

Standardní operační postup pro odběrovou a analytickou metodu stanovení iontů ve venkovním ovzduší

Abstrakt / obsah dokumentu

Stanovení F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} v aerosolových částicích metodou iontové chromatografie s vodivostní detekcí.

Stanovení Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} v aerosolových částicích metodou iontové chromatografie s vodivostní detekcí

Stanovení anhydrosacharidů (Levoglucosanu, Mannosanu a Galactosanu) v aerosolových částicích metodou iontové chromatografie a pulzní amperometrickou detekcí

Stanovení Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} v aerosolových částicích iontovou chromatografií

Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro stanovení plynné kyseliny dusičné, plynného amoniaku a dusičnanových, síranových a amonných iontů

Projekt: SS02030031: Integrovaný systém výzkumu, hodnocení a kontroly kvality ovzduší

Výsledek: SS02030031-V59

Autoři: Václav Uher, Roman Hilli, Irma Bartáková

Datum: 1x. 12. 2024

Hlavním uživatelem výstupů tohoto projektu je
Ministerstvo životního prostředí

Ministerstvo životního prostředí

Obsah

Stanovení F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ v aerosolových částicích metodou iontové chromatografie s vodivostní detekcí	6
1. Oblast použití	6
2. Varování a bezpečnostní opatření	6
3. Použité dokumenty	6
4. Terminologie a zkratky	7
5. Princip stanovení	7
5.1. Interference	8
6. Referenční materiály, chemikálie, činidla a další materiály	8
6.1. Základní chemikálie	8
6.2. Příprava roztoků	9
6.2.1. Příprava mobilní fáze	9
6.2.2. Příprava kalibračních roztoků	9
6.2.3. Příprava kontrolního roztoku (vzorku)	10
7. Měřidla, zařízení a další pomůcky	10
7.1. Měřidla	10
7.2. Zařízení	10
7.2.1. Software	11
7.3. Pomůcky	11
8. Monitorování podmínek prostředí	12
8.1. Odběr a transport	12
8.2. Skladování	12
8.3. Měření	12
9. Pracovní postup	13
9.1. Odběr vzorků	13
9.2. Skladování vzorků	13
9.3. Předúprava vzorků	13
9.4. Změna režimu měření (kationty + anhydrosacharidy <-> anionty)	15
9.4.1. Změna režimu měření z kationtů + anhydrosacharidů na režim aniontů	15
9.4.2. Změna režimu měření z aniontů na režim kationtů a anhydrosacharidů	16
9.5. Měření	17
9.6. Vyhodnocení a export dat	19
9.7. Kalibrace	20
9.8. Mytí použitého nádobí	21
10. Výpočty a vyjádření výsledku	22
11. Nejistota měření	22
12. Řízení kvality	22
13. Verifikace dat, zálohování dat	23
14. Zvláštní okolnosti	23
15. Zpráva	23

Stanovení Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ v aerosolových částicích metodou iontové chromatografie s vodivostní detekcí	24
1. Oblast použití	24
2. Varování a bezpečnostní opatření	24
3. Použité dokumenty	24
4. Terminologie a zkratky	25
5. Princip stanovení	25
5.1. Interference	26
6. Referenční materiály, chemikálie, činidla a další materiály	26
6.1. Základní chemikálie	26
6.2. Příprava roztoků	27
6.2.1. Příprava mobilní fáze	27
6.2.2. Příprava kalibračních roztoků	27
6.2.3. Příprava kontrolního roztoku (vzorku)	28
7. Měřidla, zařízení a další pomůcky	29
7.1. Měřidla	29
7.2. Zařízení	29
7.2.1. Software	29
7.3. Pomůcky	29
8. Monitorování podmínek prostředí	30
8.1. Odběr a transport	30
8.2. Skladování	31
8.3. Měření	31
9. Pracovní postup	31
9.1. Odběr vzorků	31
9.2. Skladování vzorků	32
9.3. Předúprava vzorků	32
9.4. Změna režimu měření (kationty + anhydrosacharidy <-> anionty)	33
9.4.1. Změna režimu měření z kationtů + anhydrosacharidů na režim aniontů	33
9.4.2. Změna režimu měření z aniontů na režim kationtů a anhydrosacharidů	34
9.5. Měření	35
9.6. Vyhodnocení a export	37
9.7. Kalibrace	39
9.8. Mytí použitého nádobí	40
10. Výpočty a vyjádření výsledku	40
11. Nejistota měření	41
12. Řízení kvality	41
13. Verifikace dat, zálohování dat	41
14. Zvláštní okolnosti	42
15. Zpráva	42

Stanovení anhydrosacharidů (Levoglucosanu, Mannosanu a Galactosanu) v aerosolových částicích metodou iontové chromatografie s pulzní amperometrickou detekcí.....	43
1. Oblast použití	43
2. Varování a bezpečnostní opatření	43
3. Použité dokumenty	43
4. Terminologie a zkratky	44
5. Princip stanovení.....	44
6. Referenční materiály, chemikálie, činidla a další materiály	45
6.1. Základní chemikálie	45
6.2. Příprava roztoků	46
6.2.1. Příprava mobilní fáze	46
6.2.2. Příprava roztoku pro regeneraci kolony a CO ₃ trap	46
6.2.3. Příprava kalibračních roztoků.....	46
6.2.4. Příprava kontrolního roztoku (vzorku)	48
7. Měřidla, zařízení a další pomůcky.....	48
7.1. Měřidla.....	48
7.2. Zařízení	49
7.2.1. Software	49
7.3. Pomůcky.....	49
8. Monitorování podmínek prostředí	50
8.1. Odběr a transport.....	50
8.2. Skladování.....	51
8.3. Měření	51
9. Pracovní postup.....	51
9.1. Odběr vzorků	51
9.2. Skladování vzorků	52
9.3. Předúprava vzorků.....	52
9.4. Změna režimu měření (kationty + anhydrosacharidy <-> anionty).....	53
9.4.1. Změna režimu měření z kationtů + anhydrosacharidů na režim aniontů.....	53
9.4.2. Změna režimu měření z aniontů na režim kationtů a anhydrosacharidů.....	54
9.5. Měření	55
9.6. Vyhodnocení a export dat	57
9.7. Kalibrace.....	59
9.8. Regenerace kolony a CO ₃ trap.....	60
9.9. Mytí použitého nádobí.....	61
10. Výpočty a vyjádření výsledku	61
11. Nejistota měření	62
12. Řízení kvality	62
13. Verifikace dat, zálohování dat	62
14. Zvláštní okolnosti	63
15. Zpráva.....	63

Stanovení Na⁺, K⁺, NH₄⁺ a Mg²⁺ v aerosolových částicích iontovou chromatografií.....	64
1. Oblast použití	64
2. Varování a bezpečnostní opatření	64
3. Použité dokumenty	64
4. Terminologie a definice	65
5. Princip stanovení	66
5.1. Interference	66
6. Referenční materiály, chemikálie a další materiály	67
6.1. Chemikálie	67
6.2. Kalibrační roztoky	67
6.3. Kontrolní roztoky	71
7. Měřidla, zařízení a další pomůcky	72
7.1. Měřidla	72
7.2. Další pomůcky	73
7.3. Software	73
8. Vzorkování a manipulace se vzorkem	73
8.1. Odběr a transport	73
8.2. Skladování	74
9. Monitorování podmínek prostředí	74
10. Příprava k analýze a vlastní analýza	74
10.1. Množství vzorku	74
10.2. Odběr vzorků	74
10.3. Předúprava vzorků	75
10.4. Manipulace se vzorkem a jeho příprava k analýze	75
10.5. Mytí použitého nádobí	75
10.6. Kalibrace přístroje	76
10.7. Vlastní provedení rozboru	78
11. Výpočty a vyjádření výsledků	79
12. Nejistota měření	80
13. Řízení kvality	80
13.1. Kontrola teploměrů	80
13.2. Kvality standardů	80
13.3. Slepý pokus	80
13.4. QC vzorky	81
13.5. QC vzorky	81
13.6. Kontrola kvality deionizované vody	81
13.7. Uvolnění přístroje do provozu	82
14. Verifikace dat a záloha	82
15. Zvláštní situace	82
16. Zpráva	82

Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro stanovení plynné kyseliny dusičné, plynného amoniaku a dusičnanových, síranových a amonných iontů	83
1. Oblast použití	83
2. Varování a bezpečnostní opatření	83
3. Použité dokumenty	84
4. Terminologie a definice	84
5. Princip odběru	85
6. Činidla, chemikálie a další materiály	86
6.1. Chemikálie	86
6.2. Odběrový materiál	86
6.3. Roztoky	86
7. Měřidla, zařízení a další pomůcky	87
7.1. Měřidla	87
7.2. Odběrové zařízení	87
7.3. Pomůcky a materiál pro odběr vzorků	87
7.4. Zařízení, pomůcky a materiál pro impregnaci filtrů	88
8. Kalibrace a confirmace měřidel	88
9. Okolní podmínky odběrů	89
10. Vlastní postup vzorkování, manipulace se vzorkem	90
11. Řízení kvality	92
12. Zvláštní situace	92
13. Poruchy na stanici	93
14. Zpráva	93

Stanovení F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} v aerosolových částicích metodou iontové chromatografie s vodivostní detekcí

1. Oblast použití

Anionty F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} lze stanovit přímo v kapalných vzorcích, ale v případě vzdušného aerosolu odebraného na filtr je nutné připravit vodný výluh. Stanovujeme tedy vždy anionty ve vodě rozpustných látek.

Metoda je vhodná pro stanovení aniontů na teflonových (PTFE) a křemenných (QF) filtrech.

Metoda není vhodná pro stanovení aniontů v mineralizovaných vzorcích, odpadních vodách a vzorcích, jejichž matrice není mísitelná s vodou (emulze, oleje atd.).

2. Varování a bezpečnostní opatření

Při práci je nutné dbát zvýšené opatrnosti, protože pracujeme s kyselinami o různých koncentracích. Každý pracovník je povinen pracovat v souladu s interním předpisem (IP) Q 13 AA-011 „Zásady bezpečnosti práce v chemických laboratořích IM ČHMÚ“

3. Použité dokumenty

- ČSN EN ISO 10304-1 (757391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů - Část 1: Stanovení bromidů, chloridů, fluoridů, dusičnanů, dusitanů, fosforečnanů a síranů
- SOP: T 21 AA-021 - Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru
- SOP: T 21 AA-027 - Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS
- IP: Q 13 AA-011 - Zásady bezpečnosti práce v chemických laboratořích IM ČHMÚ
- IP: Q 13 AA-001 - Metodický předpis pro vytváření SOP
- IP: Q 13 AA-003 - Regulační diagramy

- Návod pro Metrohm 940 Professional IC Vario, IC Sample center, MagIC software

4. Terminologie a zkratky

- ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav
- SOP – Standardní operační postup
- IP – Interní předpis
- CRM – Certifikovaný referenční materiál
- RM – Referenční materiál
- QA/QC – Zabezpečení a řízení kvality
- MPZ – Mezilaboratorní porovnávací zkouška
- PT – Program testing (mezilaboratorní porovnávání)
- IC – Iontová chromatografie / iontový chromatograf
- CD – Vodivostní detekce
- KV – Kontrolní vzorek
- FB – Polní blank (Field blank)
- LB – Laboratorní blank
- PP – Polypropylen (plast)
- RD – Regulační diagram

5. Princip stanovení

Tato metoda je založena na stanovení ve vodě rozpustných aniontů (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) ze vzdušného aerosolu. Vzorek aerosolu z ovzduší odebraného na filtr je louhován v ultračisté vodě. Výluh je filtrován a filtrát s rozpuštěnými analyty je podroben analýze. Kapalně vodné roztoky mohou být měřeny přímo.

Řádně předupravený vzorek je dávkován v definovaném objemu do proudu mobilní fáze v IC. Na chromatografické koloně za specifických podmínek dochází k separaci jednotlivých analytů. Na výstupu z kolony již vychází proud mobilní fáze, která v určitých časových rozestupech obsahuje jednotlivé analyty oddělené od zbytku ostatních. Takto separované látky v proudu mobilní fáze vstupují

do vodivostního detektoru, který nepřetržitě měří vodivost. Vodivost je inverzní funkcí odporu. Detektoru se sice říká vodivostní, ale ve skutečnosti měří odpor, který je převeden na vodivost. Výstupem z detektoru je takzvaný chromatogram. Jedná se o závislost vodivosti na čase. Pokud přístroj pracuje bez toho, aby byl do systému vnášen vzorek, vodivost se ustálí na určité hodnotě a v chromatogramu tvoří rovnou linii – baseline. V našem případě je součástí IC chemický supresor, který potlačuje vodivost mobilní fáze, tak aby bylo dosaženo dobré citlivosti přístroje. Jsou nám známy časy (retenční časy), které jednotlivé analyty tráví v koloně. Víme tedy pořadí, v kterém budou analyty vstupovat do detektoru. Po vstupu analytu do detektoru je v chromatogramu vidět navýšení vodivosti a následný pokles vodivosti na základní hodnotu vodivosti mobilní fáze. Takovému „kopečku“ se říká peak (pík). Plocha, píku je přímo úměrná koncentraci. Díky měření certifikovaných standardů o přesné koncentraci víme, jaká koncentrace odpovídá určité ploše píku. Analytik naměřené chromatogramy vyhodnotí a díky kalibrační závislosti je možné k naměřeným plochám analytů v jednotlivých vzorcích, přiřadit odpovídající koncentrace. Výsledky jsou v jednotkách μg . Finálním výsledkem, v případě analýzy vzdušného aerosolu, je koncentrace analytu v $\mu\text{g}/\text{m}^3$, kterou dostaneme po přepočtu dle vzorce uvedeného níže v tomto dokumentu.

5.1. Interference

Stanovení aniontů může ovlivnit přítomnost formiátů a octanů, jejichž píky se objevují těsně za píkem fluoridů. Dále mohou stanovení ovlivnit dusitany, které se objevují za píkem chloridů respektive siřičitany před píkem síranů.

6. Referenční materiály, chemikálie, činidla a další materiály

6.1. Základní chemikálie

- CRM: Směsný kalibrační multistandard F^- 500 mg/l, Cl^- 4000 mg/l, Br^- 500 mg/l, NO_3^- 6000 mg/l, SO_4^{2-} 4500 mg/l, (není nutno použít směsný standard, ale je třeba respektovat koncentrace). Matrice: H_2O . Skladovat v lednici s uzávěrem zataženým parafilmem a lahvičku dát do zip sáčku
- CRM: Standardy (může být i směsný) pro kontrolní vzorek F^- 500mg/l, Cl^- 4000 mg/l, Br^- 500 mg/l, NO_3^- 6000 mg/l, SO_4^{2-} 4500 mg/l. Matrice: H_2O . Skladovat v lednici s uzávěrem zataženým parafilmem a lahvičku dát do zip sáčku

- Ultračistá voda – 18,2 MΩ/cm
- H₂SO₄ p.a. 96%
- Na₂CO₃ p.a. – bezvodý, čistota >99%
- Na(HCO₃)₂ p.a. – bezvodý, čistota >99%

6.2. Příprava roztoků

6.2.1. Příprava mobilní fáze

Navážíme 0,53 g Na₂CO₃ a 0,17 g Na(HCO₃)₂ do malé kádinky. Poté obsah kvantitativně převedeme do odměrné baňky o objemu 1000 ml s označením “MOBILKA ANI.”, doplníme odměrnou baňku ultračistou vodou po rysku a promícháme. Takto připravený roztok nalijeme do zásobní lahve o objemu 5000 ml s označením: “MOBILKA ANIONTY”, která je umístěna na IC.

Roztok je použitelný po dobu jednoho měsíce.

6.2.2. Příprava kalibračních roztoků

Soubor „Kalibračka tabulka“ v G:\LAB\IC\MagIC Export\OSTATNI obsahuje také informace o přípravě kalibračních roztoků a navíc obsahuje přepočty koncentrací.

Roztok	Objem odm. baňky	Konc. F. v μg/l	Konc. Cl ⁻ v μg/l	Konc. Br ⁻ v μg/l	Konc. SO ₄ ²⁻ v μg/l	Konc. NO ₃ ⁻ v μg/l	Postup přípravy
STD-A18	100 ml	5000	40000	5000	60000	45000	Pipetou s označením: STD - směs odpipetovat z multistandardu 1 ml do baňky STD-A18
STD-A17	100 ml	500	4000	500	6000	4500	10 ml pipetou STD-A17 z baňky STD-A18 do baňky STD-A17
STD-A16	100 ml	250	2000	250	3000	2250	5 ml pipetou STD-A16 z baňky STD-A18 do baňky STD-A16
STD-A15	100 ml	100	800	100	1200	900	20 ml pipetou STD-A15 z baňky STD-A17 do baňky STD-A15
STD-A14	100 ml	50	400	50	600	450	10 ml pipetou STD-A14 z baňky STD-A17 do baňky STD-A14
STD-A13	100 ml	25	200	25	300	225	10 ml pipetou STD-A13 z baňky STD-A16 do baňky STD-A13

Kalibrační roztoky jsou použitelné po dobu 9 měsíců od přípravy.

6.2.3. Příprava kontrolního roztoku (vzorku)

Soubor „Kalibračka tabulka“ v G:\LAB\IC\MagIC Export\OSTATNI obsahuje také informace o přípravě kontrolních roztoků a navíc obsahuje přepočty koncentrací.

Roztok	Objem odm. baňky	Konc. F ⁻ v μg/l	Konc. Cl ⁻ v μg/l	Konc. Br ⁻ v μg/l	Konc. SO ₄ ²⁻ v μg/l	Konc. NO ₃ ⁻ v μg/l	Postup přípravy
KV- Kat.	250 ml	2000	16000	2000	24000	18000	Pipetou s označením: KV-Ani. odpipetovat z multistandardu 1 ml do baňky KV-Ani.
KV- Kat. 10x	100 ml	200	1600	200	2400	1800	Pipetou s označením: KV-Ani. 10x odpipetovat z baňky KV-Ani. 10 ml do baňky KV-Ani. 10x

Kontrolní roztok je použitelný po dobu 9 měsíců od přípravy.

7. Měřidla, zařízení a další pomůcky

7.1. Měřidla

- Dvoukanálový IC: Metrohm 940 Professional IC Vario + chlazený autosampler: Metrohm 889 IC Sample Center

7.2. Zařízení

- Horizontální třepačka: IKA typ: OS 10 B
- Výrobník ultračisté vody: Elga PURELAB Flex s výstupní čistotou vody 18,2MΩ/cm
- Výrobník demi vody jako předstupeň pro ultračistou vodu: Aqual typ: 29
- Laboratorní sušárna: Memmert typ: UF55
- Myčka laboratorního nádobí: Miele typ: PG 8583
- Muflová pec: Nabertherm typ: LT 24/11
- Ultrazvuková lázeň: Kraintek typ: K12

- PC
- Váhy Mettler Toledo XSR 205

7.2.1. Software

- MagIC NET 3.3
- MS Excel

7.3. Pomůcky

- PP odměrné baňky o objemu 100 ml
- PP odměrné baňky o objemu 250 ml
- PP odměrné baňky o objemu 1000 ml
- PP kádinky o objemu 500 ml
- Plastová injekční stříkačka 10 ml
- Medicínská jehla nerezová
- Plastová pinzeta
- Plastové epruvety o objemu 20 ml
- Racky (plastové pořadače) na epruvety
- 5l plastová zásobní lahev na mobilní fázi
- 1l plastová zásobní lahev k autosampleru pro oplach cesty vzorku ultračistou vodou
- Stříkačkové filtry s nylonovou membránou o velikosti pórů 0,45 µm
- PP vialky se šroubovacími uzávěry a septy o objemu 1,5ml a velikosti 32 x 11,6 mm
- Plastové uchovávací krabičky na vialky s víčkem
- Laboratorní rukavice – nepudrované
- Stříčka o objemu 250 ml
- Dávkoř v na ultračistou vodu (dávkový objem 10 ml)
- Pipety skleněné nedělené typ: A o objemu 1 ml
- Pipety skleněné nedělené typ: A o objemu 10 ml

- Pipety skleněné nedělené typ: A o objemu 5 ml
- Pipety skleněné dělené typ: A o objemu 1 ml
- Chladničky
- Mrazničky
- Lihový popisovač – tenký
- Parafilm M

8. Monitorování podmínek prostředí

8.1. Odběr a transport

Podmínky a postup při odběru vzorků je řešen v rámci SOP: T 21 AA-021 – Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru a SOP: T 21 AA-027 – Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS.

Při transportu vzorků (filtrů) je nutno uchovávat vzorky v mrazničce. Některé složky podléhají při teplotách nad bodem mrazu degradaci.

8.2. Skladování

Na pobočce musí být filtry skladovány v mrazničce. Vzorky připravujeme (vodný výluh) k měření bezprostředně před spuštěním sekvence přístroje. Autosampler je chlazený na 15°C. Vzorky (vialky s připraveným výluhem), které nemohou být z jakéhokoli důvodu okamžitě změřeny je nutno uchovávat v lednici. V lednici je možno uchovávat vzorky po dobu 14 dnů.

8.3. Měření

Celý systém IC je temperován na požadovanou teplotu. Jedná se jak o teplotu v autosampleru, tak vyhřívání kolon a detektoru. Není tedy potřeba monitorovat teplotu a vlhkost v laboratoři.

9. Pracovní postup

Je třeba mít na paměti, že Metrohm 940 Professional IC Vario je dvoukanálový chromatograf, který pracuje ve dvou režimech. V případě prvního režimu jsou souběžně stanovovány kationty a anhydrosacharidy (1 + 1 kanál). V druhém režimu jsou stanovovány anionty (pro všechny tři analýzy se připravuje jeden vzorek – 1 + 1 vialka). Anionty a kationty jsou měřeny na stejném kanále, proto je třeba vyměnit kolonu a celkově upravit systém. Postup je podrobně popsán níže v kapitole 9.4.

9.1. Odběr vzorků

Odběru vzorků je řešen v rámci SOP: T 21 AA-021 - Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru a SOP: T 21 AA-027 - Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových

V případě použití QF filtrů je třeba mít na paměti, že je třeba filtry vypálit v muflové peci dle T 21 AA-021. PTFE filtry se nějak před expozicí neupravují.

9.2. Skladování vzorků

Problematika skladování vzorků je řešena v kapitole 8.2.

9.3. Předúprava vzorků

Bod. 9.3 platí pro vzdušné aerosoly odebrané na QF nebo PTFE filtry. Pokud byl již vzorek předupraven je možno přikročit k bodu 9.5.

- Vzorky odebrané na filtrech vytáhneme z mrazničky.
- Připravíme si čisté epruvety a pořadač na epruvety.
- Popíšeme epruvety kódem stanice a datem odběru vzorku (případně hodinou, pokud je odebráno více vzorků v jeden den). Můžeme použít i číslo vzorku.
- Nasadíme si rukavice.

