

Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2014

Zpráva pro průběžnou oponenturu (září 2014)

Číslo úkolu: VII/17/14

Název úkolu: VYPRACOVÁNÍ A VALIDACE ANALYTICKÝCH METOD (NA BÁZI JAK PRIMÁRNÍCH TAK INSTRUMENTÁLNÍCH POSTUPŮ MĚŘENÍ) UMOŽŇUJÍCÍCH POROVNÁNÍ DVOU CERTIFIKOVANÝCH JEDNOPRVKOVÝCH VODNÝCH KALIBRAČNÍCH ROZTOKŮ (STEJNÉHO NEBO PODOBNÉHO SLOŽENÍ) S NEJISTOTOU 0.1-0.5% REL.

Zadavatel: Česká republika – Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, organizační složka státu

Řešitel: ANALYTIKA, SPOL. S R.O.

Vypracoval: Ing. Daniela Weisserová; Doc. RNDr. Václav Sychra, CSc.,
Ing. Jana Artýszková

Schválil: Ing. Daniela Weisserová

Datum:

Rozdělovník: 2x ÚNMZ
1x řešitel
1x oponenti

VÝTISK Č.

Obsah

Obsah.....	2
1. Úvod.....	3
2. Popis řešení úkolu a dosažené výsledky	3
2.1. Gravimetrie.....	4
2.2. Odměrné metody	6
2.3. Plamenová atomová absorpční (AAS) a emisní (AES) spektrometrie	6
2.3.1. Stanovení analytů v neředěných roztocích (na úrovni koncentrace 1000 mg/l)	8
2.3.2. Stanovení analytů v ředěných roztocích.....	9
2.4. Použití plamenové AAS a AES pro stanovení stopových nečistot ve vyráběných jednoduchých vodných kalibračních roztocích a primárních surovinách používaných pro jejich přípravu	10
3. Čerpané náklady na úkol	11
4. Závěr.....	12
5. Literatura	13

1. Úvod

Předkládaný úkol je součástí Programu rozvoje metrologie 2014 a je v souladu s úkolem EURANET EMRP (SRT-s08) s titulem „Primary standards for challenging elements“. Cílem úkolu je vypracovat a validovat analytické metody využívající jak primárních (gravimetrických, odměrných) měřících postupů, tak měřících postupů na bázi atomové spektrometrie (AAS, AES), které by garantovaly měření hmotnostní koncentrace analytu v jednoprvkových vodných kalibračních roztocích s rozšířenou nejistotou v intervalu 0,1 - 0,5% (rel.). Analytické metody s výše uvedenou precizností jsou nezbytné pro objektivní mezinárodní porovnání CRM – vodný kalibrační roztok od různých světových výrobců pro sledování mezilahvičkové homogenity a krátkodobé i dlouhodobé stability těchto roztoků a pro zajištění metrologické návaznosti na SI jednotky (kg, mol) a na některé mezinárodně uznávané reference (SRM NIST, Trace CERT) aj. Jednotlivé dílčí úkoly řešení byly podrobně popsány v úvodní oponentuře úkolu a jsou vyhodnocovány samostatně. Předkládaná zpráva k průběžné oponentuře úkolu shrnuje výsledky studií dokončené nebo započaté v období duben – září 2014.

2. Popis řešení úkolu a dosažené výsledky

Vzhledem k rozsáhlosti experimentálního materiálu zahrnujícího enormní množství analytických informací jsou výsledky prezentovány v přehledných tabulkách finálních dat (nominálních hodnot hmotnostních koncentrací analytů a jejich rozšířených nejistot). U každého dílčího úkolu je uvedeno v přílohách několik příkladů, ze kterých je zřejmé, z jakých konkrétních dat byly vypočteny základní validační parametry. Tam, kde byly k dispozici spolehlivé nezávislé referenční materiály, byly tyto analyzovány současně s analyzovanými vzorky.

