

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra fyziky



Bakalářská práce

**Mezilaboratorní srovnání výsledků
spektrální analýzy kovů**

Autor: Jan Kukral

Vedoucí práce: prof. Ing. Goce Chadzitaskos, CSc.

Praha, 2015



Katedra: fyziky

Akademický rok: 2015/16

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Posluchač: Jan Kukral

Obor: Fyzikální technika

Název práce: Mezilaboratorní srovnání výsledků spektrální analýzy kovů

Název práce: Inter-laboratory comparison of results of spectral analysis of metals
(anglicky)

Osnova:

1. Seznamte se s teoretickými základy chemické analýzy kovových materiálů.
2. Seznamte se s teorií statistického vyhodnocení měření s ohledem na plánované experimenty.
3. Seznamte se s chemickými analýzami kovových materiálů v rámci ŠKODA AUTO a.s.
4. Naplánujte řadu experimentů v rámci mezilaboratorního srovnání výsledků chemické analýzy kovů.
5. Proveďte naplánované experimenty.
6. Výsledky diskutujte v závěru bakalářské práce.

Doporučená literatura:

1. Machek, V. - Sodomka J.: Nauka o materiálu, kovy a kovové materiály 1. a 2. část, Vydavatelství ČVUT, 2002
2. Černohorský, T. - Jandera, P.: Atomová spektrometrie, Univerzita Pardubice, 1997
3. Hollas, J. M.: Modern Spectroscopy, John Wiley & Sons, 2004
4. Meloun, M. - Militký, J.: Kompendium statistického zpracování dat, Academia, 2002
5. Kenett, R. S. - Zacks, S.: Modern Industrial Statistics. Design and Control of Quality and Reliability, Brooks/Cole Publishing Company, 1998

Jméno a pracoviště vedoucího bakalářské práce:

prof. Ing. Goce Chadzitaskos, CSc., FJFI ČVUT

konzultant: Ing. Zdeněk Hošek, Ph.D., ŠKODA AUTO, a.s.

Součástí zadání bakalářské práce je její uložení na webové stránky katedry fyziky a zaslání abstraktu a klíčových slov ve formátu WORD na e-mailovou adresu katedry fyziky: kf@fjfi.cvut.cz

Datum zadání bakalářské práce: 23.10.2015

Termín odevzdání bakalářské práce: 08.07.2016


.....
Vedoucí katedry




.....
Děkan

V Praze dne 23.10.2015

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne 8. ledna 2016

.....

Jan Kukral

Název práce:

Mezilaboratorní srovnání výsledků spektrální analýzy kovů

Autor: Jan Kukral

Zaměření: Fyzikální technika

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: prof. Ing. Goce Chadzitaskos, CSc., FJFI ČVUT

Konzultant: Ing. Zdeněk Hošek, Ph.D., ŠKODA AUTO, a.s.

Abstrakt: V první části práce jsou představeny fyzikální principy potřebné pro pochopení optické emisní spektrometrie, konstrukční principy spektrometrů a přehled dalších metod používaných v hutní analýze. Ve druhé části je popsáno zpracování mezilaboratorních srovnávacích zkoušek hutní analýzy ve třech laboratořích ŠKODA AUTO a.s.. Mezilaboratorní srovnávací zkoušky jsou provedeny pro hutní analýzu za použití optické emisní spektrometrie buzené jiskrou.

Klíčová slova: Optická emisní spektrometrie, mezilaboratorní porovnávací zkoušky, hutní analýza

Title:

Inter-laboratory comparison of results of spectral analysis of metals

Author: Jan Kukral

Abstract: The first part of this thesis describes the physical principles necessary for understanding optical emission spectrometry, the design principles of spectrometers and contains an overview of other methods used in metallurgical analysis. The second part introduces inter-laboratory comparative tests of metallurgical analysis conducted in three ŠKODA AUTO a.s. laboratories. The inter-laboratory comparison tests are performed for metallurgical analysis that uses optical emission spectrometry excited by spark.

Keywords: Optical emission spectrometry, interlaboratory comparison, material analysis

Poděkování

Vřele děkuji vedoucímu mé bakalářské práce prof. Ing. Goce Chadzitaskosovi, CSc. za jeho ochotu a trpělivost a mému konzultantu Ing. Zdeňku Hoškovi, Ph.D. ze ŠKODA Auto, který mi tuto práci umožnil a stál u její praktické části.

Obsah

1. Historický vývoj spektrální analýzy	8
2. Fyzikální základy	10
2.1 Struktura atomu	10
2.2 Světlo	12
2.3 Atomová struktura a spektrální čáry	13
2.4 Lom, odraz a ohyb světla	16
2.4.1 Lom a odraz světla	17
2.4.2 Lom na mřížce	17
2.5 Detekce světla	18
2.5.1 Fotonásobič	19
2.5.2 CCD	20
3. Analytická chemie a její vybrané metody	21
3.1 Optická emisní spektrometrie	21
3.2 Atomová absorpční spektrometrie	22
3.3 Rentgenová fluorescenční spektrometrie	23
4. Konstrukce optických emisních spektrometrů	24
4.1 Excitace	24
4.2 Optický systém	25
4.3 Detekční systém	26
5. Vyhodnocení mezilaboratorních srovnávacích zkoušek	27
5.1 Obecné zásady mezilaboratorních srovnávacích zkoušek	27
5.1.1 Obor testování	27
5.1.2 Cíle testování	28
5.1.3 Metodika	28

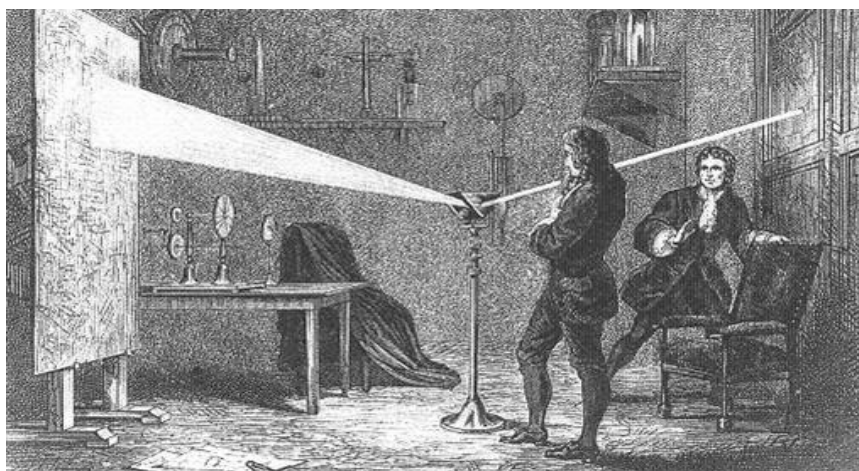
5.1.4 Zkušební vzorek	28
5.1.5 Kritéria a vyhodnocení	28
5.2 Specifické údaje pro vzorek O4	29
5.2.1 Zkušební vzorek O4 a test homogeneity	29
5.2.2 Vztažné hodnoty pro scoring vzorku O4	29
5.2.3 Výsledky mezilaboratorních srovnávacích zkoušek vzorku O4	30
5.2.4 Diskuze výsledků pro vzorek O4	31
5.3 Specifické údaje pro vzorek L1	32
5.3.1 Zkušební vzorek L1 a test homogeneity	32
5.3.2 Vztažné hodnoty pro scoring vzorku L1	32
5.3.3 Výsledky mezilaboratorních srovnávacích zkoušek vzorku L1	33
5.3.4 Diskuze výsledků pro vzorek L1	34
Závěr	35
Literatura	36
Příloha	38

Kapitola 1

Historický vývoj spektrální analýzy

Od pradávna bylo potřeba zjistit složení věcí, které nás obklopují. Kromě jednoduchého použití našich smyslů se objevily složitější metody již v antice. Dodnes se traduje, jak Archimédes přišel na svůj slavný zákon, když mu bylo zadáno, aby zjistil, zda je královská koruna opravdu ze zlata. Mohli bychom říci, že to byla první nedestruktivní materiálová analýza, a to porovnáním hustoty. Dále se v průběhu středověku vyvinulo mnoho metod, převážně chemických, jak zjistit složení dané věci. Ale jednalo se pouze o metody kvalitativní, tedy zjišťující pouze přítomné prvky a značně destruktivní, především chemickými reakcemi. Dnes stačí pouze vypaření maličkého objemu materiálu, abychom z něj velmi přesně určili jednotlivé koncentrace třeba i stopových množství přítomných prvků, nebo úplně nedestruktivní metody jako jsou například Ramanova spektroskopie a Augerova elektronová spektroskopie.

Pro naši metodu spektrální analýzy, je však klíčový objev Isaaca Newtona z roku 1666 [1], kdy popsal jev disperze (rozložení) světla. Newton pomocí čočky soustředil světlo na hranol, ze kterého se světlo promítlo na stínítko a všiml si, jak se bílé sluneční světlo rozloží průchodem hranolem na jednotlivé barvy (spektrum). Také však zkusil, takto rozložené světlo opět hranolem



Obr. 1: Newtonův experiment s rozkladem světla hranolem, rytina 19. stol.

složit a dostal zpět bílé světlo. Uspokojivá teorie barev přesto ještě dlouho objevena nebyla. Mimo jiné dlouhý čas věnoval teorii barev (1810) Johann Wolfgang von Goethe, ale ve vypracování teorie barev s prediktivní platností neuspěl, ta se objevila až později.

Objev disperze světla spustil celou řadu pokusů, které se stále lepším přístrojovým vybavením dokázaly získat větší rozlišení spektra, ale hlavně začaly experimentovat i s jinými zdroji světla než je sluneční světlo. Například byla využita dávná znalost výrobců ohňostrojů, že přidáním určitého prvku plamen změni barvu. U spalování sodíku, kde bylo známo, že sodné soli hoří nažloutlým plamenem, se objevily ve spektru nápadné žluté čáry, které bez přidání sodíku do plamene zmizely. Tento objev, že spektrální čáry ve spektru světla ze spalování se mění se spalovaným prvkem, položil základy kvalitativní atomové emisní spektrální analýze. Její principy byly zformulovány v roce 1860 v článku napsaném Bunsenem a Kirchhoffem v Heidelbergu [1], kteří také téhož roku postavili první spektrometr.

Pro naši metodu optické emisní spektrometrie pomocí buzení jiskrou je velmi důležitý objev britského vědce Charlese Wheatstona, který roku 1835 ukázal, že různé kovy mohou být odlišeny na základě pozorování spektra z jejich vypařování v elektrickém výboji. Metody spektrální analýzy stály za mnoha objevy nových prvků, např rubidia, thalia a také helia, které bylo prvně objeveno v roce 1868 pomocí spektrálních čar světla přicházejícího ze slunce a teprve až o mnoho let později (1882) i na Zemi.

Přesto trvalo ještě půl století, než bylo možné sestavit jednoduché a přesné spektrometry, které by přesně měřily různé intenzity spektra a převáděly je na lehce měřitelné veličiny, čímž by bylo možné provádět i kvantitativní analýzu prvků emitujících světlo. Ta byla umožněna až objevem fotoelektrického jevu Heinrichem Hertzem roku 1887 a jeho vysvětlením Albertem Einsteinem roku 1905, který umožnil přeměnu intenzity světla na měřitelný signál napětí. Později se začaly používat fotonásobiče a v moderních spektrometrech je nahrazují polovodičové součástky CCD (charge-coupled device, viz kapitola 2.5.2).

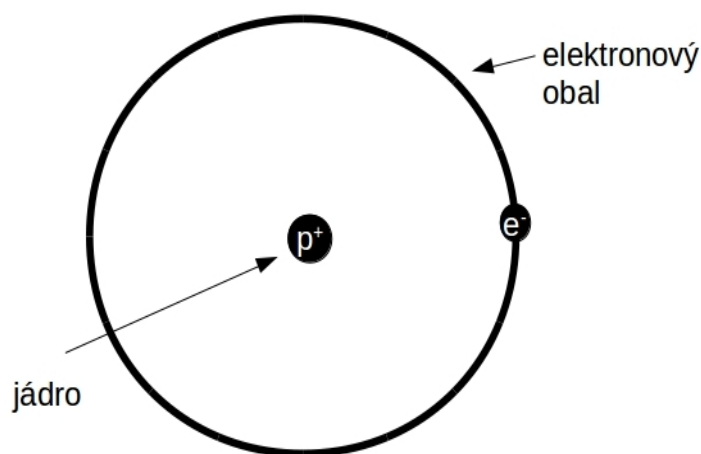
Kapitola 2

Fyzikální základy

2.1 Struktura atomu

Dlouho byl za nejmenší stavební jednotku považován atom (v řečtině nedělitelný), moderní věda ovšem zná mnohem menší částice. Dnes již je běžnou znalostí, že má atom jádro skládající se z protonů a neutronů a obal jádra skládající se z elektronů. Ačkoliv jsou v subatomární fyzice známy mnohem elementárnější částice (kvarky, gluony, ad.), pro potřeby optické emisní spektrometrie není jejich uvažování důležité, alespoň pro její základní vysvětlení. Dále budeme považovat atom za stabilní, tudíž že nedochází k přeměně jednoho prvku v jiný, a to buď jaderným štěpením, či jadernou fúzí, což také odpovídá běžnému praktickému užití.

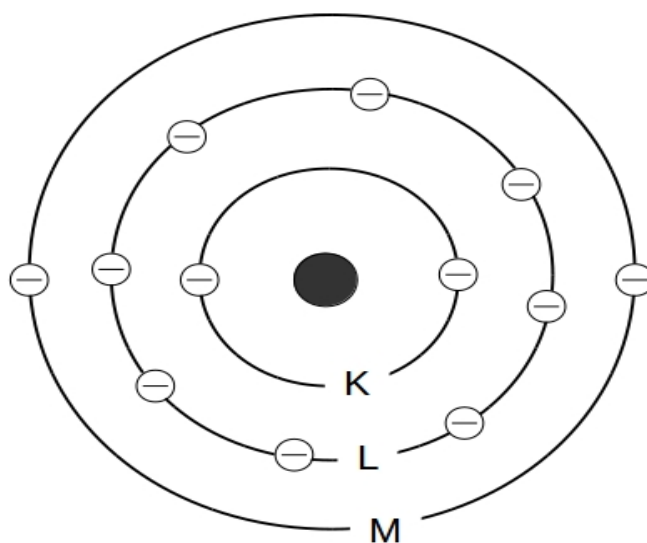
Základní strukturu atomu si předvedeme na Bohrově modelu [2] nejjednoduššího atomu vodíku ^1H . V tomto nejjednodušším atomu (obr. 2) je jádro tvořeno jedním protonem a obal jedním elektronem. Lehčí a záporně nabitý elektron tedy tvoří obal kolem výrazně těžšího



Obr. 2: Bohrov model vodíkového atomu.

a kladně nabitého protonu. Oba mají stejnou velikost náboje (elementární náboj), atom je tedy v základním stavu elektricky neutrální. Ostatní prvky mají obdobnou strukturu až samozřejmě na počet protonů, neutronů a elektronů. Druhý nejjednodušší prvek je Helium, které má dva protony, nejčastěji dva neutrony a dva elektrony. Dále existuje Lithium se třemi protony, typicky čtyřmi neutrony a třemi elektrony a tak dále, až po nejsložitější a nejtěžší prvky. V rámci jednoho prvku, který je definován počtem protonů (protonové, resp. atomové číslo), existují i různé takzvané izotopy, které se liší počtem neutronů (nukleonové číslo). Pro počet neutronů v jádru není známo jasné pravidlo, ale aby byl prvek stabilní, mají těžší prvky obvykle zhruba jeden a půl krát více neutronů než protonů (pás stability).

