ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ результатов экстракционного атомно-абсорбционного анализа

(пример: Определение кадмия, выделяющегося из керамической посуды)

Расчет неопределенности по типу Б

Процедура оценивания неопределенности результатов измерений по типу Б :

- определяется измеряемая величина;
- определяются источники неопределенности при проведении измерений, вносящие свой вклад в значение измеряемой величины для каждого конкретного случая;

- проводится количественная оценка составляющих неопределенности;
- вычисляется суммарная неопределенность найденных составляющих неопределенности;
- определяются значимые составляющие при необходимости повторной оценки.

Измерительная задача

- Необходимо определить массовую концентрацию ***Cd*** в образце керамической посуды.
- Метод основан на извлечении ***Cd*** из образца керамической посуды раствором уксусной кислоты при 22±2°C и последующим измерением плотности атомной абсорбции раствора. Интенсивность плотности атомной абсорбции пропорциональна массовой концентрации ***Cd*** в образце.
- Плотность атомной абсорбции измеряют с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра. Массовую концентрацию определяемого ингредиента ***Cd*** находят по градуировочному графику.

Условия проведения испытаний

- Пусть ….
- Образец доводят до температуры (22 ± 2) °С.
- Определяют площадь поверхности образца.
- Образец заполняют 4 % (об.) раствором уксусной кислоты при (22 ± 2) °С в пределах 1 мм до уровня перелива, измеренного от верхнего края образца.
- Объем использованной 4 % уксусной кислоты определяют с точностью ±2% (332 мл).
- Образец выдерживают при (22 ± 2) °С в течение 24 часов в темноте для предотвращения потерь вследствие испарения.

Условия проведения испытаний

- Необходим исходный раствор кадмия с массовой концентрацией (500 ± 0,5) мг/л в 4 % (об.) уксусной кислоте.
- Свежеприготовленный 4 % (об.) раствор уксусной кислоты готовят разбавлением 40 мл ледяной уксусной кислоты до 1 л дистиллированной водой.
- Стеклянная лабораторная посуда не ниже класса В, несодержащая кадмия.
- Атомно-абсорбционный спектрофотометр должен иметь пределы обнаружения не хуже 0,02 мг/л по кадмию.

Условия проведения испытаний

- После выдерживания раствор перемешивают для однородности, отбирают пробу, при необходимости разбавляя ее в *d* раз, и анализируют методом ААС по градуировочной кривой, построенной методом наименьших квадратов.

- Вычисленный результат представляют как общее количество кадмия в объеме выщелачивающего раствора, выраженное в мг/дм^2 кадмия.

Измерительная задача

Определение массовой концентрации кадмия в образце керамической посуды (рис. 1)

Вспомогательные процедуры для проведения испытания

Приготовление выщелачивающего р-ра

Приготовление шкалы

Градуировка ААС

Построение град. графика

Обращение с образцом

Кондиционирование поверхности образца

Заполнение 4% уксусной кислотой

Выщелачивание

Гомогенизация экстракта

Измерение на ААС

ИНТЕРПРИТАЦИЯ

Математическая модель

- Массовая концентрация ***Cd*** пробе:

