

TARTU ÜLIKOOL  
Füüsika-keemiateaduskond  
Keemilise füüsika instituut

JULIA TRAKS

**Fotomeetrilise analüüsi modelleerimine ning tulemuse määramatuse  
ja analüüsi tingimuste vahelise seose uurimine**

Magistritöö

Juhendaja: dotsent IVO LEITO

Tartu 2004

# Sisukord

<b>1</b>	<b><i>Sissejuhatus</i></b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b><i>Kirjanduse ülevaade</i></b>	<b>4</b>
2.1	<b>Metroloogia keemias</b>	<b>4</b>
2.2	<b>ISO meetod mõõtemääramatuse hindamiseks [2]</b>	<b>7</b>
2.3	<b>Teised määramatuse hindamise meetodid</b>	<b>8</b>
2.4	<b>Lineaarne regressioon</b>	<b>8</b>
2.5	<b>Fotomeetriline analüüs</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b><i>Eksperimentaalne osa</i></b>	<b>12</b>
3.1	<b>Kasutatud kemikaalid</b>	<b>12</b>
3.2	<b>Kasutatud laborinõud</b>	<b>12</b>
3.3	<b>Kasutatud aparatuur</b>	<b>13</b>
3.4	<b>Kasutatud tarkvara</b>	<b>13</b>
3.5	<b>Töö metoodikad</b>	<b>15</b>
<b>4</b>	<b><i>Mõõtemääramatuste hindamine</i></b>	<b>16</b>
4.1	<b>Mõõtesuuruse spetsifitseerimine ehk matemaatilise mudeli koostamine</b>	<b>17</b>
4.2	<b>Määramatuse allikate identifitseerimine</b>	<b>18</b>
4.3	<b>Mudeli modifitseerimine ja määramatuse komponentide hindamine</b>	<b>20</b>
<b>5</b>	<b><i>Tulemused ja arutelu</i></b>	<b>25</b>
5.1	<b>Eksperimendiparameetrite muutmise mõju tulemuse määramatusele</b>	<b>25</b>
5.2	<b>Olulisemad määramatuse allikad</b>	<b>28</b>
5.3	<b>Graafiku punktide panused summaarsesse määramatusse</b>	<b>29</b>
5.4	<b>Leitud määramatuse hinnangute adekvaatsus</b>	<b>43</b>
<b>6</b>	<b><i>Kokkuvõte</i></b>	<b>44</b>
<b>7</b>	<b><i>Summary</i></b>	<b>45</b>
<b>8</b>	<b><i>Kasutatud kirjandus</i></b>	<b>46</b>
<b>9</b>	<b><i>Lisad</i></b>	<b>48</b>

# 1 Sissejuhatus

Mõõtmine on olnud maailma infrastruktuuri üks oluline osa juba iidsetest aegadest alates. Kõik teaduse, tehnika, kaubanduse, riikliku kontrolli ja jne vallas tehtud järeldused ja otsused tuginevad andmetele, mis on saadud mõõtmiste põhjal. Õigete otsuste langetamiseks peavad mõõtetulemused olema piisavalt usaldusväärsed. Eriti oluline on see valdkonnas, mis puudutavad tervishoidu ja keskkonnakaitset.

Oluliseks aspektiks mõõtmise usaldusväärsuse tagamiseks on mõõtetulemuse määramatuse hindamine [1, 2]. Kuna mõõtehälbed kuuluvad juhuslike suuruste hulka, ei ole nende väärtused teada ja neid pole põhimõtteliselt võimalik täpselt teada saada. Mõõtemääramatuse puhul lähtume teadmisest, et mõõtetulemus on mõõtesuuruse väärtuse parim hinnang, kusjuures mõõtemääramatusega väljendatakse mõõtesuuruse juhuslikust iseloomust tingitud kahtlust mõõtetulemuse väärtuses. Mõõtemääramatuse määratlusest tuleneb ka see tõsiasi, et teatud kindla mõõtesuuruse mõõtmisel saadud mõõtetulemus on vaid üks üldjuhul lõpmatult paljudest selle mõõtesuuruse väärtuse võimalikest hinnangutest.

Füüsikas on määramatuse kontseptsioon hästi juurdunud, keemias aga pole mõõtmiste määramatuse leidmine lihtne ülesanne, sest keemilised mõõtmised on enamasti mitte nii hästi matemaatiliselt modelleeritavad, nagu füüsikalised mõõtmised [3]. Samuti määramatuse allikate kvantitatiivne hindamine on tihti väga keerukas. Edasi on üles loetud mõned probleemid, mis võivad tekkida keemiliste mõõtmiste juures [4]:

- Probleemid mõõtesuuruse defineerimisel (nt: plii üldsisaldus vs lahustuva plii sisaldus) [4]
- Meetodite piiratud selektiivsusest tulenevad probleemid (nt: piikide osaline kattumine kromatograafias, ainete maksimumide kattumine spektrofotomeetrias) [3]
- Analüüdi omadustest tulenevad probleemid
- Probleemid analüüdi eraldamisel proovist (analüüdi ebapüsivus, lenduvus, adsorptsioon) [5]
- Probleemid proovide võtmisel ja proovide esinduslikkuse tagamisel

Ülesloetletud punktidest tekib dilemma:

- ühest küljest on määramatus vajalik ja nõutud ka tavalaboritelt, ning on ka väga kasulik mõõtemetodi optimiseerimise seisukohast
- teisest küljest on keemiliste mõõtmiste tulemuste määramatuse hindamine keeruline

Käesoleva töö eesmärgiks oli töötada välja määramatuse hindamise protseduurid rutiintaseme spektrofotomeetrilise analüüsi jaoks (nii kaliibrimisgraafiku kui ka lisamiseetodi jaoks), rakendada väljatöötatud protseduure praktilise analüüsi juures ning uurida saadud andmete baasil erinevate määramatuse allikate suhtelist kaalu summaarses määramatuses ning meetoodika optimiseerimise võimalusi.

## 2 Kirjanduse ülevaade

### 2.1 Metroloogia keemias

#### 2.1.1 Üldised mõisted [2, 6]

**Metroloogia** on teadus mõõtmisest.

**Mõõtmine** on menetluste kogum, mille eesmärgiks on mõõdetava suuruse väärtuse määramine.

**Mõõtetulemus** on mõõtmise teel saadud mõõdetava suuruse väärtus.

**Mõõdis**  $y_i$  on üksikmõõtmisel saadud väärtus, näiteks mõõteriista näit ühekordsel lugemi võtmisel või ühe tiitrimise tulemus.

**Mõõteväärtuse** parimaks hinnanguks normaaljaotusele alluvate mõõdiste  $y_i$  puhul on nende mõõdiste aritmeetiline keskmine  $\bar{y}$ .

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

Sõna “**määramatus**” tähendab “kahtlust” ja seega “**mõõtemääramatus**” oma laiemas tähenduses väljendab kahtlust mõõtetulemuse kehtivusse [1]. Termin “**mõõtemääramatus**” formaalne definitsioon on järgmine: mõõtemääramatus on mõõtetulemusele omistatavate võimalike väärtuste hajusust iseloomustav parameeter. Määramatus sisaldab üldiselt palju komponente. Üht osa neist saab hinnata mõõteseriade statistilistest jaotustest ja iseloomustada eksperimentaalse standardhällbega. Teisi, samuti standardhällbega iseloomustavaid komponente saab hinnata eeldatavatest tõenäosusjaotustest kogemuste või täiendava info alusel [6]. Mõõtetulemus on ilmselt mõõdetava suuruse väärtuse parim hinnang ning kõik määramatuse komponendid, ka need, mis on tingitud süstemaatilistest efektidest (seotud parandite ja tugietalonidega), annavad tulemuse dispersiooni oma panuse.

#### 2.1.2 Mõõtemääramatuse allikad [2, 3]

Mõõtemääramatusel on palju võimalikke allikaid. Praktilise mõõtmise käigus mõjutavad määramatust sellised faktorid, nagu:

1. Mõõdetava puudulik defineerimine
2. Mõõdetava definitsiooni puudulik realiseerimine
3. Mitteesinduslik prooviobjekt-mõõdetud proov ei pruugi vastata mõõdetava definitsioonile
4. Ebaadekvaatsed teadmised keskkonnatingimuste mõjust mõõteprotseduurile või keskkonnatingimuste puudulik mõõtmine
5. Mõõtja vead analoogriistade lugemi võtmisel
6. Mõõteriista piiratud lahutusvõime või reageerimislävi

7. Ebatäpsed väärtused, mis on omistatud etalonidele
8. Konstantide ja teiste parameetrite ebatäpsed väärtused, mis on saadud välistest allikatest ja mida kasutatakse andmete töötlemise algoritmis
9. Mõõtemetodi ja – protseduuri koosseisu kuuluvad lähendid ja eeldused
10. Näiliselt identsete tingimuste korral mõõdetava korduval mõõtmisel tulemustest esinevad erinevused
11. Proovi eeltöötlemisest tingitud määramatus. See on keemiliste mõõtmiste juures üks olulisemaid määramatuse allikaid

Need allikad ei pruugi olla sõltumatud ja mõni 1 kuni 9 nimetatud allikatest võib anda panuse allikasse 10. Muidugi ei saa mõõtetulemuse määramatuse hindamisel arvesse võtta mingit väljaselgitamata süstemaatilist efekti, kuigi see annab oma panuse veasse.[2, 6]

### 2.1.3 Mõõtemääramatuse matemaatiline väljendamine [2, 3]

Normaaljaotusele alluvaid korduskatsete (mõõdiste) väärtusi  $y_i$  saab statistiliselt töödelda ja leida vastav **standardhälve**  $s(y)$ , mida nimetatakse ka **eksperimentaalseks standardhällbeks** (vanemas kirjanduses on seda nimetatud ruutkeskmiseks hällbeks).

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

Kordusmõõtmiste standardhälve iseloomustab mõõtmiste **korduvust**.

Kui määramatus on väljendatud mõõtetulemuse standardhällbe kujul, siis nimetatakse seda **standardmääramatuseks** ja tähistatakse  $u(y)$ .

Kui mõõtetulemus on saadud mitme **sisendsuuruse** väärtustest arvutuse teel, nagu näiteks tiitrimisel lahuse kontsentratsioon, mis on arvutatud sisendsuuruste – tiitrimiseks võetud lahuse ruumala, tiitrimiseks kulunud titrandi ruumala, titrandi kontsentratsiooni, temperatuuriparandite jms – kaudu, siis mõõtetulemust käsitatakse **väljundsuurusena**.

Väljundsuuruse määramatuse hindamisel võetakse arvesse kõigi sisendsuuruste standardmääramatused. Niiviisi hinnatud väljundsuuruse standardmääramatust nimetatakse **liitstandardmääramatuseks** ja tähistatakse  $u_c(y)$ .

#### Näited.

Liitstandardmääramatuse leidmiseks tuleb sisendsuuruste määramatused eelnevalt üle viia standardmääramatuse tasemele.

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

$$Y = F(X_1, X_2 \dots X_n) \quad (1)$$

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

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

Lihtsamate avaldiste puhul üldine eeskiri (võrrand 2) lihtsustub:

$$\text{Kui } y=a+b, \text{ kus } a \text{ ja } b \text{ on sisendsuurused, siis } u_c(y) = \sqrt{u(a)^2 + u(b)^2} \quad (3)$$

$$\text{Kui } y = \frac{a \cdot b}{c}, \text{ siis } \frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2} \quad (4)$$

$$\text{Kui } y=f(a), \text{ siis } u(y) = \frac{dy}{da}u(a) \quad (5)$$

#### 2.1.4 Standardmääramatuse A-ja B-tüüpi hinnangud

Katsete seeria statistiliselt töödeldud tulemustest saadud eksperimentaalse standardhäbe kaudu väljendatud standardmääramatuse hinnangut nimetatakse **standardmääramatuse A-tüüpi hinnanguks**. [2, 6, 3]

Sisendsuurusega  $X_i$ , mille hinnangut  $x_i$  pole saadud korduvmõõtetulemustest, seotud määramatust  $u(x_i)$  hinnatakse teoreetilise analüüsi teel, mis baseerub kogu kättesadavale informatsioonile  $x_i$  võimaliku muutumise kohta. Sel viisil määratud määramatuse hinnangut nimetatakse **B-tüüpi hinnanguks**. [2, 6, 3]

Infobaas võib sisaldada:

- a) varasemaid mõõtetulemusi
- b) kogemusi või üldteadmisi asjassepuutuvate materjalide ja mõõtriistade kohta
- c) tootja poolt antud sertifikaadis
- d) andmeid, mis on esitatud kalibreerimistunnistustes, passides, referentsmaterjalides
- e) käsiraamatutest võetud lähteandmete määramatusi

**Referentsmaterjal** on materjal, mille üks või mitu omadust on piisavalt usaldusväärset teada, et seda kasutada kalibreerimisel, meetodit valideerimisel või teistele materjalidele väärtuste omistamisel.

**Sertifitseeritud referentsmaterjal** on referentsmaterjal, mille üks või mitu omadust on sertifitseeritud korrektse tehnilise protseduuri abil, ning millel on sertifitseeriva organi väljastatud sertifikaat.

#### 2.1.5 Kattetegur ja katteteguri valik

Tulenevalt normaaljaotusele omadustest väljendab mõõtetulemuse standardmääramatus selliseid piire, mille sees paikneb mõõdetava suuruse tõeline väärtus ca **68%** tõenäosusega.

Sellest kõrgema usaldatavusega mõõtetulemuse saamiseks tuleb mõõtemääramatus  $u_c(y)$  korrutada vastava **katteteguriga k**. Kattetegur on arvkoordaja, mida kasutatakse kui liitstandardmääramatuse korrutusteguri, et saada laiendmääramatust  $U_c(y)$ .