Pro naše potřeby je ovšem nejdůležitější elektronový obal. Elektrony se totiž kolem jádra pohybují po specifických, diskrétních drahách/oblastech zvaných slupky. Tyto slupky skládající se z jednotlivých orbitalů, mohou z důvodu Pauliho vylučovacího principu kvantové mechaniky obsahovat pouze určité množství elektronů. Názvosloví pochází z věd zabývajících se rentgenovým zářením. Nejvnitřnější K-slupka může obsahovat dva elektrony, L-slupka osm elektronů, M-slupka 18 a N-slupka 32 elektronů, další slupky O,P,Q vždy dle patřičných orbitalů.



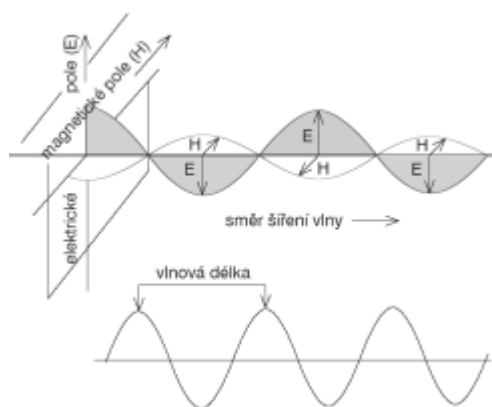
Obr. 3: Struktura elektronových slupek hořčíku

Díky principu minimální energie se slupky zaplňují vždy od stavu s nejnižší energií, elektrony tedy mají v různých slupkách a různých orbitalech různé vazebné energie. Každý prvek tedy má specifické rozložení elektronů, které může sloužit k jeho identifikaci. Elektrony nejvrchnější slupky se nazývají valenční elektrony, pomocí nich se uskutečňují chemické vazby a jsou zodpovědné za většinu interakcí se světlem (viz kapitola 2.3). Valenční elektrony jsou tedy z pohledu aplikace nejvýznamnější částí elektronového obalu.

2.2 Světlo

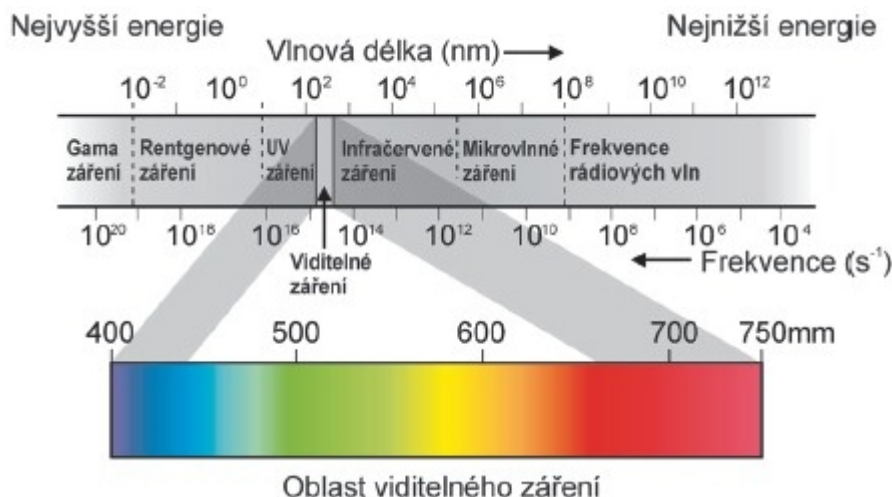
Povaha chování světla, nebo lépe elektromagnetického záření, nekoresponduje vždy s každodenní zkušeností. Světlo se vždy pohybuje skrz vakuum konstantní rychlostí, aniž by ke svému šíření potřebovalo nějaké médium. Rychlost světla ve vakuu je jedna z nejdůležitějších přírodních konstant a byla kvůli definici metru zadefinována na $c = 299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [5] a od ní se tedy odvozuje velikost metru. Elektromagnetické záření také vykazuje dualitu mezi vlnovou a korpuskulární (částicovou) podstatou. V závislosti na experimentálním uspořádání se elektromagnetické záření chová buďto jako vlna (čočky, zrcadla, difrakce...), nebo jako částice zvané fotony (např. fotoelektrický jev). Podstatou šíření elmag. záření je šíření příčného vlnění elektrického a magnetického pole (obr. 4). Jako každé vlnění je i elmag. vlnění charakterizováno vlnovou délkou λ , či jeho frekvencí f , mezi kterými u něj platí vztah:

$$\lambda = \frac{c}{f} . \quad (1)$$



Obr. 4: Znáznornění elektromagnetické vlny. Převzato z [9].

Elektromagnetické spektrum dělíme podle využití daných vlnových délek dle (obr. 5). Pro použití optické emisní spektrometrie se běžně používá část spektra viditelného a ultrafialového (UV) záření [2], avšak ve speciálních případech je nutné měřit i v oblastech infračerveného záření.



Obr. 5: Elektromagnetické spektrum. Převzato z [6].

Druhý možný popis chování světla, je již výše zmíněný částicový popis. Albertem Einsteinem zavedená takzvaná dualita světla umožňuje v závislosti na aplikaci použít, buďto vlnový nebo částicový popis světla, které se vzájemně doplňují. Pro částicový popis světla zavedl Max Planck vztah pro energii fotonu E :

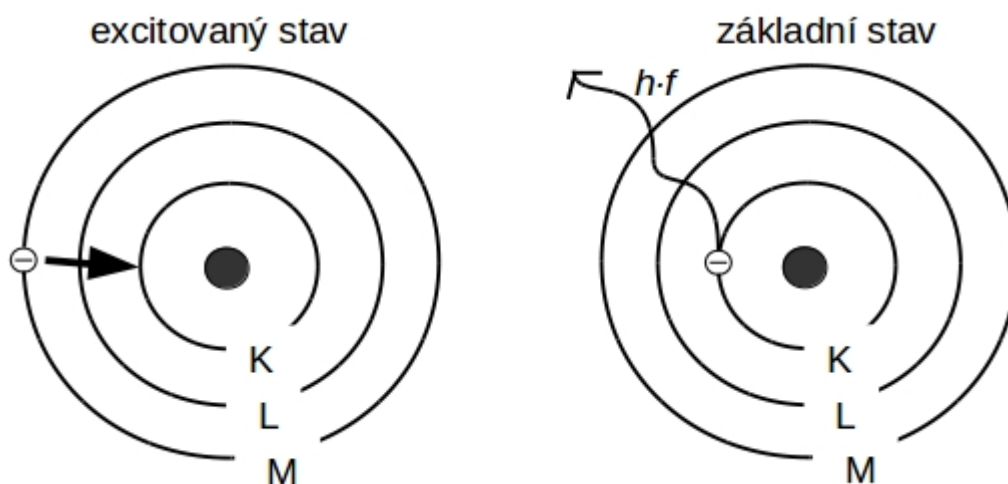
$$E = h \cdot f, \quad (2)$$

kde h je Planckova konstanta $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ [5] a f je frekvence elektromagnetického záření.

2.3 Atomová struktura a spektrální čáry

Mezi strukturou atomu a světlem, které je schopen atom absorbovat či emitovat, existuje úzká souvislost, bez které by nebyla optická spektroskopie, resp. spektrometrie vůbec možná. Interakce světla s atomem probíhá především díky změně rozdělení elektronů v elektronovém obalu atomu.

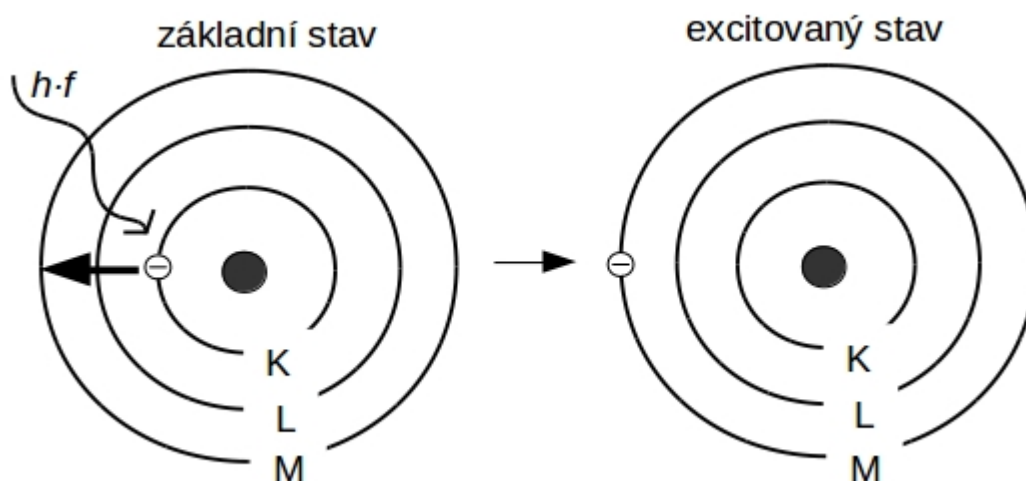
Emise světla nastává, když elektron ze vzdálenější hladiny s větší energií přejde na vnitřnější hladinu s menší energií (obr. 6). Stav, kdy elektrony v atomovém obalu nejsou ve svých základních energických hladinách, ale na hladinách s vyšší energií, se nazývá excitovaný stav (atomu). Při přechodu na základní stav je poté přebytek energie vyzářen ve formě elektromagnetického záření, tedy fotonu, resp. světla. Energie přechodu bude odpovídat dle vztahu (2) frekvenci emitovaného světla. Tímto způsobem lze z energie emitovaného světla zjistit o jaký přechod se v atomu při emisi jednalo.



Obr. 6: Jednoduchý příklad přechodu elektronu při emisi světla na atomu vodíku

Existuje mnoho možností excitace atomu, jde o dodání energie elektronovému obalu. Toto se může dít například pomocí dodání tepla do látky a tím zvýšením kinetické energie atomů nebo molekul, které se může projevit excitací atomu. Dále se atom může excitovat absorpcí elektromagnetického záření (viz dále), či excitací pomocí elektrického proudu, což byl náš konkrétní případ v laboratořích vybavených optickými emisními spektrometry s buzením jiskrou.

Naopak absorpce elektromagnetického záření nastane, když je světlo (foton) určité energie zachyceno látkou (atomem), jeho energie je pohlcena a využita ke změně energetických hladin typicky valenčních elektronů (obr. 7). Absorpce může mít za následek při nižších energiích záření přeskok elektronu mezi energetickými hladinami v obalu atomu (excitace), nebo při vyšších energiích dopadajícího záření vyražení elektronu ven z atomu (ionizace).

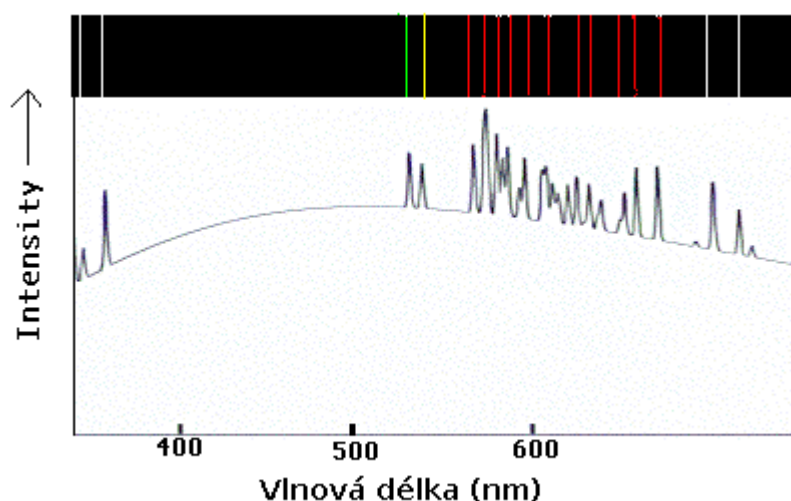


Obr. 7: Jednoduchý příklad přechodu elektronu při absorpci světla na atomu vodíku

Atom emituje, či absorbuje vždy záření (jeden foton) s pevně danými vlnovými délkami, jejichž energie přes vztah (2) odpovídá energiím přechodu mezi jednotlivými energetickými hladinami atomu. Ačkoliv jsme si přechody ukázali na jednoduchém příkladě nejjednoduššího atomu vodíku, i pro něj existuje několik možností přechodů. Pro složitější prvky jsou známy i tisíce emisních a absorpčních čar, které se objevují na energiích odpovídajících možným přechodům elektronů daného prvku [2]. Pokud budeme pozorovat, či změříme celé spektrum emisních čar, lze z tohoto zvaného emisního spektra identifikovat prvek v jehož obalu k emisím docházelo. Pokud také budeme na nějaký prvek svítit známým světlem, lze po průchodu nebo odrazu světla od dané látky zjistit z naměřeného absorpčního spektra, jaké prvky jsou v látce obsaženy (viz objev Hélia ve světle přicházejícím ze Slunce). Emisní spektra bývají bohatší na spektrální čáry, protože může docházet i mezi přechody mezi excitovanými stavy [2]. První známé naměřené absorpční spektrum je spektrum slunce, zvané Fraunhoferovo.

Velmi důležité je (viz obr. 8), že při měření nemají různé emisní čáry stejnou intenzitu. To je dáno zaprvé: následkem rozdílných pravděpodobností jednotlivých přeskoků mezi energetickými stavy v daném atomu. A zadruhé: statistickou váhou daných energetických stavů, to znamená počtem podhladin, které mají stejnou energii (zobrazí se v jedné spektrální čáře).

Jak již název optické emisní spektrometrie napovídá, v rámci měření nás zajímala především emisní spektra. Přesto je znalost absorpčního spektra více než důležitá, protože



Obr. 8: Emisní spektrum neonového plynu. Převzato z [7].

při měření látky z více prvků (sloučenina, slitina, apod.) mohou atomy jednoho vzorku absorbovat záření z jiného vzorku a naopak. Tomuto jevu se říká autoabsorpce a musí se brát při měření emisního spektra v potaz. Dále měření značně ovlivňuje velká absorpce v ultrafialovém

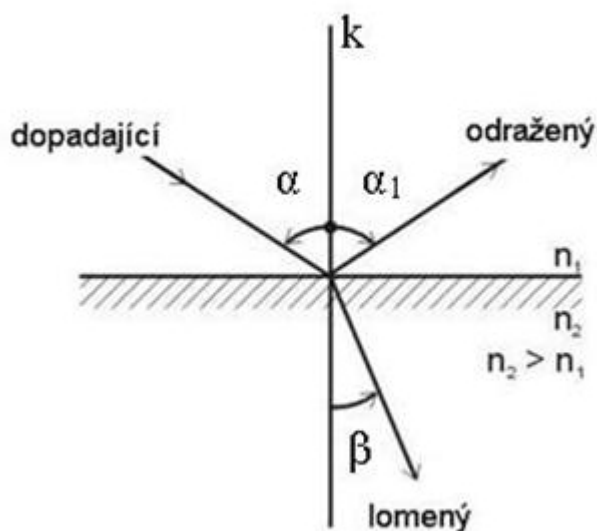
spektru, která je způsobena atomy obsaženými ve vzduchu, jak je patrné naším zrakem, ve viditelném světle není absorpce tak silná. Tomuto problému se běžně zamezuje prováděním měření ve vakuu, či v atmosféře vzácného plynu.

