektrometrie	30
2.2.2 Transmisní technika	31
2.2.3 ATR technika	32
2.2.4 Kvantitativní analýza	34
2.3 Mezilaboratorní porovnání	36
2.3.1 Odhad chyby měření	37
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
3.1 Příprava kalibrační přímky	38

3.1.1	Vážení vzorků	38
3.1.2	Výpočet délky dráhy kyvety	39
3.1.3	Záznam spekter kalibračních vzorků a stanovení extinkce.....	40
3.1.4	Vytvoření kalibrační přímky v programu TQ Analyst.....	42
3.1.5	Vytvoření kalibrační přímky v programu Excel	45
3.2	Stanovení obsahu FAME neznámých vzorků	46
3.2.1	Odběr vzorků.....	46
3.2.2	Stanovení obsahu FAME v programu TQ Analyst.....	46
3.2.3	Stanovení obsahu FAME v programu Excel.....	47
3.2.4	Porovnání výsledků.....	48
3.3	Mezilaboratorní porovnání	49
3.3.1	Odhad chyby měření	50
4	ZÁVĚR.....	52
5	POUŽITÁ LITERATURA.....	54
6	PŘÍLOHY.....	57

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 – Ukazatele kvality motorové nafty.....	15
Tab. 2 – Třídy nafty pro mírné klima	16
Tab. 3 – Třídy nafty pro arktické nebo extrémně studené klima	16
Tab. 4 – Ukazatele kvality metylesterů mastných kyselin FAME	18
Tab. 5 – příprava kalibračních vzorků jejich navážením	38
Tab. 6 – hodnoty extinkce kalibračních spekter z jednotlivých měření	42
Tab. 7 – přehled čerpacích stanic pro odběr vzorků motorových naft.....	46
Tab. 8 – výsledky obsahu FAME z odebraných vzorků.....	48
Tab. 9 – výsledky obsahu FAME validačních vzorků.....	49
Tab. 10 – tabulka dat pro výpočet kritéria Studentova t-testu	49
Tab. 11 – stanovení chyby měření z naměřených extinkcí.....	51

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obr. 1 – Blokové schéma výroby motorové nafty	14
Obr. 2 – Princip reesterifikace řepkového oleje s metanolem	18
Obr. 3 – příklad IČ spektra motorové nafty bez a s 5% (V/V) obsahem FAME.....	25
Obr. 4 – příklad IČ spektra motorové nafty s 4% (V/V) obsahem FAME po kompenzaci pozadí čistou naftou	27
Obr. 5 – uspořádání FTIR spektrometru a princip Michelsonova interferometru	31
Obr. 6 – záznam spektra prázdné kyvety a stanovení maxim pro určení délky optické dráhy.	32
Obr. 7 – princip ATR techniky, záření proniká do hloubky 1-2 μm	33
Obr. 8 – příprava kalibračních vzorků	39
Obr. 9 – záznam spektra prázdné kyvety 42 vln.....	39
Obr. 10 – FTIR spektrometr Nicolet iS10 s nástavcem pro transmisní měření a kyveta	40
Obr. 11 – kalibrační spektra s odečtenou extinkcí E_{means} (měření 3).....	41
Obr. 12 – kalibrační přímka ke stanovení obsahu FAME v naftě v (g/l)	43
Obr. 13 – kalibrační přímka ke stanovení obsahu FAME v naftě v (%)	43
Obr. 14 – kalibrační přímka křížové validace ke stanovení obsahu FAME v naftě v (g/l)	44
Obr. 15 – kalibrační přímka křížové validace ke stanovení obsahu FAME v naftě v (%).....	44
Obr. 16 – kalibrační přímka v Excel ke stanovení obsahu FAME v naftě v (g/l)	45
Obr. 17 – kvantifikace neznámého vzorku v programu TQ Analyst.....	46
Obr. 18 – spektra odebraných vzorků z čerpacích stanic a stanovení jejich extinkce.....	47
Obr. 19 – spektra z opakovaných měření k vyhodnocení chyby měření	50

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

% (m/m)	- hmotnostní zlomek
% (V/V)	- objemový zlomek
°C	- stupeň Celsia
µg	- mikrogram
A	- absorbance (extinkce), bezrozměrná jednotka
a, b	- regresní koeficienty získané z lineární regrese, směrnice přímky (a) a průsečík s osou y (b)
ATR	- technika zeslabeného úplného odrazu (attenuated total reflection)
BaF ₂	- fluorid barnatý
c	- molární koncentrace měřené látky ve vzorku v (g/l)
CaF ₂	- fluorid vápenatý
C=O	- charakteristická funkční skupina pro absorpční pás
CLS	- metoda nejmenších čtverců (classical least squares)
cm ⁻¹	- jednotka vlnočtu, reciproký (převrácený) centimetr
ČR	- Česká republika
ČSN	- česká technická norma
DTGS	- deuterovaný triglycinsulfát
E _{corr}	- korigovaná extinkce (absorbance), přepočítaná na neředěný vzorek
EHS	- Evropské hospodářské společenství
E _{means}	- naměřená extinkce (absorbance) spektrometrem
EN	- evropská norma
EU	- Evropská unie
Euro	- evropská norma - systém číslování certifikátů ES schválení typu motorových vozidel z hlediska emisí
f	- frekvence v (Hz)
FAME	- metylestery mastných kyselin (fatty acid methyl ester)
FTIR	- infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier transform infrared spectroscopy)
g	- gram
Hz	- Hertz
IČ	- infračervené
ISO	- Mezinárodní organizace pro standardizaci (international standards organization)
KBr	- bromid draselný
kg	- kilogram
KN	- kombinovaná nomenklatura
l	- délka optické dráhy v (mm)
L	- tloušťka kyvety v (mm)
l, ml	- litr, mililitr
m ³	- krychlový metr
MEŘO	- metylestery řepkového oleje
mg	- miligram
mm ²	- čtvereční milimetr
n	- počet zaznamenaných maxim (minim) mezi dvěma vzdálenostmi vlnočtů
n	- počet měření
n _{1,2}	- indexy lomu hranolu, vzorku
NaCl	- chlorid sodný (kuchyňská sůl)

PARAMO	- Pardubická rafinérie minerálních olejů
PCR	- regrese na hlavních komponentách (principle component regression)
PJ	- peta joule = 10^{15} J, jednotka energie
PLS	- metoda částečných nejmenších čtverců (partial least squares)
RMSECV	- střední kvadratická chyba křížové validace (root mean square error of cross validation)
s	- sekunda
s_d	- výběrová směrodatná odchylka z rozdílů hodnot laboratoří
SMLR	- postupná vícenásobná lineární regrese (stepwise multiple linear regression)
T	- transmittance, bezrozměrná jednotka
T	- testovací kritérium Studentova t-testu
v_c	- rychlost světla, 299 792 458 (m/s)
V_{SV}	- objem odměrné baňky pro ředění
V_{VF}	- objem odměrné baňky pro naředění vzorku
W	- kritický obor
W/m	- watt/metr, jednotka spektrálního zářivého toku
wsd	- korigovaný průměr oděrové plochy (corrected wear scar diameter)
X(i)	- obsah metylesterů mastných kyselin v gramech na litr (g/l)
X_S	- obsah metylesterů mastných kyselin v gramech na litr (g/l)
Y(i)	- korigovaná extinkce (E_{corr}) pro kalibrační vzorek
Y_S	- obsah metylesterů mastných kyselin v objemovém zlomku v % (V/V)
α	- hladina významnosti, mezní hranice zamítnutí nulové hypotézy
ϵ_λ	- molární absorpční koeficient při vlnové délce v ($l/g \cdot mm$)
θ_c	- mezní úhel dopadu ATR techniky
λ	- vlnová délka v (m)
\ddot{u}	- vlnočet, odvozená jednotka elektromagnetického záření
φ	- záření (zářivý tok) prošlé vzorkem v (W/m)
φ_0	- záření (zářivý tok) dopadající na vzorek v (W/m)
x_d	- průměrná hodnota z rozdílů hodnot laboratoří
$t_{1-\alpha/2, n-1}$	- kritická hodnota Studentova t-rozdělení

ÚVOD

Požadavky na kvalitu motorových paliv se průběžně navyšují s upřesňující se legislativou. Environmentální ukazatelé kvality paliv jsou dány Vyhláškou o požadavcích na pohonné hmoty [1] a k nim jsou uvedeny i metody zkoušení, jimiž se kvalita prokazuje.

Dlouhodobou problematikou je i náhrada fosilních paliv za paliva alternativní, mezi které lze řadit i metylestery mastných kyselin (FAME), které jsou nejčastěji vyráběny z řepkového oleje, tj. jedná se o metylestery řepkového oleje (MEŘO). Na trhu v ČR se distribuuje několik druhů motorové nafty s obsahem FAME. Jednou z nich je pod obchodním názvem „bionafta“, což jsou 100% FAME, další je směsná motorová nafta (SMN) s přídavkem FAME min. 30 % a běžná motorová nafta, do které se podle platné legislativy přidávají FAME v rozmezí od 0 % do 7 %. Kromě přínosu využívání biopaliv, což spočívá především ve snížení emisí skleníkových plynů v průběhu celoživotního cyklu pohonné hmoty, byly prokázány i negativní stránky využívání biopaliv ve vztahu k zajištění provozní spolehlivosti. Byly zaznamenány případy např. poškozování pryžových součástí palivového systému, tvorby úsad ve spalovacím motoru, vlivu na degradaci motorového oleje. Pro distributory je problematická krátká záruční doba a nezbytnost rychlé spotřeby biopaliv.

Obsah FAME v motorové naftě se stanovuje metodou infračervené spektrometrie (IČ spektrometrie), která patří mezi moderní analytické metody. Její výhodou je velmi rychlá analýza při použití malého množství vzorku. Široké uplatnění v analýzách provozních hmot pro dopravní prostředky zaznamenala v posledních letech především infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR spektrometrie) za použití technicky úplně zeslabené reflektance (ATR). V menší míře se využívá klasická transmisní technika měření v kyvetě.

Cílem bakalářské práce je připravit pro laboratoř tribotechnické diagnostiky Dopravní fakulty Jana Pernera Univerzity Pardubice metodiku kvantitativního stanovení FAME (konkrétně metylesterů řepkového oleje) v motorové naftě FTIR spektrometrií podle normy. Součástí práce je i validace vytvořené metodiky srovnáním naměřených výsledků s výsledky stanovené v laboratoři kontroly a řízení jakosti ve společnosti PARAMO, a.s. Pardubice. Na základě vytvořené metodiky byl také sledován obsah MEŘO v motorové naftě odebrané z různých čerpacích stanic.

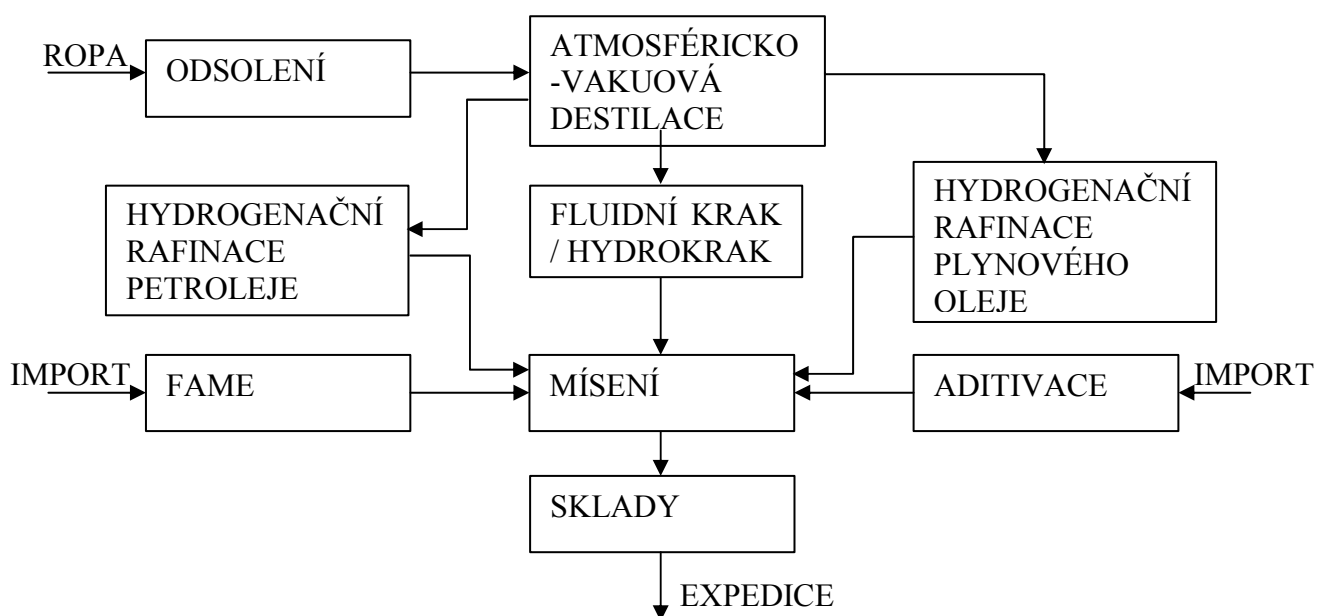
1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1.1 Motorová nafta

Motorovou naftou (dále „nafta“) je podle Vyhlášky o požadavcích na pohonné hmoty plynový olej určený k pohonu spalovacích vznětových motorů s přidavkem max. 7 % objemových metylesterů mastných kyselin [1]. Tento olej je označen v příloze č. 1 nařízení Komise EU pod kódem KN 2710 19 48, a to pro rok 2013 [2].

1.1.1 Výroba motorové nafty

Nafta je složená ze směsi uhlovodíků obsahující zejména 10-22 atomů uhlíku a s bodem varu přibližně 160-370 °C. Nafta je směsí petroleje a plynového oleje, její poměr závisí na ročním období. Ze surové ropy se získává atmosférickou destilací a hydrogenační rafinací viz obr. 1.



Obr. 1 – Blokové schéma výroby motorové nafty [3]

Atmosférická destilace – probíhá v atmosférické destilační koloně při mírně zvýšeném tlaku. Odsolená ropa se v trubkové peci ohřeje na cca 360 °C a je hnána do vrchního patra destilační kolony. Postupným ochlazováním se z destilačních pater odebírají jednotlivé frakce [4].

Hydrogenační rafinace (také rafinace hydrokrakováním) je proces, při kterém dochází za vysokých teplot 400-450 °C a tlaků 5-20 MPa v přebytku velkého množství vodíku

k odstraňování heterosloučenin (jiných než uhlovodíkových, především sirných, dusíkatých a kyslíkatých sloučenin) a aromátů jejich štěpením [5].

Pro zlepšení vlastností nafty, aby byla použitelná jako palivo do motorů, se do směsi přidávají další přísady – aditiva. Aditiva se dělí na přísady pro zlepšení nízkoteplotních vlastností, mazivostní přísady, zvyšovače cetanového čísla, detergenty, antioxidanty, inhibitory koroze, deaktivátory kovů, protipěnovostní aditiva, neemulgační přísady, antistatické přísady [6].

Dále se do nafty přidávají metylestery mastných kyselin – FAME, a to max. do výše 7 % objemových (V/V). Bio-složky se do paliva přidávají za účelem snížení emisí skleníkových plynů z pohonných hmot. Jejich množství je dáno Zákonem o ochraně ovzduší [7].

1.1.2 Kvalita motorové nafty

Pohonné hmoty musí splňovat určitou kvalitu, která je dána správným složením a svými vlastnostmi. Ukazatele kvality nafty jsou uvedeny v příloze č. 2 Vyhlášky o požadavcích na pohonné hmoty [1] a v ČSN EN 590 [8], kde jsou uvedeny i metody zkoušení pro stanovení těchto parametrů. V tabulce 1 jsou uvedeny mezní hodnoty, sledované normou stanovenou analytickou metodou.

