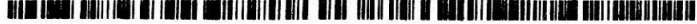
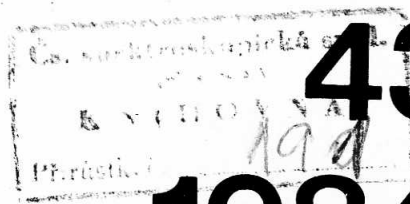


Československá spektroskopická společnost



# Bulletin



43  
1984

B u l l e t i n

Číslo 43

září 1984

O b s a h	str
Úvodem	2
Referenční materiály a jejich použití v chemické analýze (I.Obrusník)	3
Referenční materiály chemického složení technických kovů (K.Bičovský)	14
Geologické referenční materiály (Z.Valcha)	20
Problematika výroby oxidických referenčních materiálů (Z.Ersepke)	26
Referenční materiály pro elektronovou mikroanalýzu (A.Langrová, B.Kolman, L.Šprinc, P.Tůma)	32
Československý biologický referenční materiál - nutnost či zbytečný přepych ? (M.Šucmanová)	39

## Úvodem

Toto číslo Bulletinu Čs. spektroskopické společnosti je věnováno referenčním materiálům a otázce zajištění vyšší spolehlivosti získávaných analytických dat. Komise RM při ČSSS zvolila tuto formu publikace aktuálních informací o RM a jejich použití vzhledem k tomu, že úloha RM v současné spektroskopii a v chemické analýze vůbec stále roste spolu s tím, jak rostou nároky na kvalitu, tj. především spolehlivost, získávaných analytických dat.

Současná situace s dostupností RM domácího původu je v ČSSR poměrně uspokojivá v oblasti analýzy ocelí, strusek, geologických materiálů apod.; na druhé straně dosud nemáme RM pro stanovení stopových prvků v biologických materiálech a první RM pro sledování znečištění životního prostředí (referenční popílky) je ve stadiu dokončování. Proto bude třeba vyvinout značné úsilí a to především při certifikaci nových domácích RM, aby došlo ke zlepšení dosavadní situace s RM v některých oblastech.

Zároveň s přípravou nových RM je třeba neustále zvyšovat informovanost všech analytiků o možnostech využití RM především při kontrole správnosti výsledků (kritické zejména ve stopové analýze) nebo při srovnávání a hodnocení analytických metod. Práce publikované v tomto čísle Bulletinu mohou vhodně doplnit informace o RM a jejich použití, které lze zatím získávat na zasedání odborných skupin ČSSS nebo z odborných časopisů různého charakteru.

Monotematické číslo Bulletinu, které je prvním pokusem tohoto druhu, by mělo poskytnout čtenáři v přehlednější formě informace a pojmy z oblasti RM obecného charakteru zároveň s řadou poznatků o použití RM v některých oblastech spektroskopie nebo při analýze určitých typů materiálu.

Komise RM by chtěla podle potřeby ve vydávání monotematických čísel Bulletinu pokračovat, a proto vítá jakékoliv podněty, názory a aktuální informace členů Společnosti, které s touto tematikou souvisejí. Veškeré připomínky zašlete na adresu: Čs. spektroskopická společnost, Komise pro RM, 160 00 Praha 6, Kozlovská 1

I. Obrusník  
předseda Komise pro RM

## REFERENČNÍ MATERIÁLY A JEJICH POUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE

IVAN OBRUSNÍK, Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy

### 1. Úvod

V posledních dvou desetiletích značně stoupají nároky na kvalitu i počet chemických analýz ve všech oblastech lidské činnosti ať se jedná o hutnictví, geologický průzkum, zdravotnictví, zemědělství nebo o ochranu životního prostředí před znečišťováním. Jen pro ilustraci lze uvést, že jen ocelářský průmysl v USA potřeboval v roce 1973 cca půl miliardy chemických analýz, z nichž většina byla prováděna moderními spektrálními technikami<sup>1</sup>.

Zároveň se zvyšujícími se požadavky na počet a kvalitu (spolehlivost) analýz docházelo v analytické chemii k postupnému přechodu od používání klasických analytických metod, které se svou podstatou blížily metodám absolutním (např. gravimetrie) k metodám instrumentálním, které jsou naopak obvykle založeny na srovnávacím principu.

U "absolutních" metod byla většinou stanovovaná složka nejdříve oddělena od matrice vzorku a zvážena ať již samotná nebo v nějaké kombinované formě (sloučenině). Primárním standardem pro tento typ stanovení byla jednotka hmotnosti. Referenční materiál (RM) v dnešním slova smyslu měl v případě absolutních metod jen omezený význam - RM bylo např. možné použít pro ověření účinnosti separace zařazované do analytického postupu. Na druhé straně však právě účinnost separace byla často kritickým faktorem, který rozhodujícím způsobem ovlivňoval správnost výsledků absolutních metod.

První potřebu vzájemného porovnání výsledků a kalibrace ve větším měřítku pocítil začátkem dvacátého století americký hutnický a ocelářský průmysl, i když většina analýz byla tehdy prováděna "klasickými", tj. chemickými postupy. To vedlo k rychlému vývoji a výrobě prvních typů RM právě pro ocelářský průmysl (r. 1906)<sup>2</sup>.

Instrumentální analytické metody, nejčastěji používané v současné rutinní praxi, jako atomová absorpční spektrometrie (AAS), emisní spektrometrie (ES), rentgenfluorescenční metody (XRF), aktivací analýza (AA) apod., jsou obvykle velmi rychlé, citlivé a přesné metody. Komerční přístroje pro tyto techniky obsahují v posledních letech často mini- nebo mikro- počítač pro okamžité provádění kompletního vyhodnocování výsledků.

Moderní analytické metody se od klasických chemických metod mohou lišit poměrně málo (např. nahrazení stanovení hmotnosti měřením absorbance) nebo mnohem více právě ve výše uvedených druzích metod, které mohou být v řadě případů ne-destrukční.

Právě moderní instrumentální metody mohou dávat výsledky silně ovlivňované složením matrice vzorku. V postupu bývá obvykle zahrnuto srovnání signálu generovaného stanovovanou složkou ve vzorku se signálem generovaným nějakým vhodně připraveným standardem obsahujícím známé koncentrace stanovova-

ných složek. Tím dochází k tomu, že chyby v přípravě standardů a často i rozdílné interference ve standardu a v měřeném vzorku mají vliv na vznik soustavných chyb a tedy i na správnost analýz.

Kontrola správnosti moderních analytických metod, zvláště jedná-li se o stanovení stopových koncentrací, je velice obtížná a použití RM vhodného složení je v řadě případů optimální možností pro provedení této kontroly.

## 2. Definice a vlastnosti RM

Referenční materiály (RM) lze definovat jako velmi dobře charakterizované, stabilní a homogenní materiály, které jsou vyráběny v dostatečném množství a jejichž jedna nebo více chemických případně fyzikálních vlastností (v analytické chemii obvykle koncentrace složek) byly experimentálně stanoveny v rámci uvedené celkové neurčitosti (chyby)<sup>2</sup>.

### 2.1 Rozdělení RM podle způsobu konečného použití a úrovně certifikace

Tímto způsobem lze RM rozdělit do několika tříd :

a) Primární RM jsou takové referenční materiály, které byly vyrobeny a certifikovány uznávanými národními případně mezinárodními organizacemi. Mezinárodní organizace The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a The International Organization for Standardization (ISO) doporučují používat pro primární RM termín certifikované referenční materiály (CRM)<sup>3</sup>.

Z organizací produkujících CRM lze v první řadě uvést americký National Bureau of Standards (NBS), který nazývá své CRM standardními referenčními materiály (SRM), dále sovětský GOSTANDARD, britský Bureau of Analysed Samples (BAS) případně National Physical Laboratory (NPL), Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) v NSR apod. Na mezinárodní bázi jsou CRM vyráběny jak v zemích RVHP, tak i v EHS (Community Bureau of Reference - BCR) nebo takovými organizacemi jakou je Mezinárodní agentura pro atomovou energii (MAAE).

Primární RM se používají především tam, kde je třeba dosáhnout co nejvyšší správnosti stanovení často bez ohledu na cenu. Tyto materiály bývají vyráběny v menších **kvantech než** ostatní typy RM a mají mnohem vyšší požadavky na certifikaci vlastností. Z toho vyplývá i jejich poměrně vysoká cena.

b) Sekundární RM se od primárních liší často jen konečným použitím. Jsou produkovány ve velkých množstvích řadou komerčních organizací případně jednotlivými laboratořemi pro rutinní praktické použití (jako pracovní standardy). Tyto RM slouží především pro určení a kontrolu malých změn parametrů analytických postupů. K jejich kontrole a certifikaci lze často použít primární RM.

Některé laboratoře a podniky si mohou vyrábět RM ještě nižší třídy. V tomto případě mohou být nároky na vlastnosti a certifikaci nižší než v případě sekundárních RM.

### 2.2 Rozdělení RM podle podobnosti s analyzovaným vzorkem<sup>4</sup>

a) Skutečné - jsou RM, jejichž matrice je prakticky totožná s matricí analyzovaného vzorku (např. referenční uhlí, popílek, oceli, slitiny). V řadě případů však nelze RM tohoto typu připravit.

b) Simulované - tyto RM mají vlastnosti velmi blízké analyzovanému vzorku a slouží pro simulaci analytických problémů z běžné praxe. Např. standard říční vody je připravován přidáním 15 stopových prvků k destilované vodě a pro analytické účely říční vodu poměrně dobře simuluje.

c) Syntetické - uživatel musí v tomto případě provést určité operace, aby byl vlastní RM generován (příkladem může být příprava referenčních plynů (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, atd.) ve speciálních permeačních trubicích).

d) Náhražkové (cizí) - tento typ RM má zcela odlišnou matici než analyzovaný vzorek. Zároveň však obsahuje některou složku podobně jako vzorek. Např. jako RM může sloužit kovová matrice s obsahem stopových prvků v podobných koncentracích, v jakých jsou přítomny v krevním séru. Použití tohoto typu RM je obvykle velmi omezené.

Rovněž fyzikální forma produkovaných RM může být různá pro různé oblasti použití (forma speciálních disků pro některé analytické metody, různé velikosti zrn u práškových RM apod.).

### 2.3 Certifikace referenčních materiálů

Výroba a certifikace RM je velmi obtížný úkol a klade na výrobce značné nároky ať již při přípravě (odběr, třídění, homogenizace), tak zejména při certifikaci. Existuje několik základních přístupů k certifikaci - buď je veškerá práce spojená s certifikací prováděna prakticky jen jednou institucí (příklad amerického NBS), nebo naopak vlastní certifikace je založena na kruhových (srovnávacích) analýzách, kterých se zúčastní poměrně velký počet laboratoří používajících různé analytické metody. Způsob certifikace v "jedné" laboratoři dává zatím velmi spolehlivé výsledky avšak klade velmi vysoké nároky na analytické možnosti i personál této instituce (laboratoře). Kromě NBS je zatím tento způsob pro ostatní organizace nedostupný.

Jsou proto odkázány většinou na způsob druhý. Např. MAAE certifikuje RM pomocí srovnávacích analýz, kterých se zúčastňují laboratoře z celého světa na základě dobrovolné účasti. Při tom MAAE neprovádí žádný výběr zúčastněných laboratoří na základě zkušeností s danou metodou nebo typem materiálu apod. Nevýhody tohoto způsobu se projevují především u RM se stopovými koncentracemi složek, kde se významně projeví rozdílná úroveň jednotlivých laboratoří a může dojít k tomu, že certifikované hodnoty lze ze značně rozptýleného souboru získaných dat spočítat jen velmi obtížně i s použitím náročného statistického aparátu. Získané hodnoty pak často nejsou dostatečně spolehlivé a nebo intervaly spolehlivosti získaných hodnot jsou pro praktické použití příliš široké. V řadě případů nelze spolehlivé certifikované hodnoty z takovýchto souborů dat spočítat vůbec<sup>5</sup>.

Zdá se, že poměrně dostupný a z technických důvodů optimální způsob certifikace je kompromisem mezi oběma extrémními způsoby. Tento způsob je v současné době používán pro certifikaci RM v rámci EHS orgánem BCR (Community Bureau of Reference)<sup>6</sup>.

BCR nejprve zhodnotí metody dostupné pro certifikační účely daného typu CRM a vybere z nich 2 - 3 po případě více nezávislých analytických metod s podobnou správností. Pak je vybráno 5 - 10 vysoce kompetentních laboratoří, které provedou příslušná stanovení. Tento přístup k certifikaci dává dostatečnou záruku, že bude zjištěna každá větší soustavná chyba, vzniklá buď některou použitou technikou nebo laboratoří.

Důležitým bodem postupu BCR je, že po obdržení výsledků ze všech zúčastněných laboratoří jsou na schůzce zástupců všech zúčastněných laboratoří (schůzky se zúčastňují většinou přímo analytici, kteří analýzy prováděli) prodiskutovány získané výsledky a případné diskrepance mezi nimi. Na základě této diskuse jsou pak některé výsledky buď vyloučeny nebo jsou některé analýzy provedeny znovu s větší pečlivostí. Rovněž výsledky získané s menší přesností jsou obvyklým způsobem vyloučeny. Teprve potom jsou na základě speciálního statistického postupu vypočteny certifikované hodnoty<sup>7</sup>. Samozřejmě, že před vlastní certifikací je prověřena homogenita použitého materiálu analytickými metodami, které mohou být odlišné od metod použitých k vlastní certifikaci.

Způsob certifikace RM v zemích EHS se blíží i způsob přípravy a certifikace RM používaný v současné době v zemích RVHP<sup>8</sup>, 14-16. V NBS, kde je certifikace prováděna uvnitř "jedné" laboratoře, používají k certifikaci tři základních způsobů, uvedených dále podle preference<sup>9</sup>:

- Koncentrace složky musí být v NBS stanovena tzv. definitivní metodou (viz dále), provedenou obvykle dvěma nebo více nezávisle pracujícími analytiky (získaná hodnota je pak ještě často zpětně prověřena další metodou).
- Koncentrace je stanovena v NBS dvěma nebo více referenčními metodami, které se vyznačují velmi malými chybami vzhledem k předpokládanému požadavku certifikace.
- Koncentrace je stanovena kvalifikovanou sítí laboratoří, které používají metody s prověřenou správností a zároveň kontrolují výsledky pomocí existujícího CRM. Tento způsob certifikace volí NBS obvykle tehdy, jestliže došlo k vyčerpání CRM a ten je znovu obnovován. Tento způsob je používán jen v omezených případech neboť je známo, že průměrné hodnoty získané z výsledků velkého počtu laboratoří nemusí vždy představovat nejsprávnější hodnotu.

#### 2.4 Požadavky na přípravu a certifikaci RM

Materiál, použitý k výrobě RM, by měl být dostatečně homogenní a stabilní i po relativně dlouhé době skladování (obvykle několik let). Rovněž celkové množství připravovaného RM by mělo být dostatečné. Vzhledem k tomu, že příprava a certifikace RM je často obtížná a drahá (zvláště u biologických a

geologických RM), je nutné už při přípravě zvolit dostatečně velké množství materiálu, které by krylo poptávku po celou dobu životnosti RM. Výrobu těchto materiálů, zvláště vzhledem k obsahu stopových prvků, nelze většinou zcela reprodukovat. Proto se někdy složení obnovovaných RM liší od složení původního již vyčerpaného RM (viz např. rozdílnost složení původního referenčního popílku NBS SRM 1633 a obnoveného popílku NBS SRM 1633a atd.<sup>10, 11</sup>).

V certifikátech RM jsou obvykle uváděny hodnoty koncentrací složek s celkovou neurčitostí hodnot (intervalem). Tato odhadnutá neurčitost je stanovena na základě posouzení a odhadu kombinovaných vlivů nepřesnosti metody (použité k certifikaci) a její soustavné chyby - zároveň je v neurčitosti zahrnut i vliv variability materiálu<sup>9</sup>.

Pro některé prvky (složky) jsou v certifikátech uváděny pouze tzv. informativní hodnoty; v těchto případech obvykle nebylo možné splnit všechna kritéria nezbytná pro certifikaci (např. byla použita pouze jedna analytická technika, kterou nebylo možné považovat za referenční metodu<sup>2</sup>).

Požadavky na homogenitu RM jsou závislé na konečném použití RM. Pro RM určené pro běžnou chemickou analýzu postačí obvykle homogenita v rozmezí 0,1 - 0,5 g. Pro některé moderní metody, které pracují s jen velmi malou hmotností vzorku, jsou požadavky na homogenitu RM mnohem vyšší (extrémním případem jsou RM pro metody lokální analýzy).

Uživatel RM musí referenční materiál používat v množství, které je vyšší než minimální množství zaručující homogenitu, které je obvykle specifikováno výrobcem RM!

#### 3. Analytické metody

Dosud jsme hovořili o RM, jejich rozdělení, hierarchii a použití. Je třeba si uvědomit, že RM se vždy vází na určité analytické metody a že tyto metody, podobně jako RM, lze hierarchickým způsobem rozdělit do určitých skupin<sup>9</sup>. \*

a) Definitivní metody jsou takové analytické metody, při nichž se koncentrace stanovuje přímo v základních jednotkách anebo je nepřímou na tyto jednotky převedena pomocí přesných matematických vztahů. Do této skupiny metod lze zařadit gravimetrii nebo kulometrii. Mezi důležité vlastnosti těchto metod patří dobře definované teoretické základy, velmi malé soustavné chyby výsledků a vysoká úroveň přesnosti. Jsou to metody, které jsou schopné dávat nejsprávnější výsledky. Na druhé straně jsou tyto metody zdoluhavé, drahé a prakticky nepoužitelné pro rutinní praxi. Slouží především k certifikaci primárních RM (tj. CRM).

b) Referenční metody jsou metody s prokázanou správností. Tuto správnost lze prokázat buď srovnáním s definitivní metodou ne-

\* Terminologie použitá v této kapitole má pracovní charakter

bo pomocí primárního RM. Patří sem většina oficiálních a standardních metod. Referenční metody hrají klíčovou roli v systému přenosu správnosti definitivních metod a primárních RM k sekundárním RM a k rutinním metodám. Provádění referenčních metod je obvykle snadnější než v případě metod definitivních, ale opět se nehodí pro denní rutinní analýzy velkého počtu vzorků.

c) Rutinní metody. Do této skupiny metod patří většina moderních snadno automatizovatelných a často čistě instrumentálních metod, které se vyznačují srovnávacím charakterem. Hodí se pro denní analýzy velkých počtů vzorků. Tyto metody dávají velmi přesná data (ale často ne dostatečně správná) a proto vyžadují časté použití RM pro kontrolu vzniku soustavných chyb.

Uriano a Gravatt<sup>9</sup> z NBS se pokusili vzájemně svázat soustavu (hierarchii) referenčních materiálů a analytických metod do vzájemně propojeného systému schematicky znázorněného na obr. 1.

V tomto systému (idealizovaném) je zajištěn přenos správnosti z vyšší úrovně RM a analytických metod na úroveň nižší. Požadavky na správnost v takto znázorněném systému klesají shora dolů a zároveň stoupá účinnost stanovení. Typické rutinní metody vyžadující relativní správnost výsledků 5 - 10 % relativně potřebují referenční metodu se správností 1 - 3 % a definitivní metodu, která musí dosahovat relativní správnosti 0,1 - 1 % !

Výše uvedený hierarchický systém RM a analytických metod je v současné době systémem idealizovaným. Cílem všech analytiků a institucí zodpovědných za výrobu a distribuci RM v tom kterém státě by mělo být postupné přibližování tomuto ideálu, i když cesty k dosažení tohoto cíle mohou být v jednotlivých státech odlišné.

#### 4. Praktické použití RM

V zásadě lze RM použít jako kontrolní vzorky při analýze neznámých materiálů, pro kalibraci měřících přístrojů i při vývoji a testování nových analytických postupů.

RM hrají klíčovou roli především při prověřování kvality analytických postupů<sup>12</sup>. Při interním prověřování kvality stačí často periodické analyzování interních, dostatečně homogenních "referenčních" vzorků - tímto způsobem však lze ve většině případů kontrolovat pouze přesnost stanovení daným postupem. Obvykle tento způsob nepostačí ke zjištění soustavných chyb.

Zjištění soustavných chyb je pak cílem externího prověřování kvality analytického postupu. Kromě účasti v řadě kruhových analýz a vzájemné výměny vzorků s jinými laboratořemi lze poměrně nejsnadněji a často i nejspolehlivěji zjistit přítomnost soustavných chyb analýzou vhodného RM, nejlépe primárního typu tj. CRM.

Určitým problémem v současné analytické chemii je nedostatek RM vhodných pro stanovení stopových koncentrací složek<sup>13</sup>. Tento nedostatek RM existuje jak co do druhů matrice vzorků

tak i co do úrovně koncentrací těchto složek. Zdá se, že ke zlepšení této situace může přispět především intenzivní mezinárodní spolupráce a vzájemná dělba práce a koordinace národních programů výroby CRM.

Taylor<sup>12</sup> uvádí některé zásady, které je nutno dodržovat, chceme-li pomocí CRM prověřit kvalitu analytického postupu: Nutným předpokladem je, aby matrice vzorku a CRM byly co nejpodobnější. Další důležitou podmínkou je, aby analýza CRM byla v tomto případě prováděna běžným rutinním postupem jako při analýze praktických vzorků. Nikoliv aby tomuto postupu byla věnována zvláštní péče !

Ke kontrole postupu pomocí CRM bychom měli přistoupit až teprve tehdy, budeme-li si jisti, že celý použitý analytický systém<sup>12</sup> (všechny části analytického postupu od odběru vzorků až po prověřování kvality stanovení) je pod statistickou kontrolou. Jedině za tohoto předpokladu lze očekávat, že výsledky analýzy CRM reprezentují uvažovaný analytický systém.

Z obrázku 2, který znázorňuje typy soustavných chyb, vyplývá, že analýza pouze jednoho CRM nemusí zcela postačit pro úplné prověření kvality analytického systému. Soustavné chyby mohou být konstantní, proporcionální nebo kombinace obou druhů a proto jeden správný (nebo špatný) výsledek nemusí indikovat, na které z několika možných křivek by měl ležet.

Jediným správným řešením je analýza celé serie (sady) CRM. To je možné např. při analýze ocelí, avšak v řadě reálných analýz, zvláště při stanovení stopových koncentrací látek v komplexních typech matrice (biologické, geologické vzorky atd.), nelze při rutinních analýzách pro nedostatečně širokou paletu CRM tento požadavek splnit.

#### 5. Závěr

O stále rostoucí důležitosti RM v analytické chemii a to především při kontrole spolehlivosti výsledků svědčí řada prací z posledních let. Z nich lze jmenovat přehled současného stavu CRM, vypracovaný pro IUPAC Kochem<sup>17</sup>, dále několik prací Taylora<sup>4, 12, 18</sup>, které se týkají obecných otázek prověřování kvality a platnosti analytických metod, Alvarezův<sup>19</sup> přehled CRM, vyráběných v NBS i konkrétní postupy a návody pro zlepšení kvality analytických dat v analýze vzorků z oblasti životního prostředí, jejichž platnost je mnohem širší<sup>20, 21</sup>. Tyto návody měly odezvu i mezi analytiky v naší republice<sup>22</sup>.

Usilí o celkové zlepšení situace v oblasti RM i o zlepšení informovanosti analytiků o optimálním použití RM pro zvyšování spolehlivosti analýz a to jak v oblasti analýzy geologických materiálů tak i v oblastech dalších, vedlo k založení speciálního časopisu Geostandards Newsletter<sup>23</sup>.

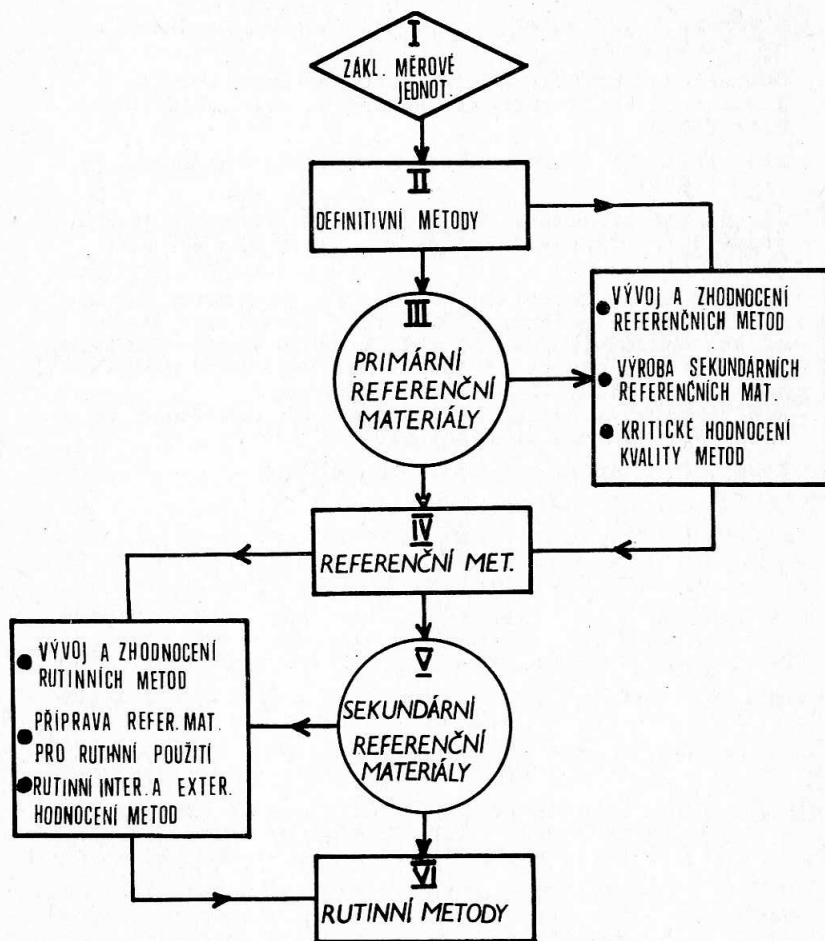
Zkušenosti, znalosti a informovanost analytika mohou mít často větší vliv na kvalitu analytických výsledků nežli použítá analytická metoda případně cena a složitost použitého přístroje. Nejlépe vystihl rozhodující úlohu analytika B. Abbey,

který v článku o příčinách některých diskrepancí výsledků analýz geologických materiálů získaných různými laboratořemi napsal<sup>24</sup> : "Spolehlivost výsledku závisí více na tom, kdo výsledek vyprodukoval než na tom, jak byl výsledek získán. Neexistuje takový pojem jako "špatná" metoda - pouze špatní analytici, kteří nejsou schopni odhadnout omezení a úskalí použité metody".

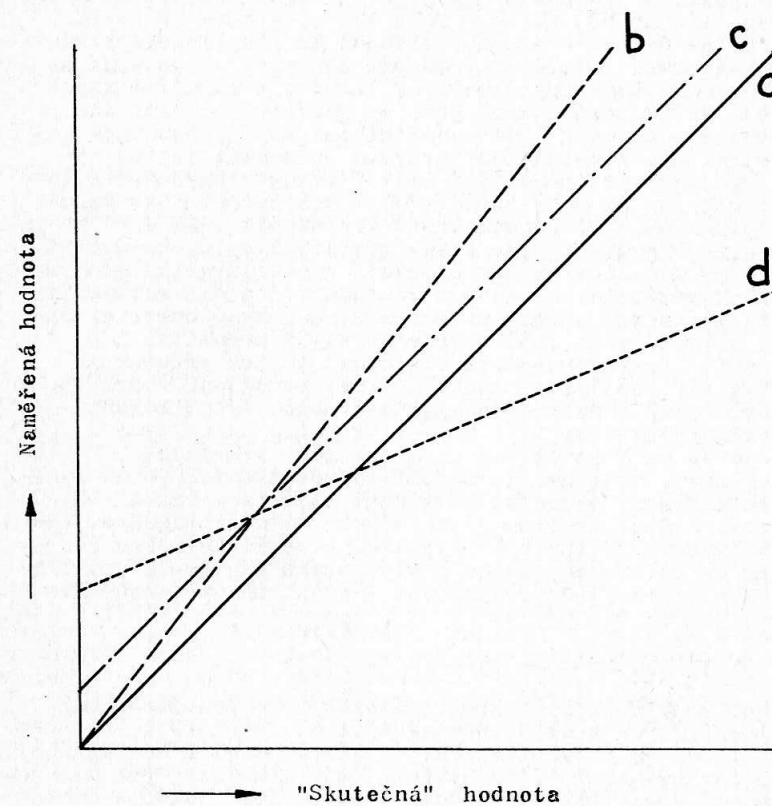
#### Literatura

- 1 Cali, J.P., Mears, T.W., Michaels, R.E. a spol : The Role of Standard Reference Materials in Measurement Systems, NBS U.S. Monograph, No. 148, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1975
- 2 Cali, J.P. : Anal.Chem. 48, 802A (1976)
- 3 International Organization for Standardization, ISO-Guide 6-1978/E/
- 4 Taylor, J.K. : The Status of SRM for Environmental Analysis, Proc.Symp. on Environ.Measur.and Standards, NBS Spec.Publ. No. 464, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1978
- 5 Kosta, L., Byrne, A.R. : J.Radioanal.Chem. 69, 117 (1982)
- 6 Commission of the European Communities : The Evaluation of the Community Bureau of Reference - Indirect action programme (1975-1978). Report Eur 7422, Luxembourg 1981
- 7 Fangmeyer, H., Haemers, L., Larisse, J. : Statistical Approach for Collaborative Tests Reference Material Certification Procedures. Report Eur 5621, Ispra, 1977
- 8 Náplň normy RVHP. Referenční materiály. Termíny a definice. Téma RVHP č. 01 704.08-82
- 9 Uriano, G.A., Gravatt, C.C. : CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry 6, 361 (1977)
- 10 Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1633, Trace Elements in Coal Fly Ash, Office of Standard Reference Materials, NBS, Washington, D.C., 1977
- 11 Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1633a, Trace Elements in Coal Fly Ash, Office of Standard Reference Materials, NBS, Washington, D.C., 1979
- 12 Taylor, J.K. : Anal.Chem. 53, 1588A (1981)
- 13 Vláčil, F. : Chem.listy 76, 449 (1982)
- 14 Ersepke, Z. : Výroba referenčních materiálů vysokopecných strusek. Report U-0303-123/0607 NHKG Ostrava-Kunčice, listopad 1981
- 15 Bičovský, K. : Soukromé sdělení, Praha 1984
- 16 Jednotná metodika přípravy a atestace standardních vzorků složení hornin a nerostných surovin Stálé Komise RVHP pro geologii, 1976

- 17 Koch, G. : Pure and Appl.Chem. 50, 1531 (1978)
- 18 Taylor, J.K. : Anal.Chem. 55, 600A (1983)
- 19 Alvarez, R., Raspberry, J., Uriano, G.A. : Anal.Chem. 54, 1266A (1982)
- 20 Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry. Anal.Chem. 52, 2242 (1980)
- 21 Principles of Environmental Analysis. Anal.Chem. 55, 2210 (1983)
- 22 Zásady pro získávání dat a jejich hodnocení v chemii prostředí. Příspěvek k diskusi, Bulletin ČSSS, 38, 21 (1982)
- 23 Geostandards Newsletter, Published by Working Group "Analytical Standards of Minerals, Ores, and Rocks" of the Association Nationale de la Recherche Technique, with the assistance of the Centre Nationale de la Recherche Scientifique. Editor in chief : K.Govindaraju. 15, Rue Notre dame des Pauvres, B.P.20, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex (France)
- 24 Abbey, S. : Anal.Chem. 53, 529A (1981)



Obr. 1 : Schema znázorňující vztah mezi různými složkami "idealizovaného" chemického měřicího systému založeného na přenosu správnosti /9/



Obr. 2 : Typické případy soustavných chyb analýzy

- a) bez soustavné chyby; b) s proporcionální chybou;  
c) s konstantní chybou; d) kombinace b) a c)



## REFERENČNÍ MATERIÁLY CHEMICKÉHO SLOŽENÍ TECHNICKÝCH KOVŮ

KAREL BIČOVSKÝ, Výzkumný ústav ČKD, Praha

Referenční materiály chemického složení technických kovů zaujímají mezi RM významné místo. První RM vůbec byl RM složení kovu (litina NBS (USA) v roce 1906). Kovové RM tvoří přes polovinu obratu světového obchodu RM. RM složení kovů byly rovněž první, které byly masově nasazeny v provozní automatické analytice (kvantometry v hutních a strojírenských závodech). Na RM technických kovů se rozvinuly teoretické práce obecné platnosti (testování nehomogenity, koncepce sady RM, strategie atestačních analýz a hodnocení jejich výsledků, optimalizace používání RM). V různých pracovních komisích z oblasti RM mají "kováři" obvykle většinu; technických, organizačních i ekonomických zkušeností s RM kovy se využívá při přípravě i prognózách vývoje RM dalších odvětví.

Přes 95 % analytických informací v metalurgické analýze dodává spektrometrie; z ní opět rozhodující podíl automatizovaná optická emisní a rentgenfluorescenční kvantometrie. Obě vyžadují obvykle monolitní vzorky a tedy i monolitní RM; v tom spočívá často technická obtížnost jejich přípravy. Ostatní metody, spektrometrické i jiné, používají vzorky i RM ve formě prášku nebo třísek (které mohou být z monolitních vzorků připraveny).

Proto se dále soustředíme na problémy monolitních RM technických kovů; vzhledem ke specifitě používaných metod budeme pak za základní jednotku považovat sadu RM - nikoli RM jednotlivý. Hlavní problém plyne z rozporu mezi zásadami optimálního výběru RM (případně dalších prostředků) jako základu algoritmu kalibrace daného analytického systému a praktické možnosti tento výběr realizovat - ať už nákupem nebo svépomocí.

## 1. Zásady optimálního výběru RM

Algoritmus kalibrace kontinuálních nebo polokontinuálních automatických analyzátorů sestává ze dvou částí - správné určení kalibrační křivky (její přesnost a adekvátnost pro analyzovaný materiál) a udržení její stability při kolísání parametrů analytického systému v čase. Není nutné a často ani technicky a ekonomicky možné zajišťovat obě části stejným výběrem RM. Proto je probereme postupně.

## a) Výběr RM pro vlastní kalibraci

Východiskem pro normování informačních charakteristik je požadovaná spolehlivost analýzy. V situaci, kdy již není kapacitně možné provádět všechny analýzy postupem dle příslušných ČSN, je samozřejmý požadavek, aby této ČSN vyhovovala alespoň spolehlivost spektrometrické analýzy  $s_A$ , tedy

$$s_A \leq s_{\text{ČSN}} \quad (1)$$

Konvenční požadavek na spolehlivost kalibrace  $s_K$  se obvykle vyjadřuje

$$s_K \leq 0,4 s_A \quad (2)$$

Při použití 5 - 10 RM jsou při regresi kalibrační křivky jejich individuální chyby  $s_{\text{RM}}$  částečně vzájemně kompenzovány a spolu s chybou křivky vytvářejí  $s_K$ . Nedopustíme se zásadní chyby, budeme-li předpokládat, že

$$\overline{s_{\text{RM}}} = s_K \quad (3)$$

Tím je tedy odvozen požadavek na spolehlivost RM za předpokladu, že jejich počet a rozmístění jsou dostatečné. Jako  $s_{\text{RM}}$  ovšem musíme chápat spolehlivost, s jakou RM skutečně přenesou svou atestovanou hodnotu do analytického systému. Přibližně lze psát

$$s_{\text{RM}} = \sqrt{s_{\text{ARM}}^2 + s_{\text{RRM}}^2 + s_{\text{DRM}}^2} \quad (4)$$

kde symboly na pravé straně označují složky spolehlivosti RM:  $s_{\text{ARM}}$  pro atestační analýzy,  $s_{\text{RRM}}$  pro reprezentaci atestované hodnoty ovlivněnou nehomogenitou a  $s_{\text{DRM}}$  pro adekvátnost RM pro soubor analyzovaných materiálů. V jednotlivých složkách může případ od případu převažovat náhodná nebo systematická chyba.

Prvá složka závisí především na výběru metod atestace a potom na počtu a výběru laboratoří. Praxe ukazuje, že zvyšovat počet opakování v jedné laboratoři nad 4 - 5, právě tak jako zvyšovat nad toto číslo počet laboratoří analyzujících stejnou metodou je zbytečné. U kvalitních RM je samozřejmý požadavek použití nejméně 3 - 4 svým principem nezávislých metod. Pokud nelze vybrat dostatečně přesné metody absolutní, je zásadně nutné zabránit "dědičnému hříchu" atestace při použití metod relativních. Ten vzniká, jestliže pro kalibraci použijeme jiné RM a atestované hodnoty postupně připravovaných RM jsou na sobě závislé. Srovnávací analýza s jinými RM je pouze cennou pomůckou pro ověření kompatibility nového RM s dosud připravenými RM, nesmí však být významnějším zdrojem atestované hodnoty. Praxe opět ukázala, že  $s_{\text{ARM}} \leq 0,3 s_A$  je obvykle postačující zárukou  $s_K \leq 0,4 s_A$ .

Druhou složku ovlivňující spolehlivost RM působí nehomogenita. Její systematickou částí je nehomogenita mezi jednotlivými vzorky RM téhož typu  $s_{\text{RaRM}}$ , náhodnou částí pak nehomogenita uvnitř jednoho vzorku při podmínkách analýzy (průměrná velikost, vzdálenost a způsob odběru hmoty vzorku pro tvorbu signálu)  $s_{\text{RiRM}}$

Prvou část testuje výrobce; druhou má možnost ověřit sám analytik. Protože při kalibraci obvykle RM analyzujeme nejméně

3x, můžeme psát

$$s_{RRM} = \sqrt{s_{RaRM}^2 + \frac{s_{R1RM}^2}{3}} \leq 0,3 s_A \quad (5)$$

Zvláštností u nehomogenity monolitních materiálů je výraznějiší ovlivnění výsledků nehomogenitou matrice. Jestliže jako nehomogenitu vlastní budeme definovat změnu obsahu analytu v částech definované velikosti a rozmístění, bude nehomogenita matrice vyjadřovat změny ostatních parametrů, ovlivňujících tvorbu signálu a zkreslujících tak nalezený výsledek. Nehomogenita matrice nemusí záviset jen na nehomogenitě interferujících prvků, ale i např. na struktuře. Ve zvláštních případech, jako OES analýza litiny, může nehomogenita matrice převýšit nehomogenitu vlastní rádivé a působit chybou výsledku v desítkách relativních procent.

Poslední, a teoreticky i prakticky nejobtížnější složkou, která hraje roli při výběru RM, je adekvátnost RM. Vyjadřuje rozdíl vlivů matrice RM a matrice vzorků na analytický signál. Její zjištění a případná korekce je možná jen na základě experimentu; jeho spolehlivost  $s_E$  je vymezena požadavkem

$$s_E \leq s_{DRM} \leq 0,3 s_A \quad (6)$$

Již z této nerovnosti plyne nevhodnost korekcí, které se pro kalibrační křivku výběru RM provádějí na základě srovnání spektrometrických výsledků a chemických analýz jediné laboratoře. Ty by totiž musely dosahovat čtyřikrát vyšší spolehlivosti než předepisuje ČSN. Někdy je možné skupinové hodnocení adekvátnosti - když rozdíly vlivu matrice uvnitř souboru RM a uvnitř souboru analyzovaných vzorků jsou rádivě nižší než rozdíl mezi těmito soubory. V ostatních případech se musí zavést korekce individuální na základě znalosti vlivu jednotlivých složek matrice a jejich simultánního stanovení.

Není třeba zdůrazňovat, že i zde platí uvedená nerovnost pro spolehlivost experimentu. Snaha řešit problém tzv. binárními vzorky se ukázala jako slepá ulička. Pro obecně nelineární křivky je třeba pro každý prvek alespoň 4 - 5 binárů - a postup přitom nebere v úvahu jako možné kombináční interference tvorbou sloučenin a fází, tak i odlišnost struktury binárů od reálného materiálu. Na módu binárů nejvíce doplatili někteří výrobci RM, kteří je vyrobili a teď je mají jen jako dlouhodobou ozdobu katalogů a nápln skladů.

Pro konkrétní obsazení analytické křivky RM, které splňují výše uvedené podmínky, je třeba volit jejich optimální počet a rozmístění testovaných hodnot. Pro analýzu souboru vzorků s jedním koncentračním rozsahem je vzhledem k nelinearitě křivek nutno počítat s pětičlennou sadou jako minimem. Při růstu počtu RM pro kalibraci dochází ke kvantitativnímu zlepšení spolehlivosti křivky. Zvýšení počtu RM z 8 na 25 přinese např. 10 % snížení chyby kalibrační křivky. Spojení RM různých výrobců účelně kompenzuje jejich případné systematické chyby. Kombinace 3 - 5 různých sad RM při celkovém počtu 15 - 30 členů se ukazuje jako technická i ekonomická

hranice pro dosažení dostupné spolehlivosti kalibrační křivky. Tyto úvahy ovšem vycházejí z předpokladu optimálního rozmístění atestovaných hodnot jednotlivých RM v potřebném rozmezí kalibrační křivky. Ekvidistantní rozmístění je optimální jen u křivek blízkých lineárním, určených analýze jednoho typu materiálu. V ostatních případech, kde se na jednu kalibrační křivku analyzují materiály s obsahem stanovovaného prvku v menších úsecích celého rozmístění, je výhodnější rozmístění nerovnoměrné. Větší hustota bodů by měla být v oblasti chyby křivky a ve významných užších rozmezích. Tak např. u technických kovů, kde stanovovaný prvek může být buď náhodnou nečistotou nebo záměrnou legurou, se osvědčuje spíše odstupňování geometrickou řadou.

Nebezpečnou začátečnickou chybou je snaha sestavit kalibrační křivku nikoli pro skutečné koncentrační rozmezí analyzovaných vzorků, ale pro daleko širší rozmezí deklarované výrobcem přístroje z důvodů marketingových - nebo na požadavek zákazníka (vycházející buď z romantiky nebo z přehnané opatrnosti).

Vede to nejen k zbytečnému zvýšení nákladů, ale často i k relativně snížené spolehlivosti skutečně potřebného úseku křivky. Projeví se to i v daleko obtížnějším zajištění stability zbytečně rozsáhlých křivek.

#### b) Stabilizace kalibrační křivky

Správnost výsledků automatického analyzátoru v okamžiku  $t_1$ , vzdáleném od okamžiku kalibrace  $t_0$ , závisí na tom, jak se změnila závislost výsledku na signálu - tedy kalibrační křivka;  $t_1 - t_0$  může být v řádu hodin, směn i roků - chyba nestability  $s_S$  musí však být vždy vázána podmínkou

$$s_S \leq 0,3 s_A \quad (7)$$

Vlastní algoritmus stabilizace musí být dostatečně tlumený. Jestliže při stabilizaci s chybou  $s_N \leq s_S$  zjistíme rozdíl  $\Delta$ , pak musí být stabilizační zásah

$$z = |\Delta| - k \cdot s_N \quad (8)$$

Moderní algoritmus umožňuje změnit  $k$  v určitých mezích podle pravidelnosti, s jakou se  $\Delta$  při předchozích stabilizacích opakovala. Dynamický algoritmus navíc zpomaluje nebo zrychluje časové intervaly mezi stabilizacemi podle změn  $\Delta$ .

Stabilizaci lze zajistit úplnou rekalibrací - tj. použitím stejné sady RM - nebo jejich zmenšeného výběru. To je ovšem ekonomicky (potřebný čas i náklady na RM - často z dovozu) i technicky (moderní přístroje jsou programovány na rekalibraci v omezeném počtu bodů obvykle  $\leq 3$ ) nevýhodné. Systémový přístup ke stabilizaci ale ukazuje, že musíme pouze ověřit nebo obnovit ve významných bodech kalibrační křivky původní vztah koncentrace - signál. K tomu nám ale místo RM stačí vysoce homogenní materiál vhodného složení a v dostatečném množství. Ten nám v kterémkoli okamžiku  $t_1$  umožní zře-

produkovat signál, jaký jeho složení v daném analytickém systému vyvolalo současně s kalibrací v okamžiku  $t_0$ . Jeho složení nemusí být přesně známo (tím spíše atestováno) a ani jeho matrice nemusí tak striktně simulovat matrici analyzovaných vzorků, jak to požadujeme u vlastních RM.

A tím jsme v podstatě definovali nastavovací vzorek (setting-up sample, standartnyj obrazec analytičeskogo signala) - SUS.

Uvážíme-li, že výroba základního materiálu včetně testu homogenity jako první fáze přípravy RM vyžaduje náklad 5 - 30 % a obvykle jednu organizaci, kdežto druhá fáze - atestace - zbytek nákladů a nejméně 10 organizací - pak je výhodnost SUS zřejmá. SUS v podstatě představuje nedokončený RM na konci první fáze přípravy. Jeho příprava si vyžádala nižší náklady, čas i organizační přípravu. Technologicky však příprava SUS nové problémy vytváří. První z nich vyplývá z úvahy, že pro desítky typů materiálů kalibrujeme 10 - 20 RM, ale nastavovat můžeme prakticky max. 4 SUS. Musíme tedy maximální a minimální koncentrace "nahustit" do řádově menšího počtu typů materiálů. Uvážíme-li, že moderní kvantometry jsou kalibrovány pro 10 - 30 prvků, je závažnost vhodné koncepce SUS a jejího technologického zajištění nasnadě. Vývoj a příprava SUS představuje dnes nejperspektivnější a nejnáročnější směr rozvoje v oboru RM složení technických kovů. Proporce spotřeby vlastních RM a SUS v jednotlivých obdobích znázorňuje schematicky obr. 1.

Vývoj analytiky v jednotlivých materiálových (případně metodických) oborech má podobný, i když někdy značně časově posunutý průběh.

## 2. Možnosti získání RM a SUS

Pro nákup v tuzemsku a zejména pro dovoz platí pro RM kovů obecné zásady jako pro ostatní RM. Existují však určitá specifika, zvláště při vyhledávání celého sortimentu. Kromě ústředních národních nebo nadnárodních metrologických nebo oborových orgánů a institucí se totiž výrazně uplatňují hutní a strojírenské závody. U nás je to např. NHKG, VZKG, ČKD. Ve světovém měřítku je např. u RM slitin Al produkce téměř plně v rukou závodů (Alusuisse, Pechiney, ALCOA, Alcan). Další zvláštností RM kovů je proniknutí překupnických agentur, jako MBH a další. Při nákupu od nich má zákazník výhodu zkompletování svého požadavku od několika prvovýrobců jedním finálním dodavatelem. Za to ovšem platí 15 - 50 % přírůžku. Další nevýhodou těchto agentur je obecně chvályhodná snaha nabídnout úplný sortiment; nemohou-li však některé RM získat od zkušebních a renomovaných výrobců, zadají je zakázkově některé z menších sléváren apod. Metrologická a technická úroveň takových RM a SUS se pak pohybuje ve značně širokých mezích. Je proto účelné zjišťovat originální výrobce a pokusit se kupovat přímo, i když to pro dodavatele přístrojů nebo náše PZO nemusí být nejpohodlnější cesta.

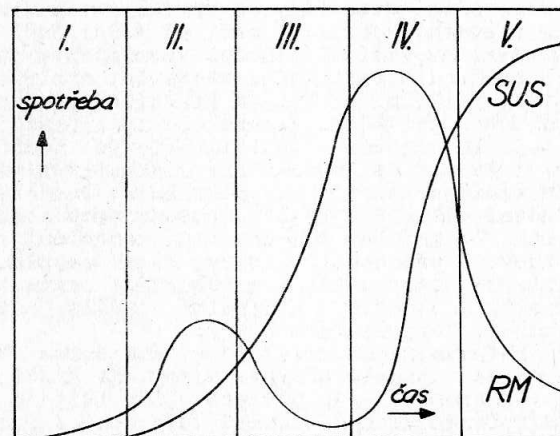
Vlastní příprava RM pro potřebu jedné laboratoře určitého závodu je ekonomicky krajně nevýhodná. Vynecháme-li problém osvojení někdy dost rafinovaných technologií, pak jen

náklady na atestační analýzy jedné sady RM se pohybují v rozmezí 100 - 500 tis. Kčs. Násilné spížíování těchto nákladů může vést ke snížení metrologické úrovně atestace.

Opačná situace je v případě SUS - tam je podmínkou co nejnižší počet a zároveň zásoba v desítkách kg - přičemž atestace odpadá. To vede ke koncepci SUS "na míru", nebo alespoň kombinovaně (tj. nákup jednoho univerzálního SUS a vlastní příprava dalších 2 - 3 "na míru").

Silné zázemí výrobců RM kovů a jejich účast v Komisi pro čs. analytický normál dává zájemcům možnost kvalifikovaných konzultací i případné získání technologií.

Obr. 1



V období I byl zájem o složení daného materiálu i možnosti provozní analytiky nepatrné - tomu odpovídala i malá spotřeba. V období II zájem rostl; technická úroveň i kapacity nestačily na přípravu vlastních RM. K vývoji i ověření sloužily vzájemně vyměňované vzorky několika laboratoří, jimž byly přiřazeny konvenční hodnoty. V podstatě se jednalo o první typ SUS, které zajišťovaly spíše kompatibilitu výsledků v "prostoru" (mezi laboratořemi) než v čase. Období III je charakterizováno prudkým rozvojem provozních analýz - RM jsou již připraveny a počínající automatizace plynule zvyšuje jejich spotřebu. Ve IV. období, které můžeme nazvat obdobím extenzivní automatizace je spotřeba RM nejvyšší. Jen nejprozíravější analytici a výrobci si začínají uvědomovat, že moderní analyzátoři vystačí s jednou kalibrací primárními RM za rok či delší období, ale vyžadují několikrát denně kontrolu. Pro ni ovšem stačí o řád levnější a dostupnější SUS. Převažující spotřeba SUS charakterizuje období V - intenzivní automatizace, ve kterém se dnes nalézá hutní analytika.

## GEOLOGICKÉ REFERENČNÍ MATERIÁLY

ZDENĚK VALCHA, Ústav nerostných surovin, Kutná Hora

## A. Země RVHP

V roce 1965 byla navázána spolupráce mezi zeměmi Stálé komise RVHP pro geologii při výrobě a hodnocení geologických referenčních materiálů. Tyto materiály nacházejí široké použití při atestačních, arbitrážních a kontrolních analýzách hornin a nerostných surovin analogického minerálního složení, dále při kalibraci analyzátorů a pro metrologické hodnocení analytických metod. Do začátku roku 1984 bylo vyrobeno nebo je rozpracováno 48 referenčních materiálů, jejichž přehled a stav rozpracovanosti ukazuje tabulka 1.

Uvedené referenční materiály se vyrábějí v množství 200 - 2 000 kg s požadovanou zrnitostí 95 % pod 0,07 mm. Kontrola homogenity se provádí na náhodně vybraných a vhodně zvolených prvcích zpravidla rentgenfluorescenční analýzou za použití statistické variační analýzy a Fisherova F-testu /1/. Analytické hodnocení provádějí laboratoře spolupracujících zemí RVHP a často i laboratoře v kapitalistických zemích. Není výjimkou účast i 40 a více laboratoří. Získané výsledky (průměry ze 4 stanovení) se testují na normalnost rozdělení, případně po vyloučení odlehklých výsledků. Podmínkou atestace je minimálně 6 průměrů, zmíněné již normální rozdělení výsledků a dosažení stanovené přesnosti. Složky, které nesplňují tato požadovaná kritéria, jsou uváděny v tabulkách neatestovaných složek (informativní hodnoty). Minimální navážka, zaručující atestované hodnoty, je zpravidla 0,1 g.

Pro každý referenční materiál je vydána norma RVHP, v ČSSR její překlad v podobě oborové normy. Ke každé lahvičce - většinou 100 gramové - je při prodeji přikládán certifikát. Prodej čs. referenčních materiálů této akce zajišťuje Sklo Union - Labora, závod 0720, Sokolovská 117, 180 84 Praha 8. Nákup zahraničních referenčních materiálů zprostředkuje PZO KOVO, referát 763, Jankovcova 2, 170 88 Praha 7. Na návrhu na dovoz je nutno napsat poznámku "přes INTERETALONPRIBOR" a návrh poslat předem ke schválení na Československý metrologický ústav, Geologická 1, 834 22 Bratislava.

Kromě popsané akce RVHP některé spolupracující země (na př. SSSR - pracoviště v Irkutsku a Leningradě, BLR) vyrábějí vlastní geologické referenční materiály. Ze sovětských materiálů možno jmenovat albitizovaný granit, aleurit, loparitový koncentrát, alaskitový granit, gabro-essexitová hornina, tantaloniobové pegmatity, tantaloniobové karbonáty, Ta-Nb-koncentrát, Nb-koncentrát, Ta-koncentrát, kolumbitový koncentrát, nefelinová ruda, bauxit, dolomitizovaný vápenec, grafit, hornina trap, amazonitový granit, různé půdy a nefelinický syenit NS-1.

## B. Kapitalistické státy

V této kapitole uvádíme nejznámější západní výrobce geologických referenčních materiálů (RM) a některé jimi vyrobené materiály.

1. Kanada - Canadian Certified Reference Materials Project, c/o Canada Centre for Mineral and Energy Technology, 555 Booth St., Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0G1  
RM : Au-ruda MA-2, U-Th-ruda DH-1a, gabro MRG-1, syenit SY-2 a SY-3, Fe-horniny FeR-1 až 3.
2. USA - Geological Survey, US Department of the Interior, Reston Va. 22092, USA  
RM : diabas W-1, granit G-1 a G-2, andesit AGV-1, basalt BCR-1 a BHVO-1, dunit DTS-1, granodiorit GSP-1, peridotit PCC-1, nefelinický syenit STM-1, rhyolit RGM-1, krystalická břidlice SDC-1, jílovitá břidlice SCo-1 a SGR-1, křemenný latit QLO-1, mořský sediment MAG-1.  
- Office of Standard Reference Materials, Room B311, Chemistry Building, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Md. 20234, USA  
RM : bauxity 69 a, 69 b, 696, 697, 698, K-živec 70 a, Na-živec 99a, jily 97a a 98a, fosfátová hornina 120 b, různé rudy a koncentráty, fluority 79a a 180, lithné minerály, vápenec 1c, dolomitický vápenec 88a, sklářské písky 81a a 165a.
3. Velká Británie - Bureau of Analysed Samples, Newham Hall, Newby, Middlesbrough, Teesside TS8 9EA, England  
RM : Fe-ruda 302/1, sillimanit 309, křemen 313, Na-živec 375, K-živec 376.  
- Department of Geology, Queen Mary College, University of London, Mile End Road, London E1 4NS, England  
RM : aplitický granit I-1, dolerit I-3, pelitická břidlice M-2, vápenatý silikát M-3.
4. Norsko - Mass Spectrometric Laboratory, University of Oslo, Box 1048, Oslo 3, Norway  
RM : larvikit ASK-1, břidlice ASK-2, sulfidická Fe-ruda ASK-3
5. Francie - Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Case officielle n° 1, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France  
RM projektu CRPG : basalt BR, granit GA, granit GH.  
RM projektu ANRT : bauxit BX-N, diorit DR-N, K-živec FK-N, kyanit DT-N, glaukonit GL-O, granit GS-N, serpentín UB-N, biotit (Fe-slída), flogopit (Mg-slída)  
- Station d'Essais, Maizières-lès-Metz (57), France  
RM : Fe-slín
6. Japonsko - Geochemical Research Section, Geological Survey of Japan, 135 Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan

RM : basalt JB-1, granodiorit JG-1

7. Tanzanie - Mineral Resources Division, P.O.Box 903,  
Dodama, Tanzania

RM : tonalit T-1

8. Jižní Afrika - South African Bureau of Standards, Private  
Bag 191, Pretoria, South Africa

RM : dunit NIM-D, granit NIM-G, lujavrit NIM-L, norit NIM-N,  
pyroxenit NIM-P, syenit NIM-S.

Informace o západních referenčních materiálech pocházejí  
vesměs od Abbeye a Flanagan (např. účelové publikace Geological  
Survey of Canada a United States Geological Survey, sou-  
kromá sdělení, dále 2, 3, 4).

Dovoz referenčních materiálů z kapitalistických států  
zajišťuje Služba výzkumu, referent s.J.Drozd, Koněvova 131,  
130 86 Praha 3. S.Drozd podá zájemcům bližší informace (tel.  
75 42 16) a zašle jim zvláštní formuláře. Schválení dovozu  
provádí i v tomto případě Československý metrologický ústav.

### C. Závěr

U obou skupin referenčních materiálů - ať už RVHP či z  
nesocialistických států - se jedná o referenční materiály s  
nejvyšší úrovní atestace, pro které se používá v západní od-  
borné literatuře název "certifikované referenční materiály  
(CRM)".

Jak je vidět z přehledu existujících či rozpracovaných  
referenčních materiálů, je referenčními materiály pokryta -  
alespon u nejdůležitějších matric - vcelku celá zájmová ob-  
last geologie. Nevýhodou geologických referenčních materiálů  
je na rozdíl od materiálů metalurgických, že je nelze v pod-  
statě připravovat v sadách s odstupňovanými obsahy prvků  
v jedné matrici. Do budoucna je snahou rozšířit počet atesto-  
vaných stopových prvků v geologických referenčních materiá-  
lech. Některé stopové prvky jsou atestovány jen výjimečně  
(např. Hg, Ag, Au, platinové kovy aj.). Problémy atestace  
stopových prvků spočívají v malém počtu laboratoří, schopných  
či ochotných je stanovit, v nepropracované metodice, nevyba-  
venosti laboratoří pro tento účel a často i ve velkém rozpty-  
lu získaných dat.

### D. Literatura

- 1 Jednotná metodika přípravy a atestace standardních vzor-  
ků složení hornin a nerostných surovin Stálé komise RVHP  
pro geologii, 1976
- 2 Abbey, S. : Calibration Standards, X-ray Spektrometry 7,  
99 (1978)
- 3 Flanagan, F.J. : U.S.Geological Survey Standards, Geoch.  
et Cosmochim.Acta 33, 81 (1969)
- 4 Flanagan, F.J. : Reference samples for the earth sciences,  
Geoch. et Cosmochim.Acta 38, 1731 (1974)

Tab. 1

### Referenční materiály Stálé komise RVHP pro spolupráci v oblasti geologie

Název	Označení	Země výrobce	Současný stav
Granit	GM	NDR	Norma RVHP 2299-80, čs. ON 01 2918
Basalt	BM	NDR	Norma RVHP 2300-80, čs. ON 01 2919
Jílovitá břidlice	TB	NDR	Norma RVHP 2301-80, čs. ON 01 2920
Vápenec	KH	NDR	Norma RVHP 2302-80, čs. ON 01 2921
Magnezit	MK	ČSSR	Norma RVHP 328-76, čs. ON 01 2910
Anhydrit	AN	NDR	Norma RVHP 3531-81, čs. ON 01 2928 (v tisku)
Černá břidlice	TS	NDR	Norma RVHP 3532-82, čs. ON 01 2929 (v tisku)
Živcový písek	FK	NDR	Norma RVHP 3533-82, čs. ON 01 2930 (v tisku)
Sklářský písek	SpS	ČSSR	Norma RVHP 3534-82, čs. ON 01 2931 (v tisku)
Bauxit	BaH	MLR	Norma RVHP 3535-82, čs. ON 01 2933 (v tisku)
Kamenná sůl	S 1	PLR	Norma RVHP 3536-82, čs. ON 01 2934 (v tisku)
Kamenná sůl	S 2	PLR	Norma RVHP 3537-82, čs. ON 01 2935 (v tisku)
Kamenná sůl	S 3	PLR	Norma RVHP 3538-82, čs. ON 01 2936 (v tisku)
Zinková ruda	ZnU	PLR	Norma RVHP 3539-82, čs. ON 01 2937 (v tisku)
Železná ruda (krivojrožská)	3-d	SSSR	Norma RVHP 3540-82, čs. ON 01 2938 (v tisku)

Název	Označení	Země výrobce	Současný stav
Greisen	GnA	NDR	Norma RVHP 322-76, čs. ON 01 2901
Měděná ruda	CuPl	PLR	Norma RVHP 323-76, čs. ON 01 2902
Manganová ruda	44-g	SSSR	Norma RVHP 324-76, čs. ON 01 2903
Chromová ruda	166-v	SSSR	Norma RVHP 325-76, čs. ON 01 2904
Kaolin	KK	ČSSR	Norma RVHP 326-76, čs. ON 01 2905
Serpentinit	SW	NDR	Norma RVHP 327-76, čs. ON 01 2906
Měděnozinková sulfidická ruda	RUS-1	SSSR	Norma RVHP 2028-79, čs. ON 01 2911
Měděnokyzová ruda se zvýšeným obsa- hem As a Sb	RUS-2	SSSR	Norma RVHP 2029-79, čs. ON 01 2912
Nefelinický syenit	SNS-2	SSSR	Norma RVHP 2294-80, čs. ON 01 2913
Polymetalická sulfidická ruda	SG	MLR	Norma RVHP 2613-80, čs. ON 01 2922
Gabro	GB	BLR	Norma RVHP 2295-80, čs. ON 01 2914
Dolomit	DM	BLR	Norma RVHP 2296-80, čs. ON 01 2915
Slínovec	MV	MLR	Norma RVHP 2297-80, čs. ON 01 2916
Fluorit	CHŽ	MoLR	Norma RVHP 2298-80, čs. ON 01 2917
Fluorit	FM	ČSSR	Norma RVHP 2979-81, čs. ON 01 2923
Vtroušená měděná ruda	MrA	BLR	Norma RVHP 2980-81, čs. ON 01 2924
Vápenec	KH-2	NDR	Norma RVHP 2981-81, čs. ON 2925
Žáruvzdorný jíł	OgG	BLR	Norma RVHP 2982-81, čs. ON 2926
Sírná ruda	SMA	PLR	Norma RVHP 2983-81, čs. ON 01 2927
Monzonit	MB	BLR	Norma RVHP 3529-82, čs. ON 01 2908 (v tisku)

Název	Označení	Země výrobce	Současný stav
Jílovitá břidlice	TB-2	NDR	2.návrh normy RVHP
Fosforit	CHF	MoLR	Norma RVHP 3530-82, čs. ON 01 2907 (v tisku)
Křemelina	KB	ČSSR	2.návrh normy RVHP
Olověnozinková ruda	OCrO	BLR	Analytické hodnocení
Vápenec	KH-3	NDR	1.návrh normy RVHP
Měděnomolybde- nová ruda	CuMo	MoLR	Analytické hodnocení
Ilmenito- magnetitová ruda s vanadem	IMJ	PLR	1.návrh normy RVHP
Anortozit	AnK	PLR	1.návrh normy RVHP
Granitoid	2B	SSSR	1.návrh normy RVHP
Aragonit	AK	ČSSR	1.návrh normy RVHP
Apatit	AR	SSSR	Analytické hodnocení
Granit	SG-3	SSSR	Analytické hodnocení
Živec sodno-dra- selný	ZK	ČSSR	Analytické hodnocení

Květen 1984

## PROBLEMATIKA VÝROBY OXIDICKÝCH REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ

ZDENĚK ERSEPKA, Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava

Oxidické referenční materiály (RM) bývají určeny geologickým, mineralogickým, krystalografickým, granulometrickým a chemickým složením, případně dalšími vlastnostmi jako je specifická hmotnost, geologické stáří, fluorescenční výtěžek a v neposlední řadě i místem naleziště nebo původu či způsobem výroby.

V tomto příspěvku načrtne pouze část problematiky těch RM, které jsou vyráběny v našem závodě - ve spolupráci s dalšími podniky.

Jsou to v zásadě tyto tři základní druhy RM :

1. Sady oxidických RM chemického složení - určené hlavně pro kalibraci závislých analytických metod
2. Mnohaprvkový RM chemického složení ve formě pevného roztoku - pro ověřování metod stopové analýzy
3. Sada rekalibračních RM, zaručujících konstantní fluorescenční výtěžek rtg záření na určitých vlnových délkách

Ad 1 :

Přehled sad RM dodávaných VZÚ NHKG je uveden v tabulce I. Do r. 1986 přibude nová cca 9 členná sada vysokopecních strusek.

I když pro analytika - na rozdíl od geologa, jehož zajímají všechny v úvodu uvedené vlastnosti - je rozhodující pouze chemické složení, nejsou ostatní vlastnosti zanedbatelné. Pod pojmem chemického složení můžeme rozumět :

fázové složení RM + složení jednotlivých fází zvlášť  
globální chemické složení vzorku a to :  
molekulární složení  
iontové složení  
elementární složení  
izotopické atomové složení

Poslední údaj obvykle chemika příliš nezajímá, je však nutno si uvědomit, že u některých lehkých prvků se může atomová hmotnost značně relativně měnit podle původu (Li, B), čímž se mění chemické ekvivalenty a titer.

U analytických RM se často spokojujeme s globálním elementárním složením. U oxidických materiálů však dosud velmi často - i když nesprávně - definujeme oxidické složení, což je něco mezi složením molekulárním a atomovým. Kamenem úrazu je skutečnost, že zaručujeme něco, co obvykle nejsme schopni stanovit. Ve skutečnosti neurčujeme oxidy, ale prvky pravděpodobně vázané na kyslík. Tyto pak přepočítáváme na kysličníky, přičemž předpokládáme, že vazba na kyslík je pouze v určité valenční formě a že vzorek neobsahuje jiné anionty nežli  $O^{2-}$  (např. halogeny, S, Se) ani prvky v elementární formě (C, Au).

Tento postup je pokládán v současné době za nesprávný, atestovat by se mělo zásadně pouze to, co se přímo stanovuje.

Na tom nic nemění skutečnost, že někdy stanovujeme zvlášť FeO vedle  $Fe_2O_3$ . I zde jde totiž o stanovení nepřímé, pokud

titrujeme rozpuštěný vzorek určujeme pouze redukční schopnost roztoku, která může, ale nemusí odpovídat výše uvedeným vazbám.

Účelem analytických RM je poskytovat bázi pro vzájemné srovnání spolehlivosti různých analytických metod, laboratoří nebo jednotlivých pracovníků, případně - pokud jde o sady - umožnit kalibraci závislých analytických metod, např. spektrometrických.

Většina analytických metod neanalyzuje vzorek přímo v původní formě, nýbrž po převedení do tekutého nebo tuhého roztoku. Po převedení do roztoku už příliš nezáleží na původním geologickém či mineralogickém složení, protože téměř veškeré molekulární vazby jsou rozrušeny a v roztoku jsou atomy převážně ve formě iontů.

Pokud ovšem považujeme i rozklad za součást rozboru, je jasné, že i geologické složení by mělo odpovídat běžné analyzovaným vzorkům neboť přírodní minerál se při rozkladu chová zcela jinak nežli pouhá směs namíchaných oxidů, což se může projevit i ztrátami těkáním. Platí to i pro spektrometrii, pokud součástí stanovení je rozklad.

Sady RM musí splňovat - kromě požadavků kladených na jednotlivé RM - navíc tyto požadavky :

- a) Potřebný počet členů sady
- b) Rozsahy obsahů jednotlivých prvků
- c) Rozdělení obsahů jednotlivých prvků v sadě

Ad a) Potřebný počet členů sady

Má-li být sada použita pro kalibraci včetně výpočtu všech meziprvkových ovlivnění pomocí vícenásobné regrese, vyplývá ze statistických zákonů pro potřebný počet členů sady  $m$  :

$$m \geq n(n+2) \quad (1)$$

kde  $n$  = počet nezávislých složek (prvků, oxidů)

Počet nezávislých složek se obvykle nerovná počtu všech složek.

Např. Jeden prvek ve zředěném roztoku :  $n = 1$

Dvě složky (oxidy) doplňující se na 100 % :  $n = 1$

Tři složky doplňující se na konstantní summu procent :  
 $n = 2$

Tento požadavek vede již při  $n = 6$  k neúnosnému počtu členů

$$m = 6 \cdot 8 = 48$$

Ekonomicky nelze takovou sadu na trhu nabízet, aby sada byla prodejná, je nutno počet členů omezit i za cenu, že pak nedostačuje pro spolehlivý výpočet všech meziprvkových ovlivnění. Takovou sadu můžeme tedy použít pouze jako kontrolní soubor vzorků pro ověření již zkalibrovaného spektrometru včetně interelementárních vlivů, nebo jako jakousi páteř (s vyšší vahou) doplněnou vlastními RM na potřebný počet dle hořejšího vztahu.

Ad b) Rozsahy obsahů jednotlivých prvků v sadě

by měly s určitou rezervou překrývat potřebný rozsah kalibrace přístroje.

## Ad c) Rozdělení obsahů jednotlivých prvků v sadě

Tato otázka bývá často podceňována. Posuzujeme-li odstupňování obsahů jednotlivého prvku samostatně je výhodné, aby obsahy tvořily aritmetickou a v případě značného koncentračního rozsahu přibližně geometrickou řadu.

Úplná sada RM určená pro podchycení elementárních ovlivnění pomocí vícenásobné regrese musí však navíc splňovat další stochastické požadavky. Aby závislosti odvozené z regrese odpovídaly jen skutečným ovlivněním a nikdy nenáhodným (systematicky závislým) vztahům mezi obsahy některých prvků, je nutné tyto nenáhodné vztahy ze souboru vyloučit.

Příklady vzniku nenáhodných vztahů :

Budeme-li syntetizovat sadu RM uhličitánů nebo oxidů alkalických zemin tak, že k základnímu materiálu budeme přidávat různá množství dolomitu, bude v příslušných vzorcích konstantní poměr Mg : Ca, což počítač zhodnotí jako zákonitost danou rotačním ovlivněním  $A/B = \text{konst.}$

Budeme-li sadu šamotů syntetizovat tak, že suma  $Al_2O_3 + SiO_2$  bude přibližně konstantní  $A + B = \text{konst.}$  bude

to počítač nesprávně interpretovat jako posuvné ovlivnění.

Jakmile se pak mezi skutečnými vzorky objeví takový, kde tato závislost neplatí, bude vyhodnocen nesprávně.

Obsahy jednotlivých prvků v sadě by měly sobě navzájem odpovídat podle zásad zkráceného faktorového pokusu. Bližší o faktorových pokusech najde zájemce v učebnicích statistiky.

## Ad 2 : Mnohaprvkový RM v pevném roztoku

Ve spolupráci s SVÚS byl vyroben 56 prvkový RM stopových prvků v pevném roztoku. Kysličníky různých prvků byly rozpuštěny v roztavené sklovině o složení odpovídajícím eutektické směsi tetraboritanu a metaboritanu lithného v koncentracích pohybujících se většinou od 0,005 do 0,5 %, s výjimkou vyšších (cca 1 %) koncentrací MgO, SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z technologických důvodů. Koncentrace běžných prvků se pohybují od 0,1 do 0,6 % a koncentrace vzácných zemin okolo 0,01 %.

Výhody :

- 1) Velký počet prvků v jediném RM
- 2) Vysoký stupeň homogenity, jelikož jde o tuhý roztok
- 3) Značná chemická stálost
- 4) Odolnost vůči segregaci
- 5) Rozpustnost v kyselinách
- 6) Použitelnost pro postupy klasické analytické chemie
- 7) Velmi dobrá použitelnost pro AAS, ICP a roztokovou RFA
- 8) Použitelnost pro RFA ve formě lisované tablety
- 9) Použitelnost pro RFA ve formě perly - případně jako rekalibrační RM
- 10) Použitelnost pro cejchování vlnových délek
- 11) Stupeň homogenity nezávislý na granulometrii
- 12) Jednoduché fázové složení

Vzorek bude dodáván v práškové formě ve 100 g prachovnicích. Podle potřeby může být snadno přetaven do tvaru perly. V současné době probíhají kruhové analýzy. Vzorky budou distribuovány v r. 1985.

## Ad 3 : Sada rekalibračních RM pro RFA

Častou chybou, které se dopouštějí méně zkušení uživatelé rtg-spektrometrů je používání nedostatečně stabilních vzorků pro rekalibraci přístroje. Dnešní rtg-spektrometry jsou vysoce stabilní (krátkodobě na 0,01 %) a intenzity se mění v podstatě jen velmi málo pozvolným stárnutím rtg lampy a celého optického systému. Použijeme-li pro rekalibraci nedostatečně stabilní vzorek (např. tabletu nebo pouze vybroušený vzorek železa) je pravděpodobné, že výsledek bude horší nežli bez rekalibrace.

Rekalibrační vzorky musí být dlouhodobě dokonale odolné vůči vlivům atmosféry, zejména vůči oxidaci. (Nejhorší v tomto ohledu jsou veškeré slitiny obsahující Mg, Al, Si, Ca apod.), ale také vůči ozáření a mechanickému poškození.

Dále je výhodné, aby jedním rekalibračním RM bylo možné rekalibrovat větší počet kanálů.

U rekalibračních RM se uvádí jenom orientační chemické složení. Kruhové analýzy se neprovádějí. Zaručuje se dlouhodobá stálost fluorescenčních výtěžků na uvedených prvcích.

Standardy vyhovující popsaným požadavkům byly vyrobeny dle čs. patentu v kooperaci VZÚ NHKG, SVÚS a optického závodu ERGON. Jsou to tvrdá skla o průměru 40 mm a tloušťce přibližně 6 mm. Oba povrchy jsou broušené a opticky leštěné. Díky chemickému složení a stupni oxidace jsou stále vůči oxidaci. Dodávají se jako šestičlenná sada obsahující 37 prvků v odstupňovaných koncentracích. Kromě použití pro rekalibraci mohou být využity pro široké vzájemné porovnání základních parametrů (zejména citlivostí) různých typů rentgenových spektrometrů mezi uživateli.

U spektrometrů téhož typu by snad mohly posloužit i pro snazší převádění programů z jednoho přístroje na druhý.

Sada je připravená k distribuci, čeká se však na stanovení SMC.



SADY OXIDICKÝCH REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ  
vyrobené ve Výzkumném a zkušebním ústavu NHKG

Materiál	Počet členů sady	Fe <sub>celk.</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn	SiO <sub>2</sub>	CaO
AGLOMERÁTY	12	32,5- 54,5		0,035- 1,37	8,3- 17,0	4,4- 29,5
DINASY	6		0,25- 1,11		92-98	1,93- 3,81
MAGNEZIOVÉ + CHROM-MAGNEZIOVÉ VÝROBKY	8		7,5- 14,7		0,8- 6,0	0,5- 2,65
OCELÁŘ. STRUSKY	16	7,1- 28,5		2,8- 28,5	6,5- 48,5	1,15- 43,0
ŠAMOTY	9		0,7- 3,5	0,014- 0,0285	9,5- 82,5	0,07- 03

MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
2,3- 11,6	1,3- 3,5	0,07- 0,53	0,024- 0,29				
	0,18- 1,24				0,62- 0,85		
21,3- 90,2	0,4- 16,1			5,5- 40,0			
2,4- 16,7	0,5- 10,2	0,01- 16,7	0,028- 0,124	0,5- 53,8	0,15- 2,3		
0,05- 0,3	13,8- 88,0	0,02- 0,2			0,3- 1,7	0,06- 0,35	0,14- 1,3

## REFERENČNÍ MATERIÁLY PRO ELEKTRONOVOU MIKROANALÝZU

ANNA LANGROVÁ, BOHUSLAV KOLMAN, Ústav geologie a geotechniky  
 ČSAV, Praha  
 LADISLAV ŠPRINCL, Ústřední vojenská nemocnice, Praha  
 PETR TŮMA, Ústřední laboratoře ČSUP, Stráž pod Ralskem

Elektronová mikroanalýza je moderní analytická metoda, která se provádí na základě rozboru emitovaného Roentgenova záření. Je to metoda nedestruktivní a analyzovaný objem vzorku je řádově v jednotkách  $\mu\text{m}$ . Pro správnou interpretaci naměřených dat je však nutné, aby povrch měřeného vzorku byl přesně definován, čemuž nejlépe vyhovuje povrch rovinný, kdy nerovnosti by neměly přesáhnout  $0,1 \mu\text{m}$ . Nerovnosti na povrchu způsobují zvýšenou nebo sníženou absorpci nejen emitovaného záření, ale i dopadajících elektronů. Kvantitativní elektronová mikroanalýza je metoda relativní, není možno okalibrovat přístroj přímo v koncentracích, protože intenzita rtg. záření je závislá na mnoha proměnných faktorech (stabilita proudu primárního svazku, účinnost rtg. spektrometru a detektorů, teplota, atd.). Proto je nezbytné použít vhodné referenční materiály - standardy\* ke každému stanovení koncentrace prvku v neznámém vzorku.

Snímané rtg. záření je při výstupu ze vzorku ovlivňováno mnoha faktory, které je nutno brát v úvahu při kvantitativním vyhodnocení. Zatím nejpoužívanější je zjednodušená metoda ZAF korekce. Celkový korekční faktor je součtem tří koeficientů a to korekce na atomové číslo, která charakterizuje různé buzení rtg. záření ve vzorku a ve standardu. Druhou složkou je korekce na absorpci záření a třetí korekce na fluorescenci, která koriguje dodatečné buzení záření analyzovaného prvku zářením ostatních prvků nebo spojitým zářením. Tato metoda není omezena na určitý typ vzorků a je proto možno použít libovolné referenční materiály. Je však jasné, že čím méně se bude lišit referenční materiál a vzorek, tím menší budou teoretické chyby ve výpočtu. Obecně platí bez ohledu na typ korekce, že výsledky korigované o více než 10 %, by se měly brát s rezervou /1/.

## Rozdělení a výběr referenčních materiálů

Referenční materiály (dále RM) můžeme rozdělit z několika hledisek.

1) Podle původu RM, tzn. jedná-li se o kov, minerál, sklo, silikát nebo biologický materiál. Tento přístup je důležitý z hlediska přípravy standardu. Jedná-li se o kov nebo slitinu, připravuje se potřebná velikost standardu mechanickým

Pozn.\*: U elektronové mikroanalýzy splývá pojem RM a standardu, avšak u jiných analytických metod tomu tak obvykle není.

opracováním přímo z daného materiálu nebo se zalévá do elektricky vodivé hmoty (Woodův kov, pryskyřice plněná Cu, apod.). V případě minerálů, skal a ostatních nevodivých materiálů se zalévá do různých pryskyřic a povrch se pokovuje nejčastěji vrstvou uhlíku cca 30 nm. Snahou je vybrat RM snadno broušitelný a leštitelný. Biologické RM jsou často nepříznivě postiženy dopadajícím elektronovým svazkem. Proto je důležité, aby RM byly v té samé formě a matici jako vzorky.

2) Z hlediska použití lze RM rozdělit podle toho, zda se s jejich pomocí analyzují : a) kovové materiály, slitiny  
 b) geologické materiály, silikáty  
 c) biologické preparáty

Je jasné, že neexistuje pevná hranice mezi jednotlivými skupinami. Např. při analýze geologického rudního materiálu lze použít kovový RM, při analýze nekovových vměstků v oceli RM silikátový, při zkoumání biologického materiálu se používají RM kovové nebo silikátové. Je však třeba si uvědomit vliv chemické vazby na posuv spektrálních čar, hlavně v dlouhovlnné oblasti spektra /2/.

Základním požadavkem pro kvantitativní analýzu jsou dobře charakterizované RM. Mohou to být jak chemicky čisté prvky, tak i sloučeniny o známém složení, v amorfní nebo krystalické formě. Nejdůležitější vlastnosti RM pro elektronovou mikroanalýzu je homogenita v mikronovém měřítku prostorového rozložení, stabilita na vzduchu i ve vakuu, stabilita pod svazkem elektronů, kvalitní analýza nezávislou metodou a v neposlední řadě i snadná připravenost v potřebné leštěné formě.

## a) Referenční materiály v metalurgii

Při kvantitativní elektronové mikroanalýze metalurgických vzorků se většinou používají elementární RM, protože nebezpečí zkreslení výsledků analýzy vlivem rozdílné chemické vazby ve standardu a ve vzorku slitiny je zanedbatelné. Kromě toho většina prvků je dostupná v dostatečně čistém stavu. Je však nezbytné použít korekční postup výpočtu ZAF, protože ve většině případů se projeví značné ovlivnění fluorescencí buzenou charakteristickým zářením na výsledek analýzy.

V případech nízkých koncentrací sledovaného prvku nebo má-li být určitý systém studován velmi podrobně, např. určení fázového diagramu, používají se složené RM - slitiny, popř. celá jejich sada, se složením podobným složení vzorku /3/.

## b) Referenční materiály v geologii a silikátech

Pro analýzu silikátových minerálů se s výhodou používají monokrystalů jednoduších oxidů  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , které jsou dokonale stabilní a homogenní. Tyto RM jsou vhodné i z hlediska chemické vazby; v případě vzorku i RM se jedná o vazbu s kyslíkem.

Pro analýzu prvků Na, K, Ca se jako RM nehodí čisté kovy, ani jejich oxidy, ani iontové krystaly NaCl, KBr, apod. Tyto materiály jsou citlivé na poškození svazkem primárních elektronů a nejsou stabilní ani na vzduchu. Proto se používají

přírodní minerální RM; pro Na albit nebo jadeit, pro K je vhodný ortoklas nebo leucit. Avšak ani tyto RM nejsou zcela stabilní pod svazkem, ionty Na a K migrují z excitovaného objemu /4/. Ke stanovení Ca je možno použít minerály wollastonit nebo diopsid. Nevýhodou přírodních standardů je problém přesného stanovení chemického složení. Pro chemickou analýzu je potřeba větší množství materiálu a jsou tudíž do výsledku analýzy zahrnuty i různé mikronehomogenity.

Při kvantitativní analýze sulfidů lze jako RM použít čisté kovy (Au, Ag, Cu, Fe, Bi, Co, atd.) nebo monokrystaly různých sulfidů. V případě kovových RM se musí počítat s tím, že čisté kovy snadno korodují a proto se musí před každým měřením přeleštit. Sloučeninové RM se osvědčily pro prvky S, Pb, Hg, kde nelze použít čisté prvky (monokrystaly PbSe, HgSe, ZnS).

Použití skel jako RM pro kvantitativní mikroanalýzu není ještě zcela dorešeno. Mezi velké výhody těchto RM patří fakt, že mohou být připraveny velmi homogenní i v mikroměřítku a jejich složení je možno měnit tak, aby bylo co nejbližší složení analyzovaného vzorku. Příprava referenčních skel je však spojena s nemalými potížemi. Základním problémem je tavení alkálií i některých jiných prvků (B, Pb, Bi) během tavení /5/.

Dalším nepříznivým jevem ovlivňujícím homogenitu skleněných RM je odměšování a krystalizace skel a v neposlední řadě i nestabilita alkalických skel pod svazkem elektronů. I když vývoj a využití mnohoprvkových skleněných RM, připravovaných buď tavením jednotlivých složek nebo tavením hornin, nejsou ještě dorešeny, je zřejmé, že to bude jedna z cest k získání kvalitních referenčních materiálů zvláště pro energiově dispersní analyzátoři /2/.

### c) Referenční materiály v biologii a medicíně

Pro analýzu biologického materiálu se používá mnoho druhů a variant RM a to podle typu analýzy.

#### 1. Anorganické referenční materiály

Hlavní výhoda anorganických RM, jako čistých kovů, minerálů a solí, je v jejich dobře definovaném složení a vysoké stabilitě proti poškození svazkem elektronů. Některé nevýhody minerálních RM lze eliminovat užitím ultratenkých řezů a v aplikaci, při níž svazek elektronů prochází RM i analyzovaným vzorkem.

Dalším typem anorganických RM jsou směsi anorganických pryskyřic. Jejich hlavní výhodou je to, že se dají snadno krájet. V pryskyřici se rozptýlí velmi jemný kovový prášek a soli, po polymeraci se odlitky krájí jako standardy. Makrocyclické polyetherové komplexy s anorganickými solemi jako NaCNS a KCNS při rozpouštění v epoxydové pryskyřici jsou homogenní na molekulární úrovni a poskytují lineární kalibrační křivku v širokém rozsahu koncentrací pro kationty a anionty, vpravené do komplexu. Po polymeraci mohou být bločky užity jako objemové standardy nebo tlusté či tenké řezy krájené na ultramikrotronu podle typu analyzovaných tkáňových řezů.

Také vodné roztoky solí, prudce zmrazené, mohou být použity jako RM při analýze biologických tkání.

#### 2. Organické referenční materiály

Jako RM lze používat vodné roztoky albuminu, želatiny, agar-agaru, carboxymethyl celulozy nebo jejich kombinace s organickými nebo anorganickými solemi. Roztoky jsou prudce zmrazeny, potom vysušeny za mrazu a zpracovány jako kousky tkání. Jejich hlavní výhodou je ve snadnosti, s jakou může být elektrolytový obsah vzorku měněn v širokém rozsahu koncentrací. Tyto standardy lze obtížně použít jako tenké řezy, nedostatečná kompatibilita se solemi v suchém stavu může způsobit nehomogenitu, která je nepřijatelná pro studie na ultrastrukturální úrovni.

Jako objemové RM lze použít prášky organických solí a jejich sloučenin s kovy balené do zásobníků nebo stlačené do kuliček. Užití tohoto typu RM je různé, sloučeniny jsou dostupné v čisté formě, chemicky a fyzikálně dobře definované. Při výběru materiálu pro použití jako RM se dává přednost těm, které mají vysoký bod tání a proto jsou odolné vůči poškození svazkem elektronů. Nevýhodou je, že je nelze použít jako tenké řezy. K vývoji standardních kalibračních křivek pro Na, K, Cl byly použity tkánové homogenáty s přídavkem solí nebo bez nich. Homogenáty jsou potom zpracovány různým způsobem, odpovídajícím zpracování tkání pro mikroanalýzu. I když nemají vysoký stupeň homogenity, homogenátové RM mohou odpovídat vzorku tkání lépe než ostatní typy.

#### 3. Smíšené referenční materiály

Mikrokapičky standardních roztoků organických a anorganických solí jsou sušeny a srovnávány s mikrokapičkou biologických tekutin. Jako substrát pro kapky roztoku KCl lze použít celulósový filtrační papír. Preparát se dále zmrazí a za mrazu vysuší. RM tohoto typu se mohou podobat převládající celulózové struktuře rostlinné tkáně. Substráty pro nasycení solemi mohou být vybrány tak, že se tloušťkou blíží rostlinnému vzorku pro analýzu /6/.

#### Příprava referenčních materiálů pro elektronový mikroanalýzátoři

Čisté kovy a jiné kompaktní materiály homogenní v makro i v mikroměřítku lze použít ve formě mechanicky opracovaných válečků požadovaného průměru a výšky. Jiná je situace např. u geologických materiálů, kde jsou často k dispozici pouze relativně malé částice (krystalky, úlomky atd.). Tento materiál je nutno před další úpravou (broušením, leštěním) ještě fixovat. Jako nejvhodnější se jeví zalévání do "lepivých" pryskyřic (např. směs 75 % hmotnosti Polyesterové pryskyřice CHS 115 + 25 % hmotnosti styrenu nebo pryskyřice CHS Epoxy 110 BG 15 apod.). Postup přípravy je následující: Skleněné trubičky o světlosti 5 mm a dlouhé 15 - 20 mm, zbrousíme na jednom konci do roviny. Trubičky vymažeme tenkým filmem indulony (pro lepší vyjímání hotových standardů). Rovným (zábroušeným) koncem přilepíme ke skleněné desce

(směsí 75 % hm. polyesterové pryskyřice CHS 115 + iniciátor + katalyzátor a 25 % hm. styrenu). Na takto vzniklé dno vložíme do trubičky zalévaný materiál. Převrstvíme výše uvedenou směsí a preparační jehlou upravíme polohu zalévaného zrnka. Po zatvrdnutí (možno urychlit zahřátím v sušárně) vytlačíme váleček pryskyřice s fixovaným materiálem. Další úprava spočívá v broušení a leštění. Abychom docílili při broušení kolmé roviny nábrusu, používáme přípravek zhotovený k tomuto účelu. Jedná se o válec z tvrdé oceli, co největšího průměru. Uprostřed je otvor pro umístění válečku RM. Broušení se provádí na smirkových papírech. Protože se jedná o malou plochu, postačuje kombinace zrnitosti 800 a 1200 mesh. K leštění se používají diamantové pasty nanášené na silonové tkanině o zrnitosti 5 a 1  $\mu\text{m}$ . Při leštění sice už nehrozí nebezpečí zbroušení celé plochy do šikmého směru, ale může se negativně projevit zvětšením reliéfu zalitého zrnka k okolní pryskyřici. K smáčení diamantových past se používá komerčně vyráběné lubrikační činidlo. Konečná úprava povrchu spočívá v odstranění smáčedla a zbytků abraziv proudem vody a pomocí ultrazvukové pračky.

#### Homogenita referenčních materiálů

Základním předpokladem použitelnosti RM je stejnorodost chemického složení. Hrubá homogenita bývá obvykle patrná již při mikroskopickém pozorování leštěného nábrusu nebo nábrusu. Referenční materiál, který se v mikroskopu jeví jako stejnorodý, je přesto vhodné podrobit zkoušce homogenity pomocí rtg. mikroanalýzy. Počet analyzovaných míst, rozložených pokud možno rovnoměrně po celé ploše RM, by měl být dostatečně vysoký (obvykle 10). Ve všech těchto bodech se měří intenzita, resp. počet impulsů charakteristického záření všech přítomných prvků za určité doby.

Při hodnocení homogenity lze postupovat dvojím způsobem:

1. Vycházet přímo z naměřeného počtu impulsů  $N_1$ . Impulsy detekovaného rtg. záření mají statistickou povahu a platí pro ně Poissonovo rozdělení. Za předpokladu dostatečně vysokého počtu impulsů lze toto rozdělení nahradit Gaussovým a za odhad parametru  $\sigma$  považovat odmocninu z aritmetického průměru  $\bar{N}$  ze všech naměřených hodnot  $N_1$

$$\sigma \approx \bar{N} \quad (1)$$

U nízkých koncentrací s nízkou úrovní intenzity rtg. záření je nutno zajistit potřebný počet impulsů např. vhodným prodloužením doby měření nebo úpravou pracovních podmínek. Jako kritérium homogenity se volí šíře intervalu hodnot

$$\left\langle \bar{N} \pm g \sqrt{\bar{N}} \right\rangle \quad (2)$$

kde  $g$  je koeficient spolehlivosti.

Obvykle  $g = 2$ , což odpovídá 95 % pravděpodobnosti.

Opačně lze postupovat tak, že se předem zvolí požadovaná úroveň homogenity  $d$  v % a vypočítá se přípustné rozpětí

P naměřených hodnot :

$$P = \bar{N} \cdot \frac{d}{100} + g \sqrt{\bar{N}} \quad (3)$$

Pokud se v souboru vyskytují hodnoty mimo přípustné rozpětí, označíme standard za nehomogenní.

2. Počty impulsů lze vztahovat k reálné směrodatné odchylce  $S$ . Reálná směrodatná odchylka bývá v praxi vyšší než  $\sqrt{\bar{N}}$  vlivem nestability přístroje (drift), chyb ve fokuzaci rtg. optiky, atd. Tato odchylka roste navíc s rostoucí nehomogenitou standardu. Proto se pro hodnocení homogenity zavádí tzv. index homogenity  $I_s$ , který se rovná

$$I_s = \frac{S}{\sqrt{\bar{N}}} \quad (4)$$

kde

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

kde  $n - 1$  je počet stupňů volnosti

$n$  je počet měření

Kritériem homogenity je velikost  $I_s$ . Podle Boyda /7/ je vzorek homogenní, je-li  $I_s \leq 3$ . Buseck a Goldstein /8/ používají toto hodnocení :

Je-li  $I_s \leq 2$  ..... vzorek je homogenní  
 $2 \leq I_s \leq 4$  ..... homogenita je neurčitá  
 $I_s \geq 4$  ..... vzorek je nehomogenní.

Jelikož se jedná o standardy (RM), je nutné volit přísné kritérium a používat jako RM pouze standardy, které vykazují  $I_s \leq 2$ .

Atesty RM by měly kromě běžných údajů obsahovat i údaje o úrovni homogenity, kterou lze vyjádřit relativní pološířkou intervalu spolehlivosti  $R$  (v rel. %).

$$R = S \frac{t_\alpha}{\sqrt{n}} \cdot \frac{100}{\bar{N}}$$

kde  $t_\alpha$  je koeficient Studentova rozdělení pro zvolenou hladinu významnosti  $\alpha$  (obvykle  $1 - \alpha = 0,95$ ).

$R$  je závislé na koncentraci a jeho hodnota v podstatě vystihuje relativní chybu měření, v níž je zahrnuta i případná nehomogenita RM. V atestu by bylo vhodné vyjádřit i velikost analyzovaného objemu při zkoušce homogenity. V každém případě by objem, ze kterého se generuje rtg. záření při zkoušce homogenity, měl být menší nebo rovný objemu při pozdějších praktických analýzách.

## Literatura

- 1 Jarosewich, E., Nelen, J.A., Norberg, J.A.: Electron microprobe reference samples for mineral analyses. Smithsonian Contribution to the Earth Sciences, No 22, 68-72, 1979
- 2 Hulínský, V., Jurek, K.: Zkoumání látek elektronovým paprskem. SNTL, Praha, 1982
- 3 Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Fiori, Ch., Lifshin, E.: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologist, Materials Scientists and Geologists. Plenum Pres, New York and London, 1981
- 4 Autefage, F.: Variations de la teneur en sodium et en potassium dans des minéraux au cours de leur analyse a la microsonde électronique. Bull.Minéral. 103, 48-53 (1980)
- 5 Drncová, E.: Analýza skel soustavy  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  elektronovou sondou. Diplomová práce. Katedra technologie silikátů VŠCHT, Praha, 1971
- 6 Spurr, A.R.: Choice and Preparation of Standards for X-Ray Microanalysis of Biological Materials with Special Preference to Macrocyclic Polyether Complexes. J.Microscopie Biol.Cell. 22, 287-302 (1975)
- 7 Boyd, F.R., Finger, L.W., Chayes, F.: Computer Reduction of Electron- Probe Data. Carnegie institution year books, 210-215, 1967
- 8 Buseck, P.R., Goldstein, J.I.: Olivine Compositions and Cooling Rates of Pallasitic Meteorites. Geol.Soc. Am.Bull., v.80, 2141-2158, 1969
- 9 Eckschlager, K., Horsák, I., Kodejš, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. SNTL, Praha, 1980

ČESKOSLOVENSKÝ BIOLOGICKÝ REFERENČNÍ MATERIÁL -  
NUTNOST ČI ZBYTEČNÝ PŘEPYCH ?

MARCELLA ŠUCMANOVÁ , Vysoká škola veterinární, Brno

Tento příspěvek si neklade za cíl vyčerpávajícím způsobem pojednat o problematice spojené s využitím biologických referenčních materiálů (BRM) pro analýzu stopových prvků, eventuelně jejich realizaci v našich podmínkách. Jde o to poukázat na některé závažnější aspekty tak, jak se jeví z pohledu analytické praxe stanovení stopových prvků v biologických materiálech.

Současná epocha vědeckotechnické revoluce a s ní spojené nepříznivé důsledky na životní prostředí způsobila, že se stalo nutností a někdy snad i módou stanovovat širokou paletu stopových prvků v neméně pestré paletě biologických materiálů. Za jeden extrém lze považovat nejobecnější studium biogeochemického cyklu stopových prvků - s ohledem na jejich nebiodegradabilitu - ve kterém se tyto akcentují zejména jako kontaminanty resp. cizorodé látky. Na druhé straně stojí hledisko esenciality těchto prvků a s nimi spojené otázky související s biochemickými mechanismy, jejich ovlivňováním resp. regulací. Mezi tím existuje celá řada aspektů hygienických, potravinářských, toxikologických aj.

Vývoj několika posledních let ukazuje, že "hlad" po datech v této oblasti stále roste. V této situaci se ocitá analytik jako producent dat. Pro splnění této úlohy je různě vybaven a to :

- 1) po stránce instrumentální - od plně automatizovaných přístrojových systémů na jedné straně až po dá se říci "manuální" klasické metody s fotometrickou koncovkou na straně druhé
- 2) od nákladných, prakticky zcela na dovozu závislých chemikálií vysoké čistoty, až po běžné a často nedostatkové chemikálie čistoty p.a. domácí provenience
- 3) nejrozličnějším sortimentem pomocných zařízení pro odběr, uchovávání a zpracování vzorků získaných dovozem, resp. vyrobených svépomocí
- 4) od laboratoří s kontrolovaným prostředím po běžnou analytickou laboratoř
- 5) od možnosti ovlivňovat resp. zasahovat do způsobu odběru, transportu a uchovávání vzorků před analýzou, až po skutečnost, kdy je postaven před úkol analyzovat vzorek s prakticky neznámou "historií".

Při tom se však po analytikovi vždy požaduje, aby jím produkováné výsledky byly vysoce kvalitní a hodnověrné. Často, je-li pracoviště vybaveno přístrojovou technikou vyšší cenové kategorie v rámci používané analytické metody, je pak považováno za samozřejmost, že tato instrumentace je a priori zárukou spolehlivých výsledků.

Je třeba si však uvědomit, že analýza stopových prvků v biologickém materiálu je složitý mnohastupňový proces, ve kterém je o kvalitě výsledků rozhodováno ve všech krocích.

Jelikož jsou z těchto výsledků mnohdy činěny závažné závěry diagnostického charakteru u lidí i zvířat, stanovené hladiny slouží k posouzení toxicity prvků, k posouzení stupně kontaminace potravin a krmiv resp. životního prostředí v širším slova smyslu a mohou mít také ekonomický dopad (např. export potravinářských výrobků), je stále naléhavější zajistit jejich maximální spolehlivost.

Je třeba říci, a trend vývoje instrumentace v posledních letech to zcela potvrzuje, že rozvoj finální přístrojové techniky stanovení předběhl v mnoha směrech vývoj pomůcek a zařízení potřebných v ostatních stupních tohoto procesu. Zejména v našich podmínkách jsme často odkázáni na nákup z devizové oblasti nebo na eventuální svépomocnou výrobu či kolegiální pomoc. To se týká např. různých zařízení pro mineralizaci na mokré cestě (at již za normálního nebo zvýšeného tlaku), nádob pro odběr, uchovávání a zpracování vzorků (získat křemenné nádoby je zdlouhavá záležitost s nejistým výsledkem), odměrné nádoby z plastických hmot na domácím trhu prakticky neexistuje, stejně jako přístroje a zařízení pro čištění používaných chemikálií. Dokonce je mnohdy obtížné na domácím trhu zajistit zařízení poskytující vodu požadované kvality. Přitom je třeba mít vždy na zřeteli, že vynaložená snaha a úsilí po dosažení odpovídající úrovně čistoty chemikálií, laboratorních pomůcek a laboratorního prostředí, musí být adekvátní hladinám, ve kterých je stanovení stopových prvků v biologickém materiálu prováděno, stejně jako tomu, o jaký prvek resp. skupinu prvků se jedná. Např. zatímco je nutné se úzkostlivě vyhnout styku biologického materiálu s nástroji z legovaných ocelí při analýze Mn, Co či Cr, nebude tato podmínka zřejmě kritická pro stanovení Se. Na druhé straně nároky na čistotu laboratorního prostředí zřejmě pro stanovení Cd či Pb se budou lišit, bude-li cílem analýzy stanovení Au. Podobných příkladů by bylo možno uvést celou řadu.

Neméně důležitým faktorem celého analytického systému je subjektivní lidská stránka. Je nezbytné, aby si pracovníci provádějící tento typ analýz osvojili celou řadu zásad, návyků a pracovních technik, které jsou adekvátní požadavkům stopové analýzy. Např. jistě nebude sporu o tom, že přístup k mineralizaci biologického materiálu na mokré cestě pro účely stanovení stopových prvků se bude lišit řadou aspektů od postupu kjeldahlizace, i když v obou případech jde o převod biologického materiálu do roztoku za současné destrukce organické matrice.

Z uvedeného vyplývá, že vzhledem ke komplikovanosti celého analytického procesu je jedním ze základních požadavků zajištění jeho standardního provedení až do nejmenších detailů, stejně jako kontrola kvality získaných výsledků. Bez ohledu na možnosti volby různých metod a postupů kontroly na daném pracovišti je třeba vytýčit zásadu: "Jakákoli kontrola výsledků je lepší než žádná". Jak uvádí Wilson /1/ minimálně 20 % pracovní doby každého pracoviště (i rutinního) by mělo být věnováno kontrole kvality analytických výsledků. Použití BRM představuje beze sporu jednu z nejefektivnějších možností této kontroly.

Za BRM je možné považovat takový materiál přirozeného pů-

vodu, ve kterém jsou s určitou statistickou pravděpodobností známy obsahy co největšího počtu prvků a který slouží ke kontrole správnosti používaných analytických metodik.

Měl by splňovat minimálně tato kritéria:

- 1) Relativně snadná dostupnost v dostatečném množství
- 2) Homogenita
- 3) Trvanlivost a snadná skladovatelnost v běžných laboratorních podmínkách
- 4) Hladiny stopových prvků by měly být vytvořeny jejich přirozeným přívodem do organismu (s výjimkou možné kontaminace při jeho přípravě, které nelze nikdy beze zbytku zabránit); BRM by neměl být obohacován umělým přidáváním dalšího množství stopových prvků pomocí chemických sloučenin
- 5) Vlastnosti matrice by měly umožnit testování správnosti analytického postupu v nejširším rozsahu, zvláště jde-li o testování vhodnosti používaného zpracování vzorku k destrukci organické matrice

Je zřejmé, že tento problém nelze řešit komplexně jediným materiálem, neboť vždy existují rozdíly mezi koncentračními hladinami jednotlivých stopových prvků a vlastnostmi matrice materiálů živočišného a rostlinného původu.

Ve světě existují BRM již řadu let. Jako jeden z prvních lze uvést Bowenovu kapustu, dále materiály NBS (USA), v Evropě materiály IAEA (Víden) a v poslední době např. materiály BCR (Belgie). Nejběžnější typy komerčně dostupných BRM jsou uvedeny v tabulce 1. Výčet materiálů a výrobců není samozřejmě úplný. Jsou uvedeni nejznámější výrobci a jimi produkované BRM. Kromě toho je celá řada BRM v přípravě a vzniká. Na druhé straně některé materiály, jejichž zásoba byla spotřebována, zanikají. (Cena BRM se v současnosti pohybuje mezi 50 až 130 US \$ za 25 až 80 g vzorku).

Naléhavost potřeby BRM v našich podmínkách a jejich relativní nedostupnost (devizové nároky) pro rutinní pracoviště, stejně jako jejich stále se zvyšující ceny byly podnětem k vytvoření československých BRM pro analýzu stopových prvků. V souvislosti s tím byla v letech 1982-83 uskutečněna předběžná dotazníková akce mající za úkol zjistit:

- a) všeobecný zájem o BRM a jeho množství
- b) vhodný typ
- c) ochotu podílet se na jeho tvorbě
- d) instrumentální zázemí pracovišť a některé další aspekty

Výsledky této akce lze shrnout do následujících poznatků:

- 1) Zájem projevilo 60 pracovišť z ČSSR (85 % ČSR a 15 % SSR), přičemž 93 % bylo ochotno podílet se na mezilaboratorních analýzách a pouze 7 % mělo zájem jen o výsledný materiál.
- 2) Asi polovina přihlášených pracuje v dané problematice stanovení stopových prvků v biologickém materiálu více než 3 roky.
- 3) O materiál rostlinného i živočišného původu projevilo zájem 50 % přihlášených pracovišť, pouze rostlinný materiál požadovalo 29 % a 21 % jen materiál živočišného původu.
- 4) Metodicky jsou přihlášená pracoviště vybavena takto: AAS -39 (z toho FAAS - 26, ETAAS - 15, hydridová technika

Spektrofotometrie	- 14
Plamenová emise	- 8
Polarografické metody	- 8
NAA	- 4
RFA	- 2

Zbytek pak tvořily metody s iontově selektivními elektrodami, chromatografické a emisní spektrální analýza. Přitom některá pracoviště používají více než jednu z uvedených metod.

Počet laboratorní participujících na mezilaboratorních analýzách a výběr typu materiálu (resp. materiálů) je v současnosti diskutován a konfrontován se stávajícími možnostmi, zejména pokud jde o získání vyhovujícího reprezentativního materiálu, jeho přípravy, homogenizace, adjustace atd. Z hlediska matematicko statistického zpracování a splnění všech potřebných kritérií je žádoucí aby :

1. Výsledky byly získány co nejvíce metodikami nejen z hlediska instrumentace měřících technik, ale také přípravy vzorků pro analýzy. Je jasné, že přístrojová technika do určité míry vždy determinuje postup přípravy vzorků;
2. bylo zahrnuto takové množství pracovišť, aby výsledky byly dostatečně statisticky průkazné;
3. participující pracoviště měla dostatečné zkušenosti a mohla stanovit co nejširší možný sortiment prvků;
4. doba od zaslání vzorků po získání výsledků byla přijatelná (asi 6 měsíců)

Je známo, že tato strategie tvorby BRM a jeho atestace má svá úskalí, jak se o tom přesvědčili při vyhodnocování mezilaboratorních analýz v IAEA /2/. Nicméně se zdá, že v našich podmínkách je to jediná schůdná cesta k jeho realizaci. Celá řada problémů je v současnosti v otázkách legislativních a finančního zabezpečení. Nicméně z výsledků provedeného průzkumu a diskusí při příležitosti různých odborných setkání vyplynula naléhavá potřeba realizace takového typu materiálu u nás.

Jde zejména, kromě běžné laboratorní kontroly kvality výsledků, o možnosti dlouhodobého srovnávání výsledků v souvislosti s vytvářením různých databank s trvalým sledováním stupně znečištění životního prostředí.

Zainteresována je celá řada různých pracovišť a institucí z různých resortů až už zemědělsko-potravinářského komplexu, zdravotnictví či z oblasti základního výzkumu.

#### Poznámka :

Jakékoli další náměty, připomínky či zájem o spolupráci členů ČSSS jsou vítány. Zájemci nechtě se obrátí na Ing. Ivana Obrusníka, Komise pro RM, ČSSS, Kozlovská 1, 160 00 Praha 6.

#### Literatura

- 1 Wilson, A.L.: Analyst, 104, 1979, s.273
- 2 Kosta, L., Byrne, A.R.: J.Radioanal.Chem., 69, 1982, s.117

Tabulka 1. Komerčně dostupné BRM

Typ materiálu	Označení	Výrobce/ distributor	Jednotkové množství
Oyster Tissue	SRM 1566	NBS /USA/	30 g
Wheat Flour	SRM 1567	NBS /USA/	80 g
Rice Flour	SRM 1568	NBS /USA/	80 g
Brewers Yeast	SRM 1569	NBS /USA/	50 g
Citrus Leaves	SRM 1572	NBS /USA/	70 g
Tomato Leaves	SRM 1573	NBS /USA/	70 g
Pine Needles	SRM 1575	NBS /USA/	70 g
Bovine Liver	SRM 1577A	NBS /USA/	50 g
Trace Elements in Urine	SRM 2670	NBS /USA/	
Freeze-Dried Urine- F	SRM 2671A	NBS /USA/	Set /2/
Freeze-Dried Urine- Hg	SRM 2672A	NBS /USA/	Set /2/
Hay /powder/	V-10	IAEA /Wien/	50 g
Mixed Human Diet	H-9	IAEA /Wien/	30 g
Human Hair	HH-2	IAEA /Wien/	10 g
Mussel Tissue Homogen.	MA-M-2/TM	IAEA /Wien/	35 g
Shrimp Tissue Homogen.	MA-A-3/TM	IAEA /Wien/	30 g
Milk Powder	A-11	IAEA /Wien/	25 g
Animal Blood	A-13	IAEA /Wien/	25 g
Rye Flour	V-8	IAEA /Wien/	50 g
Cotton Cellulose	V-9	IAEA /Wien/	25 g
Muscle	H-4	IAEA /Wien/	20 g
Animal Bone	H-5	IAEA /Wien/	30 g
Horse Kidney	H-8	IAEA /Wien/	30 g
Dried Copepoda	MA-A-1/TM	IAEA /Wien/	30 g
Fish Flesh Homogenized	MA-A-2/TM	IAEA /Wien/	30 g
Aquatic Plant	CRM 060	BCR /Brussels/	25 g
Aquatic Plant	CRM 061	BCR /Brussels/	25 g
Olive Leaves	CRM 062	BCR /Brussels/	25 g

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV

adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1

za ČSSS zodpovídá Dr.M.Fara, CSc

Redakce I.Obrusník. Redakční uzávěrka říjen 1984

Pouze pro vnitřní potřebu.