

Tartu Ülikool
Füüsika-keemiateaduskond
Keemilise füüsika instituut

**SEM/EDS-i sobivuse hindamine ajaloolist väärtust
omavate objektide uurimisel üldraua hulga määramise
näitel raudgallustindis vanadel käsikirjadel**

Magistritöö
füüsikalise- ja analüütilise keemia erialal

Teostaja: Kristina Virro
Juhendajad: Prof. Ivo Leito
Prof. Väino Sammelselg
Lektor Lilli Paama

Tartu 2005

SISUKORD

SISUKORD.....	2
Tähistused	3
1. SISSEJUHATUS	4
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
2.1 Tindid	5
2.2 Paber	6
2.3 Tindikorrosioon.....	7
2.4 Vanade käsikirjade analüüs ja raudgallustindi identifitseerimine	8
2.5 SEM/EDS.....	9
2.6 Mõõtemääramatus.....	11
2.7 ISO GUM meetod mõõtemääramatuse hindamiseks	14
3. EKSPERIMENTAALNE OSA	16
3.1 Kasutatud vahendid.....	16
3.2 Standardite valmistamine.....	17
3.3 Originaalproovide valik	19
3.4 Analüüs SEM/EDS-iga	19
4. MÕÕTEMÄÄRAMATUSE HINDAMINE	21
4.1 Mõõtesuuruse defineerimine.....	21
4.2 Matemaatilise mudeli koostamine	21
4.3 Mõõtemääramatuse allikate identifitseerimine	23
4.4 Määramatuse komponentide hindamine ja suuruste arvutamine	26
4.6 Liitstandardmääramatuse leidmine	36
4.7 Tulemus.....	36
5. ARUTELU	37
5.1 Määramatuse allikate suhtelised kaalud.....	37
5.2 Täiendavat uurimist vajavad määramatuse allikad	38
5.3 Võrdlus teiste autorite tulemustega.....	38
6. KOKKUVÕTE	40
7. SUMMARY	41
8. KASUTATUD KIRJANDUS	42

LISA 1 – Raua pindkontsentratsiooni ja sisendsuuruste määramatuse arvutused

LISA 2 – Standardtindilahuste kontsentratsiooni ja sisendsuuruste määramatuse arvutused

LISA 3 – SEM/EDS-i pildimaterjal

LISA 4 – Saadetud artikli käsikiri

TÄHISTUSED

$C_{\text{pind_orig}}$	$[\mu\text{g}/\text{mm}^2]$	Originaalproovi pindkontsentratsioon*
S_{orig}		$C_{\text{pind_orig}}$ -le vastav EDS-i signaali intensiivsus
$C_{\text{pind_std}(i)}$	$[\mu\text{g}/\text{mm}^2]$	Standardi pindkontsentratsioon
$S_{\text{std}(i)}$		$C_{\text{pind_std}(i)}$ -le vastav EDS-i signaali intensiivsus
$m_{\text{std}(i)}$	$[\text{mg}]$	Paberile kantud standardtindilahuse mass
$c_{\text{tint}(i)}$	$[\text{mg}/\text{ml}]$	Standardtindilahuse kontsentratsioon
$w_{\text{std}(i)}$	$[\text{mm}]$	Sulepeaga tõmmatud standardjoone laius
$l_{\text{std}(i)}$	$[\text{mm}]$	Sulepeaga tõmmatud standardjoone pikkus
$\rho_{\text{std}(i)}$	$[\text{mg}/\text{ml}]$	Standardtindilahuse tihedus
$c_{\text{tint}(i)_\text{AAS}}$	$[\mu\text{g}/\text{ml}]$	lahjendatud standardtindilahuse kontsentratsioon (AAS-iga mõõtmiseks)
$A_{\text{tint}(i)_\text{AAS}}$	$[\text{AU}]$	$c_{\text{tint}(i)_\text{AAS}}$ -le vastav AAS-i raua neelduvus
$c_{\text{std}(i)_\text{AAS}}$	$[\mu\text{g}/\text{ml}]$	kaliibrimislahuse kontsentratsioon (AAS-iga mõõtmiseks)
$A_{\text{std}(i)_\text{AAS}}$	$[\text{AU}]$	$c_{\text{std}(i)_\text{AAS}}$ -le vastav AAS-i raua neelduvus
V_{100}	$[\text{ml}]$	100 ml mõõtkolvi ruumala
V_{50}	$[\text{ml}]$	50 ml mõõtkolvi ruumala
$V_{\text{pip}(10)}$	$[\text{ml}]$	10 ml mahtpipeti ruumala
$V_{\text{pip}(5)}$	$[\text{ml}]$	5 ml mahtpipeti ruumala
$V_{\text{pip}(2)}$	$[\text{ml}]$	2 ml mahtpipeti ruumala
$V_{\text{pip}(0,02)}$	$[\text{ml}]$	20 μl fikseeritud mahuga automaatpipeti ruumala
P_{Mohr}		Mohr'i soola puhtus
m_{Mohr}	$[\text{g}]$	Mohr'i soola mass
M_{Mohr}	$[\text{g}/\text{mol}]$	Mohr'i soola molaarmass
M_{Fe}	$[\text{g}/\text{mol}]$	Raua molaarmass
$m_{\text{tint}(i)+\text{kolb}}$	$[\text{g}]$	Standardtindilahusega täidetud 10ml kolvi mass
m_{kolb}	$[\text{g}]$	Tühja 10 ml kolvi mass
$m_{\text{vesi}+\text{kolb}}$	$[\text{g}]$	Destilleeritud veega täidetud 10 ml kolvi mass
$\rho_{\text{vesi}_22,6}$	$[\text{g}/\text{ml}]$	vee tihedus 22,6°C juures

*Kõik kontsentratsioonid on esitatud Fe suhtes.

1. SISSEJUHATUS

Euroopa, sh. Eesti raamatu- ja kunstikogudele on viimastel kümnenditel aktuaalseks probleemiks olnud vanade käsikirjade, joonistuste ja dokumentide lagunemine neile kantud raudgallustindi toimel. Euroopa Komisjoni toetusel (5th Framework Programme, The City of Tomorrow and Cultural Heritage) on loodud erinevaid Euroopa uurimisrühmi koondavad projektid InkCor [1], MIP [2] ja Papyrus [3], mille lõpp-eesmärgiks on leida ja arendada meetodeid raudgallustindikirjaga paberi (mass-)konserveerimiseks. 2003 a Eesti Ajalooarhiivis läbiviidud käsikirjakogude seisundi analüüs näitas, et 46%-l Eesti kõige väärtuslikematel ja vanematel käsikirjalistel arhivaalidel on tindikorrosiooni kahjustuse tunnused.[4]

Raudgallustint oli 4. – 20. saj tušši, bisteri ja seepia kõrval põhiliselt kasutusel olev tint Euroopas. See oli odav kirjutusvahend, komponendid tema valmistamiseks olid kergesti kättesaadavad ning põhiline eelis teiste tintide ees oli raudgallustindi raskesti eemaldatavus paberilt või pärgamendilt, mis tagas dokumentide võltsimatuse. Süsiniktinte oli kraapimise ja pesemisega võimalik kandjalt eemaldada. [5, 6]

2004. aastal alustati raudgallustintide uurimisega ka Tartu Ülikoolis analüütilise keemia õppetoolis.

Käesoleva töö eesmärk oli määrata SEM/EDS-iga (skaneeriva elektronmikroskoobiga ühendatud energiadiispersiivne detektor) üldraua hulka vana dokumendi raudgallustindikirjas ning mõõtetulemuse määramatuse arvutamise kaudu hinnata SEM/EDS-i sobivust ajaloolise väärtusega objektide kvantitatiivseks uurimiseks. Kuigi kvantitatiivset elementanalüüsi on vanadele käsikirjadele ka varem tehtud [7 - 11], ei ole ükski autor oma tulemustele korrektset määramatuse hinnangut andnud.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Tindid

2.1.1 Raudgallustint [6, 12]

Raudgallustinti valmistati neljast peamisest komponendist: tanniinist, vitriolist, kummiaraabikust ja veest. Vitrioli all mõeldakse tänapäeval raud(II)sulfaati, kuid sajandeid ei eristatud raud(II)sulfaati vask(II)sulfaadist. Lisaks oli vitriolis veel alumiiniumi, tsiingi ja magneesiumi lisandeid. Mitte ükski teine metalliioon peale raua, värvuse andmisel tindis ei osale. Tanniini saadi Euroopas peamiselt tammepahkadest, kust saadav ekstrakt on väga suure gallushappe sisaldusega.

Gallushappe rühmad gallotanniinhappes reageerivad raud(II)sulfaadiga andes kõigepealt värvusetu ja vees lahustuva kompleksi raud(II)tannaadi. Raud(II)tannaat imbib hästi tselluloosi kiudude vahele, kus õhuhapniku või muude oksüdeerijate toimet mõne aja möödudes muutub vees lahustumatuks musta värvi raud(III)tannaadiks. Raud(II)tannaadi teke ja oksüdeerumine raud(III)tannaadiks toimub ka tindipotis. Protsessi vältimiseks lisati tindilahusele hapet (sool- või väävelhapet, veini, uriini, äädikat jms.). Madal pH takistab gallushappes vesinikiooni asendumist raua omaga ja samuti raud(II) iooni oksüdeerumist. Alates 19. saj. lisati raudgallustinti mõnikord ka orgaanilist värvainet, et raud(II)tannaadiga kiri oleks kirjutajale kirjutamise ajal hästi nähtav. Nimetatud ainete vahekord tindis võis varieeruda, on teada sadu ja sadu erinevaid retsepte. Raua ja gallushappe suhe raud(III)tannaat kompleksis on 1:1, kuid enamuse vanu tinte sisaldavad rauda liias. On leitud, et keskmiselt oli raua ja tanniini ($M=1701$) moolsuhe tindis vastavalt 5,5:1 [12].

Tanniinid [6, 13]

Tanniine peetakse üldiselt polüfenoolideks, kuna fenoolsed fragmendid moodustavad tanniini molekulmassist 15-30%. Tanniinid on vähetoksilised, omavad nõrka lõhna ja tugevalt adstringeerivat toimet. Nad on kergesti oksüdeeritavad, lahuses polümeriseeruvad ning happe toimet hüdroolüüsuvad kergesti.

Kõige enam kasutati tindi valmistamiseks gallotanniinhapet. Gallotanniinid on hüdroolüüsuvate tanniinide üks alarühm ja nende molekuli keskmeks on pentagalloöülgükoos, mille külge on liitunud gallushappejäägid.

Kummiaraabik [14]

Kummiaraabik on keeruline segu oligo- ja polüsahhariididest ning glükoproteiinidest, mida saadakse akaatsiapuust, Kummiaraabik on vees lahustuv (5-10 g/100 ml, 18° C [15]) Tindis on ta mittelahustuvate tindiosakeste suspenseerija ning tagab tindile vajaliku viskoossuse. Kummiaraabik toimib tindis ka kui liimaine, sidudes tindiosakesi paberile. Tindiretseptides on mainitud kummiaraabikut juba 5.-ndal sajandil. Väga harva kasutati tindis ka munavalget.

2.1.2 Tušš [5]

Tušš ehk süsiniktint koosneb jahvatatud tahmast, veest ja liimainest. Tahma saadi mitmesuguste taimsete ja loomsete õlide põletamisel. Sideainena kasutati vaike, tärklisi ja loomseid liime. Süsiniktindid ei olnud veekindlad, samas olid nad valguskindlad ja vastupidavad keemiliste ainete toime suhtes. Tušš imendub paberisse raskelt ja on kergest kraapimisega eemaldatav.

2.1.3 Bister [5]

Bister on süsiniktindi erivormiks ja seda saadi pooleldi söestunud puidu ekstraheerimisel või tahma keetmisel vees. Bisteriga kirjutatud tekst on kollakaspruuni värvusega ja vähese valguskindlusega. Bisterit kasutati pigem joonistuste koloreerimisel.

2.1.4 Seepia [6]

Seepia on värvaine, mille paiskab enesekaitseks endast välja meres elav peajalgne – seepia (*Sepia officinalis*). Nn seepiapruun (tumepruun toon) oli sajandeid kunstnike poolt kasutatud värvaine.

2.2 Paber

Paber on mitmekomponendiline materjal ja tema koostis on ajaloo jooksul oluliselt muutunud. Paberi valmistamiseks kasutatakse peamiselt taimse päritoluga kiudusid, mille põhikomponendiks on tselluloos. Glükoosijääkide arv tselluloosi makromolekulis näitab

tselluloosi polümerisatsiooniastet. Kõige kõrgem polümerisatsiooniaste on linal (36 000) ja puuvillal (11 000) [5].

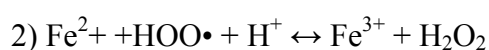
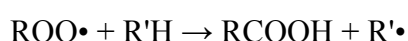
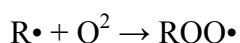
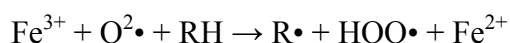
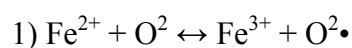
Lisaks kiudainetele on paberis veel tavaliselt täiteained (paberi struktuuri ühtlustamiseks ja pinna valgesuse tõstmiseks), liimistusained (hüdrofoobsuse suurendamiseks, poorsuse vähendamiseks) ja, värvained [5]. Kuni 18 saj. paberi valmistamise tehnoloogia peaaegu ei muutunud. Kiudaineallikaks olid kaltsud ja pärast poogna valmimist liimistati paber želatiiniga [5, 16]. Aastal 1844 töötati välja meetod paberi tootmiseks puitmassist. Puitmassist saadud paber sisaldab paberi kvaliteeti halvendavaid lisandaineid - hemitselluloosi ja ligniini. Nende eemaldamiseks võeti kasutusele mitmeid keemilisi protsesse (sulfit-, sulfaat-, soodaprotsessid). Umbes samal perioodil muutus ka liimistusprotsess [16]. Liimistusained kampol ja alumiiniumsulfaat viidi otse paberimassi. Hakati lisama ka täiteaineid ja värvaineid [5].

2.3 Tindikorrosioon

Tindikorrosiooniks nimetatakse paberi lagunemist raudgallustindi toimel. Sellest nähtusest ja käesolevaks hetkeks jõutud arusaamadest protsessi olemusest võib leida hea ülevaate *InkCor*'i kodulehelt [1], *Ink Corrosion Website*'lt [6] ja J. Neeveli artiklist [12].

Tselluloosi (paberi) molekulide lagunemine võib toimuda happelise hüdrolüüsi tõttu või oksüdatsiooniprotsesside tagajärjel. Raudgallustindikirja puhul, kui paberi enda algkoostis ei sisalda happelisi lisandeid, on paberi peamiseks happelisuse allikaks tindile lisatud hape või raud(II)sulfaadist pärinevad sulfaatioonid, mis õhuniiskuses annavad väävelhappe. Tselluloosi oksüdatiivset lagunemist katalüüsivad tindis olevad komplekseerumata ja oksüdeerumata jäänud raud(II)-, aga ka vask(I)- ja tsink(II)ioonid.

Arvatakse, et paberi lagunemist rauaioonide toimel, mis toimub isegi neutraalses või aluselises keskkonnas, kirjeldavad kaks protsessi:



Viimast nimetatakse Fentoni reaktsiooniks.

On teada, et samasugustes tingimustes ($\text{pH} = 8$) tekitavad Cu(I) ioonid 10^5 korda rohkem hüroksüülradikaale kui raud(II)ioonid [1].

Esimesi märke paberi lagunemisest saab tuvastada UV-valgusega - lagunev tselluloos fluorestseerub ning alad tindikirja ümber helendavad. Järgmine etapp paberi lagunemisel on juba silmaga nähtav – kirja ümbruses olevad piirkonnad muutuvad pruuniks. Pruunikat värvust põhjustab tekkinud raud(III)hüdroksiid. Pruunid laigud võivad ilmuda ka paberilehe teisele poolele (*verso*) ning kirjaga kontaktis olevatele naaberlehtedele, mis viitab, et tindi paberit lagundavad komponendid migreeruvad aja jooksul. Migreerumist põhjustab suhtelise õhuniiskuse muutus. Lõpuks lagunevad tselluloosikiud niivõrd, et kirjutatud piirkonnad kukuvad paberist välja.

2.4 Vanade käsikirjade analüüs ja raudgallustindi identifitseerimine

Süsiniktinte (tahma suspensioon vees) on mõnikord raudgallustindist raske silmaga eristada. Kuigi enamus raudgallustinte muutuvad aja jooksul pruunikaks, ei ole see veel piisav tõestus raudgallustindi olemasolu kohta. Halva kvaliteediga süsiniktindid, mis sisaldavad palju tõrva, annavad samuti pruuni värvuse. Samas võivad mõned raudgallustindid (eriti kui kandvaks materjaliks on pärgament) omada veel sajandeid tumedat mustjat tooni. Eristamiseks raudgallustinte tuššist, seepiast, bisterist, on vajalik teostada füüsikalisi-keemilisi analüüse [6].

Kõige lihtsam meetod konservaatoritele on raua sisalduse määramine 4,7-difenüülfenantroliiniga immutatud indikaatorribaga. Indikaatorriba on väga tundlik raud(II)ioonide suhtes ja värvub nende olemasolu korral punaseks [17].

Kuna erinevat tüüpi tinte segati ka omavahel, võib vajalikuks osutuda täpsemate analüüside tegemine. On oluline, et kasutatav instrumentaalmeetod oleks mittedestruktiivne.

Erinevate instrumentaalmeetodite kasutamisest vanade tintide (lisaks ka maalipigmentide) identifitseerimisel on tehtud ülevaateartikleid [18 - 20].

Paberi lagunemistasme hindamiseks, paberi lagunemise mehhanismide, kineetika ja põhjuste selgitamiseks [21 - 24], tindi komponentide hulga ja jaotuse määramiseks [22, 7 - 30] ning inhibiitorite mõju tindi lagundavat toimet omavatele ühenditele või

konserveerimistehnikate uurimiseks [22, 29 - 35] on kasutatud mitmesuguseid erinevaid spektroskoopilisi meetodeid. Kõige tähtsamad nendest, lähtuvalt meetodi mittedestruktiivsuse aspektist, on röntgenmikroanalüüs (*X-ray mikroprobe*) [29], röntgenabsorptsioonspektroskoopia (*XANES*) [27, 28], prooton-indutseeritud röntgenemissioonspektroskoopia (*PIXE*) [7 - 9, 19, 20, 31], mikroröntgenfluorestsentsanalüüs (*μ -XRF*) [11, 22, 27] ning analüüs *SEM/EDS*-iga [26, 33, 10]. Kuigi *PIXE* on enim kiidetud neist meetoditest, on tal kaks olulist puudust: võrreldes *SEM/EDS*-iga on tal halvem lateraalne lahutusvõime, mis on oluline peene tindikirja uurimisel, ning uue meetodina pole ta veel nii kättesaadav.

2.5 SEM/EDS

Skaneeriva elektronmikroskoobiga ühendatud energiadiispersiivne spektromeeter on suurepärane vahend homogeensete pindade kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks mikroanalüüsiks. Mitteühtlase topograafia ja elementjaotusega, näiteks looduslikest materjalidest objektide puhul võib kvantiteerimine osutuda raskeks. Siiski, meetod omab eeliseid ajaloolist väärtust omavate objektide uurimisel, kuna on mittedestruktiivne (analüüsi käigus proov ei hävine), tundlik, analüüside tegemine kiire ja analüüdi sisaldust on võimalik määrata väga lokaliseeritud punktis.

Skaneeriva elektronmikroskoobi tööpõhimõte seisneb kiirendatud elektronidega uuritava pinna skaneerimises ja tagasipeegeldunud või sekundaarsete elektronide registreerimises, mille tulemusena saadakse infot pinna topograafiast [36]. Kiirendatud elektronid tungivad uuritava objekti pindkihti (20 kV puhul vähemalt 1,5 μ m sügavusele ning põrgates kokku objekti aatomitega (elastne interaktsioon) ei kaota oma algset energiat, kuid nad muudavad liikumissuunda juhuslike nurkade all (0-180°) [36]. Hajumise tõttu on tagasipeegeldunud kiire diameeter, võrreldes skaneeriva kiire läbimõõduga palju suurem. See diameeter limiteerib ka elektronmikroskoobi lateraalset lahutusvõimet [36]. Sekundaarsed elektronid tekivad, kui suurema energiaga elektronidega lüüakse suhteliselt pinna lähedalt lahti nõrgemini seotud elektrone. Sekundaarsete elektronkiirte läbimõõd on natuke laiem algkiire läbimõõdust. Sekundaarsete elektronide arv on suhteliselt väike võrreldes tagasipeegeldunud elektronide arvuga [36].

Aatomite kiiritamine elektronidega põhjustab ka röntgenkiirguse emiteerumist aatomitest. Aatomi ergastumisel elektronid lahkuvad sisekihtidest, põhiliselt K ja L kihist. Aatomi

siirdumisel põhiolekusse langeb kõrgema kihi elektron vakantsse kohale sisekihis, mille tagajärjel vabaneb röntgenkvant. Erinevatel elementidel on emiteerunud kvantide energiad erinevad, mistõttu on võimalik analüüsida objekti kvalitatiivselt [36].

Et emiteeruva kiirguse intensiivsus on proportsionaalne kiirgava elemendi aatomite hulgaga proovis, siis on võimalik teostada ka pool- ja kvantitatiivset analüüsi.

Poolkvantitatiivne analüüs kasutatakse ligikaudseks elemendi kontsentratsiooni hindamiseks järgmist valemit [36]:

$$P_x = P_s \cdot W_x,$$

kus P_x on emissioonijoone suhteline intensiivsus (piigi kõrgus) mõõdetuna signaalide hulga teatud ajavahemikul ja W_x on analüüsitava elemendi kaalufraktsioon proovis. Väärtus P_s leitakse ainult määratavat elementi sisaldavat proovist või täpselt teada oleva koostisega standardi abil. Võrrand kehtib eeldusel, et teiste elementide olemasolu ja emissioonienergiad ei sega määratava elemendi emissioonienergiad.

Kvantitatiivsel analüüsil peab arvestama, et nii ergastuskiir kui ka emiteeruvad röntgenkiired hajuvad, läbides maatriksit. Kiirte intensiivsuse nõrgenemine sõltub maatriksi massiabsorptsioonikoefitsendist [36].

Kui maatriks sisaldab suurel hulgal elementi (elemente), mis absorbeerib ergastavat kiirgust rohkem kui analüüsitav element, siis W_x väärtus tuleb väike, kuna P_s määrati standardiga, kus absorptsioon oli väiksem. Teist tüüpi nn lisamaatriksiefekt (*enhancement effect*, ingl. k) toimub juhul, kui maatriksis oleva elemendi emissioonikiirgus põhjustab uuritava elemendi ergastumist [36].