Katteteguri väärtus valitakse vastavalt vahemiku  $y-U$  kuni  $y+U$  nõutavale usaldatavustasemele.  $k$  on tavaliselt 2 kuni 3. Mõnedes erirakendustes võib  $k$  jääda ka väljapoole seda piirkonda. Laialdased kogemused tulemuste kasutamisel ja nende võimalike rakenduste täpne teadmine hõlbustab  $k$  õiget valikut.[2]

Kui  $k=2$ , siis saadakse mõõtetulemus usaldatavusega ca **95%**. Sel juhul mõõdetava suuruse tõeline väärtus  $y_t$  asub ca 95% tõenäosusega vahemikus  $y - k \cdot u_c(y) \leq y_t \leq y + k \cdot u_c(y)$

Kui  $k=3$ , siis saadakse mõõtetulemus usaldatavusega ca **99%**. Kompaktsemalt kirjutatakse seesama mõõtetulemus järgmiselt:  $y_t = [y \pm k \cdot u_c(y)]Y$ , kus  $Y$  on mõõdetava suuruse ühik. Parameetrit  $k \cdot u_c(y)$  tähistatakse  $U$  ja nimetatakse **laiendmääramatuseks**, mida väljendatakse valemiga  $U = k \cdot u_c(y)$ .

## **2.2 ISO meetod mõõtemääramatuse hindamiseks [2]**

ISO meetod (pakutud välja juhendis *Guide to Expression of Uncertainty in Measurement*) on praegusel ajal muutunud teatud mõttes standardmeetodiks määramatuse hindamisel. Füüsikaliste mõõtmiste juures on ta kasutusel juba pikalt ja on hästi juurdunud, keemiliste mõõtmiste juures on tema rakendamine alles algusfaasis. Raskused keemiliste mõõtmiste juures tulenevad sellest, et keemilised mõõtmised sisaldavad enamasti palju etappe, millest mitmed (näiteks proovi ettevalmistamine) on halvasti matemaatiliselt kirjeldatavad. ISO meetodi järgi toimub määramatuse hindamine alljärgnevatel etappidel kaupa:[2]

1. Mõõtesuuruse spetsifitseerimine (matemaatilise mudeli koostamine). Kirjutatakse välja mõõtesuuruse arvutamise avaldis, s.o. seos väljundsuuruse ja sisendsuuruste vahel.
2. Määramatuse allikate identifitseerimine. Tehakse kindlaks kõik võimalikud määramatuse allikad sisendsuuruste jaoks.
3. Mudeli modifitseerimine. Mudeli modifitseerimise vajadus võib tuleneda sellest, et identifitseeritakse määramatuse allikaid, mida esialgne mudel arvesse ei võta.
4. Määramatuse komponentide hindamine. Kõik määramatuse komponendid tuleb teisendada standardmääramatuseks. Keemiliste mõõtmiste juures on see etapp sageli raske, sest mitmed mõõteprotsessi etapid võivad olla halvasti matemaatiliselt kirjeldatavad.
5. Liitstandardmääramatuse leidmine. Liitstandardmääramatus leitakse võrrandi 2 abil, kus summeritakse sisendsuuruste suhtelised kaalud ruuteskirja järgi.
6. Laiendmääramatuse leidmine ja tulemuse esitamine.

Kõrvuti meetodi suure populaarsusega füüsikaliste mõõtmiste juures on ISO meetodi rakendamine keemilistele mõõtmistele alles algusfaasis. Raskused keemiliste mõõtmiste juures tulenevad sellest, et keemilised mõõtmised sisaldavad enamasti palju etappe, millest mitmed (näiteks proovi ettevalmistamine) on halvasti matemaatiliselt kirjeldatavad [4]. Ning kui matemaatiline modelleerimine õnnestubki, siis on sagedasti väga raske leida matemaatilise mudeli parameetritele adekvaatseid arvuliste väärtuste hinnanguid. Siit tulenevad meetodi puudused:

1. ISO 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.
2. ISO meetodi rakendamine nõuab enamasti analüüsimetoodika toimimispõhimõtte kohta küllalt palju sisulist informatsiooni.

Tulenevalt nimetatud puudustest on sageli juhtunud, et ISO meetodil mõne keemilise mõõtmise tulemuse määramatust hinnates on saadud allahinnatud tulemusi ning on isegi esitatud väiteid, et ISO meetod on oma olemuselt sobimatu keemiliste mõõtmiste tulemuste määramatuse hindamiseks [7]. Tuleb rõhutada, et nimetatud puudused ei kajasta siiski mingil määral ISO meetodi olemuslikke puudusi vaid lihtsalt demonstreerivad keemiliste mõõtmiste keerulisust.

Veel üheks ISO meetodi oluliseks omaduseks (mis tegelikult tuleneb ülaltoodust) on see, et ISO meetod ei ole põhimõtteliselt võimeline arvesse võtma niinimetatud “suuri vigu” (kõnekeeles “prohmakaid”) ehk siis teiste sõnadega: mõõtemetoodika peab olema korralikult juurutatud ja hoolikalt teostatud.[8]

### **2.3 Teised määramatuse hindamise meetodid**

Kuna ISO meetodi rakendamine keemiliste mõõtmiste tulemuste määramatuse hindamiseks on enamasti küllaltki töömahukas ja nõuab analüüsimetoodika väga head tundmist, siis on välja pakutud mitmeid muid meetodeid keemiliste mõõtmiste määramatuse hindamiseks, kusjuures nende ühiseks omaduseks on, et lõviosa andmeid on võimalik saada meetodi valideerimise protseduuri käigus [9].

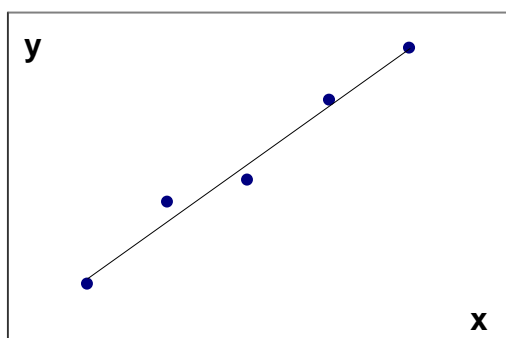
Maroto ja teised on välja pakkunud määramatuse hindamise meetodi, mille puhul põhiosa infot saadakse meetodi õiguse uuringutest [10]. Barwick ja Ellison on samuti välja pakkunud keemiliste mõõtmiste määramatuse hindamise meetodi, mis baseerub valideerimisandmete kasutamisel [11, 12]. Hiljuti avaldas Nordtest oma määramatuse hindamise juhendi Keemialaborite jaoks [13]. Kuigi juhend on koostatud konkreetselt keskkonnaanalüüsiga tegelevatele laboritele, on ta piisavalt üldine, et olla rakendatav mistahes keemilise analüüsi tulemuste määramatuse arvutamiseks. Ka see meetod baseerub eeskätt valideerimisandmete kasutamisel.

Ülalkirjeldatud meetodite põhiliseks eeliseks on see, et määramatuse hindamiseks on vaja teha vähem lisatööd kui ISO meetodi kasutamisel. See on rutiinanalüüsilaboritele küllaltki oluline. Siiski ei suuda need meetodid praegusel ajal oma korrektsuse ja läbitõotatuse astme poolest ISO meetodiga konkureerida.

### **2.4 Lineaarne regressioon**

Olgu mingi katseseade, mis võimaldab saada juhuslike suuruste  $x$  ja  $y$  paare  $(x_1, y_1)$ ,  $(x_2, y_2)$ , ...,  $(x_n, y_n)$ . Ülevaatlikkuse mõttes kanname need arvud  $xy$ -teljestikku punktidenä. Meid huvitab juht, kus suuruste  $x$  ja  $y$  vahel eksisteerib funktsionaalne sõltuvus kujul  $y=f(x)$ . Kerkib küsimus, kuidas seda sõltuvust määrata nii, et see peegeldaks kõige paremini meie katseandmeid. Selle ülesanne lahendamiseks tuleb läbi joonisel 1 toodud punktide panna kõver, mida nimetatakse **regressioonikõveraks**. **Regressioon** on matemaatikas statistiliselt seotud juhuslike suuruste vastastikuse sõltuvuse matemaatiline väljend. Kõige lihtsam viis on regressioonikõveraks valida sirge, niisugusel juhul kõneldakse **lineaarsest regressioonist**. [14]

## Joonis 1. Lineaarne regressioon.



Regressioonisirge võrrandiks on  $y_i = b_0 + b_1 \cdot x_i$ , kus  $y_i$  on mõõtesuuruse  $Y_i$  hinnang (mõõdetulemus),  $x_i$  on faktori (suuruse)  $X_i$  hinnang,  $b_0$  on sirge algordinaat,  $b_1$  on sirge tõus. Regressioonisirge parameetrite  $b_0$  ja  $b_1$  hindamisel vaatlusandmete põhjal lähtutakse vähimruutude printsiibist, s.o. parameetrid  $b_0$  ja  $b_1$  arvutatakse selliselt, et funktsioontunnuse hälvete ruutude summa oleks minimaalne:

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (b_0 + b_1 \cdot x_i)]^2 \longrightarrow \min$$

Vähimruutude meetodi printsiibist lähtudes on tuletatud parameetrite  $b_0$  ja  $b_1$  arvutusvalemid:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - n \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2} \quad (6)$$

$$b_0 = \frac{\bar{y} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{x} \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2} \quad (7)$$

Punkti, mille koordinaadid on vastavalt  $\bar{x}$  ja  $\bar{y}$  nimetatakse *regressioonikeskmeks*.

### 2.4.1 Erinevad lineaarse regressiooni meetodid

Ülaltoodud võrrandite poolt kirjeldatav regressioonisirge sobib katsepunktide kirjeldamiseks rangelt võttes vaid sel juhul, kui:  $x_i$  väärtused on teada absoluutse täpsusega (st ilma määramatuseta;  $y_i$  väärtuste hajuvus on kogu sirge ulatuses jämedates joontes sama (nn homosedaatilisuse tingimus) [15, 16].

Analüüside korral ei kehti enamasti kumbki nendest eeldustest päris rangelt. See aga ei ole üldiselt suureks probleemiks, kuna lineaarne regressioon on küllaltki robustne meetod. Sellegipoolest, lisaks tavalisele lineaarsele regressioonile, mida kirjeldavad eelmises lõigus toodud võrrandid, on olemas veel mitmesuguseid muid lineaarse regressiooni meetodeid [15, 16]. Erinevaid lineaarse regressiooni meetodeid on palju

võrreldud, et selgitada välja, milline oleks kõige sobilikum kalibreerimiseks analüütilises keemias [15, 17, 18]. On uuritud seda, kumb suurus (kas kontsentratsioon või näit) kanda graafiku  $x$  ja  $y$  teljele. On uuritud ka ortogonaalset regressiooni.

Nende uuringute tulemusena on siiski leitud, et kui punktide hajuvus regressioonisirge ümber on madal – see on tavaline olukord analüütilises keemias kasutatavate kaliibrimisgraafikute juures, siis ei ole praktiliselt mingit vahet, millist regressiooni kasutada ja praegusel ajal kasutavad aparatuuri tootjad oma tarkvaras enamasti tavalist lineaarset regressiooni.[19]

Uuemal ajal on sedasorti uuringute teravik nihkunud rohkem multidimensionaalse regressiooni meetodite suunas, mis võimaldavad samast mõõtmisest korraga mitmete üksteist segavate analüütide sisaldusi leida. Käesolevas töös ei ole ka selliste meetodite kasutamine vajalik, kuna määratakse vaid ühte analüüti.

## 2.5 Fotomeetriline analüüs

Fotomeetrilised analüüsimeetodid põhinevad ühendi molekulide omadusel neelata optilise piirkonna elektromagnetilist kiirgust. Seejuures leitakse määratava ühendi kontsentratsioon elektromagnetilise kiirguse neeldumise mõõtmisel määratava ühendi lahuses. Sõltuvalt kasutatavast aparatuurist jagunevad fotomeetrilised analüüsid fotokolorimeetrilisteks ja spektrofotomeetrilisteks meetoditeks. Esimeste meetodite puhul kasutatakse suhteliselt lihtsat aparatuuri, mille puhul mõõdetakse valguse neeldumist teatud lainepikkuse piirkonnas. Kolorimeetriat rakendatakse tavaliselt värviliste lahuste korral. Spektrofotomeetrilisel meetodil määrares mõõdetakse neeldunud valguse intensiivsuse sõltuvust lainepikkusest. [20, 21]

Kui valgusvoog intensiivsusega  $I_0$  läbib lahusekihti, siis lahusekihti läbinud valgusvoo intensiivsus väheneb väärtuseni  $I$ . Valgusvoo intensiivsuse vähenemine toimub neeldumise tõttu lahuses. Intensiivsuse vähenemise peegeldumise ja hajumise tõttu võib fotomeetriliste analüüsimeetodite puhul jätta arvestamata.

Lahustes neeldunud valguse intensiivsuse  $I$  sõltuvust pealelangeva valguse intensiivsusest  $I_0$  ja neelava keskkonna omadustest kirjeldab Lambert-Beeri seadus:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (8)$$

kus  $\varepsilon$  on aine molaarne neeldumiskoeffitsient,

$l$  on neelava kihi paksus,

$c$  on lahustatud aine molaarne kontsentratsioon.

