

**PŘÍPRAVA A OVĚŘENÍ STANDARDNÍCH
ROZTOKŮ NIKLU, SELENU, THALIA A ZINKU****OTO MESTEK, VOJTĚCH HRUBÝ
a MILOSLAV SUCHÁNEK***Ústav analytické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 6, 166 28 Praha 6, e-mail: Oto.Mestek@vscht.cz*

Došlo dne 27.V.1999

Klíčová slova: nikl, selen, thalium, zinek, nejistota, standardní roztok

Úvod

Návaznost chemických měření (určování látkového množství) bývá realizována souborem referenčních materiálů: od primárních referenčních materiálů, přes certifikované referenční materiály až k vnitrolaboratorním referenčním materiálům. Mol je veličina, jejíž jednotku nelze realizovat artefaktem, primární etalon (primární referenční materiál) nemůže proto být konečným článkem schématu návaznosti, ale je nutno zajistit jeho návaznost na základní jednotku SI soustavy a to nejlépe pomocí primárních měřicích metod, které vykazují nejvyšší stupeň správnosti a přesnosti. Z metrologického hlediska se chemická měření mohou dělit do tří kategorií¹. Primární metody využívají k získání výsledku výpočet založený na platných fyzikálních a chemických zákonech, vlastní měření má přímou návaznost na SI. Relativní metody porovnávají signál příslušející vzorku se sadou kalibračních vzorků o známém obsahu, matriční efekty mají zanedbatelný vliv. Komparativní metody také využívají srovnání vzorku se sadou standardů, významně se zde ale uplatňují matriční efekty. V současné praxi nalezají nejširší uplatnění právě metody relativní a komparativní. Metrologická kalibrace zajišťující návaznost k SI jednotce mol se u komparativních metod provádí výhradně pomocí maticových CRM.

Kalibraci relativních metod je možno provádět pomocí roztoků čistých chemikálií. Aby nebyl přerušen řetězec návaznosti, musí být tyto kalibrační roztoky navázané k molu a kromě koncentrace samotné musí být stanovena také její nejistota. Tyto roztoky budeme nazývat standardní roztoky (SR). Pro přípravu SR nestačí pouze rozpustit velice čistou chemikálii, ale je nutno provést ověření její koncentrace metodou vykazující dobrou návaznost, tedy některou primární metodou. Takto připravené roztoky pak slouží jako spojovací článek mezi primárními metodami a rutinními metodami analýzy.

Cílem předložené studie je na příkladu niklu, selenu, thalia a zinku ukázat možnou přípravu SR kovů a jejich ověření pomocí gravimetrických a titračních metod tak, aby byly zachovány všechny požadavky návaznosti a metrologické kalibrace.

Experimentální část**Chemikálie**

SR niklu, thalia a zinku byly připraveny z velmi čistých kovů (všechny stupně čistoty puriss., Fluka, Buchs, Switzer-

land), SR selenu byl připraven z hydrátu seleničitanu sodného (Lachema Brno, ČR), kyselina dusičná použita k rozpouštění kovů byla stupně Suprapure (Merck, Darmstadt, Germany). Chelaton 3 použitý k titračnímu stanovení byl čistoty p.a. (Lachema, Brno, ČR), stejně jako chlorid olovnatý, který byl navíc přečištěn krystalizací z redestilované vody. Jeho čistota byla ověřena analýzou obsahu nečistot metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a je větší než 99,99 %. Ke gravimetrickému stanovení byla použita tato srážedla: chroman draselný (Lachema Brno, ČR), biacetyldioxid (Fluka, Buchs, Switzerland) a kyselina chinaldinová (Aldrich, Milwaukee, WI). Pomocné chemikálie (metalochromní indikátory murexid a xylenolová oranž, hexamethylentetramin, amoniak, octan amonný, octan sodný, octová kyselina, chlorovodíková kyselina, hydroxid sodný, ethanol, aceton) použité při chelatometrickém a gravimetrickém stanovení kovů a přípravě SR byly všechny čistoty p.a. (Lachema Brno, ČR). Kalibrační roztoky pro AAS byly připraveny ředěním z roztoků obsahujících 1 mg.ml⁻¹ příslušných kovů (Merck, Darmstadt, Germany). Voda použitá pro přípravu všech roztoků byla buďto dvakrát destilovaná nebo demineralizovaná (Milli – Q system, Millipore, Bedford, MA, USA).