Každý analyt byl stanoven z 8 – 10 paralelních analýz provedených za podmínek opakovatelnosti (jeden den, stejný pracovník, přístroj, metoda, způsob kalibrace, činidlo atp.). Získané výsledky byly zpracovány jednoduchou statistikou (průměr z naměřených hodnot, výběrová směrodatná odchylka, nejistota opakovatelnosti atp.) nebo s výhodou na základě celkové rovnice stanovení pomocí Kragtenových diagramů [6, 7, 10, 21 - 23]. V těchto diagramech jsou kombinovány dílčí podíly nejistot vstupních veličin stanovených (například spotřeby odměrných roztoků a jejich nejistoty v případě odměrných stanovení nebo hmotnosti kelímků prázdných a se vzorkem a nejistoty operace vážení v případě stanovení vážkových) a tabelovaných (například molární hmotnosti a nejistoty jejich hodnot), finálně vyjádřena jako rozšířená kombinovaná nejistota výsledku stanovení na intervalu spolehlivosti 95%. Všechny výpočetní vzorce předepsané do Kragtenových diagramů jsou v souladu s obecně platnými principy a vzorci používanými pro základní výpočty v analytické chemii. Výpočetní vzorce použité pro vyjádření celkové kombinované nejistoty stanovení vycházejí ze zákona o obecném šíření a slučování nejistot. Výhodou těchto diagramů, kromě vrácení finálních výsledků zadáním pouze vstupních dat a výpočtu nejistoty vhodnou kombinací všech dílčích podílů nejistot jednotlivých veličin, je jejich názornost co se týká procentuálního podílu nejistot veličin na celkové nejistotě stanovení. Dominantním podílem na celkové kombinované nejistotě bývá zpravidla opakovatelnost vlastní metody, která je ale v případě primárních metod velmi dobrá.

2.1. Gravimetrie

Výsledky vybraných validovaných vážkových metod (nebo metod připravených k validaci) jsou uvedeny v Tabulce č.1, konkrétní detailní příklady pak v Příloze č.1. Je nad rámec této zprávy uvádět podrobně jednotlivé metody stanovení (analytické postupy) pro jednotlivé analyty; ty jsou většinou principiálně dobře známé resp. dohledatelné v příslušných monografiích [1 - 4] nebo upravených postupech [21 - 23]. Uvádíme proto pouze základní princip gravimetrického stanovení:

- stanovení alkalických kovů (jako sírany)
- stanovení niklu a palladia (dimethylglyoximem)
- stanovení rhenia, wolframu a dusičnanových aniontů (nitronem)
- stanovení molybdenu a hořčíku (oxinem)
- stanovení niobu (kupferronem)
- stanovení zinku (jako pyrofosforečnan zinečnatý)
- stanovení tantalu, titanu a beryllia (hydrolyzou jako oxidy)
- stanovení zlata (redukcí hydrochinonem jako Au)
- stanovení stříbra (jako chlorid stříbrný)
- stanovení barya (jako chroman)
- stanovení stroncia (sražením jako oxalát a vážením jako oxid strontnatý)
- stanovení platiny (redukcí chloridem rtuťným jako Pt)

Rozšířené nejistoty uvedených gravimetrických stanovení se podle očekávání pohybují v rozmezí 0,1 – 0,2% rel., výjimečně výše. Výpočet nejistot je podrobně popsán v odkazech [10, 11, 23]. Je nutné si však uvědomit, že pro gravimetrii jsou to nejistoty hraniční (max. dosažitelné), zejména s ohledem na nejistotu gravimetrického faktoru, nikdy absolutně nulovou rozpustnost sraženiny a zejména s ohledem na manuální proveditelnost dostatečně precizní analýzy.

Maximální pozornost je vždy nutné věnovat zbytkové koncentraci analytu ve filtrátu a promývacím roztoku (většinou ne nulové), která musí být pečlivě stanovena pomocí instrumentálních metod (AAS, ICP-OES, ICP-MS, IC atp.) a dopočtena k vyváženému množství analytu. V Příloze č. 1 je uvedena ukázka dopočtu zbytkové koncentrace Zn v případě vážkového stanovení Zn jako $Zn_2P_2O_7$.

Navíc jsou gravimetrické metody obvykle velmi zdlouhavé a pracné, ekonomicky náročné (vysoká spotřeba vzorku, speciální laboratorní vybavení např. Pt-nádobí) a tudíž pro rutinní analytickou kontrolu nepříliš vhodné a zajímavé. Pro některé analyty (např. Re, Pt) nemají však zatím rovnocennou konkurenci.

Tabulka č. 1: Vybraná vážková stanovení analytů ve vodných kalibračních roztocích ASTASOL[®] a v některých referencích

