

VYUŽITÍ FTIR A MULTIKOMPONENTNÍCH METOD PŘI STANOVENÍ VLHKOSTI, POPELA A PRCHAVÉ HOŘLAVINY V ČERNÉM UHLÍ

MICHAL RITZ a KATEŘINA SLAVINSKÁ

*Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33, Ostrava-Poruba
michal.ritz@vsb.cz*

Došlo 20.6.05, přijato 6.12.05.

Klíčová slova: analýza uhlí, infračervená spektroskopie, multikomponentní analýza, PLS

Úvod

Vzhledem ke značnému významu uhlí nejen jako paliva, ale i jako důležité suroviny¹, bude v budoucnu kladen stále větší důraz na rychlou, efektivní a kvalitní analýzu uhlí. Drtivá většina metod používaných při základní analýze uhlí je normována a u značné části metod se jedná o normy ISO či EN. Metody uváděné v normovaných postupech jsou sice poměrně jednoduché, nicméně často bývají relativně časově náročné. Například stanovení popela v uhlí trvá (po úpravě vzorku) přibližně 4 h. Jednou z variant pro zkrácení a zjednodušení metod používaných při analýze uhlí je použití infračervené spektroskopie.

Infračervená spektroskopie se při analýze uhlí využívá již řadu let. Zvláště cenné jsou její odpovědi na otázky týkající se strukturního složení uhlí^{2,3}. Značná komplexnost uhelné matrice však bránila masivnějšímu využití infračervených spekter uhlí při kvantitativních aplikacích. Ačkoli se při kvantitativním využití infračervené spektroskopie běžně používá Lambert-Beerův zákon, vzhledem ke složitosti infračervených spekter uhlí je jeho aplikace při analýze uhlí výrazně omezena.

Problém složitosti infračervených spekter uhlí je však možno obejít použitím multikomponentních statistických metod, jako je např. metoda PLS (Partial Least-Squares) – metoda částečně nejmenších čtverců. Metoda PLS byla vyvinuta v 70. letech Hermanem Woldem pro použití v sociálních vědách a poměrně záhy byla využita i v chemických či spektrálních aplikacích^{4,5}. Velmi často se tato metoda využívá ve spojitosti s infračervenou spektroskopií^{6–12}, neboť nám umožňuje komprimovat obsahovou matici spektrálních dat. Při tomto úkonu využívá metoda PLS vícerozměrný, vzájemně ortogonální prostor. Ve spektrální datové matici je počet spektrálních proměnných převeden

na mnohem menší počet tzv. „faktorů“. Dojde tak k odstranění balastních spektrálních informací. Poté je provedena transformace komprimované spektrální matice na matici latentních proměnných. Stejná úprava je provedena i v matici kvantitativních dat a mezi oběma maticemi latentních proměnných je hledána regresní závislost. Podrobnější popis metody je uveden např. ve studii¹³. Na obdobném principu pracuje i další metoda multikomponentní analýzy – metoda PCR (Principal Component Regression). Multikomponentní metody je vhodné použít v případech, kdy matrice analyzovaných vzorků není přesně definovaná, nebo kdy dochází k překrytí spektrální pásů. Dalšími výhodami multikomponentních metod je možnost stanovit více analytů z jednoho spektra. Jejich nevýhodou je poměrně složitý matematický aparát a rovněž potřeba značného množství standardů nutných k vytvoření spolehlivého kalibračního modelu.

Při použití multikomponentních metod jsou potřebné dvě skupiny standardů; standardy kalibrační a validační. Kalibrační standardy jsou použity pro konstrukci kalibračního modelu a validační standardy pro zjištění predikčních schopností tohoto modelu. Optimální je použít alespoň deset kalibračních standardů na každý analyt, který chceme ze spektra stanovit. Počet validačních standardů by měl tvořit pětinu až třetinu počtu standardů kalibračních. Obsah jednotlivých stanovovaných analytů (komponent) v kalibračních a validačních standardech nesmí vykazovat závislost, nelze tedy připravovat standardy pouhým nařazením z jednoho nebo několika zásobních standardů. Dalším důležitým požadavkem při přípravě metody je, aby všechny standardy obsahovaly všechny stanovované analyty.

