

# Stanovení nominální hodnoty koncentrace analytu a její nejistoty ve vodných kalibračních roztocích prvků primárními metodami

Martin Vlasák, Zuzana Luxemburková, Václav Sychra  
ANALYTIKA<sup>®</sup>, spol. s r.o. Praha, Ke Klíčovu 2a/816, 190 00 Praha 9, CZ  
e-mail: sales@analytika.net

## Abstract

A comprehensive study has been performed to test the capability of primary methods (gravimetry and titrimetry) for the determination of a nominal value of the analyte mass concentration with acceptable uncertainty  $\leq 0,2\%$  (rel.) in single element water calibration solutions. More than sixty commercial standard solutions (some coming from world recognized producers) were tested. Kragten diagrams were used to compute all relevant analytical data (including the recovery and its uncertainty, metrological compatibility with the reference) and to estimate the expanded combined uncertainties.

The results showed that the expanded combined uncertainties of standard solutions concentrations can be reduced as low as 1-2 mg/l which is sufficient for verifying the nominal concentration value and its expanded uncertainty of most commercial single element standard solutions with declared concentration and its uncertainty of  $1000 \pm 2$  mg/l.

## Úvod

Primární metody (odměrné, vázkové a některé další) jsou vůbec prvními metodami používanými v oblasti kvantitativní analytické chemie. I přes neustálý vývoj instrumentálních analytických metod neztrácejí primární metody svůj význam ani v dnešní době. Hlavním cílem této práce bylo ukázat na zcela konkrétních příkladech použitelnost těchto metod (odměrných a vázkových) pro stanovení hmotnostní koncentrace hlavní složky v jednoprvkových vodných kalibračních roztocích (jejichž referenční hodnota hmotnostní koncentrace analytu je dána gravimetrickou přípravou z velmi čistých certifikovaných vstupních látek) s přijatelnou rozšířenou nejistotou  $\leq 0,2\%$  (rel.).

Hmotnostní koncentrace analytů ve vodných kalibračních roztocích a jejich nejistoty byly s výhodou vypočteny s využitím Kragtenových diagramů. V těchto diagramech jsou kombinovány dílčí podíly nejistot jednotlivých vstupních veličin, celková kombinovaná nejistota stanovení je vyjádřena jako rozšířená nejistota výsledku stanovení. V Kragtenově diagramu, jehož ukázka pro vázkové resp. odměrné stanovení je uvedena Tabulkou 1 resp. 2, je rovněž vyjádřen procentuální podíl dílčího příspěvku nejistoty dané veličiny k celkové kombinované nejistotě stanovení.

**Tabulka 1 (Kragtenův diagram):** Vážkové stanovení kalibračního roztoku sodíkuVodný kalibrační sodíku, matrice 2% HNO<sub>3</sub>, Roztok č. 34 (viz Tabulka 3 a 4)Vstupní surovina NaNO<sub>3</sub> čistoty 99,999%, Sigma Aldrich (Fluka)

Veličina	Průměrná hmotnost vzorku	Pipetáž vzorku	Gravimetrický faktor	Opakovatelnost
Jednotka	<b>a [g]</b>	<b>b [ml]</b>	<b>c [1]</b>	<b>d [1]</b>
Hodnota	0,30913	10,01	0,323704	1
Nejistota	0,00007	0,0009	0,000007	0,00039
<b>a [g]</b>	<b>0,30920</b>	0,30913	0,30913	0,30913
<b>b [ml]</b>	10,01	<b>10,0109</b>	10,01	10,01
<b>c [1]</b>	0,323704	0,323704	<b>0,323711</b>	0,323704
<b>d [1]</b>	1	1	1	<b>1,00039</b>
* $\gamma(u)$	9998,8	9995,7	9996,8	10000,4
* $\gamma(\text{pr.})-\gamma(u)$	-2,264	0,869	-0,209	-3,882
** $(\gamma(\text{pr.})-\gamma(u))^2$	5,124	0,755	0,044	15,073
Podíl na u(celk.)	<b>24,4 [%]</b>	<b>3,6 [%]</b>	<b>0,2 [%]</b>	<b>71,8 [%]</b>
** $\Sigma(\gamma(\text{pr.})-\gamma(u))^2$	20,995	Hm. konc. a rozšířená nejistota		Jednotky
*u(celk.)	4,58	$\gamma(\text{pr.}) = 9996,6 \text{ [mg.l}^{-1}\text{]}$		* $[\text{mg.l}^{-1}]$
*U(k=2)	9,16	<b>U(k=2) = 9,2 [mg.l<sup>-1</sup>]</b>		** $[\text{mg.l}^{-1}]^2$