Kvantitatiivseks analüüsiks saab kasutada kahte meetodit:

- 1) Kaliibrimisgraafiku meetodil valmistatakse seeria standardeid, mille maatriks oleks uuritava proovi maatriksiga võimalikult sarnane. Eeldatakse, et absorptsiooni ja lisamaatriksi efekt on tühine [36]. EDS on lineaarne meetod, kui proovi maatriks on konstantne [37].
- 2) Sisestandardi meetodil lisatakse nii proovile kui kaliibrimisstandarditele teada olev kogus elementi, mida kindlasti proovis ei ole. Analüütilise parameetrina kasutatakse uuritava elemendi ja sisestandardi piikide kõrguste suhet. Selliselt elimineeritakse maatriksiefektid.

Energiadispersiivseks detektoriks on pooljuht. Masinad on ehitatud nii, et detektor paikneb proovile väga lähedal, mistõttu detektorisse jõudva energia kadu on väike.

2.6 Mõõtemääramatus [38]

Iga reaalse mõõteeksperimenti tulemus on suuremal või vähemal määral ebakindel. Seetõttu on mõõteväärtuse y ümbruses (vahemikus $y \pm U$) tõelise väärtuse asukoht määramatu ehk ühtki väärtust nimetatud vahemikus ei tohi pidada teistest võimalikest väärtustest usaldusväärsemaks.

Mõõtemääramatus on mõõtetulemusele omistatavate võimalike väärtuste hajusust iseloomustav parameeter.

Normaaljaotusele alluvaid korduskatsete väärtusi y_i saab statistiliselt töödelda ja leida vastav standardhälve $s(y)$:

$$s(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}, \quad (1)$$

kus n on korduskatsete arv.

Kordusmõõtmiste standardhälve iseloomustab mõõtmiste korduvust. Kuna korduvus võib erinevatel mõõtmisseeriatel olla erinev, siis võib lihtsalt ühe seeria jaoks määratud korduvus osutada ebaadekvaatseks ning usaldusväärsem on kasutada on kogutud standardhälvet. Kogutud standardhälve s_{kogutud} avaldub järgmiselt:

$$s_{\text{kogutud}} = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2 + \dots + (n_k-1)s_k^2}{n_1 + n_2 + \dots + n_k - k}}, \quad (2)$$

kus k on erinevate mõõteseeriate arv, $n_1 \dots n_k$ on mõõtmiste arvud mõõteseeriates ning $s_1 \dots s_k$ on erinevate mõõteseeriate standardhälbed. Seejuures võivad erinevad mõõteseeriad olla läbi viidud erinevate proovidega ja neil võivad olla erinevad mõõteväärtused.

Määramatuse arvutamisel kasutatakse mõõdiste aritmeetilise keskmise standardhälvet:

$$s(\bar{y}) = \frac{s(y)}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Kui korduvus on ainsaks oluliseks määramatuse allikaks, siis võibki mõõtemääramatuse esitada kordusmõõtmiste aritmeetilise keskmise standardhälvena.

Kui mõõtemääramatus on väljendatud standardhälbe tasemel, siis nimetatakse seda **standardmääramatuseks** ja tähistatakse $u(y)$. See võrdub vastava aritmeetilise keskmise standardhälbe absoluutväärtusega.

Kui mõõtetulemus (mõõdetavale omistatavate väärtuste kogum, mis võib olla esitatud mõõteväärtuse ja mõõtemääramatusega) on saadud mitme sisendsuuruse väärtustest arvutuse teel, siis mõõtetulemust käsitatakse väljundsuurusena. Väljundsuuruse määramatuse hindamisel võetakse arvesse kõigi sisendsuuruste standardmääramatused. Niiviisi hinnatud väljundsuuruse standardmääramatust nimetatakse **liitstandardmääramatuseks** ja tähistatakse $u_c(y)$. Eksperimentaalse standardhälbe kaudu väljendatud standardmääramatuse hinnangut nimetatakse standardmääramatuse A-tüüpi hinnanguks. Mõningaid väljundsuuruse määramatuse komponente ei ole võimalik antud katsetulemuste statistilise töötlemise abil hinnata. Kõiki selliseid määramatuse hinnanguid, milles ei kasutata statistilisi meetodeid, nimetatakse määramatuse B-tüüpi hinnanguteks. Kui mõne suuruse X (aine puhtus sertifikaadis, pipeti täpsusklass vms.) lubatud viga on antud kujul “ $\pm a$ ”, siis eeldatakse ühtlast e. riskülikjaotust. See tähendab, et suuruse tõeline väärtus asub vahemikus $x \pm a$, kusjuures võib omada selles vahemikus võrdse tõenäosusega ükskõik millist väärtust. Sellisel juhul leitakse suuruse X standardmääramatus järgnevast valemist:

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

Tulenevalt normaaljaotuse omadustest väljendab mõõtetulemuse standardmääramatus piire, mille sees paikneb mõõdetava suuruse tõeline väärtus $\sim 68\%$ tõenäosusega.

Sellest kõrgema usaldatavusega mõõtetulemuse saamiseks tuleb mõõtemääramatust $u_c(y)$ korrutada vastava katteteguriga k . Kui $k = 2$, siis saadakse mõõtetulemus usaldatavusega $\sim 95\%$.

Parameetrit $k \cdot u_c(y)$ tähistatakse U ja nimetatakse laiendmääramatuseks, mille defineeriv valem on $U = k \cdot u_c(y)$.

Liitstandardmääramatuse leidmiseks tuleb sisendsuuruste määramatused eelnevalt üle viia standardmääramatuse tasemele.

Kui väljundsuurus Y sõltub mitmest sisendsuurusest $X_1, X_2 \dots X_n$:

$$Y = F(X_1, X_2 \dots X_n) \quad (5)$$

siis mittekorreleeruvate sisendsuuruste korral leitakse Y liitstandardmääramatus $u_c(y)$ sellise üldise avaldise abil:

$$u_c(y) = \sqrt{\left[\frac{\partial Y}{\partial X_1} u(x_1) \right]^2 + \left[\frac{\partial Y}{\partial X_2} u(x_2) \right]^2 + \dots + \left[\frac{\partial Y}{\partial X_n} u(x_n) \right]^2} \quad (6)$$

Lihtsamate avaldiste puhul üldine eeskiri (võrrand 3) lihtsustub:

Kui mõõtetulemus saadakse valemist $y=a+b$, kus a ja b on sisendsuurused, siis

$$u_c(y) = \sqrt{u(a)^2 + u(b)^2} \quad (7)$$

$$\text{Kui } y = \frac{a \cdot b}{c}, \text{ siis } \frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a} \right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b} \right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c} \right)^2} \quad (8)$$

$$y=f(a) \quad u(y) = \frac{dy}{da} u(a) \quad (9)$$

Liitstandardmääramatust saab kõige mugavamalt arvutada Kragteni meetodi abi, kus osatuletiste leidmisel kasutatakse lihtsustust [39]:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + \Delta x_i) - y(x_i)}{\Delta x_i} \quad (10)$$

Määramatus on vajalik mõõtetulemuse usaldusväärsuse hindamiseks. Samuti saadakse määramatuse hindamise tulemusena olulist infot mõõtemetodi kohta. Sisendsuuruste x_i määramatuste osakaalu mõõtetulemuse määramatusse ehk määramatuse indekseid leitakse järgmiselt [40]:

$$\%(x_i) = \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2}{\sum_j \left(\frac{\partial y}{\partial x_j} u(x_j) \right)^2} \cdot 100\% \quad (11)$$

2.7 ISO GUM meetod mõõtemääramatuse hindamiseks [41]

ISO GUM meetodi järgi toimub määramatuse hindamine alljärgnevate etappide kaupa:

- 1) Mõõtesuuruse määratlemine** (defineerimine)
- 2) Mõõtmise matemaatilise mudeli koostamine.** See on matemaatiline avaldis, kus kõigi mõõtmist mõjutavate suuruste abil arvutatakse välja mõõtetulemus.
- 3) Määramatuse allikate identifitseerimine.** Tavaliselt tuleneb enamus määramatuse allikatest mudelis ilmutatud kujul esinevatest suurustest (st suurustest, mis on mudelis sees). Seejuures võib ühele sisendsuurusele vastata mitu määramatuse allikat. Mõned võivad tuleneda ka mudelis ilmutamata kujul esinevatest suurustest (st suurustest, mis on olulised, kuid mida mudel ei sisalda). Sellisel juhul on vaja mudelit modifitseerida.
- 4) Vajadusel mudeli modifitseerimine.**
- 5) Sisendsuuruste väärtuste arvutamine ning mudeli abil väljundsuuruse väärtuse arvutamine**
- 6) Määramatuse komponentide hindamine.** Määramatuse komponentide hindamiseks kasutatakse olenevalt komponendist erinevaid mooduseid ning saadavad määramatuse hinnangud on enamasti erinevat tüüpi. Edasiste arvutuste tegemiseks tuleb kõik määramatuse komponendid teisendada standardmääramatuseks.
- 7) Väljundsuuruse liitstandardmääramatuse arvutamine**

8) Tulemuse esitamine. Tulemus esitatakse laiendmääramatusega $k = 2$ tasemel,

9) Tulemustest järelduste tegemine. See on oluline mõõtetulemuse usaldusväärsuse hindamiseks ja mõõtmismeetodi optimeerimiseks.

ISO meetodi eelised:

1) Lähenemine on sisuline ja füüsikaliselt korrektne.

2) On hea vahend mõõtmismeetodi optimeerimiseks ja mõõtmiste kavandamiseks

ISO meetodi puudused:

Meetod annab häid tulemusi vaid siis, kui kõik olulisemad määramatuse allikad on leitud ja neile vastavad komponendid adekvaatselt hinnatud. Vastasel korral meetod kaldub andma allahinnatud määramatuse hinnanguid. See probleem on eriti oluline keemiliste mõõtmiste juures, kus määramatuse allikad on enamasti küll teada, aga neile vastavate komponentide kvantiteerimine on sageli väga keeruline.

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

Paberi pinnalt aatomitest elektronkiirega initsieeritud röntgenkiirguse (raua K_{α} -joon 6.404 keV) intensiivsus on võrdeline raua aatomite hulgaga kiiritatud pinnast (vt. punkt 2.5). Sellest lähtudes kasutati tundmatu rauasisaldusega tindikirjas raua kvantiteerimiseks kalibreerimisgraafiku meetodit, kus x-teljel on raua pindkontsentratsioonid ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$) ja y-teljel vastavad keskmistatud signaalide intensiivsused. Termin „pind“ all peetakse silmas pindkihti, millel on oma paksus. Selle paksuse määrab ära röntgenkiirte emiteerumissügavus.

3.1 Kasutatud vahendid

3.1.1 Kemikaalid

Mohr'i sool – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 392,14$) Sigma, min 99%

Tanniinipulber

Kummiaraabik – (Acacia Gum), Fluka

Vesinikkloriidhape – HCl, Merck, Suprapur 30%

3.1.2 Kasutatud laborinõud

Standardtindilahuste valmistamiseks kasutatud nõud:

Koonilised kolvid 200 ml – 3 tk, standardtindilahuse komponentide kokku segamiseks

Koonilised kolvid 200 ml – 3 tk, standardtindilahuste filtreerimiseks

Lehter

Klaaspulk

Mõõtkolb 200 ml, kummiaraabiku lahuse valmistamiseks

Mõõtkolb 10 ml ($\pm 0,04$) standardtindilahuste tiheduse määramiseks

AAS-iga analüüsiks kasutatud nõud:

Mõõtkolvid 100 ml ($\pm 0,15$) – 15 tk

Mõõtkolvid 50 ml ($\pm 0,09$) – 6 tk

Automaatpipett 20 μl ($\pm 0,0005$) – 1 tk

Pipett 1 ml – 1 tk

Pipett 2 ml ($\pm 0,15$) – 1 tk

Pipett 5 ml ($\pm 0,10$) – 1 tk

Pipett 10 ml ($\pm 0,03$) – 1 tk

3.1.3 Kasutatud aparatuur

kaal – Sartorius ME235S

kaal – Mettler Toledo B154 S

mõõtemikroskoop

joonlaud

täitesulepea

AAS – Aatomabsorptsioon spektromeeter Perkin-Elmer AAS 2100

SEM/EDS – Leo Supra 35 koos EDS-detektoriga Röntec Xflash 3001

3.2 Standardite valmistamine

Kaliibrimisgraafiku meetodi puhul on oluline, et standardid sarnaneksid võimalikult palju uuritavale proovile. Käesolevas töös imiteeriti vana kirjutist, tõmmates täitesulepeaga lisandivabale Whatmani-paberile jooni. Tindis oleva raua kontsentratsioon oli teada. Tõmmatud joonte laius oli visuaalsel hindamisel väga sarnane originaali kirjajoone laiusega. Paber liimistati eelnevalt želatiiniga, mis kuni 19-nda sajandini oli üks tavalisemaid liimistusvahendeid [16]. Kolme erineva rauasisaldusega tindiga tõmmati iga ühega 40 joont. Sulepead kaaluti enne ja pärast joonte tõmbamist, et teada saada paberile kantud tindilahuse mass.

3.2.1 Standardtindilahuste valmistamine

Raua kontsentratsiooni $C_{\text{pind_std}(i)}$ leidmiseks tindikirjas peab teada olema raua kontsentratsioon tindilahuses. Täpse rauasisaldusega $c_{\text{tint}(i)}$ standardtindilahuse

valmistamine kaalumise teel on komplitseeritud, kuna tint ei ole täiesti homogeenne ja seismisel moodustub lahusesse mahukas sade (vt eespool). Lahuste valmistamise baasiks võeti J. Neeveli poolt kirjeldatud retsept [12]. 200 ml kummiaraabikuvesilahuses lahustati 12, 18 ja 24 g Mohri soola, millele lisati ka tanniinipulber. Tanniini ja kummiaraabiku kontsentratsioon oli kõigis kolmes lahuses ühesugune: vastavalt 0,05 ja 0,03 g/ml. Keskmise (18g Mohri soola sisaldusega) lahuse raua ja tanniini moolsuhteks valiti vastavalt 5,5 : 1 (vt eespool). Lahustel lasti mõnda aega seista ning seejärel nad filtreeriti läbi puuvillase vatitüki kaks korda. Nii valmistatud lahused olid enam-vähem stabiilsed edasise eksperimendi jaoks. Kummiaraabiku lahus valmistati lahustades 200 ml vees 20,52 g kummiaraabikut. Saadud lahust võeti 61 ml ja viidi 200 ml kolbi, kuhu segati kokku tint.

3.2.2 Standardtindilahuste kontsentratsiooni määramine

Täpsed tindilahuste kontsentratsioonid $c_{\text{tint}(i)}$ raua suhtes määrati leek-aatomabsorptsioonspektromeetriga (AAS). Määramiseks kasutati lainepikkust 248,3 nm. Leegi töögaasideks olid atsetüleen ja õhk.

Kaliibrimislahuste valmistamine

1 mg/ml raua kontsentratsiooniga emalahuse valmistamiseks kaaluti 0,7002 g Mohr'i soola ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), millele lisati 0,5 ml kontsentreeritud (30%) soolhapet, lahuse ruumala viidi 100 ml-ni. Saadud lahusest pipeteeriti 10 ml teise 100 ml-sse kolbi ja sealt omakorda 10 ml järgmisse 100 ml-sse kolbi, saadi raua standardlahus kontsentratsiooniga 0,01 mg/ml, mida kasutati kaliibrimisgraafiku lahuste valmistamisel.

Kaliibrimislahused valmistati kontsentratsioonidega: 0,4; 1,0; 2,0; 4,0 ja 6,0 $\mu\text{g/ml}$ raua ionide suhtes. Selleks pipeteeriti viide 50 ml-sse kolbi vastavalt 2, 5, 10, 20 ja 30 ml raua standardlahust (kontsentratsiooniga 0,01 mg/ml), igasse kolbi lisati 0,5 ml soolhapet. Kuna uuritavad standardtindilahused sisaldasid lisaks rauale ka tanniini ja kummiaraabikut, lisati AAS-iga määramiseks valmistatud kaliibrimislahustele samuti vastavad hulgad neid komponente. Kolvid täideti deioniseeritud veega märgini. Analüüsiks valmistati ka null-lahus, mis sisaldas kõiki teisi nimetatud komponente peale raua. Seejärel mõõdeti kõikide lahuste neelduvused null-lahuse suhtes ning koostati kaliibrimisgraafik.

Standardtindilahuste ettevalmistamine analüüsiks

AAS-iga analüüsimiseks lahjendati standardtindilahuseid 5000 korda, viies fikseeritud ruumalaga automaatpipetiga 20 µl tinti 100 ml kolbi, lisati 1 ml 30%-st soolhapet ja täideti deioniseeritud veega märgini. Igast kontsentratsioonist $c_{\text{tint}(i)}$ valmistati viis paralleeli, kokku 15 lahust kontsentratsioonidega $c_{\text{tint}(i)\text{AAS}}$.

3.2.3 Standardtindilahuse kontsentratsiooni määramine ICP-AES-iga

AAS-iga saadud tulemuste kontrollimiseks lasti määrata keskmise kontsentratsiooniga $c_{\text{tint}(2)}$ standardtindilahust induktsioonplasma-aatomemissioonspektromeetriga OÜ Tartu Keskkonnauuringute laboris. Analüüsi vastavalt metoodikale EN ISO 11885, lainepikkusel 259,94 nm.

3.3 Originaalproovide valik

Käesoleva töö uurimisobjektiks on dokument 18. sajandist. (Tartu Ülikooli Raamatukogu Ennistuskusest). Seetõttu võib eeldada, et uuritava objekti paber on valmistatud kaltsupaberist (puuvillasest või linasest kiust), liimistatud želatiiniga ning ei sisalda täitega värvaineid (vt. punkt 2.2)

Analüüsi teostamiseks võeti kolm väikest kirjajoonega tükikest erinevatest kohtadest diagonaalis üle lehe. Valikul lähtuti ka sellest, et standardite jooned ja originaalist välja lõigatud jooned oleksid võimalikult sarnased.

3.4 Analüüs SEM/EDS-iga

Käesolevas töös kasutati SEM-i mudelit Leo Supra 35 koos EDS-detektoriga Röntec Xflash 3001. Elektronide kiirenduspinge oli 16.31 kV.

Pildi registreerimiseks kasutati tagasipeedeldunud elektrone, kuna sekundaarelektronidega saadud pildil ei olnud võimalik tinti paberist eristada.

Igast standardist valiti kaliibrimiskõvera koostamiseks diagonaalis üle paberilehe mitu proovitükikest pindalaga $< 0,5 \text{ cm}^2$. Proovid kinnitati kahepoolse teibiga spetsiaalsele alumiiniumist alusele ja kaeti juhtivuse tekitamiseks 1 nm paksuse Pt kihiga.

Nii standarditel kui originaalproovitükikestel valiti pinnaanalüüsiks $\sim 400\ 000\ \mu\text{m}^2$ riskülikukujulised alad. Analüütilise signaalina kasutati üle nende riskülikute keskmistatud EDS-i signaale $S_{\text{orig}}, S_{\text{std}(i)}$ (mis vastavad raua energiale 6.404 keV). Raua sisaldus tindikirjata paberipinnal oli allpool detekteerimispiiri, mistõttu käesoleva töö lõpptulemuse arvutustes jäeti taustaga korrigeerimine välja.

4. MÕÕTEMÄÄRAMATUSE HINDAMINE

Mõõtetulemuse mõõtemääramatuse hindamisel on kasutatud ISO GUM meetodit (vt punkt 2.7).

4.1 Mõõtesuuruse defineerimine

Mõõtesuuruseks on $C_{\text{pind_orig}}$ - keskmine üldraua (nii Fe^{2+} kui Fe^{3+} ioonid kokku) sisaldus paberi pindkihis paberi tindikirja all oleva pinnaühiku kohta [$\mu\text{g}/\text{mm}^2$] :

$$C_{\text{pind_orig}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{s}, \quad (12)$$

kus m_{Fe} on raua mass ja s kirjaaluse paberi pindala.

Pindkihi paksus, kust detekteeritav röntgenkiirgus emiteerub, sõltub elektronsondi kiirendusenergiast ja maatriksist. See paksus on mõõtesuuruse $C_{\text{pind_orig}}$ lahutamatu osa. Täpset emiteerumissügavust on raske hinnata, kuna tegemist on poorse ja mittehomogeense materjaliga. Keskmiseks röntgenkiirte emiteerumise sügavuseks pabermaterjali puhul hinnati mõned mikromeetrid. Kuna detektorisse jõudev röntgenkiirguse intensiivsus ja energia sõltub emiteerumissügavusest, siis erinevate materjalide võrdlemisel peab pindkihi paksuste erinevusi tulemuste interpreteerimisel arvestama.

Käesolevas töös valiti standardite materjal võimalikult sarnane originaali materjalile ja eeldati, et pindkihi paksus on ühesugune.

4.2 Matemaatilise mudeli koostamine

Mõõtesuuruse $C_{\text{pind_orig}}$ leidmiseks kasutati eeldust, et emiteeruva kiirguse intensiivsus on määratava elemendi aatomite hulgast ehk kontsentratsioonist lineaarses sõltuvuses (sarnased maatriksid ja suhteliselt kitsas kontsentratsioonide vahemik) [37]:

$$S_{\text{std}(i)} = b_0 + b_1 \cdot C_{\text{pind_std}(i)}, \quad (13)$$

kus $S_{\text{std}(i)}$ on i -nda standardil EDS-iga mõõdetud keskmistatud signaali intensiivsus ja $C_{\text{pind_std}(i)}$ [$\mu\text{g}/\text{mm}^2$] on raua pindkontsentratsioon i -ndal standardil. b_0 ja b_1 on vastavalt sirge algordinaat ja tõus.

Raua pindkontsentratsiooni leidmiseks originaalproovil kasutatakse seost (14) :

$$C_{\text{pind_orig}} = \frac{S_{\text{orig}} - b_0}{b_1}, \quad (14)$$

kus S_{orig} on originaalproovil erinevatest kohtadest mõõdetud signaalide keskmistatud intensiivsus.

Sirge tõus ja algordinaat leiti järgmiselt:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n C_{\text{pind_std}(i)} \cdot S_{\text{std}(i)} - n \cdot \bar{C}_{\text{pind_std}} \cdot \bar{S}_{\text{std}}}{\sum_{i=1}^n C_{\text{pind_std}(i)}^2 - n \cdot \bar{C}_{\text{pind_std}}^2} \quad (15a)$$

$$b_0 = \frac{\bar{S}_{\text{std}} \sum_{i=1}^n C_{\text{pind_std}(i)}^2 - \bar{C}_{\text{pind_std}} \sum_{i=1}^n C_{\text{pind_std}(i)} S_{\text{std}(i)}}{\sum_{i=1}^n C_{\text{pind_std}(i)}^2 - n \cdot \bar{C}_{\text{pind_std}}^2}, \quad (15b)$$

kus $C_{\text{pind_std}(i)}$ ja $S_{\text{std}(i)}$ on samad, mis varem juba nimetatud. n on kaliibrimisgraafikul olevate punktide arv. Standardite pindkontsentratsioon $C_{\text{pind_std}(i)}$ [$\mu\text{g}/\text{mm}^2$] arvutati järgmiselt:

$$C_{\text{pind_std}(i)} = \frac{m_{\text{std}(i)} \cdot c_{\text{tint}(i)}}{l_{\text{std}(i)} \cdot w_{\text{std}(i)} \cdot \rho_{\text{std}(i)}} \cdot 1000, \quad (16)$$

kus $m_{\text{std}(i)}$ [mg] on i -nda tindi lahuse mass, mis kulus joonte tõmbamiseks (leitud sulepea kaalumise teel enne ja pärast 40 joone tõmbamist), $c_{\text{tint}(i)}$ [mg/ml] on i -nda standardlahuse AAS-iga määratud raua kontsentratsioon, leitud, $l_{\text{std}(i)}$ [mm] on i -nda standardi 40 joone

kogupikkus, $w_{\text{std}(i)}$ [mm] on i -nda standardi keskmine joone laius ja $\rho_{\text{std}(i)}$ [mg/ml] on i -nda standardlahuse tihedus ja kordaja 1000 [$\mu\text{g}/\text{mg}$] on ühikute teisendaja.