Ještě je důležité zmínit vliv ionizace na emisní a absorpční spektra. Pokud nemá atom kompletní elektronový obal (je iontem), tedy jeden či více elektronů bylo z neutrálního atomu vyraženo, není již kladný náboj protonů vyrovnán patřičným počtem elektronů. Zbývající elektrony jsou silněji přitahovány jádrem, bez stínění vyražených elektronů se celá struktura obalu změní a tím i výsledné emisní, či absorpční spektrum. Tento problém však není tak výrazný u metod založených na absorpci záření, protože v běžných měřicích podmínkách je poměr excitovaných atomů, ku atomům v základním stavu velmi malý. Například pro sodík i při teplotě 3000 K je poměr počtu atomů v excitovaném stavu N_1 ku počtu atomů v základním stavu N_0 roven pouze $6 \cdot 10^{-4}$ a pro hůře excitovatelný zinek pouze $7 \cdot 10^{-15}$ [2].

2.4 Lom, odraz a ohyb světla

2.4.1 Lom a odraz světla

Kdykoliv světlo prochází rozhraním dvou prostředí, ve kterých má rozdílnou fázovou rychlost šíření (prostředí mají jiný index lomu), dochází k lomu světla, nebo-li refrakci (obr. 9).



Obr. 9: Lom a odraz světla. Převzato z [8].

Tento lom platí pro celé elektromagnetické spektrum a vlnění obecně a je jeho vlastností, která vychází z Huygens-Fresnelova principu [3]. Tento princip říká, že každý bod na čele vlnění v každém okamžiku lze považovat za zdroj nového vlnění. Matematicky popisuje lom světla na rovinném rozhraní, se značením z (obr. 9), Snellův zákon:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (3)$$

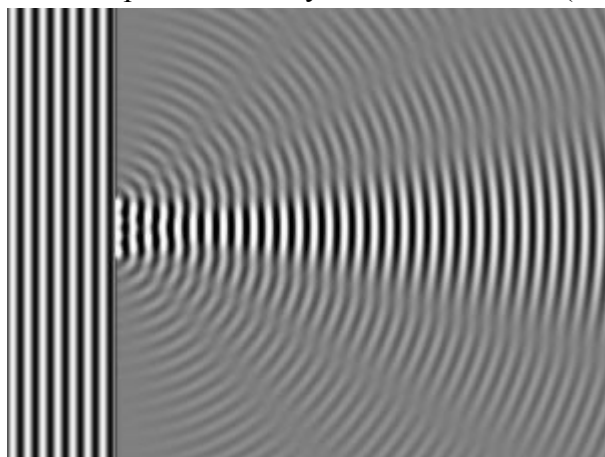
kde n_1 a n_2 jsou indexy lomu prostředí.

Když světlo prochází do jiného prostředí, zůstává jeho frekvence stejná, ale mění se jeho vlnová délka. Protože je ve většině prostředí index lomu závislý na frekvenci, budou se různé složky elektromagnetického vlnění na rozhraní lámat jinak [3]. Tomuto jevu se říká disperze světla. Právě tento jev při rozkladu viditelného světla na hranolu byl objeven Isaacem Newtonem (viz Kap. 1).

Jestliže se světlo šíří z prostředí, které je opticky hustší, může při lomu od kolmice nastat, že je úhel lomu β roven 90° . V tomto případě nazýváme úhel α mezním úhlem a jakýkoliv úhel dopadu větší než je tento mezní úhel povede k tzv. absolutnímu odrazu [3] dopadajícího světla. Tento princip absolutního odrazu se právě použil při zkonstruování optických vláken.

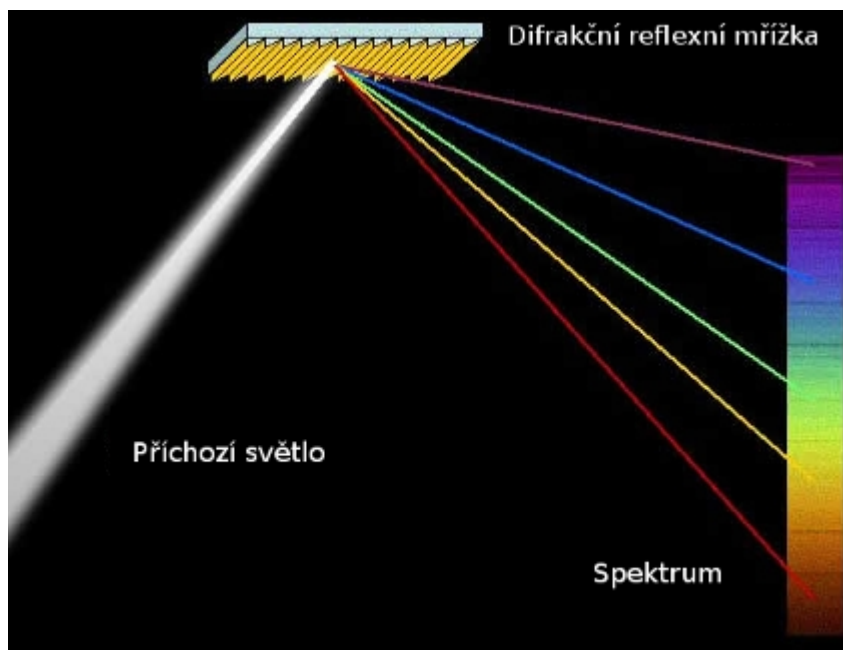
2.4.2 Ohyb světla na mřížce

Pokud vlnění narazí na štěrbinu o šířce podobné vlnové délce vlnění, dokáže se díky již zmíněnému Huygens-Fresnelovu principu šířit i do zdánlivého geometrického stínu. Jelikož se však projeví skládání jednotlivých minim a maxim amplitudy vlnění, zvané interference [3], bude se vlnění za štěrbinou šířit v pruzích s různými intenzitami viz (obr. 10).



Obr. 10: Difrakce na štěrbině. Převzato z [10].

Řada takovýchto štěrbin vytváří optickou mřížku. Protože je ohyb (též difrakce) na štěrbině, tedy i na mřížce, závislý na vlnové délce procházejícího vlnění, může mřížka rozložit viditelné světlo na jeho jednotlivé složky [3]. Různé vlnové délky se tedy budou ohýbat pod jiným úhlem a dojde opět k disperzi. Pokud se použije na mřížku reflexní materiál, dojde



Obr. 11: Disperze na reflexní mřížce. Převzato z [11].

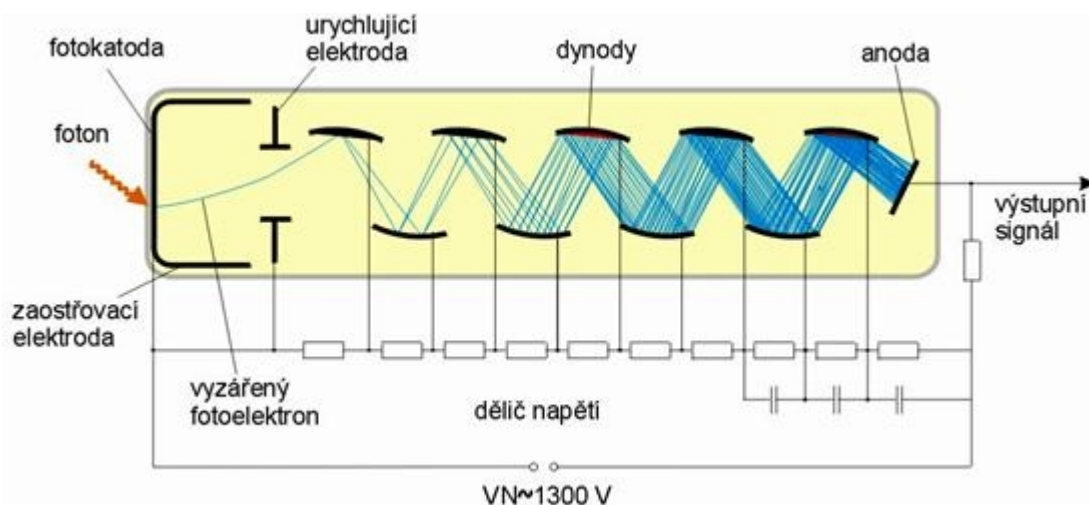
po odrazu k disperzi do prostoru před mřížkou a lze tedy zkonstruovat mnohem kompaktnější spektrometry.

2.5 Detekce světla

Úkolem spektrometrie je převod elektromagnetického záření na měřitelný signál, který lze poté analyzovat, případně rovnou softwarem moderních spektrometrů interpretovat do podoby jednotlivých koncentrací prvku. V tomto oddílu si představíme v současné době dva nejběžněji používané detektory elektromagnetického záření využívané v spektrometrii ve viditelné a ultrafialové části spektra. Starším detektorem je fotonásobič a novějším polovodičová součástka CCD, což je zkratka z anglického charge-coupled device (v překladu: zařízení s vázanými náboji).

2.5.1 Fotonásobič

Tyto detektory (obr. 12) jako většina ostatních používají k převodu elektromagnetického záření fotoelektrický jev, který spočívá ve vyražení elektronu z atomu za absorpce dopadnuvšího fotonu [13]. Důležitým faktorem je frekvence dopadajícího záření, tedy dle vztahu (2) jeho energie. Pokud je totiž energie dopadajícího záření nižší než je výstupní práce elektronů, nebude záření schopno vyrazit žádné elektrony i při vysoké intenzitě záření. Různé, převážně kovové, materiály jsou schopné emitovat elektrony při absorpci fotonů odpovídající energie. Z těchto materiálů je tvořena fotokatoda, na které se právě děje tato přeměna



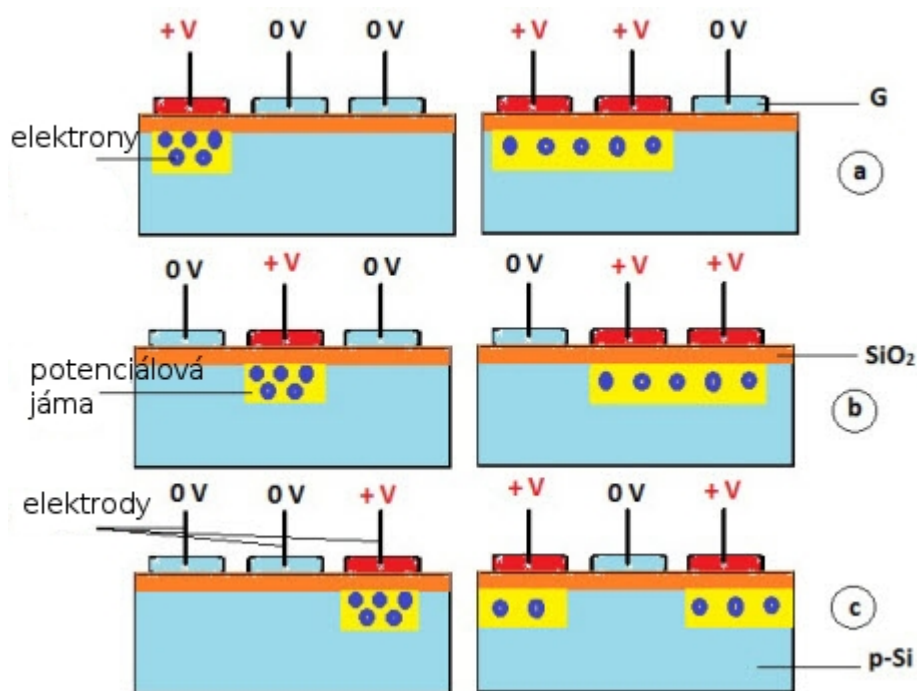
Obr. 12: Schéma fotonásobiče. Převzato z [12].

z optického na elektrický signál. Protože by jednotlivé elektrony z fotokatody nestačily na vytvoření dostatečného elektrického signálu, jsou vyražené elektrony urychleny na řadu elektrod, zvaných dynody, mezi kterými je spád napětí. Tyto dynody mají povrch z materiálů s větší sekundární emisí, což znamená, že je z nich po dopadu elektronu vyraženo více elektronů. Ty jsou opět urychleny elektrickým polem k další dynodě a skrz tuto kaskádu je signál zesílen a na konci sebrán anodou. Fotonásobiče jsou schopny zesílit signál mezi fotokatodou a anodou zhruba milionkrát s časovým rozlišením jednotlivých fotonů dopadajících za sebou v řádu jednotek nanosekund [13].

2.5.2 CCD

Tato součástka zažívá v posledních desetiletích obrovský rozvoj, díky svému všestrannému použití, kdekoliv je potřeba zaznamenat obrazovou informaci. Díky miniaturizaci dosahuje CCD velikých rozlišení, nedosažitelných jinými typy kvůli jejich mnohem prostornější konstrukci.

Tento detektor využívá opět fotoelektrického jevu, a to v polovodičích, nejběžněji



Obr. 13: Schéma sběru náboje z jednoho pixelu CCD. Převzato z [14].

v monokrystalech křemíku [13]. Na rozdíl od fotodiod, však není hned po ozáření vzniklý náboj sebrán, protože je elektroda oddělena od náboje tenkou vrstvou izolantu (obr. 13), běžně oxidu křemičitého SiO₂. Protože je na elektrody v našem případě přiveden trojfázový hodinový signál, posouvá se potenciálová jáma s nashromážděnými elektrony ve směru sběru náboje. Shluky elektronů jsou na okraji pásu postupně odečteny výstupním zesilovačem, který zesílí elektrický proud vzniklý nachytanými elektrony na úroveň proudu vhodnou k dalšímu zpracování signálu.

Jak již bylo řečeno, výhodou CCD je dobré rozlišení, ale také velice nízký šum. Nevýhodou ovšem je nutnost zabránit opětovnému ozáření v době sběru náboje, který trvá z jednoho pixelu zhruba 10 μ s [13], takže mrtvá doba detektoru velmi závisí na rozlišení.

Kapitola 3

Analytická chemie a její vybrané metody

Kvalitativní – určuje přítomnost určitých prvků ve vzorku

- Polarimetrie
- Refraktometrie
- Spektroskopické metody

Kvantitativní – určuje jednotlivé podíly prvků na složení vzorků

- Atomová emisní spektrometrie
- Atomová absorpční spektrometrie
- Hmotnostní spektrometrie
- Rentgenová fluorescence
- Nukleární magnetická rezonance
- Rentgenová fluorescence

3.1 Optická emisní spektrometrie

Tato kvantitativní analytická metoda, též často zvaná atomová emisní spektrometrie je založena na vyhodnocení elektromagnetického záření emitovaného atomy, jejichž stavy valenčních elektronů byly vhodným způsobem excitovány. Při návratu do základního stavu tyto

elektrony vyzáří energii ve formě emisí elektromagnetického záření, které má pro každý prvek charakteristické vlnové délky a jeho vyzářená intenzita je úměrná koncentraci prvku ve vzorku. Přestože spektrální čáry odpovídající přechodům valenčních elektronů se nachází v části elektromag. spektra mezi vlnovými délkami 10 až 1500nm používají se v praxi pouze vlnové délky 110 až 900 nm[2]. Měřená spektra tedy leží v oblastech ultrafialového, viditelného a částečně i infračerveného záření. K zaznamenání atomového čárového spektra je nutné, aby byly atomy ve vzorku v atomární formě a byly excitované do vyšších energetických stavů. Elektrický oblouk nebo jiskra patří mezi nejdéle používané excitační zdroje. Přístroje starší konstrukce používají k detekci záření fotonásobiče, modernější přístroje bývají vybavené polovodičovými detektory.