$$r = \frac{Co \cdot V_t}{a_V} \cdot d \quad мг/дм^2 \qquad (1)$$

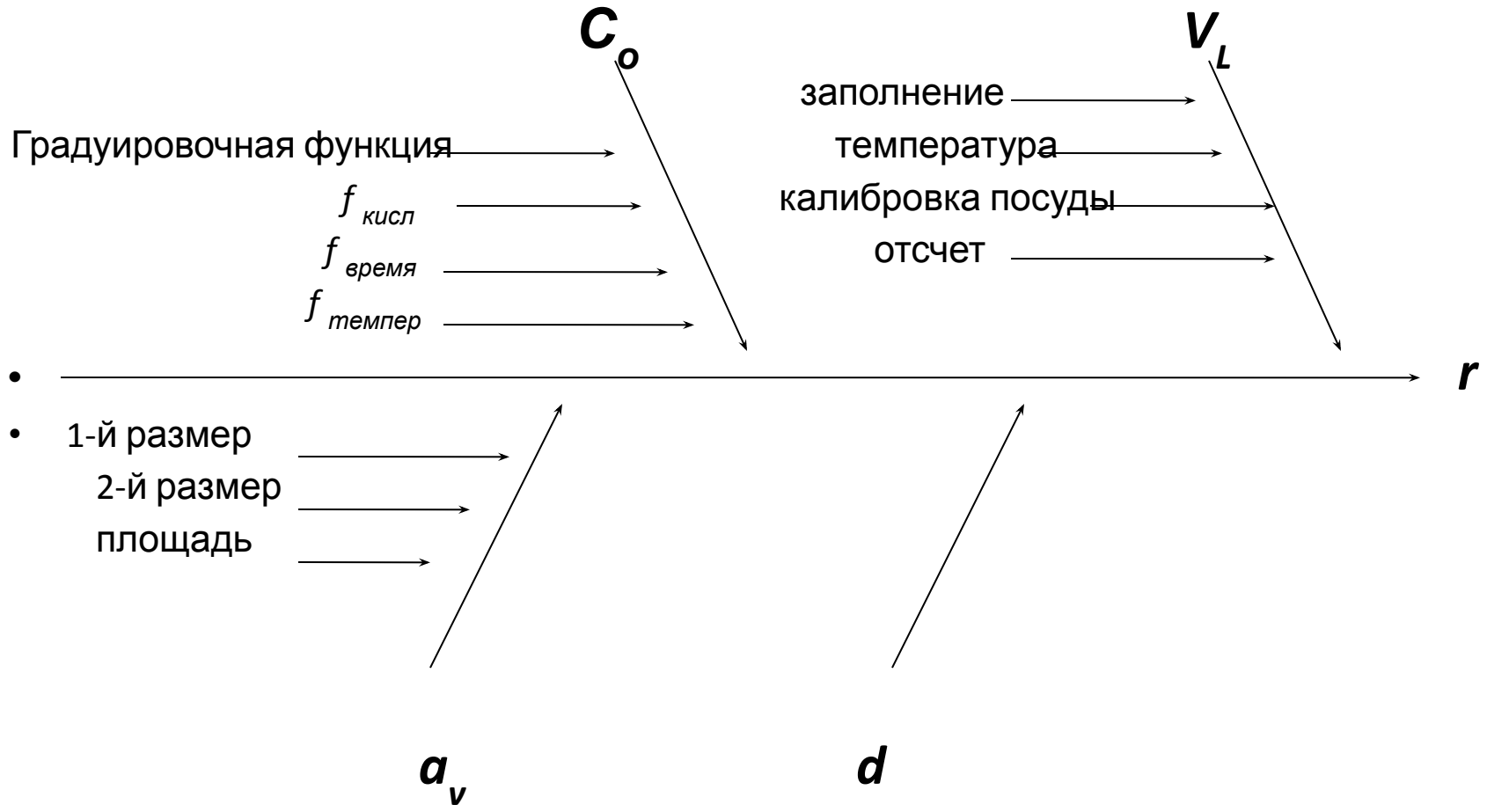
- C_o Содержание ***Cd*** в выщелачивающем растворе, мг/л
- d Коэффициент разбавления (при необходимости)
- V_t Объем выщелачивающего раствора, л
- a_v Площадь поверхности сосуда, дм^2
- r Масса выщелачиваемого кадмия на единицу площади, мг/дм^2

Рассмотрим величины, входящие в уравнение и оценим их неопределенности.

Выявление и анализ источников неопределенности

- Смещение, обусловленное методом, принято равным нулю, т.к. метод используется в заданной области применения. Т.к. в данном примере нет аттестованного образца сравнения, то общий контроль смещения сводится к контролю тех параметров метода, которые влияют на результат. Такими влияющими величинами являются время и температура выщелачивания, концентрация (масса, объем), измерение площади и разбавление.