Vzhledem k uvedeným podmínkám je velmi obtížné získat dostatečné množství standardů se známými hodnotami vyšetřovaných analytů. Proto se jako standardy používají reálné vzorky, které je zapotřebí nejprve analyzovat na obsah hledaných analytů referenční metodou. Získané hodnoty se použijí jako vstupní kvantitativní data. Naměřená infračervená spektra kalibračních a validačních standardů a získané kvantitativní hodnoty se použijí pro konstrukci kalibračního modelu. Výstupem u metody PLS je lineární regrese mezi vloženými kvantitativními hodnotami a hodnotami vypočtenými kalibračním modelem. Při vhodně vypracovaném kalibračním modelu by tato regrese měla mít jednotkovou směrnici se statisticky nevýznamným absolutním členem. Parametry charakterizujícími kvalitu vytvořeného kalibračního modelu jsou korelační koeficient zmiňované lineární regrese a dále směrodatná chyba kalibrace (Standard Error of Calibration – SEC), která je dána vztahem

$$SEC = \sqrt{\sum_{i=1}^m (C_{i,e} - C_{i,r})^2 / m_c}$$

kde $C_{i,e}$ je vypočtená koncentrace i -tého kalibračního standardu, $C_{i,r}$ zadaná hodnota i -tého kalibračního standardu a m_c počet použitých kalibračních standardů. Vytvořený kalibrační model je použit pro výpočet obsahu analytů ve validačních standardech. Tyto výsledky slouží k výpočtu

směrodatné chyby predikce (Standard Error of Prediction – SEP), což je parametr kvality predikční schopnosti vytvořeného kalibračního modelu:

$$SEP = \sqrt{\sum_{i=1}^m (C_{i,e,v} - C_{i,r,v})^2 / m_v}$$

kde $C_{i,e,v}$ je vypočtená koncentrace i -tého validačního standardu, $C_{i,r,v}$ zadaná hodnota i -tého validačního standardu a m_v počet použitých validačních standardů.

Další diagnostické a hodnotící nástroje využívané u metody PLS jsou již nad rámec tohoto textu a je možno se s nimi seznámit v článcích podrobněji popisujícími tuto metodu, např.^{4,5,9,13–16}.

Experimentální část

Použitá přístroje a softwarové vybavení

Pro měření infračervených spekter vzorků uhlí byl použit FTIR spektrometr NEXUS 470 firmy Thermo Nicolet (USA). Spektra byla měřena jednak technikou bromidových tablet a jednak technikou difuzní reflexe. Pro zpracování naměřených spekter metodou PLS byl použit software TQ Analyst firmy Thermo Nicolet (USA). Pro statistické zhodnocení predikovaných dat byl použit software QC Expert firmy TriloByte (ČR).

Použitá vzorky a chemikálie

Pro tvorbu kalibračních modelů na stanovení obsahu vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny byly použity reálné vzorky uhlí získané z pěti dolů ostravsko-karvinské oblasti. Jednalo se o důl Lazy, důl ČSA, důl Paskov, důl Darkov (patřící společnosti OKD a.s.) a o důl ČSM (patřící společnosti ČMD a.s.). Vzorky pocházely z různých slojí jednotlivých dolů a byly vybrána tak, aby měly co největší variabilitu stanovených analytů.

Pro přípravu bromidových tablet a pro naředění vzorků při měření difuzně reflexních spekter byl použit KBr – Uvasol od firmy Merck.

Pracovní postupy

Příprava analytického vzorku uhlí

Vzorky uhlí byly po odebrání zpracovány na tzv. laboratorní vzorek (zrnitost menší než 2 mm) a poté na tzv. analytický vzorek (zrnitost menší než 0,2 mm). Analytický vzorek byl následně používán pro klasické analýzy i pro měření na spektrometru FTIR.