Võrrandist (8) tuleneb suurus:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$  (9)

mida nimetatakse *lahuse neelduvuseks*. Valemit (9) nimetatakse ka fotomeetria põhiseaduseks. Fotomeetria põhiseadus kehtib rangelt ainult teatud tingimustel: neelavate osakeste püsival koostisel (osakeste assotsiatsiooni, kondensatsiooni, hüdrolüüsi ja dissotsiatsiooni puudumine või konstantsus), monokromaatsel valguse kasutamisel ja mõõtmiste läbiviimisel konstantsel temperatuuril. Analüüsi läbiviimiseks on seega alati vajalik optimaalse tingimuste valik.[20, 22]

Analüüsitavas lahuses peale määratava komponendi on tavaliselt ka teised ioonid, mis tihti kipuvad segama analüüsi läbiviimist, moodustades reaktiiviga sademeid või värvilisi ühendeid. Nende mõju kõrvaldamiseks on olemas mitu võtmeid: orgaaniliste solventidega ekstraktsioon, määratava komponendi sadestumine või kaasasadestumine, ionide eraldamine, maskeeriva reagenti lisamine, mis moodustab segava iooniga värvitu kompleksi. Mitte eriti täpse fotomeetrilise analüüsi juures (s.t. vead  $\pm 1-2\%$ ), võib nende mõju arvestamata jätta, kui nende ionide kontsentratsioon ei ületa teatud piiri või mõõtmised viiakse läbi pH vastava väärtuse juures.[23, 24]

### 2.5.1 Lisamismeetod

Lisamismeetodi kasutamine lihtsustab tihti analüüsi läbiviimist, eriti aga siis, kui määratav element esineb mikrolisandina suure hulga põhikomponendi juuresolekul ja viimane mõjutab kaliibrimisgraafiku tõusu [20]. Kui määratava elemendi kõrval esineb analüüsitavas proovis teine komponent, mis fotomeetriliseks määramiseks kasutatava reaktiiviga moodustab ühendi, mille neeldumiskõver langeb kokku määratava elemendi kompleksi neeldumiskõveraga, ei ole lisamismeetod rakendatav, kuna see viib tulemuste kõrgenemisele.[24] Lisamismeetodi kasutamisel on ka vajalik, et fotometreeritav lahus alluks valguse neeldumise põhiseadusele ( $A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x$ ).[20]

Määratava elemendi kontsentratsioon leitakse graafiliselt. Selleks valmistatakse tavaliselt 5-6 fotometreeritavat lahust. Analüüsitavast proovist võetakse 5-6 ühesugust kaalutist ning fotometreeritavad lahused valmistatakse ühesuguse mahuga mõõtkolvides, kusjuures esimesele lahusele määratavat elementi ei lisata, teistele aga lisatakse määratava elemendi kindlad kogused. See võimaldab luua ühesugused tingimused ka suure hulga põhikomponendi juuresolekul.[21] Peale saadud lahuste optiliste tiheduste mõõtmist koostatakse graafik, mille puhul abstsisssteljele kantakse määratava elemendi lisatud hulk (teatud kindla mahuga mõõtkolvi kohta) ja ordinaatteljele lahuste optilised tihedused. Määratava elemendi hulk analüüsitavas lahuses leitakse graafiku pikendamisel kuni lõikumiseni abstsisssteljega, kusjuures selle väärtuse määrab siis abstsisssteljel saadud lõik nullist kuni lõikepunktini.[20]

Lisamismeetod on ekstrapoleeriv, s.t., et määratava elemendi hulk leitakse “graafikust väljaspool”, mis võib oluliselt mõjutada tulemuste täpsust.

### 2.5.2 Kaliibrimisgraafiku meetod

Määratava elemendi kontsentratsioon leitakse kaliibrimisgraafikult. Selleks valmistatakse standardlahuste seeria, mille kontsentratsioonid hõlmavad määratava elemendi kontsentratsiooni võimalike muutuste piirkonna. Proovi lahus valmistatakse eraldi sama mahuga mõõtkolvis, mida kasutatakse standardlahuste jaoks. Mõõdetakse saadud lahuste optilised tihedused ning koostatakse kaliibrimiskõver, mille puhul abstsisssteljele kantakse standardlahuse kontsentratsioon ja ordinaatteljele lahuste neelduvused. Kaliibrimisgraafik koostatakse tavaliselt 5-8 punktist, mille kontsentratsioonid erinevad üksteisest vähemalt 30% võrra. Standardlahuste kontsentratsioonid valitakse selliselt, et määratava elemendi lahuse neelduvus oleks graafiku keskmises osas.[21]

Sellist meetodit kasutatakse keemilise koostise järgi sama tüüpi lahuste mitmekordsel fotometreerimisel. Kaliibrimisgraafiku meetod võimaldab määrata ainete

konsentratsiooni ka juhul, kui fotometreeritav lahus ei allu valguse neeldumise põhiseadusele. Sellel juhul valmistatakse rohkem lahuseid, mis erinevad üksteisest konsentratsiooni järgi 10% võrra.[21]

Kaliibrimisgraafiku meetod on interpoleeriv ehk määratava elemendi konsentratsioon on “graafiku sees”.

Kahtlemata, kui proove on palju, siis kaliibrimisgraafiku meetod on palju mugavam kui lisamismeetod, kuna esimesel juhul pole vaja iga proovilahuse jaoks koostada oma graafikut, mis oluliselt hõlbustab analüüsi läbiviimist.

### 2.5.3 Määramatus fotomeetrilise analüüsi juures

Füüsikalise fotomeetria ja spektrofotomeetria tehniliste aspektide, sealhulgas ka määramatuse hindamise kohta on kirjanduses töid väga palju [vt näiteks 25, 26].

Samas, fotomeetrilise analüüsi määramatuse kohta ei ole kirjanduses väga palju töid leida. Ainus meile teada olev artikkel, mis on käesoleva tööga kõrvutatav, on [27]. Artiklis [27] on uuritud mangaani määramist terases ja on koostatud määramatuse arvutus. Selle töö tulemused on ilma kahtluseta väga kõrge kvaliteediga, aga kahjuks ei minda selles töös määramatuse allikate süvaanalüüsini. Ei uurita, kuidas sõltub määramatus proovi massist, analüüdi sisaldusest proovis, fotomeetri omadustest, kaliibrimisest. Kaliibrimisgraafikuna kasutatakse töös [27] ühe punkti kaliibrimist. See on ühest küljest küll õigustatud, sest eraldi on uuritud, et kaliibrimisgraafik on sirge. Samas teisest küljest jääb seeläbi arutluse alt täiesti välja kaliibrimisgraafiku punktide hulga ja asukoha mõju uurimine määramatusele.

## 3 Eksperimentaalne osa

### 3.1 Kasutatud kemikaalid

Metalliline raud (Ч)

Alumiiniumpulbri referentsmaterjal “Стандартный образец алюминия №74-д, Институт стандартных образцов г. Свердловска“ (Si-0,14%, Fe-0,31%, Cu-0,004%, Ti-0,0029%, Zn-0,012%)

Sulfosalitsüülhape, 25% (ЧДА)

Kontsentreeritud vesinikkloriidhape (ОСЧ)

Kontsentreeritud ammoniaagi vesilahus (ХЧ)

### 3.2 Kasutatud laborinõud

Keeduklaasid, kus lahustatakse proovi ja metallilist rauda.

Kolvid: 250-ml mõõtkolb ( $\pm 0.23$ ) (1 tükk)

100-ml mõõtkolb ( $\pm 0.15$ ) (4 tükki)

50-ml mõõtkolb ( $\pm 0.09$ ) (8 tükki)

Lehter

Pipetid:

10-ml mõõtpipett ( $\pm 0.02$ ) (1 tükk)

5-ml gradueeritud pipett ( $\pm 0.045$ ) (2 tükki)

5-ml mõõtpipett ( $\pm 0.010$ ) (1 tükk)

2-ml mõõtpipett ( $\pm 0.01$ ) (1 tükk)

2-ml gradueeritud pipett ( $\pm 0.015$ ) (1 tükk)

1-ml gradueeritud pipett ( $\pm 0.0105$ ) (1 tükk)

Enne töö alustamist pipetid pestakse hoolikalt kroomseguga ning loputatakse hoolikalt ohtra veega. Pesemise käigus tuleb meeles pidada, et kroomsegu on tugevalt kantserogeenne aine, seega töötaja peab panema kindad kätte ning töötama tõmbe all.

Praktika näitab, et müügil olevate mõõtnõude tegelik mahutavus võib märgatavalt erineda pealemärgitust. See asjaolu võib osutada üheks mõõtemääramatuse allikaks, sellepärast tuleb kasutatavate mõõtnõude mahutavust kontrollida. Tavaliselt tehakse seda täidetud mõõtenõus oleva vee kaalumise teel (mõõtekolvid) või siis täidetud mõõtenõust väljavoolanud vee kaalumise teel (pipetid, büretid). Teades vee temperatuuri, saab vastavatest tabelitest leida vee tiheduse sellel temperatuuril ja arvutuse teel vee ruumala.

Detailsemalt kirjeldatakse kaliibrimise protseduuri allpool.

### **3.3 Kasutatud aparatuur**

#### **Kaalud “Oertling”**

Korduvus:  $\pm 0.1$  mg

Triiv:  $\pm 0.1$  mg

Andmed kohapeal määratud korduvuse ja triivi kohta on esitatud punktis “Määramatuse komponentide hindamine”

#### **Kolorimeeter “КФК-2МП”**

Korduvus: 0,3 %

Andmed kohapeal määratud korduvuse ja triivi kohta on esitatud punktis “Määramatuse komponentide hindamine”

Kolorimeetri valgusfiltrite lainepikkused on 315 nm, 340 nm, 400 nm, 440 nm, 490 nm, 540 nm, 590 nm, 670 nm ja 750 nm. Joonelaius poolkõrgusel on 40 nm.

### **3.4 Kasutatud tarkvara**

#### **3.4.1 GUM Workbench [28]**

**Ülevaade.** Mõõtemääramatuse arvutamiseks kasutatakse programmi *GUM Workbench*, mis võimaldab arvutada igasuguse mõõteprotseduuri mõõtemääramatuse. Mõõteprotseduuriks võivad olla ka väga keerulised keemilised analüüsid.

Programm on sisuliselt ISO määramatuse arvutamise meetodi realisatsioon arvutil, järgides täpselt ISO meetodi [2] loogikat. Määramatuse arvutamise põhivõrrand on

võrrand 2. Arvutusteks vajalikud osatuletised leitakse numbriliselt. Kõigepealt koostatakse matemaatiline mudel, mis peegeldab mõõtetulemuse sõltuvust sisendsuurustest vastavas mõõteprotsessis. Seejärel omistatakse sisendsuurustele väärtused ja määramatuste hinnangud. Neid andmeid omades väljastab programm määramatuste tabeli (*uncertainty budget*, vt Lisa 6 ja 7). See tabel sisaldab kõigi kasutatud sisendsuuruste väärtusi koos nende standardmääramatusega ja tundlikkuskoeffitsiendiga, mis automaatselt arvutatakse välja modelleeritud võrrandist. Samuti arvutatakse automaatselt iga üksiku väärtuse panus summaarsesse määramatusesse (määramatuse indeks). Lõpptulemus on esitatud koos laiendmääramatusega. Kattetegur pannakse automaatselt, soovi korral saab seda valida.

**Määramatuse indeksid.** Programm arvutab kõigi sisendsuuruste jaoks automaatselt niinimetatud määramatuse indeksid [28]:

$$I(x_j) = \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial x_j} u(x_j)\right)^2}{\sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} u(x_i)\right)^2} \cdot 100\% \quad (10)$$

Sisendsuuruse  $x_j$  määramatuse indeks näitab, mitu protsenti väljundsuuruse  $y$  määramatusest tuleneb sellest konkreetsest sisendsuurusest. Määramatuse indeksid on võimsaks vahendiks analüüsimeetodi optimeerimisel.

**Korreleeruvad suurused.** Sisendsuuruste omavaheline korrelatsioon on määramatuse hindamise juures oluline aspekt, mida tihti ei võeta arvesse. Võrrand 10 kehtib ainult mittekorreleeruvate sisendsuuruste jaoks. Programm GUM Workbench võimaldab võtta arvesse sisendsuuruste korrelatsiooni, kuid selle jaoks on vaja teada korrelatsioonikoeffitsientide kahe sisendsuuruse vahel. Enamasti (eriti rutiinanalüüsi laborites) ei ole need korrelatsioonikoeffitsiendid teada. Üldiselt on korrelatsioon kahe sisendsuuruse vahel põhjustatud sellest, et nad mõlemad sõltuvad mingist kolmandast suurusest. Sellisel aitab korrelatsiooniefekti vastu see, et sisendsuurused lahutatakse omakorda lihtsamateks suurusteks, mis omavahel ei korreleeru. Näiteks, standardlahuste kontsentratsioonid on omavahel korreleeruvad, kuna nad on valmistatud samast lähtestandardlahusest ühtemoodi ja mõõtenõud on korrelatsioonis labori temperatuuriga. Korrelatsiooniefekti vältimiseks tehakse nii, et standardlahuste kontsentratsioonid leitakse vahetulemustena ja matemaatilises mudelis nad arvutatakse kasutades lähtelahuse kontsentratsiooni ja labori temperatuuri. Sellist lähenemist kasutatakse käesolevas töös: kõik suurused koosnevad mitmest lihtsast komponendist eeldades, et nad ei korreleeru omavahel.

### 3.4.2 Microsoft Excel

See programm oli kasutusel dispersioonanalüüsi läbiviimiseks. Programmi töö baseerub võrrandil (2), kusjuures vajalikud osatuletised leiab programm numbriliste meetoditega. *ANOVA* (eesti keeles on dispersioonanalüüs) [29, 14] on meetodika, mis võimaldab uurida faktortunnuse  $X$  mõju arvtunnuse  $Y$  keskvaärtusele, kasutades selleks valimi andmeid. Olgu tunnuse  $Y$  teoreetiline keskvaärtus  $i$ -ndas rühmas (ehk rühmas  $i$ )  $\mu_i, i=1, \dots, k$ . Meid huvitab järgmise hüpoteesipaari kontrollimine:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$$

$H_1$ : leiduvad rühmad  $i$  ja  $j$  nii, et  $\mu_i \neq \mu_j$

Viimane väide ei tähenda muidugi seda, et erineksid ainult mingi kahe rühma keskmised, see on minimaalne võimalus. Võib esineda ka olukord, kus kõigi rühmade keskmised on erinevad.

Esimeseks sammuks dispersioonanalüüsi teostamisel oli üldkeskmise hinnangu  $\bar{y}$  arvutamine ja rühmakeeskimate hinnangute  $\bar{y}_i$  leidmine. Siis leiame koguhajuvuse, s.t. hälvete ruutude summa üldkeskmisest:

$$SS = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2 \quad (11)$$

See summa lahutati kaheks liidetavaks:  $SS = SS_1 + SS_0$ . Esimene liidetav  $SS_1$  iseloomustab rühmadevahelist, faktori mõjust tingitud hajuvust, ja teine liidetav  $SS_0$  rühmasisest ehk juhuslikku hajuvust:

$$SS_1 = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2 \quad (12)$$

$$SS_0 = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (13)$$

kus  $k$  on rühmade arv ja  $n_i$  on mõõtmiste arv  $i$ -ndas rühmas.

