

## Prezentace, Medlov 2011

### Snímek 1

Vážené dámy, vážení pánové,

dovolte mi Vás přivítat na naší přednášce na téma Stanovení nominální hodnoty koncentrace analytu a její nejistoty ve vodných kalibračních roztocích prvků primárními metodami. Formou několika snímků bych Vás rád seznámil s výsledky naší téměř tříleté práce, tedy s výsledky naší studie v oblasti primárních metod. Jistě není nutné seznamovat přítomné chemiky, metrology a kapacity v oblasti analytické chemie s primárními metodami, jejichž nespornou výhodou je jejich úzka vazba k látkovému množství, jednomu molu.

Dovolil jsem si proto koncipovat tuto přednášku nikoliv se zaměřením na obecné principy a chemismus odměrných a vážkových metod, kterým jsem v poslední době, spolu s kolegyněmi a kolegy firmy Analytika, věnoval nemalou pozornost, nýbrž na zcela konkrétní příklady využití těchto metod v analytické praxi, v našem případě stanovení nominální hodnoty hm. koncentrace analytu v našich jednoprvkových vodných kalibračních roztocích s požadovanou nejistotou, která by pro tento účel měla být menší nebo rovna 0,2% relativních.

Jak jsem se již zmínil, našim cílem bylo najít a vybrat takové analytické metody, kterými by bylo možné kontrolovat kvalitu našich vodných standardních kalibračních roztoků s velmi nízkou nejistotou. Z dostupné literatury bylo patrné, že takovým nástrojem by mohly být zmíněné odměrné a vážkové metody, jejichž význam a potenciál rozhodně není zanedbatelný.

### Snímek 2

Prvním snímkem bych se chtěl v krátkosti zmínit o analyzovaných, jednoprvkových vodných kalibračních roztocích, CRM Astasol řady CZ. Tyto roztoky jsou připravované gravimetricky z velmi čistých vstupních surovin. Připravená šarže daného roztoku byla vždy rozplněna, náhodně vybrané distribuční jednotky těchto roztoků byly analyzovány primárními metodami. Výstupem stanovení je vždy hodnota hm. koncentrace daného analytu a také její rozšířená nejistota, která je dnes již nedílnou součástí výsledku všech analytických dat.

### Snímek 3

Jak již bylo řečeno, součástí každého výsledku, tedy také výsledků stanovení hm. konc. zde prezentovaných roztoků je vyjádření nejistoty, o kterém bych se nyní zmínil. Na tomto snímku vidíte ukázkou Kragtenova diagramu, s jejichž pomocí byly všechny analytické výsledky a jejich nejistoty vypočteny. V uvedeném diagramu jsou hmotnostní koncentrace vypočteny ze vstupních, ať již naměřených (např. hmotností vzorků při vážkovém stanovení

nebo spotřeby odměrného roztoku při stanoveních titračních) nebo tabelovaných veličin, kterými jsou molární hmotnosti vystupujících analytů. Každá hodnota vstupní veličiny má svoji nejistotu, v každém sloupci Kragtenova diagramu je vypočtena hmotnostní koncentrace s navýšením dané vstupní veličiny o svoji nejistotu. Takto je vypočteno tolik hmotnostních koncentrací, kolik je vstupních veličin. Celková nejistota je vypočtena z rozdílů těchto hmotnostních koncentrací vůči hmotnostní koncentraci průměrné, a to jako druhá odmocnina ze součtu druhých mocnin uvedených diferencí. Výhodou Kragtenova diagramu je jeho názornost co se týká podílu jednotlivých nejistot na celkové nejistotě stanovení. Z tohoto diagramu je patrné, že dominantním podílem vážkového stanovení, v tomto případě stanovení vodného kalibračního roztoku sodíku, je jeho opakovatelnost.

#### **Snímek 4**

Na následujících snímcích jsou uvedeny ještě další dva Kragtenovy diagramy, první se týká odměrného bromatometrického stanovení vodného kalibračního roztoku antimonu. Z tohoto diagramu je patrné, že dominantním příspěvkem k celkové nejistotě je opět opakovatelnost metody, v tomto případě má jistý podíl také čistota základní látky, bromičnanu draselného, použitého pro přípravu odměrného roztoku, stejně tak jako certifikovaná odměrná baňka použitá pro doplnění tohoto roztoku na definovaný objem. Do Kragtenových diagramů je také výhodné předepsat algoritmus pro výpočet dalších validačních parametrů o kterých se zmíním na dalších snímcích.