Přístroje a pomůcky

Veškeré použité odměrné nádoby (pipety 20, 50 a 100 ml a byreta 25 ml) byly třídy A a před použitím byly vyčištěny loužením v chromsírové směsi. Vážení bylo prováděno na vahách Mettler Toledo AB204 (Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland) externě kalibrovaných pomocí závaží 100 g (sekundární etalon I. řádu – E 2) ověřeného v laboratořích Českého metrologického institutu. Stanovení zbytkového obsahu zinku ve filtrátu a promývací vodě po gravimetrickém stanovení bylo provedeno měřením atomovou absorpční spektrometrií (AAS) na přístroji GBC 332 (GBC, Dandenong, Victoria, Australie), stanovení zbytkového množství niklu, selenu a thalia bylo provedeno metodou ICP-MS (PE Elan 6000, Perkin-Elmer/Sciex, Norwalk, CT, USA). Kontrola pH při chelatometrickém stanovení kovů byla prováděna pomocí pH-metru OP-201/2 (Radelkis, Hungary).

Příprava SR

Nikl byl k dispozici v podobě prášku a byl rozpouštěn bez dalších úprav. Zinek a thalium (granulované thalium je uchováváno pod vodou) byly od výrobce k dispozici v podobě kousků o průměrné velikosti 5 mm. Kovy byly krátce opláchnuty zředěnou kyselinou dusičnou (1 + 9), pak vodou a odmaštěny acetonem. Po oschnutí bylo odváženo do 250 ml PP kádinky přibližně po 2 g kovů a navážky byly rozpuštěny ve 100 ml zředěné (1 + 1) kyseliny dusičné. Roztoky byly převedeny do 2 l odměrných baněk, doplněny vodou na objem a převedeny do 2 l PP zásobních lahví. Roztoky jsou uchovávány v chladničce při teplotě 4 °C.

SR selenu o koncentraci přibližně 1 mg.ml⁻¹ byl připraven rozpouštěním vypočtené navážky hydrátu seleničitanu sodného v redestilované vodě, roztok byl okyselen 50 ml koncentrované kyseliny dusičné a převeden do 2 l odměrné banky. Protože výchozí sloučenina byl hydrát neurčitého složení, byl tento připravený roztok nejprve porovnán s podobným komerčním roztokem (Merck) obsahujícím známé množství selenu měře-

ním metodou ICP-MS. Po provedení srovnání bylo ke standardnímu roztoku přivázeno ještě další množství seleničitanu takové, aby se celková koncentrace selenu blížila hodnotě 1 mg.l^{-1} . Roztok byl převeden do 2 l polyethylenové zásobní lahve a uchováván v chladničce při teplotě 4°C .

Nádobí (kádinky, odměrné baňky a lahve) použité pro přípravu všech SR bylo nově a bylo před použitím čištěno loužením ve zředěné (1 + 9) kyselině dusičné po dobu několika týdnů. Pro přípravu každého z roztoků byla použita originální sada nádobí.

Gravimetrické stanovení prvků^{2,3}

Stanovení niklu

50 ml SR niklu se naředilo vodou na objem přibližně 150 ml a roztok se zneutralizoval zředěným (1 + 1) roztokem amoniaku na bromthymolovou modř a okyselil několika kapkami zředěné (1 + 1) kyseliny chlorovodíkové do barevného přechodu indikátoru. Roztok se zahřál k varu, nikl se srazil 30 ml 1 %-ního roztoku dimethyldioximu v ethanolu a roztok se zneutralizoval přidávkou zředěného amoniaku. Po jednohodinovém stání na teplé topné desce se sraženina odfiltrovala zváženým skleněným filtračním kelímkem G4 a promyla a spláchla horkou destilovanou vodou. Sraženina se vážila po vysušení při 120°C . Poměr⁴ $M(\text{Ni})/M(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2)$ má hodnotu 0,20315. Spojený roztok filtrátu a promývací vody (300–350 ml) se převedl do kádinky ve které se sráželo a po okyselení 5 ml koncentrované kyseliny dusičné se v něm stanovil zbytkový obsah niklu metodou ICP-MS.

