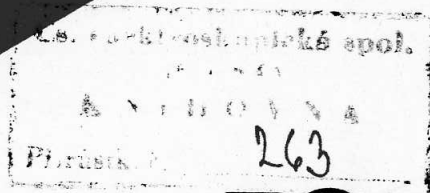


Československá spektroskopická společnost



Bulletin



52

1987

B u l l e t i n
Cs. spektroskopické společnosti

Číslo 52

duben 1987

Z obsahu 52. čísla Bulletinu:	Str.
Použití referenčních materiálů ve spektrochemické analýze	
Úvod (I. Obrusník)	2
Úloha RM při zabezpečení jakosti analýz (I. Obrusník)	3
Použití RM v analýze geologických vzorků (J. Depmír)	20
Použití RM v rtg-spektrální analýze z hlediska šíření chyb (Z. Ersepke)	29
Výběr postupů a analytů pro testování homogenity částecových referenčních materiálů (Jan Kučera, Karel Bičovský)	37
Prehľad noriem a legislatívnych predpisov vzťahujúcich sa k referenčným materiálom (M. Dlouhá)	50
Postup tvorby československých referenčných materiálů (M. Dlouhá)	55
Prehľad RM zloženia a vlastností látok, schválených ako RM RVHP (M. Dlouhá)	57
Resumé příspěvků ze semináře Použití RM ve spektrochemické analýze	60
Recenze	77
Výzva k účasti na mezilaboratorních analýzách nových RM	79
Nabídka	81

Úvodem

Jak ukazuje ohlas prvního monotematického čísla Bulletinu 43/1984, věnovaného RM, je zájem o RM a jejich použití mezi členy všech odborných skupin Společnosti velký a stále vzrůstá. Souvisí to s tím, že s rozvojem spektroskopických metod a se zlepšováním přístrojového vybavení stoupají i nároky na jakost (kvalitu) získávaných analytických dat. Velmi důležitou roli při zabezpečování jakosti analytických dat hrají právě referenční materiály, a proto je třeba věnovat stále větší pozornost jak získávání a častějšímu používání RM v analytické praxi, tak i tomu, aby tyto materiály byly používány správným způsobem.

Toto číslo Bulletinu přináší referáty přednesené na Seminári "Použití RM ve spektrochemické analýze", pořádaného Komisí pro referenční materiály ve dnech 29.9. - 3.10. 1986 v Teplicích nad Metují, na němž bylo předneseno celkem 25 příspěvků a zúčastnilo se ho 45 odborníků z celé ČSSR.

Komise RM i nadále vítá veškeré podněty, připomínky a aktuální informace členů Společnosti související s RM a jejich použitím - je možné je zasílat na adresu sekretariátu Společnosti.

I. Obrusník
předseda Komise pro RM

ÚLOHA REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ PŘI ZABEZPEČENÍ JAKOSTI ANALÝZ

IVAN OBRUSNÍK, Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy

1. Úvod

Spolehlivost analýzy, tj. přesnost a správnost jejích výsledků, je často rozhodujícím faktorem při závažných rozhodnutích, a to nejen v technologii, ale i v řadě jiných oblastí, jako např. při ochraně zdraví a životního prostředí.

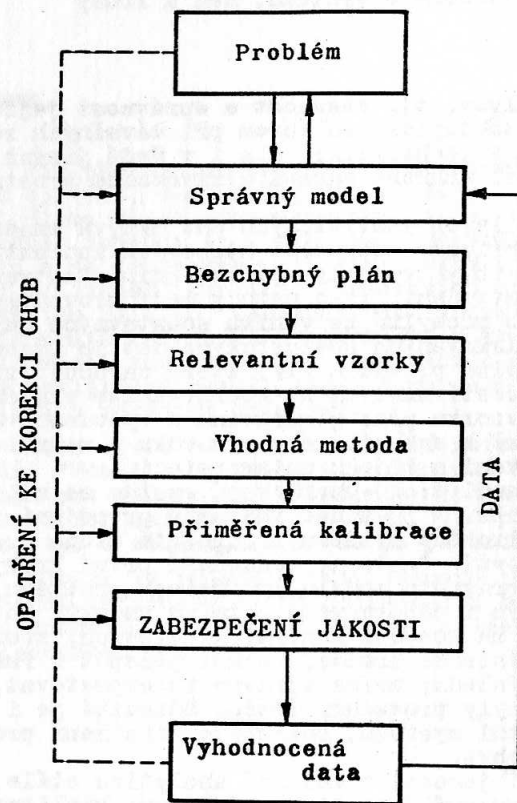
Získávání spolehlivých analytických dat nebývá snadné. Platí to zejména pro případy stanovení stopových koncentrací složek, kdy se vzorky obvykle analyzují moderními instrumentálními analytickými metodami. Tyto metody mají srovnávací charakter a jsou často náchylné ke vzniku soustavných chyb. Ke zlepšení kvality získávaných analytických dat je třeba důsledně dodržovat určitá pravidla /1/, která zaručují zkvalitnění jednotlivých částí analyticko-vzorkovacího systému, od odběru a přípravy vzorku přes generování a vyhodnocování analytického signálu až k analytickému výsledku s metrologickými charakteristikami a k jeho interpretaci.

Dobře pracující analyticko-vzorkovací systém se skládá z řady kroků /2/. Na obr. 1 je vidět vzájemné propojení jednotlivých částí analytického systému i důležitá úloha programu zabezpečení jakosti. Často se podcenují první kroky v systému - vytvoření správného modelu pro řešení problému, kvalitního plánu analýz i odběru relevantních vzorků. To může mít za následek, že konečná analytická výpověď, zformulovaná na základě výsledků analýz, nemusí přispět k řešení daného problému. Výsledky nelze správně interpretovat, i když vlastní analýzy byly provedeny dobře. Důležitá je i zpětná vazba mezi částmi systému, zahrnující opatření pro korekci vznikajících chyb.

Úloha zabezpečení jakosti v moderní analytice stále vzrůstá - cílem zabezpečení jakosti je získávání kvalitních dat v širším smyslu, tj. nejen spolehlivých, ale i kompletních, reprezentativních, srovnatelných s jinými daty podobného charakteru a zároveň i cenově dostupných pro uživatele /3/. Důležitou roli v programu zabezpečení jakosti hrají referenční materiály (RM).

2. Zabezpečení jakosti (Quality Assurance - QA)

Pod tímto pojmem rozumíme v analytice soubor činností a opatření sloužících ke snížení chyb stanovení na přijatelnou mez a k zajištění toho, že prováděná stanovení mají s vysokou pravděpodobností předepsanou kvalitu (jakost).



Obr.1: Schéma obecného analyticko-vzorkovacího systému /2/

Opatření programu QA lze rozdělit na tři skupiny činností:

- Preventivní - tyto činnosti se provádějí před vlastní analýzou vzorku. Patří sem údržba přístrojů, kalibrace, testování laboratorních podmínek, školení personálu apod.
- Prověřující (kontrolní) - tyto činnosti slouží během vlastní analýzy k určení, zda analytický systém pracuje správně, (např. používání standardních a kontrolních vzorků a vedení regulačních diagramů).
- Opravné (korekční) - tato opatření slouží ke korekci činnosti analytického systému, který dává výsledky zatížené příliš velkou chybou a patří sem odstranění závad v přístrojích, jejich recalibrace atd.

Organizace zabezpečení jakosti začíná určením cílů programu, stanovením nákladů a úsilí pro jednotlivé části programu - dále se připraví plán QA, určí se problémy spojené s tímto plánem a konečně se program QA nasadí v praxi. Podrobnosti o organizaci plánu QA lze nalézt např. v materiálech americké EPA /3/.

Konkrétní podoba QA programu závisí na řadě podmínek - zda jde o výzkumnou, provozní či "polní" laborator, jaké koncentrace složek se stanovují, o jaký typ matrice se jedná a jaká metoda a přístrojová technika je k dispozici. Důležité je, aby na každém pracovišti program zabezpečení existoval a aby byl důsledně používán, pravidelně kontrolován a včas inovován.

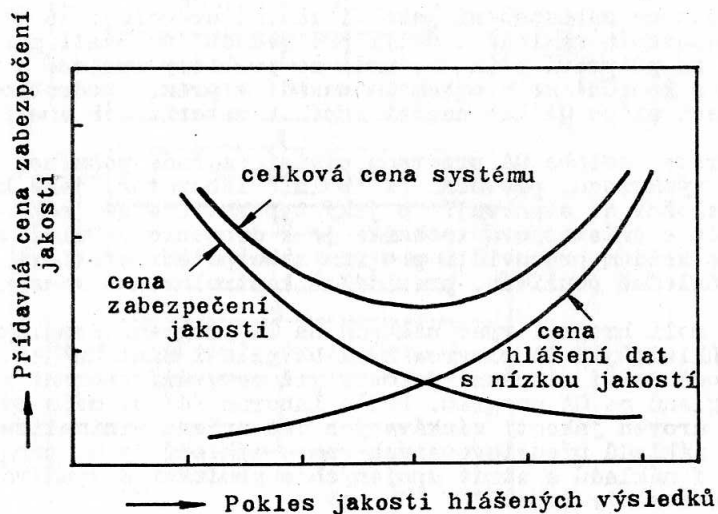
Svou roli hraje i výše nákladů na QA program. Komplexnější a důkladnější QA program bývá obvykle i nákladnější. V určitém bodě další zlepšení jakosti již nevyváží enormní zvyšování nákladů na QA program. Podle Inhorny /4/ by měla být optimální úroveň jakosti získávaných dat určena minimalizací celkových nákladů představovaných sumou nákladů na QA program a zároveň i nákladů a ztrát spojených s produkcí a využíváním dat špatné kvality (obr. 2).

Platí, že

ZABEZPEČENÍ JAKOSTI = ŘÍZENÍ JAKOSTI + PROVĚŘOVÁNÍ JAKOSTI
příčemž se oba druhy činností navzájem prolínají.

Řízení jakosti (quality control - QC) zahrnuje taková opatření a techniky, které pomáhají při získávání analytických dat postačující kvality. Do QC se zahrnují obvykle následující činnosti:

- spolehlivý a dobře vyškolený personál
- kvalitní a dobře udržované přístroje a zařízení
- vývoj a důsledné dodržování dobrých laboratorních a měřicích praktik
- používání standardních postupů a operací
- pečlivá pravidelná kalibrace a používání vhodných standardů
- odborné řízení a kontrola jednotlivých operací a celého postupu
- školení a kurzy



Obr. 2: Celková cena systému jako funkce nákladů na zabezpečení jakosti a na produkci (hlášení) dat s nízkou jakostí /4/

- omezení hodnoty slepého pokusu a snížení jeho variability
- jednoznačný a úplný popis vyhodnocení výsledků
- úplná a kvalitní dokumentace

Řadu podrobností o řízení jakosti lze nalézt v pracích /1-9/.

Rádné provádění činností QC by mělo zaručit, že analytický systém dává spolehlivá data a že pracuje ve stavu statistické regulace. To znamená, že v systému byly možné chyby sníženy na přijatelné minimum a že lze tyto chyby charakterizovat na základě statistických výpočtů /1/. Jinými slovy to znamená, že analytický systém pracuje stabilně. Dosažení stavu statistické regulace lze prokázat opakovaným měřením referenčních materiálů případně stabilních homogenních vzorků.

Prověřování jakosti (quality assesment - QAS) slouží k prověření systému řízení jakosti měřícího procesu a získávaných výsledků. QAS se vlastně používá k monitorování přesnosti a správnosti systému pracujícího ve stavu statistické regulace.

Opatření k prověřování jakosti lze rozdělit takto /2/:

1) Prověřování přesnosti

- interní - opakovaná měření (analýzy)
 - interní testovací vzorky (regulační diagramy)

2) Prověřování správnosti (odhad soustavné chyby)

- interní - výměna pracovníků (operátorů)
 - výměna přístrojů
 - použití definitivních metod
 - nezávislá měření
- externí - účast v mezilaboratorních analýzách
 - výměna vzorků s jinými laboratořemi
 - použití referenčních materiálů

3) Kontrolní prověrky - prověrky metrologických charakteristik - prověrky systému

Prověrky jsou prováděny nezávisle na běžném prověřování jakosti v systému QA buď vedením laboratoře nebo nadřízenými a kontrolními orgány.

3. Způsoby použití referenčních materiálů

Referenční materiály nacházejí v analytice široké uplatnění, počínaje jejich použitím jako materiálů se známými vlastnostmi k testování některých parametrů analytického postupu a konče kontinuálním procesem zabezpečení jakosti analytického systému /9-15/. Celá šíře možností použití RM, především CRM (atestovaných, certifikovaných RM), vyplývá z tabulky 1 /11/.

Velmi časté je jednorázové použití RM jako známých testovacích materiálů. Při většině prací na vývoji nových analytických metod nebo postupů se neobejdeme bez dobře charakterizovaného testovacího materiálu pro zhodnocení metrologických charakteristik metody (přesnost, správnost, citlivost atd.). Právě RM je obvykle vybírán jako materiál pro testování analytických metod zejména pak metod stopové analýzy. Obdobně lze pomocí RM

Tabulka 1

Přehled možností použití CRM v analytické chemii /11/

Druh použití CRM	Konkrétní možnosti využití CRM
Vývoj a zhodnocení analytické metody	Ověření a zhodnocení přesnosti a správnosti testovaných metod Vývoj referenčních testovacích metod Zhodnocení rutinních metod Ověření způsobilosti (platnosti) metody pro konkrétní použití
Zajištění návaznosti měření	Vývoj sekundárních RM Vývoj protokolů pro zajištění návaznosti analýz Přímé rutinní použití
Zabezpečení kompatibility ^{+) měření}	Přímá kalibrace metod a přístrojů Interní zabezpečení jakosti (uvnitř laboratoře) Externí zabezpečení jakosti (mezi laboratořemi)

+) Slučitelnost měření - zajištění souhlasu měření provedených různými způsoby v různých místech.

testovat i přístrojové vybavení a kontrolovat jeho parametry, jako např. linearitu, stabilitu nebo citlivost.

RM slouží i k prokázání použitelnosti nových analytických postupů, neboť mj. mají zaručenou stabilitu i homogenitu, což při použití jiných materiálů může být problémem. Některé laboratoře prověřují schopnosti nových analytiků rovněž pomocí RM. Dále se RM uplatňují při testování způsobilosti laboratoře k provádění servisních analýz určitého typu. Zadávací organizace zašle prověřované laboratoři několik testovacích vzorků, mezi nimiž jsou vhodně zvolené RM. Důležité pro úspěch testu je, aby laboratoř referenční materiály mezi vzorky neidentifikovala a neupravila získaná analytická data na základě známého atestu RM.

Často slouží RM ke kalibraci přístrojů a metod zejména u některých moderních instrumentálních postupů. V hutní analytice, kde se RM ke kalibraci často používají, slouží pro určení kalibrační křivky 5 - 10 RM. Důležitá je volba vhodných RM, jejich počet a zároveň i rozmístění atestovaných hodnot na kalibrační křivce /16/. Kromě vlastní kalibrace je důležitá i stabilizace kalibrační křivky, kterou lze provést buď úplnou rekalicací, nebo rychleji ověřením kalibrační křivky pouze v několika významných bodech pomocí nastavovacího vzorku (SUS - setting-up sample) /16,17/.

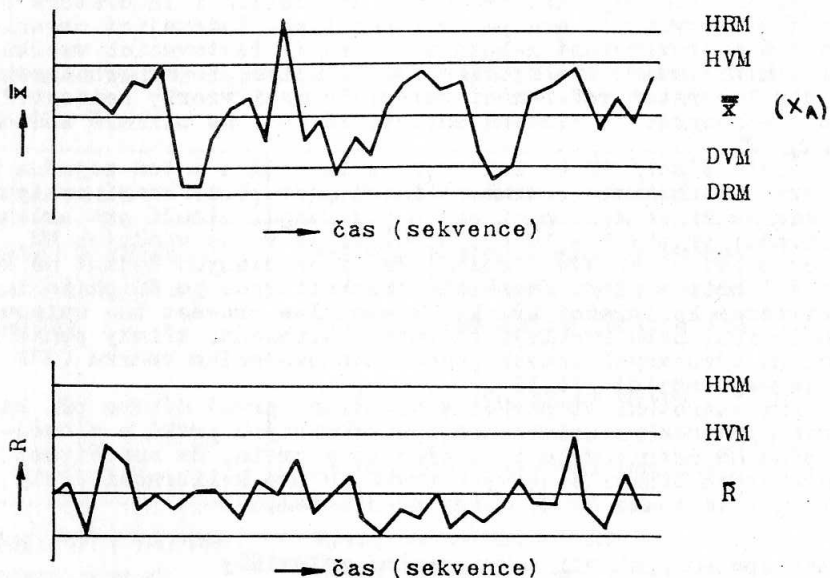
Při stanovení stopových koncentrací prvků dáváme při kalibraci přednost standardům z vysoce čistých prvků a sloučenin před RM matricového typu především proto, že neurčitost atestovaných hodnot stopových prvků je pro kalibrační účely často příliš velká (10%, někdy až 30% rel.).

4. Zabezpečení jakosti a referenční materiály

Důležitost a šíře použití RM, která zasahuje i do zabezpečení jakosti QA, byla již naznačena v odstavcích 2 a 3. Významnou částí prověřování jakosti jsou regulační diagramy, které se neobejdou bez rutinního používání RM. Tyto diagramy slouží buď ke zjištění toho, zda se nově sledovaný analytický systém dostal do stavu statistické regulace, nebo k ověření toho, zda rutinně používaný analytický systém v tomto stavu zůstává. Pomocí diagramů lze vlastně dlouhodobě sledovat stabilitu analytického systému a zároveň lze zjistit povahu proměnlivosti získávaných výsledků (náhodná či soustavná povaha).

Regulační diagramy jsou v průmyslové analytické chemii známy jako Shewhartovy /18/, v klinické chemii jako Levey-Jenningsovy /19/. Základem regulačních diagramů je periodická analýza vhodného kontrolního vzorku a vynášení některé metrologické charakteristiky (průměr, rozpětí, směrodatná odchylka) do grafu v závislosti na čase nebo sekvenci stanovení.

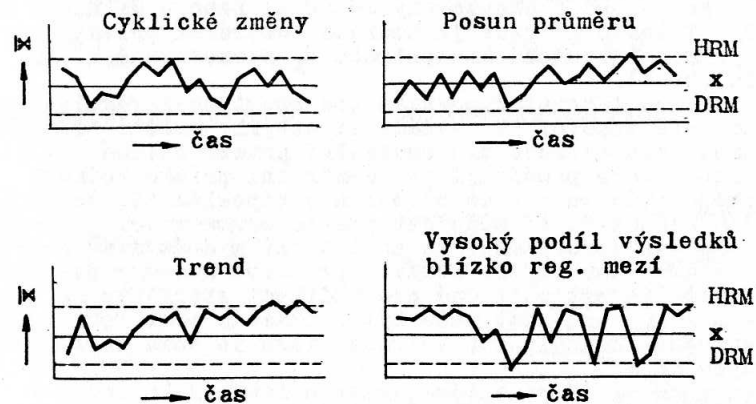
V grafu bývají vyznačeny regulační, případně i varovné meze a centrální přímká (obr. 3). Předpokládá se, že systém je ve stavu statistické regulace pokud se vynášené charakteristiky pohybují uvnitř pásma ohraničeného regulačními mezemi.



Obr.3: Regulační diagram průměru x a rozpětí R . Vynášená data jsou z duplikátních měření /11/. Při použití R se místo průměru vynese jako centrální přímkou atestovaná hodnota koncentrace x_A .

HRM, DRM značí horní resp. dolní regulační mez
HVM, DVM značí horní resp. dolní varovnou mez

Regulační meze v diagramu určují kriteria pro následná opatření nebo k určení toho, zda serie dat indikuje či neindikuje stav statistické regulace a bývají odvozeny na základě statistických úvah. Vynásíme-li do grafu hodnoty \bar{x} , pak se obvykle volí regulační meze $\bar{x} \pm 3s$; \bar{x} je celkový průměr při vynášení průměrů \bar{x} opakovaných měření (serií) a s je směrodatná odchylka spočtená z velkého počtu měření. Někdy se zakresluje i varovné meze $\bar{x} \pm 2s$. Pokud vynásíme do diagramu rozpětí R nebo jinou charakteristiku, určíme regulační meze obdobným způsobem /6,8,9/. Odchytky měřené charakteristiky pod nebo nad centrální přímkou slouží ke zjišťování trendů a odchylek od náhodnosti. Z charakteru posloupností bodů v diagramu /3,4,20/ lze nenáhodné chyby včas odhalit a zavést rychle opatření k jejich snížení (obr.4).



Obr.4: Čtyři charakteristické průběhy regulačních diagramů /4/.

Často se používají regulační diagramy pro duplikátní měření, kde lze vynášet jak rozpětí R (monitoruje přesnost), tak i hodnoty průměrů \bar{x} (viz obr.3). Někdy se místo R vynáší směrodatná odchylka s zvláště tehdy, stoupne-li počet měření v serii nad hodnotu 10. U reálných procesů, kde je třeba okamžitá korekční akce, je výhodnější vynášet jednotlivých hodnot x místo průměru \bar{x} . Obdobným způsobem pracuje gnostický monitor navržený Kovanicem /21/.

Úvahy nad strategií regulačních diagramů by mohly vést k tendenci získat potřebná data pro jejich konstrukci co nejrychleji. To nemusí být správné, neboť měření v krátkém časovém intervalu mají obvykle větší konzistenci než měření provedená v delším časovém intervalu. Vzhledem k tomu, že regulační diagram slouží k monitorování stability systému, je lepší získávat data pro diagram v delším časovém intervalu. Doporučuje se minimálně 15 bodů, přičemž by neměly být získány dva body v jednom dni /11/.

Kromě regulačních diagramů existují ještě kumulativní sumační diagramy (SUSUM), metoda klouzavého průměru (rozpětí) a některé další techniky pro prověřování stability analytického systému /22/.

K monitorování správnosti se hodí regulační diagramy \bar{x} , přičemž analyzovaný kontrolní vzorek je referenční materiál. Může se jednat o atestovaný RM (CRM) nebo o RM nižší úrovně /23/. V tomto případě je hodnota centrální přímkou známa - je to přímo atestovaná koncentrace x_A stanovované složky v RM (viz obr.3).

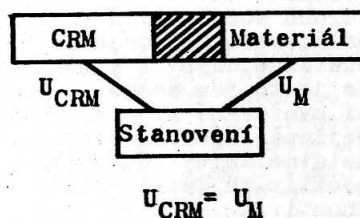
Pokud laboratoř použije pro konstrukci regulačního diagramu své vlastní RM, vyžádá si obvykle určení "skutečné" hodnoty koncentrace pro centrální přímkou značné úsilí. Některé laboratoře používají pro centrální přímkou hodnotu aritmetického průměru z více měření a předpokládají, že je to "skutečná hodnota". To může být pravda pouze v tom případě, když bylo předem prokázáno, že analytický systém dává zanedbatelnou soustavnou chybu. Použití průměrné hodnoty pro centrální přímkou může být užitečné pro indikaci stability na základě přesnosti, správnost může být prokázána pouze při znalosti "skutečné" hodnoty koncentrace, jako je tomu v případě atestovaných RM.

Jsou-li RM používány systematicky, jako např. v regulačních diagramech, lze tím vlastně docílit vzájemnou kalibraci (interkalibraci) a srovnatelnost dat. Použití RM zároveň zaručuje návaznost (trace-ability) v rámci národních měřicích sítí.

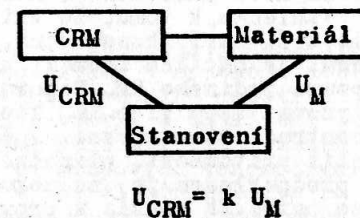
Pokud dostaneme uspokojivá data při analýze RM, indikuje to přijatelnou činnost analytického systému; nesprávné nebo neodpovídající výsledky mohou být těžko interpretované, neboť mohou signalizovat chyby v kalibraci, případně aplikační problémy nebo oboje. Nelze ani vyloučit zcela nesprávné použití metody nebo použití neadekvátní metodiky jako zdroje chyb. Avšak dobře navržený QA program by měl umožnit identifikaci zdroje problémů (chyb).

5. Interpretace výsledků analýzy referenčních materiálů

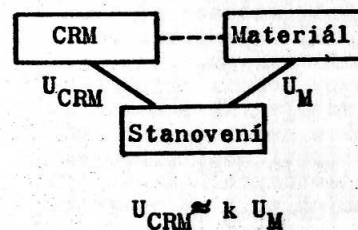
RM jsou v současné době určeny především pro zabezpečení jakosti analýz a měly by být analyzovány pravidelně a tím sloužit k monitorování správné činnosti analytického systému /11/. Přitom je důležité, do jaké míry je matrice RM podobná matici analyzovaného vzorku. Taylor /11/ rozeznává 4 základní případy (obr.5). Pokud je podobnost matrice vzorku a RM velmi dobrá (obr.5a), pak lze předpokládat, že neurčitost výsledků analýzy vzorku je prakticky stejná jako neurčitost výsledků analýzy RM.