Tab. 1 – Ukazatele kvality motorové nafty [1] [8]

Ukazatel jakosti	Jednotka	Mezní hodnoty		Metoda zkoušení ČSN
		Min.	Max.	
Cetanové číslo	-	51,0	-	EN ISO 5165 EN 15195
Cetanový index	-	46,0	-	EN ISO 4264
Hustota při 15 °C	kg/m ³	820,0	845,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Průběh destilace:				EN ISO 3405
odpařené množství při 250 °C	% (V/V)	-	65,0	
odpařené množství při 350 °C	% (V/V)	85,0	-	
teplota, při níž predestiluje 95 % V/V	°C	-	360,0	
Obsah polycyklických aromatických uhlovodíků	% (m/m)	-	8,0	EN 12916
Obsah FAME	% (V/V)	-	7,0	EN 14078
Obsah síry	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Obsah vody	mg/kg	-	200,0	EN ISO 12937
Filtrovatelnost:				

zimní období	°C	-	-20	EN 116
přechodná období	°C	-	-10	
Bod vzplanutí	°C	>55	-	EN ISO 2719
Oxidační zkouška	g/m ³	-	25,0	EN ISO 12205 EN 15751
Karbonizační zbytek (vztaženo na 10 % destilačního zbytku)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Obsah popela	% (m/m)	-	0,01	EN ISO 6245
Celkový obsah nečistot	mg/kg	-	24,0	EN 12662
Korozivní působení na měď (3 h při 50 °C)	stupeň koroze	třída 1		EN ISO 2160
Mazivost, korigovaný průměr oděrové plochy (wsd 1,4) při 60 °C	µm	-	460	EN ISO 12156-1
Viskozita při 40 °C	mm ² /s	2,00	4,50	EN ISO 3104

Technická norma rozděluje naftu na jednotlivé třídy v závislosti na klimatických podmínkách. V tabulce 2 jsou uvedeny třídy A-F pro mírné klima a v tabulce 3 třídy 0-4 pro arktické klima, kde se hodnoty některých ukazatelů jakosti liší.

Tab. 2 – Třídy nafty pro mírné klima [8]

Ukazatel jakosti	Jednotky	Mezní hodnoty						Metoda zkoušení ČSN
		Třída A	Třída B	Třída C	Třída D	Třída E	Třída F	
Filtrovatelnost	°C, max	+5	0	-5	-10	-15	-20	EN 116

Tab. 3 – Třídy nafty pro arktické nebo extrémně studené klima [8]

Ukazatel jakosti	Jednotky	Mezní hodnoty					Metoda zkoušení ČSN
		Třída 0	Třída 1	Třída 2	Třída 3	Třída 4	
Filtrovatelnost	°C, max.	-20	-26	-32	-38	-44	EN 116
Bod zákalu	°C, max.	-10	-16	-22	-28	-34	EN 23015
Hustota při 15 °C	kg/m ³ , min.	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	EN ISO 3675
	kg/m ³ , max.	845,0	845,0	840,0	840,0	840,0	EN ISO 12185
Viskozita při 40 °C	mm ² /s, min.	1,50	1,50	1,50	1,40	1,20	EN ISO 3104
	mm ² /s, max.	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	
Cetanové číslo	min.	49,0	49,0	48,0	47,0	47,0	EN ISO 5165 EN 15195
Cetanový index	min.	46,0	46,0	46,0	43,0	43,0	EN ISO 4264
Průběh destilace:							

odpařené množství při 180 °C	% (V/V), max.	10	10	10	10	10	EN ISO 3405
odpařené množství při 340 °C	% (V/V), min.	95	95	95	95	95	

Pro ČR jsou stanovené minimální požadavky pro mírné klima takto [8]:

- od 15.4. do 30.9. – třída B
- od 1.10. do 15.11. a od 1.3. do 14.4. – třída D, přechodné období
- od 16.11. do 28.02. – třída F, zimní období

Palivo pro arktické klima je doporučeno pro pohony diesellových záložních agregátů pro nemocnice, záchranné a hasičské sbory apod. Nafta by neměla obsahovat složky FAME.

Uvedené ukazatele jakosti mají především vliv na správný chod vznětových motorů, včetně dopadu na životní prostředí, ale také mají vliv na bezpečnost a skladovatelnost paliva v souvislosti s jeho distribucí. Kvalita paliv je pravidelně sledována a normovanými metodami se provádí jejich analýza rozborem z odebraných vzorků z výdejních a skladovacích míst.

1.2 Metylestery mastných kyselin

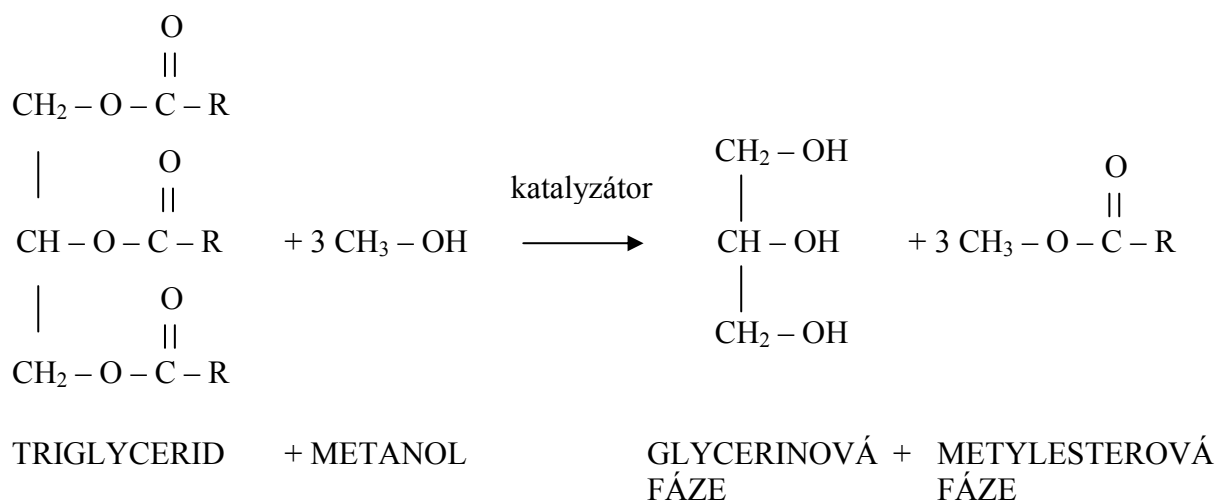
Metylestery mastných kyselin (dále „FAME, metylestery“) je biopalivo vyrobené z rostlinného oleje nebo z živočišného tuku a je určené jako palivo do spalovacích vznětových motorů s vlastnostmi nafty [1]. V příloze č. 1 nařízením Komise EU jsou pro rok 2013 uvedené pod kódem KN 3826 00 10 [2].

1.2.1 Výroba FAME

Rostlinný olej má v porovnání s naftou zcela odlišné parametry, především v několikanásobně vyšší kinematické viskozitě (při 20 °C: olej 70-78,7 mm²/s, nafta 3,08-4,25 mm²/s, při 40 °C: olej 36,7-38 mm²/s, nafta 1,5-4 mm²/s) a vysokém bodu vzplanutí (olej 220-255 °C, nafta 55-65 °C) [9]. Pro dosažení vlastností podobné naftě je nutná jeho úprava.

Rostlinný olej nebo živočišný tuk obsahuje asi 98 % triglyceridů s převážným obsahem 16-18 atomů uhlíku. Ty v katalytické reakci s metanolem umožní vznik glycerinové fáze a metylesterové fáze. Proces se nazývá esterifikace. Frakce se na základě různé hustoty od sebe separují, ale jsou znečištěné přítomností druhé fáze, glyceridů, zbytkovým metanolem, katalyzátorem, solí, vodou a řadou dalších doprovodných látek. Na požadovanou kvalitu FAME je nutné jejich dočištění procesem rafinace.

V ČR se FAME vyrábí především z řepkového oleje – metylestery řepkového oleje (dále „MEŘO“) jehož vlastnosti se nejvíce podobají naftě. Obrázek 2 znázorňuje princip esterifikace, písmeno R představuje uhlovodíkový zbytek. Vedlejší glycerinová frakce je využita např. v chemickém průmyslu v kosmetických výrobcích, mýdlech, zubních pastách.



Obr. 2 – Princip reesterifikace řepkového oleje s metanolem [9]

Pro splnění normovaných parametrů se do FAME přidávají vhodná aditiva a stabilizátory zajišťující jejich oxidační stabilitu, a to nejlépe okamžitě po jejich výrobě.

1.2.2 Kvalita FAME

Kvalitativní ukazatelé FAME jsou dány v příloze č. 5 Vyhláškou o požadavcích na provozní hmoty [1] a v ČSN EN 14214 [10]. Norma uvádí veškeré vlastnosti potřebné pro definici FAME jako paliva pro vznětové motory. FAME může být použito v 100% koncentraci nebo jako přísada do motorové nafty. Tabulka 4 obsahuje mezní hodnoty jednotlivých ukazatelů a také metody zkoušení pro jejich stanovení.

Tab. 4 – Ukazatele kvality metylesterů mastných kyselin FAME [1] [10]

Ukazatel jakosti	Jednotka	Mezní hodnoty		Metoda zkoušení ČSN
		Min.	Max.	
Obsah metylesterů mastných kyselin	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Hustota při 15 °C	kg/m ³	860,0	900,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozita při 40 °C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Bod vzplanutí	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Obsah síry	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846

				EN ISO 20884
Karbonizační zbytek (vztaženo na 10 % destilačního zbytku)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Cetanové číslo	-	51,0	-	EN ISO 5165
Obsah sulfátového popela	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Obsah vody	mg/kg	-	500,0	EN ISO 12937
Celkový obsah nečistot	mg/kg	-	24,0	EN 12662
Koroze na měď (3 h při 50 °C)	stupeň koroze	třída 1		EN ISO 2160
Oxidační stabilita, 110 °C	h	6,0	-	EN 15751 EN 14112
Číslo kyselosti	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Jodové číslo	$\frac{\text{g}}{\text{jódu/100g}}$	-	120	EN 14111
Metylester kyseliny linolenové	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Metylestery s více nenasyčenými vazbami (>= 4 dvojnásobné vazby)	% (m/m)	-	1	EN 15779
Obsah metanolu	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Obsah monoglyceridů	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Obsah diglyceridů	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Obsah triglyceridů	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Volný glycerol	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Celkový glycerol	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Kovy I. skupiny (Na + K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Kovy II. skupiny (Ca + Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Obsah fosforu	mg/kg	-	4,0	EN 14107

Požadavky filtrovatelnosti – závislost na klimatických podmínkách a ročním období v ČR rozdělené na zimní a přechodné je stejné jako u nafty (tabulky 2, 3). Pro mírné klima je dáno šest tříd A-F a pro arktické klima je pět tříd 0-4. Parametr filtrovatelnosti se stanovuje pouze pro 100% FAME, protože přísady pro snížení tekutosti za nízkých teplot v naftě a v FAME by mohly být mezi sebou navzájem nekompatibilní.

1.3 Vliv FAME

FAME je možné použít v čisté bionaftě podle normy ČSN EN 14214, ale také ve směsné motorové naftě s min. obsahem 30 % (V/V) metylesterů podle ČSN 65 6508 nebo v běžné motorové naftě s přídavkem max. do 7 % (V/V) metylesterů v souladu s ČSN EN 590.

Metylestery svými vlastnostmi a odlišným spalováním ovlivňují provozuschopnost motorového vozidla, produkci emisí při spalování, tvorbu emisí skleníkových plynů, skladovatelnost paliva a spotřebu energie a využití zemědělské půdy.

1.3.1 Vliv FAME na chod motoru

Požadavky na kvalitu FAME se neustále zpřísňují a stále více se přibližují požadavkům na kvalitu nafty. Přesto byly s ohledem na chod motoru zaznamenány tyto nevýhody používání FAME [11]:

- poškozování pryžových součástí palivového systému;
- kontaminace paliva bakteriemi při použití nad 10 % (V/V) FAME;
- tvorba úsad na stěnách spalovacího motoru a mezi pístními kroužky;
- zvýšení spotřeby paliva z důvodu nižší výhřevnosti;
- snížení výkonu motoru;
- tvorba úsad na špici vstříkovací trysky;
- startovatelnost za nízkých teplot při použití nad 10 % (V/V) FAME;
- zvýšení korozivních účinků vzhledem k větší náchylnosti k oxidaci;
- jiné složení emisí a jejich vliv na úpravu katalyzátorem;
- průsaky zbytků paliva do motorového oleje dochází k jeho ředění a degradaci.

Mezi výhody náleží [12]:

- výrazné zlepšení mazivosti, dochází ke snížení opotřebení vysokotlakých čerpadel;
- ochrana proti korozi na oceli v přítomnosti vody.

Vzhledem k rozdělení použití nafty podle norem a zmiňovaných negativních účinků vyplývá, že čistou bionaftu a směsnou naftu je možné použít pouze v konstrukčně upravených vozidlech. Naproti tomu bez úpravy na vozidlech byl zaveden přídavek FAME max. do 7 % (V/V) v běžné motorové naftě.

1.3.2 Vliv FAME na produkci emisí při spalování

Z hlediska škodlivých výfukových emisí podle norem Euro jsou sledovanými parametry oxid uhelnatý CO, oxidy dusíku NO_x, uhlovodíky CH a pevné částice PM. Účinky využívání FAME s ohledem k produkci emisí byly zjišťovány např. v rámci výzkumného projektu Ministerstva průmyslu a obchodu [13]. Byly porovnány emise produkované spalováním nafty s 5% a 10% (V/V) přídatkem metylesterů z různých olejů (řepkový, slunečnicový, sójový, palmový). Ve všech případech došlo ke snížení emisí oxidu uhelnatého, uhlovodíků

a pevných částic o 1,5–2,5 % při 5% přídavku metylesterů a o 3,5–5,8 % při 10% (V/V) přídavku metylesterů. Naopak došlo ke zvýšení oxidů dusíku o 0,4 % při 5% přídavku metylesterů a o 3,9 % při 10% (V/V) přídavku metylesterů.

Rozdíly v zastoupení sledovaných emisí vyplývají z rozdílného elementárního složení metylesterů a nafty, zejména v jejich poměrném zastoupení uhlovodíků (nižší obsah uhlíku u FAME) a přítomnosti kyslíku v FAME. Obsah kyslíku přítomný v FAME snižuje i spotřebu vzduchu, který je potřebný ke spálení paliva. Oxidy dusíku vznikají za vysokých teplot. Jejich vyšší emise způsobuje vznik horkých míst při spalování v důsledku rozdílné destilační křivky u metylesterů [14].

Porovnáním emisí produkovaných od roku 2006 do 2011 [15] dochází k průběžnému snižování limitovaných škodlivých emisí. Snižování emisí probíhá i bez výrazného vlivu zvyšování nebo snižování (od roku 2008) spotřeby paliva. Vliv podílu bioložek nelze přímo vyjádřit. Např. v roce 2000 byl podíl bioložek okolo 5 %, a přesto byly emise výrazně vyšší.

1.3.3 Vliv FAME na emise skleníkových plynů

Z globálního hlediska jsou sledovanými parametry i emise skleníkových plynů z výroby a používání biopaliv, kterými jsou oxid uhličitý CO_2 (1), metan CH_4 (23) a oxid dusný N_2O (296). Emise se vyjadřují ekvivalentním přepočtem na oxid uhličitý hodnotami uvedenými v závorkách. Povinnost snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot je od roku 2012 dána změnou legislativy [7] a do roku 2020 je ve srovnání s emisemi z fosilních paliv nutná úspora o 6 % na jednotku energie.

Při obchodování s biopalivem musí výrobce nebo prodejce navíc doložit certifikát splňující kritérium udržitelnosti [16]. Certifikát prokazuje úsporu skleníkových plynů, která musí být 35 % do roku 2016, 50 % od roku 2017 a 60 % od roku 2018 vůči fosilnímu palivu. Také se prokazuje původ biomasy. Ta nesmí pocházet z půdy s vysokou hodnotou biologické rozmanitosti, jako jsou původní lesy a travní porosty s výskytem biotopů, dále nesmí pocházet z půdy s velkou zásobou uhlíku, jako jsou mokřady, souvisle zalesněné oblasti a nesmí pocházet z rašelinišť.

Emise se stanovují v průběhu úplného celoživotního cyklu pohonné hmoty, který zahrnuje všechny etapy procesu výroby a spotřeby pohonné hmoty od těžby nebo obdělávání půdy, včetně změn ve využívání půdy, přes dopravu, distribuci a zpracování, až po spalování, a to bez ohledu na to, kdy tyto emise vznikají [17].