Stanovení selenu

200 ml (odpipetováno dvakrát 100 ml) SR selenu se na topné desce odpařilo na objem zhruba 50 ml, roztok byl zneutralizován zředěným roztokem amoniaku (1 + 9) do mírného zápachu amoniaku a potom byl okyselen 1 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové (1 + 9). Roztok se přivedl k varu a selen se vyredukoval přidávkou asi 1 g síranu hydrazinua. Červený selen byl zahřátím k varu převeden na šedý selen, který se odfiltroval zváženým skleněným filtračním kelímkem G4. Po promytí horkou vodou byly ze sraženiny odstraněny matečné louhy trojnásobným promytím 96 %-ním ethanolom. Sraženina se vážila po vysušení 105°C . Obsah zbytkového selenu ve filtrátu a promývacím roztoku byl stanoven metodou ICP-MS.

Stanovení thalia

100 ml SR thalia se zneutralizovalo zředěným roztokem (1 + 1) amoniaku, roztok byl zahřát k varu a thalium se srazilo 30 ml 10 %-ního roztoku chromanu draselného. Po ochlazení a 16-ti hodinovém stání se sraženina spláchla 1 %-ním roztokem chromanu draselného a odfiltrovala zváženým skleněným filtračním kelímkem G4, promyla se 80 %-ním roztokem acetonu a vysušila při 120°C . Poměr⁴ $2.M(\text{Ti}) / M(\text{Ti}_2\text{CrO}_4)$ má hodnotu 0,77896. Obsah thalia ve filtrátu a promývacím roztoku byl stanoven metodou ICP-MS.

Stanovení zinku

50 ml SR zinku se naředilo vodou na objem přibližně 100 ml a zneutralizovalo se 10 %-ním hydroxidem sodným do

prvního trvalého zákalu. Roztok se zneutralizoval 10 %-ním roztokem kyseliny octové na methylčerveň, zahřál k varu a zinek se srazil 12 ml 3 %-ního roztoku chinaldinanu sodného (3 g kyseliny chinaldinové v přibližně 50 ml vody se zneutralizuje 10 %-ním hydroxidem sodným na fenoltalein a roztok se doplní na 100 ml). Sraženina se odfiltrovala zváženým skleněným filtračním kelímkem G4 a promyla a spláchla horkou destilovanou vodou. Sraženina se vážila po vysušení při 120°C . Poměr⁴ $M(\text{Zn})/M(\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O})$ má hodnotu 0,15288. Spojený filtrát a promývací voda (300–350 ml) byl zpracován stejně jako v předešlých případech a obsah zinku byl stanoven metodou AAS.

Titrační stanovení kovů⁵

Stanovení niklu

Do titrační baňky se odpipetovalo 20 ml SR niklu, přidaly se dvě kapky 0,2 %-ního vodného roztoku murexidu a pH se upravilo přidávkou amoniaku do přechodu indikátoru do žluté barvy. Nikl se titroval roztokem chelatonu 3 o koncentraci $0,018 \text{ mol.l}^{-1}$ a těsně před dosažení bodu ekvivalence se přidalo ještě 5 ml koncentrovaného amoniaku.

Stanovení zinku

Do titrační baňky se odpipetovalo 20 ml SR zinku, pH bylo za potenciometrické kontroly upraveno nasyceným roztokem hexamethylentetraminu na hodnotu 5,5, objem roztoku byl upraven na 75 ml a přidaly se čtyři kapky 0,2 %-ního vodného roztoku xylenolové oranže. Titrace se prováděla roztokem chelatonu 3 o koncentraci $0,014 \text{ mol.l}^{-1}$.