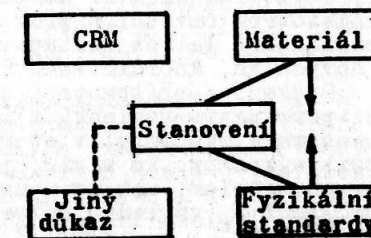
a) Matrice prakticky totožné



b) Matrice podobné



c) Odvozená podobnost matrice



d) Bez použití CRM

Obr.5: Interpretace výsledků analýz referenčních materiálů /11/ U_{CRM} , U_M značí neurčitost výsledků analýzy referenčního resp. neznámého materiálu

Když je podobnost RM a vzorku menší, ale stále poměrně dobrá (obr.5b), pak neurčitost výsledků analýzy vzorků je úměrná neurčitosti výsledků analýzy RM. Pokud je podobnost matrice vzorku a RM ještě nižší, lze i v těchto případech někdy usoudit na míru správnosti analytického systému z analýzy RM (obr.5c). Když RM s podobnou matricí nemáme nebo neexistuje, lze někdy odhadnout neurčitost výsledků analýzy vzorků z fyzikální kalibrace či jiným způsobem (obr.5d). Je zcela zřejmé, že použití RM při prověřování jakosti analytického systému je velice výhodné, a proto bychom měli RM pro tento účel používat co nejčastěji.

Interpretaci výsledků získaných při analýze RM je třeba dělat uvážlivě. Pokud analyzujeme RM důsledně a často s použitím regulačních diagramů, můžeme efektivně monitorovat kvalitu analytického systému. Pokud analyzujeme RM jen občas bez systematického přístupu, může být interpretace výsledků obtížná nebo může vést k nesprávným závěrům.

Vzhledem k tomu, že existuje více druhů soustavných chyb /9,11,23/, např. konstantní, proporcionální nebo jejich kombinace, je obtížné usoudit na povahu soustavné chyby z analýzy pouze jediného RM. Doporučuje se, kde je to jen možné, analyzovat vždy více RM, které pokrývají uvažované rozmezí koncentrací stanovované složky. To je nejlepší způsob, jak odhalit přítomnost, případně i druh soustavné chyby. Samozřejmým předpokladem je, že pokud byly RM použity ke kalibraci, nelze tyto RM použít k prověření správnosti.

V některých analytických aplikacích je však splnění požadavku analyzovat více RM obtížné, neboť neexistuje dostatečný počet RM pokrývajících požadované intervaly koncentrací. Stává se to především při stanovení stopových koncentrací prvků v biologických materiálech, při analýzách v klinické biochemii, při analýze některých druhů vzorků při sledování znečišťování životního prostředí apod. Tato situace se však v posledních letech postupně zlepšuje, díky intenzivní práci na nových RM, koordinované v mezinárodním měřítku.

Ověření nepřítomnosti soustavné chyby pomocí RM se provádí porovnáním výsledků zjištěných uživatelem RM s hodnotami koncentrace uvedenými v atestu RM. Otázkou je, zda je nalezený rozdíl významný. To závisí jak na neurčitosti analýz provedených uživatelem, tak na neurčitosti atestovaných hodnot. Pro neurčitost U_m výsledku uživatele, získaných z n stanovení platí:

$$U_m = \pm \left(\frac{ts}{\sqrt{n}} + B \right) \quad (1)$$

kde symbol s značí směrodatnou odchylku, n je počet stanovení, t je koeficient Studentova rozdělení a B je odhad soustavné chyby uživatelova stanovení, založený na jeho zkušenosti a odhadu.

Prakticky se ověřování nepřítomnosti soustavné chyby provádí t -testem /24,25/ a to tak, že se používají různé varianty t -testu podle toho, zda jsou v atestu uvedeny intervaly spolehlivosti popř. toleranční intervaly či ne.

Jak již bylo několikrát řečeno, měl by být analytický systém, který prověřujeme, ve stavu statistické regulace. Pokud nám při prověřování vyjde, že systém vykazuje příliš velké náhodné nebo soustavné chyby, je třeba provést opatření pro snížení těchto chyb na přijatelné minimum. Důležité je zjistit, zda jsou nalezené chyby vlastností použité metody, nebo zda vznikají pouze v dané laboratoři či při práci určitého analytika. Pokud jsou to chyby vlastností metody, přispějí k jejich odhalení mezilaboratorní analýzy. Jindy mohou být zdrojem chyb menší zkušenosti laboratoře nebo analytika.

6. Možnosti praktického využití RM v zabezpečení jakosti

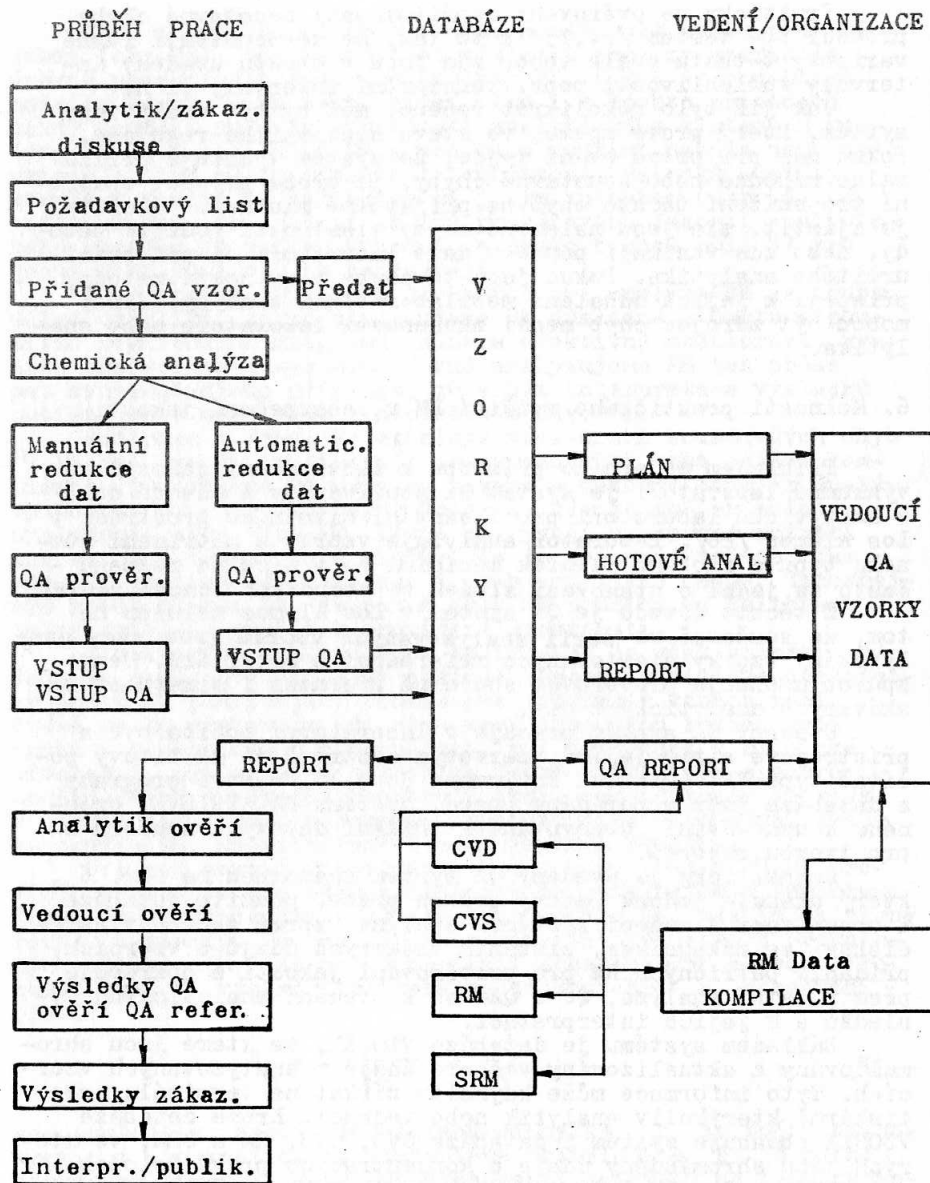
Příkladem moderního přístupu k zabezpečení jakosti ve výzkumné laboratoři je systém QA používaný v současné době v analytické laboratoři pro sledování životního prostředí v Los Alamos /26/. Laboratoř analyzuje vzorky s matricemi různého typu a s obsahy složek měnicími se v širokém rozsahu - často se jedná o stanovení složek ve stopových koncentracích.

Z těchto důvodů je QA systém v Los Alamos založen na tom, že současně se serii analyzovaných vzorků jsou vždy analyzovány vzorky atestovaných referenčních materiálů. Tento způsob umožňuje prověřovat současně přesnost i správnost získávaných analytických dat.

Uvedený QA systém pracuje v laboratorní počítačové a přístrojové síti, jejímž "nervovým centrem" je 32 bitový počítač typu VAX (Digital Equipment Corp.). Veškeré programy a databáze jsou uspořádány pomocí systému DATATRIEVE, určeného k uchování, obnovování a třídění datových souborů a pro tvorbu reportů.

Schematicky je uvedený QA systém znázorněn na obr. 6, který ukazuje jednak časový průběh práce, použité databáze i organizaci a vedení systému. Analýza vzorků začíná vlastní diskusí se zákazníkem, získáním veškerých údajů o vzorcích, přidáním patřičných RM pro prověřování jakosti a pokračuje přes vlastní analýzu, QC a QAS až k získání analytických výsledků a k jejich interpretaci.

Základem systému je databáze VZORKY, ve které jsou shromažďovány a aktualizovány veškeré údaje o analyzovaných vzorcích. Tyto informace může kdykoliv získat na terminálu nebo tiskárně kterýkoliv analytik nebo vedoucí. Kromě databáze VZORKY obsahuje systém i databáze CVD, CVS, RM a SRM, ve kterých jsou shromažďovány údaje o koncentracích prvků (složek) ve velkém počtu RM (atestované hodnoty nebo v některých případech "nejlepší" vypočtené hodnoty), které přicházejí pro program QA v úvahu.



Obr.6: Blokové schéma systému zabezpečení jakosti s použitím počítače a referenčních materiálů /26/

Vzhledem k tomu, že pro řadu prvků (složek) v RM nejsou k dispozici atestované hodnoty, udělali v Los Alamos kompilaci všech experimentálních dat o koncentracích neatestovaných složek z dostupné literatury (program KOMPILACE), vypočetli odhady "nejlepších" koncentrací (consensus values - viz /27/) a tyto hodnoty použili pro doplňující databáze CVD a CVS.

Koncentrační data o RM z databází RM, SRM, CVS a CVD jsou pak využívána pro prověřování jakosti analytických dat v programu QA. Vzhledem k tomu, že s každou serií vzorků je analyzován i vzorek RM, vychází při celkové bilanci, že ca 10% všech analyzovaných vzorků v této laboratoři jsou referenční materiály. To se dobře shoduje s doporučením Taylora /11/, podle kterého by 5-10% všech analýz v laboratoři měly představovat kontrolní vzorky a referenční materiály.

Autoři uvedeného QA programu /26/ předpokládají, že systém pracuje ve stavu statistické regulace tehdy, platí-li pro průměry experimentálně zjištěných hodnot následující vztah:

$$|\bar{x}_e - \bar{x}_A| < \sqrt{(s_e)^2 + (s_A)^2} \quad (2)$$

kde \bar{x}_e a \bar{x}_A jsou průměry experimentálně zjištěných a atestovaných hodnot, \bar{x}_A může být též odhad "nejlepší" hodnoty z kompilace, s_e a s_A jsou příslušné směrodatné odchylky. Vztah (2) bere určitým způsobem v úvahu (přes s_A) i neurčitost atestovaných, po případě "nejlepších" hodnot.

Pro dlouhodobé sledování stability se dobře hodí i sledování poměru \bar{x}_e/\bar{x}_A pro jednotlivé druhy analyzovaných vzorků. Tento poměr, pro který platí vztah (3) by se měl blížit k jedničce.

$$P = \frac{\sum \frac{\bar{x}_e}{\bar{x}_A}}{n} \pm s \quad (3)$$

kde n je počet získaných hodnot průměrů a s je příslušná odchylka.

V systému QA v Los Alamos jsou kromě analýzy RM zařazeny i další prvky QC a QAS včetně mezilaboratorních analýz, jak vyplývá z manuálu programu zabezpečení jakosti /26/. Systém zabezpečení jakosti a použití RM může vypadat odlišně v jiném typu laboratoře.

V posledních letech se v laboratořích stále více uplatňují počítačové sítě - to se obráží i v přístupu laboratoří k zabezpečení jakosti. Řada firem, dodávajících analytické přístroje řízené počítači, dodává s programovým vybavením i laboratorní informační a řídicí systémy LIMS (laboratory information management system), které jsou tvořeny programy

umožňujícími efektivní řízení všech činností v laboratoři. Tyto systémy v sobě často zahrnují i zabezpečení jakosti. Pomocí LIMS se zlepšuje produktivita práce - značná část dokumentace, která je v QA velice důležitá, se vede pomocí počítače. Tím se snižuje množství administrativní práce analytika a ten pak může věnovat více času základním metodickým problémům analýzy. Počítače umožňují analytikovi vyvolat si kdykoliv údaje o vzorcích, výsledky, naměřená spektra atd., po případě se může na obrazovce terminálu kdykoliv podívat na neustále aktualizovaný regulační diagram či jinou závislost /28-31/. Systém umožňuje generovat přehledy dat (reporty) pro zákazníka i pro vedení na všech stupních. Zároveň se snižuje i možnost chybného prepisu dat, která často vznikala při vedení dokumentace bez použití počítačů.

7. Závěr

Cílem práce bylo ukázat možnosti použití referenčních materiálů pro zabezpečení jakosti. Každá moderní laboratoř by měla používat systém zabezpečení jakosti výsledků, který by kromě dalších opatření zahrnoval i důslednou aplikaci RM především při ověřování správnosti výsledků. Je třeba si uvědomit, že použití RM nemůže pomoci při odhalení soustavných chyb vzniklých nesprávným odběrem vzorků nebo kontaminací vzorků během přípravy k analýze.

Snaha analytiků by měla směřovat ke stále širšímu nasazení počítačů v laboratořích a to nejen při vlastních analýzách, ale i při dalších činnostech, jako je řízení chodu laboratoře a zabezpečení jakosti výsledků.

Literatura

- Keith L.H., Crummett W. a kol.: Anal.Chem. 55, 2210/1983/.
- Taylor J.K.: Amer.Lab. October, 67 /1985/.
- Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems.Principles. Vol.1. EPA 600/9-76-005,NTIS, Springfield 1976.
- Inhorn S.L.: Quality Assurance Practices for Health Laboratories. Byrd Pre-Press, Inc., Springfield 1978.
- Juran J.H.: Quality Control Handbook. 3rd ed., McGraw Hill, New York 1974.
- Quality Assurance Vocabulary. International Organization for Standardization. ISO/DIS 8402, 1985.
- Kateman G., Pijpers F.W.: Quality Control in Analytical Chemistry, J.Wiley and Sons, New York 1981.
- Obrusník I.: Chem. listy (v tisku).
- Taylor J.K.: Anal.Chem. 53, 1588A /1981/.
- Bulletin ČSSS 43/1984 - zvláštní číslo věnované RM
- Taylor J.K.: Handbook for SRM Users. NBS Spec.Publ. 260-100. NBS, Washington 1985.
- ISO-GUIDE 35-1985. International Organization for Standardization.
- Cali J.P.: Anal.Chem. 48, 802A /1976/.
- Uriano G.A., Cravatt C.C.: Crit. Rev. in Anal.Chem. 6, 361 /1977/.
- Nápln normy RVHP. Referenční materiály. Termíny a definice. Téma RVHP č. 01 704. 08-82.
- Bičovský K.: Bulletin ČSSS 43, 14 /1984/.
- Ersepke Z.: Bulletin ČSSS 43, 26 /1984/.
- Shewhart W.A.: Economic Control of the Quality of Manufactured Product. D.Van Nostrand Comp., New York 1931.
- Levey S., Jennings E.R.: Am.J.Clin.Pathol. 20,1059 /1950/.
- Duncan A.J.: Quality Control and Industrial Statistics. R.D. Irwin, Homewood 1974.
- Kovanic P.: Gnostický monitor procesů. Soukr.sdělení 1985.
- Massart D.L., Dijkstra A., Kaufman L.: Evolution and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures. Elsevier, Amsterdam 1978.
- Obrusník I.: Bulletin ČSSS 43, 3 /1984/.
- Musil J.: Chem. listy 80, 1233 /1986/.
- Eckschlager K., Horsák I., Kodejš Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. SNTL, Praha 1980.
- Gautier M.A., Gladney E.S., Perrin D.P.: Report LA-10508-MS, Los Alamos Nat. Lab., 1985.
- 1982 Compilation of Elemental Concentration Data for NBS Biological, Geological and Environmental SRMs. NBS Spec. Publ. 260-88. NBS, Washington 1984.
- LIMS 2000 - Laboratory Information Management System. Perkin-Elmer 1986.
- Computer Automated Laboratory Systems. Laboratory Data Management. Bulletin 7997, Beckman Instruments 1986.
- Varian VAX LIMS/DM. Data Management System. Varian 1986.
- Ryan J.F., Thompson M.R., Milano M.J.: Amer.Lab., July 1986.

POUŽITÍ REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ V ANALÝZE GEOLOGICKÝCH VZORKŮ

JOSEF DEMPÍR, Ústav nerostných surovin, Kutná Hora

1. Úvod

Jednou z hlavních oblastí, kde referenční materiály hornin a nerostných surovin (RM) nacházejí uplatnění, je kontrola správnosti analytických výsledků. Při analýze geologických vzorků, především na obsah stopových prvků, se často dostávají dvě i více hladin výsledků. Při zjišťování, které výsledky jsou správné a které jsou zatíženy systematickou chybou, lze s úspěchem použít RM, samozřejmě za předpokladu, že atestované hodnoty v RM jsou správné.

V článku jsou popsány některé statistické testy, které umožňují otestovat významnost rozdílů mezi atestovanými hodnotami a hodnotami nalezenými např. novou metodou či na novém přístroji. Výklad je provázen ilustrativními příklady.

2. Test správné hodnoty ξ a průměru \bar{x}

Tohoto testu lze použít v případě, že atestace složky v RM byla provedena s vysokou přesností nebo že se analyzuje základní látka, kde lze obsah složky teoreticky vypočítat /1,3/. Tuto správnou hodnotu označíme ξ .

Novou metodou bylo získáno n výsledků x_i , z nich byl vypočten průměr \bar{x} a střední kvadratická odchylka s . Počet stupňů volnosti je $f = n - 1$. Testuje se významnost rozdílu $|\xi - \bar{x}|$. Vypočte se testovací kritérium t :

$$t = \frac{|\xi - \bar{x}| \sqrt{n}}{s} \quad (1)$$

a srovná se s tabelovanou hodnotou $t(\alpha, f) / 4/$. Je-li $t \geq t(\alpha, f)$, je rozdíl $\xi - \bar{x}$ významný, což znamená, že průměr nových výsledků se významně odlišuje od správné hodnoty.

Příklad 1: Obsah CaO v uhličitanu vápenatém činí 56,03%. Novou analytickou metodou byly získány výsledky x_i : 55,91, 55,94, 55,94 a 55,97.

Vypočte se: $\bar{x} = 55,94$, $s = 0,0245$, $f = 3$.
Testuje se rozdíl (56,03 - 55,94) na významnost.

$$t = \frac{(56,03 - 55,94) \cdot \sqrt{4}}{0,0245} = 7,347$$

$$t(\alpha = 0,10, f = 3) = 3,353$$

$$t(\alpha = 0,05, f = 3) = 3,183$$

Jelikož $t > t(\alpha, f)$, je rozdíl (56,03 - 55,94) významný. Nová metoda stanovení oxidu vápenatého dává významně nižší výsledky. Výrok o významnosti rozdílu ($\xi - \bar{x}$) je způsoben tím, že nové hodnoty byly získány s vysokou přesností (tj. s malým s). Ve skutečnosti se rozdíl 0,09 % CaO může zdát zanedbatelný.

3. Test rovnosti dvou průměrů

Ze souboru n_1 výsledků byla vypočtena atestovaná hodnota složky jako průměr \bar{x}_1 a směrodatná odchylka s_1 . Nový soubor dat o rozsahu n_2 měl parametry \bar{x}_2 a s_2 . Je třeba otestovat rozdíl $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ na významnost.

Vypočte se interval spolehlivosti obou průměrů $L(\bar{x}_1)$ a $L(\bar{x}_2)$.

$$L(\bar{x}_1) = \bar{x}_1 \pm \frac{t(\alpha, f_1) \cdot s_1}{\sqrt{n_1}} \quad (2)$$

$$L(\bar{x}_2) = \bar{x}_2 \pm \frac{t(\alpha, f_2) \cdot s_2}{\sqrt{n_2}} \quad (3)$$

Rozdíl průměrů $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ pokládáme za nevýznamný, existuje-li průnik obou intervalů.

Příklad 2: Hodnoty pro RM: $n_1=10$, $\bar{x}_1=190$ g/t, $s_1=22$. Výsledky novou metodou: 193, 197, 210, 213 a 225, $n_2=5$, $\bar{x}_2=207,6$ g/t, $s_2=12,8763$.

$$L(\bar{x}_1) = 190 \pm \frac{2,2622 \cdot 22}{\sqrt{10}} = \begin{cases} 174,3 \\ 205,7 \end{cases}$$

$$L(\bar{x}_2) = 207,6 \pm \frac{2,7764 \cdot 12,8763}{\sqrt{5}} = \begin{cases} 191,6 \\ 223,6 \end{cases}$$

Jelikož existuje průnik obou intervalů spolehlivosti, není významný rozdíl mezi \bar{x}_1 a \bar{x}_2 .

Rovnost obou průměrů lze srovnat testem $t / 1,2,7/$. Postupuje se tak, že se nejprve testují rozptyly s_1^2 a s_2^2 . Vypočte se testovací kritérium F :

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (4)$$

a srovná se s tabelovanou hodnotou $F(\alpha, f_1, f_2) / 4/$. Je-li $F < F(\alpha, f_1, f_2)$, vypočte se testovací kritérium t podle rovnice (5) a srovná se s tabelovanou hodnotou $t(\alpha, f=n_1+n_2-2)$.

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1-1} + \frac{s_2^2}{n_2-1}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} \quad (5)$$

Je-li $t \geq t(\alpha, f)$, je rozdíl $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ významný.

Je-li $F \geq F(\alpha, f_1, f_2)$, nelze t podle rovnice (5) vypočíst. V takovém případě existuje pouze přibližné řešení /6,7/, které zde není popisováno.

Příklad 3: K otestování rozdílu $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ testem t , použijeme údajů z příkladu 2.

$$F = \frac{22^2}{12,8763^2} = 2,919$$

$$F(\alpha=0,05, f_1=9, f_2=4) = 5,999$$

Jelikož $F < F(\alpha, f_1, f_2)$, není mezi s_1^2 a s_2^2 významný rozdíl a je možno přistoupit k otestování průměrů.

$$t = \frac{|190 - 207,6|}{\sqrt{22^2 \cdot 9 + 12,8763^2 \cdot 4}} \cdot \sqrt{\frac{10 \cdot 5 \cdot (10 + 5 - 2)}{10 + 5}} = 1,635$$

$$t(\alpha=0,05, f=13) = 2,160$$

Jelikož je $t < t(\alpha, f)$, je rozdíl obou průměrů nevýznamný. Nové výsledky jsou stejně přesné jako výsledky, z nichž byla vypočtena atestovaná hodnota \bar{x}_1 , jak ukazuje F-test a odlišují se jen nevýznamně od atestované hodnoty, jak ukazuje průnik intervalů spolehlivosti průměrů a výsledek testu t .

4. Regresní analýza jako prostředek odhalení systematických chyb a jejich klasifikace /3,8/.

K dispozici je sada RM s atestovanými obsahy f_i . Novou metodou (novým přístrojem) provedená analýza poskytne výsledky x_i . Vyjádříme závislost x_i na f_i formou regresní přímky ve směrnicovém tvaru.

$$x_i = a + b \cdot f_i \quad (6)$$

Uvažujme hypotetický případ, že nové výsledky se budou číselně rovnat atestovaným obsahům, tedy $x_i = f_i$. Toho se dosáhne, když $a = 0$, $b = 1$. Obecně se budou x_i odlišovat od f_i a tedy bude platit: $a \neq 0$, $b \neq 1$.