Podíl dopravy na celkových emisích skleníkových plynů v ČR je cca 12,5 %. Porovnáním let 2011 a 2006 [15] došlo ke snížení ekvivalentu oxidu uhličitého z dopravy asi o 3,5 %. Zároveň také došlo ke snížení spotřeby paliva asi o 2,2 %. Rozdíl mezi snížením oxidu uhličitého a snížením spotřeby paliva je v každém následujícím roce stejný, také přibližně o 1 %. Nárůst podílu biopaliv přitom vzrostl z 0,3 % na 6 % (V/V), z toho FAME z 0,5 % na 7 % (V/V). Vliv biopaliv v letech 2006-2011 na snížení skleníkových plynů není znatelný.

1.3.4 Vliv FAME na skladovatelnost paliva

Pro zvýšení oxidační stability se do metylesterů přidávají aditiva. Náchylnost k degradaci paliva způsobuje [18]:

- komplex oxidačních i neoxidačních interakcí nenasycených uhlovodíků a sloučenin obsahující dusík, síru a kyslík;
- zvýšená teplota;
- reakce s rozpustnými solemi kovů.

Přítomnost kyslíku a zbytky kovů v metylesterech degrační reakce v palivu více urychlují. Při dlouhodobém skladování a správné skladovací teplotě probíhá degrační proces pomalu. U testů dlouhodobé skladovatelnosti nafty s 5% přísadou MEŘO [18] byla při teplotě 43°C oproti běžné teplotě 21°C po dobu 12 týdnů zjištěna až čtyřnásobně rychlejší degradace, která se projevovala zvýšenou tvorbou nerozpustných úsad v palivu. Obdobně zrychlená tvorba úsad se projevovala i při skladování za běžné teploty bez použití antioxidační přísady. Přípustná hranice celkových úsad se stabilizátory při teplotě 21°C by narostla cca za 1 rok. Úsady způsobují ucpávání palivového systému.

Stabilita nafty má vliv na její dlouhodobé skladování v zásobních nádržích, záložních dieselaagregátech záchranných a hasičských sborů, nemocnic a také na případné dlouhodobé odstavení motorového vozidla. Vyhláška doporučuje použitelnost nafty 3 měsíce od data jejího prodeje a při použití paliva v záložních agregátech naftu bez přídavku biopaliva [1].

1.3.5 Vliv na spotřebu energie a využití půdy

Povinnost podílu energie z obnovitelných zdrojů v dopravě je dána Akčním plánem pro biomasu v ČR Ministerstva zemědělství [20] a Národním akčním plánem ČR pro energii z obnovitelných zdrojů Ministerstva průmyslu a obchodu [21]. Spotřeba energie v dopravě je pro rok 2020 odhadována na 268 PJ, tj. asi 22 % z celkové spotřeby energie. Energetický

podíl z biopaliv je stanoven 10,8% podílem z celkové spotřeby energie v dopravě, tj. 29 PJ převážně z pohonných hmot, z toho pro bionaftu 21 PJ.

Z celkové plochy zemědělské půdy 3 500 tis. ha je při 100% potravinové soběstačnosti volná plocha pro obnovitelné zdroje 1 200 tis. ha, z toho 680 tis. ha orné půdy. Pro řepku olejnou je přiděleno 200 tis. ha, z toho energetický obsah produktu FAME je v průměru 8 PJ. Dalších 6 PJ je plánován z dovozu a 9 PJ z biopaliva II. generace (odpady a syntetické palivo).

Současnou technologií, kterou se zpracovávají metylestery řepkového oleje lze oproti technologii zpracování fosilních paliv uspořit až 38 % emisí skleníkových plynů. To je v souladu s kritériem udržitelnosti biopaliv [16] možné pouze do roku 2016. Povinnost úspory až o 60 % oxidu uhličitého upřednostňuje technologie II. generace biopaliv. Ty mohou být vyráběny jak z cíleně pěstované biomasy (rychle rostoucí dřeviny, energetické byliny), tak z odpadů z biomasy (odpadní dřevo, dřevní štěpka, zemědělský odpad). Jedná se např. o zkapalňování, výsledkem je uhlovodíková směs velmi podobná naftě nebo o zplyňování, výsledkem je plyn bohatý na oxid uhelnatý a vodík, který se pod vlivem velkého tlaku a teploty přeměňuje na kapalné uhlovodíky (Fisher-Tropschova syntéza). Takové technologie umožňují úsporu skleníkových plynů až o 90 %.

2 METODIKA PRO STANOVENÍ FAME V NAFTĚ

2.1 Stanovení obsahu FAME podle ČSN EN 14078

Stanovení obsahu FAME v motorové naftě je uvedeno v normě ČSN EN 14078 [22]. Norma byla aktualizována v roce 2010 a od původní verze se odlišuje doplněním o část týkající se měření FAME rozsahu nízkých koncentrací.

Zkušební metoda je rozdělena na popis metodiky pro měření dvou odlišných rozsahů:

- rozsah A: obsah FAME od 0,05 % do 3 % (V/V);
- rozsah B: obsah FAME od 3 % do 20 % (V/V).

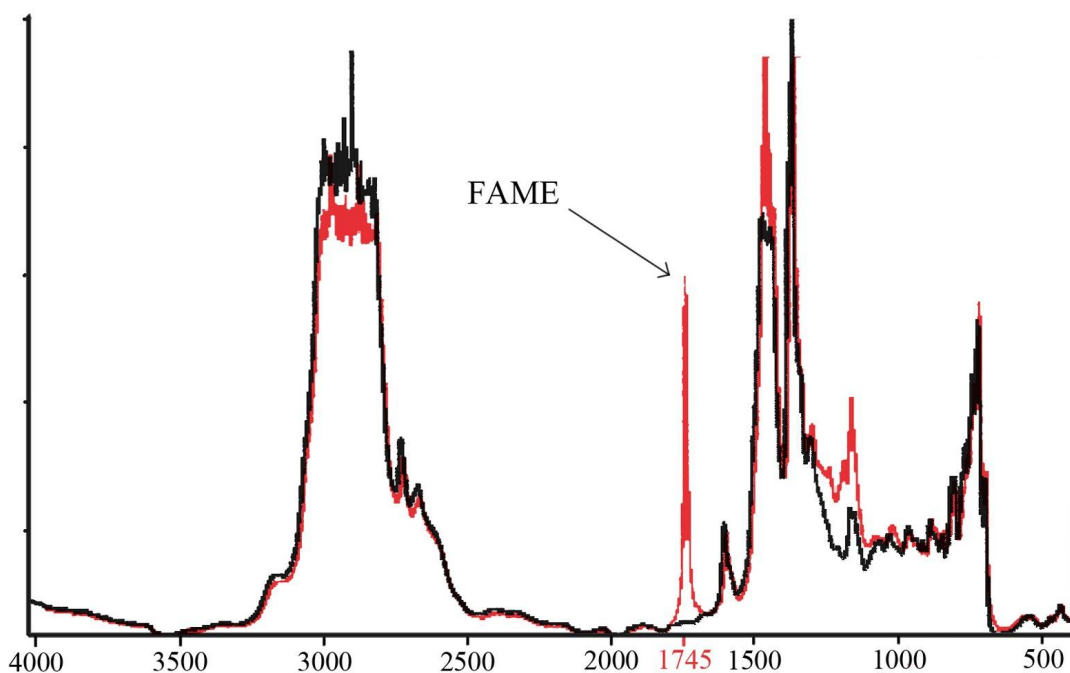
Vzhledem k tomu, že obsah metylesterů v odebraných vzorcích motorové nafty se předpokládá v rozmezí koncentrací od 3 % do 7 % (V/V), byla připravena kalibrační přímka dle metodiky pro rozsah B.

Princip metody

Prvním krokem pro vytvoření kalibrační přímky je správná příprava kalibračních standardů. Podle předem připravených výpočtů se naváží vzorky o známé koncentraci metylesterů v naftě v (g/l). Poté se provede sejmутí spekter těchto standardů metodou IČ spektrometrie. Projevem vazby typické pro estery (C=O) je absorpční pás v oblasti 1745 ± 5 (cm^{-1}). Proto se pro tvorbu kalibrační přímky využije lineární závislost mezi výškou tohoto pásu (maximální hodnotou absorbance) a koncentrací FAME kalibračních standardů a vyjádří se regresní závislost.

Koncentrace FAME (g/l) či % (V/V) v odebraných vzorcích motorové nafty z čerpacích stanic se určí na základě dosažení max. výšky spektrálního pásu v oblasti 1745 ± 5 (cm^{-1}) do rovnice regresní přímky.

Na obrázku 3 jsou uvedeny dva příklady infračervených spekter motorové nafty. Černou barvou je znázorněna nafta bez obsahu FAME a červenou barvou nafta s 5% (V/V) obsahem FAME, který se projevuje absorpčním pásem v oblasti vlnočtu 1745 (cm^{-1}).



Obr. 3 – příklad IČ spektra motorové nafty bez a s 5% (V/V) obsahem FAME [22]

2.1.1 Požadavky na přístrojové a laboratorní vybavení

Dle normy se pro stanovení FAME v motorové naftě metodou IČ spektrometrie může použít jak disperzní, tak interferometrický typ přístroje pracující v pásmu středního infračerveného spektra v rozsahu vlnočtů od 400 (cm^{-1}) do 4000 (cm^{-1}) s lineární absorpcí. Rozlišení přístroje má být 4 (cm^{-1}) nebo vyšší.

V normě je použita transmisní technika v kyvetě z materiálů propouštějící infračervené záření. Materiálové složení kyvety může být např. KBr, NaCl, CaF_2 atd. Důležitým parametrem je u kyvety její optická dráha. Tento parametr se nesmí v průběhu kalibrace a samotného měření vzorků měnit, neboť zajišťuje správnou intenzitu čistého signálu (dvě desetinná místa). V případě, že by byly použity kyvety citlivé na vodu (např. z KBr, NaCl), tak je třeba častěji kontrolovat skutečnou optickou dráhu kyvety.

Pro přípravu kalibračních standardů se použije FAME a střední destilát nafty bez FAME. Jako rozpouštědlo vhodné pro čištění kyvety se uvádí etanol či n-pentan.

Výběr tloušťky kyvety

Pro rozsah měření B je doporučená kratší délka optické dráhy kyvety (0,1 mm) a k tomu odpovídající poměr ředění vzorků (1:5). U jiných délek drah se tento poměr upraví podle tabulky, která je přílohou normy. Tabulka také obsahuje předpokládanou referenční hodnotu absorbance.

2.1.2 Příprava kalibračních vzorků a výpočet kalibrační funkce

Do odměrných baněk se naváží nejméně pět kalibračních roztoků o známé koncentraci FAME pokrývající celý rozsah koncentrace. Pro účely této práce je tento rozsah od 3 % do 7 %. Vážení FAME se provádí v gramech (g) a do stanoveného objemu (l) se doplní čistou naftou. Převod jednotek z % (V/V) na (g/l) je podle [22]:

$$X_S = 883 \cdot Y_S / 100 \quad (1)$$

kde je:

X_S ... obsah FAME v (g/l);

Y_S ... obsah FAME v % (V/V);

883 ... nominální hustota FAME v (kg/m^3);

např. pro vytvoření 5 % (V/V) roztoku je potřeba 44,15 (g) FAME na 1 (l) nafty.

Připravené vzorky se dále naředí v doporučeném poměru, a to v závislosti na výběru kyvety a její délky optické dráhy. Čistá nafta se použije jako další kalibrační standard o koncentraci 0 % FAME.

Kalibrační funkcí je [22]:

$$Y = F(X) \quad (2)$$

kde je:

Y ... korigovaná extinkce (E_{corr}), závislá proměnná;

X ... obsah FAME v (g/l), nezávislá proměnná.

Podle známého obsahu FAME v kalibračních vzorcích a stanovených korigovaných extinkcí se vypočítá kalibrační přímka metodou lineární regrese podle vztahu [22]:

$$Y(i) = a \cdot X(i) + b \quad (3)$$

kde je:

$Y(i)$... korigovaná extinkce (E_{corr}) pro kalibrační vzorek;

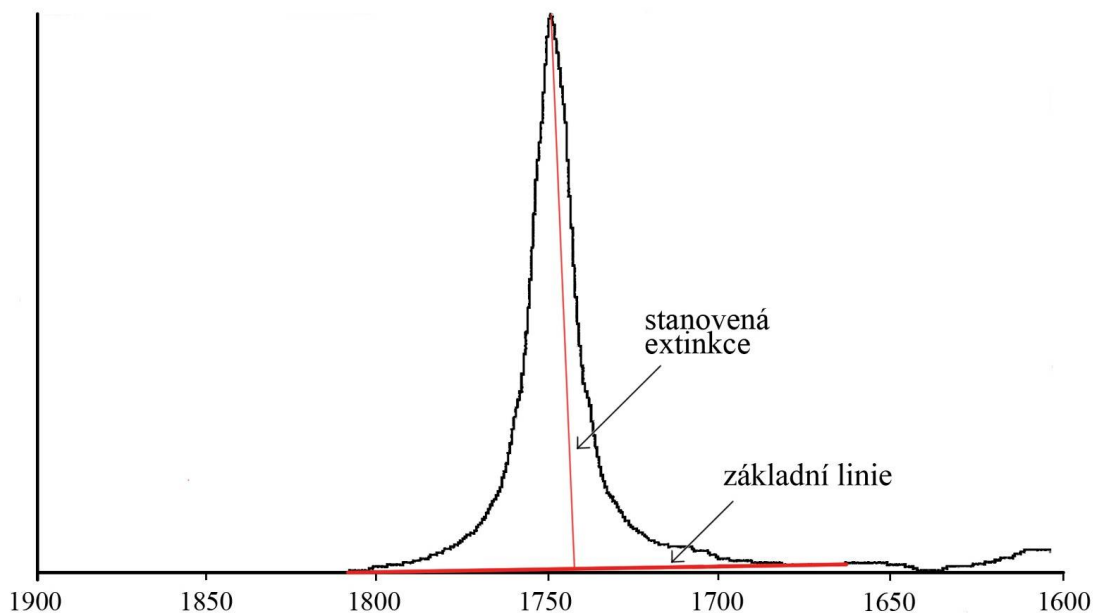
$X(i)$... známý obsah FAME v (g/l) v kalibračním vzorku;

a, b ... regresní koeficienty rovnice přímky.

Regresní koeficient (a) je směrnici přímky a koeficient (b) je průsečík s osou (y). Při správném měření má mít průsečík (b) nulovou hodnotu. Určitá odchylka nastává z rozptylu bodů korelačního pole při proložení ideální regresní přímky a vlivem měření vyšších obsahů FAME.

2.1.3 Záznam spektra a stanovení extinkce (absorbance)

Podmínky nastavení infračerveného spektrometru musí zůstat konstantní, jak pro přípravu kalibrační přímky, tak pro měření odebraných vzorků, kde norma udává min. počet skenů 16. Ze vzorku čisté nafty se nejdříve zaznamená spektrum kalibračního pozadí. To slouží ke kompenzaci pozadí kalibračních a ostatních vzorků. Kalibrační standardy se měří postupně, se zvyšujícím se obsahem FAME v palivu. Po každém měření se provede vyčištění kyvety rozpouštědlem a potom opakovaně čistou naftou. Infračervené spektrum pro standardy se zaznamená v rozsahu celé infračervené oblasti od 400 (cm^{-1}) do 4000 (cm^{-1}). Od tohoto spektra se odečte kalibrační pozadí, tak zůstane absorpční pás v předpokládaném rozsahu pro FAME. Obrázek 4 znázorňuje IČ spektrum po kompenzaci pozadí naftou při předpokládaném 4% roztoku.



Obr. 4 – příklad IČ spektra motorové nafty s 4% (V/V) obsahem FAME po kompenzaci pozadí čistou naftou [22]

Dále se mezi vlnočty od 1820 (cm^{-1}) do 1670 (cm^{-1}) vynese tečna jako základní linie. Stanovená extinkce (E_{means}) je vzdálenost mezi základní linií a hodnotou v maximu pásu ve

vlnočtu 1745 ± 5 (cm^{-1}). Vzhledem k tomu, že se kalibrační vzorky ředí v určitém poměru, stanoví se korigovaná extinkce (E_{corr}) podle vztahu [22]:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{means}} \cdot (V_{\text{VF}}/V_{\text{SV}}) \quad (4)$$

kde je:

V_{VF} ... objem odměrné baňky pro naředění vzorku v (ml);

V_{SV} ... objem vzorku pro ředění v (ml);

E_{means} ... naměřená extinkce spektrometrem;

E_{corr} ... přepočítaná (korigovaná) extinkce na neředěný vzorek.