Analyt	CRM CZ 90XX Referenční roztok (RM, CRM)	Koncentrace a její rozšířená nejistota (k = 2)	
		certifikovaná (mg/l), (mg/kg)*	stanovená (mg/l), (mg/kg)*
Ag	CZ 9001(1N), spec. valid. roztok	1000 ± 2	1003 ± 2
Au	CZ 9004 (1C), š. 110711	1000 ± 2	999 ± 1
Ba	CZ 9006(1N), š. 0009 <i>NIST SRM 3104a, š. 070222</i>	1000 ± 2 10014 ± 36*	999 ± 1 10029 ± 30*
Be	CZ 9007 (1N), spec. valid. roztok	1000 ± 2	1002 ± 3
Cs	CZ 9014 (10H), š. 110111	10000 ± 20	10004 ± 19
K	CZ 9028 (10H), š. 0010 <i>CZ 9028 (10N), š. 110125</i>	10000 ± 20 10000 ± 20	10000 ± 19 10013 ± 8
Li	CZ 9030 (10C), š. 110111	10000 ± 20	9981 ± 8
Mg	CZ 9032 (1N), š. 101126 <i>NIST SRM 3131a, š. 050302</i>	1000 ± 2 9990 ± 20*	999 ± 1 10035 ± 29*
Mo	CZ 9034 (1A), š. 1010	1000 ± 2	999 ± 1
Na	CZ 9035 (10H), š. 110107 <i>CZ 9035 (10N), š. 110125</i>	10000 ± 20 10000 ± 20	9992 ± 9 9997 ± 9
Nb	CZ 9036 (1FN), š. 110324	1000 ± 2	1000 ± 2
Ni**	CZ 9038 (1N), š. 100906 <i>NIST SRM 3136, š. 000612</i>	1000 ± 2 9738 ± 22*	1001 ± 1 9740 ± 13*
NO ₃ ⁻	CZ 9076 (1H), š. 101208	1000 ± 2	1001 ± 1
Pd	CZ 9042 (1C), š. 101108	1000 ± 2	998 ± 2
Pt**	CZ 9044 (1C), spec. valid. roztok	1000 ± 2	1001 ± 3
Re**	CZ 9046 (1H), š. 110818	1000 ± 2	999 ± 1
SO ₄ ²⁻	CZ 9078 (1H), spec. valid. roztok	1000 ± 2	1000 ± 2
Sr	CZ 9056 (1H), spec. valid. roztok	1000 ± 2	999 ± 3
Ta	CZ 9057 (1FN), š. 110216 <i>Alfa Aesar, š. 14419 (FN)</i>	1000 ± 2 10000 ± 20	999 ± 1 10002 ± 25
Ti	CZ 9061 (1FN), š. 110209 <i>US ICP-122 (FN), š. K00126</i>	1000 ± 2 10010 ± 20	1000 ± 2 10017 ± 26
W	CZ 9066 (1A), š. 0008 <i>US ICP-174 (A), š. L00965</i>	1000 ± 2 10000 ± 20	1000 ± 2 10008 ± 38
Zn**	CZ 9069 (1N), š. 101108	1000 ± 2	1000 ± 2

** viz příloha

2.2. Odměrné metody

Z odměrných metod byla největší pozornost věnována komplexometrii s EDTA (Komplexonem 3). Tímto činidlem lze úspěšně titrovat až 40 analytů. Pokud se pro standardizaci (stanovení titru) roztoku Komplexonu 3 použije referenční materiál SRM NIST 928 (dusičnan olovnatý, 100,0%), je možné pomocí jediného referenčního materiálu zajistit další návaznost výsledků všech titrovaných analytů. Vybraná komplexometrická stanovení analytů ve vodných kalibračních roztocích ASTASOL® a v příslušných referenčních roztocích jsou uvedena v Tabulce č. 2. V Příloze č. 2 jsou pak uvedeny příklady validačních protokolů včetně Kragtenových diagramů.

Z výsledků uvedených v Tabulce č. 2 je patrná jak perfektní shoda výsledků mezi certifikovanou a stanovenou hodnotou hmotnostní koncentrace jednotlivých analytů tak i stejná úroveň rozšířených nejistot, přičemž nejistoty komplexometrických stanovení se pohybují prakticky ve všech případech mezi 0,1 – 0,2% (rel.).

Komplexometrické titrace jsou mnohem rychlejší než vážková stanovení (10 paralelních titrací lze zvládnout během 2 hodin), jsou však velmi citlivé na dodržování pracovního postupu a podmínek stanovení a (podobně jako gravimetrická stanovení) závislé na pečlivosti, zkušenosti a manuální zručnosti analytika, který stanovení provádí. Jejich další nevýhodou je značná neselektivita, která však v případě analýzy jednoprvkových standardů není na závadu.

Další plánovaná odměrná stanovení jsou v současné době připravena k validaci a jejich výsledky budou uvedeny v závěrečné zprávě úkolu.

2.3. Plamenová atomová absorpční (AAS) a emisní (AES) spektrometrie

Mezi metody povýšené na úroveň primárních metod měření patří i některé instrumentální metody jako ICP-OES (s použitím vnitřního standardu), ID-ICP-MS (hmotnostní ICP s izotopickým zředováním), INAA (instrumentální nukleární aktivační analýza) [24 - 28], nejsou však primárními metodami měření ve smyslu VIM3 [8]. Tyto metody jsou však schopné generovat hodnoty měřené veličiny a její nejistoty minimálně na stejné úrovni jako „klasické“ primární metody (gravimetrie, odměrná analýza). Jako jednu z metod pro certifikaci měřené veličiny a její nejistoty začal používat ICP-OES NIST a později i další výrobci. Obrovskou výhodou (oproti klasickým primárním metodám) je u instrumentálních metod jejich vysoká selektivita (zejména u AAS), která je předurčuje pro úspěšné stanovení analytů ve víceprvkových kalibračních roztocích. Cílem této dílčí části řešení úkolu bylo posoudit možnosti plamenové atomové spektrometrie (absorpční i emisní) při stanovení nominální hodnoty hmotnostní koncentrace analytu a její nejistoty v certifikovaných vodných kalibračních roztocích.