Dispersioonanalüüsiga seotud arvutused koondatakse tavaliselt nn. dispersioonanalüüsitabelisse.[14]

Dispersioonanalüüsi tulemustest leiti rühmasiseseid ja rühmadevahelised standardhälbed vastavalt järgmistele võrranditele. Rühmasisene standardhälve avaldub:

$$s_0 = \sqrt{\frac{SS_0}{n-k}} \quad (14)$$

kus  $n$  on mõõtmiste summaarne arv

Rühmadevaheline standardhälve avaldub (mõnevõrra lihtsustatult):

$$s_1 = \sqrt{\frac{\frac{SS_1}{k-1} - s_0^2}{\frac{n}{k}}} \quad (15)$$

### 3.5 Töö metoodikad

#### 3.5.1 Lisamismeetod

**$Fe^{2+}$  standardlahuse valmistamine:** metallilist rauda kaaluti, umbes 0.1g ning lahustati see kontsentreeritud soolhappes. Lahus kaetakse pealt uuriklaasiga. Protsessi

kiirendamiseks lahust kuumutatakse. Saadud lahus viiakse üle 250 ml mõõtkolbi ning täidetakse veega märgini. Saadud lahust pipeteeritakse 10 ml 100 ml mõõtkolbi ning täidetakse veega märgini.

**Proovi ettevalmistamine:** kaalutakse umbes 0.4 g alumiiniumpulbrit ning lahustatakse see kontsentreeritud soolhappes. Proovi lahustamisel on mõistlik esialgu lisada vett (20 ml) ja pärast hapet (15 ml), muidu reageerib metall happega liiga tormiliselt. Uuriklaas pannakse kindlasti lahuse peale. Proov on lahustatud, kui lahus on muutunud täiesti läbipaistvaks. Kui lahus jääb hägune, soovitatakse seda veidi kuumutada või lisada rohkem soolhapet. Saadud lahus viiakse üle 100 ml mõõtkolbi ning täidetakse veega märgini.

**Analüüsi läbiviimine:** Proovi lahust 100-ml mõõtkolvist pipeteeritakse 2 ml kuude 50-ml mõõtkolbi. Seejärel lisatakse neisse mõõtkolbidesse vastavalt 0.0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 ja 2.5 ml raua standardlahust. Pärast seda lisatakse igasse 50 ml kolbi 4 ml 25% sulfosalitsüülhappe lahust ning 4 ml kontsentreeritud ammoniaagi lahust ning täidetakse mõõtkolvid destilleeritud veega märgini. On oluline reaktiivide lisamise järjekord: enne lisatakse sulfosalitsüülhappe lahust ja pärast ammoniaagi vesilahust. Lahuste neelduvused mõõdetakse pimeproovi suhtes, mis valmistatakse järgmiselt: 50-ml mõõtkolbi pannakse 4 ml 25% sulfosalitsüülhappe lahust, 4 ml kontsentreeritud ammoniaagi lahust ning täidetakse veega märgini. Lahuste neelduvused mõõdetakse kolorimeetriga "КФК-2МІІ" lainepikkusel 440 nm, kasutades 20 mm kihipaksusega küvette.

### 3.5.2 Kaliibrimisgraafiku meetod

Standardlahuse ja proovi lahuse valmistamine toimub samamoodi nagu lisamismeetodi puhul.

**Analüüsi läbiviimine:** Proovi lahust 100-ml mõõtkolvist pipeteeriti 5 ml 50-ml mõõtkolbi. Raua standardlahust pipeteeriti viide 50 ml mõõtkolbi vastavalt 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 ja 2.5 ml. Pärast seda lisati igasse 50-ml mõõtkolbi 4 ml 25% sulfosalitsüülhappe lahust ning 4 ml kontsentreeritud ammoniaagi vesilahust ning täideti destilleeritud veega märgini. Lahuste optilised tihedused mõõdetakse kolorimeetriga "КФК-2МІІ" lainepikkusel 440 nm destilleeritud vee suhtes, kasutades 20 mm kihipaksusega küvette.

## 4 Mõõtemääramatuste hindamine

Igasuguse mõõtetulemuse määramatuse hindamine ISO meetodil koosneb järgmistest etappidest: [2]

1. Mõõtesuuruse spetsifitseerimine ehk matemaatilise mudeli koostamine
2. Määramatuse allikate identifitseerimine
3. Mudeli modifitseerimine ja määramatuse komponentide hindamine
4. Liitstandardmääramatuse arvutamine ja tulemuse esitamine

## 4.1 Mõõtesuuruse spetsifitseerimine ehk matemaatilise mudeli koostamine

### 4.1.1 Kaliibrimisgraafiku meetod

Toodud andmetest koostatakse graafik telgedes neelduvus (A) vs. standardlahusest pärit raua kogus milligrammides 1 ml kohta. Tekib sirge võrrand:

$$A = b_0 + b_1 \cdot x \quad (16)$$

Otsitav raua kontsentratsioon leitakse järgmiselt:

$$C_{Fe} = \frac{(A - b_0) \cdot V_{50} \cdot V_{100} \cdot 100}{b_1 \cdot V_5 \cdot m_{proov} \cdot R} \quad (17)$$

$C_{Fe}$  [%] on raua protsendiline sisaldus uuritavas proovis

$A$  [AU] on proovilahuse neelduvus

$V_{100}$  [ml] on 100-ml mõõtkolvi ruumala

$V_{50}$  [ml] on 50-ml mõõtkolvi ruumala

$V_5$  [ml] on 5-ml mõõtpipeti ruumala

$100$  [%] on protsentideks teisendamise koefitsient

$m_{proov}$  [mg] on proovi kaalutise mass

$b_0$  [AU] on regressioonisirge algordinaat

$b_1$  [AU/(ml/mg)] on regressioonisirge tõus

$R$  [ühikuta] on proovi ettevalmistamise saagis

### 4.1.2 Lisamismeetod

Toodud andmetest koostatakse graafik telgedes neelduvus (A) vs. standardlahusest pärit raua kogus milligrammides 1 ml kohta. Tekib sirge võrrand:

$$A = b_0 + b_1 \cdot x$$

Proovist pärit raua kogus 1 ml kohta leitakse graafiku pikendamisel lõikumiseni abstsisssteljega.

Matemaatiline mudel on järgmine:

$$C_{Fe} = \frac{b_0 \cdot V_{100} \cdot V_{50} \cdot 100}{b_1 \cdot V_2 \cdot m_{proov} \cdot R} \quad (18)$$

$C_{Fe}$  [%] on raua protsendiline sisaldus uuritavas proovis

$V_{100}$  [ml] on 100-ml mõõtkolvi ruumala

$V_{50}$  [ml] on 50-ml mõõtkolvi ruumala

$V_2$  [ml] on 2-ml mõõtpipeti ruumala

$100$  [%] on protsentideks teisendamise koefitsient

$m_{\text{proov}}$  [mg] on proovi kaalutise mass

$b_0$  [AU] on regressioonisirge algordinaat

$b_1$  [AU/(ml/mg)] on regressioonisirge tõus

$R$  [ühikuta] on proovi ettevalmistamise saagis

## **4.2 Määramatuse allikate identifitseerimine**

Nii kaliibrimisgraafiku meetodi kui ka lisamismeetodi puhul on määramatuse allikad samad.

### **4.2.1 Mudelis ilmutatud kujul esinevad suurused**

#### **Metalliproovi kaalutis $m_{\text{proov}}$**

Massi määramatus tuleneb kaalumise protseduurist. Kasutatakse elektroonilist kaalu. Kaalumise määramatus koosneb kaalumise korduvusest, kaalude triivist ja digitaalse näidu ümardamise määramatusest. Seejuures tuleb arvestada, et proovi mass leitakse kahe kaalumise (tühi taara ja taara koos prooviga) vahest. Kolbe tõstetakse pintsetiga kuna näppudega võttes tekib suurem määramatus.

Tavaliselt võetakse arvesse ka õhu üleslükkejõud kaalumise protseduuri jaoks määramatuse leidmisel. Antud juhul aga jäetakse see arvestamata, kuna see efekt taandub praktiliselt välja.

#### **100-ml mõõtkolvi ruumala $V_{100}$**

Lahuse ruumala määramatuse komponendid on:

- (1) Mõõtkolvi kalibreerimisel leitud ruumala määramatus
- (2) Määramatus mõõtkolvi täitmisel
- (3) Temperatuuriefektidest põhjustatud määramatus

#### **5-ml mõõtpipeti ruumala $V_5$ (kaliibrimisgraafiku korral)**

#### **2-ml gradueeritud pipeti ruumala $V_2$ (lisamismeetodi korral)**

Selle lahuse ruumala määramatuse komponendid on:

- (1) Pipetile omistatud ruumala määramatus
- (2) Pipeteerimise korduvuse määramatus
- (3) Temperatuuriefektidest põhjustatud määramatus

#### **Proovilahuse neelduvus (kaliibrimisgraafiku meetodi puhul)**

Neelduvuse määramatuse komponendid on:

- (1) Üksiku näidu korduvus
- (2) Kolorimeetri triiv
- (3) Digitaalse näidu ümardamine

#### **50-ml mõõtkolvi ruumala $V_{50}$**

- (1) Kolvi täitmise määramatus

(2) Kolvile omistatud ruumala määramatus

(3) Temperatuuriefekt

### **Proovi ettevalmistamise saagis $R$**

Kõikvõimalikke faktorite arvestamiseks, mis võivad proovi lahustamisel esineda, tuuakse mudelisse koefitsienti  $R$  (inglise keeles *recovery*). Tema määramatus on üldiselt väga raske hinnata, kuna see sõltub kõigepealt meetodi iseärasusest. Baseerudes meie labori eelnevas kogemuses eeldati, et proovi ettevalmistamise määramatus on  $\pm 0.02$  ja see suurus on ristikülikjaotusega.

### **4.2.2 Mudelis ilmutamata kujul esinevad suurused**

Allpool on toodud veel mõned suurused, mis ilmutatud kujul mudelitesse ei lähe (võrrandid 17 ja 18), kuid on ilmselgelt olulised. Siia kuuluvad eeskätt graafiku koostamisel (nii lisamis- kui ka kaliibrimisgraafiku meetodi puhul) lahuste valmistamisse puutuvad suurused.

### **Kolorimeetriga mõõdetud standardlahuste neelduvused**

Igal  $A$  mõõtmisel on järgmised põhilised määramatuse allikad:

(1) Üksiku näidu korduvus

(2) Kolorimeetri triiv

(3) Digitaalse näidu ümardamine

### **50-ml mõõtkolbide ruumala $V_{50}$**

(1) Kolbidele omistatud ruumala määramatus. Kuna kõik need 5 (kaliibrimisgraafik) ja 6 (lisamismeetod) kolbi on erinevad, siis tuleb iga kolvile omistatud ruumala määramatus eraldi arvesse võtta

(2) Kolvi täitmise määramatus. Jällegi, iga kolbi täidetakse erinevalt, seega arvestatakse iga kolvi täitmise määramatus eraldi

(3) Temperatuuriefekt võetakse samuti iga kolvi jaoks eraldi

### **Raua kaalutis $m_{Fe}$**

Massi määramatus tuleneb kaalumise protseduurist ja selle komponendid on järgmised:

(1) Üksiku kaalutise korduvus

(2) Kaalude triiv

(3) Digitaalse näidu ümardamise määramatus

### **Raua puhtus $P$**

Standardaine puhtus leitakse tavaliselt standardainega kaasas olevast sertifikaadist või muust dokumendist. Kuna standardlahuseks kasutatud rauaga polnud kaasas mingit dokumenti, siis meie labori eelnevast kogemusest eeldati, et raua puhtus on 99.8 % ning puhtuse määramatus on  $\pm 0.2$  %. See suurus on ristikülikjaotusega.

### **250-ml mõõtkolvi ruumala $V_{250}$ ja 100-ml mõõtkolvi ruumala $V_{100}$ , milles oli valmistatud standardlahus**

(1) Kolvile omistatud ruumala määramatus

(2) Kolvi täitmise määramatus

(3) Temperatuuriefekt

### **10-ml pipeti ruumala $V_{10}$**

(1) Pipetile omistatud ruumala

(2) Pipeteerimise korduvus

(3) Temperatuuriefekt

### **Väikeste ruumalade ( 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ml) pipeteerimine**

0.5 ja 1.0 ml ruumalade mõõtmiseks kasutati 1-ml mõõtpipetti

1.5 ml ruumala mõõtmiseks kasutati 2-ml gradueeritud pipetti

2.0 ml ruumala mõõtmiseks kasutati 2-ml mõõtpipetti

2.5 ml ruumala mõõtmiseks kasutati 5-ml gradueeritud pipetti

Iga pipeti jaoks arvutati välja:

(1) Pipetile omistatud ruumala

(2) Pipeteerimise korduvus

(3) Temperatuuriefekt

### **4.3 Mudeli modifitseerimine ja määramatuse komponentide hindamine**

Ilmutamata suuruste esinemine viitab sellele, et esialgsed mudelid 17 ja 18 vajavad täiendamist. Täiendavad võrrandid võtavad arvesse kõigi suuruste, mis otseselt mudelitesse (17 ja 18) ei lähe, aga mis on vahetult seotud mudelis asuvate suurustega, võimalikud määramatused.

#### **4.3.1 Mudeli modifitseerimine**

Täiendavad võrrandid on esitatud allpool.

$$\sum_{i=1}^n c_i \cdot A_i = c_1 \cdot A_1 + c_2 \cdot A_2 + c_3 \cdot A_3 + c_4 \cdot A_4 + c_5 \cdot A_5 \quad (19)$$

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \quad (20)$$

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} \quad (21)$$

$$\sum_{i=1}^n c_i^2 = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 \quad (22)$$

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot A_i - n \cdot \bar{c} \cdot \bar{A}}{\sum_{i=1}^n c_i^2 - n \cdot \bar{c}^2} \quad (23)$$

$$b_0 = \frac{\bar{A} \sum_{i=1}^n c_i^2 - \bar{c} \sum_{i=1}^n c_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^n c_i^2 - n \cdot \bar{c}^2} \quad (24)$$

$c_1, c_2, c_3, c_4, c_5$  on raua kontsentratsioon mõõdetavates lahustes

$A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  on lahuste neelduvused

$n$  on punktide arv graafikul. Kaliibrimisgraafiku meetodi korral  $n = 5$ , lisamismeetodi korral  $n = 6$ .

