

# Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2014

## Zpráva pro závěrečnou oponenturu (listopad 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, Mgr. Petr Šmejkal

**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.....	3
2.2. Odměrné metody .....	3
2.2.1. Komplexometrické stanovení lantanoidů.....	3
2.2.2. Ostatní odměrná stanovení vybraných analytů (iontů).....	4
2.3. Plamenová atomová absorpční (AAS) a emisní (AES) spektrometrie .....	5
2.3.1. Stanovení alkalických kovů v neředěných roztocích (na úrovni koncentrace 1000 mg/l) .....	5
2.3.2. Stanovení alkalických kovů v ředěných roztocích.....	6
2.4. Použití plamenové AAS a AES pro stanovení stopových nečistot ve vyráběných jedenprvkových vodných kalibračních roztocích a primárních surovinách používaných pro jejich přípravu .....	7
3. Čerpané náklady na úkol .....	9
4. Závěr.....	9
5. Literatura .....	11
Příloha č. 1 (ke kapitole 2.2.1.) .....	12
Příloha č. 2 (ke kapitole 2.2.2.) .....	13
Příloha č. 3 (ke kapitole 2.3.1.) .....	36
Příloha č. 4 (ke kapitole 2.3.2.) .....	43
Příloha č. 5 - Plánovací list.....	53

# 1. Úvod

Předkládaný úkol je součástí Programu rozvoje metrologie 2014. Řešení úkolu je v souladu s Konceptí UV ČR ze dne 7. 12. 2011 č. 901, bod č. 6.2.2. – plnění úkolů z projektu EURAMET (EM PR Call 2011 – Health, SI Broader Scope and New Technologies, SRT No. 508, dílčí úkol s titulem „Primary standards for challenging elements“). Cílem je dosažení hodnot měřené hmotnostní koncentrace analytu (v jednoprvkových vodných kalibračních roztocích) s rozšířenou nejistotou v rozmezí 0,1 – 0,5 % (rel.).

Závěrečná zpráva navazuje na velmi podrobnou zprávu k průběžné oponentuře, která se konala 18. září t.r. Jsou v ní shrnuty výsledky studií dokončených v období duben – listopad 2014, které nebyly prezentovány ve zprávě pro průběžnou oponenturu. Zvláštní pozornost byla věnována komplexnímu dokončení analýz některých skupin prvků (např. komplexometrickému stanovení lantanoidů nebo stanovení alkalických kovů metodami plamenové spektrometrie). Vzhledem ke krátkému časovému intervalu mezi konáním průběžné a závěrečné oponentury nejsou v této zprávě zahrnuty ani průběžné výsledky studií započatých po 20. září 2014 (viz. řešení jednotlivých dílčích úkolů).

## 2. Popis řešení úkolu a dosažené výsledky

Obecný algoritmus provedení jednotlivých analýz byl dostatečně podrobně popsán ve zprávě pro průběžnou oponenturu [30]. Dále uvádíme pouze dosažené výsledky jednotlivých dílčích úkolů řešení.

### 2.1. Gravimetrie

Všechny dosažené výsledky a komentář k nim již byly uvedeny ve zprávě pro průběžnou oponenturu. Oproti původnímu plánu (viz. Zpráva pro vstupní oponenturu úkolu) bylo úspěšně provedeno i gravimetrické stanovení platiny.

V současné době se pracuje na gravimetrickém stanovení arzénu a křemíku.

### 2.2. Odměrné metody

#### 2.2.1. Komplexometrické stanovení lantanoidů

V Tabulce č. 1 jsou uvedena komplexometrická stanovení všech lantanoidů ve vodných kalibračních roztocích ASTASOL® a v některých příslušných referenčních roztocích. V Příloze č. 1 jsou pak uvedeny příklady validačních protokolů (včetně Kragtenových diagramů) pro holmium a samarium. Z výsledků uvedených v Tabulce č. 1 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.).