Jak už bylo zmíněno v materiálech prezentovaných při vstupní oponentuře, nabízejí se dvě zajímavé varianty měření: Měření na hlavních (nejcitlivějších) absorpčních a emisních vlnových délkách po naředění vzorku na optimální úroveň koncentrace, anebo měření na méně citlivých čarách (vlnových délkách) bez jakékoliv manipulace se vzorkem. Obě varianty mají své výhody a nevýhody – byly, jsou a budou nadále podrobně studovány. Rozhodnutí, zda je vhodnější absorpční či emisní měření nebo zda je vhodnější měření na hlavní nebo vedlejší (méně citlivé) vlnové délce, bude jistě individuální (v závislosti na analytu a jeho vlastnostech) a bude záviset i na tom, k jakému účelu budou získané výsledky použity.

Tabulka č. 2: Vybraná komplexometrická stanovení (EDTA) analytů ve vodných kalibračních roztocích ASTASOL[®] a v příslušných referencích

Analyt	CRM CZ 90XX Referenční roztok (RM, CRM)	Koncentrace a její rozšířená nejistota (k=2)	
		certifikovaná (mg/l), (mg/kg)*	stanovená (mg/l), (mg/kg)*
Al**	CZ 9002 (1N), š. 110124	1000 ± 2	1000 ± 2
	<i>NIST SRM 3101a, š. 060502</i>	<i>10001 ± 17*</i>	<i>10000 ± 22*</i>
	<i>Fluka TraceCERT®, š. BCBB6845</i>	<i>10005 ± 20</i>	<i>10015 ± 20</i>
Bi	CZ 9008 (1N), š. 101202	1000 ± 2	999 ± 1
	<i>NIST SRM 3106, š. 991212</i>	<i>10000 ± 20*</i>	<i>10014 ± 16*</i>
	<i>US ICP-183, š. L00705</i>	<i>10000 ± 20</i>	<i>10016 ± 15</i>
Ca	CZ 9009 (1N), š. 101126	1000 ± 2	999 ± 1
	<i>NIST SRM 3109a, š. 050825</i>	<i>10025 ± 17*</i>	<i>10023 ± 14*</i>
Cd	CZ 9010 (1N), š. 101202	1000 ± 2	999 ± 1
	<i>NIST SRM 3108, š. 060531</i>	<i>10005 ± 19*</i>	<i>9998 ± 13*</i>
Ce	CZ 9011 (1N), š. 121031	1000 ± 2	1000 ± 1
	<i>NIST SRM 3110, š. 090504</i>	<i>9971 ± 30*</i>	<i>9982 ± 13*</i>
Co	CZ 9012 (1N), š. 100121	1000 ± 2	1000 ± 1
	<i>NIST SRM 3113, š. 000630</i>	<i>9996 ± 23*</i>	<i>10022 ± 13*</i>
Cu	CZ 9015 (1N), š. 101108	1000 ± 2	999 ± 1
	<i>NIST SRM 3114, š. 011017</i>	<i>9993 ± 16*</i>	<i>9977 ± 13*</i>
	<i>US ICP-129, š. J00531</i>	<i>10012 ± 20</i>	<i>10014 ± 12</i>
F ⁻	CZ 9073 (1N), š. 110315	1000 ± 2	1001 ± 2
	<i>US ICC-003, š. L00336</i>	<i>1001 ± 2</i>	<i>1000 ± 2</i>
Ga	CZ 9020 (1N), š. 110114	1000 ± 2	1000 ± 2
	<i>NIST SRM 3119a, š. 890709</i>	<i>10000 ± 40*</i>	<i>9961 ± 21*</i>
Hf	CZ 9023 (1FN), š. 110228	1000 ± 2	1000 ± 2
	<i>US ICP-172, š. L00307</i>	<i>10000 ± 20</i>	<i>10023 ± 15</i>
Ho	CZ 9025 (1N), š. 120328	1000 ± 2	999 ± 1
	<i>NIST SRM 3123a, š. 090408</i>	<i>9987 ± 36*</i>	<i>9987 ± 13*</i>
In	CZ 9026 (1N), š. 100414	1000 ± 2	999 ± 1
	<i>NIST SRM 3124a, š. 110516</i>	<i>10009 ± 23*</i>	<i>10014 ± 16*</i>
Mg	CZ 9032 (1N), š. 101126	1000 ± 2	1001 ± 1
	<i>NIST SRM 3131a, š. 050302</i>	<i>9990 ± 20*</i>	<i>10063 ± 17* 10045 ± 29*(G)</i>
	<i>US ICP-172, š. L00073</i>	<i>10003 ± 20</i>	<i>10005 ± 15</i>
Mn	CZ 9033 (1N), š. 101108	1000 ± 2	999 ± 1
	<i>NIST SRM 3132, š. 050429</i>	<i>10000 ± 20*</i>	<i>10001 ± 13*</i>
Ni	CZ 9038 (1N), š. 100906	1000 ± 2	1001 ± 1
	<i>NIST SRM 3136, š. 000612</i>	<i>9738 ± 22*</i>	<i>9740 ± 13*</i>

