

# Stanovení nominální hodnoty koncentrace analytu a její nejistoty ve vodných kalibračních roztocích prvků plamenovou AAS (AES)

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

## Abstract

The capability of AAS method (bracketing technique) for the determination of a nominal value of concentration and its acceptable uncertainty 0,2-0,5 % (rel.) in single element water calibration solutions is evaluated. Uncertainties were computed both from Kragten diagrams and from validation parameters (bias, repeatability). The results showed that the main contribution to the total combined uncertainty of the analyte concentration is the repeatability of the measured signal (absorbance, concentration, emission signal) at the AAS spectrometer.

Unfortunately, even under carefully optimized conditions of the measurement and use of the reference material with lowest uncertainty available for the calibration of the instrument, expanded uncertainties obtained are for the most analytes tested over the desired value  $\leq 0,5\%$  (rel.).

## Úvod

Moderní AAS spektrometry jsou schopny měřit (za pečlivě optimalizovaných podmínek a při použití tzv. "bracketingové techniky" vyhodnocování) s precizností hluboko pod 1% (rel.) měřeného signálu. Hlavním cílem této studie bylo zjistit, zda je AAS v současné době použitelná pro stanovení hlavní složky v jednoprvkových vodných kalibračních roztocích s přijatelnou rozšířenou nejistotou  $\leq 0,5\%$  (rel.). Pozitivní odpověď by totiž měla nesmírný význam pro stanovení analytů ve směsných víceprvkových kalibračních roztocích, kde je AAS díky své selektivě bezkonkurenční, zatímco gravimetrie resp. titrační analytické metody jsou prakticky (díky své neselektivě) ve většině případů nepoužitelné.

Velká pozornost byla věnována výběru optimálních podmínek stanovení včetně výběru vhodných analytických čar, které předurčují úroveň koncentrace, na které se příslušný analyt stanovuje, a příslušných kalibrantů. Nejistoty byly počítány jak pomocí Kragtenových diagramů tak z validačních dat (vychýlení a jeho nejistota, výběrová směrodatná odchylka stanovení). Příklady výsledků stanovení pro některé kalibrační roztoky jsou uvedeny v Tabulce 1.

## Tabulka 1:

Příklady stanovení hmotnostní koncentrace a její nejistoty vybraných analytů v jednoprvkových vodných kalibračních roztocích pomocí AAS (AES)

| Analyt (standard) | Vlnová délka [nm] | Koncentrace "bracketing" standardů [mg.l <sup>-1</sup> ] | Deklarovaná hm.koncentrace a její nejistota [mg.l <sup>-1</sup> ]** | Stanovená hm.koncentrace a její nejistota [mg.l <sup>-1</sup> ]** | Výtěžnost [%] |
|-------------------|-------------------|--|---|---|---------------|
| Ag, CZ90011N1     | 338,3             | 9,50 - 10,50   | 1000 ± 2  | 999 ± 8   | 99,9          |
| Al, CZ90021N1     | 396,2             | 95,00 - 105,00   | 1000 ± 2  | 1000 ± 7  | 100,0         |
| As, Alfa Aesar    | 193,7             | 95,00 - 105,00   | 1000 ± 5  | 1001 ± 9  | 100,1         |
| As, CZ90031N1     | 193,7             | 95,00 - 105,00   | 1000 ± 2  | 1001 ± 8  | 100,1         |
| Ba, CZ90061N1     | 553,6             | 950 - 1050   | 1000 ± 2  | 1001 ± 9  | 100,1         |
| Cd, NIST          | 228,8             | 9,52 - 10,52   | 10005 ± 19**  | 9966 ± 18**   | 99,6          |
| Cd, CZ90101N1     | 326,1             | 950 - 1050   | 1000 ± 2  | 998 ± 3   | 99,8          |
| Fe, CZ90191N1     | 372,0*            | 950 - 1050   | 1000 ± 2  | 1000 ± 7  | 100,0         |
| K, CZ90281H1      | 404,4             | 950 - 1050   | 1000 ± 2  | 999 ± 8   | 99,9          |
| Na, CZ90351N1     | 589,0             | 9,50 - 10,50   | 1000 ± 2  | 1002 ± 5  | 100,2         |
| Ni, CZ90381N1     | 232,0             | 9,50 - 10,50   | 1000 ± 2  | 999 ± 5   | 99,9          |
| Ni, CZ90381N1     | 341,5*            | 950 - 1050   | 1000 ± 2  | 998 ± 8   | 99,8          |
| Ni, Alfa Aesar    | 232,0             | 9,57 - 10,51   | 1000 ± 5  | 1001 ± 3  | 100,1         |
| Pb, Alfa Aesar    | 217,0             | 9,50 - 10,50   | 1000 ± 2  | 1000 ± 5  | 100,0         |
| Zn, CZ90691N1     | 213,9             | 9,50 - 10,50   | 1000 ± 2  | 997 ± 10  | 99,7          |

\*emisní měření, \*\*[mg.kg<sup>-1</sup>], \*\*\*rozšířená kombinovaná nejistota (k=2)

Dosavadní získané výsledky ukazují, že dominantním příspěvkem k celkové rozšířené nejistotě hmotnostní koncentrace analytu je výběrová směrodatná odchylka opakovatelnosti měřeného signálu (absorbance, koncentrace, emisního signálu), kterou lze velmi obtížně snížit na potřebnou úroveň. Bohužel, i za velmi pečlivě optimalizovaných podmínek měření a při použití referenčních materiálů s nejnižší dostupnou hodnotou nejistoty deklarované koncentrace pro kalibraci, většina zjištěných rozšířených nejistot (viz Tabulka 1) u dosud testovaných analytů překračuje požadovanou hodnotu ≤ 0,5% (rel.).

## Použitá literatura

1. Welz B.: Atomic Absorption Spectroscopy, 2nd ed., VCH (1985) ISBN 3-527-26193-1
2. Mestek O., Mališová K., Koplík R., Polák J., Suchánek M.: Accred Qual Assur (2008) 13: 305–310
3. Technická zpráva č. 1 (2007): Revize nejistot měření, Alternativní přístupy k vyhodnocení nejistot, Eurolab 2007
4. Terminology in Analytical Measurement, Introduction to VIM3, Eurachem 2011
5. Kvalimetrie 11, Eurachem-ČR 2001, ISBN 80-901868-9-0
6. Kvalimetrie 16, Eurachem-ČR 2009, ISBN 80-86322-04-1