Statistické testování má dva úkoly:

a) Otestovat významnost rozdílu $|0 - a|$. Je-li tento rozdíl významný, jsou nové výsledky zatíženy systematickou chybou konstantní.

b) Otestovat významnost rozdílu $|1 - b|$. Je-li tento rozdíl významný, jsou nové výsledky zatíženy systematickou chybou proporcionální, tedy úměrnou koncentrací atestované složky.

Rozlišení systematických chyb na konstantní a proporcionální umožňuje účelné hledání zdroje chyb.

Při použití regresní analýzy k odhalení druhu systematických chyb se používá tento postup:

V regresní rovnici:

$$X_i = a + b \cdot f_i \quad (7)$$

vypočteme koeficienty a , b metodou nejmenších čtverců odchylek

$$b = \frac{n \cdot \sum f_i x_i - \sum f_i \sum x_i}{n \cdot \sum f_i^2 - (\sum f_i)^2} \quad (8)$$

$$a = \frac{\sum x_i - b \cdot \sum f_i}{n} \quad (9)$$

kde n je počet výsledků x_i .

Poté se vypočtou rozptyly regresní závislosti $s_{f_x}^2$ a rozptyly koeficientů b , a , tj. s_b^2 a s_a^2 . Všechny tři rozptyly ($s_{f_x}^2$, s_b^2 a s_a^2) mají $n-2$ stupně volnosti.

$$s_{f_x}^2 = \frac{1}{n-2} (\sum x_i^2 - a \cdot \sum x_i - b \cdot \sum f_i x_i) \quad (10)$$

$$s_b^2 = \frac{n \cdot s_{f_x}^2}{n \cdot \sum f_i^2 - (\sum f_i)^2} \quad (11)$$

$$s_a^2 = \frac{s_{f_x}^2 \cdot \sum f_i^2}{n \cdot \sum f_i^2 - (\sum f_i)^2} \quad (12)$$

Nyní se otestuje rozdíl $|0 - a|$. Vypočte se testovací kritérium t_a :

$$t_a = \frac{|0 - a|}{s_a} \quad (13)$$

a srovná se s tabelovanou hodnotou $t_a(\alpha, f=n-2)$. Je-li $t_a \geq t_a(\alpha, f)$, připouštíme systematickou chybu konstantní u výsledků x_i .

Podobně se otestuje rozdíl $|1 - b|$. Vypočte se testovací kritérium t_b :

$$t_b = \frac{|1 - b|}{s_b}$$

a srovná se s tabelovanou hodnotou $t_b(\alpha, f=n-2)$. Je-li $t_b \geq t_b(\alpha, f)$, připouštíme u výsledků x_i systematickou chybu proporcionální.

Příklad 4 : Máme k dispozici sadu 4 RM s atestovanými obsahy složek $f_i = 12,05, 18,50, 20,23$ a $30,81$ %. Každý RM byl analyzován 5x, získané výsledky x_i jsou uvedeny v tab.1. Je třeba otestovat, zda výsledky x_i jsou zatíženy systematickou chybou, a rozhodnout, o jaký druh systematické chyby se jedná.

Tab. 1: Hodnoty k řešení příkladu 4

Číslo	f_i	x_i	X_i	$X_i - i\delta$
1		11,88		
2		11,92		
3	12,05	11,95	11,94	- 0,11
4		11,95		
5		12,00		
6		18,25		
7		18,25		
8	18,50	18,30	18,33	- 0,17
9		18,30		
10		18,50		
11		19,90		
12		19,95		
13	20,23	20,00	20,04	- 0,19
14		20,20		
15		20,25		
16		30,30		
17		30,40		
18	30,81	30,45	30,51	- 0,30
19		30,60		
20		30,80		

Metodou nejmenších čtverců byla vypočtena regresní rovnice

$$X_i = 0,0160 + 0,9899 \cdot f_i$$

X_i vypočtené z regresní rovnice jsou uvedena v tab.1. Dosazením do rovnic (10) - (12) byly vypočteny s_x, s_a a s_b .

$$s_x = 0,1295$$

$$s_a = 0,0923$$

$$s_b = 0,004296$$

Stupně volnosti u všech tří směrodatných odchylek činí 18.

Test rozdílu $|0 - 0,0160|$:

$$t_a = \frac{|0 - 0,0160|}{0,0923} = 0,174$$

$$t_a (\alpha=0,05, f=18) = 2,101$$

Jelikož $t_a < t_a (\alpha, f)$, nepovažujeme výsledky x_i za zatížené systematickou konstantní chybou.

Test rozdílu $|1 - 0,9899|$:

$$t_b = \frac{|1 - 0,9899|}{0,004296} = 2,351$$

$$t_b (\alpha=0,05, f=18) = 2,101$$

Jelikož $t_b > t_b (\alpha, f)$, považujeme nové výsledky x_i za zatížené systematickou proporcionální chybou. Velikost této chyby je vypočtena v tab.1 jako rozdíl $(\bar{X}_i - \bar{f}_i)$.

5. Použití RM ke sledování fyzikálně-chemických faktorů na analytické výsledky /5/

Analytik stojí často před úkolem posoudit vliv fyzikálně-chemických faktorů, jako jsou čas, teplota, pH, iontová síla, doprovodní složky apod., na analytické výsledky. Postupuje se tak, že se provede m serií měření s odstupňovaným působením faktoru T , v každé serii pak n paralelních měření. Získané výsledky označíme x_{ji} , kde j značí serii ($j = 1, 2, \dots, m$)

a i číslo paralelního měření ($i = 1, 2, \dots, n$). Získané výsledky se zpracují analýzou rozptylu tak, že celkový rozptyl se rozloží na rozptyl mezi seriami s_1^2 a na rozptyl uvnitř serií s_2^2 postupem, který je popsán ve statistické literatuře /1,5,7/.

Oba rozptyly testujeme na významnost. Vypočte se testovací kritérium F : $F = s_1^2 / s_2^2$ a srovná se s tabelovanou hodnotou $F(\alpha, f_1, f_2)$ ⁴⁾. Mohou nastat dva případy:

a) $F < F(\alpha, f_1, f_2)$. V tomto případě je vliv faktoru T nevýznamný. Jeho velikost vyjádříme směrodatnou odchylkou s_T a odhadneme $s_T = \sqrt{s_1^2}$.

b) $F \geq F(\alpha, f_1, f_2)$. Rozptyl s_1^2 je významně větší než s_2^2 právě o příspěvek daný faktorem T . Pro velikost faktoru T platí:

$$s_T = \sqrt{\frac{1}{n} (s_1^2 - s_2^2)} \quad (15)$$

Příklad 5 : S použitím RM, v němž je atestován obsah složky hodnotou $f = 6,03\%$ byl zkoumán vliv času na analytické výsledky. Bylo změřeno 5 serií, vždy po uplynutí stejné časové jednotky ($m = 5$) a v každé serii byla provedena 4 paralelní stanovení ($n = 4$). Dosažené výsledky jsou v tab.2.

Tab. 2: Výsledky ukazující vliv času na analytické výsledky x_{ji}

j \ i	x_{ji}				\bar{x}_{ji}
	1	2	3	4	
1	6,02	6,02	6,03	6,05	6,030
2	6,03	6,02	6,02	6,05	6,030
3	6,02	6,01	6,02	6,04	6,023
4	6,03	6,00	6,01	6,02	6,015
5	6,00	5,98	5,98	5,99	5,988

Výpočty, vztahující se k analýze rozptylu nejsou zde pro nedostatek místa uvedeny, je uveden pouze jejich souhrn v obvyklé tabelární formě.

Tab. 3: Souhrn výsledků analýzy rozptylu dat z tab. 2

Zdroj rozptýlení	Součet čtverců	Stupně volnosti	Rozptyly
mezi seriami	$QS_1=0,004970$	$f_1 = 4$	$s_1^2=0,001243$
uvnitř serií	$QS_2=0,002450$	$f_2 = 15$	$s_2^2=0,000163$
Celkem	$QS = QS_1 + QS_2 = 0,007420$	$f = f_1 + f_2 = 19$	-

$$F = \frac{0,001243}{0,000163} = 7,626$$

$$F(\alpha = 0,05, f_1=4, f_2=15) = 3,056$$

Jelikož $F > F(\alpha, f_1, f_2)$, je vliv času na analytické výsledky významný. Z dat tab.2 je vidět, že s rostoucím časem jsou výsledky stále nižší.

Podíl času:

$$s_T = \sqrt{\frac{1}{4} (0,001243 - 0,000163)} = 0,016 \%$$

Vliv chyby měření lze odhadnout z rozptylu uvnitř serií s_2^2 .

$$s_2 = \sqrt{0,000163} = 0,013 \%$$

Porovnáním s_T a s_2 vidíme, že vliv času je větší než experimentální chyba.

6. Závěr

Referenční materiály s atestovanými obsahy složek jsou důležité při ověřování správnosti analytických výsledků. V článku jsou uvedeny některé testy, kterých lze použít ke kontrole významnosti rozdílů mezi hodnotami atestovanými a nově získanými. Je-li k dispozici sada referenčních materiálů s atestovanou složkou o různé koncentraci, je možno při použití regresní analýzy odhalit systematickou chybu nových dat a rozhodnout, zda jde o chybu konstantní nebo proporcionální. Analýzy rozptylu výsledků získaných na referenčních materiálech lze využít k zjištění vlivu fyzikálně-chemických faktorů (např. teploty, pH, doby, doprovodných složek) na analytické výsledky.

Literatura

1. Doerffel K.: Statistik in der analytischen Chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966
2. Eckschlager K.: Chyby chemických rozborů, 2. vyd., SNTL Praha 1971
3. Eckschlager K.: Hodnocení analytických výsledků a metod, skriptum, ČVTS Ostrava 1977
4. Janko J.: Statistické tabulky, Nakladatelství ČSAV, Praha 1958
5. Nalimov V.V.: Primeněníje matematickoj statistiki pri analize veščestva, Gos. izd. fiz.-mat. literatury, Moskva 1960
6. Reisenauer R.: Metody matematické statistiky a jejich aplikace v technice, 2. vyd., SNTL Praha 1970
7. Sachs L.: Angewandte Statistik, Springer-Verlag Berlin 1974
8. Youden W.J.: Statistical Methods for Chemists, 2. vyd., Wiley, New York 1951.

POUŽITÍ REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ V RTG-SPEKTRÁLNÍ ANALÝZE Z HLEDISKA ŠÍŘENÍ CHYB

ZDENĚK ERSEPKA, Sklo Union, Valašské Meziříčí

1. Úvod

Referenční materiály se v rtg-spektrometrii používají pro tyto účely:

- 1) kalibrace úhlů (vlnových délek) resp. energií fotonů
- 2) rekaliibrace intenzit fluorescenčního záření:
 - jednobodová (monitor)
 - dvoubodová
- 3) kalibrace koncentrací.

Každý z těchto účelů klade na RM jiné nároky a obvykle se RM používané pro kalibraci koncentrací nehodí pro rekaliibraci intenzit či pro kalibraci vlnových délek a naopak.

V rtg-spektrometrii se používají jak neaktivní tak radionuklidové RM. Na tomto místě se budeme zabývat pouze neaktivními RM.

2. Kalibrace nebo rekaliibrace úhlů

Předpokladem správného nastavení úhlu je dodržení těchto zásad:

- A) Doba čítání na jeden bod proměřované oblasti spektra v okolí píku musí být

$$T > \left[\frac{100}{e_1} \frac{1}{\sqrt{R_p} - \sqrt{R_b}} \right]^2 \quad (1)$$

kde: e_1 = relativní směrodatná odchylka měření čisté intenzity

R_p = naměřená četnost fotonů v píku

R_b = četnost fotonů na pozadí

Přičemž

$$e_i \ll \frac{\Delta I / I}{\Delta \varphi} \quad (2)$$

kde jmenovatel představuje relativní změnu intenzity v okolí píku odpovídající přípustné nepřesnosti nastavení úhlu.

Pro splnění této podmínky je nutno:

- I. volit co možná malý krok ($0,01^\circ$)
- II. použít dostatečně dlouhou dobu čítání pro splnění nerovnosti (1).

Rekaliibraci úhlu někdy ztěžuje, že rozlišitelná relativní změna intenzity $\Delta I / I$ klesá:

- a) s rostoucí vlnovou délkou
- b) s klesajícím difrakčním úhlem
- c) jestliže je $2d \gg \lambda$
- d) s klesajícím atomovým číslem (ovlivnění val. elektrony)
- e) s kvalitou krystalu

B) Je třeba mít na vědomí, že pozorované maximum celkové intenzity v okolí očekávané čáry analytu obecně neodpovídá skutečnému maximu čisté intenzity záření analytu i za dodržení nahoře uvedených zásad přesnosti měření z těchto příčin:

I. pozadí v okolí čáry obvykle roste směrem k delším vlnovým délkám

II. pík analytu může být ovlivněn blízkým píkem rušícího prvku.

Obě dvě příčiny působí v podstatě stejně, druhá však bývá často daleko závažnější. Z obou důvodů se pozorované maximum posunuje. V prvním případě jde o malý posun ve směru rostoucí vlnové délky, ve druhém jde často o značný posun směrem k píku rušícího prvku. Tento posun je závislý na:

- a) blízkosti rušícího píku
- b) koncentraci rušícího prvku
- c) fluorescenčním výtěžku
- d) podmínkách buzení
- e) řádu spektra
- f) přítomnosti absorpčních hran.

Provedeme-li nastavení pomocí podprogramu pro vyhledávání maxima čáry, bude v takovém případě spektrometr nastaven špatně. Zvlášť významné je to v případě určování stopových prvků. Odtud vyplývá postup pro optimální kalibraci úhlů goniometru:

- 1) pro nastavování nepoužívat běžných vzorků, ale speciálních RM;
- 2) není nutné, ani vhodné kalibrovat goniometr na všechny používané čáry, pro každý krystal stačí jedna nebo dvě čáry - vztah mezi teoretickým a skutečným úhlem by měl být pro všechny čáry téhož krystalu stejný.

Proto např. namísto nastavování neostrého maxima čáry Na $K\alpha$ na mnohovrstvém krystalu použijeme k nastavení např. ostřejšího píku čáry Pb $M\alpha$.

Speciální RM pro kalibraci úhlů mají být připraveny podle těchto zásad:

I. Koncentrace obsažených analytů musí být voleny tak, aby intenzita v maximu čáry byla asi o řád vyšší nežli intenzita pozadí.

II. Různé analyty lze kombinovat pouze tak, aby přitom nedocházelo ke koincidencím nebo přesahům čar.

První požadavek znamená, že pro čáry $K\alpha$ bychom měli vystačit podle fluorescenčního výtěžku s koncentracemi v desetinách (Fe $K\alpha$) až jednotkách (Mg $K\alpha$) procent. Pro čáry M respektive L bude třeba vyšších koncentrací. Zejména nutno dbát na to, aby silné čáry osnovy nerušily slabé čáry analytů. Osnova tedy musí být lehká. Nejvhodnější jsou pro tyto účely zvlášť vyráběné speciální RM ve formě skel, výrobek SVÚS v Hradci Králové, dodávané NHKG. Zcela nevhodné jsou RM ve formě těžkých a středně těžkých kovů (mají mnoho rušivých čar).

Svépomocně si můžeme vhodně, ale omezeně trvanlivé RM pro tyto účely vyrobit ve formě lithnoboritanových perel. Je samozřejmé, že při úhlové kalibraci musíme použít masku a kazetu z vhodného materiálu, který neruší. Zlatá maska či kazeta se nehodí třeba pro měření čáry As $K\beta$ nebo Zn $K\alpha$.

3. Rekalibrace intenzit

Přestože i pro tento účel existují podprogramy, nesmíme jim slepě věřit - např. Philips dodává ke spektrometrům řady 1400 jak nevhodný program rekalibrační tak i nesprávný (LP) program kalibrace koncentrací.

Musíme si uvědomit, že to, co bychom především chtěli rekalibrovat jsou čisté intenzity, t.j. intenzita hrubá - (pozadí + přesahy). Otázka, kdy a jak měřit či jen matematicky vyhodnocovat pozadí, byla podrobněji probrána v původním referátu na semináři. Rovněž se nebudeme zabývat otázkou správnosti samotného rekalibračního postupu a zaměříme se výhradně na požadavky kladené na vhodné rekalibrační RM.

a) Rekalibrace na monitor.

Na rozdíl od všech jiných druhů RM, monitor musí být přímo vzorek středního, respektive optimálního žádaného složení, jaké má mít vyráběný materiál. Tedy typové sklo, typová slitina apod.

Všechny intenzity naměřené na analyzovaném vzorku se po předchozí případné korekci na pozadí a na přesah čar vyjadřují jakožto poměrové, vztažené na odpovídající intenzity naměřené bezprostředně předtím na monitoru. Jelikož složení monitoru je velice blízké složení analyzovaného "neznámého" vzorku, jsou všechny hodnoty relativních intenzit blízké jedné. Použitím monitoru vzroste ovšem při stejné době čítání statistická chyba dvakrát. Měříme-li monitor vždy pro větší počet vzorků, vyplatí se dobu čítání pro monitor prodloužit nebo dosazovat průměr z několika měření (s čímž bohužel program Philips nepočítá). Použitím monitoru se nejen eliminuje dlouhodobý drift přístroje, ale především se vlivy všech mezivzorkových ovlivnění kompenzují do té míry, jak se složení vzorku blíží složení monitoru. Vzorky totožné s monitorem by ovšem bylo zbytečné analyzovat, a proto samotný monitor pro kalibraci nebo rekalibraci nestačí, nelze z něj zjistit ani jím kontrolovat kalibrační křivky.

Monitor nelze užívat tehdy, když je používána forma, v níž se vzorky analyzují, málo stabilní (tablety, tenké vrstvy). Někteří uživatelé to sice řeší použitím jediného, na empirickém podkladě syntetizovaného skla (NEG) - to však už není monitor v pravém smyslu. Při jeho použití se nekompenzují ovlivnění osnovou, protože osnova se liší.

b) Rekalibrace na maximo-minimální RM

Rekalibrace na maximo-minimální RM sice může být kombinována s používáním monitoru, v podstatě to však znamená infor-

mační nadbytečnost. Současné použití monitoru má svůj význam pak pouze v tom, že se monitor používá podstatně častěji než-li se provádí rekaliibrace na maximo-minimální RM.

Na rozdíl od monitoru, maximo-minimální RM nemusí být v žádném ohledu podobné analyzovaným vzorkům a pokud tyto nejsou v čase dokonale stabilní, tak se jim ani podobat nesmí.

Rekaliibrace má ovšem smysl pouze tehdy, jestliže tímto postupem zavedená náhodná chyba (každé další měření značí další náhodnou chybu) bude řádově nižší nežli chyba daná dlouhodobým driftem. Vycházíme-li odtud, potom sada maximo-minimálních RM musí splňovat tyto požadavky:

- 1) Forma RM musí zaručovat dokonalou stabilitu a odolnost vůči atmosféře a opotřebení.
- 2) Sada musí obsahovat všechny určované prvky a to jednou ve vysoké koncentraci, odpovídající nejméně 2/3 hodnot intenzit naměřených u vzorků s nejvyšším obsahem a podruhé v koncentraci přibližně nulové. Obojí dohromady umožňuje kontrolovat pozadí i strmost kalibrační funkce.

Rekalibrovat se mohou všechny programy používající týchž podmínek (budící napětí, krystaly, filtry, masky, kvety) najednou. Minimální počet RM pro rekaliibraci intenzit zhruba vyplývá ze součtu maximálních procentických obsahů prvků obsažených v analyzovaných vzorcích. Pokud tato suma je pod 200 % (pár desítek % musíme nechat pro osnovu) vystačíme s pouhými 2 standardy, bude-li činit přes 300 %, budeme potřebovat 4 RM. Tak např. v n.p. Osvětlovací sklo se pro všechny programy, které používají různých podmínek analýzy, vystačí se dvěma speciálně syntetizovanými skly, "žlutým" a "modrým", vyrobenými v SVÚS - ovšem jednotlivé programy se rekaliibrují samostatně. Přitom se jedná o značný počet prvků.

RM sobě blízkého složení nelze pro rekaliibraci používat jak bylo dokázáno v pův. referátu.

4. Sady RM pro koncentrační kalibraci

Budeme-li odhlížet od doposud málo využívaných fundamentálních programů, pak pro koncentrační kalibraci potřebujeme RM, které v každém ohledu odpovídají analyzovaným vzorkům. Tato podmínka sama o sobě je ovšem nedostačující. Aby bylo možné spolehlivě vypočítávat kalibrační funkce včetně definování interelementárních ovlivnění je nutné, aby koncentrační rozdíly mezi nejbližšími členy sady byly řádově vyšší nežli směrdatná odchylka zaručované koncentrace příslušného prvku, t.j.

$$\Delta C_i \gg s_{C_i}$$

což platí pro všechny prvky zahrnuté do výpočtu, tedy i pro prvky ovlivňující. Pokud jsou u dvou RM rozdíly ΔC_i téhož řádu jako s_{C_i} , můžeme je sice použít, koncentrační rozdíl však musíme považovat za nevýznamný a standardy za nerozlišitelné,

takže bychom měli pak brát do regrese pouze jejich průměrné hodnoty intenzit, resp. koncentrací. Jestliže by se totiž příslušný koncentrační rozdíl bral jako významný, mohlo by to vést k výpočtu pochybných kalibračních funkcí a ovlivnění. Budeme-li používat jen "náhodně" vybrané vzorky, bude potřebný počet nezávislých a netotožných RM velmi vysoký, obvykle se uvádí

$$p \cong n(n+2)$$

Jinak tomu bude v případě, kdy je daná možnost syntézy RM tak, aby jejich minimální počet zaručil maximální informační obsažnost. Počet potřebných RM závisí na těchto okolnostech:

- a) zda jde o typový materiál nebo o široce proměnná složení
- b) kolik je hlavních, resp. vedlejších prvků, jejichž obsah se významně mění
- c) jaký výpočetní model má být použit pro definování kalibračních funkcí.

Největší vliv má bod c), neboť v podstatě pro fundamentální program se obejdeme i bez odpovídajících RM, stačí chemická individua. Naproti tomu, budeme-li pracovat s kluznými koeficienty ovlivnění (závislymi na koncentraci), budou nároky značné.

Náhodný výběr je nevýhodný nejen pro vysokou náročnost na počet RM, ale i proto, že jím často nevědomky dosahujeme nenáhodného rozdělení koncentrací, vyplývajícího buď ze zákonů přírodních geochemických nebo technologických pochodů. Uvedeme dva příklady. Při výrobě aglomerátu se vychází ze železné rudy, obohacené strusky, koksu, antracitu a dolomitu nebo vápence. Budeme-li při výrobě přidávat různá množství dolomitu a žádný vápenec, porostou ve vzorcích souběžně obsahy MgO a CaO, což se přeneso do kalibračních funkcí a jakmile dojde ke změně a začne se přidávat i vápenec, budou výsledky chybné. Jindy, např. u šamotů, se obvykle dvě složky SiO₂ a Al₂O₃ doplňují na přibližně konstantní sumu. Regresní výpočet je založen na předpokladu, že změna obsahu jednoho prvku není ani statisticky závislá na změně obsahu jiného prvku. Jinak řečeno, je-li hlavní složkou osnovy složka A, požadujeme, aby se obsah složky B měnil vždy na úkor jiné složky X. U náhodného výběru nahrazujeme kvalitu kvantitou. Budeme-li však používat syntézy, můžeme naopak ustanovit, aby se obsah složky B měnil výhradně na úkor hlavní složky A, jejíž vliv pak vyjímáme z regrese. Takové řešení je velmi výhodné a vede ke značnému snížení nároků na počet RM.

Optimální taktika při syntéze RM:

- a) Typové materiály

Typickým příkladem je sklo. Složení vany se téměř nemění a dojde-li k nežádoucí změně složení vstupních surovin, pozná se to na opačném konci vany asi až za týden. Jelikož lze čekat, že i při okamžitém zásahu na vstupu bude trend ještě týden pokračovat, je nutno jej odhalit na samém počátku, tedy

spolehlivě zjistit i malou změnu koncentrace. U typových vzorků nám ve skutečnosti nezbyvá nežli syntéza, neboť běžné vzorky z výroby se obvykle liší o málo více než je chyba stanovení příslušného prvku. Na druhé straně je výhodné, že se vzhledem k malému rozsahu změn osnovy nemusíme zabývat kluznými koeficienty ovlivnění. Uvědomíme-li si, že jeden bod máme - to je monitor (ať reálně existující nebo jen pomyslný), který nám udává hladiny intenzit odpovídající koncentracím jednotlivých prvků při složení monitoru - od dalších RM se ještě potřebuje:

- 1) spolehlivě určit směrnici základní kalibrační přímky
- 2) zjistit vlivy změn koncentrace jednotlivých hlavních a vedlejších prvků (nikoliv doprovodných a stopových) samých o sobě na všechny analyty.