Řešitelé jsou si vědomi skutečnosti, že v případě stanovení lantanoidů hrozí určité nebezpečí vyplývající z neselektivity komplexometrického stanovení. Všechny prvky vzácných zemin se totiž relativně snadno titrují EDTA za stejných podmínek (přičemž atomové hmotnosti

jednotlivých analytů se příliš významně neliší), to teoreticky znamená, že interelementární nečistoty jednotlivých prvků vzácných zemin by nemusely být odhaleny. Podle zkušenosti řešitelů však toto nebezpečí je minimální, použijí-li se pro přípravu kalibračních roztoků primární sloučeniny (oxidy) vzácných zemin čistoty minimálně 4N. Důkazem toho jsou i výsledky stanovení referenčních roztoků SRM NIST.

Tabulka č. 1: Komplexometrická stanovení (EDTA) lantanoidů ve vodných kalibračních roztocích ASTASOL<sup>®</sup> 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)*
La	CZ 9029(1N), š. 120323	1000 ± 2	1001 ± 1
Ce	CZ 9011 (1N), š. 121031 <i>NIST SRM 3110, š. 090504</i>	1000 ± 2 <b>9971 ± 30*</b>	1001 ± 1 <b>9982 ± 13*</b>
Pr	CZ 9043(1N), š. 120323	1000 ± 2	1000 ± 1
Nd	CZ 9037 (1N), š. 120420	1000 ± 2	1000 ± 1
Sm	CZ 9054 (1N), š. 120323	1000 ± 2	999 ± 1
Eu	CZ 9018 (1N), š. 120420	1000 ± 2	998 ± 1
Gd	CZ 9021 (1N), š. 120420	1000 ± 2	1000 ± 1
Tb	CZ 9058 (1N), š. 120328 <i>NIST SRM 3157a, š. 100518</i>	1000 ± 2 <b>9961 ± 30*</b>	1001 ± 1 <b>9970 ± 13*</b>
Dy	CZ 9016(1N), š. 120418	1000 ± 2	998 ± 1
Ho	CZ 9025 (1N), š. 120328 <i>NIST SRM 3123a, š. 090408</i>	1000 ± 2 <b>9987 ± 36*</b>	999 ± 1 <b>9987 ± 13*</b>
Er	CZ 9017 (1N), š. 120420	1000 ± 2	998 ± 1
Tm	CZ 9063 (1N), š. 120810	1000 ± 2	1001 ± 1
Yb	CZ 9068 (1N), š. 120418	1000 ± 2	1001 ± 1
Lu	CZ 9031 (1N), š. 120810	1000 ± 2	1001 ± 1

Jelikož se lantanoidy dají relativně snadno a selektivně stanovit plamenovou AAS i AES je v současné době připravována studie, která bude porovnávat možnosti komplexometrie a plamenové spektrometrie. Zásadním problémem spektrometrického stanovení bude zřejmě zajištění vhodných a spolehlivých kalibrantů a dosažení akceptovatelných nejistot.

### 2.2.2. Ostatní odměrná stanovení vybraných analytů (iontů)

V této části důležitým úkolem byla studována následující odměrná stanovení:

- argentometrické stanovení chloridů, bromidů a jodidů
- manganometrické stanovení železa a dusitanů
- alkalimetrické stanovení bóru a amonných iontů
- jodometrické stanovení selenu a šestimocného chromu

Výsledky těchto stanovení jsou přehledně shrnuty v Tabulce č. 2, validační protokoly (včetně Kragtenových diagramů) jsou uvedeny v Příloze č. 2. Vykazují velmi dobrou shodu mezi certifikovanou a stanovenou hodnotou hmotností koncentrace analytu i velmi nízkou úroveň

příslušných nejistot. Přesto se k této skupině analytů hodlají řešitelé ještě jednou vrátit, až získají věrohodné referenční roztoky pro všechny analyty.