#### **Snímek 5**

Druhý diagram se týká odměrného chelatometrického stanovení hm. koncentrace bismutu ve 2% kyselině dusičné, ze kterého je patrné, že opakovatelnost stanovení, v tomto případě jak stanovení titru odměrného roztoku, tedy roztoku diNa soli kyseliny EDTA, tak opakovatelnost vlastního stanovení hmotnostní koncentrace bismutu je opět dominantním podílem na celkové nejistotě. Zajímavostí je i nemalý podíl nejistoty molární hmotnosti olova resp. nejistoty stanovení molární hm. olova, která je ze všech prvků nejvyšší. Povšimněte si rovněž rel. vysoké nejistoty operace odměřování objemu u byret použitých jednak pro stanovení titru odměrného roztoku a jednak pro vlastní stanovení hmotnostní konc. bismutu.

#### **Snímek 6**

Nyní bych již rád přešel ke zcela konkrétním výsledkům stanovení, začněme nejprve odm. metodami. Odměrnou metodou s velmi vysokým potenciálem, tedy s velmi vysokým počtem analytů takto stanovitelných, je jistě chelatometrie, jejíž chemismus zde jistě není nutné vysvětlovat. Metoda je, vzhledem ke zmíněnému rozsahu stanovitelných analytů, značně neselektivní, nicméně předmětem stanovení jsou vždy jednoprvkové roztoky, tento fakt pro nás tedy není komplikací.

## **Snímek 7**

Chelatometricky se nám podařilo stanovit 22 jednoprvkových vodných kalibračních roztoků, a to jak řady Astasol CZ, tak některých nezávislých roztoků. Povšimněte si, uvedená tabulka je také součástí anotace ve sborníku přednášek, vynikajících výsledků s přijatelnou rozšířenou nejistotou, které vykazují vysokou míru těsnosti k certifikované hodnotě hm. koncentrace. Za zmínku rovněž stojí excelentní výsledky stanovení hm. koncentrace vodných kalibračních roztoků vápníku a kadmia národního institutu pro referenční materiály NIST.

Jistě Vás zaujme, že v chelatometrickém stanovení jsou rovněž zahrnuty analyty jako fluoridové anionty, hafnium anebo např. zirkonium, které na první pohled nejsou běžně stanovitelné. Možnost zahrnout také tyto analyty do chelatometrické titrace je dána různým provedením popř. předúpravou stanovovaného roztoku. Fluoridové anionty jsou nejprve vysráženy z roztoku ve formě fluoridu chloridu olovnatého, který je odfiltrován, po dokonalém promytí sraženiny je ve filtrátu následně chelatometricky stanoveno přebytečné olovo nespotřebované na vysrážení. Rovněž matrice roztoků zirkonia a hafnia, tedy 1% kyselina fluorovodíková a 5% kyselina dusičná by neumožnila přímou titraci komplexních aniontů hexafluorozirkoničitanových nebo hafničitanových, po odpaření roztoku s kyselinou sírovou a převedení těchto komplexních aniontů v anionty síranové popř. oxidosíranové a krátkém varu za účelem depolymerace těchto částic jsou již oba analyty chelatometricky stanovitelné. V nejbližší době zahrneme do portfolia chelatometricky stanovitelných prvků také skupinu lanthanoidů, které jsou touto metodou výborně titrovatelné.