Stanovení přesné koncentrace roztoků chelatonu 3

Navážka chloridu olovnatého (přibližně 80 mg pro koncentraci chelatonu 3 $0,014 \text{ mol.l}^{-1}$ a 100 mg pro koncentraci $0,018 \text{ mol.l}^{-1}$) se v titrační baňce rozpustila ve vodě, roztok se okyselil 0,4 ml kyseliny dusičné 1 mol.l^{-1} a pH bylo za potenciometrické kontroly upraveno nasyceným roztokem hexamethylentetraminu na hodnotu 5,8. Objem roztoku byl upraven na 75 ml a přidaly se čtyři kapky 0,2 %-ního roztoku xylenolové oranže a provedla se titrace.

Teplota analyzovaných SR, stejně jako teplota roztoku chelatonu byla udržována během operací na $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Výsledky a diskuse

Stanovení nejistot primárních operací

Vážení

Nejistota vážení na analytických vahách se skládá z několika složek. První složka odpovídá nejistotě kalibrace vah. Závaží použité ke kalibraci mělo jmenovitou hodnotu 100 g, odchylka od jmenovité hodnoty je $+0,01 \text{ mg}$ a standardní nejistota jmenovité hodnoty je $0,025 \text{ mg}$, viz⁶. Relativní nejistota kalibrace představuje tedy hodnotu přibližně $0,00003 \%$.

Tato složka nejistoty byla v dalších výpočtech zanedbána. Další složka nejistoty vážení odpovídá nelinearitě vah. Její hodnota byla odhadnuta na základě literárních údajů⁷ jako 0,05 mg. Část nejistoty vážení odpovídající opakovatelnosti byla stanovena opakovaným vážením ($n = 15$) 20 g závaží a má hodnotu 0,06 mg. Kombinace obou složek nejistot vede ke kombinované nejistotě vážení $u(m_1) = 0,08$ mg. Nejistota $u(m_1)$ má význam při přímém odvažování předmětů, odhad nejistoty vážení sraženiny sušené v kelímku do konstantní hmotnosti byl získán opakovaným vážením skleněného kelímku se sraženinou tak, že první vážení bylo provedeno po šestihodinovém sušení a další vážení vždy po dalším jednohodinovém sušení. Kelímky se sraženinou byly vždy před vážením uchovávány v exsikátoru po dobu 30 min. Opakovatelnost takového vážení má hodnotu 0,11 mg, což po kombinaci s nejistotou linearit vah vede ke kombinované nejistotě vážení $u(m_2) = 0,12$ mg.

Odměřování objemu

Kalibrace a stanovení nejistoty objemu odměrného nádobí (pipety a byreta) bylo prováděno opakovaným vážením odměřeného objemu redistilované vody v uzavřené váhence. Teplota vody byla nastavena na $20 \pm 0,5$ °C. Při vážení vody se významně uplatňuje vztlak vzduchu: hustota vody je přibližně $999 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, váhy jsou však kalibrovány pomocí mosazného závaží o hustotě $8\,400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Naměřená hmotnost byla proto na tento vztlak korigována. Standardní nejistoty odměřování objemu pomocí pipet jsou uvedeny v tabulce I. Za povšimnutí stojí zejména výborné vlastnosti téměř 60 let staré 50 ml pipety. Údaje získané vážením objemu vody vypuštěného z byrety byly použity pouze k její kalibraci. Nejistota vlastního odměřování objemu pomocí byrety zjištěná vážením (přibližně 0,01 ml pro 25 ml byretu) je mnohem nižší než nejistota spojená s odhadem bodu ekvivalence titrace za vizuální kontroly pomocí barevného indikátoru. Pro titraci zředěnými odměrnými roztoky může rozpětí, v němž leží bod ekvivalence, dosáhnout hodnoty až 0,05 ml, což odpovídá standardní nejistotě $0,05/\sqrt{3} = 0,029$ ml. Tato hodnota nejistoty byla uvažována i v dalších výpočtech.