Co v tomto případě nepotřebujeme, jsou t.zv. vlivy třetích prvků, tj. není třeba se zabývat odchylkami od aditivity při současném působení více prvků.

Oba výše uvedené úkoly můžeme splnit současně při nízkém počtu syntetických standardů. Za základ vezmeme složení monitoru, u něhož obsahy jednotlivých prvků A, B, C... označíme $C_{A,M}$, $C_{B,M}$, $C_{C,M}$... Pro jednoduchost budeme měnit vždy pouze obsah jednoho analytu a, protože to jinak nejde, současně i obsah hlavního prvku A. U ocelí to bude Fe, u skel SiO_2 . Protože obsah doplňkového prvku se bude měnit zákonitě s obsahem analytu $C_X + C_A = \text{konst.}$, můžeme u všech rovnic vypustit ovlivnění prvkem A - ovšem jedině za předpokladu, že určujeme všechny složky vzorku. Obsahuje-li např. sklo podstatné množství B_2O_3 , který obvykle rtg-spektrálně neurčujeme, museli bychom počítat i s ovlivněním SiO_2 neboť jeho obsah není jednoznačně dán obsahy ostatních rtg-spektrálně určovaných prvků. V takovém případě bude ovšem možno vypustit pouze ovlivnění složkou B_2O_3 a rovněž bude výhodné volit obsah B_2O_3 jako doplňující.

Syntetické vzorky tedy připravíme tak, že střední složení monitoru upravíme v obou směrech stejně o $\pm \Delta C$, takže pro každý analyt dostaneme dva vzorky $C_{i,M} \pm \Delta C_i$.

Toto provedeme pro všechny hlavní a vedlejší prvky. Bude-li součet těchto prvků m, dostaneme celkem $(2m + 1)$ referenčních vzorků.

Tím získáme podklady pro výpočet:

- 1) směrnice kalibračních přímek hlavních i vedlejších prvků
- 2) ovlivnění vůbec všech přítomných prvků.

Pokud se týče stopových prvků, můžeme zanedbat jak jejich vliv na hlavní prvky, tak jejich vzájemné ovlivňování - pokud nejde o koincidenci čar. Pro tyto prvky potřebujeme jen směrnice kalibračních přímek. Za těchto okolností můžeme, vycházejíce opět z monitoru, měnit obsahy stopových prvků většinou současně, takže celkový počet RM nebude o mnoho vyšší nežli $(2m + 1)$.

Zbývá určit, jaké musí být minimální hodnoty rozdílů ΔC_i .

Jak již bylo řečeno, musí být řádově vyšší nežli chyba, s níž známe koncentraci. Kromě toho musí odpovídat řádově větší změně intenzity analytu ΔI_i nežli je $\sqrt{I_i}$, tj. směrodatná odchylka intenzity. Navíc, pro výpočet ovlivnění musí ΔC_j vyvolávat řádově vyšší změnu ΔI_i nežli je směrodatná odchylka $\sqrt{I_i}$. Podrobněji byla tato otázka probrána v původním referátu.

b) Kalibrační RM pro široký rozsah složení

(Příklad: koncentrované lisované vzorky ocelářských strusek). Široký rozsah složení nelze vystihnout bez použití kluzných koeficientů alespon pro některé složky, proto se mu snažíme obvykle vyhnout ředěním. Jde-li o stopovou analýzu, musíme se ovšem spokojit s velmi malým ředěním. Proto je třeba se zabývat taktikou tvorby souboru RM zaručujícího co možná nejspolehlivější výpočet potřebných parametrů při minimálním počtu RM, často značně nákladných (vyrobení jednoho RM skla přijde s rozbory nejméně na 20000 Kčs). Pokud bychom postupovali obdobně jako u typových materiálů, může se nám nejvýše podařit pomocí konstantních koeficientů ovlivnění vypočítat koeficienty platné pro vážený průměr složení všech použitých RM. Do jisté míry bude řešení závislé i na programovém vybavení, zda dovoluje výpočet kluzných koeficientů nebo ne.

1. Konstantní koeficienty ovlivnění

V podstatě bychom měli vystačit s obdobnou skladbou RM jako u typových materiálů až na to, že ΔC_i volíme mnohem větší.

U hlavních a široce proměnných prvků je však obvykle nutné počítat s křivkovým průběhem základní kalibrační křivky. Např. pracujeme-li s modelem Lucas Tooth + Price

$$C_i = A_0 + A_1 I_i + A_2 I_i^2 + I_i \sum K_{i,j} C_j$$

potřebujeme pro výpočet základních koeficientů (A_0, A_1, A_2) tři body. Jelikož jedním z bodů je složení monitoru, vystačíme opět se $(2m + 1)$ RM pro hlavní a vedlejší prvky a snad několika navíc pro prvky stopové.

2. Kluzné koeficienty ovlivnění

Na rozdíl od fundamentálních parametrů, nezachycují ani kluzné koeficienty vlivy současného působení kombinovaných ovlivnění (tzv. vlivy třetích prvků). Kluzné koeficienty, jak je užívá např. Tertian, vyjadřují pouze změnu koeficientu ovlivnění se změnou koncentrace analytu i:

$$K_{ij} = K_0 + \beta R_i$$

Pro každý ovlivňující (kluzným způsobem) prvek potřebujeme znát jeden parametr β navíc. Na první pohled se zdá, že na to budeme potřebovat dvojnásobek RM, protože hodnotu ovlivňujícího koeficientu K_{ij} musíme určit při dvou hladinách

koncentrace určovaného prvku i . Vyjdeme-li opět ze vzorku mediálnímu složení, obsahujícího základní složku A a dále složky B, C, D .., jimiž jsou prvky ovlivňované (určované) a ovlivňující, potom stejně jako v předchozím případě připravíme RM se sníženým $(C_i)_L$ a zvýšeným $(C_i)_H$ obsahem určovaného prvku a to výhradně na úkor zvolené základní složky A. V dalším musíme z těchto dvou vzorků, sloužících spolu s mediánem pro výpočet základních koeficientů A_0, A_1, A_2 , při-

pravit odvozené RM pro výpočet ovlivnění jednotlivými ovlivňujícími prvky. Jak již bylo vysvětleno, pro výpočet konstantních koeficientů ovlivnění stačí $(2m + 1)$ RM, jelikož každý prvek jednou považujeme za ovlivňující a podruhé za ovlivňovaný. Jestliže jsme zatím měnili vždy jen koncentraci jedné složky, např. B na úkor hlavní složky A, nyní musíme na obou úrovních koncentrace složky B dostatečně (nejlépe v opačném směru) změnit složku C. Tím se dostáváme pro kluzné koeficienty ke dvojnásobnému počtu RM. Avšak složky B a C můžeme nazírat současně s obou hledisek, tj. jednou jako ovlivňované a podruhé jako ovlivňující. Počet potřebných RM nebude tedy dvojnásobný, ale pro každý kluzný koeficient potřebujeme jeden RM navíc. Tak např. budeme-li mít 10 složek, z nichž každá má průměrně 2 ovlivnění, přičemž pouze 5 hlavních prvků se bude ovlivňovat navzájem, kdežto dalších 5 jsou pouze ovlivňované doprovodné prvky, u nichž vzhledem ke koncentračnímu rozsahu nepotřebujeme kluzné koeficienty, vypočteme počet potřebných RM takto: pro každou hlavní složku potřebujeme 2 RM pro základní kalibraci a po jednom na každé ovlivnění, celkem tedy $(2 + 2) \cdot 5 = 20$ RM. Avšak pro zbylých 5 doprovodných prvků nám vzhledem k možnostem kumulace změn bude stačit méně než 5 RM. Celkem tedy vystačíme s 25 RM, zatímco při náhodném rozdělení bychom jich potřebovali $(10 + 2) \cdot 10 = 120$.

VÝBĚR POSTUPŮ A ANALYTŮ PRO TESTOVÁNÍ HOMOGENITY ČÁSTEČKOVÝCH REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ

JAN KUČERA, KAREL BIČOVSKÝ[†], Ústav jaderného výzkumu, Řež
†Výzkumný ústav ČKD, Praha

Nehomogenita je objektivní vlastností prakticky všech reálných materiálů. Její systémové a experimentální poznání je nedílnou součástí projektování analytických systémů, pokud nemá být jejich analytický výsledek ovlivněn systematickou nebo náhodnou chybou způsobenou nehomogenitou.

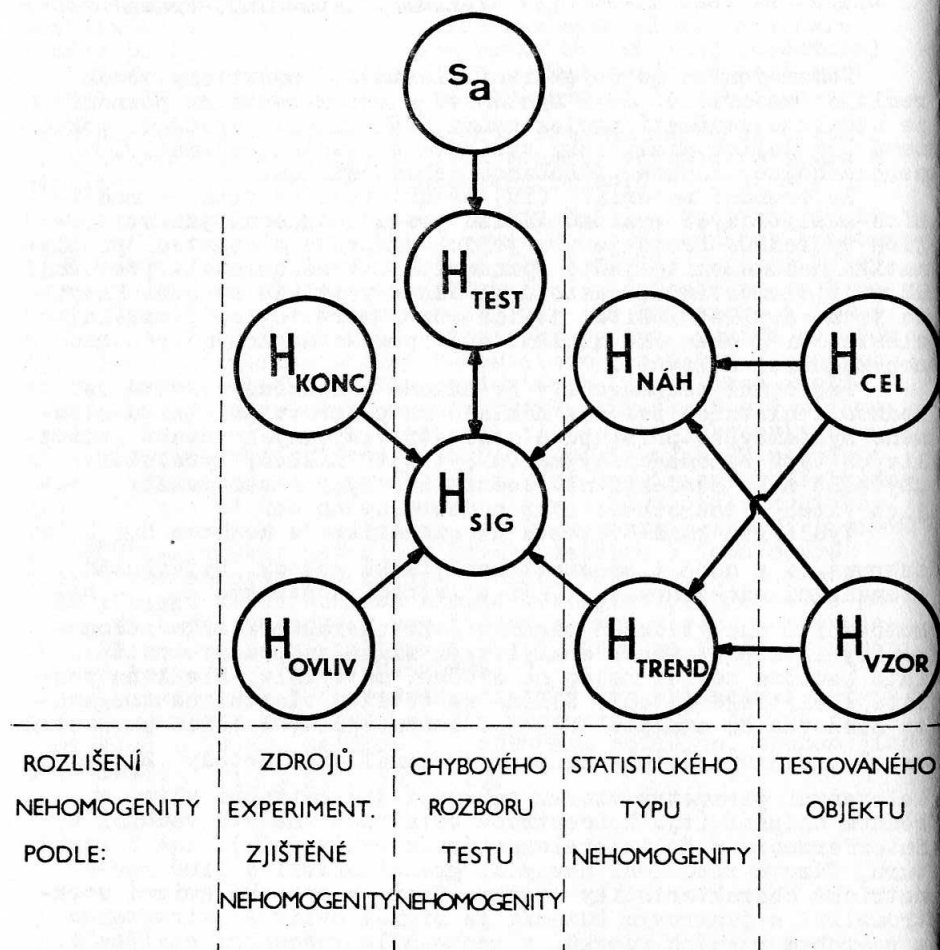
Referenční materiály (RM) představují ve většině moderních analytických systémů základ pro zabezpečení jakosti jejich výsledků. Proto je při jejich přípravě a atestaci problematika nehomogenity ještě významnější. V současnosti převažují RM multielementární, často uspořádané v celých sadách. Matrice jsou obvykle složité, jejich různá morfologie, fyzikální vlastnosti a chemické složení může předem neznámým způsobem nehomogenitu ovlivnit.

Testování nehomogenity je pracné a náročné a stává se jednou z hlavních položek nákladů na přípravu RM. Bez důsledného systémového přístupu a znalosti vzájemných vztahů jednotlivých typů nehomogenity mohou být tyto náklady vynaloženy zbytečně nebo neefektivně. Jednotlivé typy nehomogenity a jejich vztahy jsou schematicky znázorněny na obr.1.

Výsledkem každého testu nehomogenity je hodnota H_{test} , zahrnující v sobě i přesnost analytické metody, vyjádřenou standardní odchylkou s_a . Její eliminací dostaneme H_{sig} - nehomogenitu analytického signálu jako charakteristiku nehomogenity interpretovanou analytickým signálem použité metody. Tato hodnota závisí nejen na složení materiálu, ale i na použité analytické metodě. Skládá se totiž z vlastní nehomogenity sledovaného analytu H_{konc} a nehomogenity dalších parametrů vzorku, ovlivňujících analytický signál dané metody H_{ovl} .

Relevantní parametry vzorku zahrnují jak matriční vlivy v běžném chápání (tj. koncentrace ostatních analytů vedoucí k interferencím nebo interelementárním ovlivněním), tak i strukturu, fázové rozdělení analytu, granulometrii a jiné geometrické charakteristiky vzorku. Např. v optické emisní spektrometrii s jiskrovým buzením je signál ovlivněn strukturou a povrchem pevných vzorků, v rentgenfluorescenční analýze dochází k ovlivnění signálu granulometrií briketovaných vzorků ap. Pro poznání nehomogenity je nutné obě složky H_{konc} a H_{ovl} rozlišit.

Nehomogenita má obecně dvě složky různého statistického typu. Mění-li se koncentrace analytu s nějakým parametrem vzorku (např. tvar, velikost nebo měrná hmotnost částic, čas odběru aj.), pak hovoříme o nehomogenitě trendové H_{trend} .



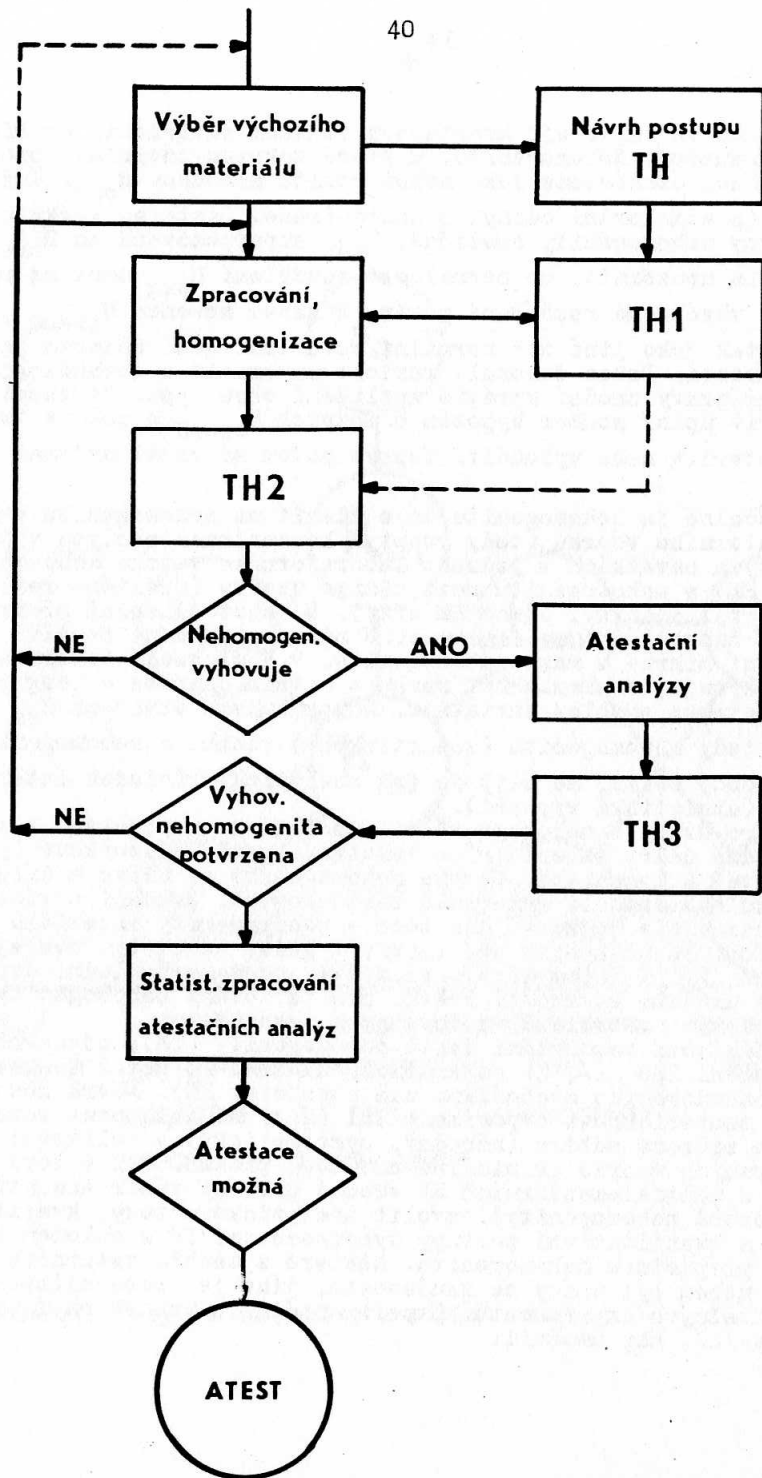
Obr.1. Typy nehomogenity a jejich vztahy

Její míra se vyjadřuje konstantou funkční závislosti na řídicím parametru. Nehomogenitu, u které takovou závislost prokázat nelze, označujeme jako nehomogenitu náhodnou $H_{n\acute{a}h}$. Její mírou je standardní odchylka koncentrace. Často se vyskytují oba typy nehomogenity společně, $H_{n\acute{a}h}$ superponovaná na H_{trend} . Je třeba upozornit, že normálnost rozdělení H_{sig} není na rozdíl od všeobecně rozšířené pověry důkazem absence H_{trend} , právě tak jako jiné než normální rozdělení není důkazem její přítomnosti. Pouze dokonalá znalost materiálu a technologie jeho přípravy umožní správné rozlišení obou typů. Je zapotřebí vytvořit úplný soubor hypotéz o možných H_{trend} a pak je testem potvrdit nebo vyloučit. Teprve potom má smysl určovat $H_{n\acute{a}h}$.

Účelné je nehomogenitu dále členit na nehomogenitu uvnitř laboratorního vzorku (tedy rozptyl koncentrace analytu v jednotlivých navážkách z jednoho laboratorního vzorku nebo exempláře RM) a nehomogenitu mezi těmito vzorky (určitého reálného celku, tj. dodávky, šarže RM atd.). U tohoto členění přetrvává určitá názvoslovná **nejednotnost**. U nás se nevhodně používá označení mikro- a makronehomogenita, v anglosaské literatuře se vyskytují termíny short range = within samples a long range = between samples variation. Doporučujeme označení H_{vz} a H_{cel} , tedy nehomogenitu (analytického) vzorku a nehomogenitu (reálného) celku, na něžž je pak analytický výsledek interpretován (analytická výpověď).

Pro úvahy o nehomogenitě i uspořádání praktických testů je vhodné dělit materiály na tekutiny, pevné částečkové (particulate) a kompaktní. Teorie nehomogenity se dříve a širší rozvinula v oblasti materiálů částečkových, později a více méně nezávisle se rozvíjela teorie nehomogenity materiálů kompaktních. Pokus spojit obě teorie v jeden celek byl uveřejněn nedávno /1/. V rámci tohoto příspěvku uvedeme základní doporučení a ukážeme konkrétní řešení pro testování nehomogenity částečkových materiálů, plánovaných jako RM.

Základní uspořádání testů nehomogenity (TH), odvozené z doporučení ISO /2/, je schematicky ukázáno na obr.2 (schema bez rozhodovacího mechanismu zda atestovat RM). Návrh postupu TH má teoretickou i experimentální část. Má obsahovat rozhodnutí o způsobu odběru (náhodný, systematický) a velikosti odebíraných vzorků (minimální navážce) pro TH. Již v této fázi je u multielementárních RM vhodné provést výběr analytů (stopovačů nehomogenity), zvolit analytické metody, kvalitativní a kvantitativní postupy vyhodnocování TH s ohledem na typ a přípustnou nehomogenitu. Některé z těchto vstupních údajů mohou být známy ze zkušenosti, jiné je třeba zjistit z předběžných experimentů. Experimentální návrh TH musí být takový /2/, aby umožnil:



Obr.2. Zařazení testů nehomogenity (TH) v průběhu přípravy referenčního materiálu

- detegovat, zda rozptyl koncentrace analytů ve vzorku (exempláři) RM je statisticky významný ve srovnání s rozptylem měřící metody,
- detegovat se zvolenou mezí detekce, zda rozptyl koncentrace analytů v celku (mezi exempláři) RM je statisticky významný ve srovnání s rozptylem ve vzorku RM,
- určit, zda případně nalezená statistická významnost prvního nebo druhého typu není na závadu k zamýšlenému využití RM.

Testování nehomogenity je výhodné provádět v postupných fázích přípravy RM. První test nehomogenity (TH 1) je nedílnou součástí zpracování a homogenizace výchozího materiálu RM a slouží rovněž k ověření návrhu postupu TH a nároků kladebných na vlastnosti RM. Druhý test (TH 2) se provádí po dávkování RM do formy distribuované k atestačním analýzám (např. do lahvíček obsahující určitou hmotnost RM). Třetí test (TH 3), jako potvrzení vyhovující nehomogenity, vyplývá v ideálním případě a při vhodné organizaci mezilaboratorního experimentu z výsledků atestačních analýz.

Metodické postupy testování nehomogenity zahrnují:

- 1) Studium rozptylu koncentrace analytů v závislosti na hmotnosti RM ve fázi předcházející nebo jako součást TH 1 (stanovení nebo potvrzení minimální přípustné navážky RM).
- 2) Studium koncentrace analytů u vzorků odebraných v různých místech homogenizačního zařízení - pro TH 1.
- 3) Porovnání teoretického nebo spolehlivě odhadnutého rozptylu použité analytické metody s celkovým, experimentálně zjištěným rozptylem výsledků analýz s cílem zjištění, zda mez stanovitelnosti nehomogenity (viz dále) je bezpečně pod maximálně přípustnou nehomogenitou - pro TH 1, TH 2.
- 4) Studium rozptylu koncentrace analytů uvnitř laboratorního vzorku (jednoho exempláře RM, tj. H_{VZ}) a v rámci celku RM (mezi exempláři RM, tj. H_{cel}) - pro TH 2.

- 5) Studium rozptylu koncentrace analytů u vzorků odebraných v průběhu přípravy RM (zpracování, homogenizace, dávkování) s cílem zjištění, zda nedošlo ke kontaminaci u analytů přítomných ve stopových, případně ultrastopových koncentracích - pro TH 1, TH 2.

Volba analytů pro TH je obvykle kompromisem mezi obecným požadavkem na testování nehomogenity všech analytů, jež mají být v RM atestovány, a praktickými a ekonomickými možnostmi. Zpravidla se testuje jen omezený počet analytů, hlavně tzv. stopovačů nehomogenity. O nich se předpokládá, že z jejich distribuce lze usuzovat na menší nebo alespoň stejnou nehomogenitu jiných analytů. Tyto stopovače mohou být známy ze zkušenosti nebo mohou být zjištěny v předběžných experimentech. Nejvhodnější jsou takové analyty, u nichž je poměr mezi skutečnou a přípustnou nehomogenitou mnohonásobně větší než pro stopované analyty. Tento vztah musí platit v rozmezí koncentrací stopovačů i stopovaných analytů, jež jsou obsaženy v konkrétním RM nebo skupině RM.

Pro výběr analytických metod pro TH existují dvě základní kriteria: dostatečná přesnost a produktivita. Obzvláště vhodné jsou instrumentální metody, umožňující stanovení více analytů současně, zejména metody nedestrukční.

Kvantitativní požadavek na přesnost analytické metody ve vztahu k velikosti zjišťované nehomogenity vyplývá ze způsobu hodnocení nehomogenity. Ten je založen na Youdenově definici /3/ celkové náhodné chyby analýzy s jako funkci náhodných chyb jednotlivých kroků analytického postupu. Platí, že

$$s = \sqrt{s_a^2 + s_h^2} \quad (1)$$

kde s je celková zjištěná standardní odchylka, s_a je rozptyl způsobený náhodnými chybami analytické metody a s_h je rozptyl způsobený náhodnou nehomogenitou vzorku. Vztah (1) může být modifikován tak, aby zahrnul jakýkoliv počet kroků analytického postupu. Jeho úpravou dostaneme pro vyjádření nehomogenity

$$s_h = \sqrt{s^2 - s_a^2} \quad (2)$$

který lze použít jen za předpokladu, že s^2 a s_a^2 se statisticky významně liší. To znamená, že musí být splněna podmínka

$$\frac{s^2}{s_a^2} \geq F(n_1, n_2, \alpha) \quad (3)$$

kde F je hodnota Snedecorova F -rozdělení pro n_1 počet stupňů volnosti pro stanovení s^2 a n_2 počet stupňů volnosti pro stanovení s_a^2 a koeficient spolehlivosti α (obvykle se volí $\alpha = 0,05$). Hodnota s_a^2 je obtížně přístupná přímému měření a často jsme nuceni ji pouze odhadovat na základě dlouhodobých zkušeností nebo velkého počtu analýz velmi dobře homogenních vzorků. V takovém případě volíme $n_2 = \infty$. Při odhadování hodnoty s_a^2 se doporučuje postupovat tak, aby byl získán tzv. konzervativní odhad nehomogenity /4/. Volíme poněkud nižší hodnotu s_a^2 než se může ve skutečnosti vyskytnout, čímž dostaneme poněkud vyšší charakteristiku nehomogenity, než je ve skutečnosti, a velikost nehomogenity nikdy nepodceníme.