Valemid 14 – 16 kokku moodustavad käesolevas töös matemaatilise mudeli.

4.3 Mõõtemääramatuse allikate identifitseerimine

Käesolevas punktis käsitletakse mudelis ilmutatud ja ilmutamata allikaid

4.3.1 Paberile kantud standardtindilahuse mass $m_{\text{std}(i)}$

Kulunud tindi mass leiti enne ja pärast joonte tõmbamist sulepea kaalumiste vahest. Sulepea tõstmiseks kasutati ainult pintsette. Massi määramatus tuleneb kaalumise protseduurist. Kasutati elektroonilist kaalu. Kaalumisest tulenevat määramatust põhjustavad põhiliselt kaalumise korduvuse komponent, digitaalse näidu ümardamine ja kaalu triiv. Massi määramatust mõjutavad ka õhu üleslükkejõud ja õhuniiskuse mõju.

4.3.2 Standardtindilahuse kontsentratsioon $c_{\text{tint}(i)}$

SEM/EDS-iga mõõtmise jaoks standardtindilahuste kontsentratsioon saadi järgmisest seosest:

$$c_{\text{tint}(i)} = \frac{A_{\text{tint}(i)\text{AAS}} - b_{0\text{AAS}}}{b_{1\text{AAS}}} \cdot \frac{V_{100}}{V_{\text{pip}(0,02)}}, \quad (17)$$

kus $A_{\text{tint}(i)\text{AAS}}$ [AU] on AAS-iga mõõtmiseks lahjendatud i -nda standardlahuse neelduvus, V_{100} [ml] - kolvi ruumala, $V_{\text{pip}0,02}$ [ml] automaatpipetiga võetud tindilahuse ruumala, $b_{0\text{AAS}}$ ja $b_{1\text{AAS}}$ on vastavalt kalibreerimisgraafiku algordinaat ja tõus.

Tindilahuse kontsentratsiooni leidmisest tuleneval määramatusel on järgmised allikad:

4.3.2.1 Kaliibrimislahuse kontsentratsioon $c_{\text{std}(i)\text{AAS}}$

Kaliibrimislahuste kontsentratsioonid arvutati järgmiselt:

$$c_{\text{std}(1)\text{AAS}} = \frac{m_{\text{Mohr}} \cdot P_{\text{Mohr}} \cdot M_{\text{Fe}} \cdot 2 \cdot V_{\text{pip}(10)}}{M_{\text{Mohr}} \cdot 3 \cdot V_{100}} \cdot \frac{V_{\text{pip}(2)}}{V_{50}}, \quad (18a)$$

$$c_{\text{std}(2)\text{AAS}} = \frac{m_{\text{Mohr}} \cdot P_{\text{Mohr}} \cdot M_{\text{Fe}} \cdot 2 \cdot V_{\text{pip}(10)}}{M_{\text{Mohr}} \cdot 3 \cdot V_{100}} \cdot \frac{V_{\text{pip}(5)}}{V_{50}}, \quad (18b)$$

$$c_{\text{std}(3)\text{AAS}} = \frac{m_{\text{Mohr}} \cdot P_{\text{Mohr}} \cdot M_{\text{Fe}} \cdot 2 \cdot V_{\text{pip}(10)}}{M_{\text{Mohr}} \cdot 3 \cdot V_{100}} \cdot \frac{V_{\text{pip}(10)}}{V_{50}}, \quad (18c)$$

$$c_{\text{std}(4)\text{AAS}} = \frac{m_{\text{Mohr}} \cdot P_{\text{Mohr}} \cdot M_{\text{Fe}} \cdot 2 \cdot V_{\text{pip}(10)}}{M_{\text{Mohr}} \cdot 3 \cdot V_{100}} \cdot \frac{2 \cdot V_{\text{pip}(10)}}{V_{50}}, \quad (18d)$$

$$c_{\text{std}(5)\text{AAS}} = \frac{m_{\text{Mohr}} \cdot P_{\text{Mohr}} \cdot M_{\text{Fe}} \cdot 2 \cdot V_{\text{pip}(10)}}{M_{\text{Mohr}} \cdot 3 \cdot V_{100}} \cdot \frac{3 \cdot V_{\text{pip}(10)}}{V_{50}}, \quad (18e)$$

kus, m_{Mohr} [g] tähistab võetud Mohr'i soola massi, M_{Mohr} [g/mol] – Mohr'i soola molaarmassi, M_{Fe} [g/mol] – raua molaarmassi, P_{Mohr} – Mohr'i soola puhtust, $V_{\text{pip}(2)}$, $V_{\text{pip}(5)}$ ja $V_{\text{pip}(10)}$ [ml] - vastavalt 2, 5 ja 10 ml mahtpipetiga võetud lahuse kogust, V_{50} ja V_{100} [ml] – 50 ja 100 ml mõõtkolbide ruumalad. Kuna kaliibrimislahuseid valmistati erinevaid pipette kasutades, on neil ka erinevad määramatuse absoluutväärtused, kuid määramatuse komponendid on kõigil samad:

Mohr'i soola mass m_{Mohr} - massi määramatust põhjustavad põhiliselt kaalumise korduvuse komponent, digitaalse näidu ümardamine ja kaalu triiv.

Mohr'i soola puhtus P_{Mohr} - Tootja poolt garanteeritud puhtus on min 99 %.

Mohr'i soola molaarmass M_{Mohr} – ühendite molaarmassi määramatus leitakse kõikide ühendis olevate aatomite aatommasside määramatuste kaudu [43]

Raua molaarmass M_{Fe}

Mõõtkolbide ruumalad V_{50} , V_{100} – Lahuse ruumala määramatuse komponendid on tootja poolt omistatud kaliibrimise määramatus, kolvi täitmisest tulenev määramatus ja temperatuuriefektist tulenev määramatus.

Mahtpipettide ruumalad $V_{\text{pip}(2)}$, $V_{\text{pip}(5)}$, $V_{\text{pip}(10)}$ - Pipeteeritud ruumala määramatuse komponendid on tootja poolt omistatud kaliibrimise määramatus, kolvi täitmisest tulenev määramatus ja temperatuuriefektist tulenev määramatus.

4.3.2.2 Kaliibrimislahuse neelduvuse näit $A_{\text{std}(i)}_{\text{AAS}}$

AAS-i neelduvuse määramatus tuleneb põhiliselt näidu korduvusest, baasjoone triivist ajas ja digitaalse näidu ümardamisest.

4.3.2.3 Lahjendatud standardtindilahuse neelduvuse näit $A_{\text{tint}(i)}_{\text{AAS}}$

Lisaks eelmises punktis (4.3.2.2) loetletud määramatuse allikatele, kajastab $A_{\text{tint}(i)}_{\text{AAS}}$ määramatus ka standardtindilahuste reprodutseeritavust.

4.3.2.4 Standardtindilahuse lahjendamiseks kasutatud automaatpipeti ruumala $V_{\text{pip}(0,02)}$

Pipeteeritud ruumala määramatuse allikad on temperatuuriefektid, pipeti täitmise ja kaliibrimise määramatused

4.3.2.5 Standardtindilahuse lahjendamiseks kasutatud 100 ml mõõtkolvi ruumala V_{100}

Lahuste ruumala määramatuse arvutamisel võetakse arvesse tootja poolt omistatud ruumala määramatus, täitmisest ja temperatuuriefektidest tulenevaid määramatuse komponente.

4.3.3 Standardtindilahuse tihedus $\rho_{\text{std}(i)}$

Standardlahuste tihedused $\rho_{\text{std}(i)}$ [mg/ml] määrati samal temperatuuril, mille juures tõmmati standardjooned paberile so $22,6 \pm 0,2^\circ \text{C}$. Tiheduste määramatuste leidmisel arvestati 10 ml mõõtkolvi kaliibrimisest, kolvi kaalumiste korduvusest, kaalu digitaalse näidu ümardamisest ja kaalu triivist tulenevaid määramatuse allikaid.

4.3.4 Standardite joonte pikkus ja laius $I_{std(i)}$, $W_{std(i)}$

Joonte pindala määramatus koosneb joonte pikkuse ja pindala määramatustest. Pikkuse määramatus on määratud joonlauaga mõõtmisest tuleneva määramatusega (joonlaua kalibreerimise määramatus ja lugemi vaatamisest tingitud määramatus).

Joonte laiuse määramatus tuleneb joonte laiuse ebaühtlusest ja mõõtmise ebatäpsusest. Laiuse mõõtmiseks kasutati mõõtemikroskoopi.

4.3.5 SEM/EDS-i signaali intensiivsus $S_{std(i)}$, S_{orig}

Keskmistatud signaali intensiivsuse määramatusel on järgmised allikad:

1. Samal standardil erinevates pinna piirkondades tehtud mõõtmiste signaalide intensiivsute erinevusi põhjustavad a) paberi pinna mittehomogeensus ja b) tindiosakeste ebaühtlane jaotus pinnal, c) fluktuatsioonid elektronkiire energias d) oma olemuselt juhuslik röntgenkvandi emiteerumise protsess.
2. EDS-i spektril piikide kattumine. Raua K_{α} (6.404 KeV) ja mangaani K_{β} (6.49 KeV) jooned spektril kattuvad.
3. Standardite ja originaali erinev tindi imamisvõime, mis põhjustab detekteeritava raua erinevatele sügavustele migreerumise paberis.
4. Standardite ja originaali vaheline maatriksite erinevus.

4.4 Määramatuse komponentide hindamine ja suuruste arvutamine

Lõpptulemuse liitstandardmääramatuse (Kragteni meetodil), kõikide sisendsuuruste (liit)standardmääramatuste arvutamine, samuti lähteandmed, on vormistatud MS Exceli keskkonnas. Failide väljatrükid on toodud Lisades 1 – 2. Failid on saadaval autori käest.

4.4.1 Standardtindilahuse massi määramatus $u(m_{\text{std}(i)})$

Kasutati elektroonilist kaalu Sartorius ME235S. Kaalu korduvuse komponent $u(m_{\text{std}(i)}, \text{kor})$ leiti eksperimentaalselt: sulepead kaaluti enne ja pärast 40 joone tõmbamist 10 korda, kokku 60 kaalumist. Nendest andmetest leiti kaalumise korduvuse määramatus vastavalt EURACHEM/CITAC juhisele [42] ja tulemuseks saadi 0.0000138 g. Kaalumise määramatuse triivi komponenti $u(m_{\text{std}(i)}, \text{triiv})$ antud töös eraldi ei määratud, kuid tuginedes varasematele hinnangutele on see antud kaalu puhul $\pm 0,00001$ g. See suurus on riskülikjaotusega (vt. võrrand (4), seega määramatuse triivi komponent on: $0.00001/\sqrt{3} = 0.0000058$ g. Digitaalse näidu ümardamisest tingitud määramatus on pool kaalu näidu viimasest kohast, so viiekohalise kaalu puhul 0,000005 g, (riskülikjaotus), seega $u(m_{\text{std}(i)}, \text{üm}) = 0,000029$ g. Massi määramatust mõjutavad õhu üleslükke jõud ja õhuniiskuse mõju jäeti määramatuse arvutamisel välja, kuna see on väga väike.

Vastavalt võrrandile (6) saadi paberile kantud tindilahuse massi standardmääramatuseks:

$$u(m_{\text{std}(i)}) = \sqrt{u(m_{\text{std}(i)}, \text{kor})^2 + u(m_{\text{std}(i)}, \text{triiv})^2 + u(m_{\text{std}(i)}, \text{üm})^2} = 0,000015 \text{ g}$$

Arvutustest on näha, et kõige suurema osakaaluga on kaalumise korduvuse standardmääramatus.

Vt. Lisa 1.1

4.4.2 Standardtindilahuse kontsentratsiooni määramatus $u(c_{\text{tint}(i)})$

Standardtindilahuste raua sisalduseks saadi valemit (17) ja Kragteni meetodit kasutades 7,33; 11,12 ja 14,57 mg/ml ja vastavateks standardmääramatusteks 0,14; 0,20 ja 0,26 mg/ml. ICP-AES-iga teha lastud mõõtmise tulemuseks saadi keskmise kontsentratsiooniga lahusel 11,00 mg/ml mõõtemääramatusega 0,22 mg/ml. Määramatusehinnangute põhjal võib öelda, et tulemused on omavahel kooskõlas.

Vt. Lisa 2.6 – 2.7

4.4.2.1 Kaliibrimislahuste kontsentratsioonide määramatused $u(c_{\text{std}(i)\text{AAS}})$

Kaliibrimislahuste kontsentratsioonide määramatused arvutati Kragteni meetodil, kasutades allpool toodud sisendsuuruste määramatuse hinnanguid ja valemeid 18a-e :

Tabel 4. Kaliibrimislahuste kontsentratsioonide määramatused.

$c_{\text{std}(1)\text{AAS}}$ [µg/ml]	$c_{\text{std}(2)\text{AAS}}$ [µg/ml]	$c_{\text{std}(3)\text{AAS}}$ [µg/ml]	$c_{\text{std}(4)\text{AAS}}$ [µg/ml]	$c_{\text{std}(5)\text{AAS}}$ [µg/ml]
0,397	0,992	1,984	3,969	5,953
$u(c_{\text{std}(1)\text{AAS}})$ [µg/ml]	$u(c_{\text{std}(2)\text{AAS}})$ [µg/ml]	$u(c_{\text{std}(3)\text{AAS}})$ [µg/ml]	$u(c_{\text{std}(4)\text{AAS}})$ [µg/ml]	$u(c_{\text{std}(5)\text{AAS}})$ [µg/ml]
0,004	0,008	0,017	0,031	0,044

Vt. Lisa 2.3a – e.

Molaarmasside määramatused $u(M_{\text{Mohr}})$, $u(M_{\text{Fe}})$

Alljärgnevas tabelis on toodud Mohr'i soola $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ koostisesse kuuluvate elementide aatommassid a koos standardmääramatustega $u(a)$ [43]:

Tabel 1. Aatommasside määramatused.

Element	kordaja	a_i [g/mol]	$u(a_i)$ [g/mol]
N	2	14,00674	0,00004
Fe	1	55,84700	0,00173
O	14	15,99940	0,00017
H	20	1,00744	0,00004
S	2	32,06600	0,00346

Seega, $M_{\text{Mohr}}=392,14$ g/mol ning

$$u(M_{\text{Mohr}}) = \sqrt{[2 \cdot u(A_N)]^2 + [1 \cdot u(A_{Fe})]^2 + [14 \cdot u(A_O)]^2 + [20 \cdot u(A_H)]^2 + [2 \cdot u(A_S)]^2} = 0,08 \text{ g/mol}$$

Tabelist 1 on näha ka $u(M_{\text{Fe}})$ väärtus.

Vt. Lisa 2.1.

Mohr'i soola massi määramatus $u(m_{\text{Mohr}})$

Massi määramatust arvutati sama skeemi järgi nagu toodud p. 4.4.1. Kuna soola kaalumiseks kasutati neljakohalist kaalu (Mettler Toledo B154-S), siis triivi $u(m_{\text{Mohr}}, \text{triiv})$ ja näidu ümardamisest $u(m_{\text{Mohr}}, \text{üm})$ tingitud määramatuse komponendid on vastavalt $0.0001/\sqrt{3} = 0.000058 \text{ g}$ ja $0.00005/\sqrt{3} = 0.000029 \text{ g}$. Kaalu korduvuse määramatus võeti tootja manuaalist ja see on $0.0001/\sqrt{3} = 0.000058 \text{ g}$. Mohr'i soola massi standardmääramatuseks $u(m_{\text{Mohr}})$ saadi 0.00009 g .

Vt. Lisa 2.1.

Mohr'i soola puhtuse määramatus $u(P_{\text{Mohr}})$

Kasutatud Mohr'i soola puhtuseks on vastavalt tootja poolt antud infole vähemalt 99 %. Eeldati, et puhtus võib olla võrdse tõenäosusega piirides 99 .. 100. Seega, puhtuse arvvaartuse hinnang on 99,5 % ehk $P_{\text{Mohr}} = 0,995$, mille määramatus $u(P_{\text{Mohr}}) = 0.005/\sqrt{3} = 0.0029$.

Vt Lisa 2.1.

Mahtpipettide ruumalade määramatused $u(V_{\text{pip}(2)})$, $u(V_{\text{pip}(5)})$, $u(V_{\text{pip}(10)})$

Pipettide kaliibrimise määramatuse $u(V_{\text{pip}(i)}, \text{kal})$ leidmise aluseks võeti tootja poolt lubatud viga ($2 \text{ ml} \pm 0,015$; $5 \text{ ml} \pm 0,01$; $10 \text{ ml} \pm 0,03$). Mahtpipettide täitmisest tuleneva määramatuse $u(V_{\text{pip}(i)}, \text{täit})$ arvutamiseks kasutati varem TÜ analüütilise keemia õppetooli laboris leitud määramatuse hinnangut: 0,4% pipeti ruumalast. Pipettide kasutamisel oli labori temperatuur 21°C , st $\Theta = \pm 1^\circ \text{C}$. Vee soojuspaisumiskoeffitsient $\gamma_v = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } 1/^\circ \text{C}$. Iga pipeti jaoks temperatuuriefektist põhjustatud määramatus $u(V_{\text{pip}(i)}, \text{temp})$ leiti järgmise valemi abil:

$$u(V_i) = \frac{V_i \cdot \Theta \cdot \gamma_v}{\sqrt{3}} \quad (19)$$

Pipettide ruumala standardmääramatused avalduvad:

$$u(V_{\text{pip}(i)}) = \sqrt{u(V_{\text{pip}(i)}, \text{kal})^2 + u(V_{\text{pip}(i)}, \text{täit})^2 + u(V_{\text{pip}(i)}, \text{temp})^2}$$

ja tulemused on esitatud alljärgneva tabelina:

Tabel 2. Mahtpipettide ruumalade määramatused.

Pipett	$u(V_{\text{pip}(i)}, \text{kal})$ [ml]	$u(V_{\text{pip}(i)}, \text{täit})$ [ml]	$u(V_{\text{pip}(i)}, \text{temp})$ [ml]	$u(V_{\text{pip}(i)})$ [ml]
V_{pip2}	0,009	0,008	0,0002	0,012
V_{pip5}	0,006	0,020	0,0006	0,021
V_{pip10}	0,017	0,040	0,0012	0,044

Vt. Lisa 2.2.

Mõõtkolbide ruumalade määramatused $u(V_{50})$, $u(V_{100})$

Kolbide ruumala kaliibrimise määramatuse $u(V_i, \text{kal})$ arvutamise aluseks võeti tootja poolt lubatud viga (50 ml $\pm$ 0,09; 100 ml $\pm$ 0,15). Mõõtkolbi täideti hoolikalt ja tilkhaaval, seetõttu hinnati kolvi täitmise eksimuseks $\pm$ 1 tilk. Veetilga ruumala sõltub pipeti otsa kujust ja jämedusest, tavaline väärtus on 0,03 ml. Seega $u(V_i, \text{täit}) = 0,03/\sqrt{3} = 0,017$ ml.

Kolbide kasutamisel labori temperatuur oli 21° C ja temperatuuri efektist põhjustatud määramatus $u(V_i, \text{temp})$ leiti valemi (19) abil.

Kolbide ruumala standardmääramatus leiti analoogselt pipettide ruumala standardmääramatusega:

$$u(V_i) = \sqrt{u(V_i, \text{kal})^2 + u(V_i, \text{täit})^2 + u(V_i, \text{temp})^2}$$

ja tulemusteks saadi:

Tabel 3. Mõõtkolbide ruumalade määramatused.

Kolb	$u(V_{i,kal})$ [ml]	$u(V_{i,täit})$ [ml]	$u(V_{i,temp})$ [ml]	$u(V_i)$ [ml]
V ₅₀	0,052	0,017	0,006	0,055
V ₁₀₀	0,087	0,017	0,012	0,089

Vt. Lisa 2.2.

4.4.2.2 Kaliibrimislahuse neelduvuse näidu määramatus $u(A_{\text{std}(i)\text{AAS}})$

Instrumendist (AAS spektromeeter) tulenevat korduvuse määramatuse komponenti hinnati süstides sama lahust 5 korda ja mõõtes vastavaid neelduvusi. Korduvuse komponendiks $u(A_{\text{std}(i)\text{AAS},kor})$ sõltumata lahuse kontsentratsioonist saadi 0,0004 (kogutud standardhälve). Näidu ümardamisest tulenev määramatus $u(A_{\text{std}(i)\text{AAS},üm}) = 0.0005/\sqrt{3} = 0.0003$. Baasjoone triivi määrati mõõtes madalaima ja kõrgeima kontsentratsiooniga lahust 30 minuti so aja jooksul, mis kulus kalibreerimislahuste ja proovide analüüsiks antud spektromeetriga. Selle aja jooksul triivi lahuste neelduvuse näitades ei esinenud, seega määramatuse triivi komponenti arvutustesse ei võetud. Kõikide kaliibrimislahuste neelduvuse näitude määramatuseks saadi:

$$u(A_{\text{std}(i)\text{AAS}}) = \sqrt{u(A_{\text{std}(i)\text{AAS},kor})^2 + u(A_{\text{std}(i)\text{AAS},üm})^2} = 0,0005.$$

Vt. Lisa 2.4.

4.4.2.3 Lahjendatud standardtindilahuse AAS-i neelduvuse näidu määramatus $u(A_{\text{tint}(i)\text{AAS}})$

Määramatuse arvutusskeem on sama, mis eelmises lõigus toodud. Kuid siia lisandub instrumendist tingitud näidu kõikumisele veel iga kontsentratsiooni 5 paralleellahuse neeldumisinäitude kõikumine:

$$u(A_{\text{tint}(i)\text{AAS}}) = \sqrt{u(A_{\text{tint}(i)\text{AAS},kor})^2 + u(A_{\text{tint}(i)\text{AAS},üm})^2 + u(A_{\text{tint}(i)\text{AAS},rep})^2}$$

Viimane liige võtab arvesse proovilahuste lahjendamise reprodutseeritavuse. Tulemused on järgmised:

Tabel 5. AAS-i neelduvuse näidu määramatused.