** viz příloha

(G) gravimetrické stanovení

Tabulka č. 2: pokračování

Analyt	CRM CZ 90XX Referenční roztok (RM, CRM)	Koncentrace a její rozšířená nejistota (k=2)	
		certifikovaná (mg/l), (mg/kg)*	stanovená (mg/l), (mg/kg)*
Pb	CZ 9041 (1N), š. 100820 <i>NIST SRM 3128, š. 101026</i>	1000 ± 2 9995 ± 14*	1000 ± 1 10000 ± 16*
Sc**	CZ 9052 (1N), š. 110628 <i>NIST SRM 3148a, š. 100701</i>	1000 ± 2 9969 ± 30*	999 ± 1 9964 ± 14*
Tb	CZ 9058 (1N), š. 120328 <i>NIST SRM 3157a, š. 100518</i>	1000 ± 2 9961 ± 30*	1001 ± 1 9970 ± 13*
Tl	CZ 9062 (1N), š. 110530 <i>NIST SRM 3158, š. 993012</i>	1000 ± 2 9990 ± 20*	999 ± 1 9975 ± 13*
Zn	CZ 9069 (1N), š. 101108 <i>NIST SRM 3168a, š. 080123</i> <i>US ICP-130, š. K01082</i>	1000 ± 2 9998 ± 26* 10013 ± 20	1001 ± 1 10045 ± 12* 9999 ± 11
Zr	CZ 9070 (1FN), š. 110331 <i>Alfa Aesar, š. 94-099265F</i>	1000 ± 2 10000 ± 30	1000 ± 2 10014 ± 14

** viz příloha

2.3.1. Stanovení analytů v neředěných roztocích (na úrovni koncentrace 1000 mg/l)

Vybraná spektrometrická stanovení analytů v neředěných vodných kalibračních roztocích ASTASOL® a v příslušných referencích jsou shrnuta v Tabulce 3. Měření bylo provedeno „rámovací technikou“ (bracketing technique) a jsou průměrem z minimálně deseti opakovaných sekvencí měření. Nominální hodnotu hmotnostní koncentrace analytu a její nejistotu lze vypočítat na základě úplné rovnice měření z Kragtenova diagramu (viz Příloha č. 3). Nejistotu průměrné hmotnostní koncentrace analytu lze jednoduše vypočítat z upraveného vztahu publikovaného autory Mestek a spol. [13]

$$u_{vz} = \sqrt{\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2 + u_{ref}^2 + u_{v,o}^2}$$

kde

- s - je výběrová směrodatná odchylka opakovatelnosti měření koncentrace vzorku pro n opakovaných měření,
- u_{ref} - je nejistota reference (referenčního kalibračního roztoku nebo čistoty pevné látky plus nejistota veškerých operací souvisejících s přípravou reference pro měření na určité hladině koncentrace analytu jako jsou vážení, doplňování do daného objemu atp.),
- $u_{v,o}$ - je nejistota všech operací se vzorkem (vážení, zředování atp.) pracuje-li se se zředěným vzorkem.

Tabulka č. 3: Vybraná spektrometrická stanovení (AAS, AES) analytů ve vodných kalibračních roztocích ASTASOL® a příslušných referencích (neředěné roztoky vzorků)