Možné druhy buzení:

- plamen
- jiskrový výboj
- obloukový výboj
- laser
- plazmový výboj

3.2 Atomová absorpční spektrometrie

Metoda absorpční spektrometrie je protikladem emisní spektrometrie (viz kapitola 2.3). Je založena na úbytku intenzity vzorkem procházejícího známého paprsku světla, a to díky absorpci světla vzorkem. Častou možností je zavedení roztoku do plamene, nebo grafitového atomizátoru, kde se roztok odpaří a molekuly přítomných sloučenin se rozruší. Snahou je, aby během atomizace vzniklo co nejméně ionizovaných atomů[2]. Poté se do vzorku zavede paprsek světla ze speciální výbojky, jehož fotony se mohou ve vzorku absorbovat za excitace atomů vzorku. Z analýzy porovnání prošlého svazku s počátečním, lze dle spektrálních čar a příslušných úbytků intenzit provést kvalitativní i kvantitativní analýzu vzorku.

3.2 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Jak již z názvu vyplývá, tato metoda používá spektrum v oblasti rentgenového záření, tedy vlnové délky zhruba 0,01 až 10 nm. Oproti viditelnému světlu mnohem energičtější rentgenové záření může vznikat při reakcích elementárních částic, nebo rozpadech radioaktivních prvků. Ale také vzniká jako takzvané sekundární rentgenové záření při ozařování látky vhodným (primárním) rentgenovým zářením. Tomuto jevu se říká rentgenová fluorescence[2] a využívá se touto metodou. Sekundárního rentgenové záření je způsobeno procesem, který začíná absorpcí primárního fotonu elektronem, který se fotoefektem uvolní z atomu a vytvoří volné místo (vakanci). Ta se zaplní přeskokem elektronu z vyšší energetické hladiny a vyzáří svou energii právě sekundárním (fluorescenčním) rentgenovým zářením s čárovým spektrem charakteristickým pro daný atom.

Kapitola 4

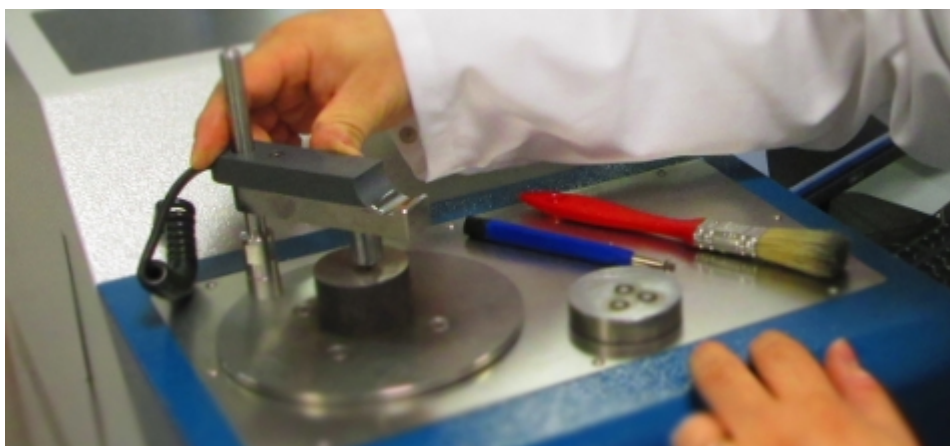
Konstrukce optických emisních spektrometrů

Aby byl spektrometr schopen změřit emisní spektrum vzorku, musí být část vzorku vypařena, aby bylo excitováno dostatek atomů k vytvoření měřitelného emisního spektra. K tomu jsou zapotřebí tři základní části spektrometru: excitační zdroj, optický systém a detekční systém.

4.1 Excitace

Jak již bylo shrnuto v (kapitole 3.1), je mnoho metod jak excitovat atomy v optické emisní spektrometrii. Tato práce se bude věnovat pouze excitaci pomocí jiskrového výboje, protože právě na takovýchto spektrometrech probíhala praktická část této práce.

Excitace jiskrou probíhá přivedením napětí mezi kladnou jiskřící elektrodu spektrometru a vzorek, který představuje zápornou elektrodu. Po předjiskření, které má za účel zbavit



Obr. 14: Příklad jiskřiště z laboratorního spektrometru. Převzato z [15].

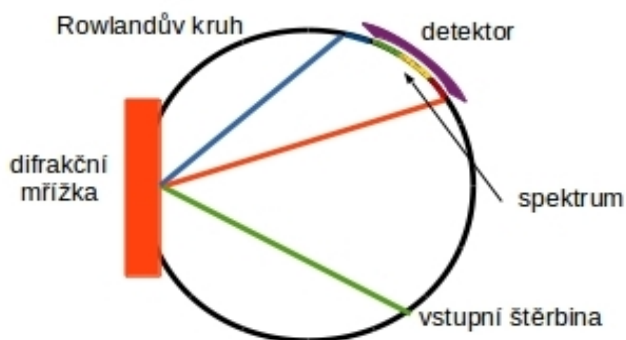
spektrometr pozůstatků z předchozích měření a uvolnit počáteční materiál vzorku do komory, probíhá jiskření sestávající z několika set jisker za sekundu po dobu pár sekund. Frekvenci a trvání je řízeno generátorem jisker, který zaručuje reprodukovatelnost a stabilitu měření. Celé jiskření probíhá v argonové atmosféře, aby se vyloučily vlivy reakce vzduchu se vzorkem, absorpce emitovaného spektra vzduchem a šly naměřit koncentrace prvků obsažených ve vzduchu, především dusíku.

V této inertní atmosféře za neustálého proplachování jiskřící komory argonem může být jiskřením dosaženo teploty až 10 000 K [2]. Z důvodu absence výrazného opotřebení elektrody, vydrží používaná wolframová elektroda dlouhý čas. Metoda excitace jiskřením je oproti excitaci výbojem přesnější, ale technologicky náročnější. Excitace jiskrou také klade mnohem větší požadavky na přípravu vzorku, ten musí být hladký a bez povrchového znečištění, které by mohlo zkreslit analýzu. Běžně se přikládá hladký vzorek na plynotěsný otvor do argonem zaplněné nebo promývané jiskřící komory.

4.2 Optický systém

Tento systém zajišťuje přenos signálu z jiskřící komory, rozdělení spektra a doručení signálů jednotlivých spektrálních čar do detektoru. Ideální by byl přenos světla beze ztrát přímou cestou, toto však většinou nebývá možné z důvodu velkých rozměrů takovéto konstrukce. Proto je světlo často vedeno do vstupní štěrbinu optického systému z jiskřící komory právě optickými vlákny. Spojné čočky umístěné co nejbližší jiskření zvyšují světelný výtěžek jiskření.

Již zmíněná absorpce ultrafialového záření vzduchem je obvykle řešena vyčerpáním



Obr. 15: Schéma Paschen-Rungeova rozmístění na Rowlandově kruhu.

hlavního prostoru optického systému. Nejčastěji bývají, jak vstupní štěrba, tak konkávní difrakční mřížka i detektor umístěny na takzvaném Rowlandově kruhu [2]. Průměr tohoto kruhu odpovídá ohniskové vzdálenosti takto zakřiveného konkávního zrcadla. Tímto uspořádáním se zajistí, že všechny obrazy přicházející z vstupní štěrbiny jsou ostré a v systému není potřeba žádného doostřování. Tomuto rozmístění se po jeho konstruktérech říká Paschen-Rungeovo rozmístění[17].

4.3 Detekční systém

Světlo je v optickém systému pomocí reflexní difrakční mřížky rozděleno na jednotlivé spektrální čáry. Když se ještě k detekci používali fotodiody bylo je nutné vždy nastavit na další měření jiného prvku, protože bylo možné měřit pouze jednotlivé spektrální čáry. Dle rozdělení podle zpracování signálu existují dva typy spektrometrů, sekvenční [2], které snímají spektrum postupně a simultánní (viz kapitola 4.2), které měří celé spektrum naráz. Simultánní mají výhodu rychlejší analýzy, ale jsou také složitější a dražší. Tento rozdíl se však s rozvojem stále levnějších CCD smazává.



Obr. 16: Rozmístění detektorů CCD v geometrii Paschen-Runge. Převzato z [16].

Všechny laboratorní spektrometry s nimiž byla měřena praktická část této práce byly konstrukce Paschen-Runge s detektory CCD viz (obr. 16). Toto umístění CCD zajišťuje plynulé proměření celého emisního spektra bez mezer.

Kapitola 5

Vyhodnocení mezilaboratorních srovnávacích zkoušek

Praktická část této práce je demonstrována na dvou z 15 protokolů vypracovaných v rámci mezilaboratorních srovnávacích zkoušek mezi laboratořemi společnosti Škoda Auto. Z těchto 15 vzorků bylo 9 převzato z mezilaboratorního porovnávání zkoušek SPL Bohumín, 4 vzorky nízkolegovaných ocelí, 1 vzorek litiny a 4 vzorky slitiny hliníku. Dále bylo měřeno 6 vzorků ocelí, které byly dodány přímo kovárnou Škoda Auto.

Uvedené protokoly se týkají vzorku nízkolegované oceli s označením O4 a vzorku litiny s označením L1. Pro vzorek O4 byly měřeny prvky: C, Si, Mn, P, S, Cr, Mo, Ni, Cu, Al, N a pro vzorek L1 byly měřeny prvky: C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Cu, Mo, V, Ti a Sn.

5.1. Obecné zásady mezilaboratorních srovnávacích zkoušek.

5.1.1 Obor testování

Stanovení koncentrací jednotlivých prvků v kovových materiálech pomocí optické emisní spektrometrie z pevné plochy vzorku. Všechna měření probíhala na nemobilních laboratorních spektrometrech s buzením za pomoci elektrického jiskření v argonové atmosféře.

5.1.2 Cíle testování

- Vzájemné mezilaboratorní srovnání laboratoří Škoda Auto, a.s. v měření metodou OES. Účastníkem zkoušek byly 3 laboratoře: centrální laboratoř v Mladé Boleslavi, laboratoř Vrchlabí a laboratoř kovárny v Mladé Boleslavi.
- Zhodnotit schopnost laboratoří Škoda Auto, a.s. měřit pomocí OES ve vztahu k požadavkům příslušných národních a mezinárodních norem v návaznosti na mezilaboratorní porovnávání zkoušek akreditované SPL Bohumín.
- Poskytnout laboratořím zpětnou vazbu pro optimalizaci systému řízení jakosti.

5.1.3 Metodika

Mezilaboratorní srovnávací zkoušky byly provedeny v rámci této bakalářské práce. MSZ byly provedeny dle vzoru mezilaboratorního porovnávání zkoušek akreditované společnosti SPL Bohumín, vycházejíc z normy ISO 17043 dle NATA.

5.1.4 Zkušební vzorek

Zkušební vzorek byl převzat z mezilaboratorního porovnávání zkoušek SPL Bohumín, kde byla zajištěna a ověřena jeho homogenita postupy převzatými z norem a praxe (viz kap. 5.2.1, resp kap 5.3.1).

5.1.5 Kriteria a vyhodnocení

Střední hodnota výsledků jednotlivých laboratoří je určena aritmetickým průměrem $\bar{x}$ z pěti jednotlivých měření danou laboratoří. Tato hodnota představuje výsledek měření daného prvku pro jednotlivou laboratoř. Odhad střední hodnoty srovnávacích zkoušek X_Z je počítán jako průměr ze všech tří výsledků měření daného prvku laboratořemi po případném vyloučení odlehlých hodnot[4], typicky pomocí Grubbsova testu. Také je spočítána jeho směrodatná odchylka S_Z .

Je počítán Z-scoring[18] Z pro jednotlivé laboratoře reprezentované jejich střední

hodnotou x . Za vztažnou hodnotu Z-scoringu je vzata hodnota X , protože je to nejpřesnější odhad skutečné hodnoty. Vychází z mezilaboratorního porovnávání zkoušek (dále jen MPZ) SPL Bohumín, kde je tato hodnota počítána z výsledků typicky několika desítek laboratoří a porovnávána s referenční hodnotou akreditované laboratoře. Navázání na toto mezilaboratorní porovnávání byl také účel použití vzorku ze zkoušek SPL.

Pro Z-scoring je brána směrodatná odchylka S_N , která vychází z programu TPP-Fe, sp (2007) laboratoře SPL Bohumín[18]. Tento program vychází z mnoha ročníků předchozích porovnávání zkoušek a dle popisu je směrodatná odchylka S_N ve srovnání s normami přísnější než norma ASTM E 415 a srovnatelná s normou ON 420591. Z-scoring je počítán dle vztahu:

$$Z = \frac{x - X}{S_N} \quad (4)$$

Pro rozšíření v průmyslu považujeme za vyhovující Z , které spadá do intervalu $-2 \leq Z \leq 2$.

5.2 Specifické údaje pro vzorek O4

5.2.1 Zkušební vzorek O4 a test homogeneity

Vzorek byl převzat z MPZ SPL Bohumín, pochází z tyče jakosti dle ČSN 413240 a prošel testem homogeneity v laboratoři akreditované ČIA. Homogenita byla posouzena ke vztahu k předpokládaným odchylkám S_N a homogenita byla hodnocena analýzou rozptylu ANOVA [4], včetně párového porovnání dvojic jednotlivých rozesílaných vzorků. Tento vzorek byl v MPZ SPL Bohumín posouzen jako homogenní.

5.2.2 Vztažné hodnoty pro scoring vzorku O4

Následující tabulka shrnuje všechny hodnoty pro oba soubory MPZ Bohumín i mezilaboratorních srovnávacích zkoušek této práce pro různé měřené prvky.

Prvek	$\bar{X}$	$\bar{X}_z$	S_N	S_z
C	0,357	0,359	0,007	0,017
Si	1,255	1,267	0,028	0,018
Mn	1,213	1,203	0,021	0,017
P	0,0191	0,0161	0,0021	0,0014
S	0,0090	0,0069	0,0013	0,0016
Cr	0,0760	0,0763	0,0040	0,0024
Mo	0,0133	0,0135	0,0024	0,0020
Ni	0,0215	0,0188	0,0024	0,0008
Cu	0,0160	0,0155	0,0021	0,0008
Al	0,0238	0,0246	0,0026	0,0007
N	0,0076	0,0055	0,0007	0,0005

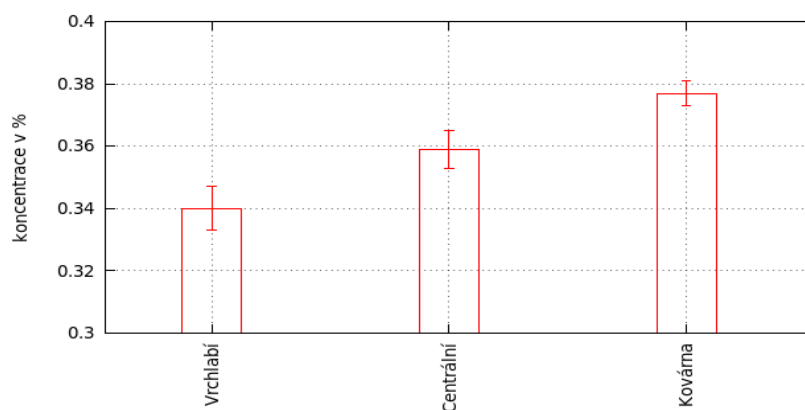
Tab. 1: Vztažené hodnoty pro výpočty Z-scoringu a vypočítané celkové hodnoty průměrů tří laboratoří $\bar{X}_z$ a jejich odchylky S_z .