	Tint1	Tint2	Tint3
$A_{\text{tint(i)}_AAS}$	0,079	0,119	0,154
$u(A_{\text{tint(i)}_AAS})$	0,0006	0,0009	0,0010

Vt. Lisa 2.5

4.4.2.4 Automaatpipeti ruumala määramatus $u(V_{\text{pip}(0,02)})$

Pipeti kaliibrimise määramatuse $u(V_{\text{pip}(i),\text{kal}})$ leidmise aluseks võeti tootja poolt lubatud viga $\pm 0,0005$ ml. Automaatpipeti täitmisest tulenevat määramatust hinnati järgmiselt: pipetti täideti keskmise kontsentratsiooniga standardtindilahusega 10 korda, võetud vedeliku kogus tühjendati eelnevalt kaalutud suletava korgiga anumasse, mis seejärel kaaluti. 10 kaalumise põhjal leiti pipeti täitmisest tulenev määramatus. Ruumala temperatuuriefekt arvutati valemi 19 järgi, arvestades et laboris temperatuur oli $21 \pm 1^\circ \text{C}$. Tulemused:

Tabel 6. Automaatpipeti ruumala määramatus.

Pipett	$u(V_{\text{pip}(0,02),\text{kal}})$ [ml]	$u(V_{\text{pip}(0,02),\text{täit}})$ [ml]	$u(V_{\text{pip}(0,02),\text{temp}})$ [ml]	$u(V_{\text{pip}(0,02)})$ [ml]
$V_{0,020}$	0,0003	0,0001	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,0004

Vt. Lisa 2.2.

4.4.3 Standardtindilahuse tiheduse määramatus $u(\rho_{\text{std}(i)})$

Standardtindilahuste tihedused (mg/ml) määrati temperatuuril $22,6 \pm 0,2^\circ \text{C}$ kasutades 10 ml mõõtkolbi.

Tihedused arvutati järgmiselt:

$$\rho_{\text{std}(i)} = \frac{m_{\text{tint}(i)+\text{kolb}} - m_{\text{kolb}}}{m_{\text{vesi}+\text{kolb}} - m_{\text{kolb}}} \cdot \rho_{\text{vesi}_22,6} \quad (20)$$

kus $m_{\text{tint}(i)+\text{kolb}}$ on tindilahusega i märgini täidetud kolvi mass [g], m_{kolb} on tühja kolvi mass [g], $m_{\text{vesi}+\text{kolb}}$ on destilleeritud veega märgini täidetud kolvi mass [g] ja $\rho_{\text{vesi}_22,6}$ on destilleeritud vee tihedus [g/ml] 22,6°C juures.

Masside määramatusi arvutati punktis 4.4.1 toodud skeemile. Massi määramatuse korduvuse komponendina $u(m, kor)$ kasutati siin (nii destilleeritud vee kui tindilahustega) täidetud kolvi 3-st kaalumisest saadud aritmeetilise keskmise standardhälvet.

10 ml mõõtkolb kaliibriti destilleeritud veega. Kolvi ruumalaks saadi 9,9705 ml standardmääramatusega 0,0003 ml. Igale tindilahusele arvutati tiheduse määramatus eraldi Kragteni meetodit kasutades, ning tulemused saadi järgmised:

Tabel 8. Standardtindilahuste tiheduste määramatused.

	$\rho_{\text{std}(i)}$ [g/ml]	$u(\rho_{\text{std}(i)})$ [g/ml]
Tint1	1,0331	0,0005
Tint2	1,0450	0,0006
Tint3	1,0604	0,0007

Vt. Lisa 1.2a – b.

4.4.4 Standardite joonte pikkuse ja laiuse määramatused $u(l_{\text{std}(i)})$, $u(w_{\text{std}(i)})$

Iga tindilahusega tõmmati 40 joont ($\dot{a} \sim 265$ mm) ja standard(1), standard(2) ja standard(3) joonte kogupikkused olid vastavalt 10538,7, 10582,4 ja 10451,1 mm. Pikkuse määramatus on suhteliselt väike: 11,6 mm kõigil standarditel ehk $\sim 0,1$ % joonte pikkusest, ja on määratud joonlaua kalibreerimisest tuleneva määramatusega $u(l, kal)$. ja lugemi võtmisest tingitud määramatusega $u(l, lug)$:

$$u(l_{\text{std}(i)}) = \sqrt{[u(l_{\text{std}(i)}, kal) \cdot 40]^2 + u(l_{\text{std}(i)}, lug)^2 \cdot 40}.$$

Joonlaua kalibreerimise määramatuseks võeti $0,5/\sqrt{3} = 0,289$ mm ja näidu vaatamisest tuleneva määramatuse hindamiseks mõõdeti üht joont 20 korda ja arvutati lugemite aritmeetilise keskmise standardhälve (0,02 mm).

Joonte laiuse määramatus tuleneb suures osas joonte endi laiuse ebaühtlusest, mitte mõõtemikroskoobiga mõõtmise ebatäpsusest, seetõttu joonte laiuse määramatuse arvutamiseks kasutati ainult 22 erinevast kohast mõõdetud laiuse aritmeetilise keskmise standardhälvet. Keskmiseks joonte laiuseks saadi 0,54 mm ja standardmääramatuseks 0,018 mm ehk 3,4% joonte laiusest.

Vt. Lisa 1.3 – 1.4.

4.4.5 SEM/EDS-i signaali intensiivsuse määramatus $u(S_{\text{std}(i)})$, $u(S_{\text{orig}})$

Kasutusel olnud SEM/EDS-i puhul oli elektronkiire energia väga stabiilne – maksimaalne muutus oli 0,2 % tunnis. Seetõttu, instrumendi elektronkiire ebastabiilsusest tulenevat määramatuse komponenti arvutustesse ei võetud. Teised signaali intensiivsuse määramatuse allikad (lisaks ka ebaühtlasest raua jaotumisest ja pinna enda keerulisest topograafiast tulenevad) võetakse kõik koos arvesse kordusmõõtmiste kaudu.

Piikide kattuvusest tulenevat määramatust ei pidanud selles töös arvestama, kuna objektide spektrites puudusid mangaani K_{α} (5,898 KeV) ja K_{β} (6.49 KeV) jooned üldse (vt. Lisa 3b, joon. 2). Samuti pole varem avaldatud töödest ilmnenu, et Mn oleks sageli esinev element vanades paberites/tintides, või kui ka on seda leitud, siis väga vähesel hulgal. M. Budnar jt [8] ja C. Remazeilles jt [9] on leidnud, et nende poolt uuritavates käsikirjades oli Mn 100-1000 korda vähem kui rauda.

Maatriksite erinevusest tingitud määramatust püüti vältida valides standardite tegemiseks originaaliga sarnane sule laius, paberi konsistents ja vanu traditsioone jälgiv liimistus.

Igal standardil tehti seitse paralleelmõõtmist ja originaalil üheksa paralleelmõõtmist erinevatest kohtadest:

Tabel 9. EDS-i keskmistatud signaali intensiivsuste määramatused.

	Standard(1)	Standard(2)	Standard(3)		Originaal
$S_{std(i)}$	31	44	49	S_{orig}	33
$u(S_{std(i)})$	1,1	1,9	2,2	$u(S_{orig})$	1,9

Vt. Lisa 1.5

4.4.6 Standardite pindkontsentratsioonide määramatus $u(C_{pind_std(i)})$

Standardite pindkontsentratsioonide väärtused, vastavad standardmääramatused saadi valemit 16 ja Kragteni meetodit kasutades (Vt. Lisa 1.6a – c). Kõik $C_{pind_std(i)}$ sisendsuuruste ja nende määramatused ja suhtelised kaalud on esitatud alljärgnevas tabelis:

Tabel 10. Standardite pindkontsentratsioonide $C_{pind_std(i)}$ määramatuste analüüsi koond.

	$C_{pind_std(1)}$			$C_{pind_std(2)}$			$C_{pind_std(3)}$		
Väärtused [$\mu\text{g}/\text{mm}^2$]	0.121			0.151			0.185		
$u_c(C_{pind_std(i)})$ [$\mu\text{g}/\text{mm}^2$]	0.005			0.006			0.007		
Suhteline u_c [%]	3.7			3.7			3.7		
Sisend- suurused	$C_{pind_std(1)}$			$C_{pind_std(2)}$			$C_{pind_std(3)}$		
	väärtus	u	%	väärtus	u	%	väärtus	u	%
$m_{std(i)}$ [mg]	97.62	0.02	~ 0	81.17	0.02	~ 0	76.34	0.02	~ 0
$C_{tint(i)}$ [mg/ml]	7.33	0.14	24.8	11.12	0.20	24.0	14.57	0.26	23.4
$\rho_{std(i)}$ [mg/ml]	1033.1	0.5	~ 0	1045.0	0.6	~ 0	1060.4	0.7	~ 0
$l_{std(i)}$ [mm]	10541	11.6	0.1	10582	11.6	0.1	10451	11.6	0.1
$w_{std(i)}$ [mm]	0.54	0.018	75.1	0.54	0.018	75.9	0.54	0.018	76.5

4.6 Liitstandardmääramatuse leidmine.

Raua pindkontsentratsiooni Keskmiseks raua sisalduseks tindikirjaga kaetud paberpinnaal valitud originaalil C_{pind_orig} väärtuse liitstandardmääramatus koos komponentidega on toodud Tabelis 11.

Vt. Lisa 1.7

Tabel 11. Mõõtetulemuse C_{pind_orig} määramatuse allikate suhtelised kaalud ja liitstandardmääramatused

Tulemus	Väärtus [$\mu\text{g}/\text{mm}^2$]	$u_c(C_{surf_orig})$ [$\mu\text{g}/\text{mm}^2$]	Suhteline u_c [%]
C_{pind_orig}	0.124	0.008	6.7
Sisendsuurused	väärtus	u	Määramatuse u suhteline kaal [%]
$C_{pind_std(1)}$	0.121	0.005	22.3
$C_{pind_std(2)}$	0.151	0.006	1.6
$C_{pind_std(3)}$	0.185	0.007	0.2
$S_{std(1)}$	31.1	1.1	17.9
$S_{std(2)}$	44.6	1.9	0.1
$S_{std(3)}$	48.7	2.2	0.1
S_{orig}	32.7	1.9	57.8

4.7 Tulemus

Raua pindkontsentratsiooniks uurimise all olnud 18-st sajandist pärit käsikirjal saadi

$$C_{pind_orig} = (0,124 \pm 0,017) \mu\text{g}/\text{mm}^2, k = 2, \text{ norm.}$$

5. ARUTELU

5.1 Määramatuse allikate suhtelised kaalud

1) Mõõtesuuruse $C_{\text{pind_orig}}$ määramatus on peamiselt tingitud signaali intensiivsuse erinevustest uuritava proovi paralleelmõõtmistel (58% kogu määramatusest) ja kaliibrimisstandardite valmistamisest (24% kogu määramatusest). Kuna originaalproovi heterogeensusest tulenev määramatus oli nii domineeriv, siis võib öelda, et punktide arv (3) kaliibrimisgraafikul oli piisav. Kuigi graafikult leitava proovi analüüdi sisaldus on põhimõtteliselt seda täpsem, mida suurema arvu punktidega graafik on tehtud, ei võimalda punktide arvu lõpmatu suurendamine mõõtetulemuse määramatust olematuks alandada, kuna kaliibrimisgraafiku poolt sisse toodav määramatus on vaid üks osa summaarsest määramatusest. Samuti ei aita punktide arvu suurendamine selliste määramatuse allikate vastu, mis mõjutavad kõiki kalibreerimisgraafiku punkte süstemaatiliselt samas suunas (süstemaatilised määramatuse allikad). Käesoleva töö puhul on sellisteks määramatuse allikateks kõik sellised allikad, mis süstemaatiliselt mõjutavad raua kontsentratsiooni kalibreerimisstandardite valmistamiseks kasutavates tintides (näiteks AAS analüüsi süstemaatilised efektid). Antud töö puhul muutuks lõpmatu arvu punktide korral lõpptulemuse suhteline määramatus 14%-lt 12%-ni ($k = 2$). Homogeensema originaalproovi korral oleks kaliibrimisgraafiku punktide määramatus olnud suurema suhtelise kaaluga.

Homogeensemata standardite valmistamine ei pruugi olla õigustatud lähenemine määramatuse vähendamiseks, kuna on oluline, et standardid ja proov oleksid võimalikult sarnased ning proov ise on vägagi ebahomogeenne.

EDS-i mõõtmiste arvu suurendamine samalt proovilt vähendab signaali määramatuse osakaalu teatud määran.

2) Tabelist 11 on näha, et kaliibrimisgraafiku esimesel punktil on kõige suurem mõju summaarsesse määramatusesse ($u(C_{\text{pind_std}(1)}) = 22\%$ ja $u(S_{\text{std}(1)}) = 17\%$). See on tingitud asjaolust, et proovi asukoht graafikul on väga lähedal esimesele kaliibrimispunktile, asudes samal ajal suhteliselt kaugel regressioonikeskmest (vt. graafikut Lisa 1.7).

4) Standardite valmistamisel oli suurima suhtelise kaaluga joonte ebahütlasest laiupest tulenev määramatus. Seda saaks vähendada, kasutades joonte tõmbamiseks redissulge - absoluutne joonte laiuse määramatus jääks küll enam-vähem samaks võrreldes praegu

arvutatuga, kuid suhteline laiuse määramatus kahaneks mitu korda. Kuna laiuse määramatuse panus summaarsesse määramatusesse sõltub laiuse suhtelisest määramatusest, väheneks summaarne määramatus. Selle võtte tõsiseks puuduseks on joone sarnasuse kadumine originaalproovi joonega, mis toob tulemusse sisse raskesti hinnatava täiendava määramatuse.

Proovid, nii standardid kui originaal, ei sisaldanud rauda tindikirjaga katmata paberis. Kuna raud on laialt levinud element, ja raua sattumine kirjutamata pinnale võis toimuda juba kirja kokkuvoltimise tagajärjel, siis tõenäoliselt mingi kogus rauda siiski puhtas originaalproovi paberis ka on. Käesolevas töös oli raua detekteerimispiir (hinnang spektri müra ja kaliibrimisgraafiku parameetrite põhjal) on $0,02 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (mis vastab signaal-müra suhtele 3 antud tingimustes. Kõige väiksema rauasisaldusega standardi signaal-müra suhe oli 15. Siit tulenevalt on SEM/EDS valitud kaliibrimisgraafiku punktidega sobilik meetod hindamaks raua pindkontsentratsiooni (vahemikku) tintides vanades käsikirjades.

5.2 Täiendavat uurimist vajavad määramatuse allikad

1) Maatriksite (paberi materjali) erinevusest originaali ja standardite vahel tingitud määramatust oleks saanud hinnata mõõtes ühe ja sama standardtindilahusega erinevatele paberitele tõmmatud joonte signaalide intensiivsusi. Kahjuks on erinevaid lisandivabu pabermaterjale suhteliselt raske leida. Käesolevas töös püüti paber ja liimistus valida võimalikult lähedased ajaloolisele paberile ja maatriksite erinevust määramatuse arvutamisel arvesse ei võetud.

2) Keskmiste röntgenkvandi emiteerumise sügavuste erinevusest tulenevat määramatust võib pidada tühiseks arvestades, et paber koosneb peamiselt kergetest elementidest ja raua emiteeruv röntgenkvant on küllaltki suure energiaga.

5.3 Võrdlus teiste autorite tulemustega

Kvantitatiivselt on rauda tindis määratud ning tulemusi avaldatud ka varem [7, 9, 10, 25, 33]. M. Budnar jt [7, 8] ning C. Remazeilles jt [9] on kõiki tindis leiduvaid elemente kvantitatiivselt määranud PIXE-ga. B. Wagner jt [25] on analüüsinud vanades käsikirjades raua ja vase sisaldust, kuid destruktiivse GFAAS-i meetodiga. Sama uurimisrühm on

määranud raudgallustintide komponente kvantitatiivselt ka XRF-meetodiga [10]. M. Oldyha jt [33] on määranud poolkvantitatiivselt raudagllustintide koostist.

Kahjuks on kõiki varem avaldatud tulemusi raske käesoleva töö tulemustega võrrelda.

Selles töös on mõõtesuurus esitatud massina pindalaühiku kohta (kirjutamata pinda sealhulgas ei arvestata), kuid kirjanduses on peamiselt esitatud raua kogus massina paberi massi kohta. Kui hinnata paberi tiheduseks $\sim 10 \text{ mg/cm}^2$, siis võib pidada selle töö tulemusi kooskõlas olevateks varem avaldatutega. Üks võimalikke EDS-iga saadud tulemuse kontrollimise viise oleks olnud sõltumatu analüüs mõne muu meetodiga, näiteks AAS-iga, kuid see on destruktiivne meetod ja raske oleks leida olnud sobivaid proove.

Viites [9] on hinnatud PIXE-ga samast käsikirjast kuid erinevatest kohtadest mõõdetud spektrite varieeruvusi. Kõiki spektreid registreeriti ühte moodi ja autorid hindasid tüüpilisemate elementide sisalduste kõikumisi. Raua sisalduse varieeruvuseks saadi $\pm 16 \%$ (seitsme mõõtmise tulemusena saadud vahemikhinnang). Viites [7] on vahemikhinnanguks saadud $\pm 10 \%$ (mõõtmiste arvu pole täpsustatud). Käesolevas töös saadi raua sisalduse suhteliseks määramatuseks $\pm 14\%$ ($k = 2$). Kui vaadata ainult proovi signaali intensiivuste erinevusi, oleks suhteline määramatus $\pm 12\%$ ($k = 2$). Seega, võib viidetes [7, 9] ja käesoleva töö meetodite määramatusehinnanguid pidada kokkulangevateks. Tulemused on küll esitatud natuke erinevatel tasemetel – vahemikhinnang vs $k = 2$ tase – aga need on praktikas omavahel küllalt hästi võrreldavad.

Võrreldes SEM/EDS-meetodiga on PIXE ilmselt sobivam meetod konserveerimisvõtete jälgimiseks, kuna proovi ettevalmistus ei nõua viimase meetodi puhul pinna katmist elektrit juhtiva kilega. Siiski, arvestades, et SEM/EDS on mittedestruktiivne (proov ise ei hävine ja tükikese saab panna tagasi oma algasukohta), universaalne (võimalik määrata palju erinevaid elemente), küllaltki tundlik (detekteerimispiir on mõned aatomprotsendid) ja kiire (umbes 5 minutit kulub spektri registreerimiseks ja 1 tund paarikümne proovi ettevalmistamiseks) ning tuginedes eelpool leitud tulemuste kooskõlale võib eeldada, et SEM/EDS sobiks teistegi paberis olevate ja paberi lagunemist katalüüsivate metallide (Cu, Zn) määramiseks, ning võimalik ka, et meetod on sobiv kasutada muude alusmaterjalide, näiteks pärgamendi või puidu, korral.

6. KOKKUVÕTE

Töö teesmärgiks oli hinnata SEM/EDS-i sobivust ajaloolise väärtusega käsikirjade uurimisel üldraua hulga määramisel tindis. Rauda pindkontsentratsiooni leidmiseks kasutati kalibreerimisgraafiku meetodit ja valitud originaalil saadi keskmiseks rauda sisalduseks tindikirjaga kaetud (paberi)pinnal $(0,124 \pm 0,017) \mu\text{g}/\text{mm}^2$ ($k = 2$). Mõõtesuuruse määramatus on peamiselt tingitud signaali intensiivsuse erinevustest sama proovi paralleelmõõtmistel (58% kogu määramatusest), ja kalibreerimisstandardite valmistamisest (24% kogu määramatusest).

Saadud tulemuste põhjal järeldati, et SEM/EDS on sobiv meetod valitud ülesandeks ning võib eeldada, et meetod sobiks teistegi paberis olevate ja paberi lagunemist katalüüsivate metallide määramiseks või muude alusmaterjalide korral (pärgament, puit).

7. SUMMARY

A case study of estimation of measurement uncertainty of quantitative surface elemental analysis based on the ISO GUM method is presented. The analysis task was the measurement of iron content in the ink writing on the surface of an 18th century manuscript with scanning electron microscope equipped with energy-dispersive x-ray spectrometer. The specific problems that arise in quantitative surface analysis in general and those, relevant to old paper material in particular, are outlined (defining the measurand, non-uniformity of the surface, etc). The average iron content on the ink-covered surface of the sample manuscript was $(0.124 \pm 0.017) \mu\text{g}/\text{mm}^2$ ($k = 2$). Paper sheets with ink lines of known iron contents were used as calibration standards. The main sources of uncertainty were the variability of the parallel measurement results from the different locations of the sample surface (mostly due to the variations in the surface structure of paper), which contributed 58% of the total uncertainty, and the uncertainty sources associated with preparation of the calibration standards (jointly contributing 24% of the total uncertainty). It is concluded that SEM/EDS is suitable for quantitative or at least semi-quantitative determination of iron in the writing of ink-written manuscripts.