Analýza vzorků uhlí klasickými metodami

Obsah vlhkosti byl stanoven sušením analytického vzorku uhlí v sušárně při teplotě 105 ± 5 °C do konstantní hmotnosti¹⁷. Obsah popela byl stanoven žiháním analytického vzorku uhlí v muflové peci při teplotě 500 ± 5 °C po

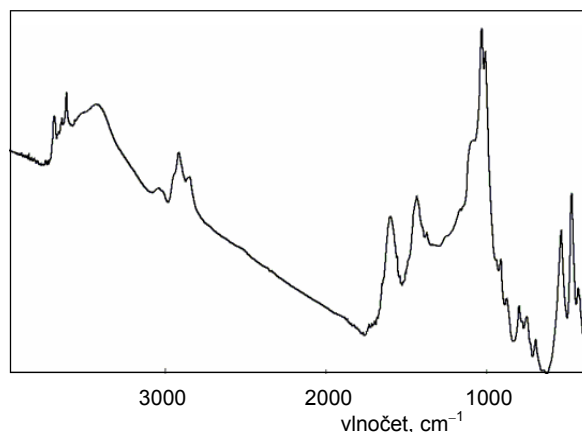
dobu 1 h a poté při teplotě 815 ± 5 °C po dobu 1,5 h (cit.¹⁸). Obsah prchavé hořlaviny byl stanoven žiháním analytického vzorku uhlí v muflové peci při teplotě 900 ± 5 °C po dobu 7 min (cit.¹⁹).

Všechna tato stanovení byla prováděna v dubletu a jako výsledek byl brán aritmetický průměr paralelních stanovení. Výsledky analýz jsou uvedeny v tabulce I. Hodnoty výsledků všech tří stanovených analytů jsou přepočteny na analytický vzorek.

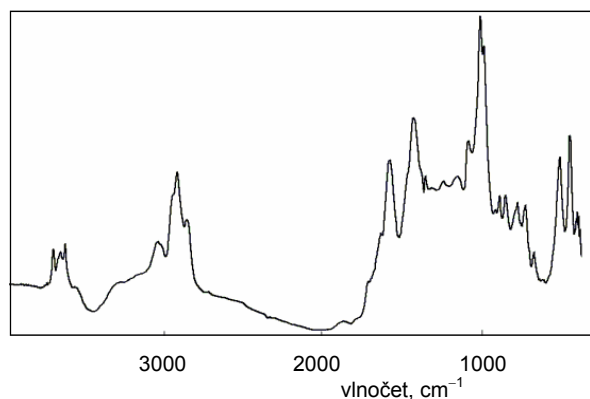
Měření infračervených spekter

Pro přípravu bromidové tablety byla používána navážka cca 5 mg analytického vzorku uhlí a cca 300 mg vysušeného KBr. Spektra byla měřena ve střední infračervené oblasti ($4000\text{--}400$ cm^{-1}) při rozlišení 4 cm^{-1} a 64 skenech. Pro difuzní reflexi byla používána navážka cca 12 mg analytického vzorku uhlí a cca 350 mg vysušeného KBr. Spektra byla měřena ve stejném vlnočtovém rozsahu při rozlišení 4 cm^{-1} a 128 skenech.

Infračervené spektra všech vzorků uhlí pro obě měřící



Obr. 1. Ukázka infračerveného spektra černého uhlí naměřené technikou bromidových tablet



Obr. 2. Ukázka infračerveného spektra černého uhlí naměřené technikou difuzní reflexe

Tabulka I
Výsledky analýz vzorků uhlí klasickými metodami

Č. vzorku	Původ vzorku	Vlhkost [hm.%]	Popel [hm.%]	Prchavá hořlavina [hm.%]
1	důl Lazy	0,58	38,55	24,01
2	důl Lazy	0,45	18,45	24,89
3	důl Lazy	0,62	6,25	29,92
4	důl Lazy	0,63	16,23	27,66
5	důl Lazy	0,83	6,20	33,60
6	důl Lazy	0,81	25,23	28,08
7	důl Lazy	0,71	28,20	24,02
8	důl Lazy	0,56	42,20	19,14
9	důl Lazy	0,60	7,12	26,83
10	důl Lazy	0,60	34,49	22,72
11	důl Lazy	0,39	28,82	21,99
12	důl Lazy	0,84	14,36	30,33
13	důl ČSA	0,79	3,64	27,09
14	důl ČSA	0,63	6,34	24,17
15	důl ČSA	0,83	10,16	26,60
16	důl ČSA	0,58	36,00	20,70
17	důl ČSA	0,55	2,15	22,89
18	důl ČSA	0,76	11,04	25,07
19	důl ČSA	0,77	6,09	32,52
20	důl ČSA	0,77	4,49	27,73
21	důl ČSA	0,42	4,53	26,46
22	důl ČSA	1,06	2,11	34,97
23	důl ČSA	0,81	21,55	22,81
24	důl Darkov	0,68	4,26	25,27
25	důl Darkov	0,67	39,07	18,31
26	důl Darkov	0,61	4,94	28,69
27	důl Darkov	0,67	7,05	25,13
28	důl Darkov	0,63	5,30	25,89
29	důl Darkov	0,58	7,12	24,58
30	důl Darkov	0,45	3,64	26,46
31	důl Darkov	0,53	5,59	24,34
32	důl Darkov	0,42	27,78	21,16
33	důl Darkov	0,52	3,23	25,21
34	důl Paskov	0,42	5,25	15,52
35	důl Paskov	0,45	9,13	19,63
36	důl Paskov	0,46	3,05	21,20
37	důl Paskov	0,46	6,54	18,08
38	důl Paskov	0,44	2,56	18,44
39	důl ČSM	0,66	7,29	25,64
40	důl ČSM	0,73	6,17	25,17
41	důl ČSM	0,69	7,18	25,68
42	důl ČSM	0,50	6,43	25,54
43	důl ČSM	0,64	6,18	25,51
44	důl ČSM	0,59	6,55	26,03
45	důl ČSM	0,63	7,04	25,27
46	důl ČSM	0,60	5,71	25,21
47	důl ČSM	0,62	6,17	25,60
48	důl ČSM	0,71	5,55	25,89