5.2.3 Výsledky mezilaboratorních srovnávacích zkoušek vzorku O4

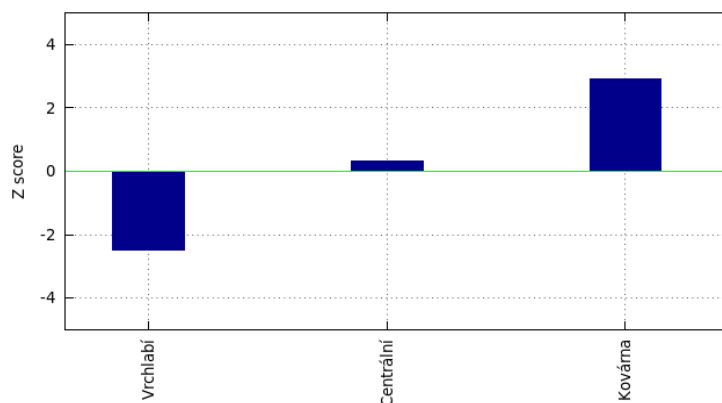
Uhlík C:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kováma
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,346	0,356	0,377
	0,331	0,357	0,374
	0,346	0,37	0,383
	0,342	0,357	0,380
	0,333	0,356	0,373
$\bar{x}$	0,340	0,359	0,377
s	0,007	0,006	0,004
Z	-2,5	0,3	2,9

Tab. 2: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření uhlíku.



Obr. 17: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.



Obr. 18: Z-scoring měření uhlíku.

Výsledky pro ostatní prvky vzorku O4 jsou v **Příloze**.

5.2.4 Diskuze výsledků pro vzorek O4

Pro šest legovacích prvků C, Si, Mn, Cr, Mo a Cu v této matici železa jsou celkové průměry měření laboratoří Škoda Auto, a.s. X_Z odlišné od hodnot měření MPZ SPL Bohumín méně než jedna směrodatná odchylka S_Z . Naopak celkové průměry měření pro P, S, Ni, Al a N se odchylují od hodnot měření z MPZ Bohumín o více než S_Z . Avšak kromě dusíku se pro všechny prvky překrývají intervaly nejistoty X a X_Z . Dusík nebyl naměřen Centrální laboratoří v Mladé Boleslavi a ostatní dvě laboratoře jej měřily pouze orientačně. To je způsobené zejména problémy s utěsněním jiskřící komory a potřebou zajistit dostatečné proplachování komory argonem, což je dáno konstrukcí spektrometrů, a také díky malé koncentraci příměsi dusíku v tomto vzorku.

S výjimkou uhlíku a síry byla souhrnná směrodatná odchylka měření laboratoří Škoda Auto, a.s. S_Z menší než směrodatná odchylka odvozená z SPL Bohumín S_N , navzdory offsetovým chybám mezi měřeními jednotlivých laboratoří.

V porovnání Z-scoringu se nevešla do hraničního limitu $\pm 2 Z_N$, pouze měření pro C, P, S a N, a to pro P a S pouze měření laboratoře ve Vrchlabí. Tato nepřesná měření jsou nejčastěji způsobena nepřesnou kalibrací, či nevyhovujícím kalibračním vzorkem, což lze pozorovat na již zmíněných velkých offsetových chybách, ačkoliv je většina rozptylů jednotlivých měření malá. V ostatních případech měření laboratoří Škoda Auto, a.s. splňovalo požadovanou přesnost měření.

5.3 Specifické údaje pro vzorek L1

5.3.1 Zkušební vzorek L1 a test homogeneity

Vzorek byl převzat z MPZ SPL Bohumín, byl odlit z indukční tavicí pece do kovové formy. Materiál prošel testem homogeneity, pro který byla data naměřena v laboratoři Moravské železářny, a.s. Olomouc. Homogenita byla posouzena ke vztahu k předpokládaným odchylkám S_N a homogenita byla hodnocena analýzou rozptylu ANOVA [4], včetně párového porovnání dvojic jednotlivých rozesílaných vzorků. Tento vzorek byl v MPZ SPL Bohumín posouzen jako homogenní.

5.3.2 Vztažné hodnoty pro scoring vzorku L1

Následující tabulka shrnuje všechny hodnoty pro oba soubory MPZ Bohumín i mezilaboratorních srovnávacích zkoušek této práce pro různé měřené prvky.

Prvek	$\bar{X}$	$\bar{X}_Z$	S_N	S_Z
C	3,988	4,009	0,055	0,067
Mn	0,533	0,529	0,012	0,012
Si	0,815	0,808	0,020	0,021
P	0,1024	0,1092	0,0040	0,0023
S	0,0181	0,0218	0,0017	0,0010
Cr	0,3400	0,3280	0,0100	0,0030
Ni	0,1050	0,1020	0,0050	0,0027
Cu	0,0257	0,0257	0,0026	0,0013
Mo	0,1300	0,1273	0,0080	0,0088
V	0,1170	0,1193	0,0050	0,0049
Ti	0,0530	0,0529	0,0040	0,0012
Sn	0,0132	0,0129	0,0013	0,0007

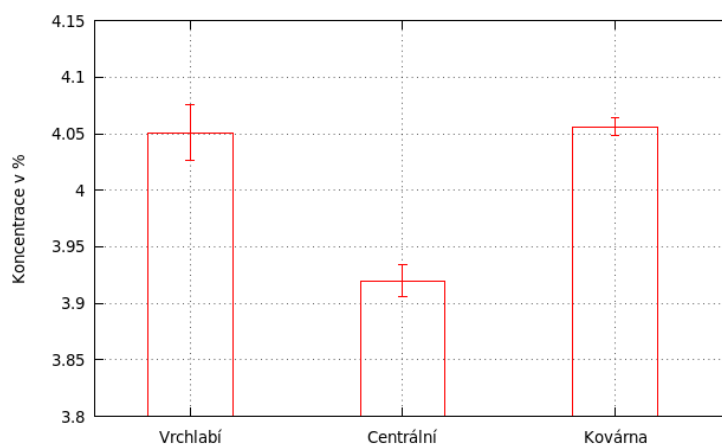
Tab. 3: Vztažné hodnoty pro výpočty Z-scoringu a vypočítané celkové hodnoty průměrů tří laboratoří $\bar{X}_Z$ a jejich odchylky S_Z .

5.3.3 Výsledky mezilaboratorních srovnávacích zkoušek vzorku L1

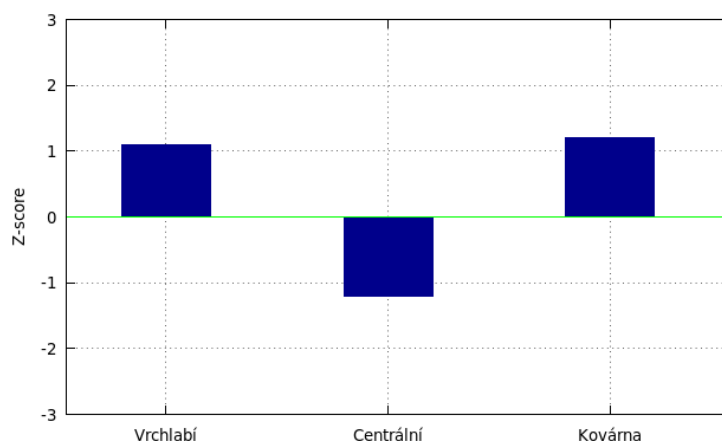
Uhlík C:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kováma
Jednotlivá měření v % koncentrace	4,015	3,93	4,049
	4,053	3,932	4,056
	4,071	3,897	4,048
	4,039	3,915	4,067
	4,075	3,925	4,061
$\bar{x}$	4,051	3,920	4,056
s	0,025	0,014	0,008
Z	1,1	-1,2	1,2

Tab. 4: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření uhlíku.



Obr. 19: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.



Obr. 20: Z-scoring měření uhlíku.

Výsledky pro vybrané ostatní prvky vzorku L1 jsou v **Příloze**.

5.3.4 Diskuze výsledků pro vzorek L1

Celkové průměry měření laboratoří Škoda Auto, a.s. X_Z jsou odlišné od hodnot měření MPZ SPL Bohumín méně než jedna směrodatná odchylka S_N pro 9 z 12 přísadových prvků kromě fosforu, síry a chromu. V případě mědi a titanu byl souhrnný výsledek laboratoří Škoda Auto, a.s. velmi přesný. Kromě síry se pro všechny prvky překrývají intervaly nejistoty hodnot X a X_Z . Síra je v případě tohoto měření nejproblematictější prvkem, což bylo ovšem předpokládáno vzhledem k jejím vlastnostem. Pro doplňující měření síry se proto běžně používají jiné měřicí metody, typicky spalovací analyzátory.

Kromě uhlíku, křemíku a molybdenu byla souhrnná směrodatná odchylka měření laboratoří Škoda Auto, a.s. S_Z menší než směrodatná odchylka odvozená z SPL Bohumín S_N , takže soubor laboratoří Škoda Auto, a.s. vykazoval kromě zmíněných případů oproti normám menší rozptyl.

V porovnání Z-scoringu se nevešla do hraničního limitu $\pm 2 Z_N$, pouze měření pro fosfor a síru. Tato nepřesná měření jsou, kromě již zmiňovaných problematických vlastností síry, nejčastěji způsobena nepřesnou kalibrací, či nevyhovujícím kalibračním vzorkem, což lze pozorovat na velkých offsetových chybách, ačkoliv je většina rozptylů jednotlivých měření malá. V ostatních případech měření laboratoří Škoda Auto, a.s. splňovalo požadovanou přesnost měření.

Závěr

V první části práce jsou shrnuty fyzikální principy optické emisní spektrometrie, včetně krátkého historického úvodu a ostatní metody hutní analýzy.

V druhé části práce jsou na dvou z 15 vzorků demonstrovány mezilaboratorní srovnávací zkoušky mezi třemi laboratořemi Škoda Auto. Pro potřeby těchto zkoušek byly použity převážně bývalé vzorky z pravidelného mezilaboratorního porovnávání zkoušek SPL Bohumín. Tyto vzorky byly použity z důvodu rozsáhlého přeměření těchto vzorků velkým počtem domácích i zahraničních laboratoří a možností zaručit homogenitu vzorků a právě navázáním srovnávacích zkoušek na prověřené hodnoty již porovnané s používanými normami.

Vlastní měření srovnávacích zkoušek bylo provedeno pracovníky jednotlivých laboratoří Škoda Auto, po diskuzích týkajících se běžných postupů a způsobů, jak snížit rizikové faktory během procesu měření. Mezi nejdůležitějšími faktory ovlivňujícími měření byla kalibrace, povrchová úprava a posloupnost měření vzorků spojená s nutností pročištění jiskřící komory. Protože optická emisní spektrometrie, jako kalibrační měřicí metoda, je závislá na přesných kalibračních materiálech, byla především znevýhodněna odlehlejší laboratoř ve Vrchlabí oproti zbývajícím dvěma Boleslavským laboratořím. Vliv povrchové úpravy vzorků byl omezen stejným opracováním povrchů u všech vzorků.

Výsledky jednotlivých měření jsou diskutovány na konci každého protokolu. Obecně lze říci, že laboratoře Škoda Auto jsou na vysoké úrovni v hutní analýze pomocí optické emisní spektrometrie.

Literatura

- [1] ŠTOLL, Ivan. *Dějiny fyziky*. 1. vyd. Praha: Prometheus, 2009, 582 s., [16] s. barev. obr. příl. ISBN 978-80-7196-375-2.
- [2] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997, 218 s. ISBN 80-7194-114-x.
- [3] MALÝ, Petr. *Optika*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2008, 361 s. ISBN 978-80-246-1342-0.
- [4] MELOUN, Milan a Jiří MILITKÝ. *Kompendium statistického zpracování dat*. Vyd. 3., V nakl. Karolinum 1. Praha: Karolinum, 2012, 982 s. ISBN 978-80-246-2196-8.
- [5] URL: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>, [cit. 2015-9-19].
- [6] Vytápíme plynem. Tzbinfo: technická zařízení budov, URL: <http://energetika.tzb-info.cz/docu/clanky/0058/005802o10.jpg>, [cit. 2015-9-19].
- [7] URL: <http://violet.pha.jhu.edu/~wpb/spectroscopy/basics.html>, [cit. 2015-9-19].
- [8] URL: <http://polar-peza.euweb.cz/svetlo.html>, [cit. 2015-9-19].
- [9] URL: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/staticka-pole-a-strasak-elf-versus-lidske-zdravi—13347>, [cit. 2015-9-19].
- [10] URL: <http://vojtahanak.cz/files/edu/kmity/difrakce.html>, [cit. 2015-9-19].

- [11] URL: http://www.kevs.ca/martin/astro/au/unit2/53/chp5_3.html, [cit. 2015-9-19].
- [12] URL: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/747-fotonasobic>, [cit. 2015-9-19].
- [13] GERNDT, Josef a Petr PRŮŠA. *Detektory ionizujícího záření*. 2., přeprac. vyd. V Praze: České vysoké učení technické, 2011, 182 s. ISBN 978-80-01-04710-1.
- [14] URL: <http://www.elprocus.com/know-about-the-working-principle-of-charge-coupled-device/>, [cit. 2015-9-19].
- [15] URL: <http://www.fratellibigaran.com/en/spectrometer/>, [cit. 2015-9-19].
- [16] URL: <http://www.repamet.com/oesbakis.htm>, [cit. 2015-9-19].
- [17] BY WOLFGANG KIAUKA .. *Optical emission spectrometry*. Wuppertal: Castell-Verl, 2005. ISBN 3934255248.
- [18] Bogumská, Iva. Spl Bohumín, URL: <http://www.spl-bohumin.cz/porovnani.htm>, [cit. 2015-9-19].

Příloha

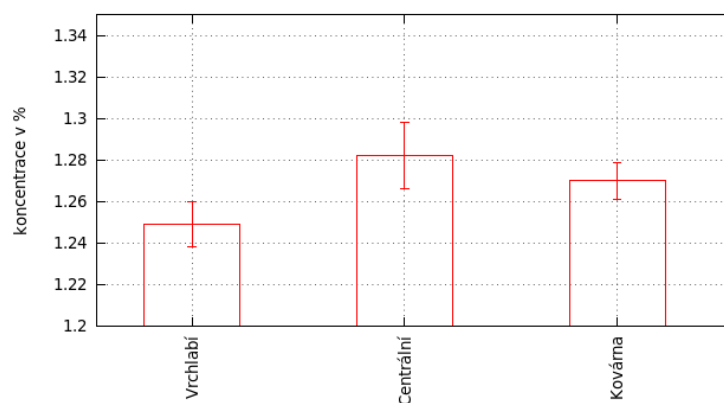
Data pro prvky vzorku nízkolegované oceli O4 a pro vybrané prvky
litiny L1 (str. 49).

