

PODROBNÉ INFORMACE O PŘÍPRAVĚ VODNÝCH KALIBRAČNÍCH ROZTOKŮ ASTASOL®

POPIS A POUŽITÍ:

Předmětnými referenčními materiály jsou vodné kalibrační roztoky jednotlivých prvků a iontů s certifikovanou resp. přidělenou hodnotou koncentrací v rozsahu od 1 mg/l do 10 g/l (m/v) a od 1 mg/kg do 10 g/kg (m/m) a vodné kalibrační roztoky kombinací prvků a iontů s certifikovanými resp. přidělenými hodnotami koncentrací odpovídajícími konkrétním analytickým potřebám. Jsou vhodné pro všechny analytické techniky analyzující vodný roztok, jako jsou například atomová spektrometrie (AAS, AFS, ICP-OES, ICP-MS), molekulová spektrometrie, iontová chromatografie a některé elektroanalytické metody.

VÝCHOZÍ PRIMÁRNÍ LÁTKY A DALŠÍ POUŽITÉ MATERIÁLY:

Výchozími primárními látkami pro výrobu těchto (C)RM jsou kovy nebo sloučeniny o hmotnosti vypočítané z obsahu certifikované složky a cílového objemu šarže. Jedná se o kovy vysoké a ověřené čistoty (obsah min 99,95%) a dále o sloučeniny stálé a definované stechiometrie a ověřeného obsahu nečistot [1,2]. Subdodavatelé výchozích primárních látek jsou důsledně vybíráni podle pravidel uvedených v ČSN EN ISO 17034 [3], tj. zejména na základě důsledně zavedeného a certifikovaného systému managementu kvality. Každá z výchozích primárních látek musí být doprovázena úplnou potřebnou dokumentací (atestem), zahrnující především deklarovaný obsah hlavní složky a veškeré relevantní údaje týkající se původu a postupu zpracování výchozí primární látky a identifikace a kvantifikace konkrétních nečistot. Údaje obsažené v dokumentech dodávaných výrobcem výchozích primárních látek jsou prověřovány ve zkušební laboratoři výrobce a dalších smluvních akreditovaných laboratořích (stopové kovové nečistoty spektroskopickými metodami jako jsou ICP-OES, ICP-MS, AAS, obsah hlavní složky pak primárními metodami gravimetrickými nebo odměrnými), tak jak ukládá ČSN EN ISO 17034 (ověrka provedená výrobcem ke zvýšení věrohodnosti informací poskytovaných subdodavateli).

K přípravě (C)RM se dále používají podvarově destilované minerální kyseliny a další ultračisté chemikálie (amoniak, peroxid vodíku) a deionizovaná voda, filtrovaná přes membránový filtr o velikosti pórů 0,22 μm a o elektrické rezistivitě 18 M Ω .cm. Obsah nečistot v těchto ultračistých chemikáliích je pravidelně monitorován a pohybuje se na úrovni jednoho $\mu\text{g/l}$ a je tudíž, vzhledem ke koncentraci připravovaných kalibračních roztoků, zanedbatelný.

VÁŽENÍ, MĚŘENÍ OBJEMU A TEPLoty:

K vážení výchozích látek se používají analytické váhy (váha elektromechanická třídy přesnosti 1, pracovní měřidlo stanovené dle platného ověřovacího listu). Váha je v pravidelných intervalech ověřována OI ČMI Praha. Pomocí vlastního kalibrovaného závaží je váha zkoušena při mezikalibračních kontrolách (závaží Mettler, třída F1, 5g a 100g).

K měření teploty se používají kalibrované laboratorní rtuťové nebo lihové teploměry o rozsahu 0 – 50 °C. Měřidla jsou ověřována a kalibrována pověřenými institucemi v předepsaných intervalech.

Veškeré používané odměrné nádoby (odměrné baňky, pipety, byrety) je třídy „A“, kalibrované výrobcem a vybavené příslušnými certifikáty, včetně garantované nejistoty objemu při 20 °C. Kalibrace veškerého odměrného nádobí je prakticky ověřována podle interního předpisu zkušební laboratoře výrobce.

ZNAČENÍ A BALENÍ:

(C)RM jsou dodávány v láhvích z tmavého HDPE nebo skla se šroubovacím uzávěrem z polypropylenu. Skleněné láhve se používají v těch případech, kdy je oprávněná obava z eventuální interakce analytu s povrchem plastové nádoby (rtuť, drahé kovy). Láhve a uzávěry se před naplněním dlouhodobě dekontaminují ve zředěné kyselině chlorovodíkové (5% v/v), poté se několikanásobně vypláchnou deionizovanou vodou a dokonale vysuší. Po naplnění kalibračním roztokem se láhev uzavře šroubovacím uzávěrem, zajistí se parafilmem a zataví se do polypropylenové fólie nebo znovuuzavíratelného hliníkového sáčku.