Pokud se používají neředěné vzorky je poměr ($V_{\text{VF}}/V_{\text{SV}}$) roven jedné.

2.1.4 Výpočet obsahu FAME

Koeficienty (a, b) získané z rovnice kalibrační přímky a korigované extinkce odebraných vzorků se použijí na výpočet obsahu FAME podle rovnice [22]:

$$X_S = (E_{\text{corr}} - b)/a \quad (5)$$

kde je:

a, b ... regresní koeficienty;

E_{corr} ... přepočítaná (korigovaná) extinkce odebraného vzorku;

X_S ... stanovený obsah FAME z odebraného vzorku v (g/l).

Převod na objemové procento se provádí podle rovnice (1). Mezivýsledky se v průběhu výpočtů nezaokrouhlují, výsledek se pro rozsah B zaokrouhluje na jedno desetinné místo.

2.2 Infračervená spektrometrie

Jak bylo uvedeno, tak stanovení FAME v naftě se provádí metodou infračervené spektrometrie. Níže jsou popsány základní poznatky vztahující se k této metodě.

Infračervená spektrometrie patří mezi metody molekulové spektrometrie. Podstatou je interakce molekul analyzovaného vzorku s elektromagnetickým zářením. Infračervené záření spadá do oblasti elektromagnetického spektra s vlnočtem od 12500 do 100 (cm^{-1}), a to se dále dělí na blízkou, střední a vzdálenou oblast. Při průchodu záření měřeným vzorkem dochází k jeho absorpci způsobující změny energetických stavů molekul. Pohlčené záření je

zaznamenáno v podobě absorpčních pásů do spektrogramu a vyjadřuje závislost intenzity signálu na vlnočtu.

Výsledné spektrum poskytující informace o dané látce je možné využít jak v kvalitativní, tak v kvantitativní analýze. V kvalitativní analýze se posuzuje spektrum neznámého vzorku, a to buď celé, nebo jeho část. Posouzení probíhá na základě již známých standardů z knihovny spekter, jejichž výsledkem je klasifikace vzorku do tříd podle jeho podobnosti. Kvantitativní analýza umožňuje najít dílčí koncentraci látky ve vzorku směsi. K tomu využívá kalibrační modely, které jsou založené na předem připravených standardech zjišťované látky s předem známou koncentrací.

Absorbance

Intenzita (osa y) se vyjadřuje v podobě transmittance (T) nebo absorbance (A) [23]:

$$T = \varphi/\varphi_0 \quad (6)$$

$$A = \log (\varphi_0/\varphi) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad (7)$$

kde je:

φ ... intenzita záření prošlé vzorkem;

φ_0 ... intenzita záření dopadající na vzorek;

ε_λ ... molární absorpční koeficient při vlnové délce;

c ... molární koncentrace měřené látky ve vzorku v (g/l);

l ... délka optické dráhy (tloušťka vzorku).

Jednotka vlnočtu určuje počet vln záření na centimetru jeho dráhy. Vztah vlnočtu ($\ddot{\nu}$) k vlnové délce (λ) a frekvenci (f) je [23]:

$$\ddot{\nu} = 1/\lambda \quad (8)$$

$$f = v_c/\lambda = \ddot{\nu} \cdot v_c \quad (9)$$

kde je:

v_c ... rychlost světla.

Rovnice (7) s molárním absorpčním koeficientem je vyjádřením Lambertova-Beerova zákona, kde hodnota absorbance je přímo úměrná koncentraci látky při zachování konstantní

tloušťce vzorku. V kvantitativní analýze je nutné vyjádření absorpčních pásů pomocí absorbance s uplatněním tohoto zákona. Měří se plocha pásu nebo poloha jeho maxima. Tvar absorpčního pásu, zejména jeho max. poloha může být ovlivněna nastavením rozlišení přístroje. Při nízkém rozlišení nedochází k odečtu všech pásů ležících blízko sebe, a tak dochází k určitému zkreslení. Další zkreslení vrcholu pásu může nastat při měření vyšších obsahů FAME při saturaci vzorku. Doporučuje se proto ředění vzorku vhodným rozpouštědlem, které nevykazuje absorpční pásy ve stejných oblastech.

2.2.1 FTIR spektrometrie

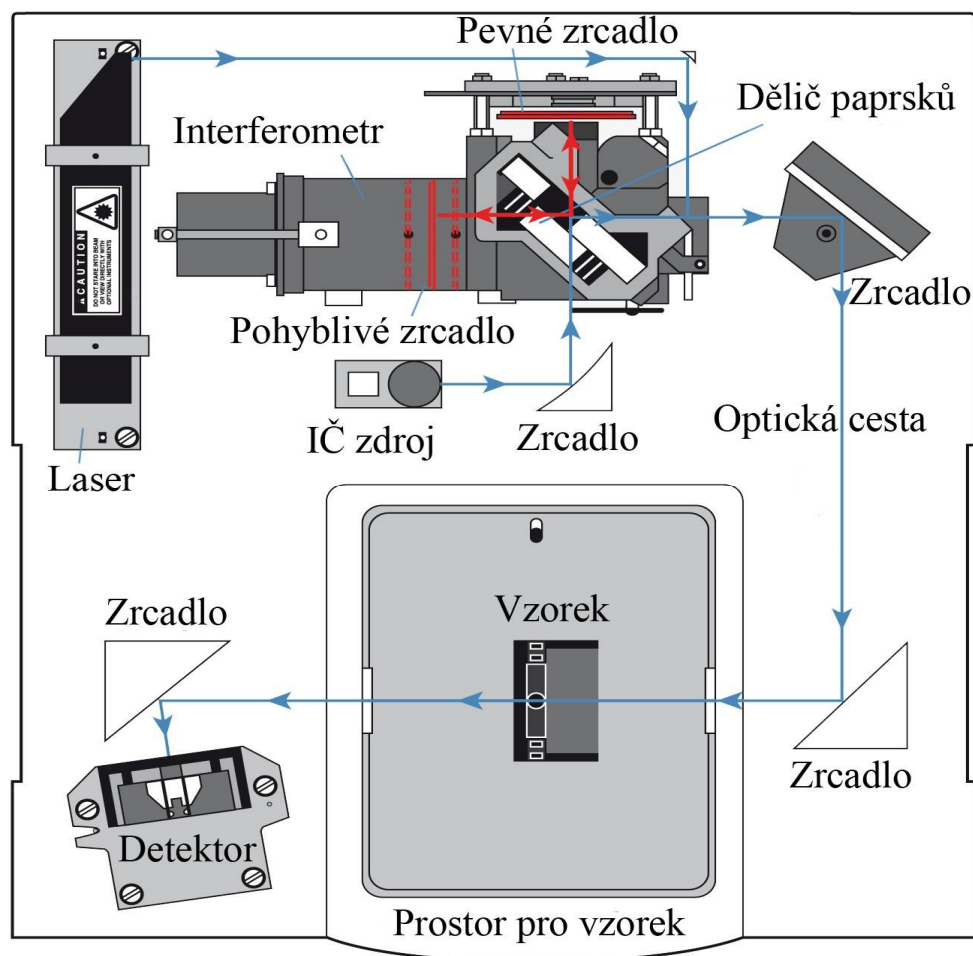
V současné době se hodně používají spektrometry interferometrického typu využívající pro záznam spekter Fourierovou transformaci (FTIR). Součástí spektrometru je zdroj emitující spojité záření v infračervené oblasti. Nejčastěji je to keramická tyčinka s odporovým drátem žhavená nad 1000 °C. Záření prochází přes soustavu zrcadel pracující na principu Michelsonova interferometru. Záření je přiváděno na polopropustné zrcadlo (dělič paprsků), kde část paprsků prochází na pevné zrcadlo a část je odrazena na pohyblivé zrcadlo. Vlivem pohybu zrcadla je odražená část záření fázově posunuta vůči odraženému záření od pevného zrcadla. Paprsky se opět setkávají na děliči a dochází tak ke konstruktivnímu nebo destruktivnímu skládání vln, tj. k interferenci. Přestože ze zdroje vychází záření polychromatické, tj. směs více vlnových délek, dělič paprsků po rekombinaci opouští jako jediná vlna. Ta je po průchodu kyvetovým prostorem zaznamenána detektorem záření ve formě interferogramu.

Záznam signálu je řízen modulovaným zářením laseru přesné vlnové délky. Laser sleduje polohu pohyblivého zrcadla a je zaznamenán laserovým detektorem. Infračervené záření je tak zaznamenáváno v přesně stanovených intervalech. Podle vlnové délky laserového záření se určuje vzorkovací frekvence.

Zaznamenaný analogový signál interferogramu je digitalizován a následně převeden matematickým algoritmem Fourierovy transformace do spektrogramu. Signál zaznamenaný v časové ose je tak převeden na frekvenční nebo vlnočtové spektrum. Z podílu dvou jednopaprskových spekter, tj. ze spektra zaznamenaného pozadí a spektra zkoumaného vzorku se získá výsledná požadovaná závislost absorbance na vlnočtu záření.

Na obr 5 je uveden příklad uspořádání FTIR spektrometru Nicolet iS10 s principem Michelsonova interferometru, který je umístěn v laboratoři tribotechnické diagnostiky v Doubravících.

Reflexní techniky (např. za použití nástavce ATR) patří mezi nejvyužívanější techniky IČ spektrometrie, které se v současné době využívají v analýzách provozních hmot pro dopravní prostředky. Transmisní techniky se používají v menší míře. Nespornou výhodou ATR techniky je rychlá příprava vzorku k analýze, snadná manipulace a čištění krystalu a možnost měřit i tmavé vzorky (např. opotřeбенé vzorky olejů). Pro tuto práci byla použita technika transmisního měření, jak vyžaduje norma.



Obr. 5 – uspořádání FTIR spektrometru a princip Michelsonova interferometru [25]

2.2.2 Transmisní technika

Transmisní měření probíhá přímým průchodem záření přes vzorek umístěný v kyvetě (2.1.2). Při měření netěkavých kapalných vzorků se často používá rozebíratelná kyveta, jejíž délka optické dráhy se dá nastavit. Kyveta se skládá ze dvou okének z materiálu propouštějící IČ záření. Mezi okénky je umístěna distanční vložka vymežující délku optické dráhy (tloušťku) vzorku od 0,01 do 1 (mm). Okénka jsou k sobě přitlačována šroubovatelným

kovovým držákem. Pro plnění a čištění kyvety je jedno okénko opatřeno dvěma otvory. Přesná a po celou dobu měření neměnná tloušťka vzorku je důležitá pro kvantitativní analýzu.

Délka optické dráhy sestavené kyvety se ověřuje měřením spektrometrem. Podstatou metody je vznik interferenčních maxim a minim při průchodu záření prázdnou kyvetou. Ze zaznamenaného spektrogramu se určí počet maxim (minim) mezi dvěma vzdálenostmi vlnočtu. Výsledná tloušťka je vypočtena podle vztahu [26]:

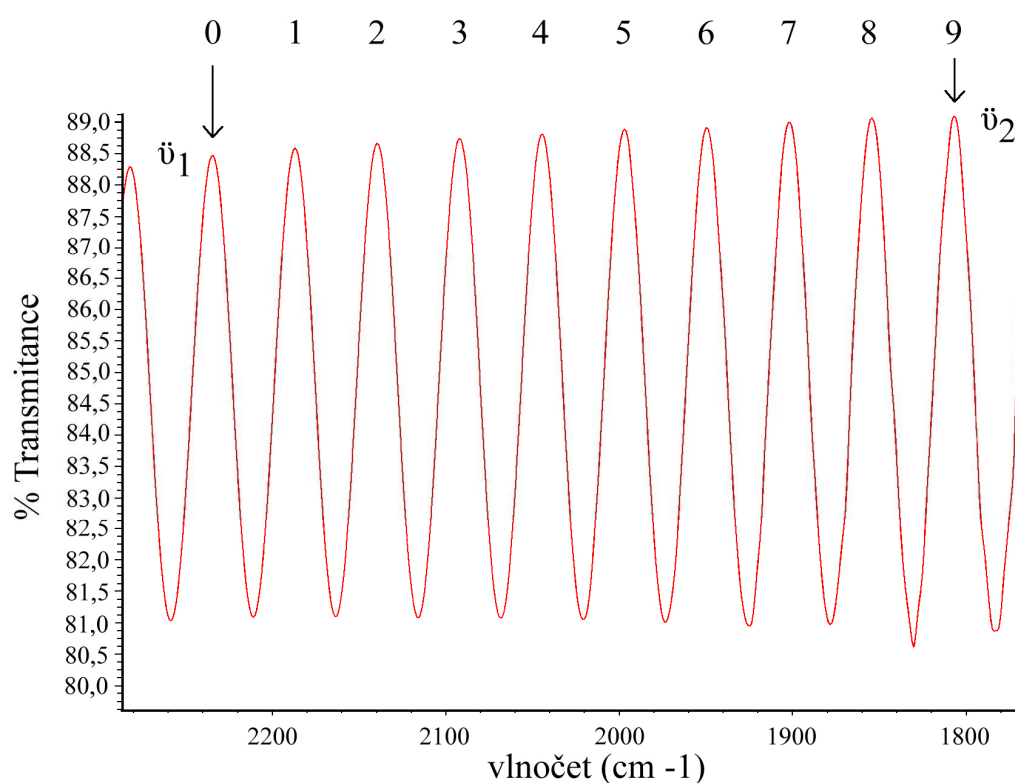
$$L = (n \cdot 10) / 2 \cdot (\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2) \quad (10)$$

kde je:

L ... výsledná tloušťka v (mm);

n ... počet zaznamenaných maxim (minim) mezi dvěma vzdálenostmi vlnočtů;

$\bar{\nu}_{1,2}$... začátek a konec vlnočtu.



Obr. 6 – záznam spektra prázdné kyvety a stanovení maxim pro určení délky optické dráhy

2.2.3 ATR technika

Kromě transmisního měření se využívá reflexních technik. Jednou z nich je technika ATR (Attenuated Total Reflection) zeslabeného úplného odrazu. Měřený vzorek se umístí na

plochu krystalu s dostatečně vysokým indexem lomu např. ze ZnSe. Při průchodu záření dochází na rozhraní mezi hranolem a vzorkem k vícenásobnému úplnému odrazu. Krystal má tvar lichoběžníkového hranolu tak, aby přivedené záření dopadalo na vzorek pod větším úhlem než je kritický úhel podle vztahu [23]:

$$\theta_c = 1/\sin(n_2/n_1) \quad (11)$$

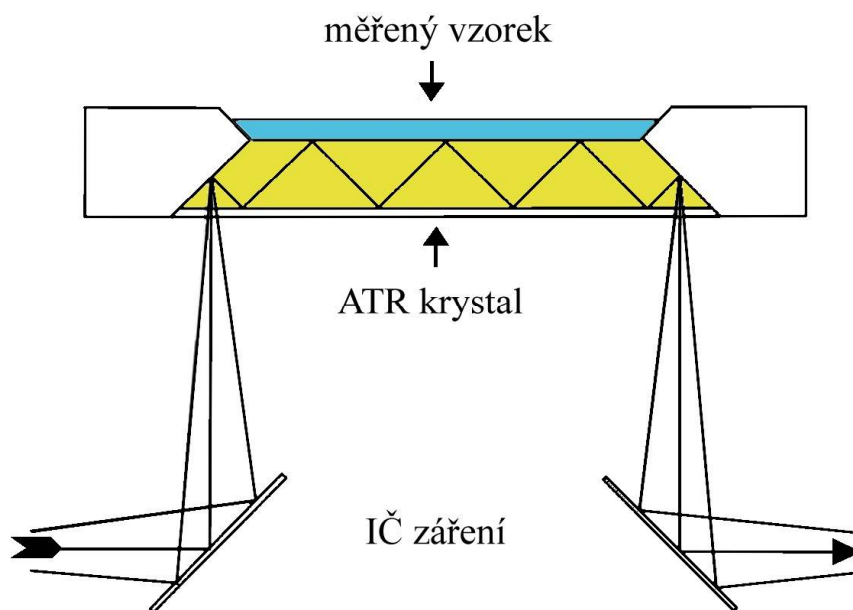
kde je:

θ_c ... mezní úhel;

$n_{1,2}$... index lomu hranolu, vzorku.