- Pomocí pinzety vkládáme filtry do epruvety způsobem, aby filtr v epruvetě nebyl pokrčený a kopíroval tvar stěny epruvety. Rovněž je důležité rovnat epruvety v pořadači tak, aby byly v pořadači filtry orientované všechny stejně. Epruvetu neuzavíráme.
- Do zásobníku dávkovače destilované vody nalijeme ultračistou vodu a propláchneme cestu dávkovače tak, aby v systému nebyly vzduchové bubliny.
- Do připravených epruvet nadávkuje po 10 ml ultračisté vody.
- Epruvety uzavřeme.
- Vylijeme vodu z dávkovače do výlevky (i z vnitřní cesty dávkovače).
- Připravíme si třepačku a umístíme do ní racky s epruvetami tak, aby byl nakloněn v úhlu zhruba 45° a filtry byly orientovány tak, aby exponovaná část byla pod vodou.
- Zapneme třepačku, nastavíme 350 ot/min a necháme louhovat po dobu jedné hodiny.
- Po uplynutí doby vypneme třepačku.
- Připravíme si: plastovou kádinku o objemu 500 ml, stříkačkové filtry, medicínskou jehlu, čisté vialky, víčka k vialkám, lihový popisovač, plastový pořadač (krabičku na vialky) a injekční stříkačku.
- Pracujeme v rukavicích!
- Do kádinky si nalijeme ultračistou vodu.
- Nasadíme si na injekční stříkačku jehlu a propláchneme ji ultračistou vodou (z kádinky).
- Sundáme jehlu a propláchneme ultračistou vodou i stříkačkový filtr.
- Popíšeme si dvě vialky identifikátorem vzorku (datum, stanice, číslo vzorku...)
- Opět nasadíme jehlu na stříkačku, otevřeme epruvetku a nasajeme maximálně 1 ml výluhu.
- Propláchneme krouživým pohybem stříkačku vzorkem a nakonec vypustíme obsah do výlevky.
- Poté nasajeme celý obsah epruvety do stříkačky a místo jehly nasadíme stříkačkový filtr.
- Do odpadu vypustíme zhruba 2 ml výluhu tak, aby se filtr propláchl vzorkem.
- Vezmeme si dvě označené vialky a každou naplníme zhruba do třetiny jejího objemu. Krouživým pohybem propláchneme obě vialky vzorkem a jejich obsah poté vylijeme do odpadu.
- Zbytek obsahu stříkačky přefiltrujeme do vialek tak, aby byly naplněny vzorkem téměř po okraj.
- Vialky uzavřeme, případný zbylý obsah epruvety vylijeme a vylouhovaný filtr vyhodíme.

- Přejdeme k dalšímu vzorku a bodu: „Nasadíme si na injekční stříkačku jehlu a propláchneme ji ultračistou vodou (z kádinky).“

9.4. Změna režimu měření (kationty + anhydrosacharidy <-> anionty)

Pracujeme v rukavicích!

9.4.1. Změna režimu měření z kationtů + anhydrosacharidů na režim aniontů

- Místo kolony s předkolonou dát spojku
- Zacvaknout držák peristaltické pumpy tak, aby byly hadičky napnuté
- Vyjmout kapiláru ze zásobníku mobilní fáze kationtů a vložit ji do plastové kádinky s ultračistou vodou
- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „Pracoviště“ a v záložce „Ekvilibrace“ vybrat metodu: „Anionty“
- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „manuálně“; v levé části kliknout na „940 Professional IC Vario“; v záložce „Čerpadlo 2“ zapnout tlačítkem „START“; v záložce „Odplyňovač“ kliknout na „Zapnout“
- Nechat systém proplachovat po dobu 15 minut
- Ve stejné sekci vypnout čerpadlo i odplyňovač
- Propojit oplach detektoru s oplachem supresoru
- Připojit kolonu s předkolonou pro anionty
- K výstupu kolony připojit průhlednou hadičku označenou jako „IN“, která vede do supresoru
- Vstup do vodivostního detektoru připojit k výstupu „MCS out“
- Vyměnit dávkovací smyčku za tu označenou „anionty“
- Vyměnit fritu, která je na konci kapiláry v kádince s destilovanou vodou za fritu pro stanovení aniontů
- Kapiláru umístit do zásobní lahve s mobilní fází pro anionty

- Mějte na paměti, že ustálení signálu může trvat po takového změně i více jak dvě hodiny. Baseline při stanovení aniontů by se měla ustálit na hodnotě okolo $2\mu\text{S}/\text{cm}$ a každých cca 17 minut by měly být zřetelné „pulzy“, které jsou zapříčiněny funkcí supresoru

9.4.2. Změna režimu měření z aniontů na režim kationtů a anhydrosacharidů

- Odpojit kolonu s předkolonou a místo kolony dát spojku, jejíž výstup bude připojen přímo k detektoru (odpojit detektor od „MCS out“)
- Rozpojit propojení odpadu z vodivostního detektoru s oplachem supresoru. Odpad z detektoru umístit do plastové baňky s ostatními odpadovými hadičkami.
- Vyjmout kapiláru ze zásobníku mobilní fáze aniontů a vložit ji do plastové kádinky s ultračistou vodou
- Vycvaknout napínací prvek peristaltické pumpy
- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „Pracoviště“ a v záložce „Ekvibrace“ vybrat metodu: „Cukry + Kationty“
- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „manuálně“; v levé části kliknout na „940 Professional IC Vario“; v záložce „Čerpadlo 2“ zapnout tlačítkem „START“; v záložce „Odplyňovač“ kliknout na „Zapnout“
- Nechat systém proplachovat po dobu 15 minut
- Ve stejné sekci vypnout čerpadlo i odplyňovač
- Vyměnit dávkovací smyčku za tu označenou „kationty“
- Připojit kolonu s předkolonou pro kationty (výstup z kolony na detektor)
- Vyměnit fritu, která je na konci kapiláry v kádince s destilovanou vodou za fritu pro stanovení kationtů
- Kapiláru umístit do zásobní lahve s mobilní fází pro kationty
- Mějte na paměti, že ustálení signálu může trvat po takového změně i více jak dvě hodiny. Baseline při stanovení kationtů by se měla ustálit na hodnotě okolo $870\mu\text{S}/\text{cm}$ a hodnotě okolo 1000 nA při stanovení anhydrosacharidů

9.5. Měření

- Zapněte IC přepínačem vzadu na přístroji
- Zapněte autosampler přepínačem vzadu na přístroji
- Zapněte PC a přihlaste se pod účtem os-metrohm
- Na ploše spusťte aplikaci MagIC NET 3.3
- V sekci „Pracoviště“ a záložce „Ekvilibrace“ zvolte metodu „Anionty“ a klikněte na zelené tlačítko „Start HW“
- Pozor na doplnění všech aktuálně používaných mobilních fází a oplachové nádoby s ultračistou vodou pro sampler
- V pravé sekci okna se zobrazí graf závislosti vodivosti na čase. Zde je možno sledovat ustalování signálu.
- Baseline by se měla ustálit okolo hodnoty $2\mu\text{S}/\text{cm}$ a měly by být vidět malé skoky co 17 minut díky přepínání ventilu supresoru.
- Nad zobrazením signálu baseline při spuštění HW a ustalování stroje je záložka „Tlak Anionty“. Hodnotu tlaku je taky důležité sledovat. V ustáleném režimu by se měla hodnota tlaku oscilovat okolo 6,7MPa. Hodnoty aktuálního tlaku, teplot, odezvy detektoru se zobrazují v kontrolním okně v „Pracovišti“
- Nechte ustalování běžet cca 30 minut a potom provedeme odvzdušnění vysokotlaké pumpy. Pokud tlak v systému neroste, nebo je velmi nízký / vysoký (a zkontrolovali jste, že nedochází uniku kapaliny ze systému) proveďte odvzdušnění ihned.
- Vezměte si injekční stříkačku a otevřete dvířka IC. Před sebou uvidíte dva ventily (nelze si je splést) z nichž vedou kapiláry a mají na konci oranžový adaptér právě na připojení stříkačky.
- Připojte stříkačku ke kapiláře a natáhněte na prázdno, aby se vytvořil ve stříkačce podtlak a chytněte si nataženou stříkačku do jedné ruky. Druhou rukou opatrně povolte ventil (cca půl otáčky) a můžete sledovat, jak ze systému po kapkách odtéká mobilní fáze. V případě přítomnosti vzduchu lze vidět odcházející bublinky. Nechte nakapat ve stříkačce asi 0,5ml a můžete ventil uzavřít a odpojit stříkačku. Velmi důležité je toho odvzdušňování při změně režimu měření z kationtů a anhydrosacharidů na anionty a obráceně, protože při takové manipulaci se dostává do systému vzduch, takže není neobvyklé, že do stříkačky ze začátku

žádná mobilní fáze nejde, jen pocitově cítíte pokles podtlaku ve stříkačce a až později začne vytékat

- V autosampleru jsou dva podavače na vialky. Jeden je označen L (levý) a druhý R (pravý). Každý obsahuje řady A, B, C, D, E, F a každá řada má 8 pozic (celkem tedy 2x48 vzorků). Zde je důležité dávat pozor při zápisu vzorků do sekvence a dobře kontrolovat jestli pozice vialky opravdu odpovídá pozici zapsané v sekvenci. Pozice se udávají jako souřadnice: LA1; RF6 atd. L a R jsou levý a pravý podavač. Při ručním zápisu software automaticky nabízí i nesmyslné pozice jako LA9, LA10, LA11, je třeba tedy vždy místo LA9 napsat LB1 a potom bude software sám navyšovat číslování
- V záložce „Série stanovení“ je možno v tabulce vyplnit vzorky k měření. Vždy je třeba zkontrolovat, zda označení vzorku odpovídá vialce na konkrétní pozici!!!
- Pro hromadný zápis lze použít funkci „importovat data“. Ve složce: G:\LAB\IC\MagIC Export\OSTATNI je soubor „Sampler ANI“ tu stačí pomocí automatizovaných funkcí Excelu jednoduše vyplnit a celou sekvenci potom importovat do přístroje. Je třeba zkontrolovat po importu sekvenci, jestli jsou všechny pole správně vyplněné. V případě nadbytečných řádků je nutné je smazat, jinak přístroj bude pokračovat v měření.
- Na začátek sekvence vždy řaďte do první pozice blank (ultračistou vodu) a do dalších pozic kontrolní vzorky.
- Pokud je vše v pořádku můžete sekvenci spustit zeleným tlačítkem „Start“ v záložce „Série stanovení“. Zkontrolujte, jestli je pod tabulkou se sekvencí vzorků zaškrtnutá možnost „Po dokončení sekvence zastavit hardware“, pokud není, tak ji zapněte.
- Po spuštění se ujistěte, že jsou kontrolní vzorky řádně změřeny a výsledné hodnoty jsou správné, jinak měření přerušte a najděte příčinu. Kontrolní vzorky řaďte minimálně i na konec sekvence.
- Změřený chromatogram lze kontrolovat a zpracovat v sekci „Databáze“ kde lze vybrat požadovaný počet vzorků a pravým tlačítkem myši na označené pole a vybere „Znovu zpracovat...“
- Měření jednoho vzorku trvá přibližně 18 minut. Sekvence o 96 vzorcích může trvat více než 28 hodin. Je tedy důležité pravidelně kontrolovat funkci přístroje a doplňovat provozní chemikálie (mobilní fáze, oplachová voda) případně vylít odpadový kanystr, který je umístěn pod IC.

9.6. Vyhodnocení a export dat

- Změřené chromatogramy lze vyhodnocovat a zpracovat v sekci „Databáze“ kde lze vybrat požadovaný počet vzorků a pravým tlačítkem myši na označené pole a vybere „Znovu zpracovat...“
- Otevře se okno, které je rozděleno do čtyř sekcí.
- V levé horní části je seznam vzorků vybraných k vyhodnocení. Zde je možno v případě chyby nebo potřeby doplnění ještě upravit název vzorku, zda se jedná o vzorek nebo standard, ředění atd.
- V pravé horní části je výsledková část, kde jsou zobrazeny hodnoty koncentrací analytů. Po každé úpravě neprobíhá přepočítání automaticky, musí se buď kliknout na tlačítko „aktualizovat“ nebo „znovu zpracovat“ a vybrat: „z označeného stanovení“
- Vlevo dole je část, která je věnována nastavení parametrů automatické integrace, koncentrace standardů, statistické vyhodnocování kalibrace s volbou různých režimů atd. Jediná funkce, která je důležitá pro běžné vyhodnocování výsledků je seznam analytů (komponent) a jejich nastavený retenční čas. Ten lze měnit tak, že v chromatogramu vybere pík a u něho se zobrazí modrá osa. Tuto osu je nutno posunout tak, aby protínala vrchol píku a kliknout na velké tlačítko aktualizovat retenční čas (je třeba být v menu „komponenty“). Orientační retenční časy pro jednotlivé analyty jsou v tabulce níže. Ostatní parametry byly již nastaveny v rámci metody a není třeba je měnit.

Aniont	Orientační retenční čas [min]
F ⁻	3,2
Cl ⁻	4,0
Br ⁻	5,6
NO ₃ ⁻	6,3
SO ₄ ²⁻	9,1

- V pravé dolní části je zobrazen chromatogram s přepínačem na zobrazení aktuálně načtené kalibrační křivky. Zde je třeba kontrolovat automaticky integrované píky a případně opravovat chyby nebo ručně integrovat. Kalibrační křivku importujeme velkým výběrovým tlačítkem „Metoda“ a klikem na možnost „importovat kalibrační body“. Kalibrační křivku není nutné

importovat v případě, že kalibrační body byly již změřeny, uloženy v metodě a aktuálně vyhodnocované vzorky jsou měřeny až po uložení metody. Jednoduše řečeno, pokud kalibraci v metodě aktualizujete až po změření sekvence, tak již změřené vzorky budou mít přiřazenou starou kalibraci.

- Při samotném vyhodnocení je dobré postupovat následovně: kliknout v seznamu vzorků na první v pořadí a u něho upravit případně všechny parametry. Jedná se zejména o případný import kalibrační křivky, korekci retenčního času atd. Dobré je, když první v pořadí je kontrolní vzorek (je jednodušší zkontrolovat koncentrace a zároveň proběhla i kontrola změněných parametrů). Jakmile jsou úpravy hotovy, klikněte na tlačítko „znovu zpracovat“ a vyberte „z označeného stanovení“ (zachovejte manuální integraci). Následně se změněné parametry upraví u všech vyhodnocovaných vzorků.
- Následně je dobré postupně všechny chromatogramy integrovat a pak opět kliknout na první vzorek a dát „znovu zpracovat“, aby se stanovení přepočítaly.
- Jakmile je sekvence zpracovaná klikněte na „OK“ a zpracovaná data se uloží. Může se stát, že software zamrzne a tím, že se v režimu vyhodnocování nic neukládá, přijdete o všechny změny a hodiny práce. Rovněž je dobré nezpracovávat například 200 vzorků najednou, ale rozdělit si je na více částí.
- Po uložení v menu „Databáze“ opět vyberte všechna zpracovaná stanovení (žlutě označit) a v horní části programu klikněte na položku „Stanovení“ a vyberte „Exportovat“. Objeví se okno a vyberte: „Všechny vybrané záznamy“ v rozbalovacím seznamu níže vyberte Excel a stanovení se запиší do souboru umístěného na G:\LAB\IC\MagIC Export\VÝSLEDKY z IC zdrojový soubor.xlsx. Celý postup opakujte jen s tím rozdílem, že nevyberete možnost „excel“, ale „export“ a exportují ze z databáze celé chromatogramy a doprovodná data z každého stanovení. Tento proces pár minut trvá. Soubory se exportují do G:\LAB\IC\MagIC Export\VÝSLEDKY.

9.7. Kalibrace

- Postup přípravy kalibrační řady je popsán v kapitole 6.2.2.
- Kalibrační řada a kontrolní vzorky mají svůj vyhrazený pořadač s vialkami, kde je každá vialka označena názvem kalibračního roztoku.
- Při měření kalibrační řady postupujte stejně jako při měření standardního vzorku.

- Je třeba dbát na to, aby v tabulce vzorků v připravované sekvenci bylo v kolonce „typ vzorku“ vyplněno správně číslo standardu. Kalibrační roztoky mají označení STD-A13 až STD-A18 analogicky se tedy roztok STD-C13 označí jako „Standard 13“
- Při vyhodnocování postupujeme obdobně jako u vzorků jen s tím rozdílem, že ke změřené kalibraci nepřirazujeme kalibraci, ale pouze integrujeme a případně korigujeme retenční časy.
- V závěrečné fázi po integraci a veškerých úpravách (po přepočtení z označeného stanovení), před stiskem „OK“ a uložením, je třeba ještě jednou kliknout na „Znovu zpracovat“, ale vybereme možnost „Ze standardů tabulky opětovného zpracování“.
- Klikneme na poslední standard v seznamu vzorků, které integrujeme (měl by se žlutě označit).
- Klikneme na „Metoda“ a vybereme „Exportovat kalibrační body“
- Vybereme složku Anionty a napíšeme název kalibrace ve formátu „Kalibrace anionty DD.MM.RRRR“. Kalibraci uložíme.
- V hlavním menu softwaru klikneme na velké čtvercové tlačítko „Metoda“
- Klikneme na „Soubor“ a vybereme „Otevřít“. Klikneme na metodu s názvem „Anionty“ a otevřeme ji.
- V pravém dolním rohu je zobrazen poslední chromatogram je tam i přepínač mezi chromatogramy a kalibrační křivkou. Klikneme na „kalibrační křivka“.
- Pod seznamem kalibračních bodů je tlačítko „upravit“ klikněte na něho a ze seznamu vyberte „importovat kalibrační body“ objeví se okno a v něm vyberte aktuálně změřenou a kalibraci.
- Kalibraci adekvátně vyhodnoťte a exportujte se stejným názvem a přepište tak původní verzi. Vyhodnocenou verzí.
- Metodu uložte.

9.8. Mytí použitého nádobí

Nádobí oplachujte po použití 3x ultračistou vodou a nechte oschnout na vzduchu nebo v sušárně při teplotě 55°C.

V případě silného znečištění lze použít k mytí zředěnou kyselinu dusičnou nebo hydroxid sodný (draselný). Je nutné však mít na paměti, že na daném přístroji jsou stanovovány kationty a anionty, proto je nutné po takovém čištění nádobí velmi důkladně zevně i vevnitř (alespoň 5x celým objemem)

vypláchnou ultračistou vodou. Rovněž je možno využít ultrazvukovou lázeň, aby se nečistoty uvolnily z povrchu materiálu.

V případě plastových epruvet, které jsou používány pro přípravu vodného výluhu je nutné, sledovat jejich technický stav a v případě mechanického poškození uzávěru nebo přetrvávajícího znečištění je nutné je vyřadit.

10. Výpočty a vyjádření výsledku

$$c = \frac{V_{vody} \times c_{IC}}{V_{vzduchu}} \times k_{výseku}$$

$$k_{výseku} = \left(1 - \frac{S_{použitého}}{S_{celkové}}\right) + 1$$

c = koncentrace analytu v [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

V_{vody} = objem vody použité k přípravě výluhu v [l]

C_{IC} = naměřená koncentrace analytu v [$\mu\text{g}/\text{l}$]

$V_{vzduchu}$ = objem prosátého vzduchu při odběru v [m^3]

$k_{výseku}$ = koeficient výseku, pokud byl k přípravě vodného výluhu použit celý filtr, pak je hodnota koeficientu 1

$S_{použitého}$ = naexponovaná plocha použité části filtru v [cm^2]

$S_{celková}$ = celková plocha naexponované části filtru v [cm^2]

11. Nejistota měření

Nejistota měření, meze stanovitelnosti atd. jsou řešeny v rámci validační zprávy.

12. Řízení kvality

- Přístroj je nutné kalibrovat minimálně jednou ročně nebo po výměně důležitých komponent v systému (pumpa, detektor atd.) a v případě jiných potíží.
- Spolu se vzorky jsou měřeny polní blanky a vialka s demi. vodou se řadí jako první do měřicí sekvence.

- Hodnoty naměřeného kontrolního vzorku zapisovat do regulačního diagramu. V případě nevyhovujících hodnot provést nápravná opatření (opakovat měření kontrolního vzorku, nová kalibrace, roztoky a případně servis). Kontrolní vzorky řadíme minimálně na začátek a na konec měřící sekvence.
- Každý CRM musí mít svou kartu (formulář: F AA-015), kde se zapisují všechny náležitosti a provádí se zde záznam o kontrole návaznosti.
- V případě poruchy nebo výměny komponent na IC je nutné po spuštění přístroje nutné „Uvolnit přístroj do provozu“. Standardně přístroj zkalibrujeme, změříme blank a kontrolní vzorek. Pokud je vše v pořádku, provedeme záznam do servisních záznamů přístroje a na přístroj vylepíme zelený štítek s datem poslední kalibrace (+ platností) a podpisem.

13. Verifikace dat, zálohování dat

- Verifikace dat je popsána v IP Q 13 AA-023
- Výchozí adresář pro ukládání dat je G:\LAB\IC\MagIC Export. Jedná se o složku, kde jsou zálohovány metody, výsledky a veškeré související materiály pro měření. Jedná se o síťový disk, který je automaticky zálohován.
- Jednou za měsíc kopírovat složku G:\LAB\IC\MagIC Export do počítače u IC (C:\Users\os-metrohm\Desktop\Zalohy).

14. Zvláštní okolnosti

V případě, že se na systému IC objeví závada, kterou nemůže obsluha svépomocí odstranit, je nutné informovat přímého nadřízeného a uvědomit servisní oddělení dodavatele. Na přístroj bude vylepen červený štítek s datem, podpisem a informací, že je přístroj mimo provoz. Zároveň bude proveden zápis do servisních záznamů.

15. Zpráva

Výsledek analýzy je reportován pomocí automaticky generovaného záznamu, kde jsou k dispozici veškeré údaje o vzorku. Na základě požadavků zákazníka předáváme výsledky v požadovaném formátu. Standardně tvoříme Protokol o zkoušce (F AA-001).

Stanovení Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} v aerosolových částicích metodou iontové chromatografie s vodivostní detekcí

1. Oblast použití

Kationty Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} lze stanovit přímo v kapalných vzorcích jako kationty ve vodě rozpustných látek. V případě vzdušného aerosolu odebraného na filtr je nutné připravit vodný výluh. Metoda je vhodná pro stanovení kationtů na teflonových (PTFE) a křemenných (QF) filtrech.

Metoda není vhodná pro stanovení kationtů v koncentrovaných mineralizovaných vzorcích a vzorcích, jejichž matrice není mísitelná s vodou (emulze, oleje atd.).