techniky byla měřena v dubletu. Z paralelních spekter byla vypočtena spektra průměrná, která byla použita pro tvorbu kalibračních modelů. Ukázky infračervených spekter uhlí naměřených technikou bromidových tablet i technikou difuzní reflexe jsou uvedeny na obr. 1 a 2.

Výsledky a diskuse

Vyhodnocení infračervených spekter metodou PLS

Do statistického programu TQ Analyst byla vložena průměrná infračervená spektra vzorků uhlí a hodnoty vyšetřovaných analytů zjištěné klasickými metodami. Před samotnou tvorbou kalibračních modelů byla infračervená spektra v programu testována na odlehlost a odlehlá spektra byla ze souboru dat vyloučena. Dále bylo provedeno testování nezávislosti kvantitativních dat (hodnot zjištěných klasickými metodami). U dat nebyla nalezena závislost. Poté byly programem TQ Analyst vytvořeny kalibrační modely pro všechny tři analyty (vlhkost, popel a prchavá hořlavina). Pro vytvoření kalibračních modelů nebyla použita celá naměřená oblast infračerveného spektra, ale pouze dvě její části: od 4000 cm^{-1} do 2650 cm^{-1} a od

2000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} . Oběma vybranými oblastmi byla proložena dvoubodová základní linie.

Validační standardy byly vybrány softwarem při tvorbě kalibračního modelu. Kalibrační modely byly vytvořeny jednak pro spektra získaná z bromidových tablet a jednak pro difuzně reflexní spektra.

Pro hodnocení kvality vytvořených kalibračních modelů vypočetl program TQ Analyst korelační koeficient vložených a vypočtených dat (r), směrodatnou chybu kalibrace (SEC) a směrodatnou chybu predikce (SEP). Hodnoty těchto parametrů pro jednotlivé kalibrační modely jsou uvedeny v tabulce II.

Hodnocení kalibračních modelů

Z hodnot uvedených v tabulce II vyplývá, že téměř vždy bylo dosaženo lepších kalibračních parametrů při zpracování spekter bromidových tablet než difuzně reflexních spekter. Tato skutečnost je úzce spojena se znalostí hodnoty délky optické dráhy (tzv. „pathlength“) při výpočtu kalibračních modelů. V případě obou měřících technik byla jako parametr charakterizující délku optické dráhy použita navážka vzorku uhlí (v tabletě či ve směsi pro difuzní reflexi). U bromidových tablet je délka optické dráhy dána tloušťkou tablety a je proto možné ji vyjádřit

Tabulka II

Kalibrační a predikční parametry jednotlivých kalibračních modelů získaných metodou PLS

Technika měření	Vlhkost			Popel			Prchavá hořlavina		
	r^a	SEC ^b	SEP ^c	r^a	SEC ^b	SEP ^c	r^a	SEC ^b	SEP ^c
Bromidové tablety	0,84703	0,07	0,09	0,99687	0,86	1,18	0,99347	0,44	1,57
Difuzní reflexe	0,79977	0,08	0,13	0,99050	1,54	1,69	0,95734	1,12	1,67