Spojením vztahů (2) a (3) obdržíme vztah

$$s_{h, \text{příp}} \geq s_h \geq D_h \geq \sqrt{(F - 1) s_a^2} \quad (4)$$

kde pravá strana definuje mez stanovitelnosti nehomogenity D_h . Z tohoto vztahu vyplývá kvantitativní požadavek na přesnost analytické metody s_a a uspořádání testu nehomogenity pro zadanou přípustnou nehomogenitu $s_{h, \text{příp}}$.

Vhodným návrhem experimentů a použitím statistické techniky analýzy rozptylu (ANOVA) lze rozdělit celkovou nehomogenitu s_h na složky s_{cel} a s_{vz} . Pro n_i stanovení v j -tém vzorku platí, že

$$s_{\text{cel}} = \sqrt{s^2 - \frac{s_{\text{vz}}^2 + s_a^2}{n_i}} \quad (5)$$

s mezi stanovitelnosti nehomogenity $D_{h, \text{cel}}$

$$s_{\text{cel}} \geq D_{h, \text{cel}} \geq \sqrt{(F - 1) \frac{s_{\text{vz}}^2 + s_a^2}{n_i}} \quad (6)$$

Pro $n_i = 1$ a $n_j = j$ přechází vztah (5) na definici stupně nehomogenity s_h podle práce /5/

$$s_h = \sqrt{s^2 - s_a^2} = \sqrt{s_{\text{cel}}^2 + s_{\text{vz}}^2} \quad (7)$$

Existují i jiné způsoby vyhodnocení charakteristiky nehomogenity. Např. norma RVHP a současně ČSN 01 2805 /6/ udává pro vyhodnocování s_h vztahy

$$s_h = \sqrt{\frac{1}{n_i} (s_{\text{cel}}^2 - s_{\text{vz}}^2)} \quad (8)$$

a pro případ, že $s_{\text{cel}}^2 < s_{\text{vz}}^2$

$$s_h = \frac{1}{3} \sqrt{s_{\text{vz}}^2} \quad (9)$$

Vztahy (8) a (9) však nelze pro vyhodnocování nehomogenity doporučit, neboť norma /6/ je předmětem kritiky a předpokládá se její revize v nejbližší době.

Existence meze stanovitelnosti nehomogenity D_h omezuje platnost vzorkovacích konstant podle Ingamelse /7-9/ a Vismana /10,11/, které udávají závislost velikosti s_h na navážce w . Znamější je Ingamelsův vztah

$$s_{h,r} = \sqrt{\frac{K_s}{w}} \quad (10)$$

který platí jen pro dobře homogenní materiály nepodléhající segregaci, kde K_s je tzv. Ingamelsova vzorkovací konstanta, jež udává hmotnost vzorku, pro níž relativní hodnota $s_{h,r} = 1\%$ na hladině významnosti 68%. Obecnější platnost má Vismanův vztah, platící i pro segregované materiály,

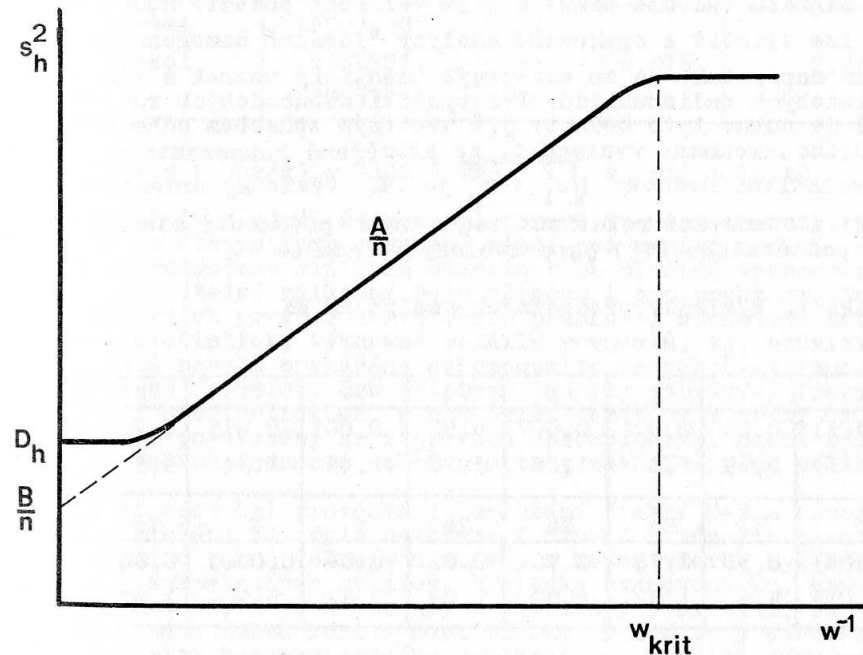
$$s_{h,r} = \sqrt{\frac{A}{wn} + \frac{B}{n}} \quad (11)$$

kde A a B jsou experimentálně určené konstanty [12], n je počet stanovení provedený se vzorky o hmotnosti w ($\frac{B}{n}$ je tzv. segregáční člen). Oba vztahy (10) a (11) však platí jen v oboru, který je na obr.3 vyznačen lineární závislostí s_h^2 na w^{-1} . Pro malé hodnoty s_h^2 existuje omezení dané mezí stanovitelnosti nehomogenity D_h (dostupné analytické metody nejsou schopny detegovat menší nehomogenitu), pro velké hodnoty s_h^2 existuje kritická velikost w_{krit} , při jejímž dosažení již nehomogenita nemůže dále růst (tzv. nehomogenitní jednotka). Úsek na ose y, získaný extrapolací lineární části závislosti na obr.3 je Vismanův "segregáční člen". Je-li rovnice, tj. platí-li Ingamelsův vztah, pak extrapolovaná část závislosti prochází počátkem.

Doposud uvedené vztahy se týkaly hodnocení náhodné nehomogenity. Mírou trendové nehomogenity je charakteristika funkční závislosti, např. směrnice u lineární závislosti na nějakém parametru vzorku. Hodnocení velikosti maximální přípustné nehomogenity jednoho nebo druhého druhu a její význam a způsob zahrnutí do atestované hodnoty RM nebude dále diskutováno, neboť není předmětem této práce.

Příklad výběru analytů a testování homogenity RM.

Byla testována nehomogenita RM pro kontrolu životního prostředí - úletu z ocelářské metalurgie OK, připravovaného v Ústavu radioekologie a využití jaderné techniky, Košice a na azujícího na již připravené československé RM úletových popílků z elektráren spalujících hnědé uhlí ENO č.12-1-01 /13/, EOP č.12-1-02 /14/ a ECH č.12-1-03 /15/. K testům byla použita instrumentální neutronová aktivační analýza (INAA). Touto metodou byly provedeny orientační analýzy s cílem zjištění předběžného složení RM, stanovitelných prvků a přesnosti jejich stanovení ve výchozím materiálu. V INAA je pro teoretickou přesnost stanovení jednotlivých prvků, vyjádře-



Obr.3. Závislost náhodné nehomogenity na navázce částeckových materiálů

nou relativní standardní odchylkou $s_{a,t}$ nejlepší aproximací vzorec

$$s_{a,t} = \sqrt{s_i^2 + s_g^2 + s_c^2} \quad (12)$$

kde s_i jsou náhodné fluktuace parametrů při ozařování neutrony, s_g jsou náhodné fluktuace geometrických parametrů při měření radioaktivity a s_c je statistická chyba měření aktivity. Hodnota s_c je přístupná přímému určení a pro spektrometrické měření záření gama platí, že $s_c = \sqrt{S + 2B}$, kde S je velikost signálu (plocha píku) a B je velikost pozadí. Hodnoty s_i a s_g lze zjistit z opakované analýzy "ideálně homogenního" vzorku např. tak, že se analyzuje identický vzorek s využitím krátkodobých radionuklidů. Při využití dlouhodobých radionuklidů je nutno tyto hodnoty již uvedeným způsobem odhadnout. Z obojího zkoumání vyplynulo, že průměrně konzervativním odhadem relativní hodnoty $\sqrt{s_i^2 + s_g^2}$ je 1%. Výsledky orientačních analýz a stanovení relativní teoretické přesnosti stanovení $s_{a,t}$ podle vztahu (12) jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Výsledky předběžných analýz RM OK

Prvek	Al	Ag	As	Ca	Co	Cr	Cs	Fe
Obsah(%)	0,09	0,001	0,002	6,90	0,001	0,015	0,0003	53,0
$s_{a,t}$ (%)	2,69	5,0	1,28	3,10	1,49	1,34	5,9	1,00
Prvek	K	Mn	Na	Sb	V	W	Zn	
Obsah(%)	0,30	0,70	0,70	0,02	0,06	0,0005	0,80	
$s_{a,t}$ (%)	5,6	1,02	1,00	1,08	2,42	5,5	1,02	

Z těchto výsledků byly vybrány prvky vhodné k testování nehomogenity z hlediska dostatečné přesnosti stanovení. Při předpokládané potřebě testovat relativní nehomogenitu $s_n \leq 3\%$, s uvažováním hodnoty $F(20, \infty, \alpha=0,05) = 1,57$ vychází podle vztahu (4) potřebná přesnost stanovení $s_{a,t} < 4\%$. Tomuto kritériu vyhovují prvky Al, As, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Na, Sb, V a Zn. Protože charakter materiálu a distribuce prvků byly předem neznámé, byly stopovače nehomogenity zjišťovány v dalším předběžném experimentu. Výchozí materiál byl rozříván do 5 frakcí o různé velikosti zrna: A 0,4-0,315 mm, B 0,315-0,25 mm, C 0,25-0,16 mm, D 0,16-0,08 mm a E $< 0,08$ mm. Bylo provedeno 8 opakovaných

stanovení prvků ve všech frakcích s navázkou 50 mg pro prvky, tvořící krátkodobé radionuklidy (Al, Mn, V) a 100 mg pro ostatní prvky. Analýzou rozptylu (ANOVA) s tříděním podle úrovně jednoho faktoru byla zkoumána rozdílnost složení jednotlivých frakcí. V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky ANOVA např. pro Mn.

Tabulka 2. Výsledky testu nehomogenity Mn ve frakcích A-E RM OK

Zdroj variability (Typ nehomogenity)	Součet čtverců	Stupně volnosti	F	$F(4,35, \alpha=0,05)$
mezi frakcemi	16533410	4		
uvnitř frakcí	6552987	35	22,076	2,641
celkem	23086397	39		

$$\bar{x} \pm s (\mu\text{g/g}) = 7343 \pm 769 \quad s_r (\%) = 10,48$$

Z tabulky 2 je zřejmé, že rozptyl obsahu Mn mezi jednotlivými frakcemi je statisticky významně větší než uvnitř frakcí, neboť byla překročena kritická hodnota F na hladině významnosti $1-\alpha = 0,95$. Stejně zjištění bylo učiněno i pro prvky Cr, Fe a Zn. U ostatních prvků s dostatečnou přesností stanovení nebyly zjištěny statisticky významné rozdíly rozptylů, tj. použitím metody INAA nebyla prokázána nehomogenita jejich distribuce v jednotlivých frakcích. Pro přípravu RM byly vybrány 2 frakce o nejmenší zrnitosti (D+E) a pro další testy byly prvky Cr, Mn, Fe a Zn považovány za stopovače nehomogenity, neboť byla zjištěna jejich trendová nehomogenita v závislosti na velikosti zrna.

Další test byl proveden po smíchání frakcí D+E a homogenizací vzniklého RM. Bylo odebráno 5 vzorků z různých míst homogenizačního bubnu (okraje a střed) a každý vzorek byl analyzován z 5 samostatných navážek. Výsledky stanovení Mn, zpracované metodou ANOVA jsou uvedeny v tabulce 3 a ukazují, že nebyla prokázána nehomogenita mezi vzorky, které byly odebrány z různých míst homogenizačního zařízení, na hladině významnosti $1-\alpha = 0,95$. Stejně tomu bylo i pro ostatní stopovače nehomogenity.

Tabulka 3. Výsledky testu nehomogenity Mn po homogenizaci RM OK

Zdroj variability	Součet čtverců	Stupně volnosti	F	$F(4,20, \alpha=0,05)$
mezi vzorky	115440,0	4		
uvnitř vzorků	339630,9	20	1,699	2,866
celkem	455070,9	24		

$$\bar{x} \pm s (\mu\text{g/g}) = 8099 \pm 138 \quad s_r (\%) = 1,70$$

Závěrečný test byl proveden po rozdělení homogenizovaného materiálu do lahvíček (konečná forma RM distribuována k atestačním analýzám). Náhodně bylo vybráno 7 lahvíček, z každé byly odebrány 3 navážky a výsledky analýz byly opět zpracovány metodou ANOVA pro studium rozdílů mezi nehomogenitou (laboratorních) vzorků a celku RM. Z údajů v tabulce 4 je zřejmé, že nebyly nalezeny statisticky významné rozdíly rozptylu ve vzorcích (lahvičkách) a v celku RM.

Tabulka 4. Výsledky testu nehomogenity Mn ve vzorcích a v celku RM OK

Zdroj variability	Součet čtverců	Stupně volnosti	F	F(6,14, =0,05)
mezi vzorky	214748,9	6		
uvnitř vzorků	612675,1	14	0,818	2,848
celkem	827424,0	20		

$$\bar{x} \pm s (\mu\text{g/g}) = 8031 \pm 203 \quad s_r (\%) = 2,53$$

Stejný závěr byl učiněn i pro prvky Cr, Fe a Zn.

Nakonec byla zpětně prokazována volba stopovačů nehomogenity porovnáním celkově zjištěné nehomogenity s_h podle vztahu (2) z výsledků posledního testu, kde byly určeny obsahy všech prvků s dostatečnou přesností stanovení. Z výsledků v tabulce 5 je vidět, že u stopovačů Cr, Fe a Mn je zjištěná nehomogenita vyšší než u ostatních prvků, u nichž lze nehomogenitu kvantitativně vyhodnotit. Pro prvky Al, Ca a V je možno nehomogenitu hodnotit jen kvalitativně tvrzením, že je srovnatelná s chybou stanovení s , neboť poměr $\frac{s_c^2}{s_{a,t}^2}$ nesplňuje podmínku danou vztahem (3) (stupeň nehomogenity je uveden v závorkách).

Tabulka 5. Vyhodnocení relativního stupně nehomogenity s_h RM OK

Prvek	Relativní standardní odchylka, s (%)	Relativní standardní odchylka, $s_{a,t}$ (%)	Relativní stupeň nehomogenity, s_h (%)
Cr	2,92	1,34	2,59
Fe	2,15	1,00	1,90
Mn	2,53	1,02	2,39
Zn	1,54	1,02	1,15
Al	2,93	2,69	(1,16)
As	1,83	1,28	1,30
Ca	3,74	3,10	(1,70)
Co	2,03	1,49	1,38
Na	1,47	1,00	1,08
Sb	1,80	1,08	1,44
V	2,92	2,42	(1,63)

Pouze u Zn, který byl vybrán rovněž jako stopovač, byla zjištěna poněkud nižší nehomogenita než u prvků As, Co a Sb. Tato skutečnost ukazuje, že je vhodné vybírat větší počet stopovačů nehomogenity pro zvýšení záruky o zjištění vyhovující nehomogenity stopových analytů.

Literatura

- 1) K.Bičovský, K.Eckschlager: Symposium INSYMET, Bratislava, září 1986
- 2) ISO Guide 35-1985(E): Certification of reference materials - General and statistical principles
- 3) W.J.Youden: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 50 (1967) 1007
- 4) B.Griepink, E.Colinet, G.Guzzi, L.Haemers, H.Muntau: Fres. Z. Anal. Chem. 315 (1983) 20
- 5) G.Guzzi, A.Colombo, F.Girardi, R.Pietra, G.Rossi, N.Toussaint: J. Radioanal. Chem. 39 (1977) 263
- 6) Norma RVHP, Metrologia, Referenční materiály, Metóda stanovenia homogenity disperzných referenčných materiálův, ČSN 01 2805
- 7) C.O.Ingamels, P.Switzer: Talanta 20 (1973) 547
- 8) C.O.Ingamels: Talanta 21 (1974) 141
- 9) C.O.Ingamels: Talanta 23 (1976) 263
- 10) J.Visman: Mater. Res. Stand. 9 (1969) 9
- 11) J.Visman: J. Mater. 7 (1972) 345
- 12) D.Wallace, B.Kratochvil: Anal. Chem. 59 (1987) 226
- 13) Československý referenční materiál ENO č.12-1-01; M.Kalinčák, Š.Bartha, Š.Wirdzek: Report on Intercomparison ENO of the Determination of Trace Elements in Fly Coal Ash from Coal Fired Power Plants, ÚRVJT Košice, October 1984
- 14) Československý referenční materiál EOP č.12-1-02; M.Kalinčák, Š.Bartha, Š.Wirdzek: Report on Intercomparison EOP of the Determination of Trace Elements in Fly Coal Ash from Coal Fired Power Plants, ÚRVJT Košice, October 1984
- 15) Československý referenční materiál ECH č.12-1-03; M.Kalinčák, Š.Bartha, Š.Wirdzek: Report on Intercomparison ECH of the Determination of Trace Elements in Fly Coal Ash from Coal Fired Power Plants, ÚRVJT Košice, October 1984

PREHĽAD NORIEM A LEGISLATÍVNYCH PREDPISOV VZŤAHUJÍCICH SA
K REFERENČNÝM MATERIÁLOM

MARGARITA DLOUHÁ, Československý metrologický ústav, Bratislava

1. Zákon č. 35/1962 Zb. o mierovej službe,

v znení zákona č. 57/1975 Zb. V súčasnosti prebieha novelizácia zákona v rámci ktorej sa rieši

- postavenie RM v kategórii meradiel
- povinnosti používania RM

2. Vyhláška Úradu pre normalizáciu a meranie (ÚNM)

č. 33/1964 Zb. o československých analytických normáloch, v znení vyhlášky č. 26/1983 Zb.

Vyhláška definuje pojem RM zloženia a vlastností:

- čs. referenčný materiál vlastností
- čs. analytický normál tj. čs. referenčný materiál zloženia

Čs. referenčný materiál vlastností (ČSRM) - miera v podobe látky, alebo materiálu, ktorá po dobu jej platnosti trvalým spôsobom reprodukuje hodnotu určenej veličiny a je úradne overená ÚNM.

Čs. analytický normál (ČSAN) - miera v podobe látky, alebo materiálu s presne stanoveným obsahom jednej alebo viacerých zložiek, ktorá je úradne overená ÚNM.

Vyhláška rieši organizačné princípy tvorby RM podľa jednotlivých štádií: vývoj, výroba, úradné overenie, kontrola a regulácia dovozu RM. Odstránila povinné medzilaboratorne analýzy v prípade atestácie RM vlastností.

3. Poverovacia listina

zo dňa 14.3.1980, čj. 166-221/80-BŽ o poverení Československého metrologického ústavu riadením tvorby čs. analytických normálov a ich úradným overovaním.

Na základe tohoto poverenia Čs. metrologický ústav (ČSMÚ)

- usmerňuje a koordinuje tvorbu ČSRM v ČSSR
- zostavuje plány tvorby ČSRM (plán štandardizácie)
- riadi prácu Komise pre čs. analytické normály
- vydáva Osvedčenie o ČSRM
- zabezpečuje medzinárodnú spoluprácu v rámci RVHP, OIML, ISO v oblasti RM
- vedie register ČSRM a archivuje dokumentáciu a vzorky schválených ČSRM po dobu ich platnosti
- zabezpečuje prípravu právnych predpisov spojených s tvorbou ČSRM
- je gestorom na dovoz RM.

4. Štatút a rokovací poriadok Komisie pre čs. analytické normály zo dňa 13.8.1980, čj. 286/8-221.

Komisia je stály odborný poradný orgán predsedu ÚNM v dohode s príslušnými ministerstvami a ostatnými ústrednými orgánmi štátnej správy. Poslaním komisie je posudzovať zásadné otázky súvisiace s potrebami, tvorbou a používaním ČSRM. Komisia

- spolupracuje s ČSMÚ pri usmerňovaní a koordinácii tvorby ČSRM
- vyjadruje sa k perspektívnym a strednodobým programom tvorby ČSRM spracovaným ČSMÚ
- navrhuje zaradenie úloh tvorby ČSRM do príslušných plánov
- schvaľuje technické zadania na prípravu ČSRM
- hodnotí výsledky overovacích rozborov a prostredníctvom riaditeľa ČSMÚ odporúča predsedovi ÚNM schválenie a vyhlásenie ČSRM
- odporúča opakovanie overovacích rozborov, alebo ich zamietnutie, ak výsledky prípadne postup nezodpovedajú schválenému technickému zadaniu
- vyjadruje sa k medzinárodným úlohám tvorby RM, k účasti čs. organizácii na ich riešení
- k návrhom ČSN, ST SEV, ON, PNÚ, MPM súvisiacich s ČSRM

5. ČSN 01 2801 - Československý analytický normál, doplnená s účinnosťou od 1.1.1986.

Norma obsahuje základnú terminológiu vrátane spracovania technického zadania na ČSRM, postup výrobcu, prevedenie overovacích rozborov, vyhodnotenie výsledkov, schválenie a vyhlásenie ČSRM včítane vzorov osvedčenia a etikety na ČSRM.

6. ČSN 01 2802 - Referenčné materiály. Termíny a definície.

Norma určuje termíny a definície pojmov, ktoré sa týkajú tvorby a používania RM. Obsahuje všeobecné pojmy (atestovaný referenčný materiál, sada atestovaných RM, typ atestovaného RM), charakteristiky atestovaných referenčných materiálov (homogenita, stabilita, chyby atestovanej hodnoty RM), druhy atestovaných RM a terminológiu súvisiacu s atestáciou, metrologickou expertízou a vyhlásením atestovaných RM.

7. ČSN 01 2805 - Referenčné materiály. Metóda stanovenia homogénosti disperzných referenčných materiálov.

Norma platí pre RM zloženia a stanovuje charakteristiku homogénosti disperzných RM, spôsob realizácie a algoritmus spracovania výsledkov experimentálneho stanovenia charakteristiky homogénosti RM a minimálnu dovolenú hmotnosť vzorky RM v tých prípadoch, keď nie je možné teoreticky odvodniť, že príspevok chyby homogénosti k chybe RM je zanedbateľný.

8. ČSN - Referenčné materiály. Predpísané metrologické charakteristiky. (účinnosť 1.7.1989)

Norma platí pre atestované RM zloženia a vlastností a stanovuje názvoslovie predpísaných metrologických charakteristík atestovaných RM a formu ich označenia v normatívno-technických dokumentoch.

9. PNÚ 5110.5 - Pôsobnosť ČSMÚ pri zabezpečovaní čs. analytických normálov.

Metrologický predpis určujúci ČSMÚ vykonávať kontrolnú činnosť správnosti tvorby a atestácie ČSRM u výrobcov ČSRM a atestuujúcich organizácií.

10. MPM - Čs.schéma nadväznosti referenčných materiálov.

Touto smernicou sa zavádza v ČSSR jednotný systém stupňovitej hierarchie RM (primárne, sekundárne a prevádzkové RM), ktorá tak dáva základ pre jednotnosť a potrebnú presnosť meraní v čs. národnom hospodárstve v súlade so systémom metrologického zabezpečenia ostatných krajín RVHP.

11. Dohoda o spolupráci v oblasti tvorby a používania referenčných materiálov RVHP s platnosťou od 3.10.1985.

Rieši otázku právneho zabezpečenia RM RVHP ako jednotného systému. Stimuluje povinnosti zmluvných krajín v účasti na tvorbe RM RVHP, povinnosti ich uznávania vo vnútri štátu a povinnosti ich používania vo vzájomných vzťahoch.

12. Štatút referenčného materiálu RVHP s platnosťou od 3.10.85.