Výpočet koncentrace chelatonu 3 a její nejistoty

Koncentrace c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] roztoků chelatonu 3 se vypočte podle vztahu:

$$c = \frac{m_{\text{PbCl}_2}}{M_{\text{PbCl}_2} \cdot V_b} \quad (1)$$

Tabulka I

Standardní nejistoty odměřování objemu pomocí pipet

Objem	n	Střední hodnota [ml]	$u(V)$ [ml]
Pipeta 20 ml	15	19,97	$u(V_{20}) = 0,0086$
Pipeta 50 ml	12	50,00	$u(V_{50}) = 0,0092$
Pipeta 100 ml	12	99,97	$u(V_{100}) = 0,016$

kde V_b je spotřeba roztoku chelatonu 3 [ml] korigovaná na skutečný objem byrety a m_{PbCl_2} je hmotnost navážky chloridu olovnatého [mg]. Standardní nejistota molární hmotnosti chloridu olovnatého M_{PbCl_2} má hodnotu $0,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Opomene-li nejistotu způsobenou titrační chybou (barevný přechod indikátoru nenastává přesně v bodě ekvivalence) a nejistotu hmotnostního zlomku chloridu olovnatého, lze vypočítat nejistotu koncentrace chelatonu 3 podle vztahu⁷:

$$u(c) = c \cdot \sqrt{\frac{u(m_{\text{PbCl}_2})^2}{m_{\text{PbCl}_2}^2} + \frac{u(V_b)^2}{V_b^2} + \frac{u(M_{\text{PbCl}_2})^2}{M_{\text{PbCl}_2}^2}} \quad (2)$$

Vstupní údaje i vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce II. Relativní nejistoty obou koncentrací dosahují shodné hodnoty přibližně 0,2 %. Hodnota $u(\bar{c})$ má význam nejistoty průměrné koncentrace získané z n měření, zatímco hodnota $u(c)$ je nejistota jednotlivých výsledků. Pro výpočet nejistoty průměrné koncentrace je nutno zvážit, jak se do ní započítají jednotlivé složky. Vážení chloridu olovnatého a odměřování objemu byretou se opakuje s každou jednotlivou analýzou, do rovnice pro výpočet nejistoty průměrné koncentrace je proto nutné do jmenovatelů zlomků odpovídajících těmto příspěvkům doplnit počet analýz n . Složka nejistoty odpovídající molární hmotnosti chloridu olovnatého se nemění. Tabulka II pro ilustraci obsahuje i experimentálně získané hodnoty opakovatelnosti jednotlivých výsledků $s(c)$ (směrodatná odchylka vypočtená z n opakování). V případě roztoku chelatonu 3 pro stanovení niklu je hodnota opakovatelnosti ($0,000034 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) mírně vyšší než odhad nejistoty ($0,000030 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Tento rozdíl je však zřejmě způsoben náhodnými vlivy a pomocí statistického testu χ^2 nelze obě hodnoty rozlišit.

Výpočet koncentrace SR a její nejistoty

Titrační stanovení

Výslednou koncentraci stanovovaného kovu $\rho(\text{Me})$ [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] získanou titračním stanovením lze vypočítat podle vztahu:

$$\rho(\text{Me}) = \bar{c} \cdot M(\text{Me}) \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 1000 \quad (3)$$

kde $M(\text{Me})$ je atomová hmotnost stanovovaného kovu [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$], V_b je spotřeba chelatonu 3 [ml] korigovaná na skutečný objem byrety a V_p je korigovaný pipetovaný objem SR [ml]. Kombinovaná nejistota $u(\rho(\text{Me}))$ odpovídající nejistotě individuálních hodnot koncentrací se vypočte podle vztahu:

$$u(\rho(\text{Me})) = \rho(\text{Me}) \cdot \sqrt{\frac{u(\bar{c})^2}{\bar{c}^2} + \frac{u(V_b)^2}{V_b^2} + \frac{u(V_p)^2}{V_p^2} + \frac{u(M(\text{Me}))^2}{M(\text{Me})^2}} \quad (4)$$