Mudeli koostamine sellisel moel, kus arvesse võetakse eraldi iga graafiku punkti kontsentratsioon ja neelduvus, omab olulist eelist määramatuse hindamise juures, kuna sel moel on võimalik arvesse võtta ka selliseid mõjureid, mis mõjutavad graafiku kõiki punkte samas suunas. Nii näiteks on kõigi töostandardlahuste kontsentratsioonid mõjutatud põhilahuse kontsentratsiooni poolt ja seejuures samas suunas, mistõttu punktide hajuvuses see efekt ei kajastu ja selline määramatuse hindamise meetod, kus arvestatakse vaid punktide hajuvust ümber sirge (näiteks *Eurachem*'i määramatuse hindamise juhendis [3] toodud meetod), annab allahinnatud määramatused.

Mõõdetavate lahuste kontsentratsioonid leitakse järgmiselt:

**Kaliibrimisgraafiku meetodi puhul:**  $c_1 = \frac{V_{1st} \cdot C_{st}}{V_{50}} \quad (25)$

$V_{1st}$  on raua standardlahuse võetud ruumala

$C_{st}$  on raua standardlahuse kontsentratsioon

$V_{50}$  on kolvi ruumala

**Lisamismeetodi puhul:**  $c_1 = \frac{(V_{1st} \cdot C_{st} \cdot m_{1proovist})}{V_{50}} \quad (26)$

$V_{1st}$  on raua standardlahuse võetud ruumala

$C_{st}$  on raua standardlahuse kontsentratsioon

$V_{50}$  on kolvi ruumala

$m_{1proovist}$  on raua mass, mis pärineb proovist

$$C_{st} = \frac{m_{Fe} \cdot P \cdot V_{10}}{V_{100} \cdot V_{250}} \quad (27)$$

$m_{Fe}$  on standardlahuseks võetud raua mass

$P$  on raua puhtus

$V_{100}$  100 ml kolb, kuhu pipeteeriti 10 ml raua lahust 250 ml kolvist

$V_{250}$  on 250 ml kolvi ruumala, kus oli lahustatud raud

$V_{10}$  on 10 ml pipeti ruumala

Võrrand 17 moodustab koos võrranditega, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27, mudeli, mille alusel arvutatakse välja raua protsendiline sisaldus alumiiniumis kaliibrimisgraafiku meetodi korral. Võrrand 18 koos võrranditega 19, 20, 21, 22, 23, 26, 24, 27 moodustuvad mudeli lisamismeetodi puhul. Vastavad mudelid on esitatud lisades 6 ja 7.

#### 4.3.2 Määramatuse komponentide hindamine

Siin on toodud määramatuse komponentide hindamine konkreetsete eksperimentaalväärtustega, mis vastavad Lisades 6 ja 7 toodud näidetele.

##### **Metalliproovi kaalutis $m_{\text{proov}}$**

Selle massi määramatuseks on kaalumise määramatus. Kaalumise määramatus koosneb kaalumise korduvusest, kaalude triivist ja digitaalse näidu ümardamise määramatusest. Seejuures tuleb arvestada, et proovi mass leitakse kahe kaalumise vahest. Siintoodud arvutuskäik kehtib olukorras, kus tareerimiseks asetatakse kaalukausile tühi kaaluklaas ja vajutatakse klahvi "TARE", seejärel lisatakse kaalutav aine ning loetakse kaalu ekraanilt aine mass.

Kaalumise korduvuse kohta on andmed olemas kaalude kasutusjuhendis, kuid praktika näitab, et tegelik korduvus erineb sageli märgatavalt sellest, mis on juhendis kirjas. Töö protsessis leitakse kaalude tegelik korduvus: võeti alumiiniumlehekese tükk ning kaalutakse seda 7 korda iga tund. Saadud katseandmetest funktsiooni ANOVA (Analysis of variance) abil arvutatakse välja kaalumise korduvuse (võrrand 13) ja kaalude triivi (võrrand 12) väärtused. Need suurused omavad juba normaaljaotust.

Arvutustest on näha, et kaalude korral on triiv tühine. Kaalu korduvuse standardmääramatus on 0.00039 g. [Lisa 3]

Digitaalse näidu ümardamisest tingitud määramatus on pool kaalu näidu viimasest kohast, ja neljakohalise kaalu puhul 0.00005 g. See suurus on ristkülikjaotusega, seega  $u(um) = 0.00005/\sqrt{3}$

Summaarne võrrand:  $u(\text{kaalutis}) = \sqrt{u(\text{kor})^2 + u(\text{triiv})^2 + u(um)^2}$

##### **Lahuste ruumalad $V_{100}$ , $V_{50}$ , $V_{250}$**

(1) kui mõõtkolb on kalibreeritud massimeetodil ning selle kaliibrimise andmed on olemas käsiraamatus, siis võetakse sealt iga kolvi kaliibrimise määramatus

(2) Kui mõõtkolbi täidetakse hoolikalt ja tilkhaaval, siis ei eksita täitmisel rohkem kui  $\pm$  ühe tilga võrra. Sellisel juhul lahuse ruumala on  $V \pm 0,03$ , millest tulenevalt võime eeldada ristkülikjaotust. Seega,  $u(\text{täit}) = 0.03/\sqrt{3}$

(3) Kolvi kasutamisel ei erine labori temperatuur 20°C-st rohkem kui  $\Theta \pm 3^\circ\text{C}$ . Vee soojuspaisumiskoeffitsient on  $\gamma = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ 1}^\circ\text{C}$ . Leiame mõõtkolvi jaoks temperatuuriefektist põhjustatud standardmääramatuse:  $u_{\text{temp}} = V_k \cdot \gamma \cdot \Theta / \sqrt{3}$

Lahuse ruumala määramatuse leidmine:  $u(V_k) = \sqrt{u(kal)^2 + u(täit)^2 + u(temp)^2}$

### **Kolorimeetriga mõõdetud neelduvused**

Kolorimeetri korduvus ja triiv on toodud kolorimeetri kasutusjuhendis, kuid praktikas need väärtused ei vasta sageli tegelikkusele. Tegelike korduvuse ja triivi hinnangute saamiseks määrati need enamasti laboris kohapeal. Nagu on näha GUM Workbench`is tehtud arvutustest, osutub kolorimeetri triiv antud töös põhiliseks määramatuse allikaks ning selle tõttu tema õige arvestamine on eriti oluline. Seadme triiv sõltub paljudest asjadest: ilmast, labori temperatuurist, seadme asukohast laboris, sellest, kas laboris analüüsi ajal käivad inimesed jne. Võttes arvesse kõik ülalmainitud faktorid, triivi täielikuks uurimiseks tuleks iga kord kui tehakse eksperimenti, uurida ka triivi. See töö on loomulikult üsna mahukas ning sellepärast antud töö raames uuriti triivi määramatust 4 korda. Seda teostatakse järgmisel viisil: mõõdetakse 10 korda kõige lahjema ja kõige kangema lahuse neelduvused iga tund (4 tunni jooksul) ning saadud andmetest arvutatakse välja dispersioonanalüüsi abil (võrrandid 13, 12,) kolorimeetri korduvus ja triiv [29]. Need suurused on normaaljaotusega.

On leitud maksimaalsed triivi ja korduvuse väärtused:

Kõige lahjema lahuse jaoks (0.084 AU):

Triivi väärtus on 0.000486, korduvus on 0.000369

Kõige kangema lahuse jaoks(0.426 AU):

Triivi väärtus on 0.002115, korduvus on 0.000418

Nende andmete põhjal koostatakse graafik, mille järgi iga neelduvuse jaoks arvutatakse välja triivi ja korduvuse väärtused.

Digitaalse näidu ümardamisest tingitud määramatus on pool neelduvuse näidu viimasest kohast, s.t. kolmekohalise väärtuse puhul on 0.0005. See suurus on riskülikjaotusega. Seega,  $u(um) = 0.0005/\sqrt{3}$

Neelduvuse määramatuse summaarne võrrand on järgmine:

$$u(neelduvus) = \sqrt{u(kor)^2 + u(triiv)^2 + u(um)^2}$$

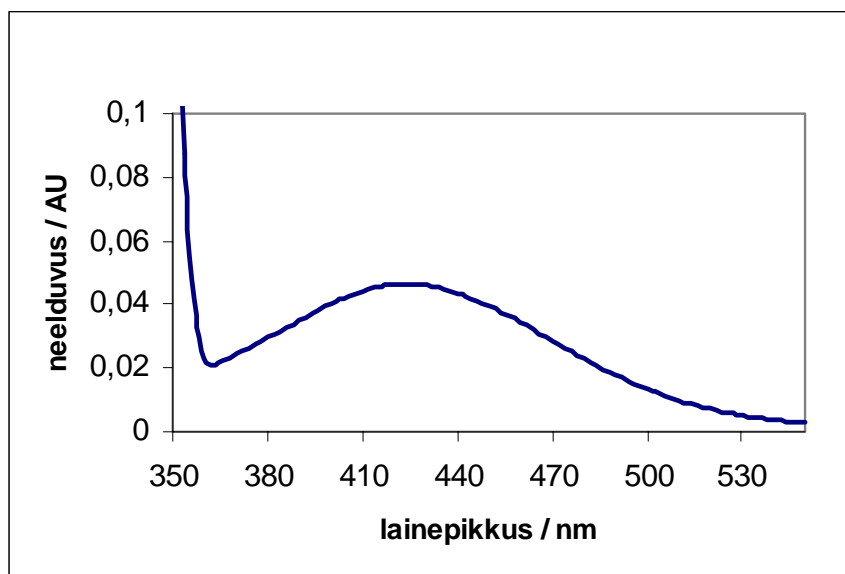
Andmed kolorimeetri triivi ja neelduvuse kohta on toodud Lisas 2.

### **Lainepikkuse valik**

Summaarse raua määramiseks ammoniaagi vesilahuses on tavaliselt kasutatud filtreid lainepikkusega 420-430 [30], 450 ja 462 [31], 416 [24].

Antud töös kasutatud lainepikkus on 440 nm. Võrdlemiseks mõõdeti neelduvused ka lainepikkusel 490 nm. Leiti, et 490 nm lainepikkuse kasutamine võimaldab küll analüüsi teha, kuid mõõtemääramatus on selle lainepikkuse juures suurem. See on tingitud põhiliselt kahest asjast: a) neelduvuste väärtused on 490 nm juures märksa madalamad; b) mõõtmine toimub spektri „nõlva“ peal, samas kui 440 nm valgusfiltri kasutamisel jääb neeldumismaksimum filtri joonelaiusesse sisse. Joonisel 2 on esitatud raua (II) standardlahuse spekter, milles raua molaarne kontsentratsioon on  $3.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

## Joonis 2. Spektrofotomeetriga UV-VIS Lambda 2S registreeritud raua (II) standardlahuse spekter.



### Sulfosalitsüülhappe kogus

Sulfosalitsüülhappe liig on vajalik  $\text{Al}^{3+}$  ionide maskeerimiseks, kuna nad moodustavad reaktiiviga kompleksühendeid suhteliselt kõrge pH väärtuse juures (pH on 9 kuni 11) [32, 33]. Töö käigus leiti, et lisatava sulfosalitsüülhappe suure koguse väikesed muutused tulemustele mõju ei avalda.

### Pipettide ruumalad

Nagu eespool on mainitud, mõõtnõude tegelik mahutavus võib märgatavalt erineda pealemärgitust. Selleks, et leida pipeti optimaalset ruumala, kaliibriti antud töös iga kasutatavat pipetti.

Kaliibrimine teostatakse järgmisel viisil: pipett täidetakse destilleeritud veega täpselt märgini. Seejärel lastakse pipetis olev vesi voolata varem analüütilistel kaaludel kaalutud kaaluklaasi. Seejuures peab pipeti kapillaari ots puutuma vastu kaaluklaasi seina või vee pinda. Pärast vee väljavoolamist hoitakse pipett endises asendis 3 sek, et oodata järeljooksu, suletakse kaaluklaas kaanega ning kaalutakse koos veega. Protseduuri korratakse 10 korda. Oluline on seejuures, et iga kord pärast vee väljavoolamist hoitakse pipett püstiasendis, kapillaarne ots vastu kaaluklaasi seina, täpselt niisama kaua. Kaaluklaasi haaratakse alati pintsetiga, mitte näppudega.

Kaalumisandmete ja vee temperatuuri alusel leitakse igas katses pipetist väljavoolanud vee maht.

Pipetile omistatud ruumala määramatus:  $u_{kal} = s(V_{kesk}) / \sqrt{n}$ , kus  $n$  on katsete arv.

Üksiku mõõtmise standardhälbe aritmeetilisest keskmisest on pipeteerimise korduvuse määramatus  $u_{kor} = s(V_i)$ .

Pipeti kasutamisel ei erine labori temperatuur  $20^\circ\text{C}$ -st rohkem kui  $\Theta \pm 3^\circ\text{C}$ . Vee soojuspaisumiskoeffitsient on  $\gamma = 2.1 \cdot 10^{-4} 1/^\circ\text{C}$ . Leiame iga pipeti jaoks temperatuuriefektist põhjustatud standardmääramatuse:  $u_{temp} = V_k \cdot \gamma \cdot \Theta / \sqrt{3}$

Kaliibrimisandmed on toodud allpool.

Kaliibrimise käigus  $T_{\text{laboris}}=21^{\circ}\text{C}$ , vee tihedus sellel temperatuuril on  $0.997989\text{g/cm}^3$

Andmed pipettide kaliibrimise kohta on Lisas 1

#### 4.3.3 Liitstandardmääramatuse arvutamine

Arvutuskäik konkreetsete näidete varal nii kaliibrimisgraafiku kui ka lisamismeetodi kohta on toodud Lisades 6 ja 7.

## 5 Tulemused ja arutelu

Töö tulemusena loodi mõõtemääramatuse hindamise protseduurid kolorimeetrilise analüüsi jaoks kaliibrimisgraafiku meetodil ning lisamismeetodil. Loodud protseduure rakendati konkreetse ülesande juures: raua sisalduse määramine alumiiniumpulbris.

Protseduurid baseeruvad matemaatilistel mudelitel, millel on vastavalt 24 ja 30 vahetult eksperimendist saadavat sisendsuurust. Määramatuse hindamiseks identifitseeriti ning kvantiseeriti vastavalt 56 ja 69 määramatuse komponenti. Määramatuse arvutusnäited GUM Workbench formaadis on toodud Lisades 6 (kaliibrimisgraafiku meetod) ja 7 (lisamismeetod).

Alljärgnevalt vaadeldakse olulisemaid määramatuse allikaid ning uuritakse loodud mudeli abil mitmesuguste eksperimendiparameetrite mõju analüüsitulemuse määramatusele.