^a r – Korelační koeficient, ^b SEC – směrodatná chyba kalibrace, ^c SEP – směrodatná chyba predikce

Tabulka III

Výsledky analýz validačních standardů (klasické metody a metoda PLS – bromidové tablety)

Číslo vzorku	Vlhkost [hm.%]		Popel [hm.%]		Prchavá hořlavina [hm.%]	
	ČSN ^a	PLS ^b	ČSN ^a	PLS ^b	ČSN ^a	PLS ^b
5	0,83	0,79	6,2	7,4	33,6	34,0
6	0,81	0,87	25,2	26,9	28,1	31,1
10	0,60	0,65	34,5	36,1	22,7	23,6
15	0,83	0,69	10,2	8,8	26,6	27,2
17	0,55	0,58	2,2	2,2	22,9	25,2
24	0,68	0,54	4,3	3,3	25,3	24,2
35	0,45	0,45	9,1	9,2	19,6	20,9
47	0,62	0,49	6,2	7,4	25,6	24,6

^a ČSN – výsledky získané klasickými metodami, ^b PLS – výsledky získané metodou PLS

Tabulka IV

Výsledky analýz validačních standardů (klasické metody a metoda PLS – difuzní reflexe)

Č. vzorku	Vlhkost [hm. %]		Popel [hm. %]		Prchavá hořlavina [hm. %]	
	ČSN ^a	PLS ^b	ČSN ^a	PLS ^b	ČSN ^a	PLS ^b
U3	0,62	0,68	6,3	6,0	29,9	27,0
U6	0,81	0,76	25,2	23,4	28,1	27,3
U15	0,83	0,65	10,2	6,5	26,6	25,4
U20	0,77	0,59	4,5	2,5	27,7	25,5
U21	0,42	0,58	4,5	3,5	26,5	28,6
U23	0,81	0,63	21,6	22,3	22,8	22,1
U33	0,52	0,58	3,2	2,7	25,2	24,9
U47	0,62	0,60	6,2	6,8	25,6	24,3

^a ČSN – výsledky získané klasickými metodami, ^b PLS – výsledky získané metodou PLS

i prostřednictvím návážky vzorku. U difuzní reflexe je optická dráha závislá na jemnosti pomletí měřené směsi a na umístění (upěchování) této směsi v měřicím zařízení. Je proto nutné snažit se zachovávat tyto parametry při všech měřeních stejné. Poté lze použít návážku vzorku k určení přibližné hodnoty délky optické vrstvy. I přes snahu o zachování shodnosti podmínek přípravy vzorku pro difuzně reflexní měření je skutečná hodnota délky optické dráhy u každého vzorku jiná. To mělo za následek horší kalibrační výsledky u metody PLS aplikované na difuzně reflexní spektra.

Při hodnocení parametrů kalibrace a predikce jednotlivých analytů je zřejmé, že mnohem horší parametry byly dosaženy při stanovení vlhkosti než při stanovení popela a prchavé hořlaviny. Důvodem mohou být nejen velmi nízké hodnoty vlhkosti ve vzorcích černého uhlí, ale i značná hydroskopičnost bromidu draselného. Právě ta (vzhledem k zmiňovaným nízkým obsahům vlhkosti v použitém černém uhlí) může do značné míry zkreslovat výsledky analýz. Kalibrační modely pro stanovení popela a prchavé hořlaviny vykazují velmi podobné parametry. Parametry při stanovení popela by bylo možno ještě zlepšit snížením použitého koncentračního rozsahu. Námi vybraný rozsah byl zvolen s ohledem na co největší možnou použitelnost kalibračního modelu.