**Vysvětlivky k Tabulce 2 (Tabulka 2 uvedena na další stránce):**

Označení	Veličina	Označení	Veličina
a	navážka Pb, příprava roztoku ZL	OE	opakovatelnost st. titru EDTA
P	čistota Pb, příprava roztoku ZL	f	pipetáž vzorku, stanovení $\gamma(\text{Bi})$
b	molární hmotnost olova	g	spotřeba EDTA, st. $\gamma(\text{Bi})$
c	doplnění (objem) roztoku ZL	h	molární hmotnost bismutu
d	pipetáž ZL, stanov. titru EDTA	OV	opakovatelnost stanovení $\gamma(\text{Bi})$
e	spotřeba EDTA, st. titru EDTA	<b>Pozn.:</b>	Jednotky uvedeny v diagramu

ZL = základní látka (Pb, 99,999%), EDTA = roztok disodné soli k. ethylendiamintetraoctové

**Pozn. k Tabulkám 1 a 2 (Kragtenovy diagramy):**

Hodnoty některých vstupních veličin a mezivýpočtů v Tabulce 1 a 2 (ukázky Kragtenových diagramů) jsou zaokrouhlené, výsledky hmotnostních koncentrací a jejich nejistot uvedené v Tabulce 1 a 2 odpovídají výpočtům provedeným v tabulkovém procesoru Excel, ve kterém jsou vždy zaokrouhleny pouze konečné výsledky.

**Tabulka 2 (Kragtenův diagram):** Odměrné stanovení vodného kalibračního roztoku bismutu

Vodný kalibrační roztok bismutu, matrice 2% HNO<sub>3</sub>, Roztok č. 7 (viz Tabulka 3 a 4), Vstupní surovina Bi (kov) čistoty 99,999%, VÚK