8. KASUTATUD KIRJANDUS

1. *InkCor Homepage* <http://www.infosrvr.nuk.uni-lj.si/jana/Inkcor/index.htm>
2. *MIP Online (Transitional Metals in Paper)* <http://www.miponline.org>
3. *Papyrus Homepage* <http://papyrus.uni-lj.si/index.html>
4. Tiidor R, Lehtaru J (2004) *Using the UPAA survey in the National Archives of Estonia*, ICA Congress, Vienna ,
5. Konsa K (1998) *Arhivaalide säilitamine* Tartu
6. *The Ink Corrosion Website* <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/index.html>
7. Budnar M, Vodopivec J, Mando PA, Lucarelli F, Casu G, Signorini O (2001) *Restaurator* 22:228-241
8. Budnar M, Simcic J, Rupnik Z, Ursic M, Pelicon P, Kolar J, Strlic M (2004) *NIM B* 219/220:41-47
9. Remazeilles C, Quillet V, Calligaro T, Dran JC, Pichon L, Salomon J (2001) *NIM B* 681-687
10. Wagner B, Bulska E, Hulanicki A, Heck M (2001) *Fresenius J Anal Chem* 369:674-679
11. Janssens K, Vittiglio G, Aerts A, Vekemans B, Vincze L, Wei F, Deryck I, Schalm O, Adams F, Rindby A, Knöchel A, Simionovici A, Snigirev A (2000) *X-Ray Spectrometry* 29:73-91
12. Neevel JG, (1995) *Restaurator* 16:143-160
13. Schweppe, H.S. *Handbuch der Naturfarbstoffe*. Landsberg/Lech-ecomel, 1992
14. London South Bank University <http://www.lsbu.ac.uk/water/hyarabic.html>
15. Database and Internet Searching <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>
16. Kolbe G, (2004) *Restaurator* 25:26-39
17. Neevel H. (2004) ICOM-CC graphic documents meeting. Ljubljana
18. Clark R.J.H. (2002) *C. R. Chimie* 5:7-20
19. Andalo C, Biccheri M, Bocchini P, Casu G., Galletti GC, Mando PA, Nardone M, Sodo A, Plossi Zappala M (2001) *Anal Chim Acta* 429:279-286
20. Lucarelli F, Mando PA (1996) *NIM B* 109/110:644-652
21. Casieri C, Bubici S, Viola I, Luca F (2004) *Solid State Nuclear Resonance* 26:65-73
22. Bicchieri M, Ronconi S, Romano FP, Pappalardo L, Corsi M, Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, Salvetti A, Tognoni E (2002) *Spectrochimica Acta B* 57:1235-1249

23. Proniewicz LM, Paluszkiewicz C, Weselucha-Birczynska A, Baranski A, Dutka D (2002) *Journal of Molecular Structure* 614: 345-353
24. Ali M, Emsley AM, Herman H, Heywood RJ (2001) *Polymer* 42:2893-2900
25. Wagner B, Garbos S, Bulska E, Hulanicki A (1999) *Spectrochimica Acta B* 54:797-804
26. Espadaler I, Sistach MC, Cortina M, Eljarrat E, Alcaraz R, Cabanas J, Rivera J (1995) *Anales de Quimica* 91:359-364
27. Kanngiesser B, Hahn O, Wilke M, Nekat B, Malzer W, Erko A (2004) *Spectrochimica Acta B* 59:1511-1516
28. Proost K, Jannsens K, Wagner B, Bulska E, Schreiner M (2004) *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 213:723-728
29. Zappala A, Bajt S, Gigante GE, Hanson AL (1996) *NIM B* 117:145-150
30. Malzer W, Hahn O, Kanngiesser B (2003) *X-Ray Spectrometry* 33:229-233
31. Kolar J, Strlic M, Budnar M, Malesic J, Selih VS, Simcic J (2003) *Acta Chim Slov* 50:763-770
32. Neevel JG, (1995) *Restaurator* 16:143-160
33. Odlyha M, Walker RM, Liddell WH (1993) *J Thermal Anal* 40:285-302
34. Bulska E, Wagner B, Sawicki MG (2001) *Mikrochim Acta* 136:61-66
35. Wagner B, Bulska E (2003) *Anal Bioanal Chem* 375:1148-1153
36. *Principles of Instrumental Analysis* (1992) Skoog DA, Leary JJ, 4th ed, pp 358-399, Philadelphia
37. *Handbook of X-Ray Spectrometry* (1992) Grieken RE, Markowic AA Eds. p 117, Marcel Dekker Inc
38. <http://tera.chem.ut.ee/~ivo/metro/index.html>
39. Kragten J (1994) *Analyst* 119:2161-2165
40. *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, (1993) BIPM IEC IFCC ISO IUPAC IUPAP OIML, ISO, Geneva
41. http://tera.chem.ut.ee/~ivo/metro/ISO_mm.doc
42. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* (2000) 2nd ed, Ellison S L R, Rösslein M, Williams A Eds, EURACHEM/CITAC
43. *Rechentafeln für die Chemische Analytik* (1993) Küster FW, Thiel A, ss 7-9, Berlin

LISAD

LISA 1 – Raua pindkontsentratsiooni ja sisendsuuruste määramatuse arvutused

LISA 2 – Standardtindilahuste kontsentratsiooni ja sisendsuuruste määramatuse arvutused

LISA 3 – SEM/EDS-i pildimaterjal

LISA 4 – Saadetud artikli käsikiri

Lisa 1.1

Standardite masside standardmääramatused

sulepea	$m_{std(1)}$		$m_{std(2)}$		$m_{std(3)}$	
	enne	pärast	enne	pärast	enne	pärast
	26,67509	26,57760	26,76057	26,67937	26,82362	26,74727
	26,67506	26,57752	26,76047	26,67934	26,82362	26,74722
	26,67520	26,57753	26,76048	26,67932	26,82355	26,74720
	26,67518	26,57752	26,76042	26,67921	26,82358	26,74720
	26,67515	26,57752	26,76042	26,67924	26,82354	26,74723
	26,67514	26,57747	26,76044	26,67923	26,82354	26,74719
	26,67510	26,57749	26,76040	26,67922	26,82354	26,74723
	26,67514	26,57750	26,76040	26,67925	26,82356	26,74722
	26,67513	26,57749	26,76040	26,67924	26,82351	26,74721
	26,67513	26,57752	26,76041	26,67925	26,82348	26,74720
arit.k.std.hälve	1,30638E-05	1,1075E-05	1,69612E-05	1,7516E-05	1,39199E-05	7,3087E-06
keskm m [g]	26,675132	26,577516	26,760441	26,679267	26,823554	26,747217
keskm $m_{std(i)}$ [mg]	26675,132	26577,52	26760,44	26679,27	26823,554	26747,22
ruutude summa	1,13499E-09					
summa/n	1,89165E-10					
$u(m_{std(i)})$ [mg]	1,375E-02					

Lisa 1.2a

Standardtindilahuste tiheduse standardmääramatus

tiheduse tähis siin ρ

TULEMUSED

	$r_{std(i)}$ [mg/ml]	$u(r_{std(i)})$ [g/ml]
tindilah nr 1	1,0331	0,0005
tindilah nr 2	1,0450	0,0006
tindilah nr 3	1,0604	0,0007

KAALUMISE ANDMED:

aine nimetus	tühi kolb [g]	täidetud kolb [g]
dest.vesi	17,0006	26,9441
	17,0006	26,9507
	17,0007	26,9484
aritm.k.std.hälve	0,00003	0,00193
keskmine		26,9477

tint nr 1	17,0007	27,2938
	17,0003	27,3011
	17,0005	27,3074
aritm.k.std.hälve	0,00012	0,00393
keskmine		27,3008

tint nr 2	17,0006	27,4303
	17,0005	27,4099
	17,0006	27,4181
aritm.k.std.hälve	0,00003	0,00593
keskmine		27,4194

tint nr 3	17,0007	27,5725
	17,0004	27,5846
	17,0007	27,5639
aritm.k.std.hälve	0,00010	0,00600
keskmine		27,5737

tühja kolvi keskm mass	17,0006
kolvi massi aritm k std h	0,00004

$$u(m_{10}) = \sqrt{u(m_{10}, kor)^2 + u(m_{10}, triiv)^2 + u(m_{10}, üm)^2}$$

	$u(kor)$ [g]	$u(triiv)$ [g]	$u(üm)$ [g]	$u(m)$ [g]
$u(m_{kolb+tint(1)})$	0,00393	0,000058	0,000029	0,0039
$u(m_{kolb+tint(2)})$	0,00593	0,000058	0,000029	0,0059
$u(m_{kolb+tint(3)})$	0,00600	0,000058	0,000029	0,0060
$u(m_{kolb+vesi})$	0,00193	0,000058	0,000029	0,0019
$u(m_{kolb})$	0,00004	0,000058	0,000029	0,0001

Lisa 1.2b

Temperatuuril 22,6°C vee tihedus $\rho_v = 0,99766$ g/ml

$u(r_{\text{vesi}_22,6})$ [g/ml]

tabelis antud: +/- 0,000047 g/ml

0,00003

	$m_{\text{kolb+tint}(1)}$	m_{kolb}	$m_{\text{kolb+vesi}}$	m_{kolb}	$r_{\text{vesi}_22,6}$
	27,3047	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	27,3008	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	27,3008	17,0006	26,9497	17,0006	0,9977
	27,3008	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	27,3008	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	1,0335	1,0331	1,0329	1,0331	1,0331
delta	0,0004	0,0000	-0,0002	0,0000	0,0000
deltaruut	1,65319E-07	2,45471E-11	3,55414E-08	4,06527E-10	1,64223E-09
ruutude summa	2,02934E-07				
$u(r_{\text{std}(1)})$	0,00045				
indeks	81,46	0,01	17,51	0,20	0,81

	$m_{\text{kolb+tint}(2)}$	m_{kolb}	$m_{\text{kolb+vesi}}$	m_{kolb}	$r_{\text{vesi}_22,6}$
	27,4254	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	27,4194	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	27,4194	17,0006	26,9497	17,0006	0,9977
	27,4194	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	27,4194	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	1,045566123	1,044964238	1,044768444	1,044979535	1,045000131
delta	0,0006	0,0000	-0,0002	0,0000	0,0000
deltaruut	3,68429E-07	2,59861E-11	3,6365E-08	4,15947E-10	1,68029E-09
ruutude summa	0,000000407				
$u(r_{\text{std}(2)})$	0,00064				
indeks	90,54	0,01	8,94	0,10	0,41

	$m_{\text{kolb+tint}(2)}$	m_{kolb}	$m_{\text{kolb+vesi}}$	m_{kolb}	$r_{\text{vesi}_22,6}$
	27,5797	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	27,5737	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	27,5737	17,0006	26,9497	17,0006	0,9977
	27,5737	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	27,5737	17,0006	26,9477	17,0006	0,9977
	1,061071759	1,060433252	1,060234449	1,060448665	1,060469566
delta	0,0006	0,0000	-0,0002	0,0000	0,0000
deltaruut	4,14467E-07	2,79177E-11	3,74496E-08	4,28353E-10	1,7304E-09
ruutude summa	0,000000454				
$u(r_{\text{std}(3)})$	0,00067				
indeks	91,27	0,01	8,25	0,09	0,38

10ml kolvi ruumala

9,97047

10ml kolvi ruumala määramatus:

$u(m)/m$

0,000004

$u(\rho)/\rho$

0,000027

$u_{\text{suhteline}}(10 \text{ ml kolb})$

0,000028

$u(10 \text{ ml kolb})$

0,000275

Lisa 1.3

Standardtindijoonte laiuse standardmääramatus

(mõõtmised 3 standardi joonte peale kokku)

	I serv	II serv	laius [mm]
1	56,0325	55,5758	0,4567
2	63,325	62,867	0,458
3	73,2948	72,6241	0,6707
4	81,0111	80,5122	0,4989
5	88,4383	87,8732	0,5651
6	97,921	97,5422	0,3788
7	111,3455	110,8003	0,5452
8	44,3788	43,8194	0,5594
9	57,093	56,5396	0,5534
10	76,0722	75,5036	0,5686
11	92,1449	91,5722	0,5727
12	94,815	94,2	0,615
13	116,8057	116,208	0,5977
14	138,888	138,2346	0,6534
15	136,6013	136,0945	0,5068
16	152,3126	151,7814	0,5312
17	142,1704	141,5113	0,6591
18	149,3352	148,6962	0,639
19	124,4464	123,9652	0,4812
20	121,9507	121,4481	0,5026
21	119,982	119,426	0,556
22	64,6392	64,296	0,3432
$w_{std(i)}$			0,541486
$u(w_{std(i)})$			0,018156
%			3,35298852

Lisa 1.4

Standardtindijoonte pikkuse standardmääramatus

	$l_{std(1)}$ [mm]	$l_{std(2)}$ [mm]	$l_{std(3)}$ [mm]		$l_{std(1)}$ [mm]	$l_{std(2)}$ [mm]	$l_{std(3)}$ [mm]
1	263	265	261,2	21	263	264,5	262,9
2	263	265	261,5	22	263	264	261,5
3	263	264,9	261,5	23	263,8	264,5	261,1
4	263,5	264,2	261,2	24	264	264	261,4
5	263	265	261,2	25	263	264,5	261,1
6	263,5	264,9	261	26	263	264	262,7
7	263	264	261,2	27	263,5	265	261,7
8	264	264,8	260,9	28	263	264,6	262
9	263	264,4	261,5	29	263,8	264,5	261
10	263	264,9	261,3	30	263,8	265,5	260,8
11	263	264,5	261	31	263,2	264,5	260,8
12	263	264,8	261,2	32	263,5	264,5	261,9
13	263	264,2	261	33	263,8	265	261,2
14	263,3	264,4	261	34	264	265	261,3
15	262,5	265	260,5	35	264,3	264,5	261,3
16	263,5	264,5	261	36	265	264	261,3
17	263	264,4	260,6	37	264,8	264,8	261,3
18	263,2	264	261,2	38	264,5	264,5	261,3
19	263,2	263,8	261	39	264	265,2	261,3
20	263,5	264	260,9	40	264,5	264,6	261,3
			$l_{std(i)}$		10538,7	10582,4	10451,1
			$u(l_{std(i)})$		11,55	11,55	11,55

$u(joon_kal)$ 0,288675135

Lugemi määramatuse leidmine

1	265,2	$u(joon_lug)$ 0,019834844
2	265	
3	265	
4	265,1	
5	264,9	
6	265	
7	265,1	
8	264,9	
9	265	
10	264,9	
11	265	
12	265	
13	264,9	
14	264,8	
15	265	
16	265	
17	265	
18	265	
19	265	
20	265,1	

Lisa 1.5

SEM/EDS-i keskmistatud signaali intensiivsuste standardmääramatus

	S_{std} (1)	S_{std} (2)	S_{std} (3)
	29	40	41
	28	44	49
	31	52	46
	30	44	46
	30	44	60
	36	48	51
	34	37	48
S_{std} (i)	31,1	44,1	48,7
u(S_{std}(i))	1,1	1,9	2,2

	S_{orig}
	26
	26
	34
	41
	38
	30
	38
	27
	34
S_{orig}	32,7
u(S_{orig})	1,9

Lisa 1.6a

Standardi nr 1 pindkontsentratsiooni liitstandardmääramatus

	X	u(X)	
$C_{tint(1)}$	7,331	0,137	mg/ml
$m_{std(1)} (enne)$	26675	0,014	mg
$m_{std(1)} (pärast)$	26578	0,014	mg
$r_{std(1)}$	1033,1	0,5	mg/ml
$w_{std(1)}$	0,541	0,018	mm
$l_{std(1)}$	10538,7	11,5	mm

$C_{pind_std(1)}$	0,1214	ug/mm ²	suhteline u(%)
$u(C_{pind_std(1)})$	0,0045	ug/mm ²	3,743713505

	$m_{std(1)} (enne)$	$m_{std(1)} (pärast)$	$C_{tint(1)}$	$r_{std(1)}$	$w_{std(1)}$	$l_{std(1)}$
	26675	26578	7,331	1033,1	0,541	10538,7
	26675	26578	7,331	1033,1	0,541	10538,7
	26675	26578	7,467	1033,1	0,541	10538,7
	26675	26578	7,331	1033,5	0,541	10538,7
	26675	26578	7,331	1033,1	0,560	10538,7
	26675	26578	7,331	1033,1	0,541	10550,2
	0,121404626	0,121370419	0,123650745	0,12133461	0,1174495	0,12125466
delta	1,7103E-05	-1,7103E-05	0,002263222	-5,291E-05	-0,0039381	-0,0001329
deltaruut	2,92514E-10	2,92514E-10	5,12217E-06	2,7995E-09	1,551E-05	1,7653E-08
summa	2,06516E-05					
indeks	0,001	0,001	24,8	0,014	75,1	0,085

Lisa 1.6b

Standardi nr 2 pindkontsentratsiooni liitstandardmääramatus

	X	u(X)	
$C_{tint(2)}$	11,123	0,203	mg/ml
$m_{std(2)} (enne)$	26760	0,014	mg
$m_{std(2)} (pärast)$	26679	0,014	mg
$r_{std(2)}$	1045,0	0,6	mg/ml
$w_{std(2)}$	0,541	0,018	mm
$l_{std(2)}$	10582,4	11,55	mm

$C_{pind_std(2)}$	0,1508	ug/mm ²	suhteline u %
$u(C_{pind_std(2)})$	0,0056	ug/mm ²	3,7245

	$m_{std(2)} (enne)$	$m_{std(2)} (pärast)$	$C_{tint(2)}$	$r_{std(2)}$	$w_{std(2)}$	$l_{std(2)}$
	26760	26679	11,123	1045,0	0,541	10582,4
	26760	26679	11,123	1045,0	0,541	10582,4
	26760	26679	11,326	1045,0	0,541	10582,4
	26760	26679	11,123	1045,6	0,541	10582,4
	26760	26679	11,123	1045,0	0,560	10582,4
	26760	26679	11,123	1045,0	0,541	10593,9
	0,150819951	0,150768851	0,153546472	0,1507024	0,14590231	0,15063003
delta	2,55499E-05	-2,55499E-05	0,002752071	-9,1997E-05	-0,0048921	-0,00016437
deltaruut	6,52795E-10	6,52795E-10	7,57389E-06	8,4634E-09	2,3933E-05	2,7017E-08
summa	3,15432E-05					
indeks	0,002	0,002	24,011	0,027	75,872	0,086

Standardi nr 3 pindkontsentratsiooni liitstandardmääramatus

	X	u(X)	
$C_{tint(3)}$	14,573	0,261	mg/ml
$m_{std(3)} (enne)$	26824	0,014	mg
$m_{std(3)} (pärast)$	26747	0,014	mg
$r_{std(3)}$	1060,4	0,7	mg/ml
$w_{std(3)}$	0,541	0,018	mm
$l_{std(3)}$	10451,1	11,55	mm

$C_{pind_std(3)}$	0,1854	ug/mm ²	suhteline u %
$u(C_{pind_std(3)})$	0,0069	ug/mm ²	3,7093

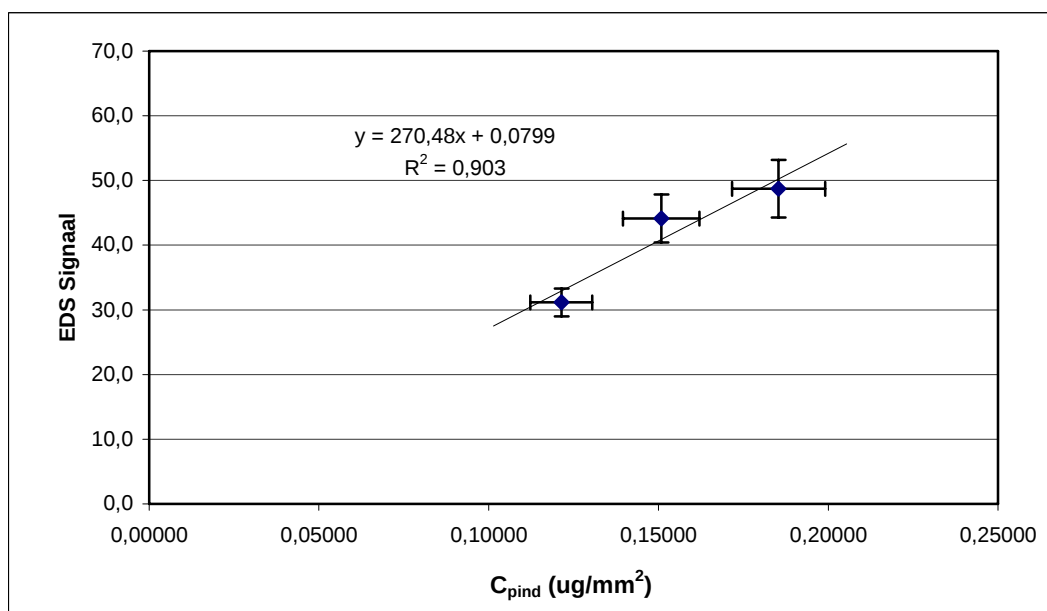
	$m_{std(3)} (enne)$	$m_{std(3)} (pärast)$	$C_{tint(3)}$	$r_{std(3)}$	$w_{std(3)}$	$l_{std(3)}$
	26824	26747	14,573	1060,4	0,541	10451,1
	26824	26747	14,573	1060,4	0,541	10451,1
	26824	26747	14,834	1060,4	0,541	10451,1
	26824	26747	14,573	1061,1	0,541	10451,1
	26824	26747	14,573	1060,4	0,560	10451,1
	26824	26747	14,573	1060,4	0,541	10463
	0,185405444	0,185338647	0,1886971	0,185254322	0,17935819	0,185167449
delta	3,33987E-05	-3,33987E-05	0,003325	-0,000117724	-0,00601386	-0,000204596
deltaruut	1,11547E-09	1,11547E-09	1,106E-05	1,38589E-08	3,6167E-05	4,18596E-08
summa	4,72804E-05					
indeks	0,002	0,002	23,384	0,029	76,494	0,089

Originaalproovi pindkontsentratsiooni liitstandardmääramatus

Standardid:	X	u(X)		2*u(X)
C _{pind_std(1)}	0,1214	0,0045	ug/mm ²	0,00909
C _{pind_std(2)}	0,1508	0,0056	ug/mm ²	0,01123
C _{pind_std(3)}	0,1854	0,0069	ug/mm ²	0,01375
S _{std (1)}	31,1	1,1		2,1571
S _{std (2)}	44,1	1,9		3,71429
S _{std (3)}	48,7	2,2		4,44467
Proov:				
S _{orig}	32,7	1,9		

C _{pind_orig}	0,1236	ug/mm2	k=2	%
u(C _{pind_orig})	0,0083	ug/mm2	0,0166291	13,4555

	C _{pind_std(1)}	C _{pind_std(2)}	C _{pind_std(3)}	S _{std (1)}	S _{std (2)}	S _{std (3)}	S _{orig}
	0,1259	0,1508	0,1854	31,1	44,1	48,7	32,7
	0,1214	0,1564	0,1854	31,1	44,1	48,7	32,7
	0,1214	0,1508	0,1922	31,1	44,1	48,7	32,7
	0,1214	0,1508	0,1854	32,2	44,1	48,7	32,7
	0,1214	0,1508	0,1854	31,1	46,0	48,7	32,7
	0,1214	0,1508	0,1854	31,1	44,1	50,9	32,7
	0,1214	0,1508	0,1854	31,1	44,1	48,7	34,6
	0,128	0,125	0,123	0,120	0,124	0,123	0,130
delta	0,004	0,001	0,000	-0,004	0,000	0,000	0,006
deltaruut	1,54E-05	1,10E-06	1,25E-07	1,24E-05	9,33E-08	7,00E-08	3,99E-05
summa	6,91E-05						
indeksid	22,3	1,6	0,2	17,9	0,1	0,1	57,8



Lisa 2.1

Mohr'i soola standardmääramatus

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

M_{Mohr} 392,1400 g/mol

$u(M_{\text{Mohr}})$ 0,0052 g/mol

	koef	A_w	(+/-)	$u(A_w)$
Fe	1	55,84700	0,00300	0,00173
N	2	14,00674	0,00007	0,00004
H	20	1,00794	0,00007	0,00004
S	2	32,06600	0,00600	0,00346
O	14	15,99940	0,00030	0,00017

Raua molaarmassi standardmääramatus

M_{Fe} 55,84700 g/mol

$u(M_{\text{Fe}})$ 0,00173 g/mol

Mohri soola puhtuse standardmääramatus

P_{Mohr} 0,995

$u(P_{\text{Mohr}})$ 0,003

vähemalt	puhtus	d (+/-)	u
99%	0,99500	0,005	0,002886751

Mohri soola massi standardmääramatus

m_{Mohr} 0,7002 g

$u(m_{\text{Mohr}})$ 0,0001 g

$u(\text{kor})$	$u(\text{triiv})$	$u(\text{üm})$
0,00006	0,00006	0,00003

Lisa 2.2

50 ja 100 ml mõõtkolbide ruumalade standardmääramatused

	u(kal)	u(fäit)	u(temp)	u(V _i)	
V ₁₀₀	0,08660	0,01732	0,01212	0,0891	ml
V ₅₀	0,05196	0,01732	0,00606	0,0551	ml