Siinjuures on oluline silmas pidada üht asjaolu. Kui väljatöötatud protseduurid (mudelid) on põhimõtteliselt muutusteta üle viidavad teise laborisse, teiste seadmete peale jne, siis andmed erinevate määramatuse komponentide suhtelise olulisuse kohta ei pruugi teises kohas kehtida. Põhjuseks on see, et kasutades näiteks teist fotomeetrit või kaalu, on üsna kindlasti teistsugused näiteks neelduvuste korduvused, kaalu triiv jne. Seetõttu tuleb käesoleva töö primaarseks tulemuseks lugeda just mudeleid ja seaduspärasusi, mis võimaldavad igal kasutajal sisestada just tema seadmetele vastavad parameetrid, mitte määramatuse väärtusi kui selliseid, kuna need muutuvad iga meetodikasse tehtava muudatuse tagajärjel.

Allpool, kui pole eraldi mainitud, antakse kõik määramatused laiendmääramatustena  $k = 2$  tasemel. Samuti antakse enamuses kohtades mõnevõrra rohkem komakohti, kui tavaliselt. Seda selleks, et oleks võimalik jälgida ka väikesi määramatuse muutumise trende eksperimendi tingimuste muutmisel.

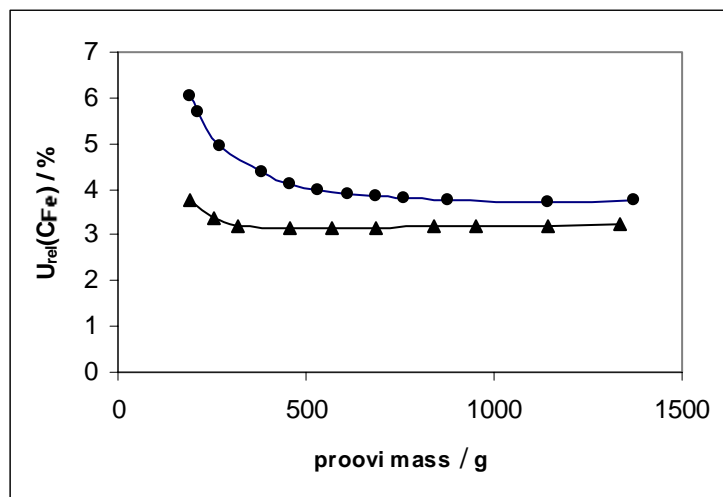
### **5.1 Eksperimendiparameetrite muutmise mõju tulemuse määramatusele**

Alljärgnevalt uuritakse mitmete eksperimendiparameetrite muutmise mõju tulemuste määramatusele. On koostatud matemaatilised mudelid raua määramise kohta nii kaliibrimisgraafiku-kui ka lisamismeetodil. Ühe või teise mudeli komponendi väärtust muutes võib uurida määramatuse sõltuvust eksperimendiparameetritest ning leida sellised arväärtused, mille juures määramatus on minimaalne.

### 5.1.1 Proovi mass

Alltoodud graafik demonstreerib analüüsitulemuse määramatuse sõltuvust analüüsiks võetud proovi massist.

**Joonis 3. Analüüsitulemuse määramatuse sõltuvus võetud proovi massist.**

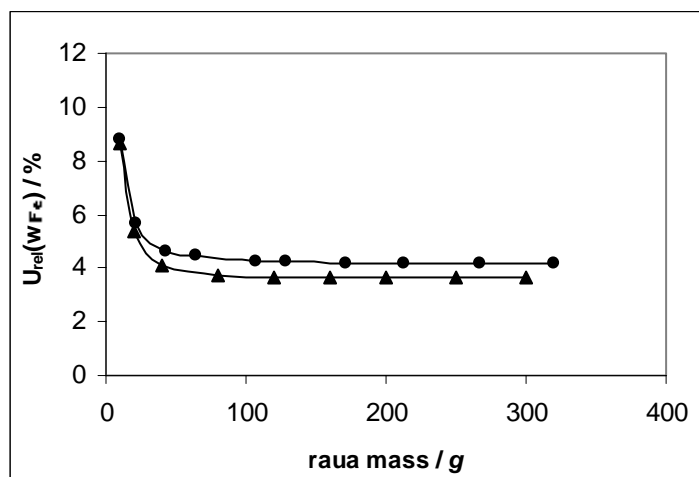


Alumine joon (kolmnurgad) demonstreerib sõltuvust kaliibrimisgraafiku meetodi korral ning ülemine joon (ringid) demonstreerib sõltuvust lisamismeetodi korral. Joonisel 3 on selgesti näha, et kaliibrimisgraafiku korral määramatus väheneb massi kasvuga, kuid alates 550 mg hakkab määramatus jällegi tõusma. Seega optimaalne proovi mass analüüsi läbiviimiseks asub piirides 400 kuni 500 mg. Lisamismeetodi puhul on sarnane sõltuvus: massi suurenemisega määramatus väheneb, kuid alates 900 mg jääb see konstantseks. Seega optimaalne proovi mass analüüsi läbiviimiseks on 1 g ringis.

### 5.1.2 Rauda mass standardlahuse jaoks

On mitu võimalust raua standardlahuse valmistamiseks. Lõplik kontsentratsioon peab olema 0.04 mg/ml. Esimene variant: võetakse rauda 10 mg ja lahustatakse see 250-ml kolvis. Teine variant: võetakse rauda 100 mg, lahustatakse see 250-ml kolvis, seejärel lahjendatakse saadud lahust pipeteerides sealt 10 ml 100-ml kolbi. Mõlemal juhul tuleb lahuse kontsentratsioon sama: 0.04 mg/ml, kuid analüüs näitab, et summaarne määramatus esimesel juhul on suurem, selle tõttu valiti kasutamiseks teine variant.

**Joonis 4. Analüüsitulemuse määramatuse sõltuvus standardlahuseks võetud raua massist.**

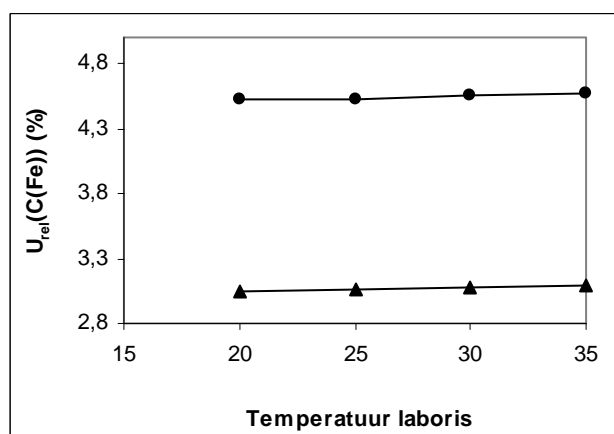


Toodud graafik näitab, et väikeste raua masside korral on määramatus suur. Seetõttu võetakse raua standardlahuse valmistamiseks vähemalt 100 mg rauda. Kui tahetakse saada mõnevõrra väiksem määramatus, siis graafiku järgi saab leida massi, mille puhul on määramatus minimaalne. Loomulikult, tuleb sellel juhul õigesti valida kolbide ja pipettide ruumalad, et saada raua kontsentratsioon ca 0.04 mg/ml.

### 5.1.3 Temperatuur

Töö käigus ei erine labori temperatuur 20°C-st rohkem kui  $\Theta \pm 3^\circ\text{C}$ . Kuid on huvitav kontrollida, kui oluline on temperatuuri mõju. Selleks muudetakse temperatuuri arvvaartusi GUM WorkBench'is alates 20°C-st kuni 35°C-ni. Allpool toodud graafik näitab määramatuse sõltuvust temperatuurist lisamismeetodi ja kaliibrimisgraafiku meetodi korral

**Joonis 5. Analüüsitulemuse määramatuse sõltuvus temperatuurist.**

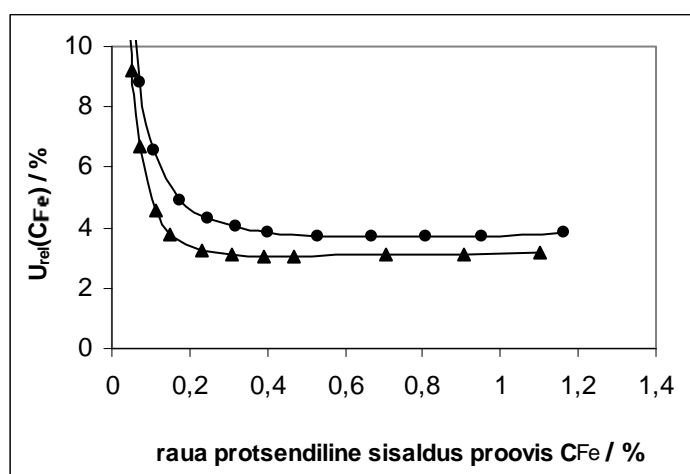


Saadud graafikul on näha, et temperatuuri efekt on väga väike ja määramatus temperatuurist praktiliselt ei sõltu.

#### 5.1.4 Rauda protsendiline sisaldus proovis.

Mõõtemääramatuse sõltuvus rauda protsendilisest sisaldusest proovis on esitatud joonisel 6. Alumine joon (kolmnurgad) demonstreerib sõltuvust kalibrimisgraafiku meetodi korral ning ülemine joon (ringid), näitab sama sõltuvust lisamismeetodi jaoks. Nende graafikute alusel saab kindlaks määrata sellise rauda sisalduse väärtuste piirkonna, mille puhul on mõistlik kasutada sellist fotomeetrilise analüüsi meetodikat. On näha, et väga väikeste rauda kontsentratsioonide (< 0.1 %) korral on määramatus kõrge ning sellisel juhul ei tasu rauda määramiseks siintoodud meetodit kasutada. Samamoodi hakkab määramatus tasakesi tõusma suurte kontsentratsioonide korral (üle 1 %). Seega, kalibrimisgraafiku meetodiga küllalt madala määramatusega saab määrata rauda 0.3 kuni 0.7 % sisaldusega. Lisamismeetodi puhul see piir on natuke teine: 0.4 kuni 0.8 % proovis. Sisuliselt võib seda pidada meetodi määramispiiriks.

**Joonis 6. Mõõtemääramatuse sõltuvus rauda protsendilisest sisaldusest proovis.**



## 5.2 Olulisemad määramatuse allikad

Alljärgnevalt analüüsitakse olulisemaid määramatuse allikaid kahe konkreetse rakendusnäite baasil. Analüüsides tulemused on esitatud GUM Workbench arvutusfailidena Lisades 6 ja 7.

Reaalsete mõõtmiste juures on üsna tavaline, et kalibrimisgraafiku koostamiseks ei satu kõik punktid täpselt sirge peale. Antud töös kasutatud programmi *GUM Workbench* abil on võimalik koostada ja uurida olukorda, kus kõik punktid asuvad täpselt sirge peal. Kalibrimisgraafik on koostatud viiest punktist ja  $R^2$  (determinatsioonikordaja) on 1. Punktide arv võib muidugi varieeruda, kuid 5 punkti loetakse enamasti piisavaks. Sellist graafiku varianti nimetatakse “ideaalseks graafikuks” ja kõik edaspidi saadud tulemused võrreldakse “ideaalse graafikuga”. Siinjuures on oluline ka see, et proovi asukoht on graafiku keskel, mis tagab parima tulemuse saamise.

Mõõtmiste mudelid on käesolevas töös koostatud sedasi, et võetakse eraldi arvesse iga graafiku punkti kontsentratsioon ja neelduvus. Selle lähenemise eeliseid on kirjeldatud alajaotuses 4.3. Veel üks oluline eelis tuleb välja seoses ülalmainitud ideaalse graafiku abil mõõtmise modelleerimisega. Lihtsustatud lineaarse regressiooni

määramatuse hindamise meetodid [3] arvestavad vaid punktide hajuvust regressioonisirge ümber ja nende kasutamisel ei saaks ideaalse graafiku korral graafikust endast üldse mingit määramatust tulenedagi, kui graafiku punktidel regressioonisirge ümber hajuvust ei ole, hoolimata sellest, et igal punktil on oma määramatus.

### **5.3 Graafiku punktide panused summaarsesse määramatusse**

Enamuse instrumentaalanalüüsi meetodite juures kasutatakse analüütilise signaali (maksimumide kõrgused ja pindalad jms) järgi analüüdi sisalduse leidmiseks kaliibrimisgraafikuid. Üks väga oluline küsimus selle juures on: mitme punktiga kaliibrimisgraafik oleks konkreetse analüüsi jaoks optimaalne?

Ilmselt on graafikult leitav proovi analüüdi sisaldus seda täpsem, mida suurema arvu punktidega on graafik tehtud. Samas jälle on vaistlikult selge, et punktide arvu väga suureks suurendamine ei võimalda tulemuse määramatust lõpmatuseni alandada, sest kaliibrimisgraafiku poolt sisse toodav määramatus on vaid üks osa meetodi summaarsest määramatusest.

Teine suurt huvi pakkuv küsimus on, milliste kontsentratsioonidega teha kaliibrimisgraafiku lahused? Kas ühtlaselt üle graafiku, rohkem otstes, rohkem proovi läheduses või veel kuidagi muud moodi?

Käesoleva töö raames uuritakse, kuidas muutub laiendmääramatus kui graafik koostatakse erineva arvu punktidega ning kui muudetakse punktide asukohti graafikul. Graafikul olemasolevatele punktidele lisatakse uued punktid juurde (kui graafikut koostatakse suurema arvu punktidega) või võetakse punkte ära (kui graafik koostatakse väiksema arvu punktidega).