Záření je tak plně odraženo zpět do hranolu mimo oblastí vlnočtů, které vzorek absorbuje. Počet odrazů je zpravidla 8-12 podle velikosti krystalu [27]. Měřený vzorek musí být v těsném kontaktu s krystalem, záření je pohlcováno pouze povrchovou vrstvou vzorku o tloušťce několika mikrometrů. Tloušťka vzorku podílející se na absorpci je závislá na vlnové délce záření (kratší vlnové délky pronikají do vzorku méně než delší vlnové délky) a tak je výsledné spektrum odlišné od spektra transmisního měření v kyvetě. Při porovnávání mezi těmito spektry je nutná softwarová matematická korekce.

ATR technika je vhodná na měření tmavých, vysoce koncentrovaných a silně absorbujících vzorků nebo vzorků, jež není možné připravit pro měření v kyvetě.



Obr. 7 – princip ATR techniky, záření proniká do hloubky 1-2 μm [27]

2.2.4 Kvantitativní analýza

Kvantitativní analýza se zabývá stanovením dílčích koncentrací složek ve vzorku směsi. Všechny techniky jsou založeny na základním předpokladu přímé souvislosti intenzity absorpce s množstvím dané látky ve směsi. Tuto závislost určuje vytvořený kalibrační model z naměřených spekter kalibračních standardů o známé koncentraci. Množství kalibračních vzorků závisí na charakteru zkoumané směsi a na zvolené kvantitativní technice.

Nejjednodušší kalibrační model umožňuje z hodnot koncentrací látky a naměřených hodnot absorbancí (výšky nebo plochy pásu ve spektrogramu) vytvořit závislost koncentrace na absorpanci pro každou měřenou složku. Výsledkem je kalibrační křivka, která za předpokladu měření při stejné optické délce (tloušťce) vzorku je podle Lambertova-Beerova zákona (7) rovnicí přímky (3).

Platnost tohoto zákona je omezená, platí pouze za určitých podmínek (záření je monochromatické, roztoky jsou zředěné ($c < 10^{-2}$ mol/l), během měření nepodléhá absorbující prostředí žádným změnám). Dále je nutno vybrat pro stanovovanou látku takové pásy, kde silně absorbuje a kde nedochází k intermolekulárním interakcím a vzájemným překryvům pásů [28].

Složitější kalibrační modely vycházejí z matematicko-statistické analýzy vícerozměrných dat a absorbance se vyhodnocuje v celé spektrální oblasti. Vícerozměrné analýzy se používají v případě směsí látek, jejichž spektrální pásy se překrývají a absorpanci pro každou složku tak není možné určit běžným způsobem.

Vyhodnocovací software je zpravidla součástí programového vybavení FTIR spektrometru. Program TQ Analyst nabízí pro kvantitativní analýzu tyto kalibrační techniky [29]:

- Simple Beer's law – použití Lambertova-Beerova zákona
- Classical Least Squares (CLS) – metoda nejmenších čtverců
- Stepwise Multiple Linear Regression (SMLR) – postupná vícenásobná lineární regrese
- Partial Least Squares (PLS) – metoda částečných nejmenších čtverců
- Principle Component Regression (PCR) – regrese na hlavních komponentách

Prosté použití Lambertova-Beerova zákona

K vytvoření kalibračního modelu se používá Lambertův-Beerův zákon – hodnota absorbance roste úměrně s koncentrací vzorku. Ke každé zjišťované složce se připraví alespoň

jeden standard o dvou různých koncentracích a jeden nebo dva standardy pro validaci modelu. Ve spektru musí složka produkovat pouze jediný vrchol, který se změří jako výška v max. hodnotě pásu nebo se určí jeho plocha. Pro jednu měřenou složku se vytváří samostatná kalibrační přímka. Rozsah zjišťovaných obsahů látek by také neměl překračovat rozsah kalibračního standardu. Kalibrační technika je dobře účinná pro řešení základních analytických úloh splňující tyto podmínky [29]:

- spektra měřených složek se nepřekrývají nebo se překrývají velmi málo;
- stabilní základní linie;
- lineární závislost mezi absorbancí a koncentrací;
- žádné nebo velmi malé chemické interakce mezi složkami ve směsi;
- kalibrační vzorek je dobře definován, žádné další neznámé složky se neočekávají.

Výhodou tohoto modelu je jeho snadná aplikovatelnost i bez větších znalostí v oblasti chemie a zkušeností spektroskopie. K vytvoření standardu stačí malé množství vzorků. Model není účinný, pokud se spektrální pásy výrazně překrývají.

Metoda nejmenších čtverců (CLS)

Tato metoda vyjadřuje absorbanci jako součet jednotlivých příspěvků absorbance pro měřenou složku. Kalibrační model předpokládá, že absorpce může překračovat hodnotu některého vrcholu pásu, a tak hledá závislost mezi absorbancí a koncentrací i v jiných částech spektra. Měřené složce se tedy může přiřadit i více vlnočtových oblastí a naopak jedna oblast může být přiřazena i více složkám. Absorbance se měří jako výška nebo plocha pásu nebo se k výpočtu využívá všech bodů ve vybraných oblastech spektra. Počet standardů je alespoň stejný jako počet měřených složek. Výsledná závislost je opět vyjádřením rovnice Lambertova-Beerova zákona. Technika je určena pro řešení náročnějších analytických úloh za splnění podmínek [29]:

- spektra složek nebo oblastí se výrazně překrývají, nemusí existovat izolovaná složka;
- základní linie je proměnlivá;
- lineární závislost mezi absorbancí a koncentrací;
- žádné nebo velmi malé chemické interakce mezi složkami ve směsi;
- kalibrační vzorek je dobře definován, žádné další neznámé složky se neočekávají.

Model umožňuje kalibraci i v oblastech jejichž spektrální pásy se překrývají, přitom k přípravě stačí menší množství standardů než u vícerozměrných analýz. Metoda je přesnější

než metoda s pomocí Lambertova-Beerova zákona vzhledem k využití většího množství bodů v celé spektrální oblasti. Nevýhodou je, že neumí zpracovat neočekávané nečistoty.

Pokud nejsou splněny podmínky Lambertova-Beerova zákona je možné použít techniky vícenásobné analýzy jako je postupná vícenásobná lineární regrese (SMLR), metoda částečných nejmenších čtverců (PLS) nebo klasická metoda nejmenších čtverců (PCR). Techniky umožňují řešení složitých analytických úloh a zpravidla vyžadují větší počet kalibračních standardů. Vzhledem k tomu, že k vyhodnocení spekter využívají celé spektrální oblasti, jsou silnějším nástrojem, než je prosté využití Lambertova-Beerova zákona. Pro analýzu jednoduchých úloh se ale nehodí, neboť jejich algoritmus vyžaduje pokročilý statistický přístup a výsledek je pak zatížen větší chybou. Podrobněji tyto techniky popsány nebudou z důvodu jejich nevyužití pro stanovení koncentrace FAME v naftě.

2.3 Mezilaboratorní porovnání

Porovnání výsledků analytických metod je jedním ze základních postupů při řízení kvality. Cílem je rozhodnout, zda je zaručena spolehlivost použité metody a naměřených hodnot. Každé měření je zatíženo nevyhnutelnou náhodnou chybou ovlivňující výsledek. Mezi faktory přispívající k variabilitě výsledků se dá řadit výkonnost operátora, použité měřicí zařízení a jeho kalibrace, laboratorní podmínky a také čas mezi měřeními. Mezi vnější vlivy působící na IČ spektrometr a tím i na kvalitu spekter jsou napětěové špičky v elektrické síti, vibrace podložky, magnetická pole, změny teploty nebo signál mobilního telefonu.

Pro zhodnocení výsledků mezi laboratořemi se používají matematicko-statistické modely a jejich volba závisí na návrhu experimentu. Výsledky z každého měření se zaznamenávají do tabulky, jež slouží jako soubor dat ke zvolené metodě. Pro výpočet se volí buď grafický postup, nebo numerický test.

Jednou z možností je volba párového Studentova t-testu, kdy se testuje hypotéza o rozdílu mezi středními hodnotami z dvojic měření na jednom vzorku ze dvou laboratoří. Testovacím kritériem je [30]:

$$T = \bar{x}_d / (s_d / \sqrt{n}) \quad (12)$$

kde je:

T ... testovací kritérium;

\bar{x}_d ... průměrná hodnota z rozdílů hodnot laboratoří;

s_d ... výběrová směrodatná odchylka z rozdílů hodnot laboratoří;

n ... počet měření.

Průměrná hodnota je aritmetický průměr vyjádřený jako podíl součtu rozdílu hodnot vůči počtu hodnot:

$$\bar{x}_d = \frac{1}{n} \sum x_{di} \quad (13)$$

Směrodatná odchylka vyjadřuje, jak se hodnoty liší od průměrné hodnoty:

$$s_d = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_{di} - \bar{x}_d)^2} \quad (14)$$

Následně se ve statistických tabulkách vyhledá kritická hodnota Studentova t-rozdělení pravděpodobnosti jako kvantil na hladině významnosti α (0,05) pro počet stupňů volnosti ($n-1$) a určí se kritický obor:

$$W = (-\infty, -t_{1-\alpha/2, n-1}) \cup (t_{1-\alpha/2, n-1}, \infty) \quad (15)$$

Pokud je testovací kritérium mimo kritický obor, hypotéza o stejném účinku dvou metod se nezamítá.

2.3.1 Odhad chyby měření

K vyhodnocení chyby přístroje (měření) se použijí naměřené hodnoty z opakovaného měření jednoho vzorku. Nejpravděpodobnější správný výsledek je aritmetický průměr (\bar{x}) vypočítaný podle vztahu (13). Následně se určí střední kvadratická chyba vyjadřující nejistotu aritmetického průměru podle [31]:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (16)$$

Opět se v tabulkách vyhledá kritická hodnota Studentova t-rozdělení jako kvantil na hladině významnosti α (0,05) pro počet stupňů volnosti ($n-1$), která je v tomto případě intervalem spolehlivosti průměrné hodnoty. Průměrná hodnota chyby měření je zapsána podle vztahu [31]:

$$\bar{x} \pm t_{1-\alpha/2, n-1} \cdot s \quad (17)$$

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Příprava kalibrační přímky

3.1.1 Vážení vzorků

Příprava vzorků a vlastní měření bylo prováděno v laboratoři Oddělení ekologických aspektů dopravy a diagnostiky v Doubravících.

Důležitou součástí pro přípravu kalibrační přímky byla příprava vzorků nafty se známým obsahem FAME. Čistá uhlovodíková nafta a metylestery řepkového oleje byly poskytnuty z laboratoře PARAMO, a.s. Podle předem připravených výpočtů (1) se navážil přesný obsah FAME (g) do odměrných baněk a ty byly doplněny po hranici 100 (ml) čistou naftou. Vážení probíhalo na analytické váze Kern ALJ 220-4 s přesností dílku ± 1 (mg). Vzorky byly připraveny podle rozsahu B (2.1) od 3 % do 7 % po 0,5 %, jak je uvedeno v tabulce 5.

Tab. 5 – příprava kalibračních vzorků jejich navážením

obsah FAME v % (V/V) Y_s	obsah FAME v (g/l) X_s	přepočet v (g/100 ml)	skutečně naváženo v (g/100 ml)	skutečný obsah FAME v (g/l) X_s	skutečný obsah FAME v % (V/V) Y_s
3,20	28,26	2,8260	2,8269	28,269	3,2015
3,50	30,91	3,0910	3,0891	30,891	3,4984
4,00	35,32	3,5320	3,5294	35,294	3,9971
4,50	39,74	3,9740	3,9702	39,702	4,4963
5,00	44,15	4,4150	4,4139	44,139	4,9988
5,50	48,57	4,8570	4,8465	48,465	5,4887
6,00	52,98	5,2980	5,3001	53,001	6,0024
6,50	57,40	5,7400	5,7432	57,432	6,5042
7,00	61,81	6,1810	6,1911	61,911	7,0114

První vzorek byl připraven o obsahu 3,2 % FAME z toho důvodu, že právě 3% koncentrace je přesně na hranici rozsahů mezi metodikou A a B a nemusela by tak vykazovat správné hodnoty. Skutečně navážené hodnoty v (g/100 ml) byly zpětně přepočítány na skutečné hodnoty FAME v naftě v (g/l) a v % (V/V). Přepočtené hodnoty byly později použity pro vyhodnocení kalibrační přímky v programu TQ Analyst.

Na následujícím obrázku 8 jsou dokumentována příprava vzorků pro kalibraci, nejprve bylo naváženo MEŘO a poté byla odměrná baňka doplněna čistou naftou na objem 100 (ml). Celkem bylo připraveno 10 standardů a to včetně standardu o 0% koncentraci FAME.

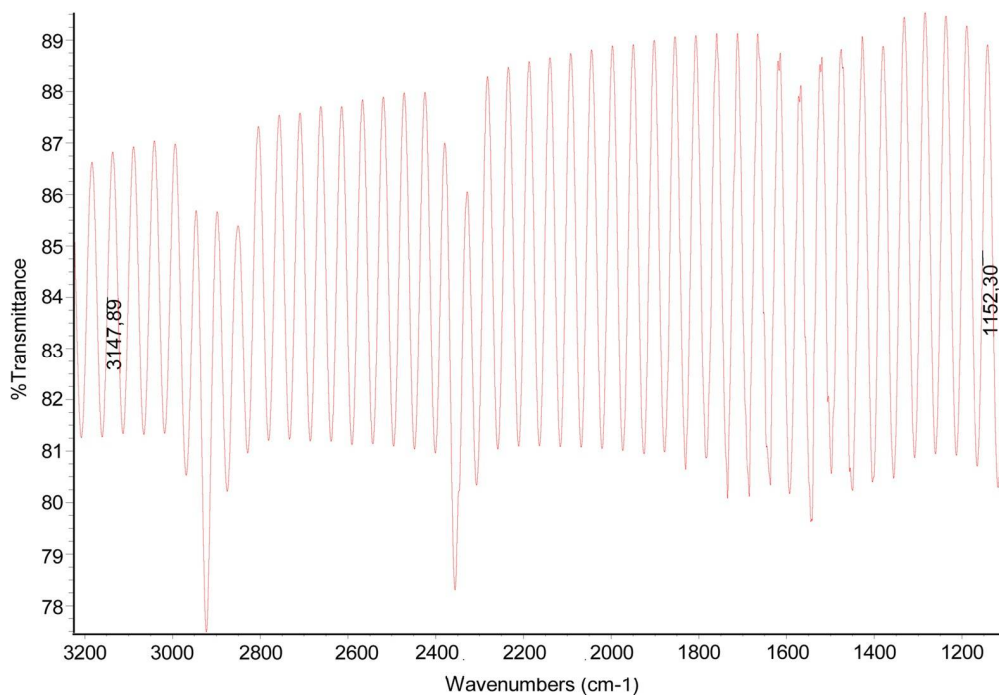


Obr. 8 – příprava kalibračních vzorků

Takto připravené vzorky byly použity pro vlastní měření, i když norma doporučuje jejich další naředění čistou naftou v poměru 1:2 až 1:5. Vzhledem k velké spotřebě nafty bylo od dalšího ředění upuštěno, k dispozici takové množství nafty v laboratoři nebylo.

3.1.2 Výpočet délky dráhy kyvety

K měření byla použita rozebíratelná kyveta z materiálu BaF_2 . Kyveta byla sestavena s distanční podložkou 0,1 (mm) vymezující její délku optické dráhy. Tato hodnota byla ověřena jejím změřením na IČ spektrometru viz obrázek 9 a z výsledného spektra vypočítána (2.2.2).



Obr. 9 – záznam spektra prázdné kyvety 42 vln

V rozsahu vlnočtu od 3147,89 do 1152,30 bylo zaznamenaných 42 interferenčních maxim. Dosazením do vzorce podle vztahu (10) je výsledná hodnota:

$$L = (n \cdot 10)/2 \cdot (\ddot{u}_1 - \ddot{u}_2) = 42 \cdot 10/2 \cdot (3147,89 - 1152,30) = 0,105 \text{ mm}$$

Tloušťka kyvety byla opětovně ověřena i po dokončení celého měření a po celou dobu vykazovala konstantní hodnotu. Z obrázku zaznamenaného spektra je zřejmé, že je kyveta průchodná v potřebné oblasti vlnočtů mezi 1600 (cm⁻¹) a 1900 (cm⁻¹).