Рисунок 2. Источники неопределенности при определении выщелачиваемого кадмия



- С учетом рассмотренных факторов массовая концентрация ***Cd*** (мг/дм$^{-2}$)пробе будет:

- $$r = \frac{Co \cdot V_L}{a_V} \cdot f_{кисл} \cdot f_{время} \cdot f_{темпер} \cdot d \qquad (2)$$

- C_o Содержание ***Cd*** в выщелачивающем растворе, мг/л
- d Коэффициент разбавления (при необходимости)
- V_L Объем выщелачивающего раствора, л
- a_v Площадь поверхности сосуда, дм^2
- $f_{кисл}$ Влияние концентрации кислоты

- $f_{время}$ Влияние времени выщелачивания
- $f_{темп}$ Влияние температуры выщелачивания

Количественное описание источников неопределенности измерения объема

- <u>Заполнение:</u> Описание метода требует, чтобы сосуд заполнялся "в пределах 1 мм от края". Для обычной посуды 1 мм пусть будет представлять около 1% высоты сосуда. Таким образом, сосуд будет заполнен на (99,5 ± 0,5)% (т.е. заполнение будет равно 0,995 ±0,005 объема сосуда). Пусть объем раствора будет V_L = 332 *мл*
- Стандартная неопределенность заполнения рассчитывается в предположении треугольного распределения, т.е. 0,005* V_L /√6 *мл* = 0,005*332/√6 *мл*

Количественное описание источников неопределенности измерения объема

- <u>Температура:</u> Температура выщелачивающего раствора должна быть (22 ± 2) °С. *Стандартная неопределенность объема* (332 мл), которая обусловлена объемным расширением жидкости, численно превышающим объемное расширение сосуда, в предположении прямоугольного распределения температуры равна:

$$u(V_t) = \frac{21 * 10^{-4} * 332 * 2}{\sqrt{3}} = 0{,}08 \text{ мл} \qquad (3)$$

Количественное описание источников неопределенности измерения объема

- Отсчет: Используемый объем V_L должен быть определен в пределах 2%. На практике применение мерного цилиндра позволяет получить точность в пределах 1% (т.е. $0{,}01V_L$). Стандартная неопределенность отсчета рассчитывается в предположении треугольного распределения, т.е. $0{,}01 * V_L / \sqrt{6}$ *мл*.
- Калибровка: В соответствии с техническими требованиями производителя мерной посуды для мерного цилиндра на 500 мл отклонения составляют ±2,5 мл. Стандартную неопределенность калибровки находят в предположении треугольного распределения, т.е . $2{,}5/\sqrt{6}$ *мл*

Неопределенность, обусловленная измерением объема

- Четыре составляющие неопределенности (Влияние Заполнения, Температуры, Отсчета, Калибровки) суммируют по формуле:
-
- $$u(V_L) = \sqrt{\left(\frac{0{,}005 * 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0{,}08)^2 + \left(\frac{0{,}01 * 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2{,}5}{\sqrt{6}}\right)^2} = 1{,}83 \ мл \qquad (4)$$

Неопределенность определения концентрации

Неопределенность ***u(Co)***, связанная с процедурой построения графика методом наименьших квадратов

- Концентрацию выщелоченного кадмия в уксусной кислоте определяют методом ААС и находят с помощью построенной градуировочной линейной зависимости по формуле:

$$C_o = \frac{A_o - a}{B} \text{ мг/л} \qquad (5)$$

Неопределенность определения концентрации
Неопределенность построения графика методом наименьших квадратов

где:

- ***Co*** - массовая концентрация кадмия в выщелачивающем растворе, мг/л;
- ***Ao*** - оптическое поглощение металла;
- ***a*** - точка пересечения линейного градуировочного графика с осью ординат;
- ***b*** - наклон линейного градуировочного графика, л/мг.

Неопределенность определения концентрации
Неопределенность построения графика методом наименьших квадратов

- Градуировочный график строят методом наменьших квадратов
- С целью построения градуировочной кривой были приготовлены 5 градуировочных растворов с концентрациями: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 мг/л из исходного раствора с концентрацией кадмия (500 ± 0,5) мг/л.
- Оптическое поглощение каждого из пяти градуировочных растворов измеряли по 3 раза.