Tabulka č. 2: Odměrná stanovení některých analytů (iontů) ve vodných kalibračních roztocích ASTASOL<sup>®</sup>

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)*
Cl <sup>-</sup>	CZ 9072 (1H), š. 110720 <i>Alfa Aesar, š. 92-093869</i>	1000 ± 2 <b>1000 ± 5</b>	998 ± 1 <b>1001 ± 1</b>
Br <sup>-</sup>	CZ 9071 (1H), š. 110720	1000 ± 2	1002 ± 1
I <sup>-</sup>	CZ 9074 (1H), š. 110720	1000 ± 2	1002 ± 1
Fe <sup>2+</sup>	CZ 9019 (1C), š. 0012	1000 ± 2	998 ± 1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	A007, š. 1042	1000 ± 5	1000 ± 4
B	CZ 9005 (1H), š. 110513 <i>Alfa Aesar, š. 61000567</i>	1000 ± 2 <b>1000 ± 2</b>	1001 ± 1 <b>999 ± 1</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CZ 9080 (1H), š. 130404	1000 ± 2	998 ± 3
Cr <sup>6+</sup>	CZ 9079 (1H), š. 121211	1000 ± 2	999 ± 3
Se	CZ 9051 (1N), š. 121212	1000 ± 2	1000 ± 3

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

Cílem této dílčí etapy řešení úkolu bylo posoudit možnosti plamenové atomové spektrometrie (absorpční i emisní) při stanovení nominální hodnoty hmotnostní koncentrace všech alkalických kovů a jejich nejistot v certifikovaných vodných kalibračních roztocích. Alkalické kovy patří k nejsnadněji stanovitelným prvkům v plamenové atomové spektrometrii. Absorpční i emisní čáry jsou velmi intenzivní i ve studeném plameni C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – vzduch, obě spektra jsou však velmi jednoduchá, takže v úvahu přicházejí u všech alkalických kovů prakticky pouze dvě vlnové délky. Byly studovány obě varianty měření, a to jak měření na hlavních (nejcitlivějších) absorpčních a emisních vlnových délkách po naředění vzorku na optimální úroveň koncentrace, tak měření na méně citlivých čarách bez jakékoliv manipulace se vzorkem.

Výsledky měření získané oběma variantami jsou diskutovány v dále uvedených odstavcích.

#### 2.3.1. Stanovení alkalických kovů v neředěných roztocích (na úrovni koncentrace 1000 mg/l)

Výsledky této varianty měření jsou přehledně shrnuty v Tabulce č. 3, validační protokoly jsou obsaženy v Příloze č. 3. Preferována je vždy metoda (AAS nebo AES), která poskytuje nižší nejistotu. Reálný protokol (výstup ze spektrometru) a Kragtenův diagram byl jako příklad uveden pro emisní stanovení lithia již ve zprávě pro průběžnou oponenturu. Výsledky uvedené v Tabulce č. 3 ukazují, že pro všechny alkalické kovy lze použít variantu stanovení

na méně citlivé čáře bez potřeby ředit vzorek. Nejistoty těchto stanovení se pohybují mezi 0,3 – 0,4 % (rel.) a nelze předpokládat, že by je bylo možno dále snížit. Opakovatelnost metody je totiž při měření na méně citlivých čarách významně ovlivněna šumovými složkami vyvolanými obvykle vyšším zesílením měřeného signálu. Tato varianta měření zůstane zejména využívána pro rychlou operativní výstupní kontrolu vyráběných kalibračních roztoků.

Tabulka č. 3: Spektrometrická stanovení (AAS, AES) alkalických kovů ve vodných kalibračních roztocích ASTASOL<sup>®</sup> a příslušných referencích (neřaděné 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)
Li	610,4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - vzduch AES	950 - 1050	vážením z Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4N5	CZ 9030 (1N) š. 0012	1000 ± 2	998 ± 3
Na	303,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - vzduch AAS	950 - 1050	vážením z NaCl 5N	CZ 9035 (1H) š. 0017	1000 ± 2	999 ± 4
<b>Na</b>	<b>303,3</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - vzduch AAS</b>	<b>950 - 1050</b>	<b>vážením z NaCl 5N</b>	<b>NIST SRM 3152a š. 120715</b>	<b>1048 ± 2</b>	<b>1045 ± 3</b>
K	404,4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - vzduch AAS	950 - 1050	vážením z KCl 5N	S025 š. 1018	1000 ± 5	999 ± 3
Rb	420,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - vzduch AES	950 - 1050	vážením z RbNO <sub>3</sub> 4N	CZ 9045 (1N) š. 0011	1000 ± 2	998 ± 3
<b>Rb</b>	<b>420,2</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - vzduch AES</b>	<b>950 - 1050</b>	<b>vážením z RbNO<sub>3</sub> 4N</b>	<b>CZ 9045 (10N) validační roztok</b>	<b>10000 ± 20 9986 ± 12 (G)</b>	<b>10006 ± 30</b>
Cs	455,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - vzduch AAS	950 - 1050	vážením z CsNO <sub>3</sub> 4N5	CZ 9014 (1N) š. 0007	1000 ± 2	1002 ± 4