2. Varování a bezpečnostní opatření

Při práci je nutné dbát zvýšené opatrnosti, protože pracujeme s žíravinami o různých koncentracích. Každý pracovník je povinen pracovat v souladu s interním předpisem (IP) Q 13 AA-011 „Zásady bezpečnosti práce v chemických laboratořích IM ČHMÚ“

3. Použité dokumenty

- ČSN EN ISO 14911 - Jakost vod - Stanovení rozpuštěných kationtů Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , a Ba^{2+} chromatografií iontů – Metoda pro vody a odpadní vody
- SOP: T 21 AA-021 – Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru
- SOP: T 21 AA-027 – Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS
- IP: Q 13 AA-011 – Zásady bezpečnosti práce v chemických laboratořích IM ČHMÚ
- IP: Q 13 AA-001 – Metodický předpis pro vytváření SOP
- IP: Q 13 AA-003 – Regulační diagram

- Návod pro Metrohm 940 Professional IC Vario, IC Sample center, MagIC software

4. Terminologie a zkratky

- ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav
- SOP – Standardní operační postup
- IP – Interní předpis
- CRM – Certifikovaný referenční materiál
- RM – Referenční materiál
- QA/QC – Zabezpečení a řízení kvality
- MPZ – Mezilaboratorní porovnávací zkouška
- PT – Program testing (mezilaboratorní porovnávání)
- IC – Iontová chromatografie / iontový chromatograf
- CD – Vodivostní detekce
- KV – Kontrolní vzorek
- FB – Polní blank (Field blank)
- LB – Laboratorní blank
- PP – Polypropylen (plast)
- RD – Regulační diagram

5. Princip stanovení

Tato metoda je založena na stanovení ve vodě rozpustných kationtů (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ze vzdušného aerosolu. Vzorek aerosolu z ovzduší odebraného na filtr je louhován v ultračisté vodě. Výluh je filtrován a filtrát s rozpuštěnými analyty je podroben analýze. Kapalně vodné roztoky mohou být měřeny přímo.

Řádně předupravený vzorek je dávkován v definovaném objemu do proudu mobilní fáze v IC. Na chromatografické koloně za specifických podmínek dochází k separaci jednotlivých analytů. Na výstupu z kolony již vychází proud mobilní fáze, která v určitých časových rozestupech obsahuje jednotlivé analyty oddělené od zbytku ostatních. Takto separované látky v proudu mobilní fáze vstupují

do vodivostního detektoru, který nepřetržitě měří vodivost. Vodivost je inverzní funkcí odporu. Detektoru se sice říká vodivostní, ale ve skutečnosti měří odpor, který je převeden na vodivost. Výstupem z detektoru je takzvaný chromatogram. Jedná se o závislost vodivosti na čase. Pokud přístroj pracuje bez toho, aby byl do systému vnášen vzorek, vodivost se ustálí na určité hodnotě a v chromatogramu tvoří rovnou linii – baseline. Jsou nám známy časy (retenční časy), které jednotlivé analyty tráví v koloně. Víme tedy pořadí, v kterém budou analyty vstupovat do detektoru. Po vstupu analytu do detektoru je v chromatogramu vidět změna vodivosti a následný návrat vodivosti na základní hodnotu vodivosti mobilní fáze. Takovému „kopečku“ se říká peak (pík). Plocha píku je přímo úměrná koncentraci. Díky měření certifikovaných standardů o přesné koncentraci víme, jaká koncentrace odpovídá určité ploše píku. Analytik naměřené chromatogramy vyhodnotí a díky kalibrační závislosti je možné k naměřeným plochám analytů v jednotlivých vzorcích, přiřadit odpovídající koncentrace. Výsledky jsou v jednotkách μg . Finálním výsledkem, v případě analýzy vzdušného aerosolu, je koncentrace analytu v $\mu\text{g}/\text{m}^3$, kterou dostaneme po přepočtu dle vzorce uvedeného níže v tomto dokumentu.

5.1. Interference

Stanovení anorganických kationtů mohou rušit alifatické aminy a huminové kyseliny. Při velkých koncentračních rozdílech mezi sodným a amonným kationtem může docházet ke zkreslení a je třeba vzorek naředit.

6. Referenční materiály, chemikálie, činidla a další materiály

6.1. Základní chemikálie

- CRM: Směsný kalibrační multistandard NH_4^+ 5000 mg/l, K^+ 1500 mg/l, Mg^{2+} 500 mg/l, Ca^{2+} 2500 mg/l, Na^+ 1000 mg/l (není nutno použít směsný standard, ale je třeba respektovat koncentrace). Matrice: H_2O . Skladovat v lednici s uzávěrem zataženým parafilmem a lahvičku dát do zip sáčku.
- CRM: Směsný kontrolní multistandard NH_4^+ 5000 mg/l, K^+ 1500 mg/l, Mg^{2+} 500 mg/l, Ca^{2+} 2500 mg/l, Na^+ 1000 mg/l (není nutno použít směsný standard, ale je třeba respektovat koncentrace). Matrice: H_2O . Skladovat v lednici s uzávěrem zataženým parafilmem a lahvičku dát do zip sáčku.

- Ultračistá voda – 18,2 MΩ/cm
- Koncentrát mobilní fáze: kyselina dusičná + kys. dipikolinová o koncentracích 17 mM a 17 mM (např.: Merck 19399-2,5L). Skladovat při laboratorní teplotě.

6.2. Příprava roztoků

Při přípravě roztoku o přesné koncentraci je nutné provést záznam do formuláře F AA-047.

6.2.1. Příprava mobilní fáze

Do odměrného válce s označením: “MOBILKA KATIONTY” odměříme 100 ml koncentráту mobilní fáze. Takto odměřený objem následně převedeme do odměrné baňky o objemu 1000 ml s označením “MOBILKA KAT.” a doplníme odměrnou baňku ultračistou vodou po rysku a promícháme. Takto připravený roztok nalijeme do zásobní lahve o objemu 5000 ml s označením: “MOBILKA KATIONTY”, která je umístěna na IC. Výsledná koncentrace je 1,7 mM kys. dusičné a 1,7 mM kys. dipikolinové.

Roztok je stabilní dlouhodobě.

6.2.2. Příprava kalibračních roztoků

Soubor „Kalibračka tabulka“ v G:\LAB\IC\MagIC Export\OSTATNI obsahuje také informace o přípravě kalibračních roztoků a navíc obsahuje přepočty koncentrací.

Roztok	Objem odm. baňky v ml	Konc. Na ⁺ v μg/l	Konc. NH ₄ ⁺ v μg/l	Konc. K ⁺ v μg/l	Konc. Ca ²⁺ v μg/l	Konc. Mg ²⁺ v μg/l	Postup přípravy
STD-K12	100	10000	50000	15000	25000	5000	Pipetou s označením: STD-K12 odpipetovat z multistandardu 1 ml do baňky STD-K12 (NH ₄ ⁺ 5000 mg/l, K ⁺ 1500 mg/l, Mg ²⁺ 500 mg/l, Ca ²⁺ 2500 mg/l, Na ⁺ 1000 mg/l)

STD-K11	100	1000	5000	1500	2500	500	Odpipetovat 10 ml pipetou STD-K11 z baňky STD-K12 do baňky STD-K11
STD-K10	100	500	2500	750	1250	250	Odpipetovat 5 ml pipetou STD-K10 z baňky STD-K12 do baňky STD-K10
STD-K9	100	100	500	150	250	50	Odpipetovat 10 ml pipetou STD-K9 z baňky STD-K11 do baňky STD-K9
STD-K8	100	50	250	75	125	25	Odpipetovat 10 ml pipetou STD-K8 z baňky STD-K10 do baňky STD-K8
STD-K7	100	5	25	7,5	12,5	2,5	Odpipetovat 10 ml pipetou STD-K7 z baňky STD-K8 do baňky STD-K7

Kalibrační roztoky jsou použitelné po dobu 9 měsíců od přípravy – uchovávat v chladničce.

6.2.3. Příprava kontrolního roztoku (vzorku)

Soubor „Kalibračka tabulka“ v G:\LAB\IC\MagIC Export\OSTATNI obsahuje také informace o přípravě kontrolních roztoků a navíc obsahuje přepočty koncentrací.

Roztok	Objem odm. baňky v ml	Konc. Na ⁺ v µg/l	Konc. NH ₄ ⁺ v µg/l	Konc. K ⁺ v µg/l	Konc. Ca ²⁺ v µg/l	Konc. Mg ²⁺ v µg/l	Postup přípravy
KV-Kat.	250	4000	20000	6000	10000	2000	Pipetou s označením: KV-Kat. odpipetovat z multistandardu 1 ml do baňky KV-Kat.
KV-Kat. 10x	100	400	2000	600	1000	200	Pipetou s označením: KV-Kat. 10x odpipetovat z baňky KV-Kat. 10 ml do baňky KV-Kat. 10x

Kontrolní roztok je použitelný po dobu 9 měsíců od přípravy – uchovávat v chladničce

7. Měřidla, zařízení a další pomůcky

7.1. Měřidla

- Dvoukanálový IC: Metrohm 940 Professional IC Vario + chlazený autosampler: Metrohm 889 IC Sample Center

7.2. Zařízení

- Horizontální třepačka: IKA typ: OS 10 B
- Výrobník ultračisté vody: Elga PURELAB Flex s výstupní čistotou vody 18,2 MΩ/cm
- Výrobník demi vody jako předstupeň pro ultračistou vodu: Aqual typ: 29
- Laboratorní sušárna: Memmert typ: UF55
- Myčka laboratorního nádobí: Miele typ: PG 8583
- Muflová pec: Nabertherm typ: LT 24/11
- Ultrazvuková lázeň: Kraintek typ: K12
- PC

7.2.1. Software

- MagIC NET 3.3
- MS Excel

7.3. Pomůcky

- PP odměrné baňky o objemu 100 ml
- PP odměrné baňky o objemu 250 ml
- PP odměrné baňky o objemu 1000 ml
- PP kádinky o objemu 500 ml
- Plastová injekční stříkačka 10 ml

- Medicínská jehla nerezová
- Plastová pinzeta
- Plastové epruvety o objemu 20 ml
- Racky (plastové pořadače) na epruvety
- 5l plastová zásobní lahev na mobilní fázi
- 1l plastová zásobní lahev k autosampleru pro oplach cesty vzorku ultračistou vodou
- Stříkačkové filtry s nylonovou membránou o velikosti pórů 0,45 µm
- PP vialky se šroubovacími uzávěry a septy o objemu 1,5 ml a velikosti 32x11,6 mm
- Plastové uchovávací krabičky na vialky s víčkem
- Laboratorní rukavice – nepudrované
- Stříčka o objemu 250 ml
- Dávkoř v na ultračistou vodu (dávkový objem 10 ml)
- Pipety skleněné nedělené typ: A o objemu 1 ml
- Pipety skleněné nedělené typ: A o objemu 10 ml
- Pipety skleněné nedělené typ: A o objemu 5 ml
- Pipety skleněné dělené typ: A o objemu 1 ml
- Chladničky
- Mrazničky
- Lihový popisovač – tenký
- Parafilm M

8. Monitorování podmínek prostředí

8.1. Odběr a transport

Podmínky a postup při odběru vzorků je řešen v rámci SOP T 21 AA-021 – Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru a

SOP T 21 AA-027 – Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS.

Při transportu vzorků (filtrů) je nutno uchovávat vzorky v mrazničce. Některé složky (zejména amonné soli) podléhají při teplotách nad bodem mrazu degradaci.

8.2. Skladování

Na pobočce musí být filtry skladovány v mrazničce. Vzorky připravujeme (vodný výluh) k měření bezprostředně před spuštěním sekvenční přístroje. Autosampler je chlazený na 15 °C. Vzorky (vialky s připraveným výluhem), které nemohou být z jakéhokoli důvodu okamžitě změřeny je nutno uchovávat v lednici. V lednici je možno uchovávat vzorky po dobu 14 dnů.

8.3. Měření

Celý systém IC je temperován na požadovanou teplotu. Jedná se jak o teplotu v autosampleru, tak vyhřívání kolon a detektoru. Není tedy potřeba monitorovat teplotu a vlhkost v laboratoři.

9. Pracovní postup

Je třeba mít na paměti, že Metrohm 940 Professional IC Vario je dvoukanálový chromatograf, který pracuje ve dvou režimech. V případě prvního režimu jsou souběžně stanovovány kationty a anhydrosacharidy (1 + 1 kanál). V druhém režimu jsou stanovovány anionty (pro všechny tři analýzy se připravuje jeden vzorek – 1 + 1 vialka). Anionty a kationty jsou měřeny na stejném kanále, proto je třeba vyměnit kolonu a celkově upravit systém. Postup je podrobně popsán níže v kapitole 9.4.

9.1. Odběr vzorků

Odběru vzorků je řešen v rámci SOP T 21 AA-021 – Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru a SOP T 21 AA-027 – Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS.

V případě použití QF filtrů je třeba mít na paměti, že je třeba filtry vypálit v muflové peci dle T 21 AA-021. PTFE filtry se nějak před expozicí neupravují.

9.2. Skladování vzorků

Problematika skladování vzorků je řešena v kapitole 8.2.

9.3. Předúprava vzorků

Bod. 9.3 platí pro vzdušné aerosoly odebrané na QF nebo PTFE filtry. Pokud byl již vzorek předupraven je možno přikročit k bodu 9.5.

- Vzorky odebrané na filtrech vytáhneme z mrazničky.
- Připravíme si čisté epruvety a pořadač na epruvety.
- Popíšeme epruvety kódem stanice a datem odběru vzorku (případně hodinou, pokud je odebráno více vzorků v jeden den). Můžeme použít i číslo vzorku.
- Nasadíme si rukavice.
- Pomocí pinzety vkládáme filtry do epruvety způsobem, aby filtr v epruvetě nebyl pokrčený a kopíroval tvar stěny epruvety. Rovněž je důležité rovnat epruvety v pořadači tak, aby byly v pořadači filtry orientované všechny stejně. Epruvetu neuzavíráme.
- Do zásobníku dávkovače destilované vody nalijeme ultračistou vodu a propláchneme cestu dávkovače tak, aby v systému nebyly vzduchové bubliny.
- Do připravených epruvet nadávkuje po 10 ml ultračisté vody.
- Epruvety uzavřeme.
- Vylijeme vodu z dávkovače do výlevky (i z vnitřní cesty dávkovače).
- Připravíme si třepačku a umístíme do ní racky s epruvetami tak, aby byl nakloněn v úhlu zhruba 45° a filtry byly orientovány tak, aby exponovaná část byla pod vodou.
- Zapneme třepačku, nastavíme 350 ot/min a necháme louhovat po dobu jedné hodiny.
- Po uplynutí doby vypneme třepačku.
- Připravíme si: plastovou kádinku o objemu 500 ml, stříkačkové filtry, medicínskou jehlu, čisté vialky, víčka k vialkám, lihový popisovač, plastový pořadač (krabičku na vialky) a injekční stříkačku.
- Pracujeme v rukavicích!

- Do kádinky si nalijeme ultračistou vodu.
- Nasadíme si na injekční stříkačku jehlu a propláchneme ji ultračistou vodou (z kádinky).
- Sundáme jehlu a propláchneme ultračistou vodou i stříkačkový filtr.
- Popíšeme si dvě vialky identifikátorem vzorku (datum, stanice, číslo vzorku...)
- Opět nasadíme jehlu na stříkačku, otevřeme epruvetku a nasajeme maximálně 1 ml výluhu.
- Propláchneme krouživým pohybem stříkačku vzorkem a nakonec vypustíme obsah do výlevky.
- Poté nasajeme celý obsah epruvety do stříkačky a místo jehly nasadíme stříkačkový filtr.
- Do odpadu vypustíme zhruba 2 ml výluhu tak, aby se filtr propláchl vzorkem.
- Vezmeme si dvě označené vialky a každou naplníme zhruba do třetiny jejího objemu. Krouživým pohybem propláchneme obě vialky vzorkem a jejich obsah poté vylijeme do odpadu.
- Zbytek obsahu stříkačky přefiltrujeme do vialek tak, aby byly naplněny vzorkem téměř po okraj.
- Vialky uzavřeme, případný zbylý obsah epruvety vylijeme a vylouhovaný filtr vyhodíme.
- Přejdeme k dalšímu vzorku a bodu: „Nasadíme si na injekční stříkačku jehlu a propláchneme ji ultračistou vodou (z kádinky).“

9.4. Změna režimu měření (kationty + anhydrosacharidy <- > anionty

Pracujeme v rukavicích!

9.4.1. Změna režimu měření z kationtů + anhydrosacharidů na režim aniontů

- Místo kolony s předkolonou dát spojku
- Zacvaknout držák peristaltické pumpy tak, aby byly hadičky napnuté
- Vyjmout kapiláru ze zásobníku mobilní fáze kationtů a vložit ji do plastové kádinky s ultračistou vodou
- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „Pracoviště“ a v záložce „Ekvilibrace“ vybrat metodu: „Anionty“

- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „manuálně“; v levé části kliknout na „940 Professional IC Vario“; v záložce „Čerpadlo 2“ zapnout tlačítkem „START“; v záložce „Odplyňovač“ kliknout na „Zapnout“
- Nechat systém proplachovat po dobu 15 minut
- Ve stejné sekci vypnout čerpadlo i odplyňovač
- Propojit oplach detektoru s oplachem supresoru
- Připojit kolonu s předkolonou pro anionty
- K výstupu kolony připojit průhlednou hadičku označenou jako „IN“, která vede do supresoru
- Vstup do vodivostního detektoru připojit k výstupu „MCS out“
- Vyměnit dávkovací smyčku za tu označenou „anionty“
- Vyměnit fritu, která je na konci kapiláry v kádince s destilovanou vodou za fritu pro stanovení aniontů
- Kapiláru umístit do zásobní lahve s mobilní fází pro anionty
- Mějte na paměti, že ustálení signálu může trvat po takového změně i více jak dvě hodiny. Baseline při stanovení aniontů by se měla ustálit na hodnotě okolo 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a každých cca 17 minut by měly být zřetelné „pulzy“, které jsou zapříčiněny funkcí supresoru

9.4.2. Změna režimu měření z aniontů na režim kationtů a anhydrosacharidů

- Odpojit kolonu s předkolonou a místo kolony dát spojku, jejíž výstup bude připojen přímo k detektoru (odpojit detektor od „MCS out“)
- Rozpojit propojení odpadu z vodivostního detektoru s oplachem supresoru. Odpad z detektoru umístit do plastové baňky s ostatními odpadovými hadičkami.
- Vyjmout kapiláru ze zásobníku mobilní fáze aniontů a vložit ji do plastové kádinky s ultračistou vodou
- Vycvaknout napínací prvek peristaltické pumpy
- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „Pracoviště“ a v záložce „Ekvilibrace“ vybrat metodu: „Cukry + Kationty“

- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „manuálně“; v levé části kliknout na „940 Professional IC Vario“; v záložce „Čerpadlo 2“ zapnout tlačítkem „START“; v záložce „Odplyňovač“ kliknout na „Zapnout“
- Nechat systém proplachovat po dobu 15 minut
- Ve stejné sekci vypnout čerpadlo i odplyňovač
- Vyměnit dávkovací smyčku za tu označenou „kationty“
- Připojit kolonu s předkolonou pro kationty (výstup z kolony na detektor)
- Vyměnit fritu, která je na konci kapiláry v kádince s destilovanou vodou za fritu pro stanovení kationtů
- Kapiláru umístit do zásobní lahve s mobilní fází pro kationty
- Mějte na paměti, že ustálení signálu může trvat po takového změně i více jak dvě hodiny. Baseline při stanovení kationtů by se měla ustálit na hodnotě okolo 870 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a hodnotě okolo 1000 nA při stanovení anhydrosacharidů

9.5. Měření

- Zapněte IC přepínačem vzadu na přístroji
- Zapněte autosampler přepínačem vzadu na přístroji
- Zapněte PC a přihlaste se pod účtem os-metrohm
- Na ploše spusťte aplikaci MagIC NET 3.3
- V sekci „Pracoviště“ a záložce „Ekvilibrace“ zvolte metodu „Cukry + Kationty“ a klikněte na zelené tlačítko „Start HW“
- Pozor na doplnění všech aktuálně používaných mobilních fází a oplachové nádoby s ultračistou vodou pro sampler
- V pravé sekci okna se zobrazí graf závislosti vodivosti na čase. Zde je možno sledovat ustalování signálu.
- Baseline by se měla ustálit okolo hodnoty 870 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Nad zobrazením signálu baseline při spuštění HW a ustalování stroje je záložka „Tlak Kationty“. Hodnotu tlaku je taky důležité sledovat. V ustáleném režimu by se měla hodnota

tlaku oscilovat okolo 6,8 MPa. Hodnoty aktuálního tlaku, teplot, odezvy detektoru se zobrazují v kontrolním okně v „Pracovišti“

- Nechte ustalování běžet cca 30 minut a potom provedeme odvzdušnění vysokotlaké pumpy. Pokud tlak v systému neroste, nebo je velmi nízký / vysoký (a zkontrolovali jste, že nedochází uniku kapaliny ze systému) proveďte odvzdušnění ihned.
- Vezměte si injekční stříkačku a otevřete dvířka IC. Před sebou uvidíte dva ventily (nelze si je splést) z nichž vedou kapiláry a mají na konci oranžový adaptér právě na připojení stříkačky.
- Připojte stříkačku ke kapiláře a natáhněte na prázdno, aby se vytvořil ve stříkačce podtlak a chytněte si nataženou stříkačku do jedné ruky. Druhou rukou opatrně povolte ventil (cca půl otáčky) a můžete sledovat, jak ze systému po kapkách odtéká mobilní fáze. V případě přítomnosti vzduchu lze vidět odcházející bublinky. Nechte nakapat ve stříkačce asi 0,5 ml a můžete ventil uzavřít a odpojit stříkačku. Velmi důležité je toho odvzdušňování při změně režimu měření z kationtů a anhydrosacharidů na anionty a obráceně, protože při takové manipulaci se dostává do systému vzduch, takže není neobvyklé, že do stříkačky ze začátku žádná mobilní fáze nejde, jen pocitově cítíte pokles podtlaku ve stříkačce a až později začne vytékat
- V autosampleru jsou dva podavače na vialky. Jeden je označen L (levý) a druhý R (pravý). Každý obsahuje řady A, B, C, D, E, F a každá řada má 8 pozic (celkem tedy 2x48 vzorků). Zde je důležité dávat pozor při zápisu vzorků do sekvence a dobře kontrolovat jestli pozice vialky opravdu odpovídá pozici zapsané v sekvenci. Pozice se udávají jako souřadnice: LA1; RF6 atd. L a R jsou levý a pravý podavač. Při ručním zápisu software automaticky nabízí i nesmyslné pozice jako LA9, LA10, LA11, je třeba tedy vždy místo LA9 napsat LB1 a potom bude software sám navyšovat číslování
- V záložce „Série stanovení“ je možno v tabulce vyplnit vzorky k měření. Vždy je třeba zkontrolovat, zda označení vzorku odpovídá vialce na konkrétní pozici!!!
- Pro hromadný zápis lze použít funkci „importovat data“. Ve složce: G:\LAB\IC\MagIC Export\OSTATNI je soubor „Sampler LVG“ tu stačí pomocí automatizovaných funkcí Excelu jednoduše vyplnit a celou sekvenci potom importovat do přístroje. Je třeba zkontrolovat po importu sekvenci, jestli jsou všechny pole správně vyplněné. V případě nadbytečných řádků je nutné je smazat, jinak přístroj bude pokračovat v měření.
- Na začátek sekvence vždy řaďte do první pozice blank (ultračistou vodu) a do dalších pozic kontrolní vzorky.