*GUM Workbench* väljastab tabeli (vt Lisad 6 ja 7), mis peale kasutatud sisendsuuruste väärtusi ja nende määramatusi sisaldab ka iga üksiku väärtuse panuse summaarsesse määramatusse (määramatuse indeksid [28]). Töö käigus selgitati välja, et graafiku erinevad punktid ei mõjuta tulemuse määramatust sugugi sama intensiivselt ja graafiku erinevate punktide panused sõltuvad mitmetest asjaoludest:

1. Proovi asukoht graafikul
2. Milline on vastava punkti määramatus (tulenevalt kaalumisest, pipeteerimisest, fotomeetrilisest mõõtmisest jne)
3. Kui kaugel on punkt regressioonikeskmest

#### **5.3.1 Kaliibrimisgraafiku meetod**

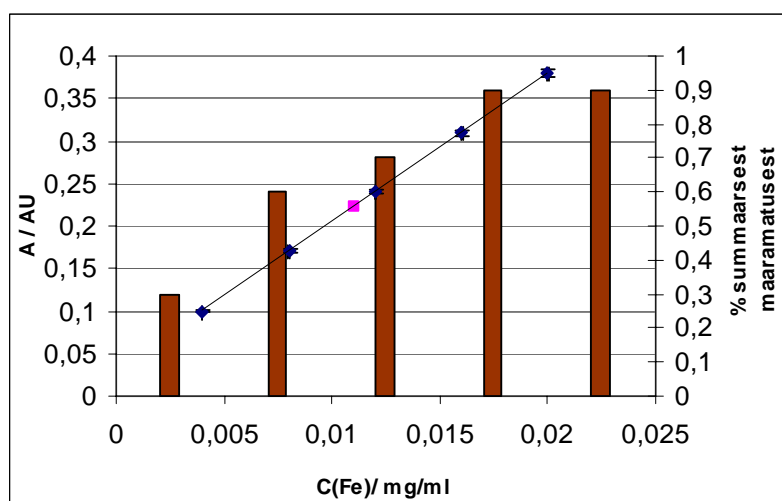
Kõigepealt vaadeldakse kaliibrimisgraafiku punktide mõju. Graafikul on toodud erinevate graafiku punktide panused summaarsesse määramatusse.

Kõige olulisemaks määramatuse allikaks Lisas 6 toodud näite puhul on proovi ettevalmistamise määramatus ( $R$  määramatus), mis annab ca 57% summaarsest määramatusest. Sellele järgneb fotomeetriliste mõõtmiste poolt tingitud määramatus (kokku ca 22% summaarsest määramatusest). Sellest lõviosa, 18.6%, annab proovi lahuse mõõtmisega seotud määramatus. Fotomeetriliste mõõtmiste määramatuse suurt kaalu täheldati ka töös [27].

Allpool vaatleme erinevate graafiku punktide suhtelisi kaalusid tulemuse määramatuses.

### 5.3.1.1 Proovi asukoht on graafiku keskel

Joonis 7. Kaliibrimisgraafik. Lisatud on iga punkti määramatused kummagi telje sihis ning erinevate graafiku punktide panused analüüsitulemuse määramatusse. Proovi näit on tähistatud ruuduga.



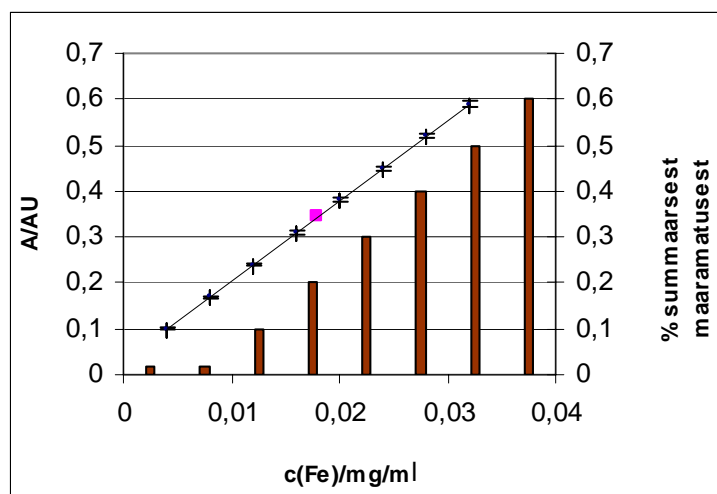
On selgesti näha, et kui proovi neelduvus asub graafiku keskel, siis kõige suurema panuse määramatusse annavad graafiku kaks viimast punkti. Selline graafik on koostatud 5 punktist.

**Tabel 1. Erinevate punktide kontsentratsioonide ja neelduvuste määramatused, ning tulemuse oma määramatus. Graafik on koostatud 5 punktist.**

Suurus	Väärtus	Laiendmääramatus ( $k=2$ )	$U_{rel}, \%$ $K=2, norm$
$A_1$	0.100 AU	0.001504 AU	1.50
$C_1$	0.004 mg/ml	$9.14 \cdot 10^{-6}$ mg/ml	0.228
$A_2$	0.170 AU	0.00204 AU	1.20
$C_2$	0.008 mg/ml	$1.11 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.138
$A_3$	0.240 AU	0.00264 AU	1.10
$C_3$	0.012 mg/ml	$1.38 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.115
$A_4$	0.310 AU	0.00326 AU	1.05
$C_4$	0.016 mg/ml	$3.74 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.233
$A_5$	0.380 AU	0.0039 AU	1.02
$C_5$	0.020 mg/ml	$2.18 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.109
<i>Proov</i>			2

Tekib küsimus, kas midagi muutub sellest, kui graafikule lisatakse juurde uued punktid. Püstitakse hüpoteesi, et rohkem kui 5 punkti korral punktide panused summaarsesse määramatusesse jäävad samaks. Selle kontrollimise jaoks GUM Workbenchi abil loodi mudelid 6, 7, 8, 9 ja 10 punkti jaoks. Kontroll tõestas püstitatud hüpoteesi õigsust. Loodud mudeli graafikud näevad välja analoogiliselt joonisele 7. Joonisel 8 on toodud graafik, kus punktide arv on 8 ja nagu graafikul on näha, jääb tendents samaks: kõige kõrgema kontsentratsiooniga punktil on suurim panus summaarsesse määramatusesse.

**Joonis 8. Kaliibrimisgraafik. Lisatud on iga punkti määramatused kummagi telje sihis ning erinevate graafiku punktide panused analüüsitulemuse määramatusesse. Proovi näit on tähistatud ruuduga.**



**Tabel 2. Erinevate punktide kontsentratsioonide ja neelduvuste määramatused, ning tulemuse oma määramatus. Graafik on koostatud 8 punktist.**

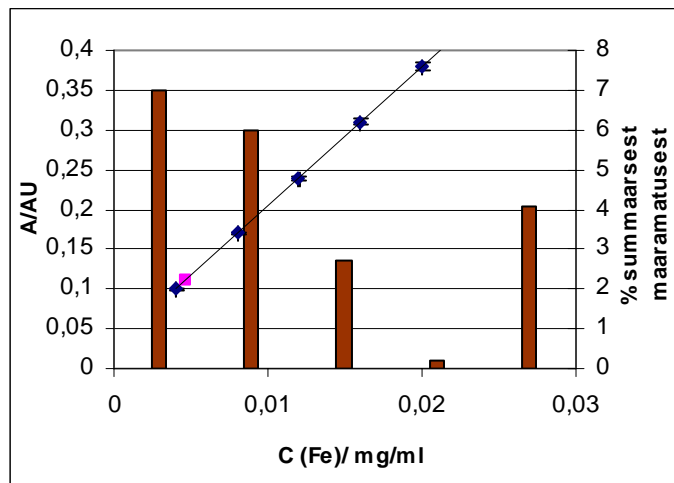
Suurus	Väärtus	Laiendmääramatus ( $k=2$ )	$U_{rel}$ , % , $k=2$ , norm
$A_1$	0.100 AU	0.001504 AU	1.50
$C_1$	0.004 mg/ml	$9.14 \cdot 10^{-6}$ mg/ml	0.228
$A_2$	0.170 AU	0.00204 AU	1.20
$C_2$	0.008 mg/ml	$1.11 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.138
$A_3$	0.240 AU	0.00264 AU	1.10
$C_3$	0.012 mg/ml	$1.38 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.115
$A_4$	0.310 AU	0.00326 AU	1.05
$C_4$	0.016 mg/ml	$3.74 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.233
$A_5$	0.380 AU	0.00390 AU	1.02
$C_5$	0.020 mg/ml	$2.18 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.109
$A_6$	0.450 AU	0.00454 AU	1.01
$C_6$	0.024 mg/ml	$2.50 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.104

$A_7$	0.520 AU	0.00518 AU	0.99
$C_7$	0.028 mg/ml	$2.82 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.101
$A_8$	0.590 AU	0.00582 AU	0.98
$C_8$	0.032 mg/ml	$3.14 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.098
<i>Proov</i>			1.8

### 5.3.1.2 Proovi asukoht on graafiku alguses

Joonisel 9 on näidatud erinevate graafiku punktide panus (protsentides) summaarsesse määramatusesse kui proovi lahuse näit asub graafiku alguses. Siin on jällegi tegemist nn. *ideaalse variandiga*, kui kõik graafiku punktid on täpselt sirge peal ja graafik on koostatud 5 punktist.

**Joonis 9. Kaliibrimisgraafiku meetod. Erinevate graafiku punktide panused analüüsitulemuse määramatusse, kui proovi neelduvus asub graafiku alguses.**



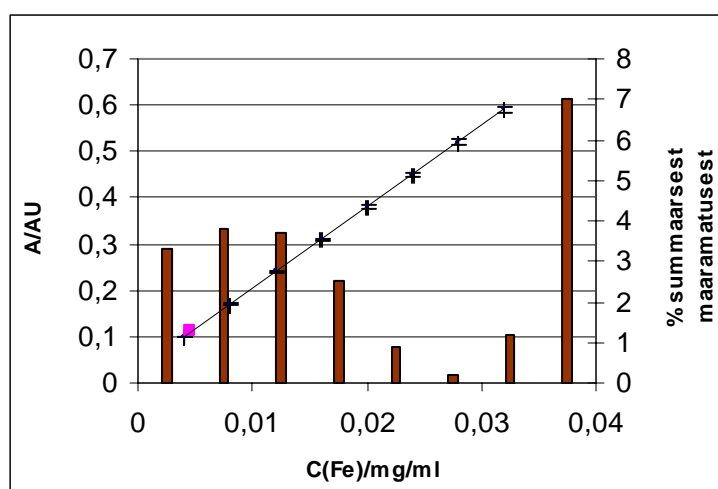
**Tabel 3. Erinevate punktide kontsentratsioonide ja neelduvuste määramatused, ning tulemuse oma määramatus. Graafik on koostatud 5 punktist.**

Suurus	Väärtus	Laiendmääramatus ( $k=2$ )	$U_{rel}, \%$ $k=2, norm$
$A_1$	0.100 AU	0.001504 AU	1.50
$C_1$	0.004 mg/ml	$9.14 \cdot 10^{-6}$ mg/ml	0.228
$A_2$	0.170 AU	0.00204 AU	1.20
$C_2$	0.008 mg/ml	$1.11 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.138
$A_3$	0.240 AU	0.00264 AU	1.10
$C_3$	0.012 mg/ml	$1.38 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.115
$A_4$	0.310 AU	0.00326 AU	1.05
$C_4$	0.016 mg/ml	$3.74 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.233

$A_5$	0.380 AU	0.0039 AU	1.02
$C_5$	0.020 mg/ml	$2.18 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.109
<i>Proov</i>			3.2

Graafikul 9 on näha, et kõige madalama kontsentratsiooniga punkt omab suurimat panust summaarsesse määramatusse. Samamoodi on huvitav kontrollida, kas jääb pilt samaks, kui graafikule lisatakse uued punktid. Mudelid oli loodud 6, 7, 8, 9, 10 punkti jaoks. Mudelite abil oli leitud, et alates 7 punktist hakkab kõige rohkem mõjuma graafiku viimane punkt ehk suurima kontsentratsiooniga punkt. Joonisel 10 on näidatud selline panuste ümberjaotamine.

**Joonis 10. Kaliibrimisgraafiku meetod. Erinevate punktide panused analüüsitulemuse määramatusse, kui proovi neelduvus asub graafiku alguses.**



**Tabel 4. Erinevate punktide kontsentratsioonide ja neelduvuste määramatused, ning tulemuse oma määramatus. Graafik on koostatud 8 punktist.**

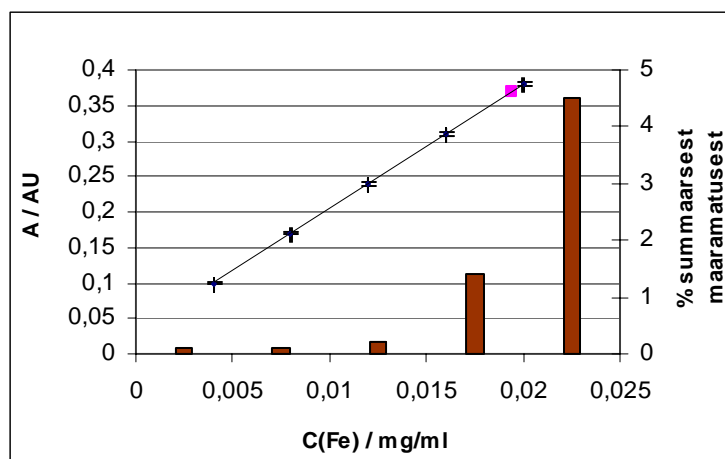
Suurus	Väärtus	Laiendmääramatus ( $k=2$ )	$U_{rel}, \%$ $k=2, norm$
$A_1$	0.100 AU	0.001504 AU	1.50
$C_1$	0.004 mg/ml	$9.14 \cdot 10^{-6}$ mg/ml	0.228
$A_2$	0.170 AU	0.00204 AU	1.20
$C_2$	0.008 mg/ml	$1.11 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.138
$A_3$	0.240 AU	0.00264 AU	1.10
$C_3$	0.012 mg/ml	$1.38 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.115
$A_4$	0.310 AU	0.00326 AU	1.05
$C_4$	0.016 mg/ml	$3.74 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.233
$A_5$	0.380 AU	0.00390 AU	1.02
$C_5$	0.020 mg/ml	$2.18 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.109

$A_6$	0.0450 AU	0.00454 AU	1.01
$C_6$	0.024 mg/ml	$2.50 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.104
$A_7$	0.520 AU	0.00518 AU	0.99
$C_7$	0.028 mg/ml	$2.82 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.101
$A_8$	0.590 AU	0.00582 AU	0.98
$C_8$	0.032 mg/ml	$3.14 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.098
<i>Proov</i>			3.5

### 5.3.1.3 Proovi asukoht on graafiku lõpus

Graafikul 11 on näidatud erinevate graafiku punktide panus (protsentides) summaarsesse määramatusesse kui proovi lahuse näit asub graafiku lõpus. Siin jällegi on tegemist nn. *ideaalse variandiga*, kui kõik graafiku punktid on täpselt sirge peal ja graafik on koostatud 5 punktist.