Неопределенность определения концентрации

Неопределенность построения графика методом наименьших квадратов

Табл. 1 Результаты градуировки

Концентрация кадмия, мг/л	1	2	3
0,1	0,028	0,029	0,029
0,3	0,084	0,083	0,081
0,5	0,135	0,131	0,133
0,7	0,180	0,181	0,183
0,9	0,215	0,230	0,216

Неопределенность определения концентрации
Неопределенность построения графика методом наименьших квадратов

- Линейный метод наименьших квадратов предполагает, что неопределенности значений абсцисс значительно меньше, чем неопределенности значений ординат. Поэтому обычные методы расчета неопределенности C_o отражают лишь неопределенности поглощения. Они не учитывают неопределенности концентрации растворов для градуировки, и корреляции, вызванной последовательным разбавлением исходного раствора. Неопределенности градуировочных растворов достаточно малы, и ими можно пренебречь (см. неопределенность колориметрических методов).

Неопределенность определения концентрации

Неопределенность построения графика методом наименьших квадратов

Градуировочная функция дается уравнением:

$$A = a + b * C, \qquad (6)$$

где:

- ***A*** – атомно-абсорбционное поглощение раствора;
- ***C*** - концентрация металла в растворе;
- ***a*** - точка пересечения линейного градуировочного графика с осью ординат;
- ***b*** - угловой коэффициент линейного градуировочного графика.

Величину ***r*** определяем путем подстановки значений $\boldsymbol{C_o}$ из уравнения (6):

$$r = \frac{(Ao - a) * V_L}{a_{v*}\, b} * d \quad \text{мг/дм}^2 \qquad (7)$$

Коэффициенты ***a*** и ***b*** и коэффициент их корреляции ***r(a,b)***

Их находят по результатам измерений градуировочных растворов с помощью суммы наименьших квадратов:

$$b = \frac{\left(\sum_{i=1}^{m} y_i - b\sum_{i=1}^{m} x_i \sum_{i=1}^{m} x_i\right)}{m}$$

$$r(a,b) = -\frac{\sum_{i=1}^{m} x_i}{\sqrt{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2}}$$

$$a = \frac{m\sum_{i=1}^{m} x_i y_i - m\sum_{i=1}^{m} x_i \sum_{i=1}^{m} y_i}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{m} x_i\right)^2}$$

Неопределенность определения концентрации

Коэффициенты ***a*** и ***b*** и коэффициент их корреляции ***r(a,b)***

- где ***m*** – количество пар точек, используемых для построения графика (количество градуировочных растворов, умноженное на число повторных измерений, выполненных для каждого из них);
- x_i – концентрация кадмия в ***i*** -ом градуировочном растворе, мг/дм^3,
- y_i – измеренная оптическая плотность ***i*** -ого градуировочного раствора, D;
- ***i*** – индекс точки, ***i*** =1, 2,..., ***m***.

Неопределенность, вызванная измерением концентрации

Коэффициенты ***a*** и ***b*** и коэффициент их корреляции ***r(a,b)***

Из табл. 1 результаты статистического анализа с применением метода наименьших квадратов с таковы:

- b = 0,2410,
- a = 0,0087
- *r* = 0,997 (коэффициент корреляции).

- Оптическое поглощение раствора после выщелачивания измеряли дважды.

Пусть в результате по градуировочному графику получено значение концентрации кадмия

Со = 0,26 мг/л

Неопределенность определения концентрации *u(Co)*, связанной с построением графика методом наименьших квадратов.

Стандартную неопределенность ***u(Co)*** рассчитываем по формуле:

$$u(Co) = \frac{S}{b}\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(Co - \overline{C})^2}{S_{xx}}} \qquad (8)$$

где

p - число измерений при определении C_o

n - общее число измерений при градуировке (число градуировочных р-ров, умноженное на число измерений, каждого из них);

$\boldsymbol{C_o}$ - найденное значение концентрации кадмия в растворе после выщелачивания;

Неопределенность определения концентрации *u(Co)*, связанной с построением графика методом наименьших квадратов.