3.1.3 Záznam spekter kalibračních vzorků a stanovení extinkce

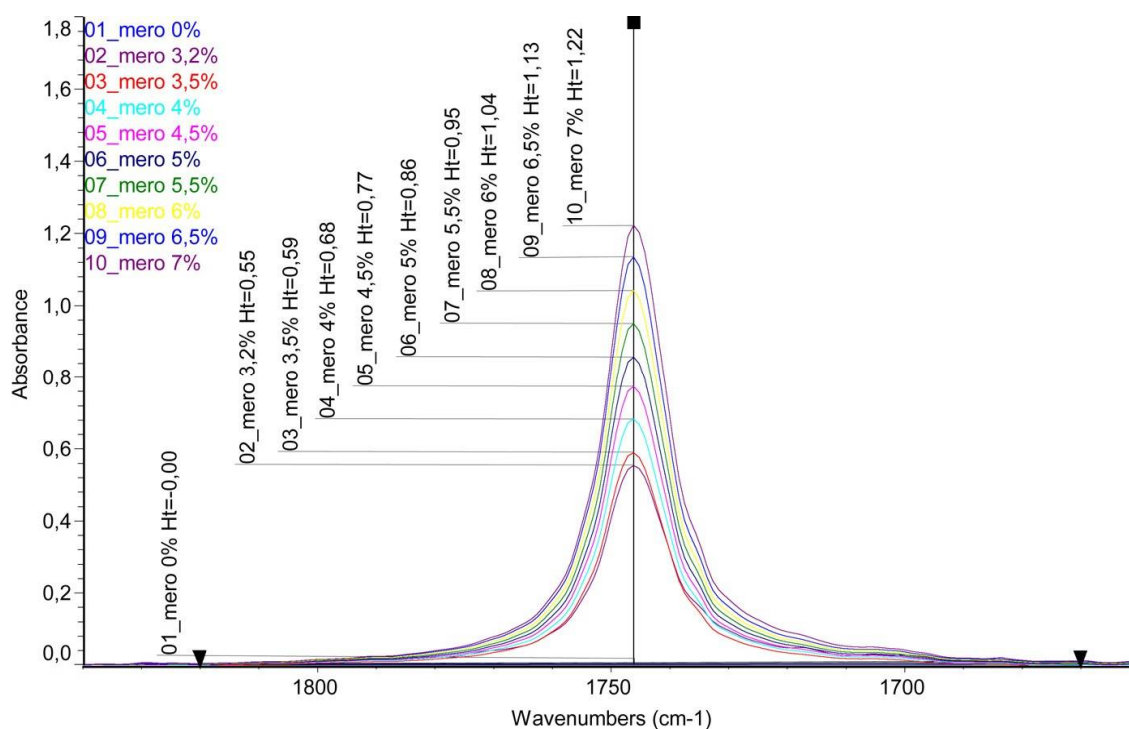
Analýza veškerých vzorků byla měřena na FTIR spektrometru typu Nicolet iS10. Nastavení přístroje bylo po celou dobu neměnné s těmito technickými parametry:

- rozsah vlnočtu od 400 (cm⁻¹) do 4000 (cm⁻¹) pro střední IČ oblast;
- počet skenů vzorku a pozadí: 64;
- rozlišení: 4 (cm⁻¹);
- rychlost pohybu zrcadla: 0,6329 (cm/s);
- zesílení detektoru: 1;
- detektor: DTGS (deuterovaný triglycinsulfát);
- nástavec pro transmisní měření v kyvetě;
- kyveta BaF₂ (fluorid barnatý);
- software OMNIC 8.1.



Obr. 10 – FTIR spektrometr Nicolet iS10 s nástavcem pro transmisní měření a kyveta

Součástí FTIR spektrometru Nicolet iS10 je počítačový software OMNIC. Program umožňuje veškeré nastavení parametrů, řídí vlastní měření a umožňuje různé operace se spektry. Pro transmisní měření se osadil nástavec pro kyvetu, jak je uvedeno na obrázku 10. Do předem sestavené a vyčištěné kyvety byl injektován první vzorek s čistou naftou a pomocí příkazu *Collect/Collect Background* se zaznamenalo pozadí. Následně bylo provedeno měření všech kalibračních vzorků se stoupající koncentrací FAME pomocí příkazu *Collect/Collect Sample*. Kyveta byla vždy při každé výměně vzorku důkladně propláchnuta následujícím vzorkem. Z každého naměřeného spektra software odečetl zaznamenané pozadí a odečtené spektrum bylo zobrazeno na obrazovce. Vzhledem k tomu, že se odečítalo pozadí s čistou naftou, obsahovaly výsledná spektra pouze absorpční pásy typické pro FAME, zejména v potřebné oblasti 1745 ± 5 (cm^{-1}). Spektra byly v této oblasti v programu přiblíženy příkazem *View/Display Limits* a pomocí příkazu *Peak Height Tool* se v maximu pásu naměřila jejich extinkce (E_{means}), a to vždy od základní linie vynesená mezi oblastí vlnočtů 1820 (cm^{-1}) a 1670 (cm^{-1}) přesně tak, jak je uvedeno na obrázku 11.



Obr. 11 – kalibrační spektra s odečtenou extinkcí E_{means} (měření 3)

Vlastní měření kalibračních vzorků bylo provedeno opakovaně (celkem 3x) s odstupem několika dní. Naměřené hodnoty absorbance se mezi měřeními lišily z důvodu velké citlivosti přístroje na různé okolní podmínky v laboratoři. Hodnoty byly zaznamenány do tabulky 6.

Tab. 6 – hodnoty extinkce kalibračních spekter z jednotlivých měření

číslo kalibračního vzorku	skutečný obsah FAME v (g/l) X_s	měření 1	měření 2	měření 3	průměrná hodnota $E_{\text{means}} = E_{\text{corr}}$ Y_i
01	0,00	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001
02	28,269	0,5550	0,5061	0,5469	0,5360
03	30,891	0,5934	0,5668	0,5917	0,5840
04	35,294	0,7080	0,6434	0,6834	0,6783
05	39,702	0,7982	0,7350	0,7732	0,7688
06	44,139	0,8754	0,8191	0,8560	0,8502
07	48,465	0,9686	0,8988	0,9479	0,9384
08	53,001	1,0576	1,0031	1,0387	1,0331
09	57,432	1,1436	1,0899	1,1303	1,1213
10	61,911	1,2170	1,1873	1,2165	1,2069

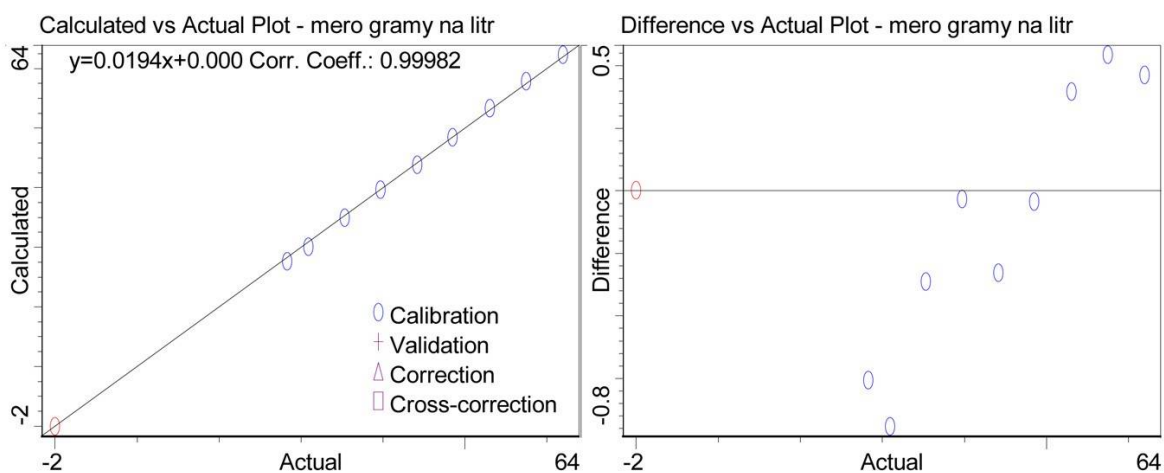
Z naměřených hodnot byly vypočítány průměrné hodnoty (13) a v programu byla také zprůměrována i naměřená spektra pomocí příkazu *Analyze/Peak Resolve*, které byly použity pro vytvoření kalibrační přímky. Hodnoty extinkce (E_{means}) se podle vztahu (4) mají přepočítat na korigované hodnoty (E_{corr}). Další ředění vzorků však nebylo provedeno, respektive bylo ředěno v poměru 1:1, hodnoty (E_{means}) se tedy rovnají hodnotám (E_{corr}).

3.1.4 Vytvoření kalibrační přímky v programu TQ Analyst

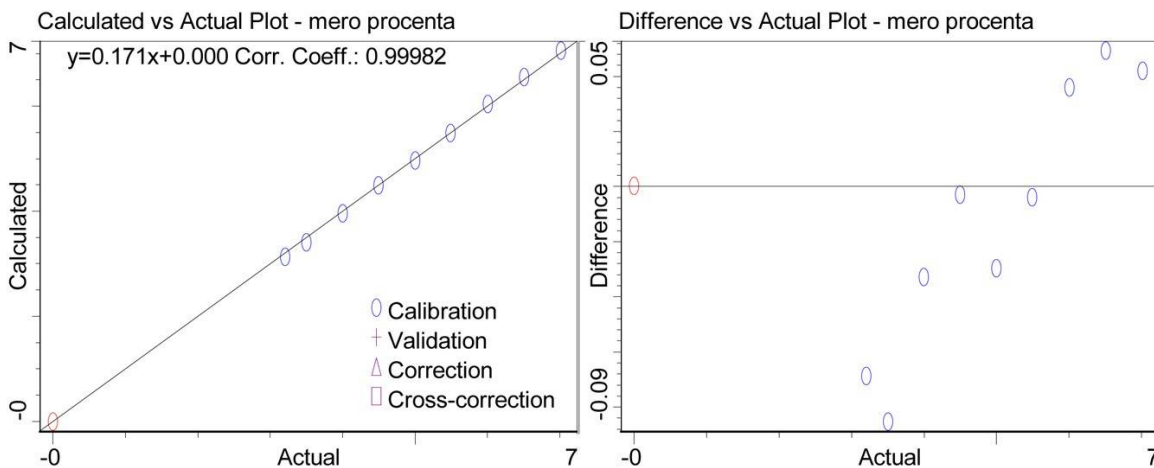
Kalibrační přímka byla vyhodnocena softwarem TQ Analyst 8.0, který je také součástí programového vybavení FTIR spektrometru Nicolet iS10. Po spuštění programu byla v záložce *Description* zvolena kvantitativní analýza *Simple Beer's Law* (2.2.4). Po zvolení metody bylo nutné nadefinovat i ostatní listy. V *Pathlength* byla nastavena konstantní optická dráha. Dále se v záložce *Components/Components Table* specifikovaly zjišťované složky (název, jednotka, počet desetinných míst). Zadaly se dvě stejné složky (zjišťovaná MEŘO), pro první byla zvolena jednotka (g/l) a u druhé % (V/V). Naměřená spektra (průměrná z jednotlivých měření) byla vložena do tabulky následujícího listu *Standards/Standards Table*. Tabulka obsahovala dva nové sloupce, každý z nich byl určen pro zadání hodnot zjišťovaných složek definovaných v minulé záložce. Zadány byly hodnoty uvedené v tabulce 5 a 6 (skutečný obsah FAME v g/l a v %). Další list *Spectra* umožňující úpravu spektrogramů (vyhlazení, korekci základní linie) nebyl nastaven. Poslední definovanou záložkou byla *Regions/Regions Table*, kde se pro každou specifikovanou složku definoval

způsob, jakým se bude měřit extinkce (max. výška pásu), ve které oblasti vlnočtů (1735-1755 cm^{-1}) a oblast vlnočtů pro nastavení základní linie (1820-1670 cm^{-1}).

Po nastavení veškerých parametrů byla spuštěna kalibrace příkazem *Calibrate*. Program vytvořil pro každou nadefinovanou složku samostatný graf a vypočítal rovnici lineární regrese. Obrázek 12 znázorňuje kalibrační přímky pro zjišťované složky v (g/l) a obrázek 13 v %.



Obr. 12 – kalibrační přímka ke stanovení obsahu FAME v naftě v (g/l)

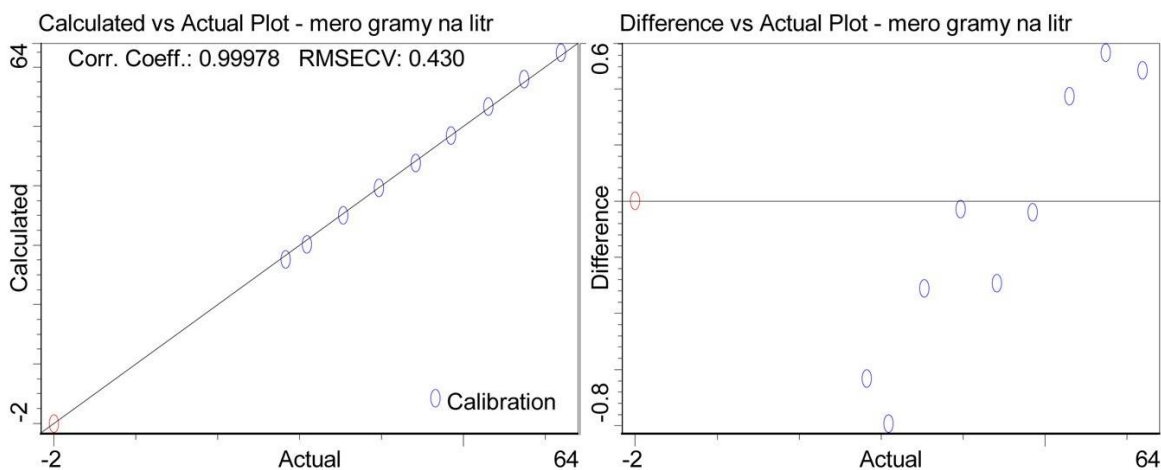


Obr. 13 – kalibrační přímka ke stanovení obsahu FAME v naftě v (%)

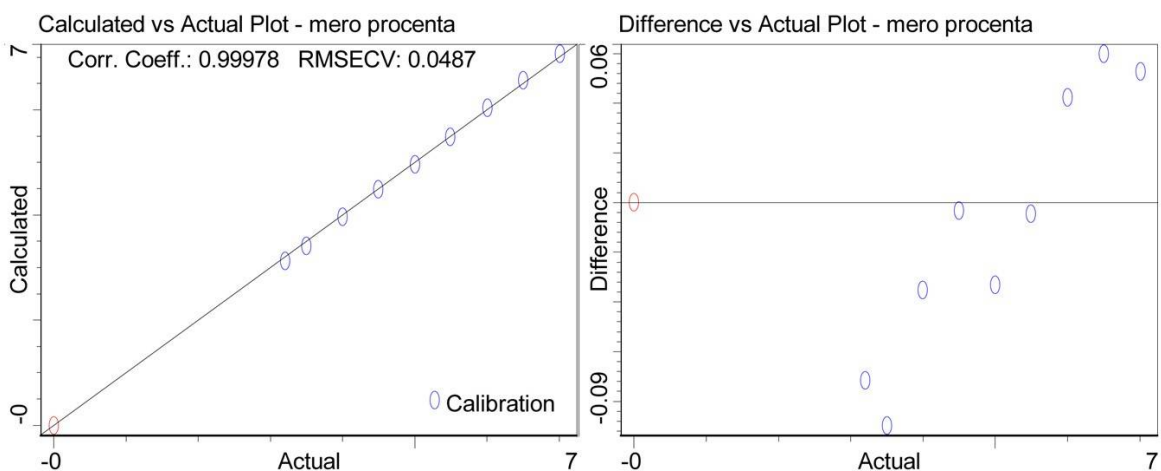
Oba grafy kalibrační závislosti vykazují hodnotu korelačního koeficientu 0,99982, těsnost závislosti je tak velmi vysoká.