- Pokud je vše v pořádku můžete sekvenci spustit zeleným tlačítkem „Start“ v záložce „Série stanovení“. Zkontrolujte, jestli je pod tabulkou se sekvencí vzorků zaškrtnutá možnost „Po dokončení sekvence zastavit hardware“, pokud není, tak ji zapněte.
- Po spuštění se ujistěte, že jsou kontrolní vzorky řádně změřeny a výsledné hodnoty jsou správné, jinak měření přerušte a najděte příčinu. Kontrolní vzorky řaďte minimálně i na konec sekvence.
- Změřený chromatogram lze kontrolovat a zpracovat v sekci „Databáze“ kde lze vybrat požadovaný počet vzorků a pravým tlačítkem myši na označené pole a vybere „Znovu zpracovat...“
- Měření jednoho vzorku trvá přibližně 40 minut. Sekvence o 96 vzorcích může trvat více než 60 hodin. Je tedy důležité pravidelně kontrolovat funkci přístroje a doplňovat provozní chemikálie (mobilní fáze, oplachová voda) případně vylít odpadový kanystr, který je umístěn pod IC.

9.6. Vyhodnocení a export

- Změřené chromatogramy lze vyhodnocovat a zpracovat v sekci „Databáze“ kde lze vybrat požadovaný počet vzorků a pravým tlačítkem myši na označené pole a vybere „Znovu zpracovat...“
- Otevře se okno, které je rozděleno do čtyř sekcí.
- V levé horní části je seznam vzorků vybraných k vyhodnocení. Zde je možno v případě chyb nebo potřeby doplnění ještě upravit název vzorku, zda se jedná o vzorek nebo standard, ředění atd.
- V pravé horní části je výsledková část, kde jsou zobrazeny hodnoty koncentrací analytů. Po každé úpravě neprobíhá přepočít automaticky, musí se buď kliknout na tlačítko „aktualizovat“ nebo „znovu zpracovat“ a vybrat: „z označeného stanovení“
- Vlevo dole je část, která je věnována nastavení parametrů automatické integrace, koncentrace standardů, statistické vyhodnocování kalibrace s volbou různých režimu atd. Jediná funkce, která je důležitá pro běžné vyhodnocování výsledků je seznam analytů (komponent) a jejich nastavený retenční čas. Ten lze měnit tak, že v chromatogramu vybere pík a u něho se zobrací modrá osa. Tuto osu je nutno posunout tak, aby protínala vrchol píku a kliknout na velké tlačítko aktualizovat retenční čas (je třeba být v menu „komponenty“). Orientační retenční časy pro jednotlivé analyty jsou v tabulce níže. Ostatní parametry byly již nastaveny v rámci metody a není třeba je měnit.

Kationt	Orientační retenční čas [min]
Na ⁺	6,7
K ⁺	7,7
NH ₄ ⁺	10,3
Ca ²⁺	18,5
Mg ²⁺	25,1

- V pravé dolní části je zobrazen chromatogram s přepínačem na zobrazení aktuálně načtené kalibrační křivky. Zde je třeba kontrolovat automaticky integrované píky a případně opravovat chyby nebo ručně integrovat. Kalibrační křivku importujeme velkým výběrovým tlačítkem „Metoda“ a klikem na možnost „importovat kalibrační body“. Kalibrační křivku není nutné importovat v případě, že kalibrační body byly již změřeny, uloženy v metodě a aktuálně vyhodnocované vzorky jsou měřeny až po uložení metody. Jednoduše řečeno, pokud kalibraci v metodě aktualizujete až po změření sekvence, tak již změřené vzorky budou mít přiřazenou starou kalibraci.
- Při samotném vyhodnocení je dobré postupovat následovně: kliknout v seznamu vzorků na první v pořadí a u něho upravit případně všechny parametry. Jedná se zejména o případný import kalibrační křivky, korekci retenčního času atd. Dobré je, když první v pořadí je kontrolní vzorek (je jednodušší zkontrolovat koncentrace a zároveň proběhla i kontrola změněných parametrů). Jakmile jsou úpravy hotovy, klikněte na tlačítko „znovu zpracovat“ a vyberte „z označeného stanovení“ (zachovejte manuální integraci). Následně se změněné parametry upraví u všech vyhodnocovaných vzorků.
- Následně je dobré postupně všechny chromatogramy integrovat a pak opět kliknout na první vzorek a dát „znovu zpracovat“, aby se stanovení přepočítaly.
- Jakmile je sekvence zpracovaná klikněte na „OK“ a zpracovaná data se uloží. Je dobré pracovat postupně, zpracovat výsledky kationtů, poté uložit a pak znova otevřít a zpracovat anhydrosacharidy. Může se stát, že software zamrzne a tím, že se v režimu vyhodnocování nic neukládá, přijdete o všechny změny a hodiny práce. Rovněž je dobré nezpracovávat například 200 vzorků najednou, ale rozdělit si je na více částí.
- Po uložení v menu „Databáze“ opět vyberte všechna zpracovaná stanovení (žlutě označit) a v horní části programu klikněte na položku „Stanovení“ a vyberte „Exportovat“. Objeví se okno a vyberte: „Všechny vybrané záznamy“ v rozbalovacím seznamu níže vyberte Excel a stanovení

se zapíše do souboru umístěného na G:\LAB\IC\MagIC Export\VÝSLEDKY z IC zdrojový soubor.xlsx. Celý postup opakujte jen s tím rozdílem, že nevyberete možnost „excel“, ale „export“ a exportují ze z databáze celé chromatogramy a doprovodná data z každého stanovení. Tento proces pár minut trvá. Soubory se exportují do G:\LAB\IC\MagIC Export\VÝSLEDKY.

9.7. Kalibrace

- Postup přípravy kalibrační řady je popsán v kapitole 6.2.2.
- Kalibrační řada a kontrolní vzorky mají svůj vyhrazený pořadač s vialkami, kde je každá vialka označena názvem kalibračního roztoku.
- Při měření kalibrační řady postupujte stejně jako při měření standardního vzorku.
- Je třeba dbát na to, aby v tabulce vzorků v připravované sekvenci bylo v kolonce „typ vzorku“ vyplněno správně číslo standardu. Kalibrační roztoky mají označení STD-K7 až STD-K12 analogicky se tedy roztok STD-K7 označí jako „Standard 7“
- Při vyhodnocování postupujeme obdobně jako u vzorků jen s tím rozdílem, že ke změřené kalibraci nepřisuzujeme kalibraci, ale pouze integrujeme a případně korigujeme retenční časy.
- V závěrečné fázi po integraci a veškerých úpravách (po přepočtení z označeného stanovení), před stiskem „OK“ a uložením, je třeba ještě jednou kliknout na „Znovu zpracovat“, ale vybereme možnost „Ze standardů tabulky opětovného zpracování“.
- Klikneme na poslední standard v seznamu vzorků, které integrujeme (měl by se žlutě označit).
- Klikneme na „Metoda“ a vybereme „Exportovat kalibrační body“
- Vybereme složku Kationty a napíšeme název kalibrace ve formátu „Kalibrace kationty DD.MM.RRRR“. Kalibraci uložíme.
- V hlavním menu softwaru klikneme na velké čtvercové tlačítko „Metoda“
- Klikneme na „Soubor“ a vybereme „Otevřít“. Klikneme na metodu s názvem „Cukry + Kationty“ a otevřeme ji.
- V pravém dolním rohu je zobrazen poslední chromatogram je tam i přepínač mezi chromatogramy a kalibrační křivkou. Klikneme na „kalibrační křivka“.
- Pod seznamem kalibračních bodů je tlačítko „upravit“ klikněte na něho a ze seznamu vyberte „importovat kalibrační body“ objeví se okno a v něm vyberte aktuálně změřenou a kalibraci.

- Kalibraci adekvátně vyhodnoťte a exportujte se stejným názvem a přepište tak původní verzi.
Vyhodnocenou verzí.
- Metodu uložte.

9.8. Mytí použitého nádobí

Nádobí oplachujte po použití 3x ultračistou vodou a nechte oschnout na vzduchu nebo v sušárně při teplotě 55 °C.

V případě silného znečištění lze použít k mytí zředěnou kyselinu dusičnou nebo hydroxid sodný (draselný). Je nutné však mít na paměti, že na daném přístroji jsou stanovovány kationty a anionty, proto je nutné po takovém čištění nádobí velmi důkladně zevně i vevnitř (alespoň 5x celým objemem) vypláchnout ultračistou vodou. Rovněž je možno využít ultrazvukovou lázeň, aby se nečistoty uvolnily z povrchu materiálu.

V případě plastových epruvet, které jsou používány pro přípravu vodného výluhu je nutné, sledovat jejich technický stav a v případě mechanického poškození uzávěru nebo přetrvávajícího znečištění je nutné je vyřadit.

10. Výpočty a vyjádření výsledku

$$c = \frac{V_{vody} \times c_{IC}}{V_{vzduchu}} \times k_{výseku}$$

$$k_{výseku} = \left(1 - \frac{S_{použitého}}{S_{celkové}}\right) + 1$$

c = koncentrace analytu v [μg/m³]

V_{vody} = objem vody použité k přípravě výluhu v [l]

C_{IC} = naměřená koncentrace analytu v [μg/l]

V_{vzduchu} = objem prosátého vzduchu při odběru v [m³]

k_{výseku} = koeficient výseku, pokud byl k přípravě vodného výluhu použit celý filtr, pak je hodnota koeficientu 1

S_{použitého} = naexponovaná plocha použité části filtru v [cm²]

$S_{\text{celková}}$ = celková plocha naexponované části filtru v $[\text{cm}^2]$

11. Nejistota měření

Nejistota měření, meze stanovitelnosti atd. jsou řešeny v rámci validační zprávy.

12. Řízení kvality

- Přístroj je nutné kalibrovat minimálně jednou ročně nebo po výměně důležitých komponent v systému (pumpa, detektor atd.) a v případě jiných potíží.
- Spolu se vzorky jsou měřeny polní blanky a vialka s demi. vodou se řadí jako první do měřicí sekvence.
- Hodnoty naměřeného kontrolního vzorku zapisovat do regulačního diagramu. V případě nevyhovujících hodnot provést nápravná opatření (opakovat měření kontrolního vzorku, nová kalibrace, roztoky a případně servis). Kontrolní vzorky řadíme minimálně na začátek a na konec měřicí sekvence.
- Každý CRM musí mít svou kartu (formulář: F AA-015), kde se zapisují všechny náležitosti a provádí se zde záznam o kontrole návaznosti.
- V případě poruchy nebo výměny komponent na IC je nutné po spuštění přístroje nutné „Uvolnit přístroj do provozu“. Standardně přístroj zkalibrujeme, změříme blank a kontrolní vzorek. Pokud je vše v pořádku, provedeme záznam do servisních záznamů přístroje a na přístroj vylepíme zelený štítek s datem poslední kalibrace (+ platností) a podpisem.

13. Verifikace dat, zálohování dat

- Verifikace dat je popsána v IP Q 13 AA-023
- Výchozí adresář pro ukládání dat je G:\LAB\IC\MagIC Export. Jedná se o složku, kde jsou zálohovány metody, výsledky a veškeré související materiály pro měření. Jedná se o síťový disk, který je automaticky zálohován.
- Jednou za měsíc kopírovat složku G:\LAB\IC\MagIC Export do počítače u IC (C:\Users\os-metrohm\Desktop\Zalohy).

14. Zvláštní okolnosti

V případě, že se na systému IC objeví závada, kterou nemůže obsluha svépomocí odstranit, je nutné informovat přímého nadřízeného a uvědomit servisní oddělení dodavatele. Na přístroj bude vylepen červený štítek s datem, podpisem a informací, že je přístroj mimo provoz. Zároveň bude proveden zápis do servisních záznamů.

15. Zpráva

Výsledek analýzy je reportován pomocí automaticky generovaného záznamu, kde jsou k dispozici veškeré údaje o vzorku. Na základě požadavků zákazníka předáváme výsledky v požadovaném formátu. Standardně tvoříme Protokol o zkoušce (F AA-001).

Stanovení anhydrosacharidů (Levoglucosanu, Mannosanu a Galactosanu) v aerosolových částicích metodou iontové chromatografie s pulzní amperometrickou detekcí

1. Oblast použití

Kationty Levoglucosan, Mannosan a Galactosan lze stanovit přímo v kapalných vzorcích, ale v případě vzdušného aerosolu odebraného na filtr je nutné připravit vodný výluh.

Metoda je vhodná pro stanovení anhydrosacharidů na teflonových (PTFE) a křemenných (QF) filtrech.

Metoda není vhodná pro stanovení anhydrosacharidů v mineralizovaných vzorcích, odpadních vodách a vzorcích, jejichž matrice není mísitelná s vodou (emulze, oleje atd.).

2. Varování a bezpečnostní opatření

Při práci je nutné dbát zvýšené opatrnosti, protože pracujeme s žiravinami o různých koncentracích. Každý pracovník je povinen pracovat v souladu s interním předpisem (IP) Q 13 AA-011 „Zásady bezpečnosti práce v chemických laboratořích IM ČHMÚ“

3. Použité dokumenty

- SOP: T 21 AA-021 – Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru
- SOP: T 21 AA-027 – Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS
- IP: Q 13 AA-011 – Zásady bezpečnosti práce v chemických laboratořích IM ČHMÚ
- IP: Q 13 AA-001 – Metodický předpis pro vytváření SOP
- IP: Q 13 AA-003 – Regulační diagram

- Návod pro Metrohm 940 Professional IC Vario, IC Sample center, MagIC software

4. Terminologie a zkratky

- ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav
- SOP – Standardní operační postup
- IP – Interní předpis
- CRM – Certifikovaný referenční materiál
- RM – Referenční materiál
- QA/QC – Zabezpečení a řízení kvality
- MPZ – Mezilaboratorní porovnávací zkouška
- PT – program testing (mezilaboratorní porovnávání)
- IC – Iontová chromatografie / iontový chromatograf
- CD – Vodivostní detekce
- KV – Kontrolní vzorek
- FB – Polní blank (Field blank)
- LB – Laboratorní blank
- PP – polypropylen (plast)
- RD – regulační diagram
- LVG – Levoglucosan
- MAN – Mannosan
- GAL – Galactosan

5. Princip stanovení

Tato metoda je založena na stanovení ve vodě rozpustných anhydrosacharidů ze vzdušného aerosolu. Vzorek aerosolu z ovzduší odebraného na filtr je louhován v ultračisté vodě. Výluh je filtrován a filtrát s rozpuštěnými analyty je podroben analýze. Kapalně vodné roztoky mohou být měřeny přímo.

Řádně předupravený vzorek je dávkován v definovaném objemu do proudu mobilní fáze v IC. Na chromatografické koloně za specifických podmínek dochází k separaci jednotlivých analytů. Na výstupu z kolony již vychází proud mobilní fáze, která v určitých časových rozestupech obsahuje jednotlivé analyty oddělené od zbytku ostatních. Takto separované látky v proudu mobilní fáze vstupují do amperometrického detektoru, který nepřetržitě měří hodnotu elektrického proudu. Výstupem z detektoru je takzvaný chromatogram. Jedná se o závislost el. proudu na čase. Pokud přístroj pracuje bez toho, aby byl do systému vnášen vzorek, hodnota el. proudu se ustálí na určité hodnotě a v chromatogramu tvoří rovnou linii – baseline. Jsou nám známy časy (retenční časy), které jednotlivé analyty tráví v koloně. Víme tedy pořadí, v kterém budou analyty vstupovat do detektoru. Po vstupu analytu do detektoru je v chromatogramu vidět navýšení el. proudu a následný pokles na základní hodnotu. Takovému „kopečku“ se říká peak (pík). Plocha, píku je přímo úměrná koncentraci. Díky měření certifikovaných standardů o přesné koncentraci víme, jaká koncentrace odpovídá určité ploše píku. Analytik naměřené chromatogramy vyhodnotí a díky kalibrační závislosti je možné k naměřeným plochám analytů v jednotlivých vzorcích, přiřadit odpovídající koncentrace. Výsledky jsou v jednotkách μg . Finálním výsledkem, v případě analýzy vzdušného aerosolu, je koncentrace analytu v $\mu\text{g}/\text{m}^3$, kterou dostaneme po přepočtu dle vzorce uvedeného níže v tomto dokumentu.

6. Referenční materiály, chemikálie, činidla a další materiály

6.1. Základní chemikálie

- 1,6-Anhydro- β -D-glucose (LVG, CAS: 498-07-7) o čistotě min 97 %. Skladovat v lednici s uzávěrem zataženým parafilmem a lahvičku dát do zip sáčku. Je třeba mít jeden kus pro kalibraci a jeden kus zvlášť pro přípravu kontrolního roztoku.
- 1,6-Anhydro- β -D-mannopyranose (MAN, CAS: 14168-65-1) o čistotě min 97 %. Skladovat v lednici s uzávěrem zataženým parafilmem a lahvičku dát do zip sáčku. Je třeba mít jeden kus pro kalibraci a jeden kus zvlášť pro přípravu kontrolního roztoku.
- 1,6-Anhydro- β -D-galactopyranose (GAL, CAS: 644-76-8) o čistotě min 97 %. Skladovat v lednici s uzávěrem zataženým parafilmem a lahvičku dát do zip sáčku. Je třeba mít jeden kus pro kalibraci a jeden kus zvlášť pro přípravu kontrolního roztoku.
- Ultračistá voda – 18,2 M Ω /cm
- NaOH p.a. čistota min 98 %. Skladovat v exikátoru s uzávěrem zataženým parafilmem.

- Natronové vápno p.a. (ve formě peletek)

6.2. Příprava roztoků

Při přípravě roztoku o přesné koncentraci je nutné provést záznam do formuláře F AA-047.

6.2.1. Příprava mobilní fáze

Do odměrné baňky s označením: “MOBILKA CUKRY” navážíme asi 0,4 g NaOH (cca 4–5 pecek). Přidáme ultračistou vodu, necháme hydroxid rozpustit a následně doplníme baňku vodou po rysku. Výsledná koncentrace je 10 mM. Je třeba myslet na to, že hydroxid sodný na sebe váže oxid uhličitý a ruší stanovení tím, že zahlučuje uhličitánovou trapku v systému a následně dochází ke snížení citlivosti, takže pracujeme rychle a po odebrání hydroxidu jej opět uzavřeme, zatáhneme parafilemem a uložíme do exikátoru.

Takto připravený roztok převedeme do zásobní nádoby na IC s označením „MOBILKA CUKRY“

Roztok je použitelný 14 dní.

6.2.2. Příprava roztoku pro regeneraci kolony a CO₃ trap

Do odměrné baňky s označením: “ROZTOK NaOH NA REGENERACI” navážíme asi 12 g NaOH. Přidáme ultračistou vodu, necháme hydroxid rozpustit a následně doplníme baňku vodou po rysku. Výsledná koncentrace je 0,3 M. Je třeba myslet na to, že hydroxid sodný na sebe váže oxid uhličitý a ruší stanovení tím, že zahlučuje uhličitánovou trapku v systému a následně dochází ke snížení citlivosti, takže pracujeme rychle a po odebrání hydroxidu jej opět uzavřeme, zatáhneme parafilemem a uložíme do exikátoru.

Roztok je použitelný 14 dní.

6.2.3. Příprava kalibračních roztoků

Na keramickou lodičku (označenou IC) na mikrováhách navážíme: LVG: cca 2500 µg, MAN: cca 700 µg, GAL: cca 300 µg. Lodička, mikrolžičky (pro každou látku zvlášť) jsou v krabici se zeleným víčkem ve skřínce u IC. Konkrétní váhy zapíšeme na odměrnou baňku STD-C6. Vážte všechny látky rovnou. Použijte funkci “tare”.

Po dovážení kvantitativně převedeme látky z lodičky rovnou do odm. baňky STD-C6. U tohoto kroku je opravdu nutná velká pečlivost jelikož se jedná doslova o pár krystalků a jakákoli chyba by způsobila obrovskou změnu koncentrace kalibračního roztoku. Po rozpuštění doplňte odměrnou baňku ultračistou vodou po rysku a promíchejte.

Otevřete soubor „Kalibračka tabulka“ v G:\LAB\IC\MagIC Export\OSTATNI a navážky jednotlivých látek zapište do označeného pole. Tabulka automaticky dopočítá hodnoty a zobrazí se potom přepočtené koncentrace pro jednotlivé analyty ve všech koncentračních úrovních.

Otevřete na ploše program MagIC NET. Jděte do záložky „Metoda“, Klikněte na „Soubor“ zvolte „Otevřít“. Zvolte metodu „Cukry + Kationty“ a otevřete. V levém dolním rohu je informační okno „Vyhodnocení“. Klikněte na obrázek se dvěma modrými odměrnými baňkami. Otevře se menu se standardy. Rozklikněte „Standard 1“ a zadejte aktuální hodnoty vypočítané pro STD-C1. Postupujte analogicky až po Standard 6. Metodu uložte a uzavřete.

Níže uvedené hodnoty koncentrací v tabulce jsou pouze orientační. Nikdy se nepovede navážit stejnou hmotnost látky.

Roztok	Objem odm. baňky [ml]	LVG	MAN	GAL	Postup přípravy
STD-C6	250	9900,0	2800,0	1164,0	Navážka do baňky STD-C6 (LVG: cca 2500 µg, MAN: cca 700 µg, GAL: cca 300 µg)
STD-C5	100	4950,0	1400,0	582,0	50 ml pipetou STD-C5 z STD-C6 do baňky STD-C5
STD-C4	100	990,0	280,0	116,4	10 ml pipetou STD-C4 z STD-C6 do baňky STD-C4
STD-C3	100	495,0	140,0	58,2	10 ml pipetou STD-C3 z STD-C5 do baňky STD-C3
STD-C2	100	99,0	28,0	11,6	10 ml pipetou STD-C2 z STD-C4 do baňky STD-C2
STD-C1	100	49,5	14,0	5,8	10 ml pipetou STD-C1 z STD-C3 do baňky STD-C1

Kalibrační roztoky jsou použitelné po dobu 1 měsíce od přípravy.