Veličina	a [g]	P [1]	b [g.mol <sup>-1</sup> ]	c [ml]	d [ml]	e [ml]	OE [1]	f [ml]	g [ml]	h [g.mol <sup>-1</sup> ]	OV [1]
Hodnota	2,07888	1	207,200	1000	30,02	30,18	1	49,96	23,94	208,980400	1
Nejistota	0,00007	0,000006	0,058	0,1915	0,0022	0,0062	0,0003	0,0017	0,0062	0,000006	0,0003
a	2,07895	2,07888	2,07888	2,07888	2,07888	2,07888	2,07888	2,07888	2,07888	2,07888	2,07888
P	1	1,000006	1	1	1	1	1	1	1	1	1
b	207,2	207,2	207,258	207,2	207,2	207,2	207,2	207,2	207,2	207,2	207,2
c	1000	1000	1000	1000,1915	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
d	30,02	30,02	30,02	30,02	30,0222	30,02	30,02	30,02	30,02	30,02	30,02
e	30,18	30,18	30,18	30,18	30,18	30,1862	30,18	30,18	30,18	30,18	30,18
OE	1	1	1	1	1	1	1,0003	1	1	1	1
f	49,96	49,96	49,96	49,96	49,96	49,96	49,96	49,9617	49,96	49,96	49,96
g	23,94	23,94	23,94	23,94	23,94	23,94	23,94	23,94	23,9462	23,94	23,94
h	208,9804	208,9804	208,9804	208,9804	208,9804	208,9804	208,9804	208,9804	208,9804	208,980406	208,9804
OV	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,0003
*γ(u)	999,43	999,40	999,12	999,21	999,47	999,19	999,67	999,36	999,66	999,40	999,68
*γ(pr.)-γ(u)	-0,0337	-0,0058	0,2784	0,1913	-0,0716	0,2053	-0,2705	0,0334	-0,2588	0,0000	-0,2783
**γ(pr.)-γ(u) <sup>2</sup>	0,0011	0,0000	0,0775	0,0366	0,0051	0,0421	0,0732	0,0011	0,0670	0,0000	0,0775
Podíl na u(celk.)	<b>0,3 [%]</b>	<b>0,0 [%]</b>	<b>20,3 [%]</b>	<b>9,6 [%]</b>	<b>1,3 [%]</b>	<b>11,1 [%]</b>	<b>19,2 [%]</b>	<b>0,3 [%]</b>	<b>17,6 [%]</b>	<b>0,0 [%]</b>	<b>20,3 [%]</b>
Σ(γ(pr.)-γ(u)) <sup>2</sup>	0,3813 [mg.l <sup>-1</sup> ] <sup>2</sup>	Hm. konc. a rozšířená nejistota				Jednotky		Výpočetní vztah			
u(celk.)	0,62 [mg.l <sup>-1</sup> ]	<b>γ(pr.) = 999,4 [mg.l<sup>-1</sup>]</b>				*[mg.l <sup>-1</sup> ]		$\gamma(\text{Bi}) = \frac{a \times P \times d \times g \times h \times \text{OE} \times \text{OV}}{b \times c \times e \times f}$			
U(k=2)	1,23 [mg.l <sup>-1</sup> ]	<b>U(k=2) = 1,2 [mg.l<sup>-1</sup>]</b>				**[mg.l <sup>-1</sup> ] <sup>2</sup>					

Příklady analyzovaných vodných kalibračních roztoků, matrice těchto roztoků, čistoty vstupních látek použitých pro jejich přípravu a metody stanovení jsou uvedeny v Tabulce 3.

**Tabulka 3:** Analyzované vodné kalibrační roztoky

Č.	A	Katalogové číslo	Matrice [%] (v/v)	Vstupní látka Čistota [%]	Metoda stanovení
1	Al	CZ 9002(1N)	5% HNO <sub>3</sub>	Al VÚK (99,999%)	T, chelatometrie
2	Al	Tr. Cert 41377	5% HNO <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	T, chelatometrie
3	Au	CZ 9004(1C)	5% HCl	Au VÚK (99,999%)	V, red. hydrochin.
4	B	CZ 9005(1H)	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Alfa (99,99%)	T, alkalimetrie
5	B	Alfa 39147	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	T, alkalimetrie
6	Ba	CZ 9006(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub> Alfa (99,999%)	V, jako BaCrO <sub>4</sub>
7	Bi	CZ 9008(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Bi VÚK (99,999%)	T, chelatometrie
8	Bi	US ICP-183	2% HNO <sub>3</sub>	Bi (99,999%)	T, chelatometrie
9	Br <sup>-</sup>	CZ 9071(1H)	H <sub>2</sub> O	KBr Alfa (99,999%)	T, argentometrie
10	Ca	CZ 9009(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> Alfa (99,99%)	T, chelatometrie
11	Ca	NIST SRM 3109a	2% HNO <sub>3</sub>		T, chelatometrie
12	Cd	CZ 9010(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Cd VÚK (99,999%)	T, chelatometrie
13	Cd	NIST SRM 3108	2% HNO <sub>3</sub>		T, chelatometrie
14	Cl <sup>-</sup>	CZ 9072(1H)	H <sub>2</sub> O	KCl Alfa (99,997%)	T, argentometrie
15	Cl <sup>-</sup>	Alfa 35551	H <sub>2</sub> O	KCl	T, argentometrie
16	Co	CZ 9012(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Co Alfa (99,995%)	T, chelatometrie
17	Cs	CZ 9014(10H)	H <sub>2</sub> O	CsCl Alfa (99,999%)	V, jako Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
18	Cu	CZ 9015(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Cu VÚK (99,999%)	T, chelatometrie
19	Cu	US ICP-129	2% HNO <sub>3</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (99,999%)	T, chelatometrie
20	F <sup>-</sup>	CZ 9073(1H)	H <sub>2</sub> O	NaF Alfa	T, chelatometrie
21	F <sup>-</sup>	US ICC-003	H <sub>2</sub> O	NaF	T, chelatometrie
22	Fe	CZ 9019(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Fe VÚK (99,99+%)	T, chelatometrie
23	Fe	CZ 9019(1C)	5% HCl	Fe VÚK (99,99+%)	T, manganometrie
24	Ga	CZ 9020(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Ga Alfa (99,9999%)	T, chelatometrie
25	Hf	US ICP-172	1%F+5%N	HfO <sub>2</sub>	T, chelatometrie
26	In	CZ 9026(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	In VÚK (99,999%)	T, chelatometrie
27	K	CZ 9028(10H)	H <sub>2</sub> O	KCl Alfa (99,997%)	V, jako K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
28	K	CZ 9028(10N)	2% HNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub> Alfa (99,997%)	V, jako K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
29	Li	CZ 9030(10C)	5% HCl	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Alfa (99,998%)	V, jako Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
30	Mg	CZ 9032(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Mg Alfa (99,98%)	T, chelatometrie
31	Mg	US ICP-112	2% HNO <sub>3</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, (99,999%)	T, chelatometrie