$C_{ср}$ - среднее значение концентрации для градуировочных растворов;

i - общий индекс измерения при градуировке.

S – остаточное стандартное отклонение, которое равно:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{n} [A - (a + b \cdot Ci)]^2}{n - 2}} = 0{,}005486 \qquad (9)$$

$$S_{xx} = \Sigma(c_i - c_{cp})^2 = 1{,}2 \qquad (10)$$

Рассчитаем ***u(Co),*** подставляя в формулу (8) вычисленные значения:

$$u(Co) = \frac{0{,}005486}{0{,}241}\sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0{,}26 - 0{,}5)^2}{1{,}2}} = 0{,}018 \text{мг/л} \qquad (11)$$

Влияние температуры $f_{темп}$

- Принято, что фактор влияния температуры $f_{темп}$ = 1 [GUM]
- Было установлено, что изменение количества выделяющегося металла с изменением температуры вблизи 25 °C является приблизительно линейным, и градиент равен примерно 5% на градус Цельсия [GUM].
- При условии, что методика допускает отклонения температуры в пределах ±2°C, это приводит к коэффициенту $f_{темп}$ = 1 ± 0,1 (т.к. 0,05*2=0,1).
- Стандартная неопределенность влияния температуры в предположении прямоугольного распределения бует:
- $u(f_{темп}) = 0,1 / \sqrt{3} = 0,06$

Влияние времени выщелачивания $f_{время}$

- Принято, что фактор влияния времени $f_{время}$ = 1 [GUM]
- Для медленного процесса выщелачивания количество экстрагируемого металла примерно пропорционально продолжительности выщелачивания. Установлено [GUM], что среднее изменение концентрации на протяжении последних 6 часов выщелачивания составляет около 1,8мг/л на уровне 86мг/л, т.е. около 0,3% в час. Поэтому для времени (24 ± 0,5) час в уравнение измерений необходимо ввести поправочный множитель $f_{время}$ = 1 ± (0,5 x 0,003) = 1± 0,0015.
- При прямоугольном распределении стандартная неопределенность фактора времени будет:
- $u(f_{время})$ = 0,0015 / √3 = 0,001.

Влияние концентрации кислоты $f_{кислот}$

- Исследование влияния концентрации кислоты на выделение кадмия показало, что изменение объемной доли кислоты от 4 до 5% увеличивает его выделение с 92,9 до 101,9 мг/л, т.е. вызывает изменение $f_{кислот}$ равное (101,9 - 92,9)/92,9 = 0,097, ~ 0,1 [GUM].
- Если принять приблизительно линейную зависимость выделения металла от концентрации кислоты, это дает оценку изменения $f_{кислот}$ примерно 0,1 на 1 % изменения объемной доли кислоты [GUM].

Влияние концентрации кислоты $f_{кислот}$

- Объемная доля кислоты (4 %) и ее стандартная неопределенность (0,008 %) были установлены в отдельном эксперименте с помощью титрования стандартизованным раствором NaOH [GUM].
- Исходя из неопределенности 0,008 % получаем неопределенность для $f_{кислот}$ равную 0,008 * 0,1 =0,0008. Т.к. неопределенность объемной доли кислоты уже выражена в виде стандартной неопределенности, полученное значение можно прямо использовать как неопределенность, связанную с $f_{кислот}$, т.е
- $u(f_{кислот}) = 0,0008$

Неопределенность, обусловленная измерением полезной площади образца a_v

<u>Измерения длин</u> для вычисления полезной площади образца:

Площадь полезной поверхности сосуда вычислена, исходя из его размеров. При условии, что образец имеет цилиндрическую форму необходимо для вычисления площади измерить его внутреннюю высоту и внутренний диаметр. Точность линейных измерений оценена в пределах 2 мм (т.е. 0,02дм) при 95 % достоверности [GUM]. При нормальном распределении это ведет к оценке стандартной неопределенности линейных измерений равной 0,02/1,96 = 0,01 дм [GUM].