Dokument obsahujúci definíciu a poslanie RM RVHP, princípy plánovania prác na tvorbe RM RVHP, schvaľovanie RM RVHP, evidenciu, registráciu a publikovanie informácií o RM RVHP.

13. Vládne usnesenie federálnej vlády pre federálne ministerstvá 337/1984

pre ČSR 127/83 a SSR 182/83 ukladá rezortom plnenie dohody.

14. ST SEV 4570-84 - Referenčné materiály. Spôsob atestácie metódou medzilaboratornej analýzy.

Norma platí pre RM RVHP chemického zloženia a určuje spôsob uskutočnenia medzilaboratornej analýzy, štatistické spracovanie výsledkov a výpočtov metrologických charakteristík RM, formu predloženia výsledkov laboratórií zúčastnených medzilaboratorných analýz.

15. MPM - Referenčné materiály. Metóda určovania homogénosti monolitných materiálov RM RVHP pre spektrálny rozbor.

Uvedený dokument sa vŕšahuje na RM RVHP zloženia monolitných materiálov pre spektrálnu analýzu a určuje

- kvantitatívne charakteristiky homogénosti RM
- spôsob uskutočnenia a algoritmus spracovania výsledkov experimentálneho stanovenia charakteristiky homogénosti RM

16. MS 114-84 Stavba, obsah, členenie a úprava dokumentácie RM RVHP.

Metodická smernica, ktorá stanovuje požiadavky na stavbu, obsah, členenie a úpravu nasledujúcej dokumentácie

- technického zadania na vypracovanie RM RVHP
- vedecko-technickej správy o vyhotovení, výskume a atestácii RM RVHP
- osvedčenia na RM RVHP
- etikety pre RM RVHP
- návodu na používanie RM RVHP

17. MS 109-84 Metrologická expertíza dokumentácie pre RM RVHP

Táto metodická smernica určuje obsah metrologickej expertízy, dokumentácie pre výskum, tvorbu atestácie RM RVHP s príkladom záverečného posudku.

18. MS - Pravidlá zaradenia odkazov na RM RVHP v normách RVHP

Predpis zavádzajúci povinnosť používania RM RVHP pri metódach kontroly predpisovanými ST SEV.

19. ISO GUIDE 6 (1977) - Uvedenie referenčných materiálov v medzinárodných normách.

Táto smernica odporúča podmienky, za akých sa RM môžu uvádzať v normách ISO, navrhuje zdroje RM a zaoberá sa technickými kritériami, požiadavkami a obmedzeniami pri použití RM.

20. ISO GUIDE 30 (1981) - Termíny a definície týkajúce sa referenčných materiálov.

Materiál má slúžiť ako príručka termínov a definícií používaných vo vstuhu k RM a má napomáhať dosiahnutiu väčšej jednotnosti používanej terminológie medzi rôznymi medzinárodnými organizáciami, najmä pracujúcimi v oblasti normalizácie.

21. ISO GUIDE 31 (1981) - Obsah osvedčení referenčných materiálov.

Materiál má slúžiť výrobcovi RM ako návod na prípravu osvedčení, ktoré by mali poskytnúť užívateľom RM všetky potrebné informácie o danom RM.

22. ISO GUIDE 35 (1985) - Atestácia referenčných materiálov
- všeobecné a štatistické zásady.

Smernica sa zaoberá všeobecnými a štatistickými princípmi atestácie RM. Obsahuje

- všeobecné zásady atestácie (atestácia na základe presnosti, atestované hodnoty a ich význam)
- atestácia definitívnou metódou (interval spoľahlivosti - homogénny materiál; štatisticky tolerančný interval - nehomogénny materiál)
- atestácia nedzilaboratórnymi skúškami (organizácia postupu, počet zúčastnených laboratórií, spracovanie výsledkov, štatistická analýza).

POSTUP TVORBY ČESKOSLOVENSKÝCH REFERENČNÝCH MATERIÁLOV

MARGARITA DLOUHÁ, Československý metrologický ústav, Bratislava

Na základe vlastných potrieb rezort po zvážení predloží požiadavky na výrobu RM na ČSMÚ. Po zhodnotení požiadaviek na ČSMÚ si rezort zaistí výrobcu. Výrobca materiálu, určeného ako ČSRM predloží ČSMÚ (sekretariátu ČSRM) pred začatím výroby technické zadanie nového typu RM na schválenie. Technické zadanie musí byť v súlade s novelizovanou ČSN 01 2801 a obsahovať údaje:

- a) názov a oblasť použitia RM
- b) zdôvodnenie prípravy
- c) návrh postupu prípravy
- d) technické požiadavky, v ktorých sa uvedie:
 - metrologické charakteristiky
 - požiadavky na východiskový materiál a jeho spracovanie
 - medzilaboratorne overovacie rozboru (použité metódy analýzy, stanovenie homogenity a stability RM)
 - organizácie, zúčastnené na overovacích rozboroch
 - požiadavky bezpečnosti
 - požiadavky na prepravu a ochranu
- e) doba platnosti
- f) ekonomické ukazovatele
- g) etapy vypracovania a termíny plnenia.

Technické zadanie po kladnom posúdení na ČSMÚ sa predkladá na prerokovanie Komisii pre Československé analytické normy (komisia). Komisia schváli, podľa potreby doplní alebo zamietne technické zadanie. K prejednaniu technického zadania musí byť prizvaný výrobca, ktorý je povinný schválené technické zadanie dodržať. Výrobca zaradí výrobu nového ČSRM do plánu.

Úradné zabezpečenie materiálu vykoná poverený pracovník ČSMÚ, ktorý je oprávnený kedykoľvek se presvedčiť u výrobcu o dodržiavaní technického zadania, pričom je oprávnený požadovať od kontrolovaných organizácií predloženie všetkých potrebných dokladov a informácií. O výsledkoch kontroly vyhotoví zápis.

Po oznámení výrobcu o ukončení výroby materiálu určeného ako ČSRM, ČSMÚ úradne označí a zapečatí potrebný počet vzoriek pre overovacie rozboru, ostatný materiál tiež úradne zapečatí a vykoná zápis. Výrobca zaradí atestáciu RM do štátneho plánu štandardizácie.

Po vykonaní overovacích rozborov podľa schváleného technického zadania, výrobca predloží výsledky ČSMÚ (sekretariátu ČSRM) a ten ich postúpi na posúdenie a schválenie komisii. Keď predložený RM nespĺňa pri rozboroch stanovené náležitosti, rozhodne komisia o opakovaní rozboru alebo doporučí jeho zamietnutie. Pri ČSRM vlastností, určí sa postup atestácie podľa povahy materiálu v technickom zadaní.

ČSMÚ na základe kladného vyjadrenia komisie vypracuje osvedčenie a návrh výnosu o vyhlásení ČSRM, ktoré so stanovis-

kom komisie postúpi ÚNM. ÚNM po posúdení dokladov potvrdí výnos o vyhlásení nového ČSRM a uverejní ho vo Věstníku ÚNM. ČSMÚ na základe výnosu potvrdí a odovzdá výrobcovi osvedčenie a úradne označí vzorky ČSRM.

Osvedčenie je oficiálny dokument, obsahujúci hodnoty metrologických charakteristík a iné informácie, nevyhnuté pre používanie RM. Osvedčenie ako aj etiketa musia byť v súlade s ČSN 01 2801 a obsahovať nasledujúce informácie.

- Osvedčenie obsahuje
- názov ČSMÚ
 - evidenčné číslo RM
 - druh RM
 - atestované obsahy zložiek RM; atestované veličiny (aj informatívne obsahy zložiek RM)
 - dobu platnosti
 - minimálnu návažku
 - balenie
 - názov a sídlo výrobcu
 - prehľad výsledkov, použitých metód a počet laboratórií, zúčastnených na atestačných analýzach
 - dátum vydania osvedčenia

Etiketa obsahuje nasledujúce údaje

- názov ČSMÚ
- evidenčné číslo RM
- druh RM
- atestované obsahy zložiek RM
- balenie
- názov a sídlo výrobcu

Výrobca odovzdá ČSMÚ tri vzorky ČSRM zdarma, vzhľadom k tomu, že ČSMÚ vedie register, archivuje dokumentáciu a uchováva vzorky ČSRM po dobu ich platnosti. Schválený a úradne overený RM ČSMÚ zapíše do registra ČSRM.

Distribúciu referenčných materiálov zaisťuje výrobca.

Gestorom pre dovoz RM z kapitalistických a socialistických štátov je ČSMÚ (sekretariát ČSRM). Na základe zmluvy medzi PZO KOVO a ČSMÚ zaisťuje s platnosťou od 1.1.1983 dovoz a vývoz RM v rámci RVHP PZO KOVO, v rámci kapitalistických štátov Služba výskumu.

Cenotvorba - parametrické stanovenie ceny na základe výmeru FCÚ 01/1986 a 03/1986, ktoré vychádzajú z vyhlášky č. 113/1985 Zb.

PREHĽAD RM ZLOŽENIA A VLASTNOSTÍ LÁTKO, SCHVÁLENÝCH AKO RM RVHP

MARGARITA DLOUHÁ, Československý metrologický ústav, Bratislava

- RM RVHP "N-1" pre stanovenie dusíka v oceli; NDR
- RM RVHP "ON-3" pre stanovenie kyslíka a dusíka v oceli; NDR
- RM RVHP zloženia feromangánu 5 (vysokouhlíkatý); NDR
- RM RVHP zloženia feromangánu 5 (vysokouhlíkatý); NDR
- RM RVHP zloženia silikomangánu 6; NDR
- RM RVHP zloženia olova pre spektrálnu analýzu, skupina A; BĽR
- RM RVHP zloženia zliatiny FeNi "5 ON" (CG - 5); ZSSR
- RM RVHP zloženia zinku pre spektrálnu analýzu (sada 9 RM); BĽR
- RM RVHP zloženia kadmia pre spektrálnu analýzu (sada 7 RM); BĽR
- RM RVHP zloženia olova pre spektrálnu analýzu, skupina B (sada 9 RM); BĽR
- RM RVHP zloženia bronzov typu "BrOCS8-4-3" (M346x); ZSSR
- RM RVHP zloženia bronzov typu "BrOCS8-4-3" (sada M34); ZSSR
- RM RVHP zloženia bronzov typu "BrOC10-1", "BrOC10-2" (sada M25); ZSSR
- RM RVHP zloženia biklových zliatín typu "NMc2,5"; "NMc5" (sada M62); ZSSR
- RM RVHP zloženia niklových zliatín typu "NMc5", (M626x); ZSSR
- RM RVHP zloženia niklových zliatín typu "NMc2,5" (M627x); ZSSR
- RM RVHP zloženia pájok cínovo-olovených typu "POS 40" (sada 9 RM); ZSSR
- RM RVHP zloženia pájok cínovo-olovených typu "POS 10" (sada 4 RM); ZSSR
- RM RVHP zloženia ferosilícia typu "FS45" (F2); ZSSR
- RM RVHP zloženia ferobóru typu "FB20" (F21); ZSSR
- RM RVHP zloženia feromangánu uhlíkatého typu "FMn75" (F7); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "20CHGNTR" (S12a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "AS45G2" (S13a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "38CH2JU" (S14a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "55S2" (S15a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "40CHN2MA" (S17a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "CHV4" (S18a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "R6M3" (S24a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "R9K5" (S26a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "13CH14N3V2FR" (S32a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "03CH15N24V4TR" (C33a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "09CH16N4B" (S34b); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "15CH17AG14" (S34a); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "Sv-08CH19N9F2S2" (S41b); ZSSR
- RM RVHP zloženia legovanej ocele typu "10G2B" (S50a); ZSSR
- RM RVHP tepelnej vodivosti tvrdých látok (nehrdzavejúca oceľ značky 812CH18N10T"); ZSSR
- RM RVHP teploty tavenia "SOTP-1" (syntetický korund $-Al_2O_3$); ZSSR
- RM RVHP špecifického tepla tvrdých látok (meď značky "OSČ 11-4"); ZSSR

- RM RVHP tepelnej vodivosti tvrdých látok (zliatina titánu značky "VT-6"); ZSSR
- RM RVHP tepelnej vodivosti tvrdých látok (optické kremenné sklo značky "KV"); ZSSR
- RM RVHP špecifického tepla tvrdých látok (syntetický korund); ZSSR
- RM RVHP teploty tavenia "SOTP-2" (molybdén); ZSSR
- RM RVHP termodynamických vlastností "SOTS-3" (molybdén); ZSSR
- RM RVHP zloženia ocele typu 45; BĽR
- RM RVHP zloženia ocele typu "10G2SAF"; BĽR
- RM RVHP zloženia koncentráta železnej rudy (R4); ZSSR
- RM RVHP zloženia uhlíkovej ocele typu "U11A8" (U8a); ZSSR
- RM RVHP zloženia uhlíkovej ocele typu "A12" (S4a); ZSSR
- RM RVHP zloženia uhlíkovej ocele typu "18JUA" (S6a); ZSSR
- RM RVHP zloženia nelegovanej ocele N 177; NDR
- RM RVHP zloženia zliatiny CuNi typu "NMŽMC28-2,5-1,5 (sada M48); ZSSR
- RM RVHP zloženia zliatiny CuNi typu "NMŽMC28-2,5-1,5 (M48x); ZSSR
- RM RVHP zloženia oloveného koncentráta; BĽR
- RM RVHP elektrochemických vlastností - $KHC_4H_4O_6$; ČSSR
- RM RVHP elektrochemických vlastností - $KH_2C_6H_5O_7$; ČSSR
- RM RVHP elektrochemických vlastností - $KHC_8H_4O_4$; ČSSR
- RM RVHP elektrochemických vlastností - KH_2PO_4 a Na_2HPO_4 ; ČSSR
- RM RVHP elektrochemických vlastností - $KH_3(C_2O_4) \cdot 2H_2O$; ČSSR
- RM RVHP elektrochemických vlastností - $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$; ČSSR
- RM RVHP elektrochemických vlastností - $Ca(OH)_2$; ČSSR
- RM RVHP povrchovej hustoty a hrúbky cínových povlakov (sada RM "PPT-1-0-01"); ZSSR
- RM RVHP povrchovej hustoty striebra ve fotoemulznej vrstve (sada "SOPP-Sr-F"); ZSSR
- Sada ultrazvukových planoparalelných RM RVHP hrúbky; ZSSR
- RM RVHP teploty horenia (kyselina benzoová K-1); ZSSR
- RM RVHP teploty horenia (kyselina benzoová K-2); ZSSR
- RM RVHP teploty horenia (kyselina benzoová); NDR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny PERIDOTIT MU1; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny DUNIT MU2; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny HORNBLENDIT MU3; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny KIMBERLIT MU4; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny DIABAZ MO1; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny BAZALT MO2; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny GABRO (zruďnená) MO3; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny GABRO (amfibolické) MO4; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny ANORTOZIT MO6; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny MIASKIT MŠČ1; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny MARIUPOLIT MŠČ2; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny URTIT MŠČ3; ZSSR

- RM RVHP zloženia magmatickej horniny LUJAVRIT MŠČ4; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny GRANODIORIT (premeneny) MK1; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny GRANODIORIT MK2; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny GRANIT (biotický) MK3; ZSSR
- RM RVHP zloženia magmatickej horniny GRANIT (biotit-amfibolický) MK4; ZSSR
- RM RVHP zloženia čistého niklu "O/N-1"; NDR
- RM RVHP uránového izotopového materiálu CCL U 020; ČSSR
- RM RVHP uránového izotopového materiálu CCL U 500; ČSSR
- RM RVHP zloženia úletového popolčeka z tepelnej elektrárne ENO; ČSSR
- RM RVHP zloženia úletového popolčeka z tepelnej elektrárne ECH; ČSSR
- RM RVHP zloženia úletového popolčeka z tepelnej elektrárne EOP; ČSSR
- RM RVHP zloženia vysokolegovaných ocelí pre spektrálnu analýzu (sada 8 RM); MĽR

Na Zasedání KČSAN (Komise pro čs. analytický normál) v květnu 1987 byly schváleny následující československé referenční materiály:

- 5 RM šedé litiny (SVÚM Brno)
- 2 RM úletových popílků (ÚRVJT Košice)
- 1 RM uhlíkové ocele (VŽSKG Ostrava)
- 5 členná sada RM aromatických uhlovodíků (ČSMÚ Bratislava)
- 11 členná sada RM vysokopecních strusek (ČSMÚ Bratislava)

MEZILABORATORNÍ SROVNÁVACÍ ANALÝZY JAKO KRITERIUM VĚROHODNOSTI VÝSLEDKŮ PRACOVIŠTĚ

M. BERAN, Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy

Mezilaboratorní srovnávací analýzy jsou ve většině případů používány pro atestaci referenčních materiálů. Současně však mohou pro zúčastněné analytické laboratoře sloužit jako kritérium věrohodnosti jejich výsledků. Ve srovnání s ostatními metodami kontroly správnosti výsledků, nejjednodušším testem návratnosti počínaje a použitím referenčního materiálu konče, poskytují poněkud širší a obecnější informaci o kvalitě práce analytické laboratoře. Zásadní rozdíl spočívá v tom, že analytik dostává ke zpracování vzorek o zcela neznámém složení, jehož matrice je většinou dosti složitá. Musí tedy k jeho analýze vynaložit všechny svoje znalosti a zkušenosti, aby získal co nejlepší výsledky. Teprve po centrálním statistickém zpracování výsledků a atestaci referenčního materiálu se dozví dá doporučené ("správné") hodnoty. Porovnáním vlastních výsledků a výsledků ostatních účastníků získává relativní měřítko kvality svých analýz. Pravidelnou dlouhodobou účastí v mezilaboratorních analýzách může navíc sledovat časový trend úrovně pracoviště v závislosti na zkušenosti a pečlivosti operátora, na změnách přístrojového vybavení a dalších faktorech.

Výše uvedené úvahy jsou dokumentovány na příkladu z praxe. Jedná se o účast laboratoře atomové spektrometrie ÚJV Řež na analytickém kontrolním programu (AQCS) Mezinárodní agentury pro atomovou energii ve Vídni. Hodnocena je účast na rozbořech vzorků mořského sedimentu (SD-N-1/2) sušené píče (V-10) a reprezentativního vzorku finské stravy (H-9). Ve sledovaném období (1984-85) jednak laboratoř získávala hlavní podíl zkušeností v oboru AAS, jednak došlo k jejímu vybavení dokonalejším přístrojem.

Jako kritérium kvality rozboru byla zvolena shoda mezi nalezenou hodnotou pro daný prvek a intervalem spolehlivosti, uvedeným v atestu. Podíl správně stanovených prvků vyjádřený v procentech posloužil pro sestavení "žebríčku" pracovišť v rámci dané srovnávací analýzy. Jako pomocný ukazatel ve smyslu negativních "bodů" byl při rovnosti podílů správně stanovených prvků použit podíl odlehých (vyloučených) výsledků.

Ve sledovaném období se správnost výsledků laboratoře výrazně zlepšila, a to zřejmě hlavně v důsledku vybavení pracoviště novým dokonalejším přístrojem.

ÚLOHA RM PŘI ZAJIŠŤOVÁNÍ STOPOVÝCH PRVKŮ V ŽIVOČIŠNÉM MATE- RIÁLU METODOU NAA.

J. KVIČALA, Výzkumný ústav endokrinologický, Praha

Rozbor použití RM při určování stopových prvků vychází ze základních atributů každé analýzy - hodnocení přesnosti měření, resp. jeho reprodukovatelnosti, a správnosti analytického výsledku.

Přesnost stanovení by neměla být zaměňována s biologickým rozptylem hodnot mezi jedinci. Ke kontrole správnosti je výhodné použít referenční materiály. Zdrojem soustavných chyb při analýze vzorků jsou kromě interferencí především kontaminace a ztráty analytu. U metody neutronové aktivační analýzy (NAA) se často daří snížit tyto chyby na minimum.

Jsou ukázány možnosti NAA biologických vzorků (živočišné tkáně) a to jednak s využitím relativních postupů se syntetickými standardy případně komparátory, jednak s využitím referenčních materiálů na místě standardu. Toto použití RM má sice určité výhody (shoda matrice), avšak zanáší do výsledků chybu atestované hodnoty.

RM mají význam především při vývoji a zavádění nových metodických postupů, důležité jsou však RM i při zabezpečení jakosti analýz, především při kontrole správnosti výsledků. Ve shodě s dostupnými literárními prameny by asi 10% všech analyzovaných vzorků měly tvořit referenční materiály.

POUŽITÍ NEUTRONOVÉ AKTIVAČNÍ ANALÝZY PŘI PŘÍPRAVĚ REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ

J. KUČERA, Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy

Neutronová aktivační analýza (NAA) zaujímá vzhledem ke svému výhodným vlastnostem velmi významné místo mezi ostatními technikami stopové analýzy při přípravě referenčních materiálů (RM) chemického složení. Hlavními výhodami, které vyplývají z jaderného charakteru NAA, jsou velmi nízké meze stanovitelnosti mnoha prvků (v rozmezí 10^{-9} - 10^{-13} g pro zhruba 50 prvků v nepřítomnosti interferencí) a prakticky zanedbatelný vliv slepého pokusu. Tyto přednosti umožňují spolehlivé (tj. správné a přesné) stanovení prvků hlavně v oblasti stopové a ultrastopové analýzy a s výhodou se uplatní jak při testování homogenity, tak při atestaci obsahů prvků v RM. K dalším výhodám je nutno řadit možnost stanovení mnoha prvků v jednom vzorku, v příznivých případech možnost využití nedestrukční, t.zv. instrumentální metody (INAA) a značnou nezávislost na matici.

Rozsáhlé použití NAA lze ukázat zejména při přípravě RM pro kontrolu životního prostředí a biologických RM i bez ohledu na to, že podíl NAA při přípravě RM se poněkud liší u jednotlivých výrobců v závislosti na dostupnosti jiných analytických

kých technik a způsobu atestace. Např. v NBS SRM-1632a Trace Elements in Coal bylo 11 z celkového počtu 18 prvků atestováno s použitím NAA (56 %), podíl NAA při atestaci NBS SRM-1633a Trace Elements in Coal Fly Ash dosáhl 45 %, tento podíl u CRM BCR Nr.38 Fly Ash from Pulverized Coal činil 90 % a okolo 90 % se pohyboval i u československých RM elektrárenských popílků ENO, EOP a ECH (ÚRVJT, Košice). Ještě vyšší podíl NAA lze nalézt při atestaci obsahu prvků v biologických RM vzhledem k tomu, že jejich obsahy jsou často o 2 - 3 řády nižší než u předešlých typů RM a pohybují se až k oblasti ultrastopové analýzy. Např. v NBS SRM-1549 Non-Fat Milk Powder bylo 81 % prvků atestováno s přispěním NAA, u CRM IAEA A-11 Milk Powder byl podíl NAA 91 % a u CRM IAEA H-4 Animal Muscle činil podíl NAA dokonce 100 %. Testy homogenity byly u většiny uvedených RM provedeny výlučně s využitím NAA, jen v některých případech byly doplněny výsledky atomové absorpční a emisní spektrometrie.

Odchyšky výsledků NAA od atestovaných hodnot se typicky pohybovaly v rozmezí jen několika procent. Naopak, v ojedinělých případech, kdy bylo nutno atestované hodnoty později upravovat (např. obsah As v NBS SRM-1571 Orchard Leaves, obsahy Cu a Mn v CRM IAEA A-11 Milk Powder), byla nutnost revize **vyvolána neshodou atestovaných hodnot s výsledky NAA. Na revizních analýzách posledně uvedeného RM se podílelo i naše pracoviště.**

ÚLOHA REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ V METODĚ PIXE.

V. HNATOWICZ, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež

Analytická metoda PIXE (**particle induced X-ray emission**) je založena na detekci charakteristického rtg. záření buzeného ve vyšetřované látce energetickými nabitými částicemi. V ČSSR je v současné době rozvíjena v ÚJF ČSAV a na některých dalších pracovištích, ale zatím nedosáhla stadia rutinního využití. Pro kalibraci a ověření správné funkce analytického zařízení PIXE se využívají jednoprvkové nebo víceprvkové standardy a dostupné referenční materiály. Standardy se často připravují deponií známých množství čistých látek na vhodnou podložku (organické folie, Al apod.). Standard musí být dostatečně homogenní a jeho celkové množství obvykle nepřesahuje několik $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Vzorky referenčních materiálů pro měření metodou PIXE se zhotovují lisováním tablet nebo prostou fixací práškové výchozí substance na podložku např. lepením. V příspěvku jsou uvedeny příklady analýz referenčních materiálů v zahraničních laboratořích. V ÚJF ČSAV byly při ověřování reálných mezi detekce na existujícím zařízení PIXE analyzovány vzorky referenčních materiálů NBS typu SRM-1571, SRM-1566, SRM-1577, SL-1, SL-5 a A-2. Pro prvky s $Z > 20$ se nejmenší detegovatelné koncentrace pohybují na úrovni $1-5 \text{ ug}\cdot\text{g}^{-1}$.