Ostatní prvky vzorku O4:

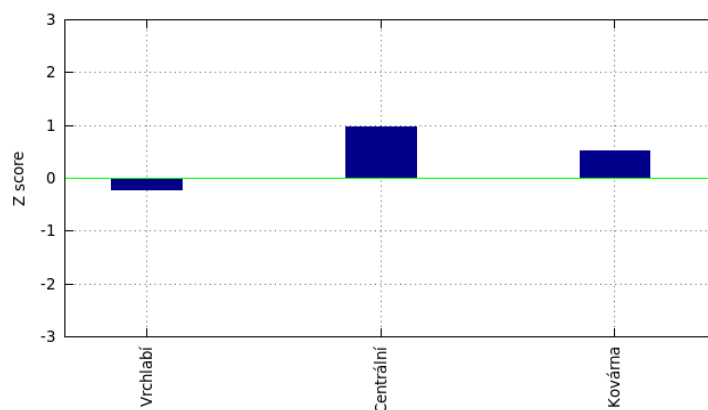
Křemík Si:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kováma
Jednotlivá měření v % koncentrace	1,266	1,279	1,282
	1,240	1,266	1,263
	1,254	1,298	1,259
	1,247	1,300	1,275
	1,238	1,267	1,269
$\bar{x}$	1,249	1,282	1,270
s	0,011	0,016	0,009
Z	-0,2	1,0	0,5

Tab. 5: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření křemíku.



Obr. 21: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

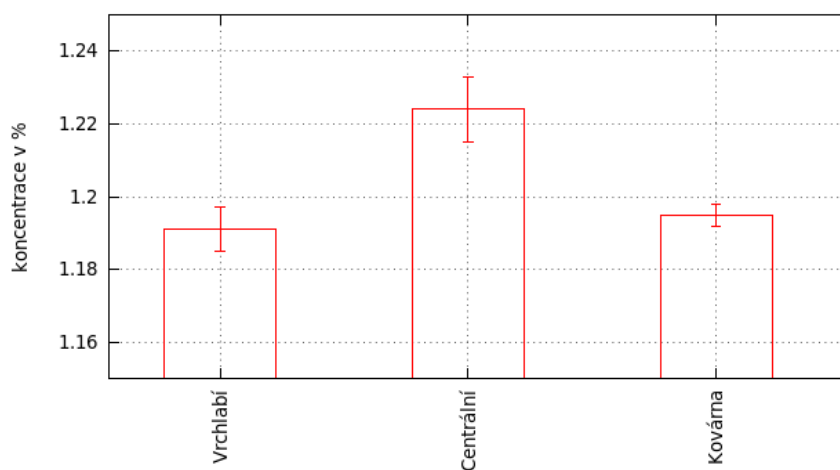


Obr. 22: Z-scoring měření křemíku.

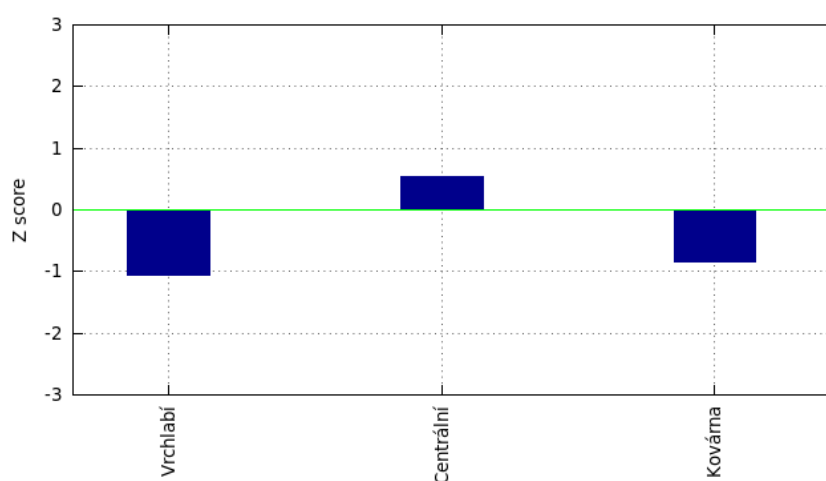
Mangan **Mn**:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kovárna
Jednotlivá měření v % koncentrace	1,191	1,234	1,196
	1,181	1,217	1,193
	1,196	1,216	1,198
	1,196	1,235	1,197
	1,190	1,219	1,192
$\bar{x}$	1,191	1,224	1,195
s	0,006	0,009	0,003
Z	-1,1	0,5	-0,8

Tab. 6: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření manganu.



Obr. 23: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

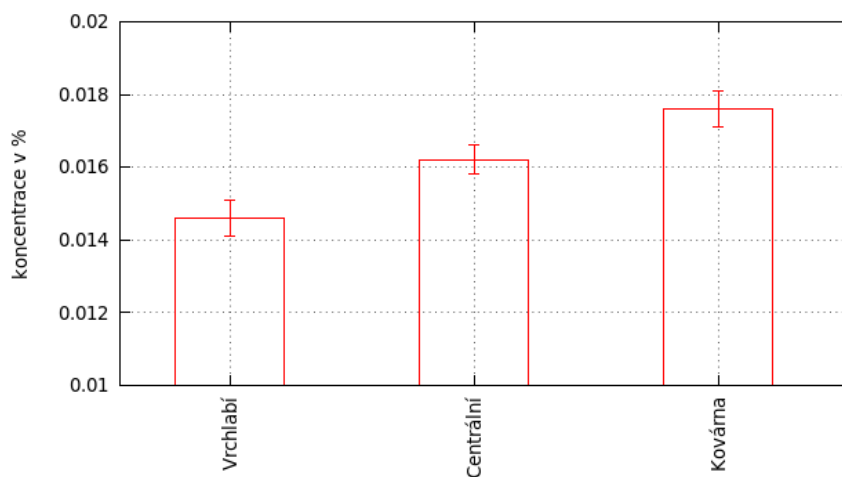


Obr. 24: Z-scoring měření manganu.

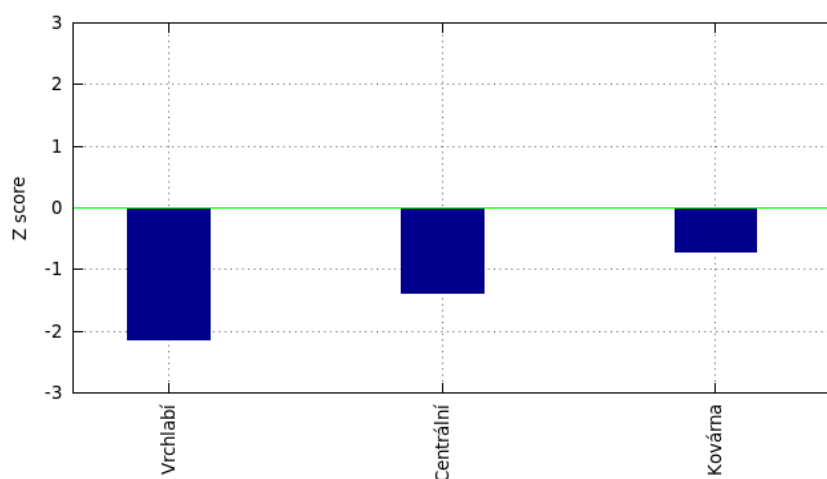
Fosfor **P**:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kováma
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,015	0,017	0,017
	0,014	0,016	0,018
	0,015	0,016	0,017
	0,015	0,016	0,018
	0,014	0,016	0,018
$\bar{x}$	0,0146	0,0162	0,0176
s	0,0005	0,0004	0,0005
Z	-2,1	-1,4	-0,7

Tab. 7: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření fosforu.



Obr. 25: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

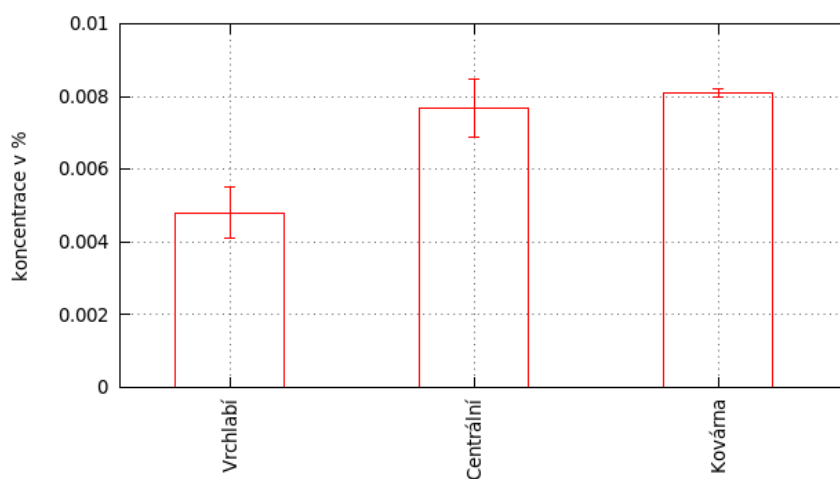


Obr. 26: Z-scoring měření fosforu.

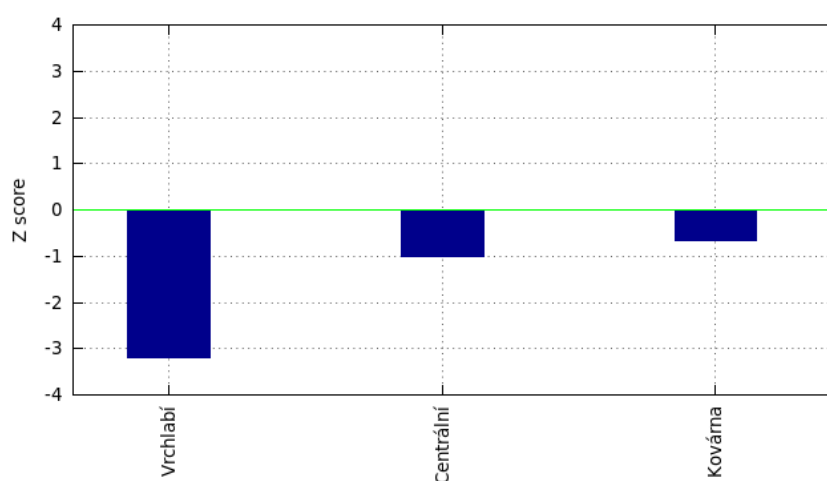
Síra S:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kovárna
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,0052	0,0084	0,0082
	0,0052	0,0085	0,0081
	0,0052	0,0066	0,0083
	0,0050	0,0072	0,0080
	0,0036	0,0078	0,0081
$\bar{x}$	0,0048	0,0077	0,0081
s	0,0007	0,0008	0,0001
Z	-3,2	-1,0	-0,7

Tab. 8: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření síry.



Obr. 27: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

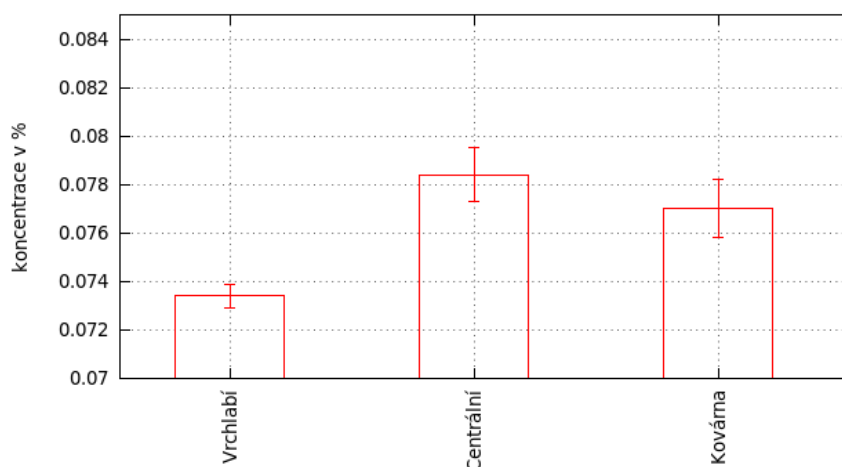


Obr. 28: Z-scoring měření síry.

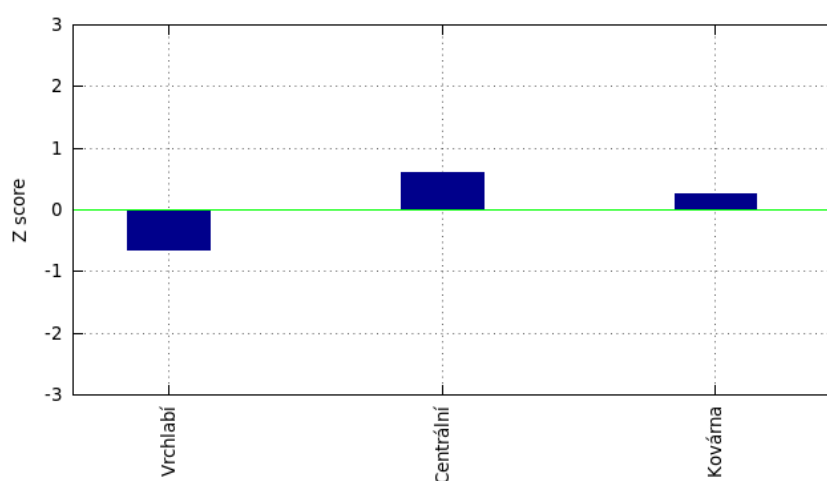
Chrom Cr:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kovárna
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,074	0,080	0,076
	0,073	0,077	0,076
	0,073	0,078	0,079
	0,074	0,078	0,077
	0,073	0,079	0,077
$\bar{x}$	0,0734	0,0784	0,0770
s	0,0005	0,0011	0,0012
Z	-0,7	0,6	0,3

Tab. 9: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření chromu.



Obr. 29: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

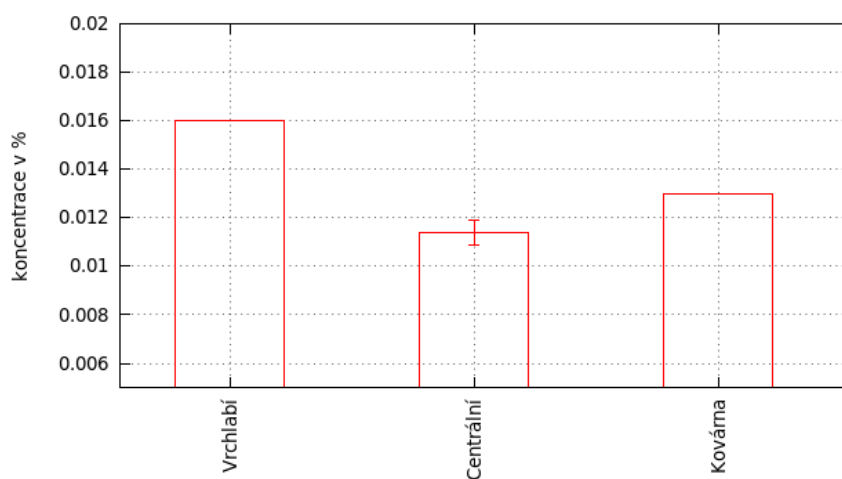


Obr. 30: Z-scoring měření chromu.