(G) gravimetricky

#### Poznámka:

Nejistota průměrné hmotnostní koncentrace analytu byla jednoduše vypočítána ze vzorce, který je uveden v kapitole 2.3.1. Zprávy pro průběžnou oponenturu. Není nutné přepisovat všechna experimentální data do Kragtenova diagramu, neboť spektrometr sám přímo generuje potřebná data pro výpočet opakovatelnosti metody (koncentrace a jejich nejistoty), jejíž nejistota je spolu s nejistotou koncentrace kalibrantu zásadním příspěvkem k celkové kombinované nejistotě stanovené průměrné hmotnostní koncentrace analytu.

#### 2.3.2. Stanovení alkalických kovů v ředěných roztocích

Výsledky této varianty měření jsou přehledně shrnuty v Tabulce č.4, validační protokoly jsou obsaženy v Příloze č. 4. Výhody měření za optimálních podmínek byly již podrobně diskutovány ve zprávě pro průběžnou oponenturu. Ukázka úplného protokolu (generovaného spektrometrem) o stanovení lithia ve vzorku kalibračního roztoku ředěného na úroveň 10 mg/l (AAS i AES) byla uvedena v Příloze č. 4 (ke kapitole 2.1.) Zprávy pro průběžnou oponenturu tohoto úkolu. Uvedená měření na nejcitlivějších čarách byla spojena s realizací návaznosti na příslušné standardy NIST. Z uvedených výsledků je zřejmé, jak výrazně ovlivňuje výslednou nejistotu hmotnostní koncentrace analytu nejistota koncentrace kalibrantu a jak může být použití certifikovaného referenčního materiálu s relativně vysokou nejistotou koncentrace analytu, použitého například pro realizaci návaznosti, kontraproduktivní. Typickým příkladem je SRM NIST 3145a pro rubidium (certifikovaná koncentrace 10,04 ± 0,06 mg/g Rb) jehož použití pro realizaci návaznosti diskvalifikuje stanovení Rb ve vzorcích (nejistota 0,7 % rel!).

Opačným příkladem je použití vlastního certifikovaného kalibrantu v případě stanovení draslíku (nejistota koncentrace kalibrantu 0,08% rel.), které generuje u měřených vzorků nejistotu koncentrace 0,1 - 0,2 % (rel.)

Tabulka č. 4: Spektrometrická stanovení (AAS, AES) alkalických kovů ve vodných kalibračních roztocích ASTASOL<sup>®</sup> a příslušných referencích (ředěné 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)
Li	670,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - vzduch AAS	9,50 - 10,50	vážením z SRM NIST 3129a	CZ 9030 (1N) š. 0013	1000 ± 2	998 ± 4
<b>Li</b>	<b>670,8</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - vzduch AAS</b>	<b>9,50 - 10,50</b>	<b>vážením z SRM NIST 3129a</b>	<b>CZ 9030 (10N) validační roztok</b>	<b>10000 ± 20 9981 ± 8 (G)</b>	<b>9974 ± 41</b>
Na	589,6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - vzduch AES	9,50 - 10,50	vážením z SRM NIST 3152a	CZ 9035 (1H) š. 0019	1000 ± 2	1000 ± 3
<b>Na</b>	<b>589,6</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - vzduch AES</b>	<b>9,50 - 10,50</b>	<b>ředěním z SRM NIST 3152a</b>	<b>CZ 9035 (10H) validační roztok</b>	<b>10000 ± 20 9992 ± 9(G)</b>	<b>9977 ± 28</b>
K	766,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - vzduch AES	9,50 - 10,50	vážením z ref. roz. stanov. gravim.	CZ 9028 (1H) š. 0018	1000 ± 2	1000 ± 2
<b>K</b>	<b>766,5</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - vzduch AAS</b>	<b>9,50 - 10,50</b>	<b>vážením z ref. roz. stanov. gravim.</b>	<b>CZ 9028 (10H) validační roztok</b>	<b>10000 ± 20 10000 ± 19(G)</b>	<b>10023 ± 14</b>
Rb	780,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - vzduch AES	9,50 - 10,50	vážením z SRM NIST 3145a	CZ 9045 (1N) š. 0012	1000 ± 2	1001 ± 7
Cs	852,1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - vzduch AES	47,50 - 52,50	vážením z SRM NIST 3111a	CZ 9014 (1N) š. 0009	1000 ± 2	999 ± 2
<b>Cs</b>	<b>852,1</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - vzduch AES</b>	<b>47,50 - 52,50</b>	<b>vážením z SRM NIST 3111a</b>	<b>CZ 9014 (10N) validační roztok</b>	<b>10000 ± 20 10004 ± 19(G)</b>	<b>10000 ± 22</b>