T = odměrné stanovení, V = vážkové stanovení, 1%F+5%N = 1% HF + 5% HNO<sub>3</sub>

**Tabulka 3, pokračování: Analyzované vodné kalibrační roztoky**

Č.	A	Katalogové číslo	Matrice [%] (v/v)	Vstupní látka Čistota [%]	Metoda stanovení
32	Mn	CZ 9033(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Mn Alfa (99,98%)	T, chelatometrie
33	Na	CZ 9035(10H)	H <sub>2</sub> O	NaCl Alfa (99,999%)	V, jako Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
34	Na	CZ 9035(10N)	2% HNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub> Fluka (99,999%)	V, jako Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
35	Nb	CZ 9036(1FN)	1%F+5%N	Nb Alfa (99,99%)	V, kupferronem
36	Ni	CZ 9038(1N)**	2% HNO <sub>3</sub>	Ni VÚK (99,995%)	V, dimethylglyox.
37	Ni	CZ 9038(1N)**	2% HNO <sub>3</sub>	Ni VÚK (99,995%)	T, chelatometrie
38	Ni	S038	2% HNO <sub>3</sub>	Ni VÚK (99,995%)	V, dimethylglyox.
39	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CZ 9076(1H)	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> Alfa (99,999%)	V, nitronem
40	Pb	CZ 9041(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Pb VÚK (99,999%)	T, chelatometrie
41	Pd	CZ 9042(1C)	5% HCl	Pd VÚK (99,98%)	V, dimethylglyox.
42	Rb	CZ 9045(10H)	H <sub>2</sub> O	RbCl Alfa (99,975%)	V, jako Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
43	Re	CZ 9046(1H)	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> Alfa (99,999%)	V, nitronem
44	Sb	CZ 9050(1FN)	1%F+5%N	Sb VÚK (99,999%)	T, bromatometrie
45	Sc	CZ 9052(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alfa (99,99%)	T, chelatometrie
46	Sn	CZ 9055(1C)	10% HCl	Sn VÚK (99,999%)	T, chelatometrie
47	Sn	CZ 9055(1FN)	1%F+5%N	Sn VÚK (99,999%)	T, chelatometrie
48	Ta	CZ 9057(1FN)	1%F+5%N	Ta Alfa (99,95%)	V, hydrolyzou
49	Ta	Alfa 14419	1%F+5%N	TaCl <sub>5</sub>	V, hydrolyzou
50	Ti	CZ 9061(1FN)	1%F+5%N	Ti Alfa (99,995%)	V, hydrolyzou
51	Ti	US ICP-122	1%F+5%N	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [TiF <sub>6</sub> ] (99,99%)	V, hydrolyzou
52	Tl	CZ 9062(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	TlNO <sub>3</sub> Alfa (99,9995%)	T, chelatometrie
53	V	CZ 9065(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> HiChem (99,95%)	T, chelatometrie
54	W	CZ 9066(1A)	2% NH <sub>4</sub> OH	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ·5H <sub>2</sub> O Alfa	V, nitronem
55	W	US ICP-174	2% NH <sub>4</sub> OH	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (99,996%)	V, nitronem
56	Y	CZ 9067(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HiChem (99,95%)	T, chelatometrie
57	Zn	CZ 9069(1N)	2% HNO <sub>3</sub>	Zn VÚK (99,998%)	T, chelatometrie
58	Zn	US ICP-130	2% HNO <sub>3</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (99,999%)	T, chelatometrie
59	Zr	CZ 9070(1FN)	1%F+5%N	ZrO <sub>2</sub> Alfa (99,978%)	T, chelatometrie
60	Zr	CZ 9070(1FN)	1%F+5%N	Zr Alfa (99,8%)	T, chelatometrie
61	Zr	Alfa 14386	1%F+5%N	ZrOCl <sub>2</sub>	T, chelatometrie