Porovnání metod

Pro porovnání shodnosti klasických metod stanovení vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny a metody PLS byly použity výsledky analýz validačních standardů. Ukázky těchto výsledků jsou uvedeny v tabulce III a IV. Pro porovnání statistické shodnosti výsledků metod klasických a multivariačních byly použity Youdenova metoda²⁰, párový test a porovnání dvou výběrů²¹. U infračervených spekter bromidových tablet bylo testy jednoznačně prokázáno, že výsledky získané klasickými metodami a metodou PLS jsou pro všechny tři analyty shodné. Nepatrně jiná byla

situace u difuzně reflexních spekter. Pro stanovení popela a prchavé hořlaviny byly použitými testy prokázány statisticky shodné výsledky s klasickými metodami. Pro stanovení vody byla shodnost prokázána párovým testem a porovnáním dvou výběrů. Naopak výsledky Youdenovy metody poukázaly na statistickou rozdílnost výsledků. Tato skutečnost byla pravděpodobně zapříčiněna velmi malým koncentračním rozpětím výsledků. Vzhledem k tomu, že párový test i porovnání dvou výběrů potvrdily shodnost výsledků, byly výsledky poskytnuté metodou PLS aplikovanou na difuzně reflexní spektra považovány za shodné s výsledky klasických metod i pro stanovení vlhkosti.

Obecně lze říci, že výsledky získané z infračervených spekter naměřených technikou bromidových tablet prokazovaly větší shodu s výsledky klasických metod, než výsledky z difuzně reflexních spekter. Tato skutečnost opět souvisí s délkou optické dráhy, která může být (při nezachování stejných podmínek přípravy vzorku) u difuzní reflexe značně proměnlivá.

Odhad nejistoty stanovení

Pro odhad nejistoty stanovení byla opakovaně naměřena infračervená spektra vybraného vzorku uhlí technikou bromidových tablet i difuzní reflexí. Bylo provedeno 20 opakovaných měření pro každou měřicí techniku. Výsledky získané vyhodnocením naměřených spekter metodou PLS byly testovány na homogenitu a poté z nich byl vypočítán normální a robustní odhad nejistoty stanovení – viz tabulka V.

Překvapivě bylo zjištěno, že nejistota stanovení je nižší u difuzně reflexních spekter. Z tohoto lze usoudit, že při měření difuzně reflexních spekter byly zachovány velmi podobné podmínky přípravy vzorku (jemnost pomletí i umístění směsi v měřicím kalíšku) a nižší hodnota odhadu nejistoty stanovení u difuzně reflexních spekter vyplývá z podstatně jednodušší přípravy vzorků pro jejich měření než tomu je při přípravě bromidových tablet.

Tabulka V
Odhady nejistoty stanovení při použití metody PLS

Nejistota stanovení	Bromidové tablety			Difuzní reflexe		
	vlhkost	popel	prchavá hořlavina	vlhkost	popel	prchavá hořlavina
Normální, %	7,7	5,7	4,7	4,1	2,7	3,6
Robustní, %	9,0	9,3	6,8	6,3	3,9	5,1

Vzhledem k tomu, že u všech naměřených souborů dat byla potvrzena normalita, je možno použít normální odhad nejistoty stanovení. Takto odhadnutá nejistota stanovení je samozřejmě menší než nejistota odhadnutá z parametrů robustních. Rozdíly nicméně nejsou nijak velké.

Odhady nejistoty stanovení při aplikaci metody PLS na infračervená spektra uhlí jsou sice větší než nejistoty stanovení běžně dosahované u klasických gravimetrických metod (0,5–2 %). Je však nutno brát v potaz značnou časovou úsporu, kterou použití metody PLS přináší.

Závěr

Na reálných vzorcích černého uhlí z ostravsko-karvinského regionu byla ověřena možnost využití infračervené spektroskopie při stanovení vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny. Nejprve byla u vzorků uhlí stanovena vlhkost, popel a prchavá hořlavina klasickými (normalizovanými) postupy. Infračervená spektra vzorků uhlí byla naměřena dvěma technikami: technikou bromidových tablet a technikou difuzní reflexe. Vyhodnocení infračervených spekter bylo provedeno multikomponentní statistickou metodou „částečně nejmenších čtverců“ (PLS). Výsledky získané použitím metody PLS na infračervená spektra validačních vzorků byly porovnány třemi různými statistickými postupy s výsledky získanými klasickými metodami. Účelem tohoto testování bylo zjistit, zda porovnávané metody poskytují shodné výsledky. Testováním byla zjištěna statistická shodnost porovnávaných metod. Z opakovaného měření vybraného validačního standardu byly vypočteny odhady nejistoty stanovení pro stanovení vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny v černém uhlí metodou PLS aplikovanou na infračervená spektra uhlí.