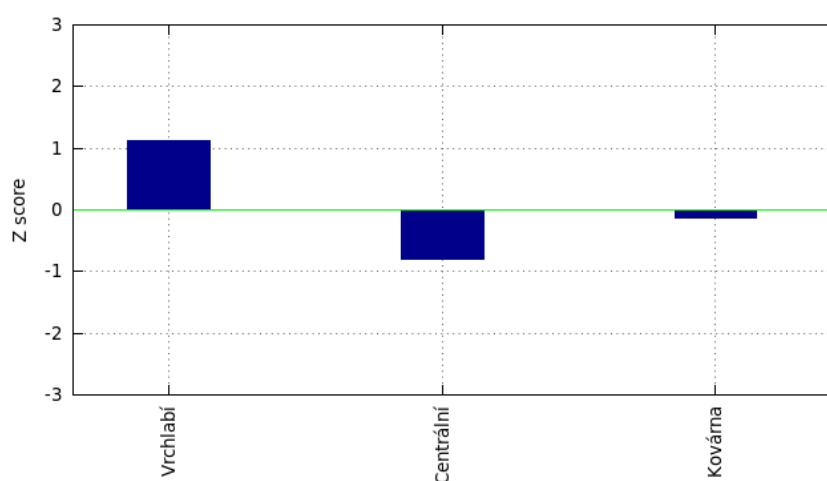
Molybden **Mo**:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kovárna
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,016	0,012	0,013
	0,016	0,011	0,013
	0,016	0,011	0,013
	0,016	0,011	0,013
	0,016	0,012	0,013
$\bar{x}$	0,0160	0,0114	0,0130
s	0,0000	0,0005	0,0000
Z	1,1	-0,8	-0,1

Tab. 10: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření molybdenu.



Obr. 31: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

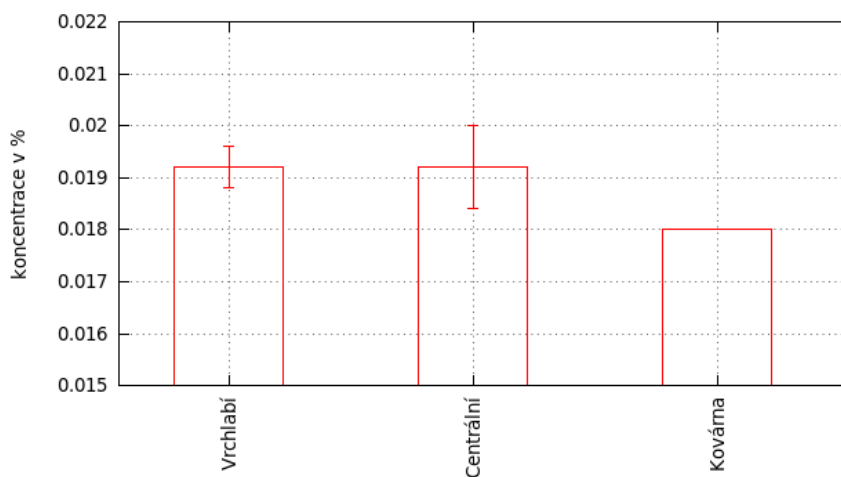


Obr. 30: Z-scoring měření molybdenu.

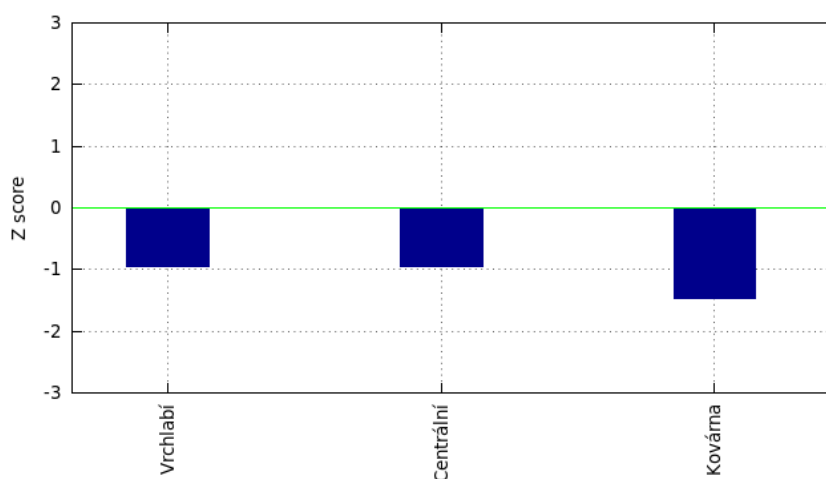
Nikl **Ni**:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kováma
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,019	0,020	0,018
	0,019	0,019	0,018
	0,02	0,018	0,018
	0,019	0,019	0,018
	0,019	0,020	0,018
$\bar{x}$	0,0192	0,0192	0,0180
s	0,0004	0,0008	0,0000
Z	-1,0	-1,0	-1,5

Tab. 11: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření niklu.



Obr. 33: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

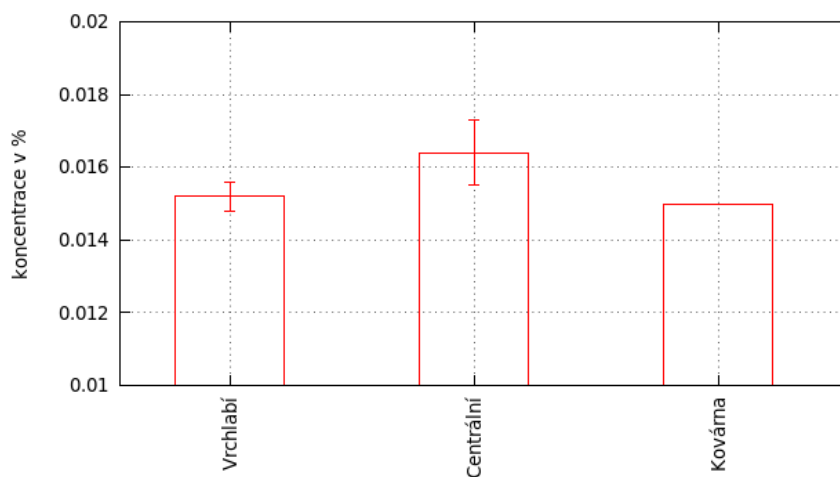


Obr. 34: Z-scoring měření niklu.

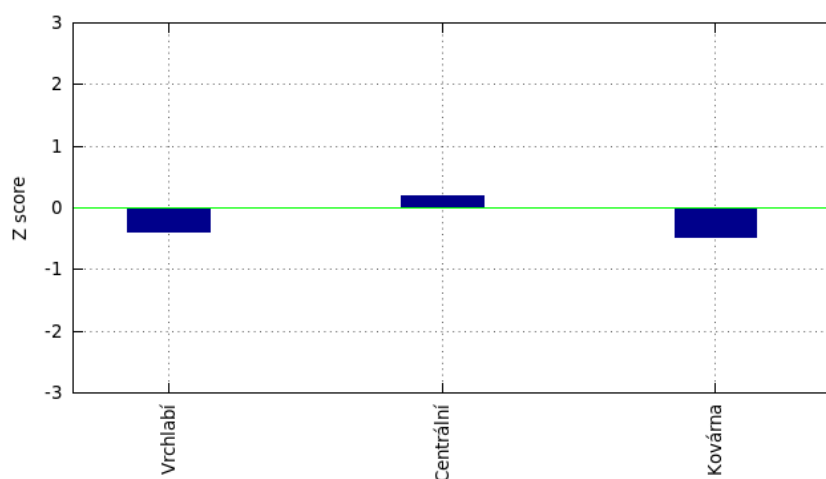
Měď Cu:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kovárna
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,015	0,016	0,015
	0,015	0,016	0,015
	0,016	0,016	0,015
	0,015	0,016	0,015
	0,015	0,018	0,015
$\bar{x}$	0,0152	0,0164	0,0150
s	0,0004	0,0009	0,0000
Z	-0,4	0,2	-0,5

Tab. 12: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření mědi.



Obr. 35: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

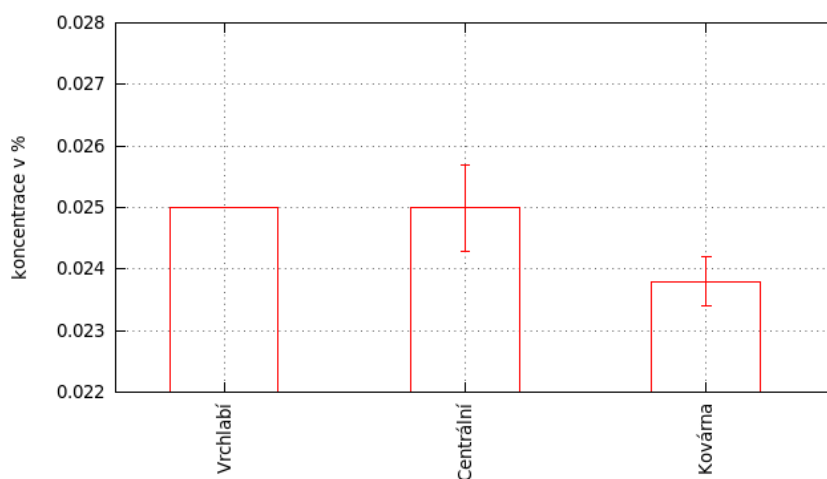


Obr. 36: Z-scoring měření mědi.

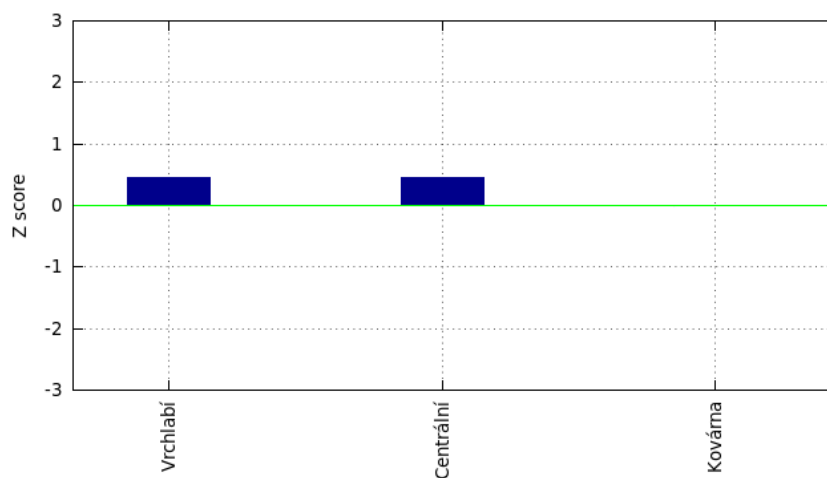
Hliník **Al**:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kováma
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,025	0,025	0,024
	0,025	0,025	0,024
	0,025	0,024	0,024
	0,025	0,026	0,023
	0,025	0,025	0,024
$\bar{x}$	0,0250	0,0250	0,0238
s	0,0000	0,0007	0,0004
Z	0,5	0,5	0,0

Tab. 13: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření hliníku.



Obr. 37: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.



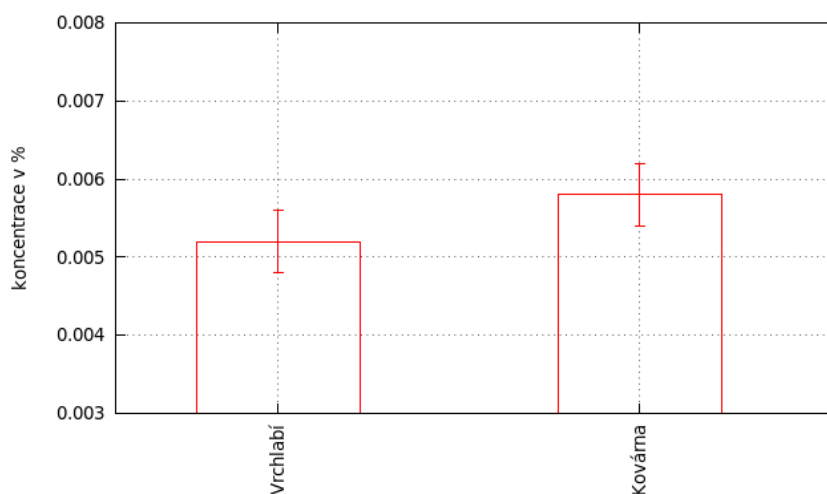
Obr. 38: Z-scoring měření hliníku.

Dusík N:

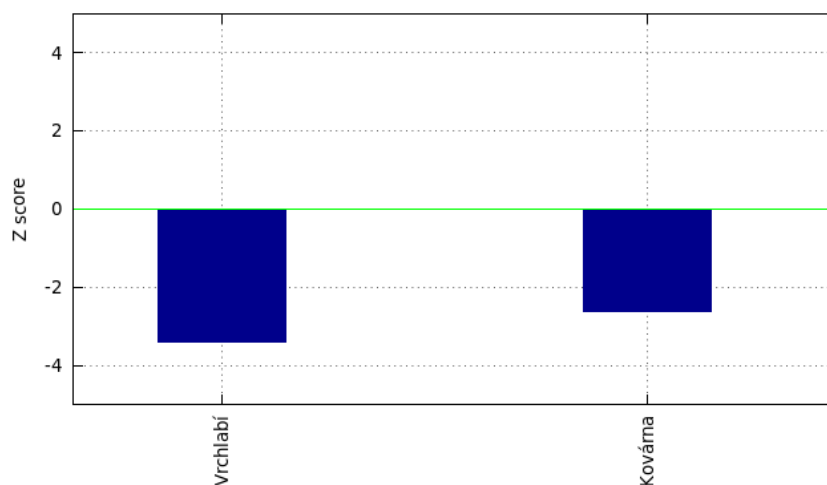
(Dusík nebyl z technických důvodů v Centrální laboratoři Škoda Auto naměřen)

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kováma
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,0054	Nenaměřeno	0,0052
	0,0049		0,0062
	0,0059		0,0058
	0,0049		0,0059
	0,0050		0,0057
$\bar{x}$	0,0052	-	0,0058
s	0,0004	-	0,0004
Z	-3,4	-	-2,6

Tab. 14: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření dusíku.



Obr. 39: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.



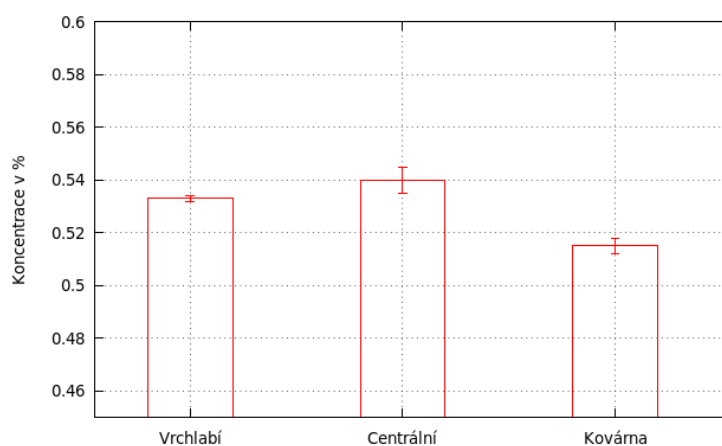
Obr. 41: Z-scoring měření dusíku.