2, 5 ja 10 ml mahtpipettide ruumalade standardmääramatused

	u(kal)	u(täit)	u(temp)	u(V _{pip(i)})	
V _{pip(10)}	0,01732	0,04000	0,00121	0,04361	ml
V _{pip(5)}	0,00577	0,02000	0,00061	0,02083	ml
V _{pip(2)}	0,00866	0,00800	0,00024	0,01179	ml

Automaatpipeti ruumala standardmääramatus

	u(kal)	u(täit)	u(temp)	u(V _{pip(0,02)})	
V _{pip(0,02)}	0,00029	0,0001	0,0000024	0,0003	ml

Automaatpipeti kalibreerimine

Kaaluti 20ul vee massi [g]:	vastav V [ml]	
	0,0194	0,0194
	0,0210	0,0210
	0,0209	0,0209
	0,0200	0,0200
	0,0201	0,0201
	0,0205	0,0205
	0,0205	0,0205
	0,0201	0,0201
	0,0206	0,0206
	0,0205	0,0205
kesk mass [g]	0,0204	0,0204
aritm.k std.h	ehk u(täit)	0,0001

Lisa 2.3a

AAS-i kaliibrimislahuse nr 1 raua kontsentratsiooni standardmääramatus

	X	u(X)	
m_{Mohr}	0,7002	0,0001	g
P_{Mohr}	0,995	0,003	
M_{Mohr}	392,1400	0,00524	g/mol
M_{Fe}	55,847	0,001732	g/mol
V_{100}	100	0,089	ml
V_{50}	50	0,055	ml
$V_{\text{pip}(10)}$	10	0,044	ml
$V_{\text{pip}(5)}$	5	0,021	ml
$V_{\text{pip}(2)}$	2	0,012	ml

$C_{\text{std}(1) \text{ AAS}}$	3,96884E-07	g/ml
$u(C_{\text{std}(1) \text{ AAS}})$	3,65521E-09	g/ml

	m_{Mohr}	P_{Mohr}	M_{Fe}	$V_{\text{pip}(10)}$	$V_{\text{pip}(10)}$	M_{Mohr}	V_{100}	V_{100}	V_{100}	$V_{\text{pip}(2)}$	V_{50}
	0,7003	0,995	55,847	10,00000	10,00000	392,14000	100,0000	100,00000	100	2	50
	0,7002	0,998	55,847	10,00000	10,00000	392,14000	100,0000	100,00000	100	2	50
	0,7002	0,995	55,849	10,00000	10,00000	392,14000	100,0000	100,00000	100	2	50
	0,7002	0,995	55,847	10,04361	10,00000	392,14000	100,0000	100,00000	100	2	50
	0,7002	0,995	55,847	10,00000	10,04361	392,14000	100,0000	100,00000	100	2	50
	0,7002	0,995	55,847	10,00000	10,00000	392,14524	100,0000	100,00000	100	2	50
	0,7002	0,995	55,847	10,00000	10,00000	392,14000	100,0891	100,00000	100	2	50
	0,7002	0,995	55,847	10,00000	10,00000	392,14000	100,0000	100,08915	100	2	50
	0,7002	0,995	55,847	10,00000	10,00000	392,14000	100,0000	100,00000	100,089	2	50
	0,7002	0,995	55,847	10,00000	10,00000	392,14000	100,0000	100,00000	100	2,01179	50
	0,7002	0,995	55,847	10,00000	10,00000	392,14000	100,0000	100,00000	100	2	50,055
	3,969E-07	3,980E-07	3,969E-07	3,986E-07	3,986E-07	3,969E-07	3,965E-07	3,965E-07	3,965E-07	3,992E-07	3,964E-07
delta	4,9088E-11	1,1515E-09	1,2309E-11	1,7306E-09	1,7306E-09	-5,3032E-12	-3,5349E-10	-3,5349E-10	-3,5349E-10	2,3401E-09	-4,3694E-10
deltaruut	2,4096E-21	1,3259E-18	1,5151E-22	2,9951E-18	2,9951E-18	2,8124E-23	1,2496E-19	1,2496E-19	1,2496E-19	5,4760E-18	1,9091E-19
summa	1,3361E-17										
indeksid	0,018	9,924	0,001	22,418	22,418	0,000	0,935	0,935	0,935	40,987	1,429

Lisa 2.3b

AAS-i kaliibrimislahuse nr 2 raua kontsentratsiooni standardmääramatus

	X	u(X)	
m _{Mohr}	0,7002	0,0001	g
P _{Mohr}	0,995	0,003	
M _{Mohr}	392,1400	0,00524	g/mol
M _{Fe}	55,847	0,001732	g/mol
V ₁₀₀	100	0,089	ml
V ₅₀	50	0,055	ml
V _{pip(10)}	10	0,044	ml
V _{pip(5)}	5	0,021	ml
V _{pip(2)}	2	0,012	ml

$C_{\text{std}(2)} \text{ AAS}$	9,922E-07	g/ml
$u(C_{\text{std}(2)} \text{ AAS})$	8,146E-09	g/ml

[illegible]

Lisa 2.3c

AAS-i kaliibrimislahuse nr 3 raua kontsentratsiooni standardmääramatus

	X	u(X)	
m_{Mohr}	0,7002	0,0001	g
P_{Mohr}	0,995	0,003	
M_{Mohr}	392,1400	0,00524	g/mol
M_{Fe}	55,847	0,00173	g/mol
V_{100}	100	0,089	ml
V_{50}	50	0,055	ml
$V_{\text{pip}(10)}$	10	0,044	ml
$V_{\text{pip}(5)}$	5	0,021	ml
$V_{\text{pip}(2)}$	2	0,012	ml

$C_{\text{std}(3)} \text{ AAS}$	1,984E-06	g/ml
$u(C_{\text{std}(3)} \text{ AAS})$	1,649E-08	g/ml

	m_{Mohr}	P_{Mohr}	M_{Fe}	$V_{\text{pip}(10)}$	$V_{\text{pip}(10)}$	M_{Mohr}	V_{100}	V_{100}	V_{100}	$V_{\text{pip}(10)}$	V_{50}
	0,7003	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	50,00
	0,7002	0,998	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,849	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,04	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,04	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,15	100,0	100,0	100,0	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,1	100,0	100,0	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,1	100,0	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,1	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,04	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	50,06
	1,98E-06	1,99E-06	1,98E-06	1,99E-06	1,99E-06	1,98E-06	1,98E-06	1,98E-06	1,98E-06	1,99E-06	1,98E-06
delta	2,45E-10	5,76E-09	6,15E-11	8,65E-09	8,65E-09	-2,65E-11	-1,8E-09	-1,8E-09	-1,77E-09	8,65E-09	-2,2E-09
deltaruut	6,02E-20	3,31E-17	3,79E-21	7,49E-17	7,49E-17	7,03E-22	3,12E-18	3,12E-18	3,12E-18	7,49E-17	4,77E-18
summa	2,72E-16										
indeksid	0,022	12,187	0,001	27,530	27,530	0,0003	1,149	1,149	1,149	27,530	1,755

Lisa 2.3d

AAS-i kaliibrimislahuse nr 4 raua kontsentratsiooni standardmääramatus

	X	u(X)	
m_{Mohr}	0,7002	0,0001	g
P_{Mohr}	0,995	0,003	
M_{Mohr}	392,1400	0,0052	g/mol
M_{Fe}	55,847	0,0017	g/mol
V₁₀₀	100	0,089	ml
V₅₀	50	0,055	ml
V_{pip(10)}	10	0,044	ml
V_{pip(5)}	5	0,021	ml
V_{pip(2)}	2	0,012	ml

$C_{\text{Std(4)_AAS}}$	3,969E-06	g/ml
$u(C_{\text{Std(4)_AAS}})$	3,063E-08	g/ml

[illegible]

Lisa 2.3e

AAS-i kalibrimislahuse nr 5 raua kontsentratsiooni standardmääramatus

	X	u(X)	
m_{Mohr}	0,7002	0,0001	g
P_{Mohr}	0,995	0,003	
M_{Mohr}	392,1400	0,00524	g/mol
M_{Fe}	55,847	0,001732	g/mol
V_{100}	100	0,089	ml
V_{50}	50	0,055	ml
$V_{\text{pip}(10)}$	10	0,044	ml
$V_{\text{pip}(5)}$	5	0,021	ml
$V_{\text{pip}(2)}$	2	0,012	ml

$c_{\text{std}(5)}_{\text{AAS}}$	5,95E-06	g/ml
$u(c_{\text{std}(5)}_{\text{AAS}})$	4,43E-08	g/ml

	m_{Mohr}	P_{Mohr}	M_{Fe}	$V_{\text{pip}(10)}$	$V_{\text{pip}(10)}$	M_{Mohr}	V_{100}	V_{100}	V_{100}	$V_{\text{pip}(10)}$	$V_{\text{pip}(10)}$	$V_{\text{pip}(10)}$	V_{50}
	0,7003	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	10,00	10,00	50,00
	0,7002	0,998	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	10,00	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,849	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	10,00	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,04	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	10,00	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,04	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	10,00	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,15	100,0	100,0	100,0	10,00	10,00	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,1	100,0	100,0	10,00	10,00	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,1	100,0	10,00	10,00	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,1	10,00	10,00	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,04	10,00	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	10,04	10,00	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	10,00	10,04	50,00
	0,7002	0,995	55,847	10,00	10,00	392,14	100,0	100,0	100,0	10,00	10,00	10,02	50,055
	5,9540E-06	5,9705E-06	6,0E-06	6,0E-06	6,0E-06	6,0E-06	5,9E-06	5,9E-06	5,9E-06	6,0E-06	6,0E-06	6,0E-06	6,0E-06
delta	7,4E-10	1,7E-08	1,8E-10	2,6E-08	2,6E-08	-8,0E-11	-5,3E-09	-5,3E-09	-5,3E-09	8,7E-09	8,7E-09	8,7E-09	-2,4E-09
deltaruut	5,4E-19	3,0E-16	3,4E-20	6,7E-16	6,7E-16	6,3E-21	2,8E-17	2,8E-17	2,8E-17	7,5E-17	7,5E-17	7,5E-17	5,9E-18
summa	1,96E-15												
indeks	0,03	15,21	0,00	34,36	34,36	0,00	1,43	1,43	1,43	3,82	3,82	3,82	0,30

Lisa 2.4

AAS-i kalibreerimislahuste neeldumisnäitude standardmääramatus

Lainepikkusel 248,3 nm

Andmed:

						kesk. Näit	aritm k sd	sd*sd
$A_{std(1)}_{AAS}$	0,022	0,022	0,021	0,022	0,022	0,022	0,0002	4,00E-08
$A_{std(2)}_{AAS}$	0,054	0,054	0,055	0,054	0,054	0,054	0,0002	4,00E-08
$A_{std(3)}_{AAS}$	0,108	0,108	0,107	0,108	0,108	0,108	0,0002	4,00E-08
$A_{std(4)}_{AAS}$	0,213	0,213	0,214	0,216	0,213	0,214	0,0006	3,40E-07
$A_{std(5)}_{AAS}$	0,308	0,310	0,309	0,309	0,306	0,308	0,0007	4,60E-07
							sum/n	1,840E-07

Arvutus:

$u(korduvus)$	$u(ümard)$	$u(A_{std(i)}_{AAS})$
0,0004	0,0003	0,00051704

Lisa 2.5

Lahjendatud standardtindilahuste neeldumisnäitude standardmääramatus

Lainepikkusel 248,3 nm

Andmed:

						kesk näit	$A_{\text{tint}(i)}_{\text{AAS}}$	aritm k sd	sd*sd	kogutud std	5 lahuse a.k.std
1a	0,079	0,078	0,078	0,079	0,079	0,079	0,079	0,0002	6E-08	6,8E-08	0,00045
1b	0,079	0,079	0,079	0,079	0,079	0,079		0,0000	0		
1c	0,081	0,081	0,080	0,081	0,081	0,081		0,0002	4E-08		
1d	0,079	0,079	0,078	0,078	0,078	0,078		0,0002	6E-08		
1e	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080		0,0000	0		
2a	0,122	0,122	0,122	0,121	0,121	0,122	0,119	0,0002	6E-08		0,00077
2b	0,117	0,117	0,117	0,117	0,117	0,117		0,0000	0		
2c	0,118	0,118	0,118	0,118	0,119	0,118		0,0002	4E-08		
2d	0,119	0,119	0,12	0,120	0,121	0,120		0,0004	1,4E-07		
2e	0,119	0,119	0,119	0,120	0,120	0,119		0,0002	6E-08		
3a	0,157	0,157	0,158	0,158	0,159	0,158	0,154	0,0004	1,4E-07		0,00095
3b	0,151	0,152	0,152	0,153	0,154	0,152		0,0005	2,6E-07		
3c	0,155	0,155	0,155	0,155	0,156	0,155		0,0002	4E-08		
3d	0,153	0,153	0,153	0,154	0,154	0,153		0,0002	6E-08		
3e	0,153	0,153	0,153	0,154	0,154	0,153		0,0002	6E-08		

Arvutus:

	u(korduvus)	u(korratav)	u(ümard)	$u(A_{\text{std}(i)}_{\text{AAS}})$
$A_{\text{tint}(1)}_{\text{AAS}}$	0,00026077	0,00045343	0,00028868	0,0006
$A_{\text{tint}(2)}_{\text{AAS}}$	0,00026077	0,0007746	0,00028868	0,0009
$A_{\text{tint}(3)}_{\text{AAS}}$	0,00026077	0,00095373	0,00028868	0,0010

Lisa 2.6a

Lahjendatud standardtindilahuse nr 1 raua kontsentratsiooni standardmääramatus

Standardid

lahuste konts

	c [ug/ml]	u(c) [ug/ml]
C _{std(1)} AAS	0,397	0,0037
C _{std(2)} AAS	0,992	0,0081
C _{std(3)} AAS	1,984	0,0165
C _{std(4)} AAS	3,969	0,0306
C _{std(5)} AAS	5,953	0,0443

AAS-i

neelduvus

	näit	u(A)
A _{std(1)} AAS	0,022	0,0005
A _{std(2)} AAS	0,054	0,0005
A _{std(3)} AAS	0,108	0,0005
A _{std(4)} AAS	0,214	0,0005
A _{std(5)} AAS	0,308	0,0005

Proovid

A _{tint(1)} AAS	0,079	0,0000
A _{tint(2)} AAS	0,119	0,0000
A _{tint(3)} AAS	0,154	0,0000

C _{tint(1)} AAS	1,466162	ul/ml
u(C _{tint(1)} AAS)	0,007949	ul/ml

	A _{std(1)} AAS	A _{std(2)} AAS	A _{std(3)} AAS	A _{std(4)} AAS	A _{std(5)} AAS	C _{std(1)} AAS	C _{std(2)} AAS	C _{std(3)} AAS	C _{std(4)} AAS	C _{std(5)} AAS	A _{tint(1)} AAS
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,079
	0,022	0,055	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,079
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,079
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,079
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,309	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,079
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,401	0,992	1,984	3,969	5,953	0,079
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	1,000	1,984	3,969	5,953	0,079
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	2,001	3,969	5,953	0,079
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,999	5,953	0,079
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,998	0,079
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,079
	1,46283233	1,46320706	1,46382182	1,46502135	1,46596661	1,46737397	1,46857189	1,47006732	1,46984013	1,46686725	1,46616242
delta	-0,00333009	-0,00295536	-0,0023406	-0,00114107	-0,00019581	0,00121155	0,00240947	0,0039049	0,00367771	0,00070483	0
deltaruut	1,109E-05	8,734E-06	5,478E-06	1,302E-06	3,834E-08	1,468E-06	5,806E-06	1,525E-05	1,353E-05	4,968E-07	0,000E+00
summa	6,319E-05										
indeks	0,176	0,138	0,087	0,021	0,001	0,023	0,092	0,241	0,214	0,008	0,000

Lisa 2.6b

Lahjendatud standardtindilahuse nr 2 raua kontsentratsiooni standardmääramatus

Standardid

	c [ug/ml]	u(c) [ug/ml]
C_{std(1)} AAS	0,397	0,0037
C_{std(2)} AAS	0,992	0,0081
C_{std(3)} AAS	1,984	0,0165
C_{std(4)} AAS	3,969	0,0306
C_{std(5)} AAS	5,953	0,0443

lahuste konts

AAS-i
neelduvus

	näit	u(A)
A_{Std(1)} AAS	0,022	0,0005
A_{Std(2)} AAS	0,054	0,0005
A_{Std(3)} AAS	0,108	0,0005
A_{Std(4)} AAS	0,214	0,0005
A_{Std(5)} AAS	0,308	0,0005

Proovid

$A_{\text{tint}(1)} \text{ AAS}$	0,079	0,0000
$A_{\text{tint}(2)} \text{ AAS}$	0,119	0,0000
$A_{\text{tint}(3)} \text{ AAS}$	0,154	0,0000

$C_{\text{tint}(2)}_{\text{AAS}}$	2,224689	ul/ml
$u(C_{\text{tint}(2)}_{\text{AAS}})$	0,009987	ul/ml

A _{std(1)_AAS}	A _{std(2)_AAS}	A _{std(3)_AAS}	A _{std(4)_AAS}	A _{std(5)_AAS}	C _{std(1)_AAS}	C _{std(2)_AAS}	C _{std(3)_AAS}	C _{std(4)_AAS}	C _{std(5)_AAS}	A _{tint(2)_AAS}
0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,119
0,022	0,055	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,119
0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,119
0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,119
0,022	0,054	0,108	0,214	0,309	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,119
0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,401	0,992	1,984	3,969	5,953	0,119
0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	1,000	1,984	3,969	5,953	0,119
0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	2,001	3,969	5,953	0,119
0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,999	5,953	0,119
0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,998	0,119
0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,119
2,22220629	2,222343151	2,22256768	2,22300578	2,223351013	2,22559484	2,22660216	2,2282081	2,22992326	2,23057768	2,22468882

[illegible]

Lisa 2.6c

Lahjendatud standardtindilahuse nr 3 raua kontsentratsiooni standardmääramatus

Standardid
lahuste konts

	c [ug/ml]	u(c) [ug/ml]
C _{std(1)} AAS	0,397	0,0037
C _{std(2)} AAS	0,992	0,0081
C _{std(3)} AAS	1,984	0,0165
C _{std(4)} AAS	3,969	0,0306
C _{std(5)} AAS	5,953	0,0443

AAS-i
neelduvus

	näit	u(A)
A _{std(1)} AAS	0,022	0,0005
A _{std(2)} AAS	0,054	0,0005
A _{std(3)} AAS	0,108	0,0005
A _{std(4)} AAS	0,214	0,0005
A _{std(5)} AAS	0,308	0,0005

Proovid

A _{tint(1)} AAS	0,079	0,0000
A _{tint(2)} AAS	0,119	0,0000
A _{tint(3)} AAS	0,154	0,0010

C _{tint(3)} AAS	2,914539	ul/ml
u(C _{tint(3)} AAS)	0,023553	ul/ml

	A _{std(1)} AAS	A _{std(2)} AAS	A _{std(3)} AAS	A _{std(4)} AAS	A _{std(5)} AAS	C _{std(1)} AAS	C _{std(2)} AAS	C _{std(3)} AAS	C _{std(4)} AAS	C _{std(5)} AAS	A _{tint(3)} AAS
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,154
	0,022	0,055	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,154
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,154
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,154
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,309	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,154
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,401	0,992	1,984	3,969	5,953	0,154
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	1,000	1,984	3,969	5,953	0,154
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	2,001	3,969	5,953	0,154
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,999	5,953	0,154
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,998	0,154
	0,022	0,054	0,108	0,214	0,308	0,397	0,992	1,984	3,969	5,953	0,155
	2,91282717	2,91274769	2,91261732	2,91236293	2,91216247	2,915167	2,916001	2,91770745	2,9211891	2,92514241	2,93365167
delta	-0,0017117	-0,00179117	-0,0019215	-0,0021759	-0,0023764	0,0006282	0,00146214	0,00316859	0,00665023	0,01060354	0,01911281
deltaruut	2,930E-06	3,208E-06	3,692E-06	4,735E-06	5,647E-06	3,946E-07	2,138E-06	1,004E-05	4,423E-05	1,124E-04	3,653E-04
summa	5,547E-04										
indeks	0,005	0,006	0,007	0,009	0,010	0,001	0,004	0,018	0,080	0,203	0,658

Lisa 2.7

Standardtindilahuste raua kontsentratsioonide liitstandardmääramatused

	X	u(x)	
C _{tint(1)} AAS	1,466	0,008	ug/ml
C _{tint(2)} AAS	2,225	0,010	ug/ml
C _{tint(3)} AAS	2,915	0,024	ug/ml
V ₁₀₀	100	0,089	ml
V _{pip(0,02)}	0,02	0,0003	ml

C _{tint(1)}	7330,8	ug/ml	%
u (C _{tint(1)})	123,9	ug/ml	1,690646

	C _{tint(1)_AAS}	V ₁₀₀	V _{pip(0,02)}
	1,474	100	0,02
	1,466	100,089	0,02
	1,466	100	0,0203
	7370,56	7337,35	7213,60169
delta	39,74	6,54	-117,21
deltaruut	1579,662184	42,7078186	13738,2819
summa	15360,65194		
indeksid	10,283823	2,7036045	89,43814