Tabulka II
Nejistota koncentrace c chelatonu 3

Parametr	Stanovení	
	Ni	Zn
n	10	12
$m(\text{PbCl}_2)$ [mg] (střední hodnota)	101	78
$u(m(\text{PbCl}_2))$ [mg] $\approx u_r(m(\text{PbCl}_2))$	0,08 $\approx$ 0,08 %	0,08 $\approx$ 0,10 %
V_b [ml] (střední hodnota)	20	
$u(V_b)$ [ml] $\approx u_r(V_b)$	0,029 $\approx$ 0,15 %	
M_{PbCl_2} [g.mol ⁻¹]	278,11	
$u(M_{\text{PbCl}_2})$ [g.mol ⁻¹] $\approx u_r(M_{\text{PbCl}_2})$ [%]	0,05 $\approx$ 0,018 %	
$\bar{c}$ [mol.l ⁻¹]	0,01786	0,01431
$u(\bar{c})$ [mol.l ⁻¹]	0,000010	0,000008
$u(c)$ [mol.l ⁻¹]	0,000030	0,000026
$s(c)$ [mol.l ⁻¹]	0,000034	0,000025

Tabulka III
Chelatometrické stanovení koncentrace $\rho(\text{Me})$ v SR niklu a zinku

Parametr	Stanovení	
	Ni	Zn
n	11	12
V_p [ml]	19,97	
$u(V_p)$ [ml] $\approx u_r(V_p)$	0,0086 $\approx$ 0,043 %	
V_b [ml] (střední hodnota)	19,0	21,5
$u(V_b)$ [ml] $\approx u_r(V_b)$	0,029 $\approx$ 0,15 %	0,029 $\approx$ 0,13 %
$M(\text{Me})$ [g.mol ⁻¹]	58,6934	65,39
$u(M(\text{Me}))^4$ [g.mol ⁻¹] $\approx u_r(M(\text{Me}))$	0,0001 $\approx$ 0,00017 %	0,01 $\approx$ 0,015 %
$\bar{c}$ [mol.l ⁻¹]	0,01786	0,01431
$u(\bar{c})$ [mol.l ⁻¹] $\approx u_r(\bar{c})$	0,000010 $\approx$ 0,055 %	0,000008 $\approx$ 0,0056 %
$\bar{\rho}(\text{Me})$ [mg.l ⁻¹]	997	1009
$u(\bar{\rho}(\text{Me}))$ [mg.l ⁻¹]	0,7	0,7
$u(\rho(\text{Me}))$ [mg.l ⁻¹]	1,6	1,6
$s(\rho(\text{Me}))$ [mg.l ⁻¹]	1,6	1,7

Souhrnné výsledky jsou uvedeny v tabulce III. Veličina $u(\bar{\rho}(\text{Me}))$ má význam nejistoty průměrné hodnoty koncentrace získané z n stanovení. Při jejím výpočtu bylo opět vzato do úvahy, že standardní nejistoty koncentrace chelatonu a atomové hmotnosti kovu se s počtem analýz nemění, zatímco standardní nejistoty parametrů mající charakter náhodných vlivů (oba objemy) je nutno dělit odmocninou z počtu opakování.

Gravimetrické stanovení

Výslednou koncentraci daného prvku $\rho(\text{Me})$ [mg.l⁻¹] získanou gravimetrickým stanovením lze vypočítat podle vztahu:

$$\rho(\text{Me}) = f \cdot m_p \cdot \frac{1000}{V_p} + \Delta\rho(\text{Me}) \quad (5)$$

kde f je gravimetrický faktor, V_p je korigovaný pipetovaný objem SR [ml], m_p je hmotnost sraženiny a $\Delta\rho(\text{Me})$ je korekce na zbytkové množství kovu rozpuštěné ve filtrátu a promývací vodě. Kombinovaná nejistota jednotlivých výsledků koncentrací se vypočte podle vztahu:

$$u(\rho(\text{Me})) = \sqrt{\rho^2(\text{Me}) \cdot \left(\frac{u(f)^2}{f^2} + \frac{u(m_p)^2}{m_p^2} + \frac{u(V_p)^2}{V_p^2} \right) + u(\Delta\rho(\text{Me}))^2} \quad (6)$$