T = odm. stan., V = vážkové st., \*\* = roztok stejné šarže, 1%F+5%N = 1% HF + 5% HNO<sub>3</sub>

CZ	Analytika, spol. s r.o., Czech Republic
Alfa	Alfa Aesar GmbH, Germany
NIST	National Institute of Standards and Technology, USA
Trace Cert	Fluka, Sigma Aldrich Production GmbH, Switzerland
US	Ultra Scientific, USA
VÚK	Výzkumný ústav kovů, Panenské Břežany, Czech Republic

Výsledky stanovení hmotnostní koncentrace a její nejistoty pro kalibrační roztoky uvedené v Tabulce 3 a další validační parametry jsou uvedeny v Tabulce 4. Deklarovaná referenční hodnota hmotnostní koncentrace a její rozšířená nejistota ( $k=2$ ) resp. stanovená hodnota hmotnostní koncentrace a její rozšířená nejistota ( $k=2$ ) jsou označeny  $\gamma(\text{ref}) \pm U$  resp.  $\gamma(\text{st}) \pm U$ .

Opakovatelnost stanovení RSD je vyjádřena jako výběrová směrodatná odchylka hmotnostních koncentrací paralelně stanovených vzorků příslušného analytu. Relativní výtěžnost R je vyjádřena jako podíl stanovené a referenční hodnoty hmotnostní koncentrace analytu, relativní kombinovaná nejistota výtěžnosti  $u(R)$  je dána odmocninou ze součtu druhých mocnin relativní nejistoty stanovené a referenční hodnoty hmotnostní koncentrace.