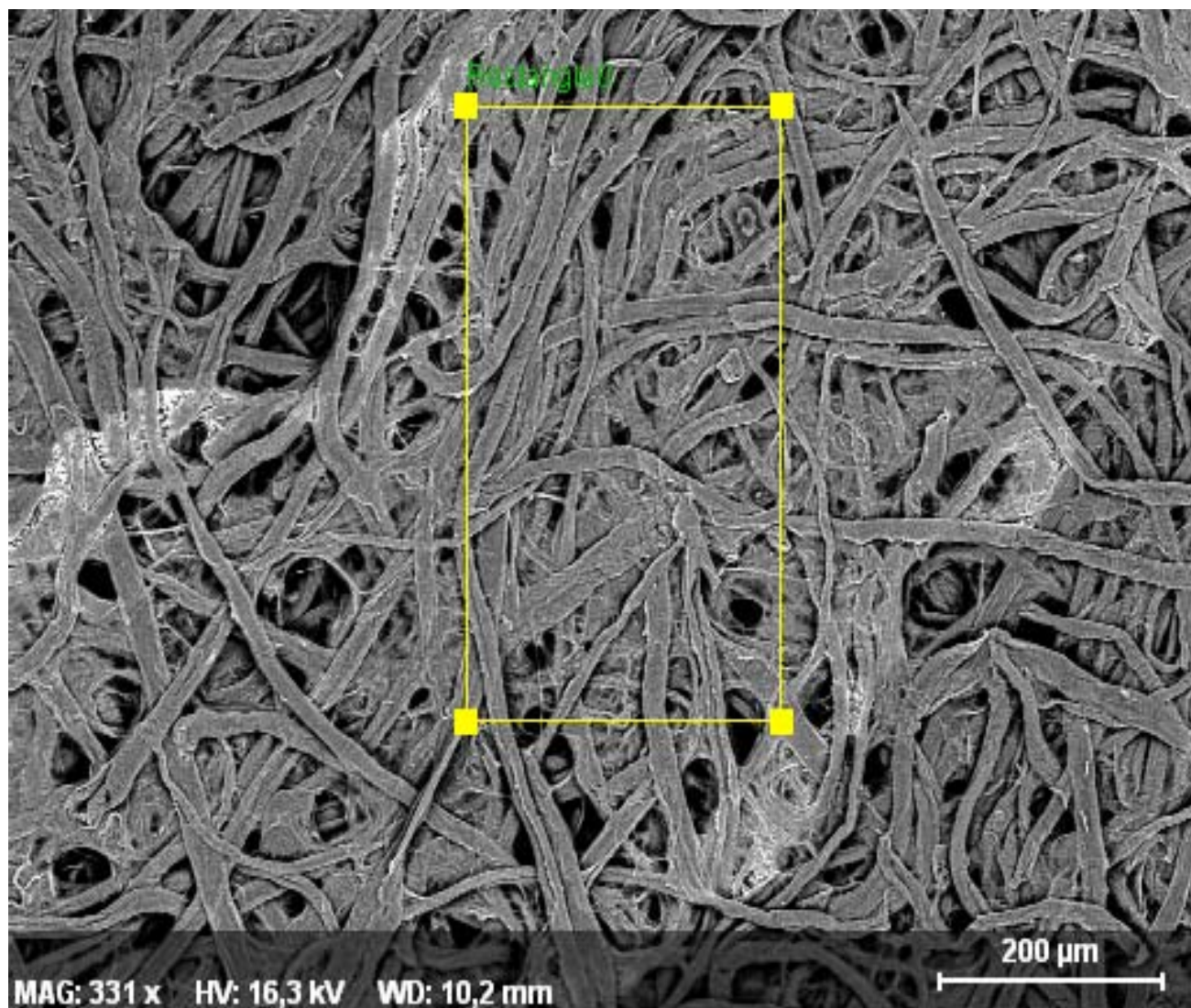
C _{tint(2)}	11123,4	ug/ml	%
u (C _{tint(2)})	185,0	ug/ml	1,663085

	C _{tint(2)_AAS}	V ₁₀₀	V _{pip(0,02)}
	2,235	100	0,02
	2,225	100,089	0,02
	2,225	100	0,0203
	11173,38	11133,36	10945,5943
delta	49,93	9,92	-177,85
deltaruut	2493,298341	98,32903221	31630,5541
summa	34222,18149		
indeksid	7,2856207	3,9437331	92,42705

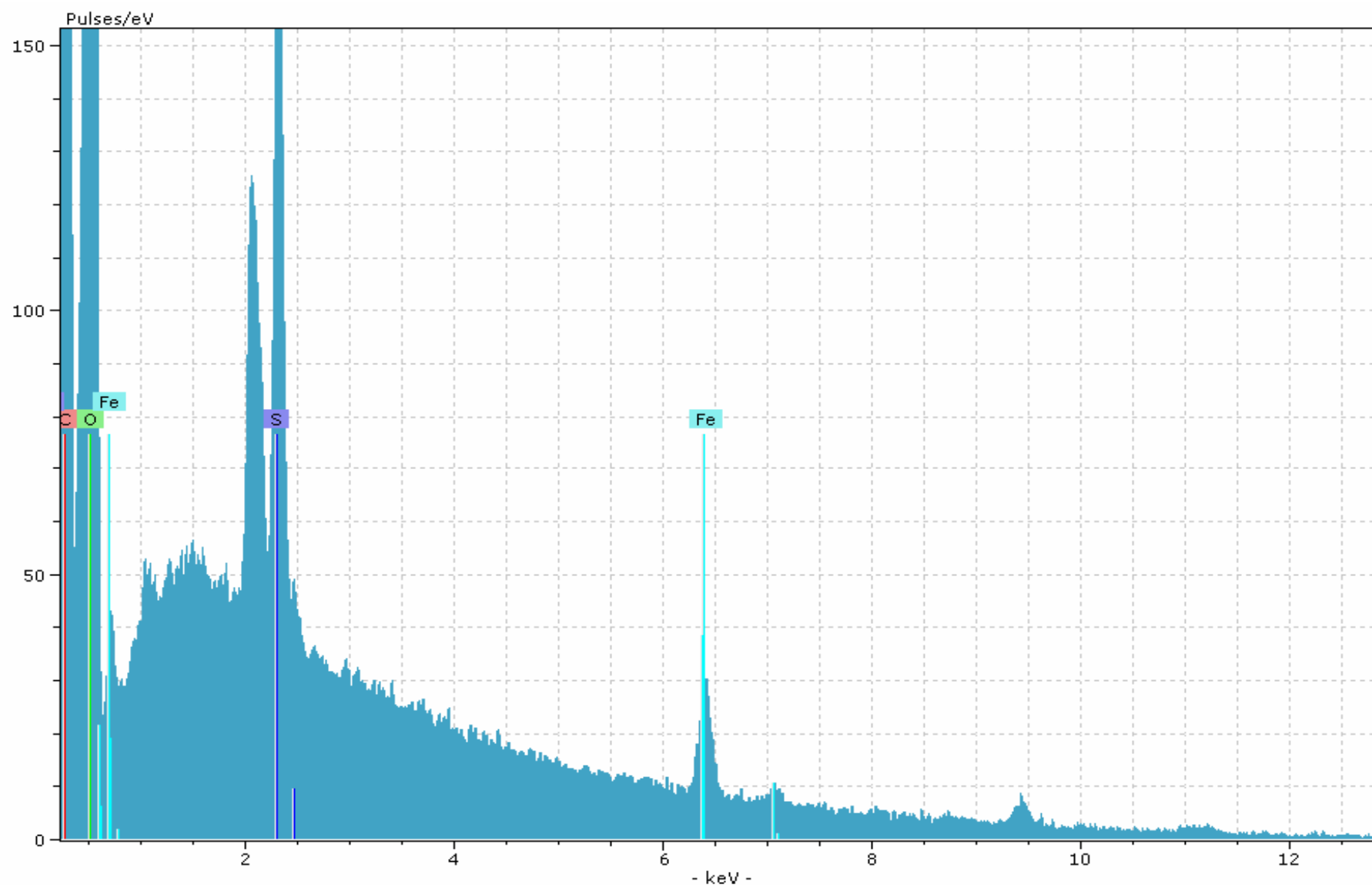
C _{tint(3)}	14572,7	ug/ml	%
u (C _{tint(3)})	261,4	ug/ml	1,793712

	C _{tint(3)_AAS}	V ₁₀₀	V _{pip(0,02)}
	2,938	100	0,02
	2,915	100,089	0,02
	2,915	100	0,0203
	14690,46	14585,69	14339,6954
delta	117,77	12,99	-233,00
deltaruut	13868,62288	168,7652097	54288,5146
summa	68325,90267		
indeksid	20,297753	1,2168851	79,45525

Lisa 3.1



Joonis 1. Käsikirjalt SEMiga saadud pilt



Joonis 2. EDSi spekter joonisel 1a näidatud ristkülikukujulise pinna skaneerimisel. (Mn puudub)

Lisa 4

Ajakirja Accreditation and Quality Assurance saadetud artikli *Estimation of Uncertainty in Surface Analysis: a Case Study* käsikiri.

Estimation of Uncertainty in Surface Analysis: a Case Study

Kristina Virro¹, Enn Mellikov², Olga Volobujeva², Väino Sammelselg³, Jelena Asari³, Lilli Paama¹, Jaana Jürgens¹, Ivo Leito^{*,1}

¹ *Institute of Chemical Physics, University of Tartu, Jakobi 2, 51014 Tartu, Estonia*

² *Department of Materials Science, Tallinn Technical University, Ehitajate tee 5, 12618 Tallinn, Estonia*

³ *Institute of Physical Chemistry, University of Tartu, Jakobi 2, 51014 Tartu, Estonia*

1 Abstract

A case study of estimation of measurement uncertainty of quantitative surface elemental analysis based on the ISO GUM method is presented. The analysis task was the measurement of iron content in the ink writing on the surface of an 18th century manuscript with scanning electron microscope equipped with energy-dispersive x-ray spectrometer. The problems that arise in quantitative surface analysis in general and those, relevant to old paper material in particular, are outlined (defining the measurand, non-uniformity of the surface, etc). The average iron content on the ink-covered surface of the sample manuscript was $(0.124 \pm 0.017) \mu\text{g}/\text{mm}^2$ ($k = 2$). Paper sheets with ink lines of known iron contents were used as calibration standards. The main sources of uncertainty were the variability of the parallel measurement results from the different locations of the sample surface (mostly due to the variations in the surface structure of paper), which contributed 58% of the total uncertainty, and the uncertainty sources associated with preparation of the calibration standards (jointly contributing 24% of the total uncertainty). It is concluded that SEM/EDS is suitable for quantitative or at least semi-quantitative determination of iron in the writing of ink-written manuscripts. Several specific issues in uncertainty analysis are pointed out, that need further investigation.

Keywords: Measurement Uncertainty, ISO GUM, Scanning Electron Microscopy, SEM/EDS (EDX), Surface Analysis, X-Ray Microanalysis, Iron-gall Ink

* Corresponding author: Phone: +372 7 375 259, Fax: +372 7 375 264, e-mail: ivo.leito@ut.ee

2 Introduction

Significant progress in uncertainty estimation of chemical measurement results has been made in the recent years. In addition to conceptual works quite some practical case studies and examples are available. These are included as examples in guidance documents, such as the EURACHEM/CITAC uncertainty estimation guide [1] or the Nordtest handbook [2], in journal articles [3-8] and also on some measurement uncertainty related websites [9].

All these, however relate only to the conventional "macroscopic" chemical analysis. Besides this, local and/or surface-analysis techniques are nowadays used more and more frequently. These measurements as any other have uncertainty. Due to the problems with defining the measurand, the (often high) non-uniformity of the surface and other problems, estimating uncertainty in surface analysis is not an easy task. Hence, not surprisingly, although there is no shortage of papers devoted to surface analysis, the uncertainty of such measurements has (to the best of our knowledge) received only limited attention. The sources of uncertainty in such analysis have been studied, but far less is known about the evaluation of their magnitude [10-14]. Works where the different uncertainty sources are quantified and combined according to a model to yield the combined uncertainty of the result are to the best of our knowledge completely absent from the literature. Such approach would be valuable, as it would enable to analyze the contributions of different uncertainty sources and point out ways to improve the measurement procedure.

Among the objects that are analyzed using the surface analysis methods various artifacts, old manuscripts have an important place. Manuscripts and drawings made with the iron-gall ink (active components are tannic acid and iron(II)sulfate) form a major part of the European cultural heritage. Iron-gall ink was the most common ink used before the 19th century [15]. Unfortunately all such manuscripts are subjected to the so-called ink corrosion – deterioration of paper by ink components like acids and metal ions [15, 16]. The paper loses its mechanical strength and the unique artifacts are damaged forever. This has become a serious problem in the field of cultural heritage preservation. The problem has been recognized and large collaborative efforts have been undertaken to find ways of stopping manuscript degradation (See the InkCor project homepage

[16] and the Ink Corrosion Website [15]) for a good overview of the state of the art in this field.

The exact processes are still under investigation [15, 16]. Various parameters of the ink and the paper have their influence on the corrosion and on the possible means of retarding and stopping it. An important one among them is the iron content in the ink writing on the paper surface.

Different spectroscopic techniques have been used to analyze old written manuscripts or drawings to identify inks [14, 17 - 19], gain information about the deterioration of paper [20 - 23], investigate the distribution and amounts of components in inks [10 - 13, 21, 24 - 29] and the influence of inhibitors to iron or evaluate conservation techniques or strategies [10, 28 - 34]. The most important of them in the viewpoint of non-destructiveness are X-ray microprobe [28], microscopic x-ray fluorescence [14, 21, 26], Particle (proton) Induced X-Ray Emission spectroscopy [10 - 12, 17, 19, 30], X-ray absorption near edge spectroscopy [26, 27], SEM/EDS [13, 25, 32]. Although PIXE is generally considered the most powerful of them, fully meeting the requirements of analyzing objects of historical value, it has poorer lateral resolution and is less accessible than SEM/EDS. If quantitative results are desired, then if the investigated object is not a homogeneous material, the quantification with SEM/EDS has several difficulties (see below) but the method has important advantages of being non-destructive, sensitive, fast and it is possible to measure the analyte content on a highly localized area. All in all the SEM/EDS method is currently perhaps the most widely used method for localized elemental analysis of various surfaces.

The broader goal of our research in this direction is to evaluate the analytical approach based on SEM/EDS for elemental quantification in investigation of historic objects. The narrower aim of this paper is to tackle the problem of estimating uncertainty of quantitative surface analysis on the example of measuring iron content on the paper surface of historic manuscripts. Several rather difficult problems are associated with this task: quantification in the actual surface analysis, non-uniformity of the surface (e.g. in its porosity) and the elemental content on the surface, preparation of calibration objects that are sufficiently similar to the samples of unknown concentration.

We present an uncertainty estimation procedure according to the ISO GUM [35] and the EURACHEM/CITAC guide [1]. We explore and discuss the influence of various experimental parameters on the uncertainty of the result of the measurement. In particular our attention is

devoted to the difficult issues of measurand definition and surface non-uniformity. Several specific problems in uncertainty analysis are outlined, that need further investigation.

3 Derivation of the Uncertainty Estimation Procedure

3.1 Description of the Analysis Procedure

The intensity of the x-rays corresponding to iron atoms (i.e. the EDS signal intensity of the Fe K_{α} line at 6.404 keV) generated in the paper surface by the electron probe was used as the analytical signal to determine the iron content of the sample surface. Quantification was carried out using the calibration graph method. The EDS net counts of standards (paper sheets with ink lines) of known surface concentration of iron were used for calibration.

3.1.1 Preparation of the Calibration Standards

It is very important to carry out calibration with standards that resemble the actual analysis objects as closely as possible. For our analysis of manuscripts we prepared calibration standards in the form of paper sheets with ink lines of known iron surface concentration. The widths of the ink lines were adjusted to be as similar to the widths of the lines on the sample manuscript as possible. With the term “surface” we denote the top layer of paper from which the x-rays are emitted (from depth $\sim 2 \mu\text{m}$ under our experimental conditions, using following relation $R \sim a \cdot (E_0^{1.7} - E_c^{1.7})$, where R is the ionization range, E_0 and E_c are primary and critical energies, respectively, and assuming that the average density of analyzed layer is 3 g/cm^3 [36]. Pure Whatman cotton paper with gelatin sizing was used. Gelatin was a common surface sizing agent until 19th century. The other widespread method – the alum-rosin sizing method was invented only in the early 19th century (and was in use until the 1970s) [37].

Test sheets for simulation of old writing were prepared by plotting 40 longitudinal lines (about 265 mm long and 0,54 mm wide) with three different model-ink solutions on the paper. The fountain pen used for plotting the lines was weighed before and after the plotting in order to find out how much ink was consumed per area unit of a line.

Preparation of the Ink Solutions. In order to achieve ink writing with known iron concentration (expressed in $\mu\text{g}/\text{mm}^2$), the iron concentration of the ink must be known. (Iron gall inks were basically made from aqueous solutions of iron(II)sulfate, gallnuts (source of tannin) and gum arabic [31]). Preparation of iron-gall ink with known iron concentration is not straightforward. The main reason is that the ink is not completely homogenous and tends to form a precipitate on standing. The generally used ink recipe, described by J. Neevel [31] was taken as the bases for standard solutions. Precise gravimetric preparation of the ink solution was complicated because of quick precipitation. Hence, we prepared ink solutions of three concentrations with approximate concentrations: 12, 18 and 24 g of Mohr's salt was dissolved in 200 ml of aqueous solution of gum arabic and then powdered tannin was added. The tannin and gum arabic content was the same in all three models of inks: 0.05 and 0.03 g/ml, respectively. The medium concentration of the three inks with the Fe : tannin molar ratio of 5.5 has been selected by J. Neevel a representative ratio in old inks [31]. These solutions were left standing and were filtered twice through a plug of cotton-wool. After such treatment the ink solutions were reasonably stable. The precise concentrations of iron in the filtered ink solutions were measured by the flame AAS method (using the standard conditions for iron determination at wavelength 248.3 nm).

Calculation of the Surface Concentrations of iron on the calibration samples

The surface concentrations of iron in the standards were calculated using the following data: the lengths and widths of the lines, iron concentration and the density of the ink solution, and the mass difference of the fountain pen before and after drawing the lines.

3.1.2 The Original Manuscript

Three small samples from different places located diagonally over the investigated manuscript (18th century, from the Estonian National Archive) were analyzed. The spots were chosen with letters that visually looked similar to the model ink lines.

3.1.3 Analysis Procedure

A SEM model Leo Supra 35 equipped with Röntec EDS Xflash 3001 detector was used. The accelerating voltage of electron probe was 16.31 kV.

From each of the three standard sheets several cutouts were subjected to the analysis. Selected samples of approximately 0.5 cm² or less were mounted on aluminum cylinders using double-sided adhesive tape. The standards and the manuscript samples were coated with a platinum layer of 1 nm thickness.

The standards and samples were examined using magnification around 300-400 times and for the surface analysis rectangles with the area of around 400 000 µm² were selected. The averaged number of EDS counts corresponding to iron (6.404 keV) over the rectangle was used as the analytical signal. The iron content of the clean original and standard paper surface was negligible so that no correction was necessary.

3.2 Specification of the Measurand and Defining the Mathematical Model

The measurand is $C_{\text{surf_orig}}$ - the average total iron content (Fe^{2+} and Fe^{3+}) in the surface layer (expressed in µg per paper mm² of paper surface) of the writing of the original manuscript:

$$C_{\text{surf_orig}} = \frac{m_{\text{Fe_orig}}}{s}, \quad (1)$$

where $m_{\text{Fe_orig}}$ is the mass of iron and s is the surface area of the written region on the paper.

The thickness of the surface layer where the x-rays are emitted from is dependent on the electron beam acceleration voltage. This voltage was 16.31 kV in our case and it is an intrinsic part of the measurand definition. Of course, only average depth of emission of x-rays can be given for any acceleration voltage and it was ~2 µm under our conditions. In our case it was complicated to evaluate the depth due to the high porosity and inhomogeneity of the studied material. The x-rays generated in different depth of the sample suffer absorption in the subsurface layers during emitting from the sample – and both processes are seriously influenced by the inhomogeneity of the paper. Instead we have defined our measurement as a relative measurement: we used calibration with standards having similar matrices and the penetration depth is simply assumed to be the same as with the standards. This assumption is valid only if the sample and the standards have very similar matrices. If this is not the case then an additional uncertainty component – uncertainty due to matrix mismatch – has to be taken into account.

The surface-concentration of the ink on the sample from the manuscript's sample $C_{\text{surf_orig}}$ ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$) was found using the calibration graph method. Calibration line was constructed with the following equation:

$$S_{\text{std}(i)} = b_0 + b_1 \cdot C_{\text{surf_std}(i)}, \quad (2)$$

where $S_{\text{std}(i)}$ denotes the average signal counts of the i -th standard and $C_{\text{surf_std}(i)}$ denotes the average surface concentration ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$) of iron of the i -th standard. b_0 and b_1 are the intercept and the slope of the calibration line, respectively.

The iron content on the sample surface was found as follows:

$$C_{\text{surf_orig}} = \frac{S_{\text{orig}} - b_0}{b_1}, \quad (3)$$

where S_{orig} is the averaged value of count numbers from different locations of ink lines of the original manuscript. It is known that the EDS method is linear with respect to the surface concentration if the matrix composition of the samples is constant [38]. In the narrow range of concentrations that we used for the calibration graph we can assume that the matrixes are similar.

The slope and intercept of the calibration line are found as follows:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n C_{\text{surf_std}(i)} \cdot S_{\text{std}(i)} - n \cdot \bar{C}_{\text{surf_std}} \cdot \bar{S}_{\text{std}}}{\sum_{i=1}^n C_{\text{surf_std}(i)}^2 - n \cdot \bar{C}_{\text{surf_std}}^2} \quad (4)$$

$$b_0 = \frac{\bar{S}_{\text{std}} \sum_{i=1}^n C_{\text{surf_std}(i)}^2 - \bar{C}_{\text{surf_std}} \sum_{i=1}^n C_{\text{surf_std}(i)} S_{\text{std}(i)}}{\sum_{i=1}^n C_{\text{surf_std}(i)}^2 - n \cdot \bar{C}_{\text{surf_std}}^2}, \quad (5)$$

where $C_{\text{surf_std}(i)}$ and $S_{\text{std}(i)}$ are the same as above n is the number of points on the line. Surface concentrations of the model samples $C_{\text{surf_std}(i)}$ were found as follows:

$$C_{\text{surf_std}(i)} = \frac{m_{\text{std}(i)} \cdot c_{(i)\text{AAS}}}{l_{(i)} \cdot w_{(i)} \cdot \rho_{\text{std}(i)}} \cdot 1000, \quad (6)$$

where $m_{\text{std}(i)}$ (mg) is the mass of the i -th ink standard solution used for plotting the lines on the paper (found as the difference between the masses of fountain pen before and after plotting the 40 lines), $c_{(i)\text{AAS}}$ (mg/ml) is the concentration of the i -th standard ink solution determined by AAS, $l_{(i)}$ (mm) is the total length of the 40 lines of the i -th model sample, $w_{(i)}$ (mm) is the average width on the lines of the i -th model sample and $\rho_{\text{std}(i)}$ (mg/ml) is the density of the i -th standard solution, and the multiplier 1000 ($\mu\text{g}/\text{mg}$) is for unit conversion.

Equations 3 to 6 taken together form our mathematical model.

3.3 Identifying Uncertainty Sources

Uncertainty of weighing includes the following sources: 1) repeatability uncertainty of weighing; 2) uncertainty caused by the drift of balance; 3) uncertainty caused by rounding of the reading of the balance. Air buoyancy is not taken into account here (densities of the sample and the standard are not too different and the resulting uncertainty is small) and the weights read from the balance are considered to be the masses.

Uncertainty of ink solution concentrations measurement by AAS. Detailed description of uncertainty estimation of the AAS results will be published elsewhere. For the purpose of this work we consider the uncertainty of the AAS results as a single uncertainty source.

Uncertainty of the surface area of the lines. The uncertainty of length and width of the lines contribute to the uncertainty of the surface areas of the lines. The contribution of the length uncertainty is small and is determined by the accuracy of the length measurement. The uncertainty of the width of the lines is caused mainly by the uneven width of the lines themselves and to a lesser extent by the measurement uncertainty of measuring the line widths.