## **Snímek 8**

Na následujícím snímku můžete vidět další příklady odměrných stanovení, alkalimetrické stanovení hm. koncentrace bóru, argentometrické stanovení chloridových a bromidových aniontů a dvě redoxní titrace, manganometrické stanovení hm. koncentrace dvoumocného železa a bromatometrické stanovení antimonu. Uvedené metody byly pro naše potřeby opět upraveny, zejména tedy ve smyslu úpravy matrice stanovovaného roztoku. Zajímavostí v případě alkalimetrického stanovení bóru resp. kyseliny trihydrogenborité, která je vzhledem ke svojí malé disociační konstantě s použitím fenolftaleinu jako indikátoru nestanovitelná, neboť barevný přechod v bodě ekvivalence by byl značně nesotřý, je zvýšení její disociační konstanty přidávkem vícesytného alkoholu, v tomto případě s výhodou mannitolu. Vzniklá kyselina mannit-boritá, s disociační konstantou téměř o 4 řády vyšší, reaguje ve smyslu neutralizační alkalimetrické titrace rychleji a barevný přechod je tímto ostrý, bod ekvivalence výborně detekovatelný. Za zmínku stojí také úprava roztoku antimonu v 1% HF a 5% kyselině dusičné ve formě fluoroantimonitanových a antimoničnanových aniontů, které jsou odpařením s koncentrovanou kyselinou sírovou převedeny prakticky v síranové anionty, antimon je navíc po této úpravě v trojmocné formě, která je logickou podmínkou kvantitativní oxidometrické titrace. U tohoto snímku bych také rád pohovořil o zmíněných validačních

parametrech, jejichž způsob vyjádření je uveden v anotaci této přednášky. Toto je tedy deklarovaná čili referenční hodnota hm. koncentrace a její rozšířená nejistota, zde je stanovená hodnota hmotnostní koncentrace a její rozšířená nejistota. Opakovatelnost metody 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.

### **Snímek 9**

Přejdme nyní dalším snímkem ke stanovením vázkovým, nejprve ke stanovení alkalických kovů ve formě síranů, na kterém ukáží porovnání metrologické kompatibility. Porovnáním absolutního rozdílu mezi stanovenou a referenční hodnotou hmotnostní koncentrace a kombinované nejistoty stanovené a referenční hodnoty hmotnostní koncentrace (prakticky nejistoty výtěžnosti) resp. rozšířené nejistoty lze tedy posoudit metrologickou kompatibilitu stanovené a referenční (certifikované) hodnoty hmotnostní koncentrace analytu a tím posoudit validitu použité metody stanovení. Z výsledků stanovení alkalických kovů a nejen ze stanovení alkalických kovů je patrné, že absolutní rozdíl mezi stanovenou a referenční hodnotou hmotnostní koncentrace je menší než rozšířená kombinovaná nejistota rozdílu stanovené a referenční hodnoty hm. koncentrace. V takovém případě lze říci, že mezi výsledkem stanovení a referenční hodnotou není významný rozdíl a obě hodnoty jsou metrologicky kompatibilní.

### **Snímek 10**

Na dalším snímku si povšimněte výsledků stanovení zlata redukcí vodným roztokem hydrochinonu, metrologická kompatibility je opět naplněna, metoda je validní pro svůj účel. Na fotce jsou vidět kousky zlata na hladině sráženého roztoku, hlavní podíl zlata je však usazen na dně kádinky. Při použití srážecího činidla hydrochinonu bylo zlato vyredukováno v dobře filtrovatelné formě, obavy z koloidního roztoku nebyly naplněny.

### **Snímek 11**

Zajímavé je i vázkové stanovení barya ve formě chromanu barnatého, který je jako dosti těžká sedlina usazen na dně kádinky. Sedlina je dobře filtrovatelná, musí být však použit velmi jemný bezpopelný papír. Na druhé fotce je vidět zcela čirý filtrát. Po odfiltrování a promytí je filtrační papír sbalen do porcelánového kelímku, po vyžihání je vzorek vážen jako chroman barnatý.

## **Snímek 12**

Přejděme nyní k dalšímu snímku na kterém jsou vidět výsledky a fotky ze stanovení hm. koncentrace niobu. Po odpaření roztoku niobu v 1% kyselině fluorovodíkové a 5% kyselině dusičné s k. sírovou, tedy po převedení komplex. aniontů pentafluorooxonioniobanových v síranové je roztok srážen vodným roztokem kupferronu, srážecího činidla, jehož název je odvozen od mědi a železa, na jejichž stanovení byl kupferron poprvé použit. Na fotce si můžete všimnout dosti voluminózní sraženiny, výborně filtrovatelné, která je žiháním rozložena a prakticky spálena, vážitelnou formou je oxid niobičný. Na této fotce jsou vidět zbytky srážecího činidla, které je, vzhledem ke kvantitativnímu vysrážení niobu, do roztoku přidáváno v dosti výrazném přebytku. Toto však, vzhledem k rozkladu organického molekuly kupferronu během žihání, nepůsobí žádné komplikace.