Standardní nejistota hmotnosti sraženiny má hodnotu $\sqrt{2} \cdot u(m_2)$ (diferenční vážení: váží se prázdný kelímek a kelí-

Tabulka IV
Gravimetrické stanovení koncentrace $\rho(\text{Me})$ ve standardních roztocích

Parametr	Stanovení			
	Ni	Tl	Se	Zn
n	4	4	6	4
f	0,20315	0,77896	1	0,15288
$u(f) \approx u_r(f)$	0,00005 $\approx$ 0,025 %	0,00001 $\approx$ 0,001 %	0	0,000024 $\approx$ 0,016 %
V_p [ml]	50,00	99,97	199,94	50,00
$(V_p) \approx u_r(V_p)$	0,0092 $\approx$ 0,018 %	0,016 $\approx$ 0,016 %	0,023 $\approx$ 0,011 %	0,0092 $\approx$ 0,018 %
m_p [mg] (střední hodnota)	245,1	128,3	200,0	328,7
$u(m_p) \approx u_r(m_p)$	0,17 $\approx$ 0,06 %	0,17 $\approx$ 0,13 %	0,17 $\approx$ 0,09 %	0,17 $\approx$ 0,05 %
$\Delta\rho(\text{Me})$ [mg.l ⁻¹]	6,0	16,0	0,5	2,9
$u(\Delta\rho(\text{Me})) \approx u_r(\Delta\rho(\text{Me}))$	0,3 $\approx$ 5 %	0,8 $\approx$ 5 %	0,025 $\approx$ 5 %	0,15 $\approx$ 5 %
$\bar{\rho}(\text{Me})$ [mg.l ⁻¹]	1002	1015	1001	1008
$u(\bar{\rho}(\text{Me}))$ [mg.l ⁻¹]	0,4	0,7	0,5	0,3
$u(\rho(\text{Me}))$ [mg.l ⁻¹]	0,8	1,5	1,2	0,6
$s(\rho(\text{Me}))$ [mg.l ⁻¹]	0,5	1,2	0,9	0,5

Tabulka V
Výsledné koncentrace a rozšířené nejistoty koncentrací standardních roztoků, výsledky jsou udány v mg.l⁻¹

Parametr	Stanovení			
	Ni	Tl	Se	Zn
Dodané množství	1002	1017	—	1010
Titrační stanovení	997 $\pm$ 1	—	—	1009 $\pm$ 1
Gravimetrické stanovení	1002 $\pm$ 1	1015 $\pm$ 1	1000 $\pm$ 1	1008 $\pm$ 1
Rozšířená nejistota roztoků Merck	$\pm$ 2	$\pm$ 2	$\pm$ 10	$\pm$ 2

mek se sraženinou). Standardní relativní nejistotu korekce $\Delta\rho(\text{Me})$ lze odhadnout ze zkušeností s měřením metodami AAS a ICP-MS a nebude jistě větší než 5 %. I hrubý odhad nezatažící konečnou kombinovanou nejistotu velkou chybou; nejvyšší hodnoty dosáhla korekce $\Delta\rho(\text{Me})$ v případě stanovení thalia, avšak i v tomto případě tvoří její nejistota pouze menší příspěvek ke kombinované nejistotě celkové koncentrace prvku. Výsledky výpočtů jsou uvedeny v tabulce IV. Pro výpočet kombinované nejistoty průměrné koncentrace $u(\bar{\rho}(\text{Me}))$ byl gravimetrický faktor uvažován jako systematický vliv, ostatní parametry (odměřování objemu, vážení a korekce na zbytkové množství kovu) lze považovat za vlivy mající náhodný charakter a jejich standardní nejistoty je nutno pro účel toho výpočtu dělit odmocninou z počtu opakování analýz.