Uncertainty arising from the SEM/EDS measurements. The following uncertainty sources affect the average net counts:

- 1) The variability of the net counts is caused by a) the non-uniformity of the paper surface and b) the non-uniform distribution of the ink particles on the surface. The joint contribution of these measurement error sources can be estimated by making multiple measurements from different

surface regions and averaging the results c) the fluctuations of the electron beam intensity d) the fundamentally random nature of emission of x-ray quanta.

- 2) Different wetting properties of the inks used in the originals and in the calibration samples.

This effect causes different levels of ink diffusion into the depth of the paper material and thus different iron concentration depth profiles. In our case this uncertainty source was minimized by careful selection of the paper and the width of the lines on the calibration sheets (both of these were matched to the original as closely as possible).

- 3) Matrix mismatch between the standards and the samples. Matrix mismatch is caused by different compositions of the paper samples and the inks used for preparation of the standards and the actual samples. This effect causes different attenuation of the x-rays emitted from the paper (see above). The paper for preparation of the calibration standards (it was made of pure cotton fibers, without any additives found in modern papers, see the Description of the Analysis Procedure) was selected to match as closely as possible the texture of the original manuscript paper. In addition, the paper was sized with gelatin to mimic as closely as possible the original paper. Based on this, we assume that the matrix mismatch component is negligible.
- 4) Overlap between the EDS peaks of iron and possible interfering elements. The only element that can significantly interfere under our conditions is Mn. In our case is the possibility of overlapping between the peaks of iron (K_{α} 6.404 keV) and Mn (K_{β} 6.49 KeV) in the EDS spectrum negligible. The strongest Mn line (K_{α}) at 5.899 keV was not detected in investigated samples (see the spectra in Fig. 1b) Additionally to this, literature data indicate that Mn is not common to found in paper or in ink, or if found, it is not in high concentration e.g. M. Budnar et al. [11] and C. Remazeilles et al. [12] have detected Mn to be in paper/ink 100 –1000 times less than iron. In our original paper or samples, no traces of Mn were detected at all. Therefore we can leave this uncertainty source out of consideration.

[Fig. 1a]

[Fig. 1b]

4 Application Example, Quantifying the Uncertainty

Components, Calculating the Combined Uncertainty

4.1 Uncertainty of Ink Mass Measurement

Sartorius ME235S balance was used for weighing the ink for preparation of the standards. The data on the repeatability of the balance was determined experimentally in the laboratory in the following manner:

The fountain pen was weighed for 10 times before and 10 times after plotting with each standard ink solutions - altogether 60 weightings. From these data the uncertainty of the differences of the masses was calculated according to the EURACHEM/CITAC Guide [1]. The $u(m_{\text{std(i)}}, \text{rep})$ was found 0.0138 mg. The drift of the balance was estimated from long-term experience from our laboratory: $u(m_{\text{std(i)}}, \text{drift}) = 0.01/\sqrt{3} = 0.0058$ mg. The digital display of the balance has five decimal places, hence the uncertainty caused by rounding of the digital reading is:

$$u(m_{\text{std(i)}}, \text{roun}) = 0.000005/\sqrt{3} = 0.0029 \text{ mg.}$$

The equation of uncertainty of the mass of ink standards was found:

$$u(m_{\text{std(i)}}) = \sqrt{u(m_{\text{std(i)}}, \text{rep})^2 + u(m_{\text{std(i)}}, \text{drift})^2 + u(m_{\text{std(i)}}, \text{roun})^2} \quad (7)$$

The values of uncertainties of the ink masses used for preparation of the standards are given in Table 1.

4.2 Uncertainty of the density and Iron Content of the "Self-Prepared Ink"

The densities of the model ink solutions at temperature 22.6 ± 0.2 °C and their standard uncertainties expressed in milligrams per millilitre were the following: $\rho_1 = 1033.1$, $u(\rho_1) = 0.5$, $\rho_2 = 1045.0$, $u(\rho_2) = 0.6$ and $\rho_3 = 1060.4$, $u(\rho_3) = 0.7$. Pure water (density at the same temperature was 9976.6 mg/ml) was used as the reference.

The iron contents of the three calibration ink solutions measured by AAS were as follows: 7.33, 11.12, 14.57 mg/ml and their standard uncertainties are 0.14, 0.20, 0.26 mg/ml, respectively. The

AAS analysis method and the uncertainty estimates were validated by analyzing the 11.12 mg/ml solution also with a different method (ICP-AES) at a different laboratory. The concentration was found as 11.00 ± 0.44 mg/ml, $k = 2$, norm., which is well in line with our result.

4.3 Uncertainty of the Lengths and Widths of the Standard Ink Lines

Uncertainty of the length of the lines was calculated through the following equation:

$$u(l_{line}) = \sqrt{u(l_{line}, cal)^2 + u(l_{line}, rep)^2}, \quad (8)$$

where the repeatability of uncertainty $u(l_{line}, rep)$ of the line length was estimated as the standard deviation of the mean of 20 readings (of the same length) and the calibration uncertainty was taken as ± 0.5 mm (rectangular distribution): $u(l_{line}, cal) = 0.5/\sqrt{3} = 0.29$ mm

The total lengths of standard(1), standard(2) and standard(3) were 10538.7, 10582.4 and 10451.1 respectively. The standard uncertainty of the three lengths was the same: 11.6 mm.

The widths were determined making measurements in 22 different locations using a measuring microscope. The uncertainty arising from the measurement itself is negligible compared to the uncertainty due to the uneven width of the lines. The widths of the lines on the standards with their uncertainties are presented in Table 1.

4.4 Uncertainty due to the SEM/EDS, Uneven Distribution of Iron on the Paper Surface and Surface Non-Uniformity

The electron beam of the used SEM/EDS the probe current is of high stability – better than 0.2% per hour for analytical applications. Hence, the instrument instability contribution to the uncertainty of C_{surf} was considered of no importance. All the other significant uncertainty sources of the SEM/EDS as well as uncertainty due to the uneven iron distribution and surface non-uniformity will be accounted for by the repeatability of the measurements. Seven parallel measurements on different locations of the lines were performed with each of the three standards and nine parallel measurements with the original manuscript.

The mean values and the standard uncertainties of the S_{orig} and $S_{std(i)}$ values are given in Table 2.

4.5 Finding the Combined Uncertainty

The combined standard uncertainty is calculated according to the ISO GUM method [35], that is, the calculations were performed according to eq 9.

$$u_c(C_{\text{surf_orig}}) = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial C_{\text{surf_orig}}}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2} \quad , \quad (9)$$

where x_i denotes the values of seven components of uncertainty in Table 2. The calculations were carried out with the MS Excel package using the Kragten Method [39] for approximating the partial derivatives. The expanded uncertainty is calculated by multiplying the combined standard uncertainty by coverage factor $k = 2$. The uncertainty contribution of an input quantity x_i was found according to eq 10 (see ref 35 for background info):

$$\%(x_i) = \frac{\left(\frac{\partial C_{\text{surf_orig}}}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2}{\sum_j \left(\frac{\partial C_{\text{surf_orig}}}{\partial x_j} u(x_j) \right)^2} \cdot 100\% . \quad (10)$$

The uncertainty budgets of iron concentrations on the surface of the standards are presented in Table 1. The surface concentration of iron in the original manuscript together with its combined uncertainty and the uncertainty budget containing the uncertainty contributions of the input quantities are presented in Table 2.

[Table 1]

[Table 2]

The average iron content on the ink-covered surface of the sample manuscript was (0.124 ± 0.017) $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ ($k = 2$), the relative uncertainty thus being 14% ($k = 2$).

5 Discussion

5.1 Analysis of the Contributions of the Uncertainty Sources

The main sources of uncertainty with our sample and equipment were the variability of the parallel measurement results from different locations of the sample surface (contributing 58% of the total uncertainty) and the uncertainty sources associated with preparation of the calibration standards (jointly contributing 24% of the total uncertainty). This prevailing influence of the sample heterogeneity that is found in our case fully validates the use of only 3 points for calibration. Even in the impossible case that calibration graph would contribute no uncertainty to the result (meaning that there is infinite number of points on the graph and there are no systematic effects affecting the points – both conditions unrealizable), the relative uncertainty of the result would decrease from 14% to 12% ($k = 2$).

This does not mean that the sample heterogeneity is the only uncertainty source worth considering. With a different sample the heterogeneity can be far lower and the calibration graph points can have large relative contribution to the uncertainty. The uncertainty contribution due to the variation of the signal can to some extent be reduced by increasing the number of measurements from the sample. Trying just to make the ink layer on the standards more homogenous is not a way to reduce the uncertainty, because it is important that the standards are as similar to the original sample as possible.

The uneven line-widths play the key role in determining standards preparation as the second most important source of uncertainty. The uncertainty contribution arising from the uneven width of the ink lines of the standards could in principle be reduced by drawing wider lines using the so-called reddish pen. The absolute uncertainty of the line widths would remain more or less the same but the relative uncertainty would drop several times. Because the uncertainty contribution of the width of the line is dependent on the relative uncertainty, the combined uncertainty of the result would also formally decrease. However, this would destroy the similarity between the sample and standards (see the Preparation of the Calibration Standards Section): the diffusion of the ink in the broad lines

would not be the same any more and a hard-to-quantify additional uncertainty source would be introduced.

All our samples, both standards and the original, had non-detectable content of iron on the unwritten area. Iron is a widespread element in the environment and the paper of any manuscript must contain some iron traces originating from contamination e.g. by paper verso sides. Based on the baseline noise level of the EDS spectra and the calibration line parameters a crude estimate of the detection limit of iron was obtained as $0.02 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (signal to noise ratio 3) under our conditions. The signal/noise ratio for the lowest calibration standard was around 15. Thus, SEM/EDS is a suitable method to determine, at least semi-quantitatively, the surface concentration of iron in inks on the paper.

5.2 Specific Issues

We would like to point out the following problems that remained partially unresolved.

5.2.1 Comparison of our results with those of other authors

Since this type of analysis is not done by laboratories on a regular basis it would be very desirable to compare both the element content levels and the uncertainties with those obtained by other authors in similar measurements. Studies on quantification of iron in old ink-written manuscripts have been published before [10, 12, 13, 24, 32]. M. Budnar et al. [10, 11] and C. Remazeilles et al. [12] have done quantification of the elemental components of ink with PIXE. With destructive GFAAS method quantitative analysis of iron and copper in old manuscripts has been carried out by B. Wagner et al. [24]. Also, B. Wagner et al. have quantified iron-gall ink components with energy dispersive X-ray fluorescence analysis [13]. Semiquantitative analysis of inorganic components has been carried out by M. Odlyha et al [32].

Unfortunately it is difficult to compare our results to the literature results. Our results are presented as iron mass per area of written paper (unwritten area not included). The literature results are mostly presented in the form of mass of iron per mass of paper (unwritten area included). If we estimate the density of paper $\sim 10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ then we can say that our results are in broad terms in agreement with the previously published ones.

Analyzing our manuscript sample by AAS would have been a possible approach for comparing with an independent method, but that would destroy the sample and also it would be extremely difficult to find the area of the ink lines as they were irregular and the whole manuscript was patchy.

Also, the issue of uncertainty (taking into account all uncertainty sources) of the results of such surface analysis has not been addressed by any of the above-cited authors. In ref 12 the authors have given the estimates of the variations between the results obtained from several spectra (measured with PIXE) from the same manuscript, but at different locations. Each spectrum was processed the same way and the authors looked the variabilities of the results for the most typical elements. For iron the variability was found as $\pm 16\%$ (presented as full spread of seven measurement results). In ref 10 the estimation of the variation has also been presented as the full spread of $\pm 10\%$ (the number of measurements was not given). The relative combined uncertainty of our result was $\pm 14\%$ at the $k = 2$ level. If in our results we take into account only the variability between the different locations of the writing, then the uncertainty would be 12% (at the $k = 2$ level). Thus our results agree well with those of ref 10 and 12 (although they are presented on a somewhat different basis). Nevertheless, publications of full uncertainty analyses permitting to compare the contributions of different uncertainty sources would be highly desirable.

5.2.2 Uncertainty Contributions Due to Matrix Mismatch

Every precaution was taken to achieve similarity of the calibration standards and the original manuscript. The paper and the sizing were picked so as to mimic the historic papers in the best way that was possible with our knowledge. Paper works well as surface filter, so that majority of the ink dry residue is lying in the top layer of both papers, and the ink residue thickness is nearly the same for both samples. Taking into account the facts, that the paper matrix consists mainly of ultra-light elements and that the analytical line of iron is relatively energetic and therefore is absorbed not very much in the paper matrix and in the ink layer, we can conclude, that the possible differences in depth distribution of generated/emitted analytical x-rays in/from sample and standard are not very serious.

6 Conclusions

SEM/EDS was used to determine the surface concentration of iron in the ink writing of an old manuscript. For quantification calibration graph method (with three points) was used. To estimate roughly the surface concentration of iron in the ink writing on the manuscript we recorded spectra from 9 different locations of the writing. The mean surface iron concentration on the written area was $0.124 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ and its uncertainty was $0.017 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ ($k = 2$), which we consider to be acceptable for such a complicated analysis task.

SEM/EDS is a suitable method for evaluating the iron content in old manuscripts. It is non-destructive in the sense that the used pieces of paper can be put back into their original location. The method is universal (enables to quantify other elements in a similar manner), quite sensitive (down to few atomic percent detection limits) and fast (it takes around 5 minutes to record one spectrum and around 1 hour to prepare a set of 10-20 samples). Although other non-destructive methods, like PIXE, μ -XRF, etc exist and are in use for the analysis of old papers as well, the necessary equipment maybe not available for everyday analysis, and, what is more important, getting high precision quantitative results from ink-on-paper samples is not a routine task also with those methods.

7 Acknowledgments

We are deeply indebted to Mr. Jaan Lehtaru, Dr. Viljar Pihl and Dr. Koit Herodes for valuable suggestions. This work was supported by the Estonian Science Foundation grants 5475 and 5032.

8 References

1. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (2000) 2nd ed, Ellison S L R, Rösslein M, Williams A Eds, EURACHEM/CITAC

2. Handbook of Calculating Uncertainty in Environmental Laboratories (2004) 2nd ed, Magnusson B, Näykki T, Hovind H, Krysell M, Nordtest Technical Report 537
3. Anglov T, Petersen IM, Kristiansen J (1999) *Accred Qual Assur* 4:504-510
4. Kuselman I, Shenhar A (1997) *Accred Qual Assur* 2:180-185
5. Bettencourt da Silva RJN, Camões MFGFC, Seabra e Barros J (1998) *Accred Qual Assur* 3:155-160
6. Wolff Briche CSJ, Harrington C, Catterick T, Fairman B (2001) *Anal Chim Acta* 437:1-10
7. Mazej D, Stibilj V (2003) *Accred Qual Assur* 8:117-123
8. Drolc A, Cotman M, Ros M (2003) *Accred Qual Assur* 8:138-145
9. (a) The Eurachem Measurement Uncertainty Website:
<http://www.measurementuncertainty.org/> (b) ISO GUM Uncertainty examples website hosted by Testing Centre of University of Tartu http://www.ut.ee/katsekoda/GUM_examples/
10. Budnar M, Vodopivec J, Mando PA, Lucarelli F, Casu G, Signorini O (2001) *Restaurator* 22:228-241
11. Budnar M, Simcic J, Rupnik Z, Ursic M, Pelicon P, Kolar J, Strlic M (2004) *NIM B* 219/220:41-47
12. Remazeilles C, Quillet V, Calligaro T, Dran JC, Pichon L, Salomon J (2001) *NIM B* 681-687
13. Wagner B, Bulska E, Hulanicki A, Heck M (2001) *Fresenius J Anal Chem* 369:674-679
14. Janssens K, Vittiglio G, Aerts A, Vekemans B, Vincze L, Wei F, Deryck I, Schalm O, Adams F, Rindby A, Knöchel A, Simionovici A, Snigirev A (2000) *X-Ray Spectrometry* 29:73-91
15. The Ink Corrosion Website <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/>
16. InkCor Homepage <http://www.infosrvr.nuk.uni-lj.si/jana/Inkcor/index.Htm>
17. Andalo C, Biccheri M, Bocchini P, Casu G., Galletti GC, Mando PA, Nardone M, Sodo A, Plossi Zappala M (2001) *Anal Chim Acta* 429:279-286
18. Clark R.J.H. (2002) *C. R. Chimie* 5:7-20
19. Lucarelli F, Mando PA (1996) *NIM B* 109/110:644-652
20. Casieri C, Bubici S, Viola I, Luca F (2004) *Solid State Nuclear Resonance* 26:65-73

21. Bicchieri M, Ronconi S, Romano FP, Pappalardo L, Corsi M, Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, Salvetti A, Tognoni E (2002) *Spectrochimica Acta B* 57:1235-1249
22. Proniewicz LM, Paluszkiewicz C, Weselucha-Birczynska A, Baranski A, Dutka D (2002) *Journal of Molecular Structure* 614: 345-353
23. Ali M, Emsley AM, Herman H, Heywood RJ (2001) *Polymer* 42:2893-2900
24. Wagner B, Garbos S, Bulska E, Hulanicki A (1999) *Spectrochimica Acta B* 54:797-804
25. Espadaler I, Sistach MC, Cortina M, Eljarrat E, Alcaraz R, Cabanas J, Rivera J (1995) *Anales de Quimica* 91:359-364
26. Kanngiesser B, Hahn O, Wilke M, Nekat B, Malzer W, Erko A (2004) *Spectrochimica Acta B* 59:1511-1516
27. Proost K, Jannsens K, Wagner B, Bulska E, Schreiner M (2004) *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 213:723-728
28. Zappala A, Bajt S, Gigante GE, Hanson AL (1996) *NIM B* 117:145-150
29. Malzer W, Hahn O, Kanngiesser B (2003) *X-Ray Spectrometry* 33:229-233
30. Kolar J, Strlic M, Budnar M, Malesic J, Selih VS, Simcic J (2003) *Acta Chim Slov* 50:763-770
31. Neevel JG, (1995) *Restaurator* 16:143-160
32. Odlyha M, Walker RM, Liddell WH (1993) *J Thermal Anal* 40:285-302
33. Bulska E, Wagner B, Sawicki MG (2001) *Mikrochim Acta* 136:61-66
34. Wagner B, Bulska E (2003) *Anal Bioanal Chem* 375:1148-1153
35. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, (1993) BIPM IEC IFCC ISO IUPAC IUPAP OIML, ISO, Geneva
36. Electron Probe Quantitation, (1991) Heinrich KFJ, Newbury DE Eds. p 403, Plenum Press: New York and London
37. Kolbe G, (2004) *Restaurator* 25:26-39
38. Handbook of X-Ray Spectrometry, (1992) Grieken RE, Markowic AA Eds. p 117, Marcel Dekker Inc
39. Kragten J (1994) *Analyst* 119:2161-2165

Table 1. The Uncertainty Budgets of the Surface Concentrations of Iron on the Calibration Standards.

	$C_{\text{surf_std}(1)}$			$C_{\text{surf_std}(2)}$			$C_{\text{surf_std}(3)}$		
Values ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)	0.121			0.151			0.185		
$u_c(C_{\text{surf_std}(i)})$ ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)	0.005			0.006			0.007		
Relative u_c (%)	3.7			3.7			3.7		
Components of u_c	$C_{\text{surf_std}(1)}$			$C_{\text{surf_std}(2)}$			$C_{\text{surf_std}(3)}$		
	value	u	%	value	u	%	value	u	%
$m_{\text{std}(i)}$ (mg)	97.62	0.02	~ 0	81.17	0.02	~ 0	76.34	0.02	~ 0
$C_{(i)\text{AAS}}$ (mg/ml)	7.33	0.14	24.8	11.12	0.20	24.0	14.57	0.26	23.4
$\rho_{\text{std}(i)}$ (mg/ml)	1033.1	0.5	~ 0	1045.0	0.6	~ 0	1060.4	0.7	~ 0
$l_{(i)}$ (mm)	10540.5	11.6	0.1	10582.4	11.6	0.1	10451.1	11.6	0.1
$w_{(i)}$ (mm)	0.54	0.018	75.1	0.54	0.018	75.9	0.54	0.018	76.5

Table 2. The Uncertainty Budget of the Surface Concentration of Iron in the Original Manuscript.

Result	Value ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)	$u_c(C_{\text{surf_orig}})$ ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)	Relative u_c (%)
$C_{\text{surf_orig}}$	0.124	0.008	6.7
Components of u_c (x_i in text)	Value	u	Uncertainty contribution (%)
$C_{\text{surf_std}(1)}$	0.121	0.005	22.3
$C_{\text{surf_std}(2)}$	0.151	0.006	1.6
$C_{\text{surf_std}(3)}$	0.185	0.007	0.2
$S_{\text{std}(1)}$	31.1	1.1	17.9
$S_{\text{std}(2)}$	44.6	1.9	0.1
$S_{\text{std}(3)}$	48.7	2.2	0.1
S_{original}	32.7	1.9	57.8

Fig. 1a. Scanning electronmicrograph of the manuscript paper.

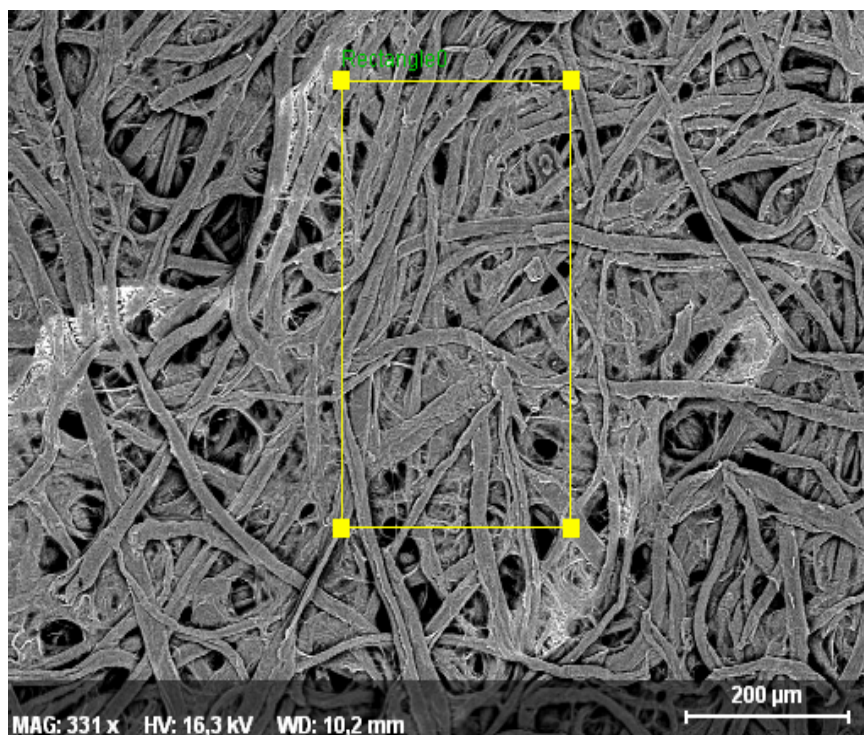


Fig. 1b. EDS spectrum of the manuscript paper from the rectangular area shown in Fig. 1a.