Element (Analyt)	Vlnová délka (nm)	Plamen Metoda	Konc. úroveň bracketing stand. (mg/l)	Způsob kalibrace (kalibrant)	Vzorek (reference)		
					Označení (šarže)	c(ref) ± u (mg/l)	c(stanov) ± u (mg/l)
Al	237,3	C ₂ H ₂ - N ₂ O AAS	950 - 1050	ředěním z CZ900210N1	CZ90021N1, š. 0010	1000 ± 2	996 ± 3
As	189,0	C ₂ H ₂ - N ₂ O AAS	950 - 1050	ředěním z CZ900310N1	S003, š. 1007	1000 ± 5	1002 ± 5
Ba	553,6	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	950 - 1050	vážením z BaCO ₃ 5N	CZ90061N1, š. 0007 S006, š. 1007	1000 ± 2 1000 ± 5	1001 ± 4 998 ± 3
Cd	326,1	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	950 - 1050	vážením z Cd 5N	CZ90101N1, š. 0010 CZ90101N1, š. 0008	1000 ± 2 1000 ± 2	999 ± 3 1001 ± 4
Cs	455,5	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	950 - 1050	vážením z CsCl 4N	CZ90111N1, š. 0007	1000 ± 2	1002 ± 4
Fe*	372,0	C ₂ H ₂ - N ₂ O AES	950 - 1050	vážením z Fe 4N ⁺	CZ90191N1, š. 0011	1000 ± 2	1000 ± 3
Ge	265,1	C ₂ H ₂ - N ₂ O AES	950 - 1050	vážením z Ge 5N	CZ90221FN1, š. 0009	1000 ± 2	1000 ± 4
K	404,4	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	950 - 1050	vážením z KCl 5N	CZ90281H1, š. 0018	1000 ± 2	999 ± 3
Li*	610,4	C ₂ H ₂ - vzduch AES	950 - 1050	vážením z Li ₂ CO ₃ 4N5	CZ90301N1, š. 0012	1000 ± 2	998 ± 3
Na	303,3	C ₂ H ₂ - vzduch AES	950 - 1050	vážením z NaCl N5	CZ90351H1, š. 0017 NIST SRM 3152a	1000 ± 2 1048 ± 2	999 ± 4 1045 ± 3
Ni	341,5	C ₂ H ₂ - N ₂ O AES	950 - 1050	vážením z Ni 4N5 ⁺	CZ90381N1, š. 0009	1000 ± 2	1000 ± 3
Rb	420,2	C ₂ H ₂ - vzduch AES	950 - 1050	vážením z RbCl 4N	CZ90451H1, š. speciál CZ	1000 ± 2	998 ± 3
Re	346,0	C ₂ H ₂ - N ₂ O AES	950 - 1050	vážením z NH ₄ ReO ₄ 5N	CZ90461H1, š. 0012 š. speciál CZ	1000 ± 2 1000 ± 2	1000 ± 3 1000 ± 3
Sb	231,2	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	950 - 1050	ředěním z CZ905010FN1	CZ90501FN1, š. 0004	1000 ± 2	996 ± 3
Si	220,8	C ₂ H ₂ - N ₂ O AAS	950 - 1050	vážením z (NH ₄) ₂ SiF ₆ 4N	CZ90531F1, š. speciál CZ	1000 ± 2	1002 ± 3

* viz příloha

Všechna měření jednoznačně ukazují, že hlavním příspěvkem k celkové nejistotě hmotnostní koncentrace analytu je vlastní nejistota reference u_{ref} (nejistota operací spojených s jejím použitím je prakticky zanedbatelná), výrazně nižší je příspěvek nejistoty opakovatelnosti měření (překvapivě i u neředěných vzorků).

V Příloze 3 je ukázka výhodné aplikace měření s neředěným vzorkem při testování homogenity roztoků (emisní měření Fe). Počet vhodných absorpčních a emisních čar uvedený v Tabulce 3 není zdaleka konečný a bude průběžně doplňován.

2.3.2. Stanovení analytů v ředěných roztocích

Výsledky prezentované v Tabulce č. 4 a Příloze č. 4 jsou rovněž pouze ukázkou některých absorpčních a emisních stanovení analytů na různých koncentračních úrovních, v některých případech použitých pro realizaci návaznosti měřených hodnot koncentrace na certifikované kalibrační roztoky NIST.

Tabulka č. 4: Vybraná spektrometrická stanovení (AAS, AES) analytů ve vodných kalibračních roztocích ASTASOL® a příslušných referencích (řaděné roztoky vzorků)