## **Snímek 13**

Na následujícím snímku je vidět vážkové stanovení niklu a palladia Čugajevovým činidlem, tedy roztokem dimethylglyoximu nebo jinak také diacetyldioximu. Povšimněte si, že touto metodou byly u vodného kalibračního roztoku niklu získány excelentní výsledky s unikátní opakovatelností. V tomto případě je extrémně voluminózní sraženina odseparována filtračním kelímkem s fritou, který je sušen a následně vážen jako dimethylglyoximát nikelnatý resp. dimethylglyoximát palladnatý. Metoda stanovení nikelnatých kationtů Čugajevovým činidlem je patrně nejznámější metodou vážkové analýzy vůbec.

## **Snímek 14**

Zde vidíte výsledky vážkového stanovení dusičnanových, rhenistanových a wolframových aniontů. Na obrázcích je vidět odlišný charakter a vzhled dusičnanu, rhenistanu a wolframanu nitronu. Dusičnanové anionty jsou za horka vysráženy octovým roztokem nitronu, postupným chladnutím dochází k růstu dlouhých jehlic dusičnanu nitronu v celém objemu roztoku, které jsou výborně filtrovatelné kelímkem s fritou. Po vysušení je vážen dusičnan nitronu, jehož výhodou, vzhledem k vysoké molární hmotnosti této molekuly, je nízký gravimetrický faktor. Rhenistan nitronu tvoří dosti těžkou sedlinu, která je opět výborně filtrovatelná kelímkem s fritou a je vážitelnou formou. V případě stanovení hmotnostní konc. wolframu je vysrážen wolframan nitronu, který je však odfiltrován bezpopelným filtračním papírem a de facto spálen v oxid wolframový, který je vážen. Žlutý oxid wolframový vidíte na tomto obrázku.

## **Snímek 15**

Poslední ukázkou je jednoduše proveditelné stanovení hm. kócentrace tantalu a titanu přímou hydrolyzou roztoku tantaličnanových a titaničitanových fluorokomplexů vodným roztokem amoniaku. Na obrázku vidíte zhydrolyzovaný kalibrační roztok titanu, hydratovaný produkt, tedy řekněme hydratovaný oxid titaničitý resp. oxid tantaličný. Po odfiltrování a vyžihání jsou zmíněné oxidy vážitelnými formami.

## **Snímek 16**

V anotaci ve sborníku přednášek si můžete povšimnout, že spolu s našimi kalibračními roztoky byly analyzovány také některé nezávislé roztoky referenční. V těchto případech je tedy validita metody a také správnost výsledků stanovení hmotnostní koncentrace analytů podpořena výsledky a validačními parametry těchto nezávislých certifikovaných referenčních materiálů. Mezi více než šedesáti analyzovanými roztoky, jejichž hodnota hm. koncentrace příslušného analytu je certifikována, byly roztoky těchto renomovaných výrobců.

## **Snímek 17**

Z naší studie je zřejmé, že u převážné většiny analyzovaných vodných kalibračních roztoků je rozšířená nejistota stanovení odměrnými a vážkovými metodami  $\leq 0,2\%$  (rel.). Byl tedy potvrzen předpoklad, že primární metody stanovení (odměrné a vážkové) jsou vhodné pro kontrolu nominální hodnoty hm. koncentrace vodných kalibračních roztoků s požadovanou rozšířenou nejistotou. U analyzovaných roztoků byl také splněn požadavek na metrologickou kompatibilitu mezi stanovenou a referenční hodnotou.

## **Snímek 18**

Z uvedené literatury bych rád zmínil především příručky Kvalimetrie Eurachem ČR, které byly nemalou pomocí a návodem pro vyjadřování nejistot a přístupů k získaným analytickým výsledkům.

## **Snímek 19**

Závěrem bych rád poděkoval za spolupráci všem kolegyním a kolegům z firmy Analytika za jejich spolupráci na tomto projektu, vytvoření přátelského pracovního prostředí a jmenovitě potom panu docentu Sychrovi za cenné rady a připomínky.

Děkuji za pozornost!

Ing. Martin Vlasák