6.2.4. Příprava kontrolního roztoku (vzorku)

Na keramickou lodičku (označenou IC) na mikrovahách navážíme: LVG: cca 1500 µg, MAN: cca 350 µg, GAL: cca 150 µg. Lodička, mikrolžičky (pro každou látku zvlášť) jsou v krabici se zeleným víčkem ve skřínce u IC. Konkrétní váhy zapíšeme na odměrnou baňku KV-Cukry. Važte všechny látky rovnou. Použijte funkci “tare”.

Po dovážení kvantitativně převedeme látky z lodičky rovnou do odm. baňky KV-Cukry. U tohoto kroku je opravdu nutná velká pečlivost jelikož se jedná doslova o pár krystalků a jakákoli chyba by způsobila obrovskou změnu koncentrace kontrolního roztoku. Po rozpuštění doplňte odměrnou baňku ultračistou vodou po rysku a promíchejte.

Otevřete soubor „Kalibračka tabulka“ v G:\LAB\IC\MagIC Export\OSTATNI a navážky jednotlivých látek zapíšete do označeného pole v tabulce Cukry – kontrolní vzorek. Tabulka automaticky dopočítá hodnoty a zobrazí se potom přepočtené koncentrace pro jednotlivé analyty. Vypočítané koncentrace LVG, MAN a GAL zapíšete na baňku KV-Cukry.

Níže uvedené hodnoty koncentrací v tabulce jsou pouze orientační. Nikdy se nepovede navážít stejnou hmotnost látky.

Roztok	Objem odm. baňky [ml]	LVG	MAN	GAL	Postup přípravy
KV-Cukry	250	6197,5	1776,0	795,4	Navážka do baňky KV-Cukry (LVG: cca 1500 µg, MAN: cca 350 µg, GAL: cca 150 µg)

Kontrolní roztok je použitelný po dobu 1 měsíce od přípravy.

7. Měřidla, zařízení a další pomůcky

7.1. Měřidla

- Dvoukanálový IC: Metrohm 940 Professional IC Vario + chlazený autosampler: Metrohm 889 IC Sample Center

7.2. Zařízení

- Horizontální třepačka: IKA typ: OS 10 B
- Výrobek ultračisté vody: Elga PURELAB Flex s výstupní čistotou vody 18,2 MΩ/cm
- Výrobek demi vody jako předstupeň pro ultračistou vodu: Aqual typ: 29
- Laboratorní sušárna: Memmert typ: UF55
- Myčka laboratorního nádobí: Miele typ: PG 8583
- Muflová pec: Nabertherm typ: LT 24/11
- Ultrazvuková lázeň: Kraitex typ: K12
- PC
- Mikrováhy Mettler Toledo XPR6UD5
- Analytické váhy Mettler Toledo XSR205

7.2.1. Software

- MagIC NET 3.3
- MS Excel

7.3. Pomůcky

- PP odměrné baňky o objemu 100 ml
- PP odměrné baňky o objemu 250 ml
- PP odměrné baňky o objemu 1000 ml
- PP kádinky o objemu 500 ml
- Plastová injekční stříkačka 10 ml
- Medicínská jehla nerezová
- Plastová pinzeta
- Plastové epruvety o objemu 20 ml
- Racky (plastové pořadače) na epruvety

- 5l plastová zásobní lahev na mobilní fázi
- 1l plastová zásobní lahev k autosampleru pro oplach cesty vzorku ultračistou vodou
- Stříkačkové filtry s nylonovou membránou o velikosti pórů 0,45 µm
- PP vialky se šroubovacími uzávěry a septy o objemu 1,5ml a velikosti 32x11,6 mm
- Plastové uchovávací krabičky na vialky s víčkem
- Laboratorní rukavice – nepudrované
- Stříčka o objemu 250 ml
- Dávkoř na ultračistou vodu (dávkový objem 10 ml)
- Pipety skleněné nedělené typ: A o objemu 1 ml
- Pipety skleněné nedělené typ: A o objemu 10 ml
- Pipety skleněné nedělené typ: A o objemu 5 ml
- Pipety skleněné dělené typ: A o objemu 1 ml
- Chladničky
- Mrazničky
- Lihový popisovač – tenký
- Parafilm M
- Keramická lodička na vážení
- Mikro lžička 3x na navařování malých hmotností

8. Monitorování podmínek prostředí

8.1. Odběr a transport

Podmínky a postup při odběru vzorků je řešen v rámci SOP T 21 AA-021 – Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru a SOP T 21 AA-027 – Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS.

Při transportu vzorků (filtrů) je nutno uchovávat vzorky v mrazničce. Anhydrosacharidy podléhají při teplotách nad bodem mrazu degradaci.

8.2. Skladování

Na pobočce musí být filtry skladovány v mrazničce. Vzorky připravujeme (vodný výluh) k měření bezprostředně (ten den) před spuštěním sekvence přístroje. Autosampler je chlazený na 15 °C. Vzorky (vialky s připraveným výluhem), které nemohou být z jakéhokoli důvodu okamžitě změřeny je nutno uchovávat v lednici. V lednici je možno uchovávat vzorky po dobu 14 dnů.

8.3. Měření

Celý systém IC je temperován na požadovanou teplotu. Jedná se jak o teplotu v autosampleru, tak vyhřívání kolon a detektoru. Není tedy potřeba monitorovat teplotu a vlhkost v laboratoři.

9. Pracovní postup

Je třeba mít na paměti, že Metrohm 940 Professional IC Vario je dvoukanálový chromatograf, který pracuje ve dvou režimech. V případě prvního režimu jsou souběžně stanovovány kationty a anhydrosacharidy (1+1 kanál). V druhém režimu jsou stanovovány anionty (pro všechny tři analýzy se připravuje jeden vzorek - 1+1 vialka). Anionty a kationty jsou měřeny na stejném kanále, proto je třeba vyměnit kolonu a celkově upravit systém. Postup je podrobně popsán níže v kapitole 9.4.

9.1. Odběr vzorků

Odběru vzorků je řešen v rámci SOP T 21 AA-021 – Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru a SOP T 21 AA-027 – Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS.

V případě použití QF filtrů je třeba mít na paměti, že je třeba filtry vypálit v muflové peci dle T 21 AA-021. PTFE filtry se nějak před expozicí neupravují.

9.2. Skladování vzorků

Problematika skladování vzorků je řešena v kapitole 8.2.

9.3. Předúprava vzorků

Bod. 9.3 platí pro vzdušné aerosoly odebrané na QF nebo PTFE filtry. Pokud byl již vzorek předupraven je možno přikročit k bodu 9.5.

- Vzorky odebrané na filtrech vytáhneme z mrazničky.
- Připravíme si čisté epruvety a pořadač na epruvety.
- Popíšeme epruvety kódem stanice a datem odběru vzorku (případně hodinou, pokud je odebráno více vzorků v jeden den). Můžeme použít i číslo vzorku.
- Nasadíme si rukavice.
- Pomocí pinzety vkládáme filtry do epruvety způsobem, aby filtr v epruvetě nebyl pokrčený a kopíroval tvar stěny epruvety. Rovněž je důležité rovnat epruvety v pořadači tak, aby byly v pořadači filtry orientované všechny stejně. Epruvetu neuzavíráme.
- Do zásobníku dávkovače destilované vody nalijeme ultračistou vodu a propláchneme cestu dávkovače tak, aby v systému nebyly vzduchové bubliny.
- Do připravených epruvet nadávkuje po 10 ml ultračisté vody.
- Epruvety uzavřeme.
- Vylijeme vodu z dávkovače do výlevky (i z vnitřní cesty dávkovače).
- Připravíme si třepačku a umístíme do ní racky s epruvetami tak, aby byl nakloněn v úhlu zhruba 45° a filtry byly orientovány tak, aby exponovaná část byla pod vodou.
- Zapneme třepačku, nastavíme 350 ot/min a necháme louhovat po dobu jedné hodiny.
- Po uplynutí doby vypneme třepačku.
- Připravíme si: plastovou kádinku o objemu 500 ml, stříkačkové filtry, medicínskou jehlu, čisté vialky, víčka k vialkám, lihový popisovač, plastový pořadač (krabičku na vialky) a injekční stříkačku.
- Pracujeme v rukavicích!

- Do kádinky si nalijeme ultračistou vodu.
- Nasadíme si na injekční stříkačku jehlu a propláchneme ji ultračistou vodou (z kádinky).
- Sundáme jehlu a propláchneme ultračistou vodou i stříkačkový filtr.
- Popíšeme si dvě vialky identifikátorem vzorku (datum, stanice, číslo vzorku...)
- Opět nasadíme jehlu na stříkačku, otevřeme epruvetku a nasajeme maximálně 1 ml výluhu.
- Propláchneme krouživým pohybem stříkačku vzorkem a nakonec vypustíme obsah do výlevky.
- Poté nasajeme celý obsah epruvety do stříkačky a místo jehly nasadíme stříkačkový filtr.
- Do odpadu vypustíme zhruba 2 ml výluhu tak, aby se filtr propláchl vzorkem.
- Vezmeme si dvě označené vialky a každou naplníme zhruba do třetiny jejího objemu. Krouživým pohybem propláchneme obě vialky vzorkem a jejich obsah poté vylijeme do odpadu.
- Zbytek obsahu stříkačky přefiltrujeme do vialek tak, aby byly naplněny vzorkem téměř po okraj.
- Vialky uzavřeme, případný zbylý obsah epruvety vylijeme a vylouhovaný filtr vyhodíme.
- Přejdeme k dalšímu vzorku a bodu: „Nasadíme si na injekční stříkačku jehlu a propláchneme ji ultračistou vodou (z kádinky).“

9.4. Změna režimu měření (kationty + anhydrosacharidy <-> anionty)

Pracujeme v rukavicích!

9.4.1. Změna režimu měření z kationtů + anhydrosacharidů na režim aniontů

- Místo kolony s předkolonou dát spojku
- Zacvaknout držák peristaltické pumpy tak, aby byly hadičky napnuté
- Vyjmout kapiláru ze zásobníku mobilní fáze kationtů a vložit ji do plastové kádinky s ultračistou vodou
- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „Pracoviště“ a v záložce „Ekvilibrace“ vybrat metodu: „Anionty“

- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „manuálně“; v levé části kliknout na „940 Professional IC Vario“; v záložce „Čerpadlo 2“ zapnout tlačítkem „START“; v záložce „Odplyňovač“ kliknout na „Zapnout“
- Nechat systém proplachovat po dobu 15 minut
- Ve stejné sekci vypnout čerpadlo i odplyňovač
- Propojit oplach detektoru s oplachem supresoru
- Připojit kolonu s předkolonou pro anionty
- K výstupu kolony připojit průhlednou hadičku označenou jako „IN“, která vede do supresoru
- Vstup do vodivostního detektoru připojit k výstupu „MCS out“
- Vyměnit dávkovací smyčku za tu označenou „anionty“
- Vyměnit fritu, která je na konci kapiláry v kádince s destilovanou vodou za fritu pro stanovení aniontů
- Kapiláru umístit do zásobní lahve s mobilní fází pro anionty
- Mějte na paměti, že ustálení signálu může trvat po takového změně i více jak dvě hodiny. Baseline při stanovení aniontů by se měla ustálit na hodnotě okolo 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a každých cca 17 minut by měly být zřetelné „pulzy“, které jsou zapříčiněny funkcí supresoru

9.4.2. Změna režimu měření z aniontů na režim kationtů a anhydrosacharidů

- Odpojit kolonu s předkolonou a místo kolony dát spojku, jejíž výstup bude připojen přímo k detektoru (odpojit detektor od „MCS out“)
- Rozpojit propojení odpadu z vodivostního detektoru s oplachem supresoru. Odpad z detektoru umístit do plastové baňky s ostatními odpadovými hadičkami.
- Vyjmout kapiláru ze zásobníku mobilní fáze aniontů a vložit ji do plastové kádinky s ultračistou vodou
- Vycvaknout napínací prvek peristaltické pumpy
- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „Pracoviště“ a v záložce „Ekvilibrace“ vybrat metodu: „Cukry + Kationty“

- V softwaru MagIC kliknout v základním menu na položku „manuálně“; v levé části kliknout na „940 Professional IC Vario“; v záložce „Čerpadlo 2“ zapnout tlačítkem „START“; v záložce „Odplyňovač“ kliknout na „Zapnout“
- Nechat systém proplachovat po dobu 15 minut
- Ve stejné sekci vypnout čerpadlo i odplyňovač
- Vyměnit dávkovací smyčku za tu označenou „kationty“
- Připojit kolonu s předkolonou pro kationty (výstup z kolony na detektor)
- Vyměnit fritu, která je na konci kapiláry v kádince s destilovanou vodou za fritu pro stanovení kationtů
- Kapiláru umístit do zásobní lahve s mobilní fází pro kationty
- Mějte na paměti, že ustálení signálu může trvat po takového změně i více jak dvě hodiny. Baseline při stanovení kationtů by se měla ustálit na hodnotě okolo 870 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a hodnotě okolo 1000 nA při stanovení anhydrosacharidů

9.5. Měření

- Zapněte IC přepínačem vzadu na přístroji
- Zapněte autosampler přepínačem vzadu na přístroji
- Zapněte PC a přihlaste se pod účtem os-metrohm
- Na ploše spusťte aplikaci MagIC NET 3.3
- V sekci „Pracoviště“ a záložce „Ekvilibrace“ zvolte metodu „Cukry + Kationty“ a klikněte na zelené tlačítko „Start HW“
- Pozor na doplnění všech aktuálně používaných mobilních fází a oplachové nádoby s ultračistou vodou pro sampler
- V pravé sekci okna se zobrazí graf závislosti el. proudu na čase. Zde je možno sledovat ustalování signálu.
- Baseline by se měla ustálit okolo hodnoty 1000 nA.
- Nad zobrazením signálu baseline při spuštění HW a ustalování stroje je záložka „Tlak Cukry“. Hodnotu tlaku je taky důležité sledovat. V ustáleném režimu by se měla hodnota tlaku oscilovat

okolo 7,5 MPa. Hodnoty aktuálního tlaku, teplot, odezvy detektoru se zobrazují v kontrolním okně v „Pracovišti“

- Nechte ustalování běžet cca 30 minut a potom provedeme odvzdušnění vysokotlaké pumpy. Pokud tlak v systému neroste, nebo je velmi nízký / vysoký (a zkontrolovali jste, že nedochází uniku kapaliny ze systému) proveďte odvzdušnění ihned.
- Vezměte si injekční stříkačku a otevřete dvířka IC. Před sebou uvidíte dva ventily (nelze si je splést) z nichž vedou kapiláry a mají na konci oranžový adaptér právě na připojení stříkačky.
- Připojte stříkačku ke kapiláře a natáhněte na prázdno, aby se vytvořil ve stříkačce podtlak a chytněte si nataženou stříkačku do jedné ruky. Druhou rukou opatrně povolte ventil (cca půl otáčky) a můžete sledovat, jak ze systému po kapkách odtéká mobilní fáze. V případě přítomnosti vzduchu lze vidět odcházející bublinky. Nechte nakapat ve stříkačce asi 0,5 ml a můžete ventil uzavřít a odpojit stříkačku. Velmi důležité je toho odvzdušňování při změně režimu měření z kationtů a anhydrosacharidů na anionty a obráceně, protože při takové manipulaci se dostává do systému vzduch, takže není neobvyklé, že do stříkačky ze začátku žádná mobilní fáze nejde, jen pocitově cítíte pokles podtlaku ve stříkačce a až později začne vytékat
- V autosampleru jsou dva podavače na vialky. Jeden je označen L (levý) a druhý R (pravý). Každý obsahuje řady A, B, C, D, E, F a každá řada má 8 pozic (celkem tedy 2x48 vzorků). Zde je důležité dávat pozor při zápisu vzorků do sekvence a dobře kontrolovat jestli pozice vialky opravdu odpovídá pozici zapsané v sekvenci. Pozice se udávají jako souřadnice: LA1; RF6 atd. L a R jsou levý a pravý podavač. Při ručním zápisu software automaticky nabízí i nesmyslné pozice jako LA9, LA10, LA11, je třeba tedy vždy místo LA9 napsat LB1 a potom bude software sám navyšovat číslování
- V záložce „Série stanovení“ je možno v tabulce vyplnit vzorky k měření. Vždy je třeba zkontrolovat, zda označení vzorku odpovídá vialce na konkrétní pozici!!!
- Pro hromadný zápis lze použít funkci „importovat data“. Ve složce: G:\LAB\IC\MagIC Export\OSTATNI je soubor „Sampler LVG“ tu stačí pomocí automatizovaných funkcí Excelu jednoduše vyplnit a celou sekvenci potom importovat do přístroje. Je třeba zkontrolovat po importu sekvenci, jestli jsou všechny pole správně vyplněné. V případě nadbytečných řádků je nutné je smazat, jinak přístroj bude pokračovat v měření.
- Na začátek sekvence vždy řaďte do první pozice blank (ultračistou vodu) a do dalších pozic kontrolní vzorky.

- Pokud je vše v pořádku můžete sekvenci spustit zeleným tlačítkem „Start“ v záložce „Série stanovení“. Zkontrolujte, jestli je pod tabulkou se sekvencí vzorků zaškrtnutá možnost „Po dokončení sekvence zastavit hardware“, pokud není, tak ji zapněte.
- Po spuštění se ujistěte, že jsou kontrolní vzorky řádně změřeny a výsledné hodnoty jsou správné, jinak měření přerušte a najděte příčinu. Kontrolní vzorky řaďte minimálně i na konec sekvence.
- Změřený chromatogram lze kontrolovat a zpracovat v sekci „Databáze“ kde lze vybrat požadovaný počet vzorků a pravým tlačítkem myši na označené pole a vybere „Znovu zpracovat...“
- Měření jednoho vzorku trvá přibližně 40 minut. Sekvence o 96 vzorcích může trvat více než 60 hodin. Je tedy důležité pravidelně kontrolovat funkci přístroje a doplňovat provozní chemikálie (mobilní fáze, oplachová voda) případně vylít odpadový kanystr, který je umístěn pod IC.

9.6. Vyhodnocení a export dat

- Změřené chromatogramy lze vyhodnocovat a zpracovat v sekci „Databáze“ kde lze vybrat požadovaný počet vzorků a pravým tlačítkem myši na označené pole a vybere „Znovu zpracovat...“
- Otevře se okno, které je rozděleno do čtyř sekcí.
- V levé horní části je seznam vzorků vybraných k vyhodnocení. Zde je možno v případě chyb nebo potřeby doplnění ještě upravit název vzorku, zda se jedná o vzorek nebo standard, ředění atd.
- V pravé horní části je výsledková část, kde jsou zobrazeny hodnoty koncentrací analytů. Po každé úpravě neprobíhá přepočítání automaticky, musí se buď kliknout na tlačítko „aktualizovat“ nebo „znovu zpracovat“ a vybrat: „z označeného stanovení“
- Vlevo dole je část, která je věnována nastavení parametrů automatické integrace, koncentrace standardů, statistické vyhodnocování kalibrace s volbou různých režimů atd. Jediná funkce, která je důležitá pro běžné vyhodnocování výsledků je seznam analytů (komponent) a jejich nastavený retenční čas. Ten lze měnit tak, že v chromatogramu vyberete pík a u něho se zobrací modrá osa. Tuto osu je nutno posunout tak, aby protínala vrchol píku a kliknout na velké tlačítko aktualizovat retenční čas (je třeba být v menu „komponenty“). Orientační retenční časy pro jednotlivé analyty jsou v tabulce níže. Ostatní parametry byly již nastaveny v rámci metody a není třeba je měnit.

Analyt	Orientační retenční čas [min]
LVG	21,8
MAN	25,8
GAL	28,6

- V pravé dolní části je zobrazen chromatogram s přepínačem na zobrazení aktuálně načtené kalibrační křivky. Zde je třeba kontrolovat automaticky integrované píky a případně opravovat chyby nebo ručně integrovat. Kalibrační křivku importujeme velkým výběrovým tlačítkem „Metoda“ a klikem na možnost „importovat kalibrační body“. Kalibrační křivku není nutné importovat v případě, že kalibrační body byly již změřeny, uloženy v metodě a aktuálně vyhodnocované vzorky jsou měřeny až po uložení metody. Jednoduše řečeno, pokud kalibraci v metodě aktualizujete až po změření sekvence, tak již změřené vzorky budou mít přiřazenou starou kalibraci.
- Při samotném vyhodnocení je dobré postupovat následovně: kliknout v seznamu vzorků na první v pořadí a u něho upravit případně všechny parametry. Jedná se zejména o případný import kalibrační křivky, korekci retenčního času atd. Dobré je, když první v pořadí je kontrolní vzorek (je jednodušší zkontrolovat koncentrace a zároveň proběhla i kontrola změřených parametrů). Jakmile jsou úpravy hotovy, klikněte na tlačítko „znovu zpracovat“ a vyberte „z označeného stanovení“ (zachovejte manuální integraci). Následně se změřené parametry upraví u všech vyhodnocovaných vzorků.
- Následně je dobré postupně všechny chromatogramy integrovat a pak opět kliknout na první vzorek a dát „znovu zpracovat“, aby se stanovení přepočítaly.
- Jakmile je sekvence zpracovaná klikněte na „OK“ a zpracovaná data se uloží. Je dobré pracovat postupně, zpracovat výsledky kationtů, poté uložit a pak znova otevřít a zpracovat anhydrosacharidy. Může se stát, že software zamrzne a tím, že se v režimu vyhodnocování nic neukládá, přijdete o všechny změny a hodiny práce. Rovněž je dobré nezpracovávat například 200 vzorků najednou, ale rozdělit si je na více částí.
- Po uložení v menu „Databáze“ opět vyberte všechna zpracovaná stanovení (žlutě označit) a v horní části programu klikněte na položku „Stanovení“ a vyberte „Exportovat“. Objeví se okno a vyberte: „Všechny vybrané záznamy“ v rozbalovacím seznamu níže vyberte Excel a stanovení

se zapíše do souboru umístěného na G:\LAB\IC\MagIC Export\VÝSLEDKY z IC zdrojový soubor.xlsx. Celý postup opakujte jen s tím rozdílem, že nevyberete možnost „excel“, ale „export“ a exportují ze z databáze celé chromatogramy a doprovodná data z každého stanovení. Tento proces pár minut trvá. Soubory se exportují do G:\LAB\IC\MagIC Export\VÝSLEDKY.