ŠTATISTICKÉ SPRACOVANIE VÝSLEDKOV KRUHOVÝCH ANALÝZ ÚLETOVÝCH POPOLČEKOV ECO A OK.

Š. BARTHA, M. KALINČÁK, Ústav rádioekológie a využitia jadrovej techniky, Košice

Výsledky kruhových analýz referenčných materiálov (RM) "ECO" (úletový popolček z tepelných elektrární - toxické a esenciálne prvky) a "OK" (oceliarský úlet - matricové a stopové prvky) boli podrobené štatistickému spracovaniu nasledovným postupom:

1. Vylučovanie odľahlých výsledkov analýz v rámci jednotlivých laboratórií (testy: Dean-Dixon a Grubbs - hladina významnosti 95%).
2. Výpočet laboratórnych priemerov a smerodatných odchýliek.
3. Vylučovanie odľahlých laboratórnych priemerov (testy: Dean-Dixon, Grubbs, test špicatosti a test symetrie - hladina významnosti 95%).
4. Výpočet celkového priemeru, štandardnej chyby a intervalu spoľahlivosti na hladine významnosti 95%.
5. Zaradenie výsledkov pre jednotlivé prvky do troch kategórií podľa spoľahlivosti na základe nasledovných kritérií:
 - a) CERTIFIKOVANÁ HODNOTA (s vysokým stupňom spoľahlivosti)
 - Vypočítaná na základe najmenej 8 prijatých laboratórnych priemerov
 - boli použité najmenej dve principiálne odlišné analytické metódy
 - bolo vylúčených menej ako 25% laboratórnych priemerov
 - interval spoľahlivosti je menší ako 25% na hladine významnosti 95%
 - rozdelenie výsledkov vyhovuje testu špicatosti a testu symetrie
 - b) INFORMAČNÁ HODNOTA (s prijateľným stupňom spoľahlivosti)
 - vypočítaná na základe najmenej 5 prijatých laboratórnych priemerov
 - boli použité najmenej dve principiálne odlišné analytické metódy
 - bolo vylúčených menej ako 40% laboratórnych priemerov
 - interval spoľahlivosti je menší ako 40%
 - rozdelenie výsledkov vyhovuje aspoň jednému z testov špicatosti alebo symetrie
 - c) NEZARUČENÁ HODNOTA - ostatné výsledky

Na základe uvedených kritérií sa podarilo prisúdiť:

 1. Atestovanú hodnotu pre prvky:
RM ECO : As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn
RM OK : Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, Zn
 2. Informačnú hodnotu pre prvky:
RM ECO : Mo, Sb, V, W
RM OK : As, Cd, Cs, K, Mg, Rb, Sb, Si, Sr a V

SADA RM JAKO NADŘAZENÁ METROLOGICKÁ KATEGORIE

K. BIČOVSKÝ, Výzkumný ústav ČKD, Praha

Stále větší podíl RM je vyráběn a používán jako sada, nikoliv jako jednotlivé RM nebo jejich náhodný soubor. To platí zejména u RM pro spektrochemickou analýzu, které zajišťují především primární kalibraci. Tuto skutečnost zatím nerespektují ani platné normy (ISO 35 - 1985 E, normy zpracované prac.kom. RM RVHP), ani teoretické práce o atestaci nebo použití RM. Sady RM jsou nadále atestovány po svých jednotlivých členech a nikoli jako celek, což vede nutně ke ztrátě informace i prostředků vynaložených na její získání. Sadu RM je třeba chápat a hodnotit jako nástroj přenosu analytické funkce a nikoli jejich jednotlivých bodů, tedy jako metrologickou kategorii nadřazenou kategorii individuálního RM.

Z tohoto pojetí pak může vycházet algoritmus atestace sady RM, který je schopen odhalit a ev. eliminovat i ty systematické chyby, které při současných postupech nezávislého hodnocení jednotlivých členů sady uniknou.

Princip nového algoritmu spočívá v předpokladu, že u analytických technik zásadně odlišných ve svém fyzikálně-chemickém principu je pravděpodobnost shody systematické chyby v důsledku matričního efektu nízká. Jestliže tedy při regresi výsledků dvou technik některý bod (člen sady) vybočuje, je pravděpodobné, že se jedná o individuální matriční efekt jedné z technik. Regrese s výsledky třetí techniky pak s vysokou jistotou odhalí, která z prvních dvou technik je takto ovlivněna a kde je nutno provést korekci postupu nebo výpočtu. Postup lze modifikovat i tak, že se u atestačních analýz provede regrese výsledků jednou technikou s prozatím- ním průměrem ostatních. Úspěšně byl aplikován i následující postup současného posílení věrohodnosti atestačních výsledků a použitelnosti sady RM. Pro sadu RM kovů pro spektrometrii byl získán soubor měření OES a RFA (relativních nebo i sekundárně absolutních s využitím stávajících sad RM). Po regresi obou souborů byly eventuálně odhaleny a eliminovány neshody jednotlivých členů sady a získán průměr výsledků obou technik. Ten byl další regresi srovnán s výsledkem atestačních analýz. Neshody u jednotlivých členů pak ukazují buď na systematickou chybu atestace, nebo na nepoužitelnost pro kalibraci uvedených spektrometrických technik. Podrobný algoritmus byl předveden a diskutován na semináři.

ATESTACE GEOLOGICKÝCH REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ RVHP

Z. VALCHA, Ústav nerostných surovin, Kutná Hora

V roce 1985 bylo vzpomenu dvacetileté výročí činnosti Stálé komise RVHP pro spolupráci v oblasti geologie při přípravě referenčních materiálů (RM) hornin a nerostných surovin.

Do dnešní doby bylo vyrobeno 49 RM, čtyři jsou rozpracovány a další plánovány. Byl vypracován nový seznam těchto RM, ve kterém jsou uvedena čísla norem RVHP a čs. oberových norem, které byly na vzorky vydány.

Výroba, způsob hodnocení analýz a atestace se v současné době provádí podle tzv. Unifikované metodiky z roku 1976. Aby složka RM mohla být atestována, musí být k dispozici minimálně 6 výsledků od různých laboratorů či analytiků nebo různými metodami, výsledky musí mít normální rozdělení a vykazovat předepsanou přesnost. Soubory výsledků jsou podrobovány Smyrnov-Grubbsovu testu na odlehlost a W-testu na normálnost rozdělení výsledků dle Shapiro-Wilka. Vyžadují se 4 paralelní výsledky každého stanovení, počítá se však s průměry. U makrosložek není výjimkou soubor přes 40 průměrů. Přesnost analýz hodnotíme zvláštním koeficientem K. U sériových analýz je koeficient K roven jedné. Aby složka referenčního materiálu mohla být atestována, může koeficient K činit maximálně 0,4. U atestovaných složek je uváděn počet výsledků, atestovaný obsah, což je vlastně průměr z průměrů, odhad směrodatné odchylky a interval spolehlivosti průměru.

Čs. RM, připravované v popisované akci, dodává Labora, závod 0720, Sokolovská 117, 180 84 Praha 8, dovozem zahraničních RM má být pověřena Služba výzkumu, Koněvova 131, 130 86 Praha 3.

SOUČASNÉ TRENDY RM PRO ANALÝZU KOVŮ

K. BIČOVSKÝ, Výzkumný ústav ČKD, Praha

RM kovů jsou historicky prvním typem RM (1906) a stále objemem nejrozšířenějším (nejen počtem RM, ale i minimálně dvěma třetinami z odhadu ročního obrátu komerčních RM 5 až 10 mil. US doll.). Dynamika jejich rozvoje má v posledních letech spíše kvalitativní aspekty:

- Posun od primárních RM k nastavovacím vzorkům (setting-up samples, standartnyje obrazcy analytičeskogo signala).
- Růst proporce "bench-mark" sad RM na úkor jednotlivých RM.
- Zvýšení zájmu o stopové legury a nečistoty oproti hlavním složkám.
- Koncepce RM se přizpůsobuje analytickým technikám, např. pro analýzu technického železa roste počet RM zvláště pro C a S a zvláště pro ostatní prvky (důsledek masového uplatnění automatických analyzátorů C + S).
- Začínají se vyvíjet i RM fázového složení, např. sada RM RVHP zbytkového austenitu v oceli typu COR.
- Ve speciálních případech se začínají uplatňovat syntetické RM, které simulaci matrice nahrazují simulací analytického procesu (RM obsahu S, O, N, H v oceli ÚVZÚ Škoda Plzeň).

Změny nastaly také v distribuci RM. Přímé dodávky výrobců uživatelům ustupují komplexním dodávkám od distributorů a agentur. Vedle nesporných výhod (možnost operativně kombinovat optimální sestavu RM od několika výrobců) to má i nevý-

hody. Je to pochopitelně poněkud vyšší cena (+ 5 až 30%), ale zejména proniknutí RM od "pirátů" (neautorizovaných výrobců, kteří leckdy nekvalitní materiál atestují pouze sekundárně, bez potřebné spolehlivosti). Proto je při objednávkách od distributorů nezbytné identifikovat výrobce a jeho metrologickou autorizaci a kvalifikaci.

U konkrétních materiálů skupin je možno konstatovat zlepšení situace u legovaných ocelí (komplexní nabídka kvalitních RM Vaskutu Budapest, nová sada ÚVZÚ ŠKODA Plzeň 1987) a nízkolegovaných litin (nová sada "8x8" VÚ ČKD PRAHA).

RM OXIDICKÝCH HUTNÍCH MATERIÁLŮ

O. BLAHOŽ, B. ŠVARDALOVÁ, Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava

VZÚ NHKG se zabývá výrobou RM již řadu let. RM jsou vyráběny jako sady ve dvou úrovních: jako státní RM a jako podnikové RM. V současné době jsou k dispozici tyto RM:

šestičlenná sada dinasů (státní RM)
 devítičlenná sada šamotů (státní RM)
 osmičlenná sada magnezitů (státní RM)
 šestnáctičlenná sada ocelářenských strusek (podnikové)
 dvanáctičlenná sada aglomerátů (podnikové).
 Jedenáctičlenná sada vysokopečnicích strusek byla vyrobena a otestována ve VZÚ NHKG. Její prodej zajišťuje ČSMÚ Bratislava.
 Sada šesti skel Ø 40mm (setting-up standards) - SUS slouží ke kalibraci, rekalibraci a kontrole rtg. spektrometrů. Nemají certifikované chemické složení. Hodnoty koncentrací u 37 elementů představují hmotnostní procenta vypočtená ze sklářského kmene. Tyto standardy zajišťují kontrolu parametrů přístroje. Jiný způsob přípravy setting-up standardů je možný tavením boritanových skel se syntetickými přísadami potřebných oxidů. K tavení se využívá přetavovacích pecí ITZ-1 a ELZ-1 (výrobce ZEZ Rychnov).
 V přípravě je výroba RM z odpadních perel provozních vzorků hutních materiálů, vhodně doplněných oxidy a ředěných tavidlem.

POTŘEBA RM PŘI ANALÝZE OVZDUŠÍ

M. BEZAČINSKÝ, Česká technická inspekce ochrany ovzduší, Praha

Analytické metody jsou základním článkem systému popisujícího ovlivňování životního prostředí průmyslovou činností člověka. Funkce analytických metod je ovlivňována rozmanitostí této průmyslové činnosti. V současné době je v oblasti znečišťování ovzduší používáno dělení na 10 hlavních skupin výrob (dle číselníku REZZO), které se dále rozpadají na celkem 133 podskupin. Z tohoto členění vyplývá velký počet požadovaných referenčních materiálů.

Toto množství se dále zvětšuje počtem prvků a sloučenin, sledovaných v emisích. Hygienické předpisy ČSSR uvádějí celkem 127 položek organického charakteru a 77 položek anorganického charakteru (Příloha č. 6/1986 k časopisu Acta hygienica, epidemiologica et microbiologica). Dále vyhláška ministerstva zdravotnictví č. 59/72 Sb uvádí celkem 253 radioaktivních izotopů a jejich nejvyšší přípustné a mezní dávky. Navíc je třeba doplnit i základní fyzikální formy emisí, které opět zmožují požadavek na počet referenčních materiálů. Emise jsou tedy buď tuhé (částicové) nebo tekavé (kondenzace schopné nebo vodorozpuštěné a reálné plyny).

Pokud zůstaneme jen u ochrany ovzduší, pak pro každý prvek nebo sloučeninu by bylo potřeba 3 referenčních materiálů, které by navíc měly svoji matricí odpovídat složení technologických materiálů nebo zplodin.

V současné době jsou na našem trhu k dispozici tři RM reprezentující tuhé emise ze spalování uhlí (ÚŘE Košice). Dále je možné použít RM dovozních z USA od NBS s výhradami k odlišnému složení matrice těchto materiálů. Dílčím způsobem lze využívat i některé geologické RM (ÚNS Kutná Hora).

Tvorba RM je tedy pro oblast ochrany ŽP činnost velice komplikovaná, avšak záslužná, neboť bez těchto materiálů jen těžko můžeme získávat informace odpovídající objektivní realitě.

NEHOMOGENITA - NÁVRH JEDNOTNÉ KONCEPCE

K. BIČOVSKÝ, Výzkumný ústav ČKD, Praha

Společenská praxe vyžaduje od analytického systému analytickou výpověď - tj. analytický výsledek, přiřazený určitému reálnému celku - subjektu rozhodování. Chyba analytické výpovědi pak se stává z chyby analytického výsledku a chyby reprezentace. Ta je dána účinností s jakou realizovaný algoritmus vzorkování eliminovat nehomogenitu celku, tedy

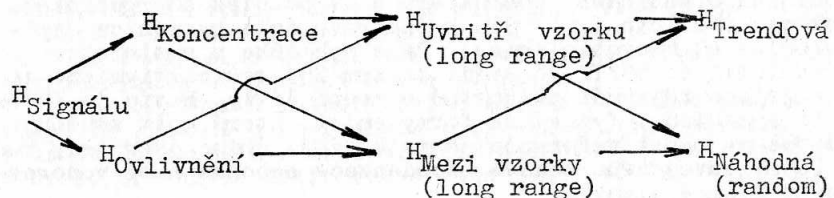
$$s_R = (1 - e_{VZ}) s_H$$

kde s_R je chyba reprezentace, s_H standardní odchylka, charakterizující nehomogenitu a e_{VZ} účinnost vzorkování. Pro popis

a kvantifikaci nehomogenity je třeba jednotné a jednoduché teorie. Tato potřeba je stále aktuálnější, protože:

- stále větší přesnost analytického výsledku se vyžaduje a díky moderním automatickým analytickým systémům i dosahuje, tím se dříve relativně nevýznamná nehomogenita stává významnou
- analyticky se charakterizují a tedy vzorkují stále větší a komplikovanější celky.
- Současná teorie nehomogenity má dva hlavní nedostatky:
 - nejednotné a neúplné systémové třídění jednotlivých forem nehomogenity
 - nekompatibilita teoretických aparátů pro kompaktní a dělené materiály.
- To znemožňuje kvalifikovanou predikci při jejich vzájemných převodech.

Prvým nedostatkem lze překlenout přijetím univerzálního schématu vzájemných vazeb dílčích forem nehomogenity H.



Experimentálně je přímo přístupná jen H_S , k ostatním formám lze dospět dedukcí, doplňujícími experimenty a jejich vyhodnocením.

Druhým nedostatkem umožní řešit pojem "nehomogenitního útvaru", definovaného pro kompaktní i dělené materiály jako část celku, ohraničená určitou změnou koncentrace (skokem nebo inflexí koncentračního gradientu). Pro chybu náhodné nehomogenity pak platí

$$s_H^2 = s_C^2 \cdot K_U \cdot n^{-1}$$

kde s_C je směrodatná odchylka koncentrace mezi nehomogenitními útvary a K_U koeficient, zahrnující korekci na rozdělení koncentrace a hmotnosti (velikosti) nehomogenitních útvarů, n jejich počet. Aplikaci vztahu na obě formy materiálu a různé způsoby odběru analyzovaného množství při analýze umožní příslušné vyjádření n , např.

$$n = \frac{W}{w}$$

pro dělený materiál s navázkou W a průměrnou hmotností zrna w , nebo

$$n = \frac{1}{2} \left(\frac{d}{l} \right)^2$$

pro analýzu kruhového terče kompaktního materiálu o průměru d a průměrném lineárním rozměru nehomogenitního útvaru l . Při experimentálním testu nehomogenity metodou s chybou s_A dají výsledky chybu s_T .

Vztah
$$s_H^2 = s_T^2 - s_A^2$$

má platnost omezenou mezi

$$K_U \cdot n^{-1} < 1$$

(tj. odběr více, než jednoho nehom. útvaru) a

$$(F - 1) s_A^2 = M_H < s_H^2$$

kde M_H je mez detekce nehomogenity, odvozená z s_T^2 , která podle příslušného Snedecorova kritéria již významně převyšuje s_A^2 .

Navržený přístup umožní experimentálně určit odhad počtu nebo velikosti nehomogenitních útvarů, meze detekce nehomogenity a z toho nepřímo chybu metody a zejména vymezit oblast optimalizace, ve které změna analyzovaného množství může reálně měnit vliv nehomogenity na výsledek. Z toho lze pak dále i optimalizovat vzájemné převody obou forem materiálu, např. zabránit nadbytečnému rozmělnování kompaktního materiálu.

SYNTECKÉ REFERENČNÍ MATERIÁLY PLYNŮ V KOVECH

Z. ČÍŽEK, ÚVZÚ k.p. Škoda Plzeň

Stanovení obsahu plynných (kyslík, dusík, vodík) a některých dalších nekovových (síra, uhlík) prvků v kovech se v současné době převážně provádí pomocí přístrojů, pracujících na principu ohřevu analyzovaného vzorku na vysokou teplotu v inertní či reaktivní atmosféře a následné detekce definovaných plynných sloučenin (CO , CO_2 , N_2 , H_2 , SO_2) metodou IČ-spektrometrie, hmotnostní spektrometrie, resp. dalších technik. Řada problémů, specifických pro daný obor zejména ve vztahu ke stanovení kyslíku, dusíku a vodíku (nízké koncentrace sledovaných prvků na hladině 10^{-1} až 10^2 ppm, různé formy jejich výskytu v kovu atd.) je zdrojem mnoha potíží při kalibraci analyzátorů a tím příčinou často nesprávných výsledků analýz. Dosavadní způsob kalibrace přístrojů pro stanovení plynů resp. stopových obsahů síry a uhlíku v kovech pomocí metalurgicky připravených kovových referenčních materiálů je limitován velmi úzkou světovou nabídkou kvalitních RM. Příčinou je v podstatě nemožnost vyrobit referenční materiály řízeným "nalegováním" zvoleného množství plynu do kovu, velmi obtížná atestace hotových RM a tím i malá spolehlivost atestovaných hodnot a v případě vodíku i malá stabilita RM. Méně používaný způsob kalibrace, založený na principu dávkování definovaného množství čistých plynů do detekčního systému přístroje, je negativně ovlivněn faktem, že nepostihuje vysokoteplotní reakci vzorku a vznik stanovených plynných složek.

Jako velmi účelná cesta pro řešení problematiky kalibrace přístrojů pro stanovení plynů v kovových i některých nekovových materiálech se projevilo využití tzv. syntetické kalibrace pomocí synteticky připravených referenčních materiálů. Princip uvedených technik je založen na kombinaci vhodného kovového nosiče a standardního přídatku mikromnožství roztoku definované chemikálie obsahující stanovovaný prvek. Jako nosič lze s výhodou použít čistý hliník, cín, nikl resp. další kovy s nízkou hodnotou slepé zkoušky, a to ve formě tenké fólie

nebo mikrokelímku. Z chemikálií nesoucích stanovovaný prvek k danému účelu velmi dobře vyhovují např. dusičnan draselný jako zdroj současně kyslíku a dusíku, octan sodný jako zdroj vodíku, síran draselný jako zdroj síry a další. Praktické provedení přípravy jakékoliv sady RM spočívá v nadávkování potřebného množství příslušného standardního roztoku mikrobyretou nebo mikropipetami do kelímků-kapslí z kovového nosiče, vysušení při vhodné teplotě, uzavření kapslí a provedení kalibrace. Ověřeno bylo, že takto připravený reakční systém se za vysoké teploty chová zcela analogicky jako kovový RM včetně teploty a mechanismu vzniku příslušné plynné sloučeniny.

ZÁKLADNÉ PRINCÍPY METROLÓGIE CHEMICKÝCH MERANÍ

D. KORDÍK, Československý metrologický ústav, Bratislava

Meranie v chémii, podobne ako v ostatných vedných disciplínach, je základnou činnosťou pri získavaní poznatkov o vlastnostiach látok a kontrole technológií ich spracovania.

Metrologický prenos jednotiek SI v najširšom ponímaní je proces odovzdávania hodnôt od najvyšších štátnych etalónov do celej sústavy merania. Tento proces možno vykonávať buď prostredníctvom univerzálnych fyzikálnych konštánt alebo prostredníctvom materializovaných etalónov, tzv. referenčných materiálov.

Najnutnejšia potreba prenosu jednotiek napr. pre vážkovú analýzu je hodnota jednotky hmotnosti, pre odmernú analýzu je hodnota jednotky hmotnosti a dĺžky (objem), pre termickú analýzu je hodnota jednotky hmotnosti, dĺžky a teploty atď. pri zachovaní požiadaviek hierarchie nadvaznosti jednotlivých veličín, čo býva obyčajne pracné a ekonomicky náročné.

S rozvojom instrumentácie nadobúda čoraz väčší význam prenos jednotiek prostredníctvom referenčných materiálov, ktoré prenášajú súčasne celý súbor jednotiek potrebných pre meranie. Adjustácia správnych hodnôt jednotiek pre meradlo alebo metódu sa uskutočňuje aplikáciou referenčných materiálov pri kalibrácii. Tento prenos je metrologicky jednoduchší a ekonomicky prijateľnejší.

Súčasný stav rozvoja referenčných materiálov pre chemické merania v medzinárodnom meradle /1,2/ poskytuje dostatočný výber látok pre kalibráciu väčšiny chemickej instrumentácie a metód, overený dlhodobou praktickou skúsenosťou /3/. Stav rozvoja referenčných materiálov v ČSSR /4/ pri zabezpečovaní chemických meraní v oblasti pH-metrie, ionometrie, titrimetrie, spektroskopie a plynovej chromatografie je určený úrovňou rozvoja vedeckovýskumnej základne ČSMU a aplikáciou výsledkov výskumu pri ich výrobe.

Literatúra

1. NBS Special Publication 260-1984-1985 Catalog, Washington, 1984
2. Herrington R.G., Pure and Appl. Chem. **40**, (1974), 400

3. Alvarez R., et al. Anal. Chem. **54**, (1982) 1226A
4. Dubová M., a kol.: Čs. standardizace **10**, (1985), 379

MOŽNOSTI ATESTÁCIE RM SPEKTROSKOPICKÝMI METÓDAMI

V. PÄTOPRSTÝ, Československý metrologický ústav, Bratislava

Jedným z problémov atestácie RM chemického zloženia je výber vhodnej metódy stanovenia. V hierarchii spôsobov atestácie RM sú najvyššie hodnotené tzv. definičné metódy. Ich demonštrácia v meracom procese musí vykazovať zanedbateľnú systematickú chybu a vysokú úroveň presnosti. Musia byť založené na riadnych teoretických predpokladoch.

Ľubovoľnú analytickú procedúru možno dostatočne všeobecne formulovať vzťahom

$$X = f(c_i) \quad (1)$$

kde c_i je koncentrácia (množstvo) determinovanej zložky i , a X je meraný signál, ktorý môže reprezentovať ľubovoľnú fyzikálnu veličinu. Znalosť teoretického vyjadrenia tejto funkcie umožňuje priamy výpočet koncentrácie z jediného merania. Takéto metódy kvantitatívnej analýzy sa označujú ako nezávislé. Z dôvodov problematičnosti exaktného vyjadrenia funkcie $f(c_i)$

mnohými fyzikálnochemickými metódami a tiež z dôvodov nízkej systematickej chyby a nadvaznosti použitého RM (závažie) na štátny etalón, sa pri atestácii RM najčastejšie využívajú klasické metódy analýzy - gravimetria a volumetria. Ich aplikácia na stopové analýzy je však problematická. Jednou z alternatív je využitie spektroskopických metód.

S ich použitím sú spojené dva principiálne problémy. Prvým je exaktné vyjadrenie vzťahu (1), druhým je kalibrácia meracieho zariadenia vzhľadom na charakteristické parametre, vystupujúce v tomto vzťahu. V metódach atómovej spektroskopie bol vzťah (1) formulovaný pre viaceré techniky merania. Techniky, využívajúce tento spôsob stanovenia môžu pracovať ako nezávislé. Ich presnosť je však pri tomto spôsobe stanovenia pomerne nízka, takže v súčasnom stave rozpracovania ich ešte nemožno zaradiť do kategórie definičných metód.