Dalším krokem pro ověření kalibrační přímky byla její validace. Program nabídl možnosti křížové nebo externí validace. Externí vzorky s ověřenou referenční hodnotou nebyly k dispozici, proto byla zvolena křížová validace příkazem *Diagnostics/Cross-Validation*. Algoritmus této diagnostiky postupně z kalibrační přímky vyřazoval jednotlivé

body a použil je jako validační. Po každém vyřazení bodu vždy provedl přepočítání kalibrace a výsledkem byla nová regresní přímka s korelačním koeficientem a střední kvadratickou chybou křížové validace RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation). Obrázky 14 a 15 znázorňují kalibrační přímky po křížové validaci pro zjišťované složky v (g/l) a v %.



Obr. 14 – kalibrační přímka křížové validace ke stanovení obsahu FAME v naftě v (g/l)



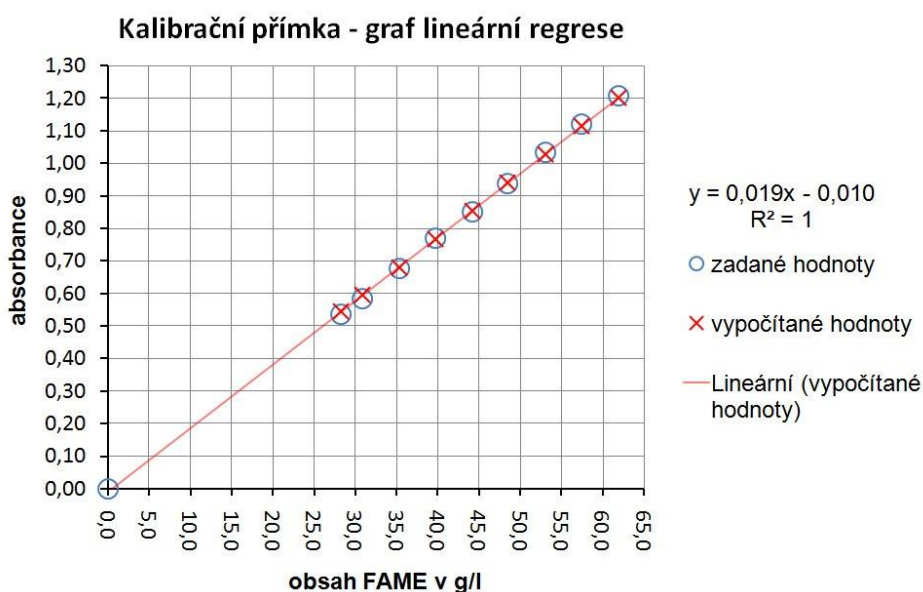
Obr. 15 – kalibrační přímka křížové validace ke stanovení obsahu FAME v naftě v (%)

Po diagnostice křížové validace kalibrační přímky korelační koeficient mírně poklesl na hodnotu 0,99978, těsnost závislosti je i tak velmi vysoká. Průměrná chyba křížové validace je velmi nízká 0,0487 %.

3.1.5 Vytvoření kalibrační přímky v programu Excel

Software TQ Analyst patří do volitelné výbavy programového vybavení. Pro vytvoření kalibračního modelu je možné využít i běžně dostupných kancelářských programů (např. Excel 2007).

Kalibrační přímka byla vytvořena podle vztahu (3) metodou lineární regrese. Z tabulky 6 se jako zdroj dat použily hodnoty (X_s) známého obsahu FAME v (g/l) a hodnoty (Y_i) průměrů naměřených extinkcí (E_{means}), které jsou zároveň extinkcemi korigovanými (E_{corr}). V programu Excel 2007 byly nejprve zpřístupněny analytické nástroje v *Možnosti aplikace Excel/Doplňky/Spravovat doplňky aplikace Excel/zaškrtnutím volby Analytické nástroje*. V analytických nástrojích pomocí příkazu *Data/Analýza dat/Regrese* se zadala vstupní oblast pro ($Y=Y_i$) a vstupní oblast pro ($X=X_s$). Program do nového listu vytvořil graf porovnání zadaných hodnot a numerický výsledek regresní statistiky. Pomocí příkazu *Nástroje grafu* byl graf změněn na *XY bodový* typ a v *Možnostech spojnice trendu* byla zaškrtnuta volba zobrazení lineární regresní přímky a její rovnice, viz obrázek 16.



Obr. 16 – kalibrační přímka v Excel ke stanovení obsahu FAME v naftě v (g/l)

Program vypočítal hodnotu korelačního koeficientu 0,99982, těsnost závislosti je velmi vysoká, a regresní rovnici ve tvaru (3):

$$Y(i) = a \cdot X(i) + b = 0,0196 \cdot X(i) - 0,0106$$

Regresní koeficienty (a, b) jsou nutné pro stanovení obsahu FAME neznámého vzorku.

3.2 Stanovení obsahu FAME neznámých vzorků

3.2.1 Odběr vzorků

Odběr vzorků motorových naft z čerpacích stanic byl zabezpečen ke konci října 2012. Vzorky byly odebrány do čisté skleněné nádoby se šroubovatelným uzávěrem v množství 0,3-0,4 litrů a uskladněny v laboratoři. Výběr čerpacích stanic byl zvolen zcela náhodně ve městě Pardubice od různých prodejců. Celkem bylo odebráno 10 vzorků paliv a v tabulce 7 je jejich přehled.

Tab. 7 – přehled čerpacích stanic pro odběr vzorků motorových naft

číslo vzorku	čerpací stanice
01	Globus ČR, Pardubice-Trnová
02	AHOLD Czech Republic-Albert, Pardubice-Zelené Předměstí
03	Agip, Pardubice
04	OMV Česká republika, Pardubice-Polabiny
05	Slovnaft Česká republika, Pardubice
06	Shell Czech Republic, Pardubice-Studánka
07	Tonamo, Pardubice
08	BENZINA, Pardubice-Zelené Předměstí
09	LUKOIL Czech Republic, Pardubice-Svítkov
10	ČEPRO-EuroOil, Pardubice-Černá za Bory

Na FTIR spektrometru byl proveden záznam spektrogramů odebraných vzorků (3.1.3).

3.2.2 Stanovení obsahu FAME v programu TQ Analyst

Stanovení obsahu FAME bylo nejprve provedeno v programu TQ Analyst na základě předem vytvořené kalibrační přímky (3.1.4). Kvantifikace proběhla okamžitě, vždy po vybrání spektra daného vzorku pomocí příkazu *Quantify*. Na obrázku 17 je příklad vyhodnocení vzorku 2.

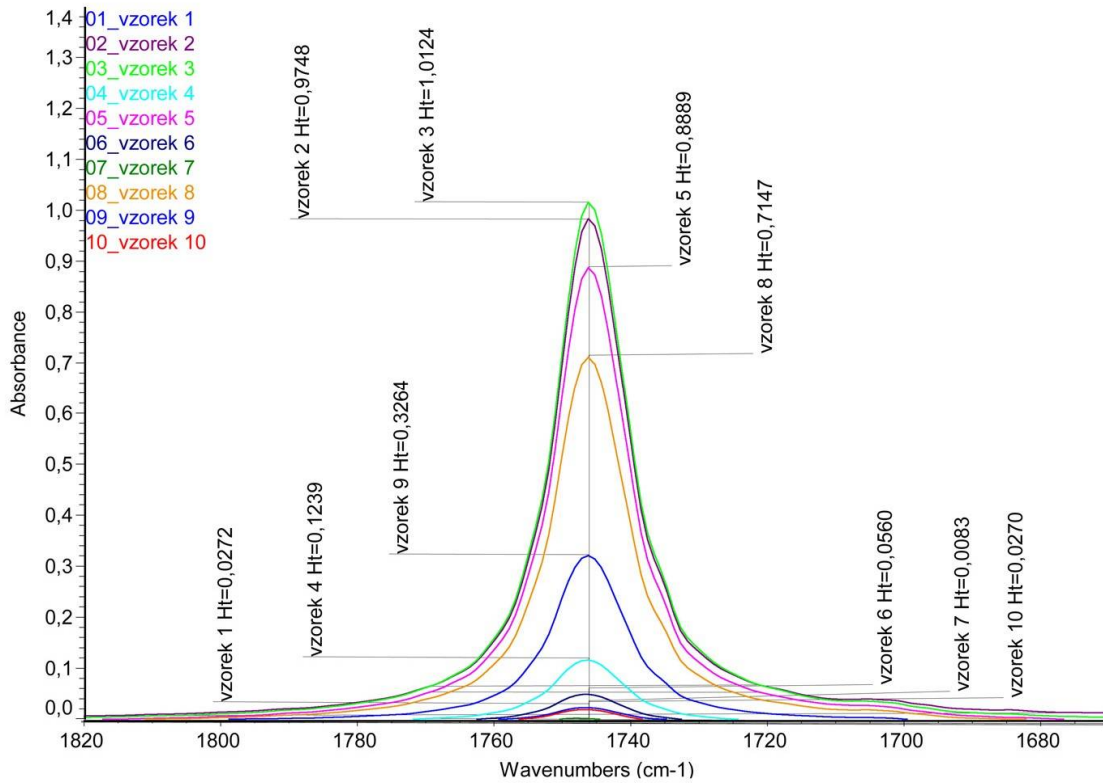
Method title: kalibrace beer prumer mereni
Spectrum title: 02_vzorek 2

Index	Component	Concentration	Unit
1	mero gramy na liter	50,3310	g/l
2	mero procenta	5,7000	%

Obr. 17 – kvantifikace neznámého vzorku v programu TQ Analyst

3.2.3 Stanovení obsahu FAME v programu Excel

Dále bylo provedeno stanovení obsahu FAME numericky podle předem vytvořené kalibrační přímky v programu Excel. Ze získané regresní rovnice byly pro výpočet použity její koeficienty ($a = 0,0196$) a ($b = -0,0106$). V programu OMNIC byla stanovena extinkce (E_{corr}) naměřených spekter, jak je uvedeno na obrázku 18.



Obr. 18 – spektra odebraných vzorků z čerpacích stanic a stanovení jejich extinkce

Následně podle vztahu (5) byly vypočteny hodnoty obsahu FAME v (g/l). Příklad výpočtu pro vzorek 2 je:

$$X_S = (E_{\text{corr}} - b)/a = (0,9748 + 0,0106)/0,0196 = 50,2806 \text{ (g/l)}$$

Podle vztahu (1) byl proveden přepočít na % (V/V):

$$Y_S = X_S/883 \cdot 100 = 50,2806/883 \cdot 100 = 5,6937 \% \text{ (V/V)}$$

3.2.4 Porovnání výsledků

Postupně byly kvantifikovány hodnoty všech odebraných vzorků. Výsledky z obou programů byly zaznamenány do tabulky 8 pro porovnání.

Tab. 8 – výsledky obsahu FAME z odebraných vzorků

číslo odebraného vzorku	hodnota extinkce E_{corr}	predikované hodnoty v % (V/V) program TQ Analyst	predikované hodnoty v % (V/V) program Excel
01	0,0272	0,1593	0,2184
02	0,9748	5,7000	5,6937
03	1,0124	5,9194	5,9110
04	0,1239	0,7246	0,7772
05	0,8889	5,1970	5,1974
06	0,0560	0,3283	0,3848
07	0,0083	0,0526	0,1092
08	0,7147	4,1771	4,1908
09	0,3264	1,9078	1,9472
10	0,0270	0,1585	0,2173

Z vypočtených hodnot vyplývá, že porovnávat se dají pouze vzorky, jejichž obsah FAME v naftě je v rozmezí od 3 % (V/V) do 7 % (V/V). Ostatní hodnoty leží mimo rozsah prováděné metody nebo v oblasti chyby měření (3.3.1), výsledky tak nejsou věrohodné. Přesto se dá konstatovat, že 6 čerpacích stanic (Globus ČR, OMV Česká republika, Shell Czech Republic, Tonamo, Lukoil Czech republic a Čepro-Euro Oil) do nafty nepřidává FAME nebo jen ve velmi malém množství.

Výsledky vzorků vykazující hodnotu FAME v rozsahu použité metody jsou téměř shodné u obou použitých programů. Určitý rozdíl vyplývá z provedené křížové validace v TQ Analyst a z rozdílného výpočtu hodnot lineární regrese. Oba programy vykazovaly velmi vysokou těsnost závislosti vyplývající z kalibrační přímky, výsledky se tak dají považovat za věrohodné.

3.3 Mezilaboratorní porovnání

Pro ověření správnosti vytvořeného kalibračního modelu byly připraveny 3 validační vzorky a následně odvezeny do laboratoře PARAMO, a.s., Pardubice. Použity byly 2 vzorky odebrané z čerpacích stanic a 1 vzorek připravený navážením. Obsah FAME byl stanoven v programu TQ Analyst. Validace spočívá v porovnání výsledků mezi dvěma laboratořemi a dvou různých použitých spektrometrických technik. Externí laboratoř používá ke stanovení obsahu FAME techniku ATR (2.2.3). V tabulce 9 jsou uvedeny výsledky z měření.

Tab. 9 – výsledky obsahu FAME validačních vzorků

číslo vzorku	FAME v naftě v % (V/V) DFJP	FAME v naftě v % (V/V) PARAMO 7:30	FAME v naftě v % (V/V) PARAMO 11:00	FAME v naftě v % (V/V) PARAMO průměr
03	5,9194	5,762	5,837	5,7995
08	4,1771	4,118	4,189	4,1535
V1	5,0440	4,857	4,962	4,9095

Výsledky uvedené v tabulce si jsou velmi podobné. Z naměřených hodnot externí laboratoře vyplývá i určitý rozdíl výsledků vzniklý mezi měřeními v určitém časovém odstupu. Rozdíl je způsoben citlivostí přístroje vůči okolním podmínkám (teplota, vlhkost...). Hodnoty byly pro další posouzení zprůměrovány.

Dále byla testována hypotéza o rozdílu mezi středními hodnotami z dvojic měření. Z naměřených hodnot byl vypočítán jejich rozdíl a podle kritéria Studentova t-testu (12) také průměrná hodnota z rozdílů (13) a směrodatná odchylka z rozdílů (14), viz tabulka 10.