Ukázalo se, že je možno použít infračervenou spektroskopii ve spojitosti s metodou PLS pro stanovení analytické vody, popela a prchavé hořlaviny v černém uhlí. Nejistoty stanovení jsou sice o něco vyšší než u klasických metod. Nicméně obrovskou výhodou metody PLS a infračervené spektroskopie je značné zkrácení doby potřebné pro vyšetření uvedených parametrů v uhlí. Zatímco při použití klasických metod trvá analýza těchto parametrů cca 4–5 h, při použití infračervené spektroskopie je výsledek možno získat během 5–10 min. Nevýhodou zůstává nutnost provedení důkladné kalibrace a validace, kdy je zapotřebí shromáždit značné množství vzorků (použitých jako kalibrační a validační standardy). Po provedení kalib-

rační a validační fáze je však metoda schopna podávat kvalitní výsledky ve velmi krátkém čase.

Při porovnání shody výsledků klasických metod a metody PLS aplikované na infračervenou spektroskopii nebyly nalezeny statisticky významné rozdíly. Menší shody bylo dosaženo při použití difuzně reflexních spekter než při použití spekter z bromidových tablet. Na druhou stranu byla při použití difuzně reflexních spekter zjištěna větší přesnost. Další výhodou difuzní reflexe je i jednodušší a rychlejší příprava vzorku než u techniky bromidových tablet.

LITERATURA

1. Roubíček V., Buchtele J.: *Uhlí – zdroje, procesy, užití*. Montanex, Ostrava 2002.
2. Painter P. C., Snyder R. W., Starsinic M., Coleman M. M., Kuehn D. W., Davis A.: *Appl. Spectr.* 35, 475 (1981).
3. Supaluknari S., Larkins F.P., Redlich P., Jackson W.R.: *Fuel Process. Technol.* 18, 147 (1988).
4. Haaland D. M., Thomas E. V.: *Anal. Chem.* 60, 1202 (1988).
5. Frank I. E., Kalivas J. H., Kowalski B. R.: *Anal. Chem.* 55, 1800 (1983).
6. Johansson E., Person J. A., Albano C.: *Fuel* 66, 22 (1987).
7. Alciaturi C. E., Escobar M. E., Vallejo R.: *Fuel* 75, 491 (1996).
8. Fredericks P. M., Moxon N. T.: *Fuel* 65, 1531 (1986).
9. Fuller M. P., Ritter G. L., Draper C. S.: *Appl. Spectr.* 42, 217 (1988).
10. Fuller M. P., Ritter G. L., Draper C. S.: *Appl. Spectr.* 42, 228 (1988).
11. Martens M., Martens H.: *Appl. Spectr.* 40, 303 (1986).
12. Haaland D. M., Thomas E. V.: *Anal. Chem.* 60, 1202 (1988).
13. Geladi P., Kowalski B. R.: *Anal. Chim. Acta* 185, 1 (1986).
14. Frank I. E., Feikema J., Constantine N., Kowalski B. R.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 24, 20 (1984).
15. Marbach R., Heise H. M.: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 9, 45 (1990).
16. Lorber A., Kowalski B. R.: *Appl. Spectr.* 8, 1572 (1988).
17. ČSN 44 1377: *Tuhá paliva – Stanovení obsahu vody* (březen 2004).

18. ČSN ISO 1171: *Tuhá paliva – Stanovení popela* (září 2001).
19. ČSN ISO 562: *Tuhá paliva – Stanovení prchavé hořlaviny* (únor 2001).
20. Eckschlager K., Horsák I., Kodejš Z.: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. SNTL, Praha 1980.
21. Meloun M., Militký J.: *Statistická analýza experimentálních dat*. Academia, Praha 2004.

M. Ritz and K. Slavinská (*Department of Analytical Chemistry and Material Testing, Technical University, Ostrava*): **Application of FTIR and Multicomponent Partial Least-Squares Methods for Determination of Water, Ash and Volatile Matter in Bituminous Coal**

FTIR spectroscopy together with multicomponent partial least-squares (PLS) method was used for the determination of moisture content, ash and volatile combustible in coal. For forty-eight coal samples from five mines in the Ostrava-Karviná region, the parameters were first determined by standard procedures. IR spectra of coal samples measured in KBr tablets and by diffuse reflectance were used for construction of calibration models by the PLS method. The classical and PLS methods gave the same results. Uncertainties in the above determinations were found by repeated measurements of IR spectra using the PLS method.