9.7. Kalibrace

- Postup přípravy kalibrační řady je popsán v kapitole 6.2.3. Dejte pozor, aby byly v metodě zapsány aktuální koncentrace všech standardů.
- Kalibrační řada a kontrolní vzorky mají svůj vyhrazený pořadač s vialkami, kde je každá vialka označena názvem kalibračního roztoku.
- Při měření kalibrační řady postupujte stejně jako při měření standardního vzorku.
- Je třeba dbát na to, aby v tabulce vzorků v připravované sekvenci bylo v kolonce „typ vzorku“ vyplněno správně číslo standardu. Kalibrační roztoky mají označení STD-C1 až STD-C6 analogicky se tedy roztok STD-C1 označí jako „Standard 1“
- Při vyhodnocování postupujeme obdobně jako u vzorků jen s tím rozdílem, že ke změřené kalibraci nepřirazuje kalibraci, ale pouze integrujeme a případně korigujeme retenční časy.
- V závěrečné fázi po integraci a veškerých úpravách (po přepočtení z označeného stanovení), před stiskem „OK“ a uložením, je třeba ještě jednou kliknout na „Znovu zpracovat“, ale vybereme možnost „Ze standardů tabulky opětovného zpracování“.
- Klikneme na poslední standard v seznamu vzorků, které integrujeme (měl by se žlutě označit).
- Klikneme na „Metoda“ a vybereme „Exportovat kalibrační body“
- Vybereme složku Cukry a napíšeme název kalibrace ve formátu „Kalibrace cukry DD.MM.RRRR“. Kalibraci uložíme.
- V hlavním menu softwaru klikneme na velké čtvercové tlačítko „Metoda“
- Klikneme na „Soubor“ a vybereme „Otevřít“. Klikneme na metodu s názvem „Cukry + Kationty“ a otevřeme ji.
- V pravém dolním rohu je zobrazen poslední chromatogram je tam i přepínač mezi chromatogramy a kalibrační křivkou. Klikneme na „kalibrační křivka“.
- Pod seznamem kalibračních bodů je tlačítko „upravit“ klikněte na něho a ze seznamu vyberte „importovat kalibrační body“ objeví se okno a v něm vyberte aktuálně změřenou a kalibraci.

- Kalibraci adekvátně vyhodnoťte a exportujte se stejným názvem a přepište tak původní verzi. Vyhodnocenou verzí.
- Metodu uložte.

9.8. Regenerace kolony a CO₃ trap

- Připravte si roztok 0,3M NaOH
- Odměrnou baňku s připraveným roztokem umístěte nahoru na IC
- Vytáhněte kapiláru z mobilní fáze pro cukry a vložte ji do připravené odměrné baňky
- Nádobu od mobilní fáze cukrů vypláchněte ultračistou vodou a připravte si roztok mobilní fáze pro cukry. Připravený roztok vlijte do zásobní nádoby pro mobilní fázi. Láhev nemá víčko (je spojeno s kapilárou) vezměte tedy nitrilovou rukavici a převlečte ji přes hrdlo a utáhněte, aby se do lahve nedostával vzduch.
- Typicky se do nádoby vleze 1,7 litru mobilní fáze, takže ten roztok budete muset připravit vícekrát.
- Otevřete dvířka na přístroji vepředu
- Odpojte kapiláru vedoucí z kolony do amperometrického detektoru je označena jako „eluent IN“
- Vezměte 2000ml kádinku a položte ji před IC
- Kapiláru umístěte do kádinky tak, aby nemohla vyskočit. Materiál kapiláry je houževnatý, dobré je ji provléci nějakým otvorem v IC aby držela dobře na místě.
- Zapněte IC přepínačem vzadu na přístroji
- Zapněte PC a přihlaste se pod účtem os-metrohm
- Na ploše spusťte aplikaci MagIC NET 3.3
- Klikněte velké čtvercové tlačítko „Manuálně“ je umístěno vlevo dole na základní obrazovce
- Klikněte v menu na 940 Professional IC vario 1
- Ve schématu klikněte na „Čerpadlo 1“ a dejte „START“. V případě, že ve schématu není přítomna záložka „Čerpadlo 1“ je načtena jiná metoda než Cukry + Kationty. Běžte proto menu „Pracoviště“ a v sekci „Ekvilibrace“ vyberte požadovanou metodu
- Stejně tak zapněte „Termostat“ a „Odplyňovač“

- Po spuštění se začne nasávat regenerační roztok a odpad bude kapat do připravené kádinky. Tento proces nechte běžet 24 hodin.
- Po uplynutí této doby vytáhněte kapiláru z regeneračního roztoku, nechte okapat (do té baňky, ze které jste ji vytáhli... pozor je to koncentrovaný louh) a umístěte ji do lahve s roztokem pro mobilní fázi pro cukry. S kapilárou párkrát zahýbejte nahoru a dolů, aby se roztok promíchal.
- Teď nechte běžet přístroj 48 hodin. Po uplynutí této doby je regenerace hotová.
- Zapojte zpátky do detektoru kapiláru

9.9. Mytí použitého nádobí

Nádobí oplachujte po použití 3x ultračistou vodou a nechte oschnout na vzduchu nebo v sušárně při teplotě 55 °C.

V případě silného znečištění lze použít k mytí zředěnou kyselinu dusičnou nebo hydroxid sodný (draselný). Je nutné však mít na paměti, že na daném přístroji jsou stanovovány kationty a anionty, proto je nutné po takovém čištění nádobí velmi důkladně zevně i vevnitř (alespoň 5x celým objemem) vypláchnout ultračistou vodou. Rovněž je možno využít ultrazvukovou lázeň, aby se nečistoty uvolnily z povrchu materiálu.

V případě plastových epruvet, které jsou používány pro přípravu vodného výluhu je nutné, sledovat jejich technický stav a v případě mechanického poškození uzávěru nebo přetrvávajícího znečištění je nutné je vyřadit.

10. Výpočty a vyjádření výsledku

$$c = \frac{V_{vody} \times c_{IC}}{V_{vzduchu}} \times k_{výseku}$$

$$k_{výseku} = \left(1 - \frac{S_{použitého}}{S_{celkové}}\right) + 1$$

c = koncentrace analytu v [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

V_{vody} = objem vody použité k přípravě výluhu v [l]

C_{IC} = naměřená koncentrace analytu v [$\mu\text{g}/\text{l}$]

$V_{vzduchu}$ = objem prosátého vzduchu při odběru v [m^3]

$k_{\text{výseku}}$ = koeficient výseku, pokud byl k přípravě vodného výluhu použit celý filtr, pak je hodnota koeficientu 1

$S_{\text{použitého}}$ = naexponovaná plocha použité části filtru v $[\text{cm}^2]$

$S_{\text{celková}}$ = celková plocha naexponované části filtru v $[\text{cm}^2]$

11. Nejistota měření

Nejistota měření, meze stanovitelnosti atd. jsou řešeny v rámci validační zprávy.

12. Řízení kvality

- Přístroj je nutné kalibrovat po regeneraci kolony a CO₃ trap (každých cca 200 nástřiků
- nebo po výměně důležitých komponent v systému (pumpa, detektor atd.) a v případě jiných potíží.
- Spolu se vzorky jsou měřeny polní blanky a vialka s demi. vodou se řadí jako první do měřící sekvence.
- Hodnoty naměřeného kontrolního vzorku zapisovat do regulačního diagramu. V případě nevyhovujících hodnot provést nápravná opatření (opakovat měření kontrolního vzorku, nová kalibrace, roztoky a případně servis). Kontrolní vzorky řadíme minimálně na začátek a na konec měřící sekvence.
- Každý CRM musí mít svou kartu (formulář F AA-015), kde se zapisují všechny náležitosti a provádí se zde záznam o kontrole návaznosti.
- V případě poruchy nebo výměny komponent na IC je nutné po spuštění přístroje nutné „Uvolnit přístroj do provozu“. Standardně přístroj zkalibrujeme, změříme blank a kontrolní vzorek. Pokud je vše v pořádku, provedeme záznam do servisních záznamů přístroje a na přístroj vylepíme zelený štítek s datem poslední kalibrace (+ platností) a podpisem.

13. Verifikace dat, zálohování dat

- Verifikace dat je popsána v IP Q 13 AA-023

- Výchozí adresář pro ukládání dat je G:\LAB\IC\MagIC Export. Jedná se o složku, kde jsou zálohovány metody, výsledky a veškeré související materiály pro měření. Jedná se o síťový disk, který je automaticky zálohován.
- Jednou za měsíc kopírovat složku G:\LAB\IC\MagIC Export do počítače u IC (C:\Users\os-metrohm\Desktop\Zalohy).

14. Zvláštní okolnosti

V případě, že se na systému IC objeví závada, kterou nemůže obsluha svépomocí odstranit, je nutné informovat přímého nadřízeného a uvědomit servisní oddělení dodavatele. Na přístroj bude vylepen červený štítek s datem, podpisem a informací, že je přístroj mimo provoz. Zároveň bude proveden zápis do servisních záznamů.

15. Zpráva

Výsledek analýzy je reportován pomocí automaticky generovaného záznamu, kde jsou k dispozici veškeré údaje o vzorku. Na základě požadavků zákazníka předáváme výsledky v požadovaném formátu. Standardně tvoříme Protokol o zkoušce (F AA-001).

Stanovení Na^+ , K^+ , NH_4^+ a Mg^{2+} v aerosolových částicích iontovou chromatografií

1. Oblast použití

Metoda je určena pro stanovení koncentrace sodíku, draslíku, amoniaku, vápníku a hořčíku v aerosolových částicích na iontovém chromatografu Dionex Integrion HPIC, s vodivostní detekcí s potlačenou vodivostí mobilní fáze. Kationty Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} lze stanovit přímo v kapalných vzorcích jako kationty ve vodě rozpustných látek. V případě vzdušného aerosolu odebraného na filtr je nutné připravit vodný výluh. Metoda je vhodná pro stanovení kationtů na teflonových (PTFE) a křemenných (QF) filtrech. Metoda není vhodná pro stanovení kationtů v koncentrovaných mineralizovaných vzorcích a vzorcích, jejichž matrice není mísitelná s vodou (emulze, oleje atd.).

Meze detekce, linearita a opakovatelnost pro jednotlivé analyzované látky jsou prezentovány ve validační zprávě této metody a jejich doplňcích.

2. Varování a bezpečnostní opatření

Při práci se jako mobilní fáze používá kyselina methansulfonová (MSA), která je klasifikována jako žíravá a leptavá nebezpečná látka. Při práci je proto nutno vyvarovat se styku s mobilní fází. Žádné další mimořádné nebezpečí, poranění nebo újma na zdraví, které by vyplývaly z pracovních operací, nehrozí.

Při práci je pracovník povinen dodržovat obecné pokyny pro práce v laboratořích a předpis Q 13 AA-011 „Zásady bezpečnosti práce v chemických laboratořích ČHMÚ“.

3. Použité dokumenty

- ČSN EN ISO 14911 - Jakost vod - Stanovení rozpuštěných kationtů Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , a Ba^{2+} chromatografií iontů – Metoda pro vody a odpadní vody
- SOP: T 21 AA-021 – Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru
- SOP: T 21 AA-027 – Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS
- Uživatelský manuál „Dionex Integrion HPIC System Operator’s Manual“. Document No. 22153-97003, Revision 04, August 2016. Copyright Thermo Fisher Scientific Inc. 2016.

- Uživatelský manuál „Chromeleon 7.2 Quick Start Guide“. Document No. 7229.0004, Revision 1.9, 2018. Copyright Thermo Fisher Scientific 2018.
- Uživatelský manuál „Dionex AS-AP Autosampler Operator's Manual“. Document No. 065361, Revision 07, September 2012. Copyright Thermo Fisher Scientific Inc. 2012.
- Uher, V. (2024): „SOP – Stanovení Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} v aerosolových částicích metodou iontové chromatografie s vodivostní detekcí“. Pracoviště MIM ČHMÚ, Ostrava, 1. 10. 2024. Dokument T 21 AA-018
- Uživatelská příručka EffiValidation 3, EffiChem, Lysice, 2011
- EMEP Manual for Sampling and Chemical Analysis, 1/2014
- GAW Precipitation Chemistry Manual – Laboratory Operations - Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ and NH_4^+ by IC (9 January 2019)
- Metodický pokyn NOČO 2014/02 Provozní řád datové správy údajů o chemickém složení atmosférických srážek a atmosférické depozici
- Interní předpisy Metodický předpis pro tvorbu Standardních operačních postupů (SOP) (Q 13 AA-001), Validace zkoušek (Q 13 AA-002) a Vedení regulačních diagramů u zkoušek prováděných v laboratoři (Q 13 AA-003).
- Interní předpis Metodický pokyn ŘKO – Metrologické zabezpečení ÚKO

4. Terminologie a definice

- CLI – Centrální laboratoře imisí – pracoviště Imisního monitoring
- CRM – certifikovaný referenční materiál
- ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav
- EMEP – Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe
- IM – imisní monitoring
- IP – interní předpis
- ISKO – Informační systém kvality ovzduší ČHMÚ
- MPZ – Mezilaboratorní porovnávání zkoušek
- QC – kontrolní vzorek
- RM – referenční materiál
- SOP – standardní operační postup
- SW – software (programové vybavení počítače)
- WMO – World Meteorological Organization

- field blank (FB) - polní blank, kontrola vlivu manipulace technika odběru, uchovávání vzorku a vlivu transport
- katex – iontoměnič zachytávající ionty s kladným elektrickým nábojem
- kalibrace – pojmem kalibrace v tomto SOP se rozumí provedení metrologické konfirmace pro zabezpečení správnosti výsledku měření a měřidel
- regulační diagram – grafická pomůcka k posuzování, zda je proměnlivost parametru způsobená náhodným kolísáním nebo systémovými příčinami
- slepý pokus – kontrola čistoty celého chromatografického systému
- supresor – zařízení snižující na principu iontové výměny základní vodivost mobilní fáze před vstupem do detektoru

5. Princip stanovení

Metoda je založena na stanovení ve vodě rozpustných kationtů (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ze vzdušného aerosolu. Vzorek aerosolu z ovzduší odebraného na filtr je louhován v ultračisté vodě, výluh je poté filtrován a filtrát s rozpuštěnými analyty je podroben analýze. Přesně definovaný objem vzorku je dávkován na vstup chromatografické kolony, která je naplněna práškovým katexem. Přes kolonu protéká neustále konstantní rychlostí vodný roztok vhodného elučního činidla (mobilní fáze), který vymývá všechny ionty, obsažené ve vzorku, z kolony ven. Protože jednotlivé ionty jsou katexem vázány různě pevně, dojde postupně k jejich vzájemnému oddělení. Průchod odděleného iontu detektorem na konci kolony způsobí přechodné zvýšení elektrické vodivosti, takže výsledkem je vodivostní pík, jehož plocha je přímo úměrná koncentraci procházejícího iontu. Finálním výsledkem v případě analýzy vzdušného aerosolu je koncentrace analytu v mg/m^3 , kterou dostaneme po přepočtu dle vzorce uvedeného níže v tomto dokumentu.

Stanovení koncentrace vzorku provede SW iontového chromatografu pomocí kalibrační křivky. Metoda je založena na fyzikálně chemických principech, chemické reakce při analýze neprobíhají.

5.1. Interference

Stanovení anorganických kationtů mohou rušit alifatické aminy a huminové kyseliny. Při velkých koncentračních rozdílech mezi sodným a amonným kationtem může docházet ke zkreslení píků a je třeba vzorek naředit.

6. Referenční materiály, chemikálie a další materiály

6.1. Chemikálie

- Sodium standard for IC – $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (např.: Sigma–Aldrich, Switzerland)
- Ammonium standard for IC – $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (např.: Sigma–Aldrich, Switzerland)
- Potassium standard for IC – $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (např.: Sigma–Aldrich, Switzerland)
- Magnesium standard for IC – $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (např.: Sigma–Aldrich, Switzerland)
- Calcium standard for IC – $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (např.: Sigma–Aldrich, Switzerland)
- Cation IC multi-element standard VI Certipur® – $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$, $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$, $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$, $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ (např. Merck, Germany)
- Deionizovaná voda ($\text{min. } 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) připravená např. v zařízení DIONEX IC PURE (Thermo Scientific, USA)

Pro kalibraci chromatografu použít certifikované referenční materiály (CRM) pro iontovou chromatografii, např. NIST, Sigma–Aldrich, nebo certifikované iontové standardy pro vodné matrice např. Merck. Vhodné jsou CRM o koncentraci $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, z nichž lze naředit kalibrační roztoky potřebné koncentrace. Lze též použít tzv. multielementární standardy, obsahující vhodnou směs iontů.

Pro regulační diagramy použít certifikované referenční materiály (CRM) pro iontovou chromatografii, např. NIST, Sigma–Aldrich, Merck nebo RM pro vodné matrice. Pokud je to možné, měly by být materiály použité pro regulační diagramy jiné provenience než materiály použité pro kalibrace.

Všechny používané CRM evidovat v Kartách CRM (F AA-015).

6.2. Kalibrační roztoky

Roztok	Objem odm. baňky v ml	Konc. Na^+ v mg/l	Konc. NH_4^+ v mg/l	Konc. K^+ v mg/l	Konc. Mg^{2+} v mg/l	Konc. Ca^{2+} v mg/l
HSTD-1	1000	5	5	3	3	5
HSTD-2	250	4	4	2,4	2,4	4
HSTD-3	250	2	2	1,2	1,2	2
HSTD-4	250	1	1	0,6	0,6	1
HSTD-5	250	0,5	0,5	0,3	0,3	0,5

Kalibrační roztok HSTD-1, obsahující cca: $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$; $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$; $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ a $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$

Do 1000 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 5 ml roztoku s koncentrací cca $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$ (6.1.1), 5 ml roztoku s koncentrací cca $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$ (6.1.2), 3 ml roztoku s koncentrací cca $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$ (6.1.3), 3 ml roztoku s koncentrací cca $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ (6.1.4) a 3 ml roztoku s koncentrací cca $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ (6.1.5). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Kalibrační roztok HSTD-2, obsahující cca: $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$; $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$; $2,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $2,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ a $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$

Do 250 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 200 ml kalibračního roztoku HSTD-1 (6.2.1). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Kalibrační roztok HSTD-3, obsahující cca: $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$; $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$; $1,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $1,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ a $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$

Do 250 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 100 ml kalibračního roztoku HSTD-1 (6.2.1). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Kalibrační roztok HSTD-4, obsahující cca: $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$; $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$; $0,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $0,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ a $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$

Do 250 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 50 ml kalibračního roztoku HSTD-1 (6.2.1). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Kalibrační roztok HSTD-5, obsahující cca: $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}^+$; $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_4^+$; $0,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ K}^+$, $0,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$ a $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$

Do 250 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 25 ml kalibračního roztoku HSTD-1 (6.2.1). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Deionizovaná voda, specifický odpor min. $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$

Ke všem operacím uvedeným v tomto SOP používat čerstvou deionizovanou vodu, pro přípravu mobilní fáze pro iontový chromatograf používat vždy čerstvou odplyněnou deionizovanou vodu, připravenou např. zařízením DIONEX IC PURE (6.1.7).

Roztok	Objem odm. baňky v ml	Konc. Na^+ v mg/l	Konc. NH_4^+ v mg/l	Konc. K^+ v mg/l	Konc. Mg^{2+} v mg/l	Konc. Ca^{2+} v mg/l
LSTD-1	1000	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
LSTD-2	250	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
LSTD-3	250	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
LSTD-4	250	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
LSTD-5	250	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Kalibrační roztok LSTD-1, obsahující cca: $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$; $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$; $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ a $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$

Do 1000 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 0,5 ml roztoku s koncentrací cca $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$ (6.1.1), 0,5 ml roztoku s koncentrací cca $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$ (6.1.2), 0,5 ml roztoku s koncentrací cca $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$ (6.1.3), 0,5 ml roztoku s koncentrací cca $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ (6.1.4) a 0,5 ml roztoku s koncentrací cca $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ (6.1.5). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Kalibrační roztok LSTD-2, obsahující cca: $0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$; $0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$; $0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ a $0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$

Do 250ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 125 ml kalibračního roztoku LSTD-1 (6.2.7). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Kalibrační roztok LSTD-3, obsahující cca: $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$; $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$; $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ a $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$

Do 250 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 50 ml kalibračního roztoku LSTD-1 (6.2.7). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Kalibrační roztok LSTD-4, obsahující cca: $0,05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$; $0,05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$; $0,05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $0,05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ a $0,05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$

Do 250 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 25 ml kalibračního roztoku LSTD-1 (6.2.7). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Kalibrační roztok LSTD-5, obsahující cca: $0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$; $0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$; $0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ a $0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$

Do 250 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 10 ml kalibračního roztoku LSTD-1 (6.2.7). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

6.3. Kontrolní roztoky

Kontrolní roztok KRK-1, obsahující cca: $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}^+$; $0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_4^+$; $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^+$, $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ a $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{Ca}^{2+}$

Do 100 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 2 ml multielementárního roztoku Cation IC multi-element standard VI Certipur® (6.1.6). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelít do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047).

Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Kontrolní roztok KRK-2, obsahující cca: $0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}^+$; $0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_4^+$; $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ K}^+$, $0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$ a $0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$

Do 100 ml odměrné baňky napipetovat při 20 °C 10 ml kontrolního roztoku KRK-1 (6.3.1). Baňku doplnit při 20 °C deionizovanou vodou (6.1.7) po značku. Připravený roztok dobře promíchat a ihned přelit do čisté a suché PE láhve. Přesnou hodnotu koncentrací jednotlivých kationtů vypočítat z certifikátů jednotlivých použitých CRM a zaznamenat do „Záznamu o přípravě roztoku o přesné koncentraci pro IC“ (F AA-047). Roztok uchovávat v chladničce, jeho použitelnost je 3 měsíce. Použití CRM zaznamenat do „Karty certifikovaného referenčního materiálu (CRM)“ (F AA-015).

Roztok	Objem odm. baňky v ml	Konc. Na^+ v mg/l	Konc. NH_4^+ v mg/l	Konc. K^+ v mg/l	Konc. Mg^{2+} v mg/l	Konc. Ca^{2+} v mg/l
KRK-1	100	2	0,2	1	2	2
KRK-2	100	0,2	0,02	0,1	0,2	0,2

Kontrolní roztoky jsou používány pro regulační diagramy.