**Tabulka 4:** Hmotnostní koncentrace, jejich nejistoty a další validační parametry

Č.	Analyt	$\gamma(\text{ref}) \pm U$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	$\gamma(\text{st}) \pm U$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	RSD [%]	$R \pm u(R)$ [%]	$\Delta < U(\Delta)$ [mg.l <sup>-1</sup> ]
1	Al (T)	1000,0 ± 2,0	998,4 ± 2,0	0,18	99,84 ± 0,14	1,6 < 2,8
2	Al (T)	10005,0 ± 20,0	10014,8 ± 20,2	0,18	100,10 ± 0,14	9,8 < 28,4
3	Au (V)	1000,0 ± 2,0	999,4 ± 1,9	0,16	99,94 ± 0,14	0,6 < 2,8
4	B (T)	1000,0 ± 2,0	1000,8 ± 1,1	0,05	100,08 ± 0,11	0,8 < 2,3
5	B (T)	1000,0 ± 2,0	998,1 ± 1,2	0,08	99,81 ± 0,12	1,9 < 2,4
6	Ba (V)	1000,0 ± 2,0	998,5 ± 0,9	0,07	99,85 ± 0,11	1,5 < 2,2
7	Bi (T)	1000,0 ± 2,0	999,4 ± 1,2	0,09	99,94 ± 0,12	0,6 < 2,4
8	Bi (T)	10000,0 ± 20,0	10016,1 ± 14,6	0,11	100,16 ± 0,12	16,1 < 24,8
9	Br <sup>-</sup> (T)	1000,0 ± 2,0	1001,9 ± 1,1	0,09	100,19 ± 0,11	1,9 < 2,3
10	Ca (T)	1000,0 ± 2,0	999,4 ± 1,2	0,08	99,94 ± 0,12	0,6 < 2,3
11	Ca (T)	10,025 ± 0,017 [mg/g]	10,023 ± 0,014 [mg/g]	0,06	99,98 ± 0,11	0,002 < 0,022 [mg/g]
12	Cd (T)	1000,0 ± 2,0	998,6 ± 1,0	0,06	99,86 ± 0,11	1,4 < 2,3
13	Cd (T)	10,005 ± 0,019 [mg/g]	9,998 ± 0,013 [mg/g]	0,07	99,93 ± 0,11	0,007 < 0,023 [mg/g]
14	Cl <sup>-</sup> (T)	1000,0 ± 2,0	998,2 ± 1,1	0,07	99,82 ± 0,12	1,8 < 2,3
15	Cl <sup>-</sup> (T)	1000,0 ± 5,0	1001,0 ± 1,4	0,08	100,10 ± 0,26	1,0 < 5,2
16	Co (T)	1000,0 ± 2,0	1000,1 ± 0,9	0,05	100,01 ± 0,11	0,1 < 2,2
17	Cs (V)	10000,0 ± 20,0	10003,9 ± 18,5	0,24	100,04 ± 0,14	3,9 < 27,2
18	Cu (T)	1000,0 ± 2,0	999,1 ± 1,1	0,08	99,91 ± 0,11	0,9 < 2,3
19	Cu (T)	10012,0 ± 20,0	10014,1 ± 12,0	0,08	100,02 ± 0,12	2,1 < 23,3
20	F <sup>-</sup> (T)	1000,0 ± 2,0	1001,1 ± 2,4	0,22	100,11 ± 0,15	1,1 < 3,1
21	F <sup>-</sup> (T)	1001,0 ± 2,0	1000,6 ± 2,1	0,15	99,96 ± 0,15	0,4 < 2,9
22	Fe (T)	1000,0 ± 2,0	1000,5 ± 1,8	0,14	100,05 ± 0,13	0,5 < 2,7
23	Fe (T)	1000,0 ± 2,0	998,4 ± 0,9	0,07	99,84 ± 0,11	1,6 < 2,2
24	Ga (T)	1000,0 ± 2,0	999,2 ± 1,9	0,13	99,92 ± 0,14	0,8 < 2,8
25	Hf (T)	10000,0 ± 20,0	10023,1 ± 15,2	0,10	100,23 ± 0,13	23,1 < 25,1