PŘÍPRAVA RM RUDY VZÁCNÝCH ZEMIN

P. CHOVANEC, Ústav nerostných surovín, Kutná Hora

V minulých letech byla v ÚNS v Kutné Hoře připravena celá řada RM RVHP. V současné době se v ÚNS připravuje vzorek RM rudy vzácných zemin.

Výchozí materiál představuje surovina z lokality Nam-Nam-*Xe* v severním Vietnamu o hmotnosti 600 kg. Hlavními minerály jsou parisit, bastnesit, barytocelestin, ankerit a kalcit.

Celkový obsah oxidů vzácných zemin (TR)₂O₃ je 13,67 %, z toho na čisté prvky připadá: La = 3,079%, Ce = 5,076%, Pr = 0,468%, Nd = 1,492% a Sm = 0,174%. Ostatní analyzované prvky mají následující obsahy: Ba = 14,55%, Sr = 4,80%, Fe = 4,74%, Mn = 0,82%, Ca = 9,64%, SO₄ = 18,12%, CO₃ = 20,53%.

Technologická příprava, kontrola homogenity a statistické vyhodnocení analýz bylo prováděno podle unifikované metody, schválené Stálou komisí RVHP pro spolupráci v oblasti geologie (SKG).

Příprava RM zahrnovala v sobě následující postupy: drcení (čelistové drtiče a válcový drtič), mletí (vibrační mlýn 2001), třídění hrubších podílů (síťový třídič Allgaier), homogenizace a kvartace (kvartovač Retsch).

Homogenita u RM byla kontrolována pomocí obsahů Fe, Mn, Ba, Sr, La, Ce, které byly získány rentgenfluorescenčně. Analýzy uvedených obsahů prvků byly získány od 30 vzorků, vybraných z jednotlivých kvartů, přičemž u každého vzorku bylo stanovení obsahu prvku provedeno 4krát.

Způsoby sledování homogenity jsou u RM RVHP dva a je nutné, aby se oba způsoby shodovaly.

První způsob využívá srovnávání rozptylů obsahů jednotlivých prvků mezi vzorky a uvnitř vzorků F-testem. Porovnání tabulkových a zjištěných hodnot prakticky charakterizuje homogenitu.

Druhý způsob ověřování homogenity je pomocí relativní hodnoty směrodatné odchylky, která u RM nesmí překročit 1/3 hodnoty, obsažené v tabulkách ze směrnice SKG.

Při přípravě RM RVHP nebývá lehké splnit požadavky na homogenitu. RM rudy vzácných zemin není výjimkou. Výsledky z posledních rentgenfluorescenčních analýz ukazují na splnění požadavků na RM RVHP. Kromě rentgenfluorescenčních analýz se k testování na homogenitu ještě využije neutronové aktivační analýzy a nového speciálního analyzátoru DCP.

PRÍPRAVA A HOMOGENITA REFERENČNÉHO MATERIÁLU ECO A OK.

M. KALINČÁK, Š. BARTHA, Ústav rádioekologie a využitia jadrovej techniky, Košice

Naše pracovisko okrem iných úloh rieši taktiež problematiku prípravy referenčných materiálov (RM) pre potreby analýz vzoriek životného prostredia, ktorých realizačným výstupom sú konkrétne RM rôznych zložiek životného prostredia. Doteraz sme pripravili sadu troch RM úletových popolčiekov z energetických zariadení spalujúcich hnedé uhlie, ktorá je už komerčne prístupná užívateľom, buď ako komplet, ale aj jednotlivo pod označením ENO, EOP a ECH.

Táto sada sa v súčasnosti doplňuje o RM ECO podobného charakteru s tým, že bude atestovaný na obsah esenciálnych a toxických prvkov.

Ďalší RM, označený ako OK, ktorý sa pripravuje, má charakter úletu z oblasti čiernej metalurgie - oceliarský úlet.

Homogenizácia oboch RM bola uskutočnená v otáčajúcom sa polyetylénovom sude počas 48 hod., resp. 4 hodiny.

Štatistické testy homogenity sa uskutočnili pomocou F - testu (zhodnosť rozptylov oboch priemerov), t-testu (Student) a G-testu (Cochran), pričom ako testovaný súbor bol zvolený súbor analýz z flastičiek náhodne vybraných z celého procesu ich naplnovania v počte 15 ks a ako referenčný súbor paralelných 15 analýz vzoriek odobraných z jednej flastičky a 10 analýz bolo uskutočnených z jedného zásobného roztoku. Všetky testy homogenity ukázali, že RM je možné považovať na hladine významnosti 95 % za homogénne pre navážky 0,1 g.

Pre oba RM boli robené testy homogenity rovnakým spôsobom. Boli vybrané prvky, u ktorých boli rôzne obsahy v závislosti na zrnitosti a súčasne boli dobre stanoviteľné. Boli to nasledovné prvky:

Cr, Fe, Mg, Mn, Ni metódou AAS

Ca, K, Sr metódou plamenovej emisnej spektrometrie.

POŽADAVKY NA HOMOGENITU REFERENČNÝCH MATERIÁLOV HORNIN A NEROSTNÝCH SUROVIN

J. DEMPÍR, Ústav nerostných surovin, Kutná Hora

Homogenita zložiek referenčných materiálov hornin a nerostných surovin sa posudzuje vzhľadom k chybe analytické metódy, ktorou budú tyto zložky analyzované, a vzhľadom k navážke referenčného materiálu, ktorá bude vzata do práce. Experimentálne se při kontrole homogenity postupuje tak, že se v náhodně vybraném souboru dílčích vzorků určí obsahy těch složek, které jsou podezřelé jako nositelé heterogenity. Získané výsledky se zpracují analýzou rozptylu, tj. celkový rozptyl dat se rozloží na rozptyl mezi vzorky s_1^2 a na rozptyl uvnitř vzorků s_2^2 . Oba rozptyly se testují F testem. Vypočte se testovací kritérium $F = s_1^2/s_2^2$ a porovná se s kritickou hodnotou $F(\alpha, f_1, f_2)$, kde f_1 jsou stupně volnosti rozptylu s_1^2 a f_2 jsou stupně volnosti rozptylu s_2^2 . Je-li $F < F(\alpha, f_1, f_2)$, je mírou heterogenity složky, vyjádřené jako střední kvadratická odchylka s_{het} , druhá odmocnina z rozptylu s_1^2 , tedy $s_{het} = \sqrt{s_1^2}$. Je-li $F \geq F(\alpha, f_1, f_2)$, vypočte se s_{het} ze vztahu:

$$s_{het} = \sqrt{\frac{1}{n} (s_1^2 - s_2^2)},$$

kde n je počet paralelních stanovení provedených na jednom vzorku.

Rozložení zkoumané složky v referenčním materiálu se považuje za dostatečné homogenní, je-li splněn vztah:

$s_{het} \leq \frac{1}{3} s_{an}$, kde s_{an} je směrodatná odchylka analytické metódy, které bude k analýze složky použito.

SOUČASNÝ STAV REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ PRO ANALÝZU VZORKU Z ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

I. OBRUSNÍK, Ústav jaderného výzkumu, Řež

V posledních letech vzrůstají spolu s nároky na počet a šíři analýz vzorků z oblasti životního prostředí i nároky na kvalitu výsledků těchto analýz. Je to především proto, že na základě analytických výsledků jsou často dělána závažná rozhodnutí. Moderní analytické metody, zvláště pro stanovení stopových koncentrací složek, mají obvykle srovnávací charakter a vyznačují se dobrou přesností, avšak ne vždy dobrou spřísněností získávaných výsledků. Proto je třeba kvalitu získávaných výsledků systematicky kontrolovat. Jednou z možností zabezpečení jakosti (quality assurance) analýz je použití referenčních materiálu (RM). Dobrý program zabezpečení jakosti může výrazným způsobem zlepšit kvalitu analytických dat.

RM lze v analytice využít v zásadě třemi způsoby: pro kalibraci měřicího systému, jako kontrolní vzorky při prověřování kvality analytického systému a konečně při vývoji nových technik a postupů. Podle nedávného přehledu vypracovaného Mezinárodní agenturou pro atomovou energii (IAEA) /1/, je v oblasti stanovení stopových prvků ve vzorcích z životního prostředí, ať již biologického nebo nebiologického charakteru, zatím k dispozici cca 98 RM na úrovni atestovaných RM (CRM) a z tohoto počtu jsou pouze tři RM vyráběny v zemích RVHP (konkrétně RM elektrárenských popílků z ÚRVJT Košice). Z 59 CRM pro analýzu biologických vzorků není žádný vyráběn v zemích RVHP!

Určitým problémem při použití RM je i to, že pokud máme RM k dispozici, bývá atestován poměrně malý počet prvků a pokud jsou koncentrace prvků atestovány, bývají intervaly spolehlivosti atestovaných hodnot poměrně široké. To je nevýhodou zvláště v těch případech, chceme-li RM použít ke kalibraci. Z tohoto důvodu nelze obvykle pro analýzu biologických a některých dalších materiálů použití RM ke kalibraci doporučit.

Situace s dostupností CRM pro analýzu vzorků z životního prostředí je v ČSSR i v zemích RVHP mnohem horší než v oblastech s větší tradicí s použitím CRM, jako je geologie nebo metalurgie. S výjimkou CRM popílků z Košic je třeba prakticky všechny CRM pro sledování životního prostředí dovážet, což představuje značné devizové nároky. Často bývají s objednávkami CRM z dovozu administrativní potíže, dodací lhůty jsou dlouhé a v neposlední řadě takto získané CRM nejsou používány rutinně a pravidelně, jak by tomu mělo být, nýbrž vzhledem k jejich obtížnému získávání pouze sporadicky.

Ke zlepšení situace s CRM pro analýzu vzorků životního prostředí u nás bude třeba věnovat mnohem větší úsilí přípravě vlastních CRM tohoto typu, lépe organizovat dovoz a koordinovat výrobu CRM v rámci RVHP podobným způsobem, jak se tomu děje v současné době v zemích EHS. Pro zvýšení tlaku na výrobu a dovoz CRM bude rovněž vhodné zahrnovat postupně program zabezpečení jakosti analýz do nových norem a předpisů pro analýzy

ve všech rezortech, kterých se problematika životního prostředí dotýká.

Literatura

1. Y. Muramatsu, R.M. Parr: Survey of currently available RMs for use in connection with the determination of trace elements in biological and environmental materials. Report IAEA/RL/128, Vienna, Dec. 1985.

PROBLEMATIKA RADIOMETRICKÉHO ROZBORU VOD

J. PAZDERNÍK, Výzkumný ústav vodohospodářský, Praha

Na semináři "Kvalita analytických výsledků při sledování životního prostředí" byla diskutována otázka uzančnicích metod se závěrem, že uzančnicích metod významně ubývá. Přesto jsou tyto metody ve značné míře aplikovány ve vodním hospodářství.

Současná doba klade stále se zvyšující požadavky na kvalitu analytických výsledků, užívaných ve vodním hospodářství. Zkvalitňování analytických dat je bez pochyb, jde-li o stanovení jednoznačně definované složky, obsažené v analyzovaném vzorku. V případě radiometrického rozboru vod jsou to kupř. stanovení objemové aktivity ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^3H a dalších radionuklidů v oblasti sledování jaderně energetických centrál nebo koncentrace uranu a objemové aktivity ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po a dalších přírodních radionuklidů v oblasti sledování radioaktivního znečištění při těžbě a zpracování radioaktivních surovin. Všechna vyjmenovaná stanovení jsou poznamenána poměrně pracným anebo přístrojově náročným zpracováním analyzovaného vzorku, někdy obojím.

Vedle těchto jednoznačně definovaných složek analyzovaného vzorku jsou prováděna velmi rozšířená stanovení screenin-gová, někdy označovaná též jako stanovení expresní, jindy jako tzv. rychlé metody, běžný rozbor apod. V oblasti radiometrie odpadních, povrchových a pitných vod je to kupř. tzv. celková objemová aktivity alfa a obdobně celková objemová aktivity beta. Jde o stanovení, zahrnující přítomné radionuklidy s rozpadem alfa nebo v druhém případě s rozpadem beta rozdílnou měrou, některé z nich nepostihují vůbec. Jedná se tedy o stanovení, kdy je detegována skupina radionuklidů.

Stanovení tohoto druhu nejsou ničím neobvyklým. Svědčí o tom řada publikací v celosvětovém měřítku ze zcela poslední doby. Část z nich je zaměřena na ujednocení vyjmenovaných metod. Jsou to kupř. normy ISO, Standardní americké metody a další předpisy tohoto typu. Další publikace informují o výsledcích průzkumů, rovněž získaných v nejrůznějších částech světa, a to užitím zmíněných metod. V této situaci jde o to, vymezit přiměřené místo jejich využití, umožnit těmto metodám kontakt s metodami analytické chemie, které disponují všemi metrologickými a dalšími znaky, jež jsou pro tento obor charakteristické, a přisoudit získaným datům přiměřený význam. V oblasti radiometrie je i výpověď výsledku informativní analytické me-

tody užitečná, jestliže je daná metoda pojata tak, aby jí získaná data byla dostatečně konservativní, bez rizika nesprávného závěru. Pak pomocí orientační metody lze s určitou tolerancí konstatovat, zda objemová aktivita kupř. vody ve zvoleném odběrovém místě je ještě v oblasti přípustné úrovně, nebo zda již tato úroveň byla přestoupena. A to zejména tehdy, kdy v rámci období sledování můžeme předpokládat poměrné zastoupení jednotlivých radionuklidů, podílejících se na hodnotě "sumární" aktivity, za přibližně stálé. Metrologicky jednoznačně definované stanovení jednotlivých radionuklidů stačí pak nasadit pouze na případy rozborů vzorků s hraničními úrovněmi celkových objemových aktivit.

RECENZE

W.R.Wolf (Ed.)

BIOLOGICAL REFERENCE MATERIALS. Availability, Uses and Need for Validation of Nutrient Measurement.

(Biologické referenční materiály. Dostupnost, užití a potřeba pro ověření stanovení živin)

J. Wiley and Sons, New York 1985, 425 stran

Kniha shrnuje nejdůležitější příspěvky přednesené na 10. setkání Federace analytických a spektroskopických společností (FACSS) ve Filadelfii v září 1983. Cílem setkání bylo zlepšit kvalitu analýz biologických materiálů (BM). Hlavním bodem byl vývoj a rozšíření referenčních materiálů (RM) biologického původu a dalších homogenních dobře charakterizovaných biologických materiálů. Důraz byl kladen též na zlepšení analytického systému při analýze živin. Celá kniha, kterou dal dohromady editor W.R.Wolf, je rozdělena do šesti základních částí takto:

- 1) Atestované referenční materiály (CRM) biologického původu, které jsou v současné době dostupné nebo ve stadiu přípravy.

Kapitola obsahuje příspěvky H.J.M.Bowena, autora RM karpového listí a dále příspěvky zástupců renomovaných institucí, zabývajících se přípravou biologických RM, jako je americký National Bureau of Standards (NBS), Mezinárodní agentura pro atomovou energii (IAEA), Community Bureau of Reference - BCR ze zemí Evropského hospodářského společenství atd. RM pro analýzu biologických materiálů mořského původu se zabýval S.S.Berman. O současné situaci s dostupností biologických RM referovali W.E.Wolf a M.Ihnat - konstatují neuspokojivou situaci s RM pro tuto oblast, zejména pro analýzu potravin. Předpokládá se, že současné programy pro přípravu a atestaci nových RM v řadě zemí by měly tuto situaci postupně zlepšit.

- 2) Homogenizované a dobře charakterizované materiály.

Tyto materiály nemají statut RM, avšak nacházejí široké použití v denní praxi při zabezpečení jakosti analýz biologických materiálů. V této části jsou příspěvky o přípravě těchto materiálů v italské Ispře (H.Muntau), dále o přípravě těchto materiálů na bázi kukuřice a hovězího masa (M.Ihnat a W.R.Wolf) i materiálů typu hovězího krevního séra (C.Veillon a kol.). Zajímavá je i příprava RM pro analýzu celkové denní dávky potravy (W.R.Wolf a M.Ihnat) - tento RM bude vhodný při stanovení celkového denního příjmu důležitých prvků.

- 3) Materiály pro řízení jakosti při analýze živin.

Tato kapitola shrnuje články o přípravě RM a dalších kontrolních materiálů pro stanovení organických složek v potravě.

- 4) Dlouhodobé uchovávání vzorků z oblasti sledování životního prostředí.

Důležité příspěvky v této části se týkaly zabezpečení jakosti a protokolů při odběru a přípravě biologických vzorků k

analýze (R. Zeisler a S.A. Wise) i dlouhodobého uchovávání (vytvoření "banky") různých vzorků z oblasti životního prostředí v NSR (M. Stoeppler).

5) Záznam z diskuze o potřebách a užití RM.

Tato diskuze byla řízena H.S. Hertzem a W.R. Wolfem a shrnuje názory zúčastněných odborníků na řadu aktuálních otázek spojených s výběrem biologických RM, jejich uchováváním, atestací spod.

6) Dodatek

Tato poslední část knihy obsahuje upravenou publikaci amerického NBS No. 635 (editor S.A. Margolis) "Referenční materiály pro stanovení živin organického původu". Organické složky potravy jsou stále důležitější, a proto je třeba věnovat jejich stanovení stále větší pozornost. To by se mělo projevit v mnohem intenzivnější přípravě RM tohoto typu.

Knihy je pro svůj obsah velice aktuální, neboť se přímo zabývá zkvalitňováním dat při analýze biologických vzorků. V procesu zkvalitňování hrají velmi důležitou roli referenční materiály a jejich správné použití.

Přesto, že kniha je vlastně jakýmsi sborníkem ze symposia, byla k tisku připravena velice pečlivě a řada příspěvků i diskuze (část 5) byla pro tisk patřičně upravena. Z knihy vyplývá současná složitost situace v analýze biologických materiálů, zvláště při stanovení stopových prvků a organických složek. Proto lze tuto knihu vřele doporučit jak odborníkům zabývajícím se vlastní analýzou biologických vzorků, tak i odborníkům z oblasti výživy, hygieny, zemědělství a lékařství, kteří analýzy biologických vzorků potřebují při řešení své problematiky.

I. OBRUSNÍK

Ústav jaderného výzkumu, Řež

VÝZVA K ÚČASTI NA MEZILABORATORNÍCH ANALÝZÁCH NOVÝCH RM

1) Komise pro stopovou analýzu Polského výboru analytické chemie při Polské akademii věd se na nás obrátila s prosbou, zda by se někteří naši analytici mohli zúčastnit mezilaboratorních analýz za účelem atestace (certifikace) obsahu prvků v nových referenčních materiálech (RM) - v apatitovém koncentrátu (CTA-AC-1) a v jemném popílku (CTA-FPA-1).

Apatitový koncentrát pochází z poloostrova Kola (SSSR) a byl připraven prof. Dr. U. Glabyszem (Polytechnický institut Štětín). Materiál byl proset na velikost částic menší než 0,125 mm. Složení materiálu (přibližně) je následující (v %):

Ca	31,5 - 37,5	Ti	0,2 - 0,3
P	15,5 - 17,5	Na	0,3 - 0,4
F	1 - 4	K	0,2 - 0,3
Si	1 - 2	Mg	0,05
Al	0,2 - 0,5	suma vzácných zemin	0,1
Fe	0,3 - 0,4		

Apatitový koncentrát, který je též používán jako surovina pro výrobu kyseliny fosforečné a hnojiv, je zajímavý pro geochemiky i pro chemiky zabývajících se životním prostředím, zejména pro obsah vzácných zemin a uranu.

Jemný popílek byl připraven Dr. M. Maluseckou (Odd. využití odpadů z elektráren, Katovice) a pochází ze třetí zony elektrofiltrů z elektrárny Koziencice (PLR). Více než 93% materiálu projde sítem s oky 0,06 mm.

Materiál má následující přibližné chemické složení (v %):

SiO ₂	47 - 49,5	K ₂ O	2,5 - 3,5
Al ₂ O ₃	29 - 30	TiO ₂	1 - 1,5
Fe ₂ O ₃	7 - 7,5	MgO	2,5 - 3,5
CaO	3 - 4	P ₂ O ₅	0,2
Na ₂ O	2,5 - 3,5		

Hustota popílku je 2,53 g/cm³. Tento materiál by měl být typický pro popílky emitované z elektráren spalujících polské uhlí z hlubinných dolů a měl by především reprezentovat frakci relativně obohacenou vzhledem k nejtěžkým stopovým prvkům.

Všichni zájemci o tyto mezilaboratorní analýzy si mohou vyžádat zaslání vzorků budoucích RM na adrese:

Prof. Dr. hab. R. Dybczynski
Dept. of Anal. Chemistry
Institute of Nuclear Chemistry and Technology
03-195 WARSAW, Dorodna 16, Poland

Anonymita účastníků mezilaboratorních analýz bude zajištěna kódováním laboratoří. Každý účastník dostane pouze své kódové číslo. Po zhodnocení výsledků dostane účastník atest (cer-

tifikát) shrnující "doporučené hodnoty" koncentrací spolu s neurčitostí pro stopové prvky a k tomu ještě 50 g příslušného RM. Úplná zpráva o této mezilaboratorní analýze bude publikována v odborné literatuře.

Podmínky pro účastníky mezilaboratorních analýz: Každý účastník dostane 10 g vzorku požadovaného materiálu spolu s dalšími nezbytnými informacemi. Zájemci mohou analyzovat pouze jeden z obou RM a stanovit pouze ty prvky, které jsou pro ně zajímavé nebo které dovedou dobře stanovit.

Výsledky by měly být zaslány na uvedenou adresu do 30.9.1987 (apatitový koncentrát) a do 30.1.1988 (jemný popílek).

2) Další RM pro kontrolu životního prostředí jsou připravovány v Ústavu radioekologie a využití jaderné techniky, Košice. Po úspěšné atestaci obsahů více než 20 prvků v RM úletových popílků z elektráren spalujících hnědé uhlí ENO, EOP a ECH, které již byly schváleny jako RM v rámci RVHP a které si zájemci mohou objednat na níže uvedené adrese, budou letos dokončeny atestační analýzy dalšího RM elektrárenského popílku ECO a RM úletu z ocelářské metalurgie OK.

Nově je připravován RM úletu z barevné metalurgie, jenž bude v průběhu letošního roku distribuován k mezilaboratorním analýzám. Tento materiál byl odebrán v závodě na výrobu mědi, Krompachy a má následující přibližné chemické složení (v %):

Cu	19 - 20	K	0,6 - 0,8
Fe	18 - 22	Mg	0,7 - 0,9
Zn	6 - 7	Ni	0,05 - 0,07
Ca	4 - 5	Mn	0,05 - 0,06
As	3 - 4	Sr	0,03 - 0,04
Sb	1 - 2	Cr	0,02 - 0,03
		In	0,006

Podmínky pro účastníky mezilaboratorních analýz jsou prakticky shodné s předěle uvedenými. Zájemci o nákup již hotových RM a o účast v mezilaboratorních analýzách si mohou vyžádat další informace na adrese:

RNDr. Miroslav Kalinčák
Ústav radioekologie a využití jaderné techniky
Komenského 9, p.p A-41
040 61 Košice

Československým analytikům lze účast v těchto mezilaboratorních testech vřele doporučit, neboť bude znamenat nejen přínos v získání nedostatkových RM, ale i možnost otestovat si schopnosti a způsobilost laboratoře a zároveň i možnosti používaných analytických metod a konkrétních postupů. To by mělo značnou měrou přispět ke zkvalitnění analytických výsledků získávaných v zúčastněných laboratořích.

Ivan OBRUSNÍK
předseda komise pro RM

NABÍDKA

Kazetu 9x30 cm pro spektrograf PGS 2 (C. Zeiss, Jena) nutně potřebují v GEOINDUSTRII (170 04 Praha 7, U průhonu 32, prom. chem. Helena Prokopová) a naopak nabízejí držák elektrod pro tento přístroj FS 11 a dále spektrograf Q 24 bez generátoru.

Moravské šamotové a lupkové závody, n.p. závod 06, 568 02 Svitavy, nabízejí k odprodeji 2 ks fotoelektrický pyrometr FEP 2 (VEB Messgeraterwerk Magdeburg, NDR). Zájemci nechtě se v závodě obrátit na vedoucího technologické laboratoře Dr Z. Kočvaru.

Československá spektroskopická společnost při ČSAV
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1

Redakce : Dr.Milan Fara, CSc

Techn.redakce : P.Vampolová. Redakční uzávěrka květen 1987

Pouze pro vnitřní potřebu