Shrnutí výsledků

Gravimetrické a titrační metody analýzy patří v dnešní době bohužel už k téměř zapomenutému umění. Jak ale bylo ukázáno na tomto příkladu, pro ověření koncentrace standardních roztoků prvků jsou nezastupitelné. Výsledky obou metod ověření koncentrací standardních roztoků včetně rozšířených nejistot (koeficient rozšíření 2) po zaokrouhlení na

jednu platnou cifru jsou uvedeny v tabulce V. Je patrné, že obě metody poskytly shodné hodnoty nejistot, u titračního stanovení bylo proto ale potřeba zvýšit počet analýz. Již dříve⁸ byla demonstrována na případě kadmia, mědi a olova dobrá shoda mezi výsledky gravimetrického a chelatometrického stanovení. Tato shoda byla potvrzena i pro stanovení zinku, v případě niklu však obě metody shodné výsledky neposkytly. Je to pravděpodobně způsobeno chybným určením bodu ekvivalence při tomto stanovení. Malý rozdíl mezi nalezenou a teoretickou hodnotou koncentrace v případě thalia a zinku byl zřejmě způsoben nedostatečným očištěním naoxidovaného povrchu granulí kovů.

Díky podstatnému omezení řady systematických vlivů pomocí kalibrace odměrného nádobí a vah se podařilo snížit rozšířenou nejistotu koncentrace SR až na hodnotu 1 mg.l⁻¹, což je hodnota poloviční oproti běžně udávaným 2 mg.l⁻¹ pro kalibrační roztoky kovů vyráběné komerčními výrobci, jako je Merck a pod. Pro kalibrační roztok selenu je dokonce udávaná hodnota nejistoty 10 mg.l⁻¹, v tomto případě se však jedná o roztok dodávaný bez certifikátu a není zřejmé, jakým způsobem byla tato hodnota vypočtena.

Vznik této práce byl podpořen grantem Ministerstva životního prostředí České republiky MR/14/95.

LITERATURA

1. ISO Guide 32: *Calibration of Chemical Analyses and Use of Certified Reference Materials*, ISO, 1995 (draft).
2. Jílek A., Koťa J.: *Vážková analýsa a elektroanalýsa*, díl II. TVV, Praha 1951.
3. Kodama K.: *Methods of Quantitative Inorganic Analysis*. Wiley, New York 1963.
4. IUPAC: *Pure Appl. Chem.* 70, 237 (1998).
5. Příbyl R.: *Komplexometrie*. SNTL, Praha 1977.
6. Ověřovací list č. 153-OL-3231/98. Český metrologický institut, Praha 1998.
7. EURACHEM: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, český překlad: Stanovení nejistoty analytického měření. Eurachem-ČR, Praha 1996.
8. Mestek O., Suchánek M., Hrubý V: *Accred. Qual. Assur.* 4, 307 (1999).

O. Mestek, V. Hrubý, and M. Suchánek (Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Pra-

gue): Preparation and Testing of Standard Solutions of Nickel, Selenium, Thallium, and Zinc

Solutions of Ni, Tl and Zn of concentrations about 1000 mg.l^{-1} were prepared by dissolving the pure metals in HNO_3 , whereas the Se solution was prepared by dissolving sodium selenite in water. The solution concentrations were verified by gravimetric analysis (using biacetyl dioxime for Ni, hydrazine for Se reduction, potassium chromate for Tl and quinaldinic acid for Zn) and by complexometric titration (Ni and Zn). The results of the two methods are close only for zinc. A slight difference between both methods was found with nickel. The gravimetric determination can be regarded as more reliable, the titration being more prone to error due to the inaccurate end point reading. The uncertainty of the concentrations for all solutions attained 1 mg.l^{-1} , which is half of that typically given for similar solutions by manufacturers. To achieve such precise results, bias must be eliminated to the highest possible extent, particularly by calibrating both the balance and volumetric glassware used.