Element (Analyt)	Vlnová délka (nm)	Plamen Metoda	Konc. úroveň bracketing stand. (mg/l)	Způsob kalibrace (kalibrant)	Vzorek (reference)		
					Označení (šarže)	c(ref) ± u (mg/l)	c(stanov) ± u (mg/l)
Ag	338,3	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	9,50 - 10,50	řaděním z CZ900110N1	MIX12P/2007	1000 ± 5	999 ± 4
Al	396,2	C ₂ H ₂ - N ₂ O AAS	95,00 - 105,00	řaděním z CZ90021N1	CZ90021N1, š. 0011	1000 ± 2	1000 ± 3
Be	234,9	C ₂ H ₂ - N ₂ O AAS	4,50 - 5,50	vážením z SRM NIST 3105a	CZ90071N1, š. 0025	1000 ± 2	1000 ± 4
Co	240,7	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	9,50 - 10,50	řaděním z CZ901210N1	CZ90121N1, š. 0007 S012, š. 1008	1000 ± 2 1000 ± 5	997 ± 4 1001 ± 3
Cs	852,1	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	45,00 - 55,00	vážením z SRM NIST 3111a	CZ90141N1, š. 0007	1000 ± 2	997 ± 2
Li*	670,8	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	9,50 - 10,50	vážením z SRM NIST 3129a	CZ90301N1, š. 0013 CZ, spec. validační r.	1000 ± 2 9981 ± 8	998 ± 4 9974 ± 41
Na	589,6	C ₂ H ₂ - vzduch AES	9,50 - 10,50	vážením z SRM NIST 3152a	CZ90351H1, š. 0019 CZ, spec. validační r.	1000 ± 2 9992 ± 9	1000 ± 2 9978 ± 28
Ni	232,0	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	9,50 - 10,50	řaděním z CZ90381N1	CZ90381N1, š. 0010 S038, š. 1009	1000 ± 2 1000 ± 5	1000 ± 3 999 ± 3
Pb	217,0	C ₂ H ₂ - vzduch AAS	9,50 - 10,50	vážením z RM Alfa Aesar	CZ90411N1, š. 0009 CZ, spec. validační r.	1000 ± 2 1000 ± 2	1003 ± 3 1000 ± 3
Pt	265,9	C ₂ H ₂ - N ₂ O AAS (+ LaCl ₃)	180,00 - 220,00	vážením z SRM NIST 3140	CZ, spec. validační r.	1000 ± 2	998 ± 5
Sr	460,7	C ₂ H ₂ - N ₂ O AAS	19,00 - 21,00	vážením z SRM NIST 3153a	CZ90561N1, š. 0012	1000 ± 2	998 ± 4

* viz příloha

Jelikož se jedná o měření na nejcitlivějších vlnových délkách, tudíž z hlediska šumových složek s nejvyšší precizností (RSD signálu na úrovni 0,1 – 0,3%), je obvykle příspěvek nejistoty opakovatelnosti měřené koncentrace k celkové nejistotě menší než v případě měření na méně citlivých čarách. Tento přínos je však bohužel opět devastován vysokou hodnotou nejistoty koncentrace referenčního materiálu (včetně SRM NIST) použitého na kalibraci. Jedinou cestou ke zlepšení této situace je příprava vlastního kalibrantu dokonale zanalyzovaného primárními metodami, který by měl nejistotu hmotnostní koncentrace analytu ≤ 0,1% rel. Jak ukázaly prezentované výsledky gravimetrických a komplexometrických stanovení je tato cesta reálná. Potěšující je, že i za současné situace a se současnými kalibranty lze při použití AAS i AES dosáhnout hodnot nejistoty měřené hmotnostní koncentrace prakticky všech studovaných analytů v rozmezí 0,3 – 0,5% (rel.).

2.4. Použití plamenové AAS a AES pro stanovení stopových nečistot ve vyráběných jednoprvkových vodných kalibračních roztocích a primárních surovinách používaných pro jejich přípravu

Řešitelé jsou si dobře vědomi skutečnosti, že existují mnohem lepší a citlivější metody (ICP-OES, ICP-MS) pro stanovení stopových příměsí (nečistot) v roztocích než je plamenová spektrometrie. Zařazení této podkapitoly do řešeného úkolu bylo vyvoláno snahou autorů po maximálním využití AAS spektrometru ve zkušební laboratoři a snížení subdodávek analytických dat pořizovaných pomocí ICP-OES, případně ICP-MS, které nepatří mezi nejlevnější.

Režim „Fast Sequential“, kterým spektrometr Varian AA240FS disponuje, umožňuje relativně rychlé sekvenční stanovení analytů z jednoho roztoku na různých úrovních koncentrace za určitých kompromisních podmínek společných pro všechny analyty v měřeném roztoku. Tento režim nabízí tudíž poměrně rychlé a ekonomické zjištění mezí stanovitelnosti jednotlivých analytů při zmlžování relativně velmi koncentrovaných roztoků (~10 g/l). V Tabulce č. 5 jsou uvedeny všechny analyty (v režimu AAS), které při zmlžování reálných vzorků poskytují mez stanovitelnosti $\leq 0,1$ mg/l, což je pro požadované účely vyhovující. V současné době se studují možnosti emisní plamenové spektrometrie.