Неопределенность, обусловленная измерением полезной площади образца a_v

Вычисление Площади: Т.к. образец имеет не точную геометрическую (цилиндрическую) форму, то имеется неопределенность, связанная с вычислением площади. Предполагаем, что это дает дополнительно 5% вклада в погрешность определения площади при 95% достоверности. Пусть полезная площадь равна 2,37 дм^2.

Составляющие неопределенности линейных измерений и площади суммируют обычным образом:

$$u(a_v) = \sqrt{0{,}01^2 + 0{,}01^2 + \left(\frac{0{,}05 \cdot 2{,}37}{1{,}96}\right)^2} = 0{,}06 \text{ дм}^2$$

(12)

Неопределенность, вызванная разбавлением испытуемого раствора

- <u>Коэффициент разбавления ***d***</u>: В данном примере разбавление не применялось, поэтому ***d*** = 1.
- Т.к. разведение не проводилось, то неопределенность, вызванная разбавлением = 0.

Таблица 2. Значения факторов и их неопределенности

Индекс	Наименование	Значение X	Стандартная неопреде-ть u(x)	Относительная стандартная неопред-ть u(x)/x
Co	Содержание ***Cd*** в выщелач. р-ре, мг/л	0,26	0,018	0,069
d	Коэффициент разбавления	1,0	0	0
Vt	Объем выщелач. р-ра, л	0,332	0,0018	0,0054
a_v	Площадь ($дм^2$) поверхности сосуда	2,37	0,06	0,025
f кисл	Влияние концентрации к-ты	1,0	0,0008	0,0008
f время	Влияние времени выщелачивания	1,0	0,001	0,001
f темп	Влияние темпер-ры	1,0	0,06	0,06
r	Масса выщелач. Cd на ед-цу площади $мг/дм^2$	0,036	0,0033	0,09

Количество выщелачиваемого кадмия на единицу площади

- Используя формулу (1), промежуточные значения влияющих факторов и их стандартные неопределенности, представленные в табл. 2, получим:

$$r = \frac{0{,}26 * 0{,}332}{2{,}37} * 1 * 1 * 1 * 1 = 0{,}034 \text{мг/дм}^2$$

Суммарная стандартная неопределенность $u_c(r)/r$

Для вычисления суммарной стандартной неопределенности суммируют стандартные неопределенности для каждой составляющей

$$\frac{u_c(r)}{r} = \sqrt{\left(\frac{u(c_o)}{c_o}\right)^2 + \left(\frac{u(V_L)}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u(a_v)}{a_v}\right)^2 + \left(\frac{u(f_k)}{f_k}\right)^2 + \left(\frac{u(f_m)}{f_m}\right)^2 + \left(\frac{u(f_B)}{f_B}\right)^2} =$$

$$= \sqrt{0{,}069^2 + 0{,}054^2 + 0{,}025^2 + 0{,}0008^2 + 0{,}001^2 + 0{,}06^2} = 0{,}095 \qquad (13)$$

Отсюда:

$$u(r) = 0{,}095\ r = 0{,}0034 \text{ мг/дм}^2$$

Расширенная неопределенность

- Расширенную неопределенность U_r получают путем умножения стандартной неопределенности массовой концентрации кадмия в пробе воды ***u(r)*** на коэффициент охвата ***k*** = 2 в предположении нормального распределения для уровня доверия 95 %:

- $U_r = k * u(r) = 2 * u(r) = 2 * 0{,}0034 = 0{,}007$ мг/дм^2

Полный результат измерения

- Полный результат измерения, состоящий из оценки измеряемой величины (с точностью до двух знаков после запятой) и расширенной неопределенности можно представить в виде записи:
- «Массовая концентрация кадмия в образце составляет (0,034 ± 0,007) мг/дм^2. Указанная расширенная неопределенность является произведением стандартной неопределенности и коэффициента охвата ***k*** = 2, основанного на предполагаемом нормальном распределении, и определяет интервал, соответствующий вероятности охвата приблизительно равной 95 %»