7. Měřidla, zařízení a další pomůcky

7.1. Měřidla

Iontový kapalinový chromatograf Dionex Integrion HPIC, sestava složená z:

- PC řídicí jednotky s nainstalovaným SW Chromeleon 7.2.10
- automatického dávkovače (autosampleru) vzorků AS-AP
- dávkovací smyčky 10 μl
- generátoru kyselinového eluentu EGC 500 MSA
- zachytávací předkolony CR-CTC 600 (Continuously Regenerated Cation Trap Column)
- čerpadla
- supresoru pro potlačení vodivosti mobilní fáze – Cation Dynamically Regenerating Suppressor CDRS 500. Průtok mobilní fáze $0,64 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
- guard kolony IonPac CG-16 $4\mu\text{m}$ + analytické kolony IonPac CS-16 $4\mu\text{m}$
- vodivostního detektoru

Odměrné baňky a pipety výše uvedených objemů třídy

Teploměr pro sledování podmínek prostředí v laboratoři a v chladničce

Elektronická pipeta RAININ E4 XLS+

7.2. Další pomůcky

- Stříkačkové filtrační disky, průměr 25 mm, velikost pórů 0,45 µm, nylonové, polypropylenové nebo polyamidové
- Epruvetky o objemu 10 ml pro výluh filtrů, vialky o objemu 1,5 ml pro měření vzorků
- PE injekční stříkačka s jehlou
- Dávkovač na ultračistou vodu (dávkovaný objem 10 ml)
- Vývěva pro vakuové odplynění deionizované vody pro přípravu mobilní fáze, např. Vacuubrand RE 8
- Ultrazvuková lázeň pro ultrazvukové odplynění deionizované vody pro přípravu mobilní fáze, např. BANDELIN Sonorex
- Horizontální třepačka, např. Yellowline OS 10 basic
- Laboratorní sušárna, např. Binder E 28
- Muflová pec, např. Memmert typ UF55

7.3. Software

- Chromeleon 7.2.10
- Microsoft Excel

8. Vzorkování a manipulace se vzorkem

8.1. Odběr a transport

Podmínky a postup při odběru vzorků je řešen v rámci SOP T 21 AA-021 – Odběr venkovního ovzduší (imisí) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru a SOP T 21 AA-027 – Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS.

Při transportu vzorků (filtrů) je nutno uchovávat vzorky v mrazničce. Některé složky (zejména amonné soli) podléhají při teplotách nad bodem mrazu degradaci.

8.2. Skladování

Na pobočce musí být filtry skladovány v mrazničce. Vzorky (vodný výluh) připravujeme k měření bezprostředně před spuštěním sekvence přístroje. Vzorky (vialky s připraveným výluhem), které nemohou být z jakéhokoliv důvodu okamžitě změřeny, je nutno uchovávat v lednici. V lednici je možno uchovávat vzorky po dobu 14 dnů.

9. Monitorování podmínek prostředí

Chromatograf je konstruován pro práci při teplotách okolního prostředí v intervalu 10 °C až 40 °C. Základní linie chromatografu (baseline), retenční časy a odezva detektoru jsou ovlivňovány změnami teploty, proto jsou vlastní kolona i detektor pečlivě temperovány. Pozvolné změny teploty v místnosti proto nejsou na závadu, náhlé a výrazné změny se vizuálně projeví zřetelným poklesem nebo vzestupem základní linie. V těchto případech je nutno analýzy přerušit a pokračovat teprve po jejím ustálení. Záznam o teplotě v laboratoři provádět podle interního předpisu Q 13 AA-006 do formuláře „Záznam o teplotě prostředí na pracovišti IM“ (F AA-021).

10. Příprava k analýze a vlastní analýza

10.1. Množství vzorku

Množství vzorku nastříkované do kolony je dáno objemem použité dávkovací smyčky. Pro dokonalé promytí a naplnění této smyčky je zapotřebí naplnit vzorkovnicí automatického dávkovače 1,5 ml vzorku. Pro promytí stříkačky a stříkačkového filtru při filtraci vzorku (viz bod 10.2) je potřeba dalších cca 3 ml vzorku. Celkem je tedy k analýze potřeba cca 4,5 ml vzorku.

10.2. Odběr vzorků

Odběr vzorků je řešen v rámci SOP T 21 AA-021 – Odběr venkovního ovzduší (imisi) pro následné stanovení elementárního, organického a celkového uhlíku v částicích na filtru a SOP T 21 AA-027 – Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro gravimetrické stanovení aerosolových částic a pro stanovení Ni, As, Cd a Pb metodou ICP-MS.

V případě použití QF filtrů je třeba mít na paměti, že je třeba filtry vypálit v muflové peci dle T 21 AA-021. PTFE filtry se nijak před expozicí neupravují.

10.3. Předúprava vzorků

Bod 10.3 platí pro vzdušné aerosoly odebrané na QF nebo PTFE filtry. Pokud byl již vzorek předupraven, je možno přikročit k bodu 10.4

Vzorky odebrané na filtrech vytáhneme z mrazničky a připravíme si čisté epruvety a pořadač na epruvety. Popíšeme epruvety kódem stanice a datem odběru vzorku (případně hodinou, pokud je odebráno více vzorků v jeden den). Můžeme použít i číslo vzorku. Pomocí pinzety vkládáme filtry do epruvety způsobem, aby filtr v epruvetě nebyl pokrčený a kopíroval tvar stěny epruvety. Rovněž je důležité rovnat epruvety v pořadači tak, aby byly v pořadači filtry orientované všechny stejně. Epruvetu neuzavíráme. Do zásobníku dávkovače ultračisté vody nalijeme deionizovanou vodu a propláchneme cestu dávkovače tak, aby v systému nebyly vzduchové bubliny. Do připravených epruvet nadávkuje po 10 ml ultračisté vody a epruvety uzavřeme. Do třepačky umístíme racky s epruvetami tak, aby byly nakloněny v úhlu zhruba 45° a filtry byly orientovány tak, aby exponovaná část byla pod vodou. Zapneme třepačku, nastavíme 350 ot./min a necháme louhovat po dobu jedné hodiny. Po celou dobu pracujeme v rukavicích, aby nedošlo ke kontaminaci vzorků.

10.4. Manipulace se vzorkem a jeho příprava k analýze

Příprava vzorků k analýze spočívá v jeho přefiltrování přes stříkačkový filtrační disk. Do PE injekční stříkačky s jehlou (7.2.3) nasát z epruvetky s výluhem malé množství (cca 1 ml) vzorku, protřepáním stříkačky vzorkem promýt a obsah vytlačit do odpadu. Do stříkačky poté nasát cca 3,5 ml vzorku, sundat jehlu a nasadit na ni stříkačkový filtrační disk se zalisovaným filtrem o velikosti pórů 0,45 μm (7.2.1). Asi polovinu objemu stříkačky vytlačit do vzorkovnice (vialky), tu protřepat a vylít do odpadu. Tím jsou filtr i vzorkovnice dostatečně promyty daným vzorkem. Zbývající objem ve stříkačce vytlačit přes filtr do vzorkovnice dávkovače. Naplněnou vialku uzavřít uzávěrem a vložit do kazety dávkovače.

10.5. Mytí použitého nádobí

Nádobí oplachujeme po použití nejméně 3x celým objemem ultračistou vodou a necháme oschnout nejlépe v sušárně při teplotě 55 °C. Rovněž je k mytí možno využít ultrazvukovou lázeň, aby se nečistoty uvolnily z povrchu materiálu.

V případě plastových epruvetek používaných pro přípravu vodného výluhu je nutné sledovat jejich technický stav, v případě mechanického poškození uzávěru nebo přetrvávajícího znečištění je nutné je vyřadit.

10.6. Kalibrace přístroje

Pro účely tohoto SOP je míněno stanovení závislosti velikosti signálu (plochy píku), získaného při proměřování roztoků CRM, na koncentraci sledovaného analytu v proměřovaném roztoku CRM.

- Do jednoho z podavačů autosampleru AS-AP vložit vzorkovnice, v pořadí:
 1. deionizovaná voda (jako proplach systému)
 2. kalibrační roztok HSTD-1
 3. kalibrační roztok HSTD-2
 4. kalibrační roztok HSTD-3
 5. kalibrační roztok HSTD-4
 6. kalibrační roztok HSTD-5
 7. kalibrační roztok LSTD-1
 8. kalibrační roztok LSTD-2
 9. kalibrační roztok LSTD-3
 10. kalibrační roztok LSTD-4
 11. kalibrační roztok LSTD-5
- Z plochy PC otevřít program Chromeleon 7.2.10 a v horní nabídkové záložce „Pump_ECD“ uvést chromatograf Integriion HPIC do chodu postupnými příkazy „Pump On“, „Eluent Generator On“, „CR-TC On“ a „Suppressor On“. Odpovídající proud supresoru se nastaví automaticky. **Pozor, při protékající mobilní fázi nesmí být supresor bez proudu déle než 20 sekund, jinak hrozí ztráta jeho citlivosti, případně úplná ztráta jeho funkčnosti!**
- Systém monitorujeme stisknutím tlačítka „Monitor Baseline“, údaje o tlaku, teplotě a dalších nastaveních lze zkontrolovat v horní nabídkové záložce „Home“.
- Zatímco chromatografem protéká mobilní fáze a systém se stabilizuje, v levém bočním navigačním panelu přejít ze záložky „Instruments“ na záložku „Data“. Z rozbalovacího stromu ve složce „Kalibrace“ rozkliknout předchozí kalibraci a tabulku nově upravit.
- Do sloupce Name zapsat k 1. vzorku „s_ddmmrr“, k dalším vzorkům sestupně „HSTD-1 až 5“ a dále „LSTD-1 až 5“. Kalibrační roztoky proměřujeme od nejvyšší koncentrace k nejnižší.

- Ve sloupci Type označit 1. vzorek (deionizovaná voda jako proplach systému) „Unknown“, ostatní „Calibration Standard“.
- Ve sloupci Level zadat pro vzorky HSTD-1 až 5 hodnoty HL01 až HL05, pro vzorky LSTD-1 až 5 hodnoty LL01 až LL05.
- Ve sloupci Volume zapsat ke všem vzorkům hodnotu 10.
- Ve sloupci Instrument Method zvolit již přednastavenou metodu „ISO_kationty“ uloženou v programu (případně jinou z metod, kterou chceme pro měření použít).
- Ve sloupci Status označit všechny vzorky „Idle“.
- Zkontrolovat, zda ve sloupcích Weight, Dilution a IntStd jsou u všech vzorků zachovány hodnoty 1,0000. Zbývající sloupce není nutno vyplňovat ani upravovat.
- Navolenou upravenou kalibrační sekvenci uložit příkazem z horní lišty File ... Save as ... ve tvaru „Kalibrace_kationty_ddmmrr“ do složky „Kalibrace“.
- Po ustálení teploty, tlaku a hodnoty základní linie (cca 30 minut) je možno přikročit k vlastní analýze stisknutím tlačítka „Resume“. Hodnota tlaku by se měla pohybovat okolo 3300 psi, hodnota základní linie pod 0,300 μ S.
- Po skončení analýz všech vzorků je nutné zkontrolovat, zda automatická integrace správně označila začátky a konce jednotlivých píků a případně provést manuálně reintegraci.
- Po dokončení integrace rozkliknout soubor použité metody „Kalibrace_kationty_ddmmrr“ a v něm otevřít list „Component Table“. Zkontrolovat zadané přesné koncentrace použitých kalibračních roztoků v požadovaných jednotkách v kolonkách HL01 až HL05 a LL01 až LL05.
- Ve sloupci „Processing Method“ zvolit možnost „Create processing method ...“ a z nabídky „Choose existing Processing Method“ vybrat poslední použitou metodu. Po kliknutí na Next pojmenovat novou metodu tvarem „Vyhodnocení_ddmmrr“, nasměrovat uložení metody do složky „Processing methods“ a přiřadit novou metodu všem nástřikům v sekvenci.
- Chromatograf je tímto postupem nakalibrován a připraven k měření běžných vzorků.

Kalibraci provádět podle potřeby, na základě průběhu regulačních diagramů, mimo případy uvedené v kapitole „Řízení kvality“. U kationtů se doporučuje provádět kalibraci každých 40–50 nástřiků. Je vhodné ukládat vialky s kalibračními roztoky pokaždé na stejná místa v podavači, aby se zamezilo případným chybám.

10.7. Vlastní provedení rozboru

- Do kazety dávkovače vložit vzorkovnice naplněné přefiltrovanými vzorky (podle bodu 10.4). Do první pozice vložit vzorkovnici s deionizovanou vodou jako slepý pokus (13.3), do některé z následujících pozic vložit kontrolní vzorky regulačního diagramu (6.3.1), (6.3.2).
- Z plochy PC otevřít program Chromeleon 7 a v horní nabídkové záložce „Pump_ECD“ chromatograf Integriion HPIC uvést do chodu postupnými příkazy „Pump On“, „Eluent Generator On“, „CR-TC On“ a „Suppressor On“. Pozor, při protékající mobilní fázi nesmí být supresor bez proudu déle než 20 sekund, jinak hrozí ztráta jeho citlivosti, případně úplná ztráta jeho funkčnosti!
- Systém monitorujeme stisknutím tlačítka „Monitor Baseline“, údaje o tlaku, teplotě a dalších nastaveních lze zkontrolovat v horní nabídkové záložce „Home“.
- Zatímco chromatografem protéká mobilní fáze a systém se stabilizuje, v levém bočním navigačním panelu přejít ze záložky „Instruments“ na záložku „Data“. Z rozbalovacího stromu ve složce „Kalibrace“ rozkliknout poslední provedenou kalibraci, označit všechny řádky s analýzami kalibračních roztoků HSTD-1 až 5 a LSTD-1 až 5 a pomocí příkazu CTRL+C je zkopírovat do paměti.
- V horní nabídkové liště vybrat Create ... Sequence a po otevření okna „New Sequence Wizard“ vyplnit požadované parametry, tj. počet analyzovaných vzorkovnic, počet nástríků z jednotlivých vzorkovnic, počáteční pozice a objem nástríku (10 µl). Stiskem Next v dalším okně vybrat již v systému uložené pracovní metody „Instrument Method“ a „Processing Method“, které chceme použít při analýze. Po stisku Next v dalším okně všechny zadané volby potvrdíme tlačítkem Finish a sekvenci uložíme do složky „SERIE“. Tato sekvence se zároveň otevře v novém okně.
- V nově vytvořené sekvenci do prvního řádku stiskem CTRL+V nakopírujeme analýzy kalibračních roztoků HSTD-1 až 5 a LSTD-1 až 5, v dalších řádcích pojmenujeme analyzované vzorky včetně kontrolního vzorku regulačního diagramu přesně v tom pořadí, v jakém byly vloženy do kazety dávkovače.
- Názvy analyzovaných vzorků se v závislosti na jejich druhu uvádějí ve tvaru:

s_ddmmrr pro slepý pokus

HSTD-x a LSTD-x pro kalibrační roztoky, kde x = 1, 2, 3, 4 nebo 5

kKRK1_ddmmrr a KRK2_ddmmrr pro kontrolní vzorky

NN/evidenční číslo vzorku pro reálné vzorky, kde NN je číslo série

- U všech analyzovaných vzorků kromě kalibračních roztoků bude ve sloupci Type označení „Unknown“, ve sloupci Volume hodnota 10 a ve sloupci Status označení „Idle“.
- Zkontrolovat, zda ve sloupcích Weight, Dilution a IntStd jsou u všech vzorků zachovány hodnoty 1,0000. Zbývající sloupce není nutno vyplňovat ani upravovat.
- Po ustálení teploty, tlaku a hodnoty základní linie (cca 30 minut) je možno přikročit k vlastní analýze stisknutím tlačítka „Start“.

Analýza jednoho vzorku trvá přibližně 25 minut. Po skončení analýz všech vzorků zkontrolovat, zda všechny analýzy proběhly v pořádku a automatická integrace správně označila začátky a konce jednotlivých píků, případně provést jejich manuální reintegraci. V případě zjištěného problému (deformace piku, nenasátí vzorku atd.) vzorek přeměřit.

11. Výpočty a vyjádření výsledků

Chromatograf je operací (10.6) nakalibrován přímo v zadaných jednotkách daného iontu ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), takže výsledky analýz jsou již v těchto jednotkách s přesností na tři desetinná místa. Protože pracujeme se dvěma kalibračními přímkami (high level – HL nebo low level – LL), podle změřené koncentrace jednotlivých kationtů použijeme podle potřeby přímku pro vysokou koncentraci ($> 0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) nebo nízkou koncentraci ($< 0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Pro výpočet koncentrace daného kationtu ve vzdušném aerosolu použijeme vzorec

$$c = \frac{V_{\text{vody}} \times c_{\text{IC}}}{V_{\text{vzduchu}}} \times k_{\text{výseku}}$$

$$k_{\text{výseku}} = \left(1 - \frac{S_{\text{použitého}}}{S_{\text{celkové}}} \right) + 1$$

c = koncentrace analytu v [mg/m^3]

V_{vody} = objem vody použité k přípravě výluhu v [l]

C_{IC} = naměřená koncentrace analytu v [mg/l]

V_{vzduchu} = objem prosátého vzduchu při odběru v [m^3]

$k_{\text{výseku}}$ = koeficient výseku (pokud byl k přípravě vodného výluhu použit celý filtr, pak je hodnota koeficientu 1)

$S_{\text{použitého}}$ = naexponovaná plocha použité části filtru v $[\text{cm}^2]$

$S_{\text{celková}}$ = celková plocha naexponované části filtru v $[\text{cm}^2]$

12. Nejistota měření

Odhad výpočtu nejistoty celé metody a dalších parametrů (meze stanovitelnosti atd.) jsou předmětem validace metody a jsou uvedeny ve Validační zprávě a jejích aktuálních doplňcích.

13. Řízení kvality

Pro odměřování roztoků se používá pouze kalibrované odměrné nádobí, dávkovače či pipety.

13.1. Kontrola teploměrů

Lhůty kontrol a kalibrací teploměrů a jejich platnost jsou určeny interním předpisem Q 13 AA-010 „Seznam druhů PM a lhůty kalibrací a kontrol”.

Kontroly a kalibrace teploměrů provádět v termínech dle Plánu kalibrace a kontrol (Q 13 AA-006).

13.2. Kvalita standardů

Používané CRM jsou evidovány v Kartách CRM (F AA-015). Při použití nové šarže CRM pro přípravu kalibračních roztoků (6.2.1 až 6.2.5, 6.2.7 až 6.2.11) a kontrolních (6.3.1, 6.3.2) roztoků provést kontrolu návaznosti: Nově připravené roztoky 6.2.1 až 6.2.5, 6.2.7 až 6.2.11, příp. 6.3.1, 6.3.2 změřit jako neznámé vzorky na současnou kalibrační křivku. O výsledku kontroly provést zápis do Karty CRM (F AA-015). Zde identifikovat soubor, v němž jsou obsaženy výsledky.

13.3. Slepý pokus

Do sady měřených vzorků (10.7) vložit do první pozice vzorkovnicki s deionizovanou vodou jako slepý pokus, který slouží k proplachu celého systému před měřením a jako jeho kontrola. Dále jej lze použít při kontrole integrace jednotlivých píků, případně k posunu retenčních časů vlivem stárnutí analytické kolony.

13.4. QC vzorky

Pro zajištění a kontrolu kvality vést pro každý stanovovaný kation regulační diagram. Do každé měřené série vzorků zařadit 1 vzorek kontrolního roztoku KRK-1 pro vysokou koncentraci (6.3.1) a 1 vzorek kontrolního roztoku KRK-2 pro nízkou koncentraci (6.3.2). Výsledky měření těchto vzorků zaznamenat v regulačních diagramech v programu EffiValidation.

Pokud u některého ze stanovovaných kationtů regulační diagram indikuje nutnost nápravného opatření, provést zběžnou prohlídku systému a analýzu kontrolního vzorku zopakovat. Pokud nově naměřená hodnota vyhovuje kritériím regulačního diagramu, neprovádět žádná další opravná opatření.

Jestliže diagram i nadále kritériím nevyhovuje, připravit nové kontrolní roztoky (6.3.1 a 6.3.2) a měření zopakovat. Jestliže naměřená hodnota již kritéria regulačního diagramu splňuje, neprovádět žádná další opravná opatření.

V případě, že diagram i nadále kritériím nevyhovuje, provést novou kalibraci. Jestliže kontrolní bod následující po nové kalibraci splňuje kritéria regulačního diagramu, výsledky změřené série zpětně přepočítat podle nové kalibrace. Pokud i nadále výsledky kontrolních bodů neodpovídají kritériím regulačního diagramu, provést důkladnou kontrolu celého systému. V případě, že se nepodaří nalézt žádnou závadu a chromatograf normálně funguje, je nutno sestavit novou úvodní sérii regulačního diagramu.

13.5. QC vzorky

Kontrola kvality je zajišťována i pravidelnou účastí na mezinárodních mezilaboratorních srovnávacích měřeních, které organizují a zajišťují centra programů EMEP v Norsku a WMO-GAW v USA. V případě, že výsledky testu nevyhovují kritériím stanoveným organizátorem, je tato skutečnost kvalifikována jako neshodná práce a je nutno vyplnit záznam „Řízení neshodné práce“ (F AA-002), informovat manažera kvality a provést nápravná opatření.

13.6. Kontrola kvality deionizované vody

Zařízení na přípravu deionizované vody (6.1.7 a 6.2.6) nechat jednou ročně zkontrolovat k tomu způsobilou servisní firmou, která o těchto kontrolách vydá protokoly.

13.7. Uvolnění přístroje do provozu

V případě poruchy nebo výměny komponent na IC je nutné po spuštění přístroje „Uvolnit přístroj do provozu“. Standardně k tomu dochází po provedení kalibrace a konfirmace, změření blanku a kontrolních vzorků. Pokud je vše v pořádku, provedeme záznam do servisních záznamů přístroje a na přístroj vylepíme zelený štítek s datem poslední kalibrace/konfirmace, dobou její platnosti a podpisem.

14. Verifikace dat a záloha

Zásady verifikace dat, jejich uložení a kontrola předaných dat zákazníkovi je popsána v IP Q 13 AA-023 „Kontrola správnosti a zálohování dat MIM“.

Výsledky měření převést do datového souboru v xls formátu určeného ke kontrole naměřených dat po provedení chemických analýz. Zásady této kontroly jsou popsány v IP Q 13 AA-022. Bezchybnost převodu kontrolovat při každém převodu na dvou náhodně vybraných vzorcích z každé série vzorků. O kontrole provést záznam v elektronické formě, nebo v Laboratorním deníku. Převáděná data při každém převodu zálohovat na serveru IM a jedenkrát za čtvrt roku na zálohové médium.

15. Zvláštní situace

U některých vzorků může chromatograf detekovat přítomnost neidentifikovaných kationtů, jež nelze kvantitativně vyhodnotit. Přítomnost těchto kationtů pak může negativně ovlivnit hodnoty iontové bilance při závěrečné statistické kontrole a hodnocení celé analýzy daného vzorku (IP Q 13 AA-022).