Tab. 10 – tabulka dat pro výpočet kritéria Studentova t-testu

číslo vzorku	metoda 1	metoda 2	rozdíl	průměr z rozdílů \bar{x}_d	směrodatná odchylka s_d
03	5,9194	5,7995	0,1199	0,0927	0,06025
08	4,1771	4,1535	0,0236		
V1	5,0440	4,9095	0,1345		

Hodnota testovacího kritéria je:

$$T = \bar{x}_d / (s_d / \sqrt{n}) = 0,0927 / (0,06025 / \sqrt{3}) = 2,664$$

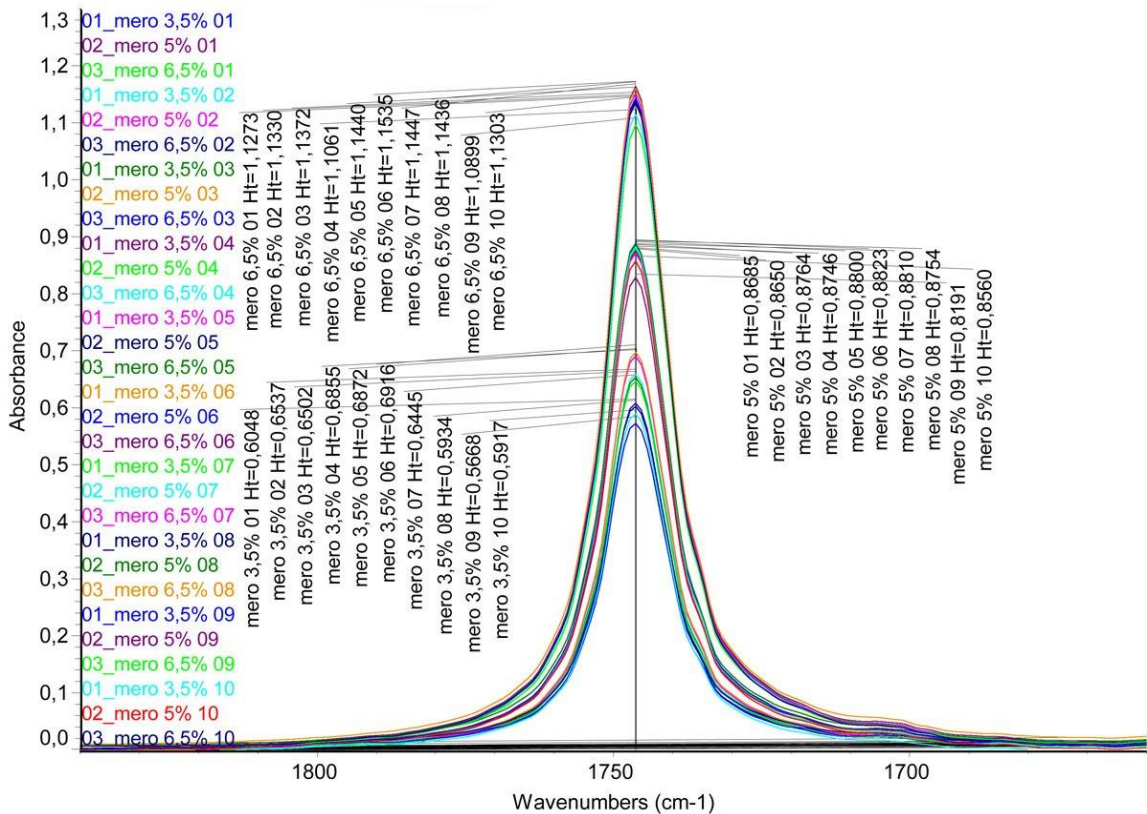
Ve statistických tabulkách byla vyhledána kritická hodnota Studentova t-rozdělení pravděpodobnosti jako kvantil na hladině významnosti α (0,05) pro počet stupňů volnosti (n-1) a určen kritický obor podle vztahu (15):

$$W = (-\infty, -t_{1-\alpha/2, n-1}) \cup (t_{1-\alpha/2, n-1}, \infty) = (-\infty, -4,303_{0,975,2}) \cup (4,303_{0,975,2}, \infty)$$

Hodnota testovacího kritéria leží mimo kritický obor, mezi metodami není statisticky významný rozdíl.

3.3.1 Odhad chyby měření

Pro vyhodnocení chyby měření byly použity hodnoty naměřených extinkcí z deseti opakovaných měření, u třech koncentračních hodnot odpovídající celému rozsahu kalibrace, jejichž spektra jsou uvedené na obrázku 19.



Obr. 19 – spektra z opakovaných měření k vyhodnocení chyby měření

Podle vztahu (13) byl ke každému vzorku vypočítán aritmetický průměr (\bar{x}) jako nejpravděpodobnější správný výsledek a podle vztahu (16) určena střední kvadratická chyba vyjadřující nejistotu aritmetického průměru (s).

Ve statistických tabulkách byla vyhledána kritická hodnota Studentova t-rozdělení pravděpodobnosti jako kvantil na hladině významnosti α (0,05) pro počet stupňů volnosti (n-1). Průměrná hodnota chyby byla stanovena podle vztahu (17) ve tvaru:

$$\bar{x} \pm 2,262_{0,975,9} \cdot s$$

Tab. 11 – stanovení chyby měření z naměřených extinkcí

číslo vzorku chyby	měření 1	měření 2	měření 3	měření 4	měření 5	měření 6	měření 7
01	0,6048	0,6537	0,6502	0,6855	0,6872	0,6916	0,6445
02	0,8685	0,8650	0,8764	0,8746	0,8800	0,8823	0,8810
03	1,1273	1,1330	1,1372	1,1061	1,1440	1,1535	1,1447

číslo vzorku chyby	měření 8	měření 9	měření 10	průměrná hodnota \bar{x}	nejistota průměru s	chyba měření $t_{1-\alpha/2, n-1} \cdot s$	chyba měření v %
01	0,5934	0,5668	0,5917	0,6369	0,01425	0,03224	0,247
02	0,8754	0,8191	0,8560	0,8678	0,00599	0,01355	0,139
03	1,1436	1,0899	1,1303	1,1310	0,00614	0,01388	0,141

Z tabulky vyplývá, že při stanovení obsahu FAME v naftě jsou větší chybou zatíženy hodnoty nižších koncentrací než hodnoty vyšších koncentrací. Rozdíl z naměřených hodnot je způsoben jednak citlivostí přístroje vůči okolním podmínkám, ale také možným přenášením chyby v průběhu měření (zkušenost operátora při práci s kyvetou). Max. chyba 0,0322 vyjádřena v absorbanci, je po přepočtu (5), (1) chybou měření 0,247 % (V/V).

4 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá kvantitativním stanovením obsahu FAME v motorové naftě podle ČSN 14078 metodou FTIR spektrometrie.

Teoretická část práce se zabývá poznatky o kvalitě motorové nafty a kvalitě FAME dle platné legislativy, včetně jejich vlivů na spolehlivost motorového vozidla a vlivu na životní prostředí. Je zde dále popsán princip infračervené spektrometrie (IČ), včetně jejich technik, které se uplatňují při stanovení obsahu přidávané biosložky do motorové nafty (metylesteru řepkového oleje).

V experimentální části práce byla na základě příslušné normy zpracována metodika stanovení FAME v motorové naftě metodou FTIR spektrometrie. Vypracovaná metodika byla validována mezilaboratorním srovnáním výsledků zkušebních vzorků.

Kalibrační standardy motorové nafty o známém přídávku FAME byly připraveny v laboratoři Oddělení ekologických aspektů dopravy a diagnostiky v Doubravících. Pro každý kalibrační standard byly opakovaně sejmuty spektrogramy na FTIR spektrometru Nicolet iS10 – transmisní technikou za použití kyvety. Spektrogramy byly zprůměrovány programem OMNIC. Dle normy byl pro vytvoření kalibrační přímky pro kvantitativní stanovení FAME v naftě použit pás v oblasti vlnočtů typických pro estery, tj. $1745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Sestrojení kalibrační přímky bylo prováděno počítačovým softwarem TQ Analyst, metodikou akceptující platnost Lambertova-Beerova zákona. Pro případ, že by nebyl dostupný komerční software pro kvantitativní zpracování IČ dat, byl obdobný kalibrační model vytvořen v běžně dostupném programu Excel. Vytvořené kalibrační modely v obou programech vykazovaly vysokou hodnotu korelačního koeficientu a velmi malou chybu kalibrace.

Ke konci října 2012 byl zabezpečen odběr vzorků motorových naft z čerpacích stanic ve městě Pardubice. Obsah FAME ve vzorcích motorových naft z těchto čerpacích stanic byl kvantifikován vytvořenými kalibračními modely. Zatímco v programu TQ Analyst proběhlo stanovení koncentrace FAME okamžitě po načtení spektra příslušného vzorku, v programu Excel bylo nutné provést numerický výpočet dosazením naměřené extinkce do rovnice regresní přímky. Výsledky z obou programů byly téměř totožné. Posuzovány byly pouze výsledky, které jsou v rozsahu použité metody. Z výsledků lze konstatovat, že šest čerpacích stanic z deseti nepřidává do nafty FAME nebo jen velmi malé množství.

Pro mezilaboratorní ověření kalibračního modelu byly připraveny validační standardy a ke konci dubna 2013 odvezeny do laboratoře kontroly a řízení jakosti společnosti

PARAMO, a.s. Pardubice. Tato laboratoř použila ke stanovení FAME v naftě FTIR techniku úplné zeslabené reflektance (ATR). Zhodnocení výsledků z obou laboratoří bylo provedeno matematicko-statistickou metodou Studentova t-testu, ze kterého vyplynul závěr, že mezi metodami obou laboratoří není statisticky významný rozdíl. Obě metody, jak transmisní měření v kyvetě, tak reflexní ATR technika jsou stejně účinné.

Chyba měření byla stanovena na třech vzorcích pokrývající celý rozsah metody. Při stanovení obsahu FAME v naftě jsou zatíženy větší chybou nižší koncentrační hodnoty než hodnoty vyšších koncentrací. Prokázaná chyba byla způsobena vyšší citlivostí přístroje na vnější podmínky (teplota, vlhkost), ale také možnou nepřesností operátora. Práce s kyvetou vyžaduje určitou praktickou zkušenost. I přes tato možná negativa vykazuje kalibrační model velmi dobré výsledky.

Hlavním přínosem bakalářské práce je vytvoření kalibračních modelů podle normy pro stanovení obsahu FAME v naftě metodou IČ spektrometrie v programu TQ Analyst a v programu Excel. Dalším přínosem je validace metody mezilaboratorním porovnáním výsledků, kde pro snímání spekter byla na Dopravní fakultě Jana Pernera použita transmisní technika v kyvetě a ve společnosti PARAMO, a. s., Pardubice ATR technika.

Vzhledem ke stejné účinnosti obou metod lze konstatovat:

- FTIR-ATR technika je pro svou snadnou manipulaci a čištění ATR krystalu, a také rychlou přípravu vzorku k analýze vhodnější technikou měření IČ spekter;
- Transmisní technika využívající práci s kyvetou vyžaduje zkušenost a zručnost operátora, ale přesto je tato technika měření nutná pro získání normovaných hodnot pro stanovení obsahu FAME v naftě.

5 POUŽITÁ LITERATURA

[1] Vyhláška o požadavcích na pohonné hmoty, o způsobu sledování a monitorování složení a jakosti pohonných hmot a o jejich evidenci (vyhláška o jakosti a evidenci pohonných hmot). In: *133/2010 Sb.* 05.05.2010, č. 133, 48. Dostupné z: <http://portal.gov.cz/app/zakony/zakonInfo.jsp?idBiblio=71008&fulltext=&nr=133~2F2010&part=&name=&rpp=15#local-content>

[2] Prováděcí nařízení Komise (EU) č. 927/2012 ze dne 9. října 2012, kterým se mění příloha I nařízení Rady (EHS) č. 2658/87 o celní a statistické nomenklatuře a o společném celním sazebníku. In: *927/2012.* 31.10.2012, L 304. ISSN 1977-0626. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:304:FULL:CS:PDF>

[3] Vliv vlastností motorové nafty na chod motorů. *Petroleum.cz* [online]. c 2007-2013 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/nafta-vlastnosti.aspx>

[4] Atmosférická destilace ropy. *Petroleum.cz* [online]. c 2007-2013 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-05.aspx>

[5] Význam a základy katalytického hydrokrakování. *Petroleum.cz* [online]. c 2007-2013 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-13.aspx>

[6] Aditivace motorové nafty. *Petroleum.cz* [online]. c 2007-2013 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/nafta-aditivace.aspx>

[7] Zákon o ochraně ovzduší. In: *201/2012 Sb.* 02.05.2012, č. 201, 69. Dostupné z: <http://portal.gov.cz/app/zakony/zakonInfo.jsp?idBiblio=77678&fulltext=&nr=201~2F2012&part=&name=&rpp=15#local-content>

[8] ČSN EN 590+A1. *Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010, 16 s.

[9] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004, 286 s. ISBN 80-865-3406-5.

[10] ČSN EN 14214+A1. *Motorová paliva – Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory – Technické požadavky a metody zkoušení*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010, 20 s.

- [11]VLK, František. *Alternativní pohony motorových vozidel*. 1. vyd. Brno: Prof. Ing. František Vlk, DrSc., 2004, 234 s. ISBN 80-239-1602-5.
- [12]VACULÍK, Martin. Test: Velké srovnání nadstandardních naft 2012: Nečekaně velké rozdíly. *Svět motorů*. Praha: Svět motorů, 2012. ISSN: 0039-7016.
- [13]LAURIN, Josef, Lubomír MOC a Radek HOLUBEC. Vliv paliv obsahujících bioložky na provozní parametry vznětových motorů. In: *Konference APROCHEM 2009*. 1. vyd. Praha: PCHE – PetroCHemEng, 2009, s. 1427-1433. ISBN 978-80-02-02105-6.
- [14]NEJEZCHLEB, Radek. *Spalování kapalných paliv z obnovitelných zdrojů*. Brno, 2011. 77 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Vít Kermes, Ph.D.
- [15]KASTLOVÁ, Olga a Milan BRICH. MINISTERSTVO DOPRAVY. *Ročenka dopravy ČR 2011*. Praha: Centrum dopravního výzkumu, v.v.i., 2011. Dostupné z: https://www.sydos.cz/cs/rocenka_pdf/Rocenka_dopravy_2011.pdf
- [16]Nařízení vlády ČR o kritériích udržitelnosti biopaliv. In: *351/2012 Sb.* 03.10.2012. Dostupné z: <http://portal.gov.cz/app/zakony/zakonInfo.jsp?idBiblio=78384&fulltext=&nr=351~2F2012&part=&name=&rpp=15#local-content>
- [17]SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2009/30/ES ze dne 23. dubna 2009, kterou se mění směrnice 98/70/ES, pokud jde o specifikaci benzínu, motorové nafty a plynových olejů, zavedení mechanismu pro sledování a snížení emisí skleníkových plynů. In: *2009/30/ES*. 05.06.2009, L 140/88. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0088:0113:CS:PDF>
- [18]JEHLÍČKA, Jan a Jaroslav BUCHTA. Skladovatelnost motorové nafty s přídavkem biosložky. In: *Konference APROCHEM 2007*. Praha, 2007, s. 1333-1336. ISBN 978-80-02-01891-9.
- [19]Směrnice Evropského parlamentu a rady 2009/28/ES ze dne 23. dubna 2009 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů a o změně a následném zrušení směrnic 2001/77/ES a 2003/30/ES. In: *2009/28/ES*. 05.06.2009, L 140/16. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:CS:PDF>
- [20]MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ ČR. *Akční plán pro biomasu v ČR na období 2012-2020*. Praha, 12.09.2012. ISBN 978-80-7434-074-1. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/179051/APB_final_web.pdf

- [21]MINISTERSTVO PRŮMYSLU A OBCHODU. *Národní akční plán České republiky pro energii z obnovitelných zdrojů*. srpen 2012. Dostupné z: <http://www.mpo.cz/assets/cz/2012/11/NAP.pdf>
- [22]ČSN EN 14078. *Kapalné ropné výrobky – Stanovení methylesterů mastných kyselin (FAME) ve středních destilátech – Metoda infračervené spektrometrie*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010, 16 s.
- [23]JANDERA, Pavel. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů: Molekulová spektroskopie v organické analýze, Díl 2*. Vyd. 3. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2011, 288 s. ISBN 978-80-7395-392-8.
- [24]KANIA, Patrik. *Infračervená spektrometrie*. Praha, 2007. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf. Studijní a pracovní návod. Ústav analytické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická Praha.
- [25]NICOLET CZ. *Jak funguje FTIR spektrometr a jak ho nastavit*. 2006. Firemní materiály, uživatelský návod k Nicolet_iS10.
- [26]THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. *HC-32 Heated/Cooled Transmission Cell*. Rev A. Madison, WI 53711 U.S.A., c 2003-2008. 269-137001. Firemní materiály.
- [27]NICOLET CZ. *Příručka infračervených spekter ropných produktů*. Firemní materiály, příručka uživatele k Nicolet_iS10.
- [28]SEJKOROVÁ, Marie. Determination of selected indicators of fuels quality by FTIR spektrometry. In *Deterioration Dependability Diagnostics*. Brno: Univerzita obrany v Brně, 2011, pp. 235-240. ISBN 978-80-260-0633-6.
- [29]THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. *TQ Analyst User Guide*. Rev A. Madison, WI 53711 U.S.A., c 1996-2008. 269-238100. Firemní materiály, spektroskopický software.
- [30]SUCHÁNEK, Miloslav. *Metodický list 10: Porovnání výsledků analytických metod*. Praha: EURACHEM-ČR, 2012. 5 s. Dostupné z: <http://www.eurachem.cz/user-files/files/metodicky-list-10.pdf>. Metodické listy. Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav analytické chemie.
- [31]SEJKOROVÁ, Marie. *Uplatnění tribotechnické diagnostiky v zajištění spolehlivosti a životnosti*. Pardubice, 2012/2013. Semestrální práce z předmětu Spolehlivost a životnost. Univerzita Pardubice, Dopravní fakulta Jana Pernera.

6 PŘÍLOHY

Příloha A <i>1xDVD-R</i> – záznam spekter, kalibrační přímky	57
--	----