T = odměrné stanovení, V = vážkové stanovení

**Tabulka 4, pokračování:** Hmotnostní koncentrace, jejich nejistoty a další validační parametry

Č.	Analyt	$\gamma(\text{ref}) \pm U$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	$\gamma(\text{st}) \pm U$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	RSD [%]	$R \pm U(R)$ [%]	$\Delta < U(\Delta)$ [mg.l <sup>-1</sup> ]
26	In (T)	1000,0 ± 2,0	998,1 ± 1,3	0,09	99,81 ± 0,12	1,9 < 2,4
27	K (V)	10000,0 ± 20,0	9999,6 ± 19,3	0,29	100,00 ± 0,14	0,4 < 27,8
28	K (V)	10000,0 ± 20,0	10012,9 ± 7,8	0,06	100,13 ± 0,11	12,9 < 21,5
29	Li (V)	10000,0 ± 20,0	9980,9 ± 7,7	0,09	99,81 ± 0,11	19,1 < 21,4
30	Mg (T)	1000,0 ± 2,0	1001,3 ± 1,4	0,12	100,13 ± 0,12	1,3 < 2,4
31	Mg (T)	10003,0 ± 20,0	10005,1 ± 15,0	0,12	100,02 ± 0,12	2,1 < 25,0
32	Mn (T)	1000,0 ± 2,0	999,0 ± 1,1	0,07	99,90 ± 0,11	1,0 < 2,3
33	Na (V)	10000,0 ± 20,0	9991,6 ± 9,4	0,13	99,92 ± 0,11	8,4 < 22,1
34	Na (V)	10000,0 ± 20,0	9996,6 ± 9,2	0,12	99,97 ± 0,11	3,4 < 22,0
35	Nb (V)	1000,0 ± 2,0	1000,8 ± 2,1	0,08	100,08 ± 0,14	0,8 < 2,9
36	Ni (V)**	1000,0 ± 2,0	1000,9 ± 0,9	0,08	100,09 ± 0,11	0,9 < 2,2
37	Ni (T)**	1000,0 ± 2,0	1001,0 ± 1,0	0,05	100,10 ± 0,11	1,0 < 2,3
38	Ni (V)	1000,0 ± 2,0	1000,8 ± 0,6	0,02	100,08 ± 0,10	0,8 < 2,1
39	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (V)	1000,0 ± 2,0	1001,1 ± 1,4	0,19	100,11 ± 0,12	1,1 < 2,4
40	Pb (T)	1000,0 ± 2,0	1000,1 ± 1,3	0,08	100,01 ± 0,12	0,1 < 2,4
41	Pd (V)	1000,0 ± 2,0	998,7 ± 1,9	0,19	99,87 ± 0,14	1,3 < 2,7
42	Rb (V)	10000,0 ± 20,0	9985,6 ± 12,1	0,10	99,86 ± 0,12	14,4 < 23,4
43	Re (V)	1000,0 ± 2,0	999,3 ± 1,4	0,14	99,93 ± 0,12	0,7 < 2,5
44	Sb (T)	1000,0 ± 2,0	1001,6 ± 1,1	0,12	100,16 ± 0,11	1,6 < 2,3
45	Sc (T)	1000,0 ± 2,0	999,3 ± 1,0	0,06	99,93 ± 0,11	0,7 < 2,3
46	Sn (T)	1000,0 ± 2,0	998,2 ± 1,4	0,10	99,82 ± 0,12	1,8 < 2,4
47	Sn (T)	1000,0 ± 2,0	1001,8 ± 1,9	0,18	100,18 ± 0,14	1,8 < 2,8
48	Ta (V)	1000,0 ± 2,0	998,5 ± 1,5	0,14	99,85 ± 0,13	1,5 < 2,5
49	Ta (V)	10000,0 ± 20,0	10002,3 ± 25,3	0,09	100,02 ± 0,16	2,3 < 32,3
50	Ti (V)	1000,0 ± 2,0	1000,8 ± 2,1	0,17	100,08 ± 0,15	0,8 < 2,9
51	Ti (V)	10010,0 ± 20,0	10016,5 ± 26,2	0,24	100,07 ± 0,16	6,5 < 33,0
52	Tl (T)	1000,0 ± 2,0	998,4 ± 1,2	0,10	99,84 ± 0,12	1,6 < 2,3
53	V (T)	1000,0 ± 2,0	1000,8 ± 5,4	0,43	100,08 ± 0,29	0,8 < 5,8
54	W (V)	1000,0 ± 2,0	999,0 ± 2,5	0,14	99,90 ± 0,16	1,0 < 3,2
55	W (V)	10000,0 ± 20,0	10007,5 ± 38,3	0,34	100,07 ± 0,22	7,5 < 43,2
56	Y (T)	1000,0 ± 2,0	1001,2 ± 1,0	0,05	100,12 ± 0,11	1,2 < 2,2
57	Zn (T)	1000,0 ± 2,0	1001,0 ± 1,1	0,06	100,10 ± 0,11	1,0 < 2,3
58	Zn (T)	10013,0 ± 20,0	9998,5 ± 11,4	0,05	99,86 ± 0,11	14,5 < 23,0
59	Zr (T)	1000,0 ± 2,0	1001,1 ± 1,5	0,16	100,11 ± 0,13	1,1 < 2,5
60	Zr (T)	1000,0 ± 2,0	999,6 ± 1,5	0,16	99,96 ± 0,12	0,4 < 2,5
61	Zr (T)	10000,0 ± 30,0	10014,0 ± 14,4	0,10	100,14 ± 0,17	14,0 < 33,3