(G) gravimetricky

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

V tomto dílčím úkolu byly publikovány výsledky získané pomocí AAS (viz. Zpráva pro průběžnou oponenturu). Aby bylo možné přistoupit k aplikaci AES, byl pořízen seznam („atlas“) spektrálních čar emitovaných v chemických plamenech (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – vzduch, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O). Tento seznam (seřazený podle vlnových délek) je uveden v Tabulce č. 5. Nejcitlivější emisní čáry budou použity v režimu „Fast Sequential“ pro stanovení stopových nečistot. Dále budou vybrány vhodné dvojice čar pro vyzkoušení možnosti měření v režimu „vnitřní standard“.

Tabulka č. 5: Seznam spektrálních čar emitovaných v chemických plamenech (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-vzduch, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O) seřazených podle vlnových délek (Analyt, vlnová délka a spektrální interval v „nm“)

As	189,0	1,0	Al	257,4	0,5	Sc	326,9	0,2	Fe	386,0	0,2	Tb	431,9	0,2
As	193,7	0,2	Tl	258,0	1,0	Cu	327,4	0,2	Er	389,3	0,5	Tb	432,7	0,2
Se	196,0	0,2	Sb	259,8	0,2	Sc	327,4	0,2	Mo	390,3	0,2	Tb	433,9	0,2
As	197,2	1,0	Pb	261,4	0,5	Ag	328,1	0,2	Co	391,0	0,2	Tm	436,0	0,2
Mg	202,6	1,0	Ir	264,0	0,2	Rh	328,1	0,2	Sc	391,2	0,2	V	437,9	0,2
Se	204,0	0,5	Ge	265,1	0,2	Na	330,3	0,2	Fe	392,0	0,2	V	439,0	0,5
Pb	205,3	0,5	Ge	265,2	1,0	Lu	331,2	0,5	Ru	392,6	0,2	La	441,7	0,2
Sb	206,8	0,2	Pt	265,9	0,2	Eu	333,4	0,5	Al	396,1	0,2	Sm	442,4	0,2
B	208,9	0,2	Pt	266,0	0,2	Nb	334,9	0,2	Al	396,2	0,5	In	451,1	0,2
Sb	212,7	1,0	Sn	266,1	0,5	Lu	336,0	0,5	Yb	398,8	0,2	Li	451,9	0,2
P	213,6	0,2	Ir	266,5	0,2	Lu	337,7	0,2	Ti	399,0	0,5	Cs	455,5	0,5
Zn	213,9	0,2	Yb	267,3	0,2	Ag	338,3	0,5	Ti	399,8	0,2	Cs	459,3	0,2
Te	214,3	0,2	Au	267,6	0,2	Pd	340,5	1,0	Er	400,8	0,2	Eu	459,4	1,0
Pb	217,0	1,0	Ge	269,1	0,5	Ni	341,5	0,2	W	400,9	0,2	Sr	460,7	0,2
Sb	217,6	0,2	Ge	271,0	0,5	Rh	343,5	0,5	Sc	402,0	0,2	Gd	461,7	0,2
Cu	217,9	0,2	In	271,0	0,2	Co	345,4	0,2	Er	402,1	0,2	Lu	466,2	0,2