Láhev je označena štítkem (z chemicky odolného materiálu), na kterém je vždy uveden kód výrobku, kategorie referenčního materiálu, objem jednotkového balení, typ matrice, složení referenčního materiálu, číslo šarže, název a adresa výrobce a další údaje a varovné symboly, které vyžadují příslušné předpisy [4,5].

HOMOGENITA A STABILITA:

Vzhledem k tomu, že (C)RM je roztok, předpokládá se, že je z fyzikálního (thermodynamického) hlediska homogenní. Tento fakt je podpořen dlouhodobou zkušeností výrobce a dalších renomovaných výrobců podobných materiálů. Systematické a plošné testy homogenity se tudíž nevyžadují. V souladu s doporučením ČSN EN ISO 17034 se provádí na vybraných analytech testování homogenity obvyklým způsobem (viz TNI Pokyn ISO 35) a vyhodnocuje se pomocí jednofaktorové analýzy rozptylu (ANOVA). Předpoklad stability a z něj odvozená doba použitelnosti (doba životnosti) a expirační lhůta (doba platnosti) [6] určeného typu a šarže (C)RM vychází z dlouholeté zkušenosti s přípravou obdobných RM a testů možných příčin nestability, jako jsou např: odpařování média z lahvičky (vážením), adsorpce certifikované složky na stěnách obalu (desorpce analytu ze stěn kyselinami a jeho následným stanovením v roztoku), vylučování pevné fáze (vizuální kontrolou roztoku resp. analýzou pevné fáze zachycené na filtru) atp. Vedle toho se stabilita kontroluje nejméně dvakrát po dobu použitelnosti roztoku. Ke kontrole slouží srovnání s nově připravenou šarží (C)RM jiného původu. K této kontrole se používají jak klasické primární analytické metody (gravimetrie, volumetrie), tak některé instrumentální metody (ICP-OES, AAS) pracující v režimu co nejvyšší preciznosti (použití vnitřního standardu, „bracketing“ technika). U vybraných analytů se provádí zrychlený isochronní test stability (obvykle v rozmezí teplot -20 °C až +40 °C). Na základě jeho výsledků se event. upravují instrukce pro dopravu příslušných roztoků k zákazníkovi. Zjištění změny složení (C)RM na úrovni blízké nejistotě jeho certifikované hodnoty jsou důvodem k okamžitému ukončení jeho použitelnosti.

CERTIFIKACE, CERTIFIKOVANÉ A PŘIDĚLENÉ HODNOTY KONCENTRACÍ

A JEJICH NEJISTOTY:

Hodnoty koncentrací CRM/RM jsou certifikovány/přiděleny na základě gravimetrického postupu přípravy podle TNI Pokyn ISO 35 [7] – Vážení a měření objemu. Vychází se z obsahu certifikované složky deklarované dodavatelem primární látky, experimentálně ověřené výrobcem CRM. Certifikovaná/přidělená hodnota je vyjádřena v mg/l nebo g/l (m/v) a v mg/kg nebo g/kg (m/m) a platí pro teplotu $20,0 \pm 0,1$ °C. Nejistota certifikované/přidělené hodnoty je stanovena v souladu s metodikami ISO a EURACHEM [8,9]. Její hodnota je pro certifikované hodnoty obvykle 0,2% (rel.) a pro přidělené hodnoty 0,5% (rel.). Vychází z dílčích standardních nejistot jednotlivých kroků přípravy kalibračního roztoku (vážení výchozí primární látky, odměrné operace a expertního odhadu dílčí standardní nejistoty obsahu certifikované složky ve výchozí primární látce (dominantní složka nejistoty). Výsledná nejistota je rozšířená kombinovaná nejistota vypočtená pomocí koeficientu rozšíření $k = 2$ a je uvedena jako oboustranný polointerval.

Certifikovaná anebo přidělená hodnota koncentrace analytu a její nejistota je experimentálně ověřována pomocí primárních a instrumentálních analytických metod [10]. Hodnoty zjištěné analýzou

nejsou zohledněny v údajích o certifikované hodnotě CRM resp. přidělené hodnotě RM a její nejistotě, ale slouží pouze k potvrzení skutečnosti, že jsou tyto hodnoty pravdivé.

Certifikované hodnoty koncentrace a jejich nejistoty pro konkrétní CRM jsou uvedeny v certifikátu.

Přidělené hodnoty koncentrace a jejich nejistoty pro konkrétní RM jsou uvedeny v identifikačním listu.

NÁVAZNOST A ZABEZPEČENÍ JAKOSTI:

Návaznost na jednotku SI pro hmotnost (1 kg) je zajištěna použitím primární látky s ověřeným obsahem deklarované hlavní složky a gravimetrickým způsobem přípravy CRM/RM. Tato návaznost je pro každou vyrobenou šarži dále potvrzena údaji získanými stanovením certifikovaného analytu primárními a instrumentálními analytickými metodami validovanými mezinárodně uznávanými CRM (SRM NIST, Trace CERT atd.).