Vybrané prvky vzorku L1:

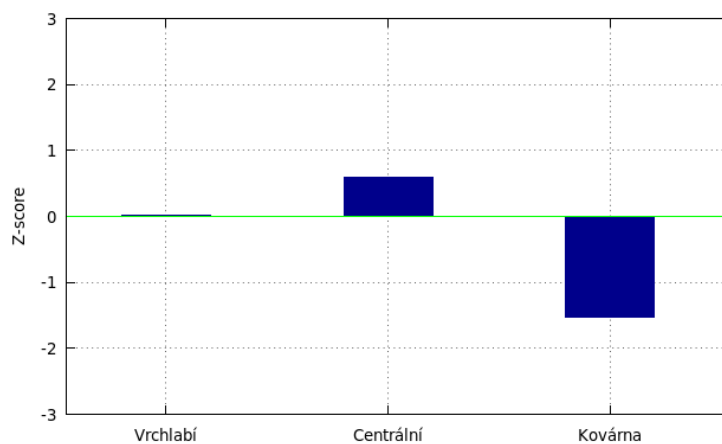
Mangan **Mn**:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kovárna
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,531	0,537	0,512
	0,534	0,542	0,520
	0,533	0,544	0,512
	0,535	0,545	0,515
	0,533	0,533	0,515
$\bar{x}$	0,5332	0,5402	0,5148
s	0,0015	0,0051	0,0033
Z	0,0	0,6	-1,5

Tab. 15: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchytky s a z-score měření manganu.



Obr. 42: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

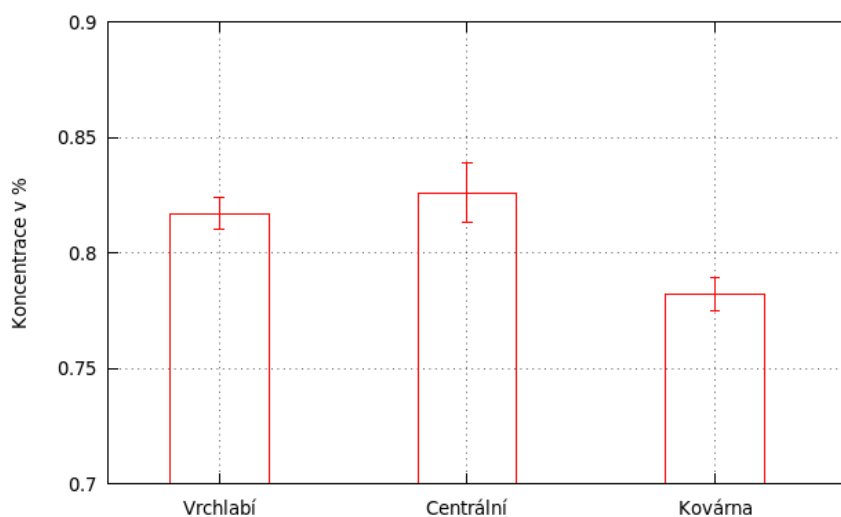


Obr. 43: Z-scoring měření manganu.

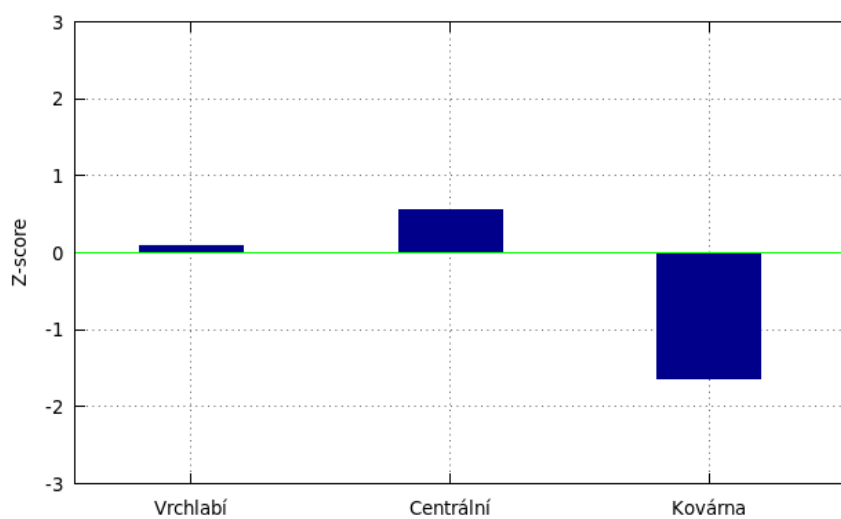
Křemík Si:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kovárna
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,824	0,839	0,787
	0,809	0,840	0,776
	0,816	0,814	0,787
	0,812	0,816	0,773
	0,824	0,821	0,789
$\bar{x}$	0,817	0,826	0,782
s	0,007	0,013	0,007
Z	0,1	0,5	-1,6

Tab. 16: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření křemíku.



Obr. 44: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

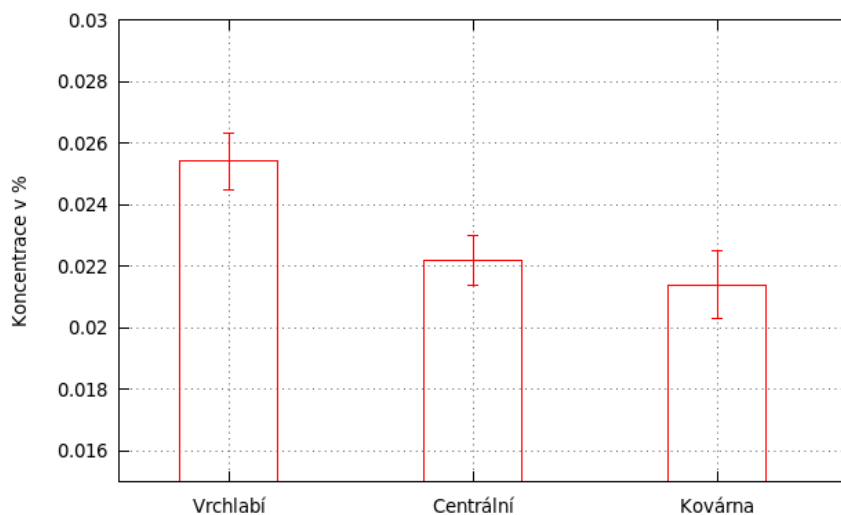


Obr. 45: Z-scoring měření křemíku.

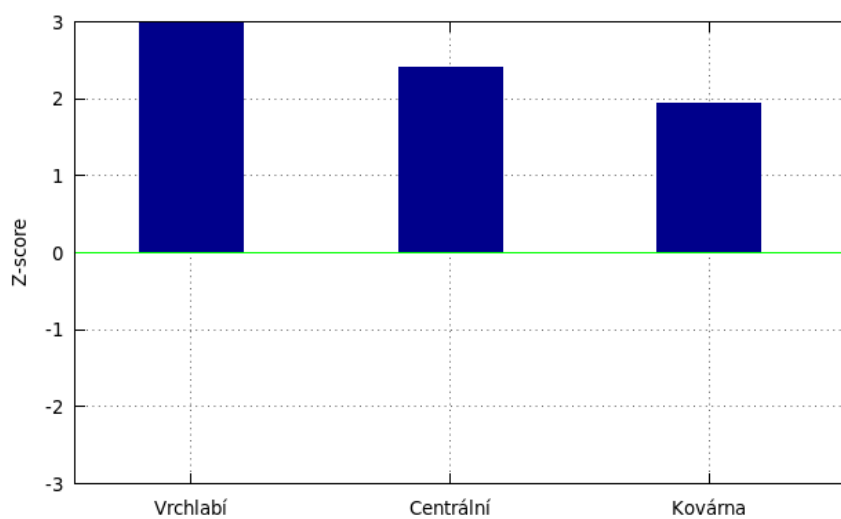
Síra S:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kovárna
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,0260	0,0220	0,0200
	0,0260	0,0210	0,0230
	0,0250	0,0230	0,0210
	0,0240	0,0220	0,0210
	0,0260	0,0230	0,0220
$\bar{x}$	0,0254	0,0222	0,0214
s	0,0009	0,0008	0,0011
Z	4,3	2,4	1,9

Tab. 17: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření síry.



Obr. 46: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

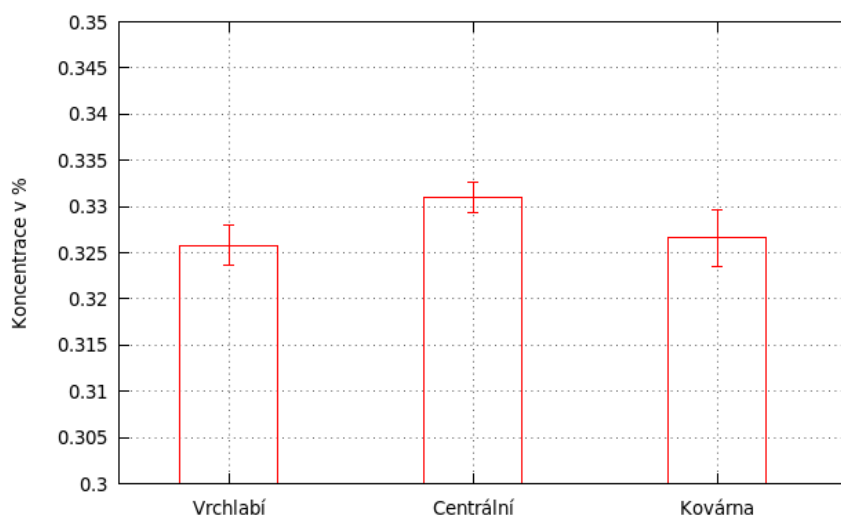


Obr. 47: Z-scoring měření síry.

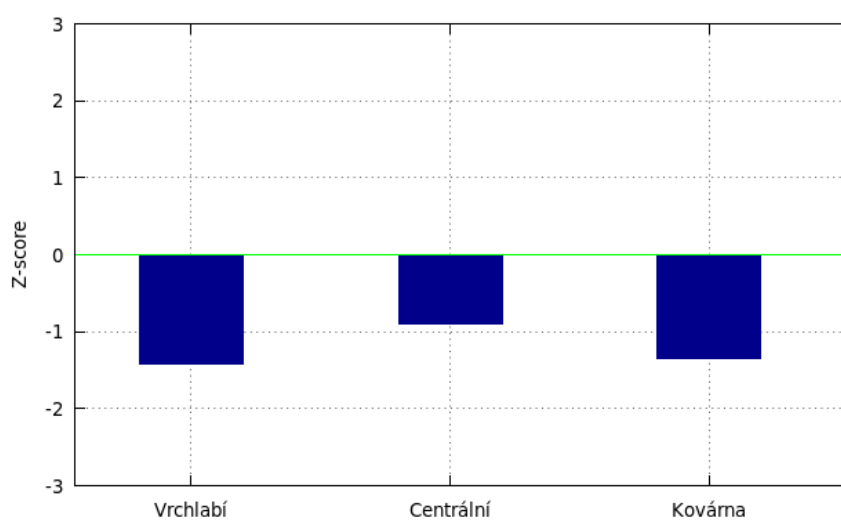
Chrom Cr:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kováma
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,329	0,329	0,324
	0,326	0,332	0,332
	0,325	0,330	0,326
	0,326	0,333	0,326
	0,323	0,331	0,325
$\bar{x}$	0,3258	0,3310	0,3266
s	0,0022	0,0016	0,0031
Z	-1,4	-0,9	-1,3

Tab. 18: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření chromu.



Obr. 48: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.

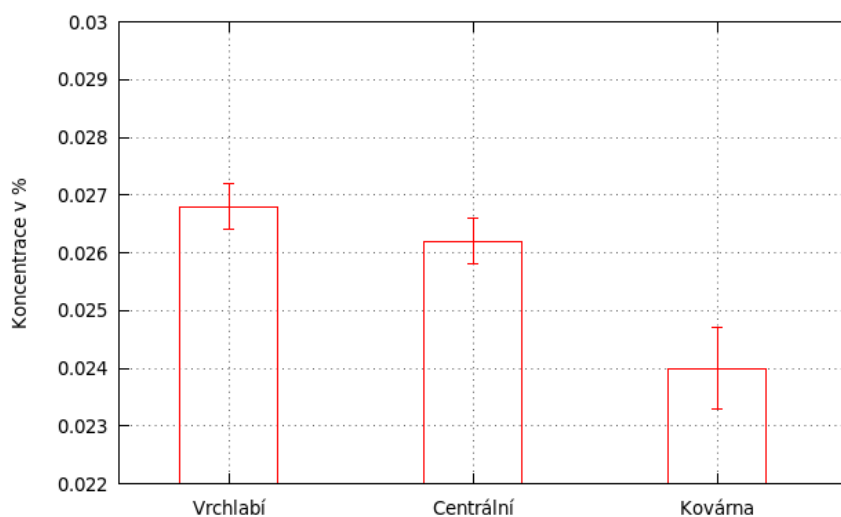


Obr. 49: Z-scoring měření chromu.

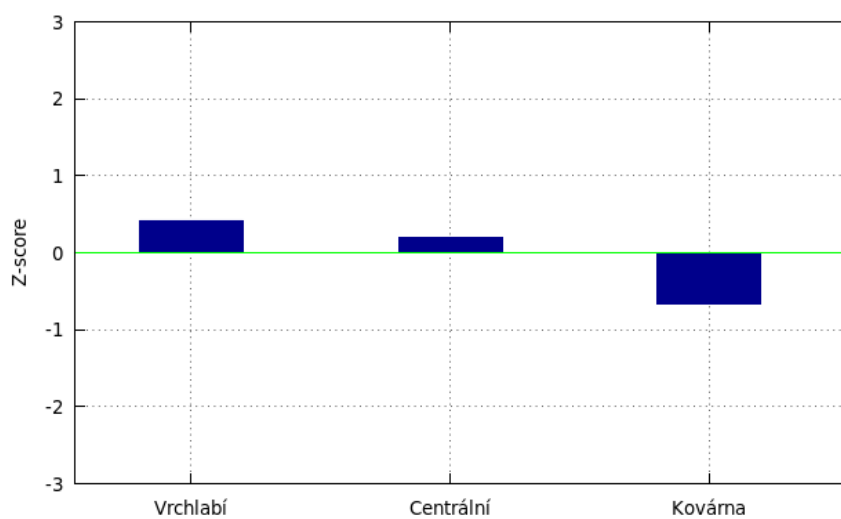
Měď Cu:

Laboratoř	Vrchlabí	Centrální	Kovárna
Jednotlivá měření v % koncentrace	0,027	0,027	0,025
	0,027	0,026	0,023
	0,027	0,026	0,024
	0,027	0,026	0,024
	0,026	0,026	0,024
$\bar{x}$	0,0268	0,0262	0,0240
s	0,0004	0,0004	0,0007
Z	0,4	0,2	-0,7

Tab. 19: Jednotlivá měření a vypočtené hodnoty aritmetického průměru $\bar{x}$, směrodatné odchylky s a z-score měření mědi.



Obr. 50: Aritmetické průměry měření s jejich odchylkami pro jednotlivé laboratoře.



Obr. 51: Z-scoring měření mědi.