T = odměrné stanovení, V = vážkové stanovení, \*\* = kalibrační roztok stejné šarže

## Závěr

Porovnáním absolutního rozdílu mezi stanovenou a referenční hodnotou hmotnostní koncentrace  $\Delta$  a kombinované nejistoty stanovené a referenční hodnoty hmotnostní koncentrace  $u_{\Delta}$  (prakticky nejistoty výtěžnosti) resp. rozšířené nejistoty  $U_{\Delta}$  ( $k=2$ ) lze posoudit metrologickou kompatibilitu stanovené a referenční (certifikované) hodnoty hmotnostní koncentrace analytu a tím posoudit validitu použité metody stanovení.

Z výsledků uvedených v Tabulce 4 je patrné, že absolutní rozdíl mezi stanovenou a referenční hodnotou hmotnostní koncentrace je u všech uvedených kalibračních roztoků menší než rozšířená kombinovaná nejistota rozdílu stanovené a referenční hodnoty hmotnostní koncentrace. V takovém případě není mezi výsledkem stanovení a referenční hodnotou významný rozdíl a obě hodnoty jsou metrologicky kompatibilní. V některých případech v této práci je validita metody a také správnost výsledků stanovení hmotnostní koncentrace analytů podpořena výsledky a validačními parametry nezávislých vodných kalibračních roztoků.

Dále je zřejmé, že u převážné většiny analyzovaných vodných kalibračních roztoků je rozšířená nejistota stanovení  $\leq 0,2\%$  (rel.). Byl tedy potvrzen předpoklad, že primární metody stanovení (odměrné a vážkové) jsou vhodné pro kontrolu nominální hodnoty hmotnostní koncentrace vodných kalibračních roztoků s požadovanou rozšířenou nejistotou.

## Použitá literatura

1. Kvalimetrie 9, Eurachem-ČR 2001, ISBN 80-901868-7-4
2. Kvalimetrie 11, Eurachem-ČR 2001, ISBN 80-901868-9-0
3. Kvalimetrie 16, Eurachem-ČR 2009, ISBN 80-86322-04-1
4. QUAM, Third Edition, Discussion Draft 1, Eurachem/CITAC Guide (May 2011).
5. Terminology in Analytical Measurement, Introduction to VIM3, Eurachem (2011)
6. Appl. Note 1, Comparison of a measur. result with the certified value, ERM (2005)
7. Plzák Z., Porovnání výsledků s certifikovanou hodnotou CRM, Eurachem-ČR (2007)
8. Vogel A. I., Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition (1989)
9. Přibil R.: Komplexometrie (1977), SNTL, Praha
10. Jílek A., Kořa J. (1951) Vážková analýsa a elektroanalýsa, díl II, TVV, Praha
11. Jílek A., Kořa J. (1956) Vážková analýsa a elektroanalýsa, díl III, SNTL, Praha
12. Mestek O., Suchánek M., Hrubý V. (1999): Accred Qual Assur 4: 307–312.
13. Mestek O., Hrubý V., Suchánek M. (2000): Chem. Listy 94, 136–141.
14. Mestek O., Mališová K., Koplík R., Polák J., Suchánek M.: Accred Qual Assur (2008) 13: 305–310