Způsob ověření certifikované hodnoty koncentrace, její nejistoty a návaznosti pro konkrétní CRM je uveden v certifikátu.

Způsob ověření přidělené hodnoty koncentrace, její nejistoty a návaznosti pro konkrétní RM je uveden v identifikačním listu.

Výrobce referenčních materiálů pracuje v certifikovaném systému řízení kvality managementu dle ČSN EN ISO 9001 [11] doplněném akreditovaným systémem výroby dle ČSN EN ISO 17034 [3].

Kontrolní laboratoř výrobce je akreditována podle normy ČSN EN ISO/IEC 17025 [12].

SKLADOVÁNÍ A NÁVOD K POUŽITÍ:

Tyto (C)RM musí být uchovávány a skladovány v originálních obalech (ve svislé poloze) při teplotách v rozmezí 5 – 30 °C. Je třeba je chránit před intenzivními zdroji záření (včetně UV-lamp a slunečního záření) a dalšími vnějšími vlivy. Výrobce zaručuje uvedenou dobu použitelnosti a expirace pouze za předpokladu, že je s roztokem správně manipulováno, uzávěr lahvičky je po použití vždy rychle a pevně uzavřen (případně ošetřen parafilmem) a materiál je uchováván za předepsaných laboratorních podmínek. Roztok nikdy nepipetujte z lahvičky a odlitou kapalinu nevracejte zpět do originálního balení (lahvičky). Je třeba důsledně rozlišovat mezi dobou použitelnosti příslušného (C)RM (obvykle 5 let od data výroby) a expirační lhůtou (maximálně 24 měsíců od prvního otevření lahve). Obě hodnoty jsou uvedeny v certifikátu / identifikačním listu. Do certifikátu / identifikačního listu je nutné zaznamenat datum, kdy byla lahev nebo hliníkový sáček s (C)RM poprvé otevřen a datum expirace, které závisí na délce expirační lhůty od prvního otevření lahvičky nebo hliníkového sáčku a to v rámci použitelnosti roztoku. Datum expirace je nutné zaznamenat také na štítek (C)RM. Průnik plynné fáze stěnami tmavého HDPE obalu nebyl pozorován. Dle zkušenosti výrobce k úniku plynné fáze dochází okolo uzávěru láhve, který není plynotěsný a proto je doporučeno uzávěr a hrdlo láhve chránit vrstvou parafilmu (po každém otevření láhve) a lahvičku uzavřít zpět do hliníkového sáčku, pokud v něm byla dodána.

Malé zbytky v lahvi (pod 10% počátečního obsahu) by již neměly být používány. Z tohoto důvodu je vhodné v případě tmavých obalů zaznamenávat každé odebrané množství roztoku, například na lahvičku roztoku.

Požadavky bezpečnosti při dopravě, skladování a použití (C)RM se řídí platnou legislativou a jsou zahrnuty v příslušném bezpečnostním listu.

REFERENCE:

1. R. Moody, R. R. Grenberg, K. W. Pratt, T. C. Rains (NIST, USA): Anal. Chem. Vol. 60, No. 21, 1203A (1988). Recommended Inorganic Chemicals for Calibration.
2. Reference Materials for Environmental Analysis, Ed. by R. E. Clement, L. H. Keith and K. W. Michael Sin, CRC Press Inc., 1997. Chapter 3: Preparation and Verification of ICP and AA Reference Standards.
3. ČSN EN ISO 17034:XXXX: Všeobecné požadavky na kompetenci výrobců referenčních materiálů.
4. TNI Pokyn ISO 31:XXXX Referenční materiály – Obsah certifikátů, označení a doprovodných informací.
5. Metodický předpis CORM ČMI, 017-MP-C001-06, Příprava a certifikace referenčních materiálů, Praha 2006.
6. TNI Pokyn ISO 30:XXXX: Referenční materiály – Vybrané termíny a definice
7. TNI Pokyn ISO 35:XXXX, Certification of Reference Materials – General and Statistical Principles.
8. Stanovení nejistoty analytického měření. Kvalimetrie 11, Eurachem-ČR, Praha 2001. ISBN 80-901868-9-0.
9. ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISBN 92-67-10188-9, Ženeva 1993.
10. M. Vlasák, Z. Luxemburková, V. Sychra, M. Suchánek: Accred. Qual. Assur. Vol 18, 491, 2013: Complexometry with EDTA as a quality control tool for certified single-element aqueous standard solutions.
11. ČSN EN ISO 9001:XXXX, Systémy managementu kvality – Požadavky.
12. ČSN EN ISO/IEC 17025:XXXX. Posuzování shody – Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří.