

**Slovenský metrologický ústav, Karloveská 63
842 55 Bratislava**

**Závěrečná správa medzilaboratórneho porovnania MP
008/10 v oblasti merania pH**

Leoš Vyskočil, Anna Mathiasová

Bratislava, Júl 2010

OBSAH

ÚVOD	3
PREDMET POROVNANIA	3
ÚČEL POROVNANIA	3
ČASOVÝ HARMONOGRAM	3
POPIS VZORKY	3
PRÍPRAVA VZORKY	3
HOMOGENITA A STABILITA	4
MERANIE	4
MERANIE REFERENČNEJ HODNOTY	4
HLAVNÉ VPLYVY NA NEISTOTU MERANIA	5
MERANIE VZORIEK ÚČASTNÍKMI POROVNANIA	5
VÝSLEDKY	6
KRITÉRIUM PRE VYHODNOTENIE MEDZILABORATÓRNYCH MERANÍ	6
VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV POROVNANIA MP 008/10	6
ZÁVER	8

Úvod

Predmet porovnania

Predmetom porovnania bola neznáma hodnota pH vzoriek. Boli merané tri roztoky s približnými hodnotami 4, 7 a 10. Vzorky pre porovnanie boli pripravené tak, že každá vzorka tvorí tlmivý systém vzhľadom k pH . V dôsledku toho majú roztoky vysokú stabilitu hodnoty pH a výsledky merania sú dané iba meracími schopnosťami laboratória a nie sú ovplyvňované stabilitou vzorky. Vzorky boli pripravované tak, aby zároveň spĺňali všetky požiadavky na referenčný materiál podľa ISO-GUIDE 34. Každý účastník dostal po jednej 250 mL fľaši z každej vzorky.

Účel porovnania

Účelom porovnania je deklarácia meracej schopnosti laboratória v oblasti merania pH vo vodnom prostredí.

Časový harmonogram

Časový harmonogram bol rámcovo dodržaný v tvare, v akom bol navrhnutý v technickom protokole.

- | | |
|--|-------------|
| • Rozoslanie vzoriek | 31. Máj |
| • Meranie vzoriek | 1.-18. Jún |
| • Poslanie výsledkov pilotnému laboratóriu | do 25. Júna |
| • Vyhodnotenie výsledkov | do 30. Júna |
| • Vypracovanie záverečnej správy | do 10. Júla |
| • Posúdenie záverečnej správy odbornou komisiou | do 14. Júla |
| • Rozoslanie záverečnej správy účastníkom porovnania | po 19. Júli |

Popis vzorky

Príprava vzorky

Podkladmi pri príprave roztokov boli údaje získané pri štúdiu oxalátového, fosfátového a karbonátového tlmivého roztoku v SMU. Základným predpokladom pre primárne meranie je znalosť iónovej sily a hmotnostného zlomku. Hustota roztoku je potrebná pri korekcii na vztlak pri vážení roztoku. Hodnoty navážok, ako aj charakteristiky jednotlivých roztokov vrátane výsledku primárneho merania sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Charakteristiky vzoriek

Vzorka č.	Substancie tlmivého roztoku	Hmotnosť substancie na 1 kg roztoku [g]	Hmotnostný zlomok vody x_w	Hustota d [g/cm ³]	Iónová sila I [mol/kg]	Referenčná hodnota pH	Rozšírená neistota (k=2) referenčnej hodnoty
1	KH ₃ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O	1,0921	0,996027	0,9994	0,070	4,1511	0,0019
	Na ₂ C ₂ O ₄	3,1077					
2	KH ₂ PO ₄	2,9100	0,993402	1,0020	0,100	6,9524	0,0018
	Na ₂ HPO ₄	3,6917					
3	NaHCO ₃	2,3133	0,995141	1,0014	0,100	9,9587	0,0019
	Na ₂ CO ₃	2,5492					

Homogenita a stabilita

Každý roztok bol po príprave dôkladne premiešavaný asi 2 hodiny pomocou vibračného miešadla. Potom zostal stáť cez noc a po opätovnom premiešaní sa ním naplnili 250 mL fľaše.

Vzorky pre meranie homogenity boli odoberané spomedzi prvých a posledných fliaš. V prípade nehomogenity by sa práve tu prejavili najväčšie rozdiely. Meranie bolo uskutočnené pomocou sklenej elektródy a medzi obidvoma vzorkami sa neobjavil štatisticky významný rozdiel ani pri jednej šarži.

Pre distribúciu vzoriek boli použité tie isté fľaše, ktoré SMU používa pre distribúciu CRM. Roztoky z daných substancií a fľaše (typ NALGEN) už boli testované a vybrané vo výskumných úlohách SMU. Preto bolo od ďalšieho sledovania stability upustené.

Meranie

Meranie referenčnej hodnoty

Pre praktické meranie pH bol použitý primárny článok zložený z vodíkovej a argentochloridovej elektródy (tzv. Harnedov článok):



Pre napätie na Harnedovom článku platí vzťah:

$$U = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}{\sqrt{\frac{p}{p^0}}} \quad (2)$$

- kde: U - napätie na Harnedovho článku (V)
 E^0 - štandardný potenciál argentochloridovej elektródy (V)
 R - plynová konštanta 8,314472 (Jmol⁻¹K⁻¹)
 T - teplota v Kelvinoch,
 a_x - aktivita látky alebo iónu x.
 F - Faradayova konštanta 96485,3415 (C.mol⁻¹)
 p - barometrický tlak (Pa)
 p^0 - tlak vodíka v štandardnom stave (101,325 kPa).

Ak sa aktivita chloridových iónov vyjadří pomocou Debyeovej – Hückelovej aproximácie, jediná neznáma zostáva aktivita vodíkových iónov. Hľadaná hodnota pH sa z nej vyjadří ako záporný dekadický logaritmus.

Hlavné vplyvy na neistotu merania

Pri výpočte neistoty referenčnej hodnoty boli brané do úvahy najmä tieto vplyvy:

- Stanovenie štandardného potenciálu argentochloridovej elektródy
- Meranie napätia Harnedovho článku
- Meranie teploty
- Molalita pridaného KCl
- Meranie barometrického tlaku
- Určenie regresného koeficienta
- Debye – Hückelova aproximácia
- Iónová sila roztoku

Meranie vzoriek účastníkmi porovnania

Prakticky všetci účastníci porovnania používali na meranie pH meter a sklenú elektródu. Tento spôsob je pre praktické meranie najrozšírenejší a tiež najpresnejší. Úspech merania závisí od kvalitnej odozvy elektródy, kvalitného pH metra a hlavne od kvality CRM použitých pri justovaní prístroja. Určitým percentom prispieva aj subjektívny vplyv operátora.

Na neistote merania sa podieľajú predovšetkým tieto vplyvy:

- Neistoty CRM použitých pri justovaní prístroja
- Presnosť samotného pH metra
- Difúzny potenciál medzi meraným roztokom a náplňou referenčnej elektródy
- Teplota pri meraní
- Opakovateľnosť merania (neistota typu „A“)

Výsledky

Kritérium pre vyhodnotenie medzilaboratórnych meraní

Ako vyhodnocovacie kritérium bola použitá štandardizovaná odchýlka E_n definovaná vzťahom:

$$E_n = \frac{(pH_i - pH_{REF})}{\sqrt{(U_i^2 + U_{REF}^2)}}$$

kde: pH_i výsledok merania laboratória
 pH_{REF} výsledok merania referenčnej hodnoty
 U_i rozšírená neistota (k=2) výsledku laboratória
 U_{REF} rozšírená neistota (k=2) výsledku referenčnej hodnoty

Meranie je vyhovujúce, ak je splnená podmienka $|E_n| \leq 1$. Tento spôsob vyhodnotenia je v zhode s dokumentom EAL-P7. Podmienkou pre obdržanie *certifikátu* sú *vyhovujúce merania pri všetkých troch vzorkách*.

Vyhodnotenie výsledkov porovnania MP 008/10

V nasledujúcich tabuľkách sú uvedené výsledky účastníkov porovnania. Jednotliví účastníci sú uvedení pod kódovými číslami. Každému účastníkovi bude jeho kódové číslo oznámené oddelene prostredníctvom e-mailu.

Tabuľka 2 Vzorka 1

Laboratórium	Namerané pH	Rozšírená neistota U	Hodnota E_n
L1	4,13	0,05	0,42
L2	4,16	0,04	0,22
L3	4,18	0,20	0,14
L4	4,13	0,15	0,14

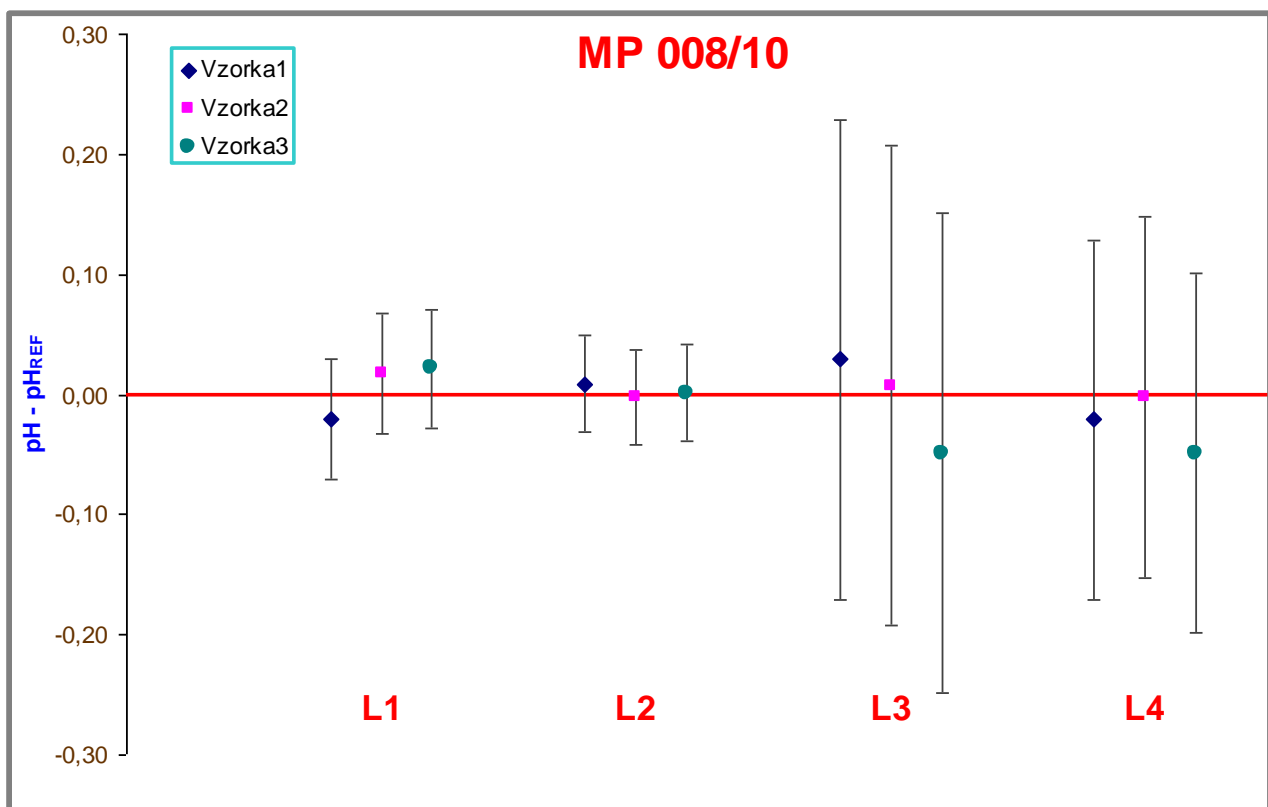
Tabuľka 3 Vzorka 2

Laboratórium	Namerané pH	Rozšírená neistota U	Hodnota E_n
L1	6,97	0,05	0,35
L2	6,95	0,04	0,06
L3	6,96	0,20	0,04
L4	6,95	0,15	0,02

Tabuľka 4 Vzorka 3

Laboratórium	Namerané pH	Rozšírená neistota U	Hodnota En
L1	9,98	0,05	0,43
L2	9,96	0,04	0,03
L3	9,91	0,20	0,24
L4	9,91	0,15	0,32

Výsledky uvedené v tabuľkách sú prehľadne uvedené v nasledovnom grafe, kde sú zobrazené odchýlky od referenčnej hodnoty a neistoty tejto odchýlky. Červená čiara predstavuje referenčnú hodnotu. Podmienku úspešnosti porovnania možno tak znázorniť graficky. Ak interval okolo bodu zahŕňa v sebe aj červenú čiaru, meranie je úspešné. Toto tvrdenie je ekvivalentné podmienke $|E_n| \leq 1$.



Záver

Medzilaboratórne porovnávacie meranie prebehlo podľa vopred stanoveného harmonogramu. Porovnania sa zúčastnili 4 laboratóriá. Dvaja účastníci si vzorky zobrali osobne a dvom účastníkom boli poslané. Počas porovnania sa nevyskytli žiadne nepredvídané udalosti. Všetci účastníci porovnania dosiahli veľmi dobré výsledky pri všetkých vzorkách, čo znamená že sú spôsobilí merať pH v celom merateľnom rozsahu.

Správu vypracovali:



RNDr. Anna Mathiasová



Ing. Leoš Vyskočil