Cu	218,2	0,2	Ta	271,5	0,2	Re	346,0	0,2	Mn	403,1	0,2	Zr	468,8	0,2
Cu	222,6	0,2	Ga	272,0	0,5	Re	346,1	0,2	Ga	403,3	0,2	Sm	476,0	0,5
Bi	223,1	0,2	Ta	275,8	0,5	Re	346,2	0,2	La	403,7	0,5	Ta	481,3	0,2
Sn	224,6	0,2	Tl	276,8	0,5	Re	346,5	0,2	K	404,4	0,5	Nd	486,7	0,2
Te	225,9	0,5	Mn	279,5	0,2	Co	346,6	0,2	Gd	405,8	0,2	Nd	492,5	0,2
Bi	227,7	0,5	Pb	283,3	0,5	Co	347,4	0,2	Pb	405,8	0,2	Pr	495,1	0,5
Cd	228,8	0,5	Pr	284,0	0,2	U	348,9	0,2	Nb	405,9	0,2	Pr	513,3	0,5
Sb	231,2	0,5	Sn	284,0	0,2	Ru	349,9	0,2	W	407,4	0,5	Cr	520,5	0,2
Ni	232,0	0,2	Mg	285,2	0,2	Ba	350,1	0,5	Y	407,7	0,2	Cr	520,8	0,2
Be	234,9	0,2	Sn	286,3	0,5	Ni	351,5	0,2	Nb	408,0	0,5	Dy	526,5	0,2
Sn	235,5	0,5	Ga	287,4	0,5	U	351,5	0,2	Er	408,8	0,2	Tm	530,7	1,0
Al	237,3	0,5	Si	288,2	0,2	Ni	352,5	0,2	Y	410,2	0,5	Tl	535,1	0,2
Te	238,6	0,2	Os	290,9	0,2	U	356,7	0,2	Ho	410,4	0,2	La	550,1	0,2
Ca	239,9	0,2	Ga	294,4	0,5	Lu	356,8	0,2	Tm	410,6	0,2	Ba	553,6	0,2
Co	240,7	0,2	Pt	299,8	0,5	La	357,4	0,5	Ho	412,7	0,2	Ho	559,0	0,2
Au	242,8	1,0	Sn	300,9	0,5	Cr	357,9	0,2	Y	414,3	0,5	Na	589,0	0,2
Cu	244,2	1,0	Ge	303,9	0,5	Nb	358,0	0,5	Gd	419,1	0,2	Na	589,6	0,2
Pd	244,8	0,2	In	303,9	0,5	U	358,5	0,2	Dy	419,2	0,2	U	591,5	0,2
Yb	246,5	0,2	Co	304,4	0,5	Zr	360,1	0,2	Dy	419,5	0,2	Tb	596,6	0,2
Pd	247,6	0,2	V	306,6	0,5	Ni	362,5	0,2	Rb	420,2	0,2	Li	610,4	0,5
Fe	248,3	0,2	Bi	306,8	0,5	Pd	363,5	0,2	Tm	420,4	1,0	Nd	660,8	0,2
Cu	249,2	0,5	Hf	307,3	0,2	Ti	364,3	0,5	Dy	421,2	0,2	Li	670,8	0,2
B	249,7	0,2	Zn	307,6	1,0	Ti	365,4	0,2	Rb	421,6	0,2	K	766,5	0,2
Si	250,7	0,5	Al	309,3	0,5	Hf	368,2	0,2	Dy	421,8	0,2	K	769,9	1,0
Si	251,4	0,2	Mo	313,3	0,5	Gd	368,4	0,2	Dy	422,5	0,2	Rb	780,0	0,2
Si	251,6	0,2	V	318,5	0,2	Rh	369,2	0,2	Ca	422,7	0,2	Rb	794,8	0,2
Si	252,4	0,5	Mo	320,9	0,2	Tm	371,8	0,5	Cr	425,4	0,2	Cs	852,1	0,2
Hg	253,7	0,2	Mn	321,7	0,2	Fe	372,0	0,2	Ho	425,4	0,5			
Ir	254,4	0,2	Li	323,3	0,2	Ru	372,8	0,2	Os	426,1	0,2			
W	255,1	0,2	Cu	324,8	0,5	Hf	377,8	0,5	Cr	429,0	0,5			
Al	256,8	0,5	Cd	326,1	0,2	Ir	380,0	0,2	Sm	429,7	0,2			