V případě, že se na chromatografu projeví závada znemožňující provádět analýzy, kterou nelze opravit vlastními silami, je třeba ihned informovat vedoucího IM, manažera kvality a kontaktovat servisního technika. Na přístroj se vylepí červený štítek s datem, podpisem a informací, že je přístroj mimo provoz. Zároveň bude proveden zápis do servisních záznamů. V naléhavých případech je nutno zajistit analýzy v jiné akreditované laboratoři.

16. Zpráva

Výsledkem analýzy je softwarem automaticky generovaný záznam s hodnotami naměřených koncentrací daných látek ve výluhu a dalšími doprovodnými informacemi jako datum a čas analýzy a celkový počet analytů, po přepočtu i koncentrace jednotlivých analytů v mg/m³. V případě interního zákazníka (ISKO ČHMÚ) výsledky měření zaslat do databáze ISKO.

V ostatních případech předat zákazníkovi naměřené koncentrace daných analytů ve formě Protokolu o zkoušce (F AA-001), případně podle požadavků zákazníka.

Odběr vzorků venkovního ovzduší na filtry pro stanovení plynné kyseliny dusičné, plynného amoniaku a dusičnanových, síranových a amonných iontů

1. Oblast použití

Tato metoda slouží k odběru venkovního ovzduší pro stanovení 24 hodinových koncentrací plynné kyseliny dusičné, plynného amoniaku, dusičnanových, síranových a amonných iontů. Vzorek venkovního ovzduší je přes odběrovou sondu zachycován na celulóзовých filtrech umístěných ve speciálním držáku filtrů.

Odběry jsou prováděny na vybraných stanicích Státní sítě imisního monitoringu.

Plynná kyselina dusičná, plynný amoniak, dusičnanové, síranové a amonné ionty jsou stanovovány pro celkovou bilanci dusíkatých látek jako suma dusičnanových iontů a suma amonných. Pro stanovení výše uvedených polutantů je vhodná spektrofotometrická metoda (plynný amoniak, amonné ionty) a metoda iontové chromatografie (plynná kyselina dusičná, dusičnanové a síranové ionty).

2. Varování a bezpečnostní opatření

Při vlastním odběru vzorku nehrozí žádné nebezpečí. Pouze při manipulaci s impregnovanými filtry (impregnované kyselou i alkalicky) používat rukavice.

Při přípravě impregnovaných filtrů (impregnované kyselou i alkalicky) se používají běžné chemikálie, látky nebezpečné pro zdraví, látky korozivní/žiravé a látky nebezpečné pro životní prostředí. Při práci s chemikáliemi vždy používat ochranné pracovní pomůcky a pracovat v digestoři s odtahem.

Při práci je pracovník povinen dodržovat obecné pokyny pro práce v laboratořích a předpis Q 13 AA-011 „Zásady bezpečnosti práce v chemických laboratořích ČHMÚ“.

3. Použité dokumenty

- Návod k obsluze vzorkovače Sven Leckel MVS6 (T 69 AA-014), Údržba vzorkovače Sven Leckel MVS6 (T 69 AA- 015)
- Návod k obsluze vzorkovače Sven Leckel MVS6 ve verzi s USB (T 69 AA-018) Údržba vzorkovače Sven Leckel MVS6 ve verzi s USB (T 69 AA-022)
- Kontrolu průtoku u vzorkovače Sven Leckel MVS6 ve verzi s USB (T 69 AA-031) Kontrolu průtoku u vzorkovače Sven Leckel MVS6 (T 69 AA-042)
- Uživatelský manuál „Odběrové zařízení SO₂ – BETA13“, ENVItech Bohemia 2018 návod T 69 AA-024
- Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, v aktuálním znění.
- Vyhláška č. 330/2012 Sb. o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečišťování a při smogových situacích, v aktuálním znění.
- EMEP manual for sampling and chemical analysis. Internetová příručka [online]. [cit. 28. 12. 2023] dostupné z WWW: <https://projects.nilu.no/ccc/manual/download/cccr1-95rev.pdf>
- Provozní řád datové správy imisních údajů Informačního systému kvality ovzduší, MP ŘKO 2020/01, evidenční číslo CHMI/4740/2020, číslo jednací CHMI/411/53/2020, Praha, 2. 6. 2020.
- Interní předpisy: Metodický předpis pro tvorbu Standardních operačních postupů (SOP) (Q 13 AA-001), Validace zkoušek (Q 13 AA-002) a Vedení regulačních diagramů u zkoušek prováděných v laboratoři (Q 13 AA-003).

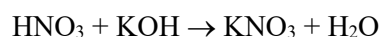
4. Terminologie a definice

- CLI – Centrální laboratoře imisí – pracoviště Imisního monitoring
- ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav
- EMEP – Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe
- FA – filtry impregnované kyselinou citrónovou v metanolu pro stanovení plynného amoniaku
- FI – filtry impregnované hydroxidem draselným s glycerolem v metanolu pro stanovení plynné kyseliny dusičné
- FN – neimpregnovaný pro stanovení plynné kyseliny dusičné

- IM – imisní monitoring
- IP – interní předpis
- ISKO – Informační systém kvality ovzduší ČHMÚ
- NILU – Norsk institutt for luftforskning
- QC – kontrolní vzorek
- RD – regulační diagram
- SOP – standardní operační postup
- SW – software (programové vybavení počítače)
- WMO – World Meteorological Organization
- Field blank – (polní blank) – kontrola vlivu manipulace technika odběru, uchovávání vzorku a vlivu transportu
- Flag – číselné označení výsledku, které je ukazatelem věrohodnosti výsledku získaného při odběru a analýze vzorku
- Indikativní odběr – odběr vzorku venkovního ovzduší proveden 1 × za 6 dní
- Kalibrace – pojmem kalibrace v tomto SOP se rozumí provedení metrologické konfirmace pro zabezpečení správnosti výsledku měření a měřidel

5. Princip odběru

Venkovní ovzduší je 24 hodin prosáváno přes soustavu tří za sebou řazených filtrů (např. Whatman, průměr 47 mm). Odběr je zajištěn použitím odběrového zařízení Leckel MVS6 anebo BETA13. Filtry jsou vloženy do odběrové hlavice. Na prvním neimpregnovaném filtru (FN) ve směru proudu vzduchu je zachycen aerosolový dusičnanový, síranový a amonný ion. Na druhém alkalicky impregnovaném filtru (FI) je zachycena plynná kyselina dusičná. Třetí kyselě impregnovaný filtr (FA) slouží k zachytu plynného amoniaku. Odběrová hlavice je umístěna pod odběrovým krytem 1,5–2 m nad úrovní terénu a hadicí je spojena s odběrovým zařízením. Neimpregnovaný filtr se zachyceným aerosolem síranů, dusičnanů a amonných iontů je vyluhován deionizovanou vodou a vzniklý roztok dále zpracováván iontovou chromatografií. Amonné ionty ve výluhu jsou stanoveny spektrofotometricky. Plynná kyselina dusičná po projití předřazeným neimpregnovaným filtrem reaguje na filtru impregnovaném roztokem hydroxidu draselného v metanolu a glycerolu na dusičnan draselný. Reakce na filtru impregnovaném alkalicky probíhá dle rovnice:



Exponovaný filtr je posléze vyluhován deionizovanou vodou s peroxidem vodíku a ve výluhu je stanoven obsah plynné kyseliny dusičné iontovou chromatografií. Plynný amoniak je absorbován na filtru impregnovaném roztokem kyseliny citronové v metanolu a ve vodném výluhu stanoven spektrofotometricky. Rovnovážné stavy mezi částicemi NO_3^- a HNO_3 a mezi částicemi NH_4^+ a NH_3 se mohou volně posouvat podle způsobu a podmínek odběru ovzduší, takže stanovení obou složek nelze od sebe oddělovat a tyto částice jsou stanoveny jako suma dusičnanových iontů a amonných iontů.

6. Činidla, chemikálie a další materiály

6.1. Chemikálie

- Glycerol (např. Supelco, Germany)
- Metanol EMSURE® (např. Supelco, Germany)
- Hydroxid draselný EMSURE® (např. Supelco, Germany)
- Kyselina citronová EMSURE® (např. Supelco, Germany)
- Deionizovaná voda ($\text{min. } 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) připravená např. v zařízení PURELAB Ultra Analytic (ELGA LABWATER, Great Britain)

6.2. Odběrový materiál

- Celulózové (papírové) filtry (např. Whatman 40, průměr 47 mm)

6.3. Roztoky

Alkalický roztok k impregnaci filtrů (FI) – cca $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KOH v glycerolu a metanolu

Rozpustit cca 16,5 g cca 85% KOH (což odpovídá 14 g 100 % KOH) v cca 25 ml glycerolu, doplnit metanolem na cca 250 ml.

Každý nově připravený roztok označit datem přípravy a uložit v exsikátoru ve které je na dně vrstva KOH. Doba použitelnosti je 3 měsíce. Při skladování volně v laboratoři je doba použitelnosti 5 dní.

Kyselý roztok k impregnaci filtrů (FA) – cca $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyseliny citronové v metanolu

Ve 100ml odměrné baňce rozpustit cca 2,1 g kyseliny citronové v metanolu a doplnit metanolem po rysku, doba použitelnosti 5 dní.

7. Měřidla, zařízení a další pomůcky

7.1. Měřidla

- Odběrové zařízení Leckel MVS6 s nepřímým odečtem objemu prosátého vzduchu
- Odběrové zařízení BETA13 s přímým odečtem objemu prosátého vzduchu
- Odměrné baňky o objemu např. 100 ml, 250 ml
- Dávkovací pipeta 100–1 000 µl
- Automatické váhy do 4 000 g s přesností na 0,1 g, např. výrobce OHAUS
- Teploměr pro sledování podmínek

7.2. Odběrové zařízení

- Držák filtrů – umělohmotná odběrová hlavice (např. výrobce NILU) složená z kroužků, sítok, těsnění, ochranné podložky a víčka
- Teflonová koncovka pod odběrovým krytem
- Silikonová nebo polyetylenová vyztužená hadice
- Skříň s odběrovým krytem

7.3. Pomůcky a materiál pro odběr vzorků

- Speciální držák s klíčem pro standardní utažení odběrových hlavic (např. výrobce NILU)
- Umělohmotné pinzety
- Chirurgické rukavice na jedno použití
- Polyetylenové sáčky
- Epruvetky a stojánky na epruvetky
- Ultrazvuková lázeň
- Chladicí boxy/tašky pro převoz exponovaných filtrů, chladicí vložky
- Buničitá vata

7.4. Zařízení, pomůcky a materiál pro impregnaci filtrů

- Sušárna
- Elektrický vařič
- Chladnička
- Umělohmotné pinzety
- Exsikátor
- Chirurgické rukavice pro jednorázové použití
- Laboratorní lžička
- Stříčka
- Podložka pro impregnaci filtrů
- Automatická pipeta
- Polyethylenové sáčky
- Laboratorní sklo např. váženky, kádinky, Petriho misky

8. Kalibrace a konfirmace měřidel

Kalibrace vah

Kalibraci vah provádí externí kalibrační laboratoř, kalibrační interval a platnost kalibrace je určena Interním předpisem Q 13 AA-010 „Seznam druhů PM a lhůty kalibrací a kontrol”.

Konfirmace teploměrů

Lhůty konfirmací a kalibrací teploměrů a jejich platnost jsou určeny interním předpisem Q 13 AA-010 „Seznam druhů PM, lhůty kalibrací a kontrol”.

Konfirmace a kalibrace teploměrů provádět v termínech dle Plánu kalibrace a kontrol (Q 20 AA-001).

Konfirmace teploměrů provádět dle interního předpisu “Konfirmace měřidel a čidel teploměrů určených k monitorování parametrů prostředí „ (Q 13 AA-005).

Konfirmace odběrového zařízení

Lhůty konfirmací a kalibrací teploměrů a jejich platnost jsou určeny interním předpisem Q 13 AA-010 „Seznam druhů PM, lhůty kalibrací a kontrol”.

Konfirmace a kalibrace teploměrů provádět v termínech dle Plánu kalibrace a kontrol (Q 20 AA-001).

Konfirmace odběrového zařízení provádět podle interního dokumentu T 69 AA-046 „Kontrola průtoku přístroje BETA13“ anebo dle interního dokumentu T 69 AA-42 „Kontrola průtoku u vzorkovače Sven Leckel MVS6“. Vyplnit formulář F AA-046 „Záznam o kontrole průtoku u zařízení BETA“ anebo T 69 AA-042 „Záznam kontroly průtoku u vzorkovače Sven Leckel MVS6“. Záznam o kontrole zaznamenat do karty přístroje (F AA-004), odběrového protokolu (F AA-007) a provozního sešitu stanice (F AA-023).

Uvolnění měřidla k používání

V případě větších oprav provozních měřidel (viz. výše) servisní firma průběžně informuje o postupu opravy a dalších skutečnostech spojených s opravou. Rozsah opravy servisní firma při zpětném dodání uvede v dodacím listě. Uvolnění měřidla do provozu se provede po provedení kalibrace a konfirmace vylepením zeleného samolepícího štítku s datem poslední kalibrace/konfirmace, dobou její platnosti a podpisem.

9. Okolní podmínky odběrů

Metoda je citlivá na kontaminaci z ovzduší při přípravě a přechovávání filtrů a roztoků k impregnaci. Tento vliv je kontrolován sledováním hodnoty FB. Venkovní teplota a relativní vlhkost má vliv na rovnovážné stavy mezi částicemi NO_3^- a HNO_3 a mezi částicemi NH_4^+ a NH_3 , které se mohou volně posouvat podle způsobu a podmínek odběru ovzduší, takže stanovení obou složek nelze od sebe oddělovat, proto jsou stanoveny jako suma NO_3^- a suma NH_4^+ . Přídavek glycerolu zlepšuje účinnost absorpce HNO_3 při nízké vlhkosti a teplotě. Teplotu prostředí v odběrové skříni zapisujeme pouze s odběrovým zařízením BETA13 zapsat do formuláře F AA-021 „Záznam o teplotě prostředí na pracovišti IM“ (rozmezí teplot udržovat mezi 0,0 °C až +50,0 °C). V případě překročení rozmezí teplot provést zápis o překročení a případnou nápravu do formuláře F AA-021 „Záznam o teplotě prostředí na pracovišti IM“ a zároveň do formuláře F AA-007 „Protokol denních/indikativních odběrů SO_4^{2-} , HNO_3 , NO_3^- , NH_4^+ a NH_3 na filtry“. Teplotu v chladničce při uchovávání exponovaných vzorků FN a FA zapsat do formuláře F AA-021 „Záznam o teplotě prostředí na pracovišti IM“, rozmezí teplot udržovat mezi +4,0 °C až +12,0 °C. V případě překročení rozmezí teplot provést zápis o překročení

a případnou nápravu (např. regulace chladicího výkonu) do formuláře F AA-021 „Záznam o teplotě prostředí na pracovišti IM“ a zároveň v poznámce do formuláře F AA-007 „Protokol denních/indikativních odběrů SO_4^{2-} , HNO_3 , NO_3^- , NH_4^+ a NH_3 na filtry“.

10. Vlastní postup vzorkováním, manipulace se vzorkem

Čištění filtrů před alkalickou impregnací

- Celulosové filtry přelít cca 2 l deionizované vody. Po mírném promíchání slít vodu, čímž jsou odplaveny zbytky celulosové prachu.
- Filtry znovu přelít cca 2 l deionizované vody a pomalu přivést k varu. Filtry nevařit.
- Po vychladnutí vody slít filtry ještě 2× promýt deionizovanou vodou běžné teploty.
- Takto vyprané filtry sušit rozložené ve skleněné odkryté Petriho misce nebo na nerezovém tácu v sušárně při cca 70 °C do sucha.
- Při manipulaci s filtry je nutné používat pinzetu a rukavice.

Alkalická impregnace filtrů (FI) v laboratoři

- Impregnovat čisté a celulosové filtry o průměru 47 mm cca 300 µl impregnačního roztoku (6.3.1).
- Při manipulaci s filtry je nutné používat pinzetu a rukavice.
- Filtry v digestoři rozložit pinzetou po jednom na podložku pro impregnaci a z automatické pipety pokapat celou plochu filtru impregnačním roztokem. Pokud zůstane část filtru suchá, přikapat impregnační roztok tak, aby celá plocha filtru byla naimpregnovaná.
- Sušit na vzduchu cca 30 minut
- Filtry označit obyčejnou tužkou na okraji písmenem I.
- Impregnované filtry přechovávat v polyetylenových sáčkích označených datem impregnace a expirace, aby nedošlo ke kontaminaci vzdušným oxidem siřičitým.
- Doba použitelnosti filtrů jsou 3 měsíce.
- Podložku pro impregnování, pipetu a pinzetu po použití opláchnout deionizovanou vodou.
- Neimpregnované filtry nejsou označeny žádným písmenem.

Kyselá impregnace filtrů (FA) v laboratoři

- Impregnovat celulosové filtry o průměru 47 mm cca 300 µl impregnačního roztoku (6.3.2).

- Při manipulaci s filtry je nutné používat pinzetu a rukavice.
- Filtry v digestoři rozložit pinzetou po jednom na podložku pro impregnaci a z automatické pipety pokapat po celé ploše filtru impregnačním roztokem. Pokud zůstane část filtru suchá, přikapat impregnační roztok tak, aby celá plocha filtru byla naimpregnována.
- Sušit na vzduchu cca 10 minut.
- Filtry označit obyčejnou tužkou na okraji písmenem A.
- Impregnované filtry přechovávat v polyetylenových sáčcích označených datem impregnace a expirace, aby nedošlo ke kontaminaci vzdušným plynným amoniakem a popřípadě uložit do exsikátoru, ve kterém je na dně vrstva kyseliny citronové.
- Doba použitelnosti filtrů jsou 3 měsíce.
- Podložku pro impregnování, pipetu a pinzetu po použití opláchnout deionizovanou vodou.

Odběrová aparatura

- Odběrová hlavice s filtry je umístěna ve výšce 1,5 m–2 m nad terénem, pod ochranným krytem ve svislé poloze, otevřeným koncem k zemi. Odběrová hlavice je hadicí spojena s přístrojem Leckel MVS6 anebo BETA13 .
- Doporučený průtok prošlého vzduchu za 24 hodin je 20 000±5000 l.
- Všechny části aparatury jsou propojeny silikonovou nebo vyztuženou polyetylenovou hadicí tak, aby aparatura dokonale těsnila.

Vzorkování

Výměnu filtrů provádět v 7:00–8:00 hodin místního času (pouze v případě Beta 13) v případě odběru přístrojem Leckel MVS6 lze nastavit odběr od konkrétního času předem. Postup vzorkování je popsán v návodech T 69 AA-024 „Návod k obsluze – denní odběr venkovního ovzduší pro záchyt plynné kyseliny dusičné, plynného amoniaku, dusičnanových, síranových a amonných iontů na filtry“, T 69 AA-014 „Návod k obsluze vzorkovače Sven Leckel MVS6“ a T 69 AA-018 „Návod k obsluze vzorkovače Sven Leckel MVS6 ve verzi s USB“.

Postup při výměně filtrů v odběrové hlavici s použitím speciálního držáku a klíče pro standardní utažení odběrových kroužků

Postup při výměně filtrů je popsán v návodu T 69 AA-023 „Postup při výměně filtrů pro odběry plynné kyseliny dusičné, plynného amoniaku a dusičnanových, síranových a amonných iontů na filtry v odběrové hlavici“.

Uchovávání a transport vzorků

Exponované filtry FN a FA na stanici uchovávat v uzavřených polyetylenových epruvetkách v lednici od +4,0 °C do +12,0 °C. Exponované filtry FI možno uchovávat za laboratorních podmínek 20±4 °C nebo v chladničce od +4,0 °C do +12,0 °C.

Připravit vzorky s vyplněným příslušným odběrovým protokolem denních odběrů na den transportu. Exponované filtry FN a FA převážet v přenosných chladicích taškách.

Exponované vzorky převézt na pracoviště IM ČHMÚ dle interního předpisu Q 13 AA-007 „Transport a příjem vzorků IM“

Vzorky na pracovištích uložit do chladniček určených pro filtry FN a FA. Filtry FI je možno uchovávat za laboratorních podmínek nebo v chladničce, zde zůstávají exponované vzorky až do doby, kdy jsou podle plánu logistiky odvezeny na příslušné pracoviště

11. Řízení kvality

Kontrola impregnace

Při impregnaci nové série filtrů u tří čerstvě naimpregnovaných filtrů stanovit průměrný obsah stanovovaných složek, který musí být nižší než mez stanovitelnosti.

Čištění hlavic

Hlavice čistit 4× ročně v ultrazvukové čističce za použití smáčedla po dobu 20 minut nebo mechanicky kartáčem nebo v myčce nádobí. Poté hlavice 3× opláchnout v deionizované vodě a usušit volně na vzduchu.

Při jakékoliv manipulaci s rozšroubovanými hlavicemi použít rukavice, aby nedošlo ke kontaminaci.

Field blank (polní blank)

Field blank (polní blank) je odebírán stejným způsobem jako při odběru filtry naplněná hlavice, vystavená na odběrovém místě po 24 hodin, ale nevystavená proudu vzduchu.

Odebírat třikrát za měsíc Field Blank (FB) u denních odběrů a jednou za měsíc u indikativních odběrů.

12. Zvláštní situace

Všechny výjimečné situace a změny během odběru, manipulace a uchování vzorků musí být zaznamenány do formuláře F AA-007 „Protokol denních/indikativních odběrů SO_4^{2-} , HNO_3 , NO_3^- , NH_4^+ “

a NH_3 na filtry“. Během konečného a komplexního hodnocení výsledků zkoušek zkontrolovat všechny činnosti a události, které odběr mohou ovlivnit.

13. Poruchy na stanici

Průtok vzduchu mimo stanovené meze:

Pokud nelze nastavit průtok, informovat (zavolat nebo poslat email) gestora metody. Tuto skutečnost doplnit vždy do odběrového protokolu F AA-007 „Protokol denních/indikativních odběrů SO_4^{2-} , HNO_3 , NO_3^- , NH_4^+ a NH_3 na filtry“, od kdy do kdy byla porucha.

Není známa příčina nebo není k dispozici náhradní zařízení:

Informovat (zavolat nebo poslat email) gestora metody. Tuto skutečnost doplnit vždy do odběrového protokolu F AA-007 „Protokol denních/indikativních odběrů SO_4^{2-} , HNO_3 , NO_3^- , NH_4^+ a NH_3 na filtry“, od kdy do kdy byla porucha.

14. Zpráva

Kopie odběrových protokolů (F AA-007) v papírové nebo elektronické formě uchovávat na pracovišti ČHMÚ, která stanice spravuje (prvotní data) po dobu 5 let. Originály odběrových protokolů uchovávat na pracovišti ČHMÚ v CLI (prvotní data) po dobu 5 let.