Tabulka č. 5: Obsah nečistot ve vzorcích kalibračních roztoků v mg/l* (AAS)

Nečistota (element)	Al CZ 9002 (10N), š. 0014	Cd CZ 9010 (10N), š. 0005	Pb CZ 9041 (10N), š. 0008	Zn CZ 9069 (10N), š. 0005
Ag 0,05**	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Au 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Be 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Ca 0,01	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Cd 0,02	< 0,01	-	< 0,01	0,36
Co 0,05	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Cs 0,04	0,28	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cu 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Fe 0,06	< 0,08	< 0,08	0,29	< 0,08
K 0,03	< 0,02	< 0,02	0,04	< 0,02
Li 0,02	0,05	0,07	< 0,03	< 0,03
Mg 0,003	< 0,003	0,005	< 0,003	0,006
Mn 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Na 0,002	0,14	0,07	0,05	0,03
Ni 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Pb 0,1	< 0,1	< 0,1	-	0,23
Rb 0,1	0,13	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Sr 0,02	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zn 0,01	< 0,01	0,04	< 0,01	-

* Kalibrační roztoky o koncentraci 10 g/l

** Teoretická mez stanovitelnosti u AAS na přístroji Varian 240FS ~ mg/l

3. Čerpané náklady na úkol

4. Závěr

Závěrem lze konstatovat, že všechny dílčí řešené úkoly jsou plněny podle plánu a současné výsledky ukazují, že s největší pravděpodobností budou vytyčené cíle řešení úkolu dosaženy. Čerpání finančních prostředků je plynulé a odpovídá schválenému rozpočtu.

5. Literatura

1. Jílek A., Kořa J., Vážková analýza a elektroanalýza, díl I., ČSCH, Praha, 1946
2. Jílek A., Kořa J., Vážková analýza a elektroanalýza, díl II., TVV, Praha, 1951
3. Jílek A., Kořa J., Vážková analýza a elektroanalýza, díl III., SNTL, Praha, 1956
4. Vogel A. I., Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5.ed, 1989
5. M. Suchánek (editor), Kvalimetrie 9, Eurachem – ČR 2001, ISBN 80-901868-7-4
6. M. Suchánek (editor), Kvalimetrie 11, Eurachem – ČR 2001, ISBN 80-901868-9-0
7. M. Suchánek (editor), Kvalimetrie 16, Eurachem – ČR 2009, ISBN 80-86322-04-1
8. TNI 010115:2009, Mezinárodní metrologický slovník, třídící znak 010115, Základní a všeobecné pojmy a přidružené termíny (VIM3)
9. Plzák Z., Porovnání výsledků s certifikovanou hodnotou CRM, Eurachem – ČR, 2007
10. Kragten J. (1994), *Analyst* 119: 2161 – 2165
11. Mestek O., Suchánek M., Hrubý V. (1999): *Accred. Qual. Assur.* 4: 307 – 312
12. Mestek O., Hrubý V., Suchánek M. (2000): *Chem. Listy* 94: 136 – 141
13. Mestek O., Mališová K., Koplík R., Polák J., Suchánek M. (2008): *Accred. Qual. Assur.* 13: 305 – 310
14. Vlasák M., Luxemburková Z., Sychra V., Suchánek M. (2013): *Accred. Qual. Assur.* 18: 491 – 499
15. Kipphardt H., Matschat R., Rienitz O., Schiel D., Gernand W., Octer D. (2006): *Accred. Qual. Assur.* 10: 633 – 639
16. Přibil R., *Komplexometrie*, 1. vyd., SNTL Praha, 1977
17. Přibil R., *EDTA and related compounds in analytical chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1972
18. Ringbom A., *Complexation in analytical chemistry*, Interscience, New York, 1963
19. West T. S., *Complexometry with EDTA and related reagents*, 3rd ed., BHG Chemicals Ltd.; Poole, 1969
20. Welz B., *Atomic Absorption Spectrometry*, 2nd ed., VCH Publishers, Weinheim, 1985
21. Analytika, spol. s r.o., Zkušební laboratoř, SOP-L č.1-20, 2011-2014
22. Analytika, spol. s r.o., Zkušební laboratoř, SOP-L SN1: Stanovení nejistoty odměrných metod, 2011
23. Analytika, spol. s r.o., Zkušební laboratoř, SOP-L SN2: Stanovení nejistoty vážkových metod, 2011
24. Moody J. R., Epstein M. S. (1991), *Spectrochim. Acta* H6B: 1571-1575
25. Salit M. L., Turk G. C., Lindstrom A. P., Butler T. A., Beck Ch. M., Norman B. (2001): *Anal. Chem.* 73: 4821 – 4829
26. Vogl J. (2007), *J. Anal. At. Spectrom.* 22: 475 – 492
27. Moore L. J., Kingston H. M., Murphy T. J., Paulsen P. J. (1984): *Environ. Int.* 10: 169 – 173
28. Vogl J., Pritzkow N. (2010), *J. Anal. At. Spectrom.* 25: 923 – 932