\* Barevně jsou označeny hlavní (nejcitlivější) čáry příslušného analytu



### 3. Čerpané náklady na úkol

### 4. Závěr

V rámci řešené problematiky bylo v několika dílčích úkolech otestováno (a ve většině případů i zvalidováno) 89 analytických postupů (41 na bázi odměrných metod, 22 gravimetrických metod, 26 pomocí metod plamenové atomové spektrometrie) zahrnujících stanovení více než 60 analytů. Ve všech případech při analýze referenčních kalibračních roztoků nepřekročila nejistota hmotnostní koncentrace analytu hodnotu 0,5% (rel.). Bylo experimentálně prokázáno, že instrumentální metoda (plamenová AAS nebo AES) je schopna za optimálních podmínek generovat analytická data se srovnatelnou precizností jako klasické primární analytické metody. Zatímco pro klasické primární metody jsou dosažené nejistoty prakticky limitní (0,1 - 0,3 % rel.), nejistoty výsledků AAS a AES jsou nejvíce ovlivněny nejistotou koncentrace použitého kalibrantu (překvapivě jsou příspěvky této nejistoty mnohem vyšší než příspěvek nejistoty plynoucí z opakovatelnosti vlastní analytické metody). Podrobnější zhodnocení jednotlivých metod a z nich vyplývající doporučení a závěry najde čtenář u jednotlivých kapitol této zprávy a ve Zprávě pro průběžnou oponenturu.

Na základě výše uvedených skutečností lze konstatovat, že hlavní cíl úkolu – dosažení rozšířených nejistot v intervalu 0,1 – 0,5 % (rel.) - byl beze zbytku splněn. Nedokončeno zůstalo (podle kapitoly 2.4.) pouze využití emisní plamenové spektrometrie pro stanovení nečistot.

Všechny validované metody jsou ve Zkušební laboratoři Radlík společnosti Analytika (akreditované podle normy ISO 17025) postupně nasazovány do rutinní výstupní kontroly vyráběných kalibračních roztoků.

Z ekonomických i časových důvodů nebylo možné prostudovat využití jednotlivých testovaných analytických metod pro všechny potřebné analyty. Navíc se při řešení úkolu objevily nové zajímavé skutečnosti a možnosti zkoumaných analytických metod, které by si zasloužily další podrobnější studium. Řešitelé plánují pokračovat ve studiu dané problematiky ve všech započatých dílčích směrech a věnovat pozornost zejména:

- gravimetrickému stanovení arzenu a křemíku
- problematice stanovení telluru
- vypracování dalších vhodných analytických postupů pro stanovení drahých a platinových kovů
- využití plamenové atomové spektrometrie (zejména AES) pro stanovení lantanoidů a porovnání získaných výsledků s výsledky příslušných komplexometrických stanovení
- využití méně citlivých absorpčních a emisních čar pro stanovení dalších analytů na úrovni koncentrace 1000 mg/l
- aplikaci měření s vnitřním standardem v emisi v režimu „Fast Sequential“
- přípravě vybraných spolehlivých vlastních kalibrantů (s nejistotou hmotnostní koncentrace  $\leq 0,2$  % rel.) a jejich aplikaci v AAS a AES

## 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. Přibíl R., *Komplexometrie*, 1. vyd., SNTL Praha, 1977
17. Přibíl 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
29. Zýka J.; (editor), *Analytická příručka*, SNTL Praha, 1966
30. Zpráva pro průběžnou oponenturu úkolu PRM 2014 č. VII/17/14, UNMZ Praha, září 2014
31. Hillebrand W. F., Lundell G.E.F., Bright H.A., Hoffman J.I., *Vybrané metody anorganické analýzy*, SNTL, Praha 1958