**Joonis 11. Kaliibrimisgraafiku meetod. Erinevate graafiku punktide panused analüüsitulemuse määramatusse, kui proovi neelduvus asub graafiku lõpus.**



Kui proovi lahuse neelduvus asub graafiku lõpus, siis kõige kõrgema kontsentratsiooniga punktil on suurim panus määramatusse.

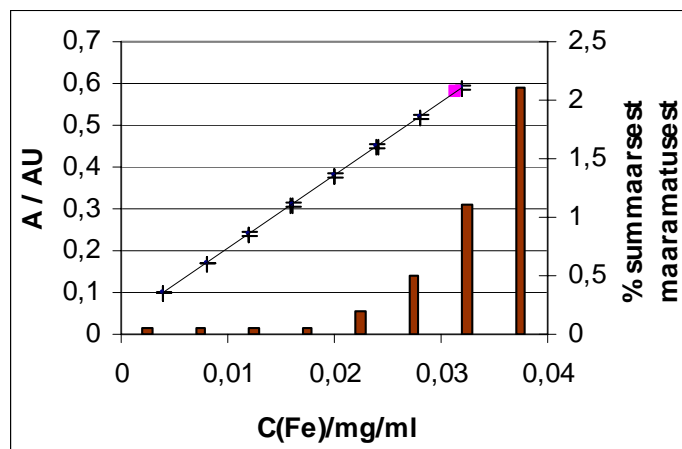
**Tabel 5. Erinevate punktide kontsentratsioonide ja neelduvuste määramatused, ning tulemuse oma määramatus. Graafik on koostatud 5 punktist.**

Suurus	Väärtus	Laiendmääramatus ( $k=2$ )	$U_{rel}, \%$ $k=2, norm$
$A_1$	0.100 AU	0.001504 AU	1.50
$C_1$	0.004 mg/ml	$9.14 \cdot 10^{-6}$ mg/ml	0.228
$A_2$	0.170 AU	0.00204 AU	1.20
$C_2$	0.008 mg/ml	$1.11 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.138
$A_3$	0.240 AU	0.00264 AU	1.10
$C_3$	0.012 mg/ml	$1.38 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.115

$A_4$	0.310 AU	0.00326 AU	1.05
$C_4$	0.016 mg/ml	$3.74 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.233
$A_5$	0.380 AU	0.0039 AU	1.02
$C_5$	0.020 mg/ml	$2.18 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.109
<i>Proov</i>			2

Edasi uuritakse, kas jääb pilt samaks, kui graafikule lisada uusi punkte juurde. Joonisel 12 on demonstreeritud kaliibrimiskõver, mis koosneb 8 punktist.

**Joonis 12. Kaliibrimisgraafiku meetod. Erinevate graafiku punktide panused analüüsitulemuse määramatusse, kui proovi neelduvus asub graafiku lõpus.**



Nagu graafikul on näha, ei muutnud oluliselt midagi, ja suurimat panust omab ikka kõige kõrgema kontsentratsiooniga graafiku punkt.

**Tabel 6. Erinevate punktide kontsentratsioonide ja neelduvuste määramatused, ning tulemuse oma määramatus. Graafik on koostatud 8 punktist.**

Suurus	Väärtus	Laiendmääramatus ( $k=2$ )	$U_{rel}, \%$ $k=2, norm$
$A_1$	0.100 AU	0.001504 AU	1.50
$C_1$	0.004 mg/ml	$9.14 \cdot 10^{-6}$ mg/ml	0.228
$A_2$	0.170 AU	0.00204 AU	1.20
$C_2$	0.008 mg/ml	$1.11 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.138
$A_3$	0.240 AU	0.00264 AU	1.10
$C_3$	0.012 mg/ml	$1.38 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.115
$A_4$	0.310 AU	0.00326 AU	1.05
$C_4$	0.016 mg/ml	$3.74 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.233
$A_5$	0.380 AU	0.00390 AU	1.02
$C_5$	0.020 mg/ml	$2.18 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.109
$A_6$	0.0450 AU	0.00454 AU	1.01

$C_6$	0.024 mg/ml	$2.50 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.104
$A_7$	0.520 AU	0.00518 AU	0.99
$C_7$	0.028 mg/ml	$2.82 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.101
$A_8$	0.590 AU	0.00582 AU	0.98
$C_8$	0.032 mg/ml	$3.14 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.098
<i>Proov</i>			1.7

### Laiendmääramatus ja kaliibrimisgraafiku punktide arv.

Vaatleme analüüsitulemuse summaarse määramatuse muutumist, kui kaliibrimisgraafikult punkte välja jätta või juurde lisada. Kuna kaliibrimisgraafiku punktide summaarne panus määramatusse on vaid 24.2% (nii lahuste valmistamisest kui fotomeetrilisest mõõtmisest tulenev), siis tulemuse summaarne määramatus muutub kalibreerimisgraafiku muutudes vähe. Siiski on võimalik välja tuua selged trendid, mis on kasulikud sellepolest, et mitte alati ei pruugi kaliibrimisgraafiku panus summaarsesse määramatusse olla alla veerandi ja siis hakkavad nad märksa suuremat rolli mängima.

Ülalpool olid vaadeldud juhud, kus nn ideaalsele graafikule lisati uued punktid ja uuriti, kuidas muutub sellest analüüsitulemuse määramatus. On olemas aga veel üks olukord: kui graafikult jäetakse välja olemasolevaid punkte. On huvitav uurida, kui palju muutub punktide väljajätmisest mõõtemääramatus ja kas on võib koostada graafikut väiksema arvu, kui 5 punkti järgi.

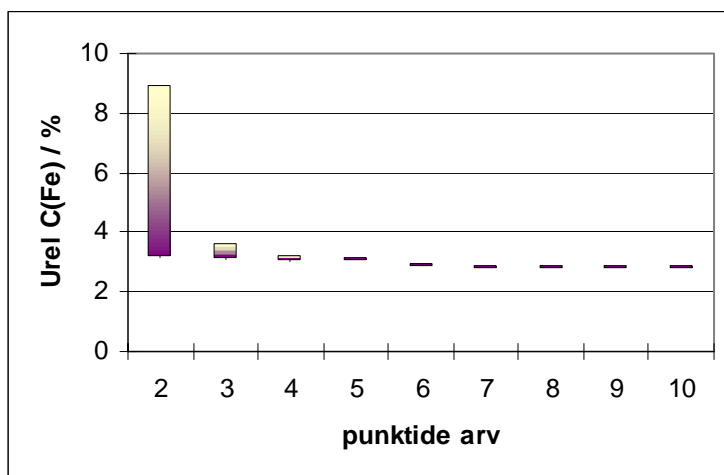
GUM Workbench'i abil loodi mudelid, kus kaliibrimisgraafik koostati 2, 3, 4 punktist. Siinjuures tuleb silmas pidada üht asjaolu, nimelt: mis kombinatsioonis punkte välja jätta ja millises kohas graafikul asub proovi lahuse neelduvus. Näiteks, kahe punkti ära jätmise võib ühel juhul mängida suurt rolli ja samas olla tühise tähtsusega teisel juhul. Vaatleme konkreetseid näiteid.

### Proov asub graafiku keskel

Suhtelise määramatuse sõltuvus graafiku punktide arvust, kui proovi neelduvus asub graafiku keskel, on toodud joonisel 13.

Postikesed joonistel tähendavad järgmist: kuna punktide välja viskamisel saadakse punktide erinevaid kombinatsioone, võib neid olla palju. Näiteks, kui graafikul on ainult esimene ja kuues punktid, siis määramatusel on üks väärtus, kui aga graafikule jäid teine ja neljas punktid, siis määramatus on hoopis teine. Selletõttu ei saa rääkida ühest konkreetsest väärtusest, mis vastab määramatusele kahepunktilise graafiku korral. Sellega arvestades joonised 13, 14, 15 ja 18 tuginevad järgmisel põhimõttel: posti alaosa vastab kõige madalamale suhtelisele määramatusele (must värv). Määramatuse suurenedes must värv järg-järgult muutub valgeks. Posti ülemine osa vastab kõige kõrgemale määramatusele teatud punktide arvu juures.

**Joonis 13. Kaliibrimisgraafiku meetod. Analüüsitulemuse määramatuse sõltuvus graafiku punktide arvust. Proovi asukoht on graafiku keskel.**

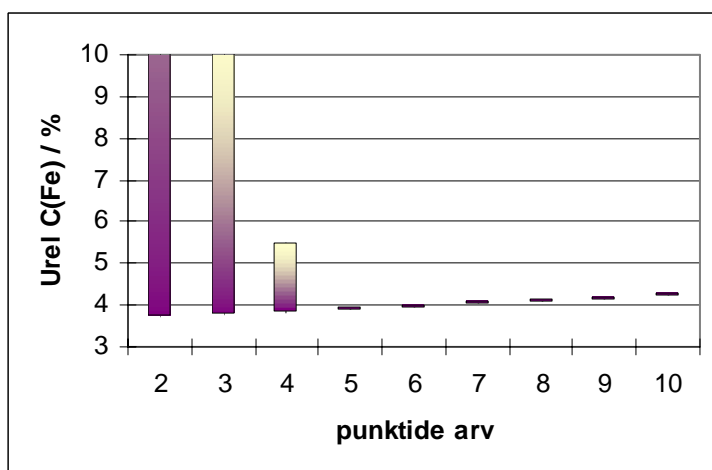


Jooniselt 13 on näha, et käesoleval juhul, kus kaliibrimisgraafikust tulenev määramatuse panus on suhteliselt madal, võib juhul, kui madal määramatus pole nõutav, täiesti rahuldava tulemuse saada ka kahe punktiga graafiku abil. Samas on väga oluline, milliste kontsentratsioonidega on neile punktidele vastavad lahused. On ka näha, et puudub mõte teha graafikut suurema hulga punktidega, kui 5-6, kuna määramatus alaneb väga vähe.

#### Proov asub graafiku alguses

Olukorda, kus proovi neeldumine asub graafiku alguses, kirjeldab joonis 14.

**Joonis 14. Kaliibrimisgraafiku meetod. Analüüsitulemuse määramatuse sõltuvus graafiku punktide arvust. Proovi asukoht on graafiku alguses.**

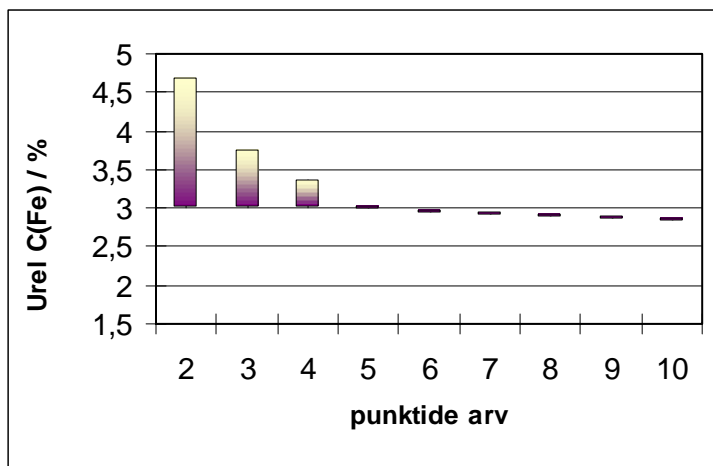


Kõige madalama määramatuse saab, kui graafikul on ainult esimene ja teine punkt ja proov asub esimese punkti juures. See vastab sisuliselt *bracketing* tüüpi kalibratsioonile, mille kohta on teada, et ta annab väga madala määramatusega tulemusi [15]. Kui aga graafiku peale jätta alles mõned muud punktid, mitte esimene ja teine, siis määramatus tõuseb dramaatiliselt.

Lisas 4 on toodud tabel, kus on esitatud mõõtemääramatuse muutumine sõltuvalt graafiku punktide arvust ja erinevate punktide kombinatsioonidest.

### Proov asub graafiku lõpus

**Joonis 15. Kaliibrimisgraafiku meetod. Analüüsitulemuse määramatuse sõltuvus graafiku punktide arvust. Proovi asukoht on graafiku lõpus.**

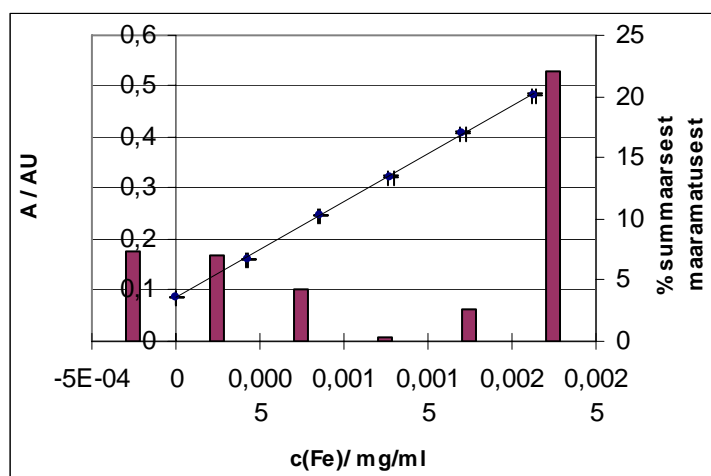


Ka siin analüüsitulemuse määramatus väheneb koos punktide arvu suurenemisega. Erinevalt eelmistest juhtudest sõltub määramatus väga vähe sellest, millised punktid välja visatakse. Määramatus on mõnevõrra suurem juhul, kui visatakse välja esimene ja viies või teine ja viies punkt. See on üsna loogiline, kuna proovi punkt asub vahetult viienda punkti kõrval.

### 5.3.2 Lisamismeetod

Programmi GUM Workbench arvutuse väljatrükk lisamismeetodi korral on toodud Lisas 7. Lisamismeetodi puhul moodustab graafiku punktide summaarne panus tulemuse määramatusse 42.3%, mis on märksa suurem osakaal kui kaliibrimisgraafiku meetodi korral. Jällegi kõige suurema panuse summaarsesse määramatusse annab proovi ettevalmistamise määramatus  $R$ : 33.2%.

**Joonis 16. Lisamismeetod. Graafiku punktide määramatused kummagi telje sihis ning erinevate graafiku punktide panused analüüsitulemuse summaarsesse määramatusse.**

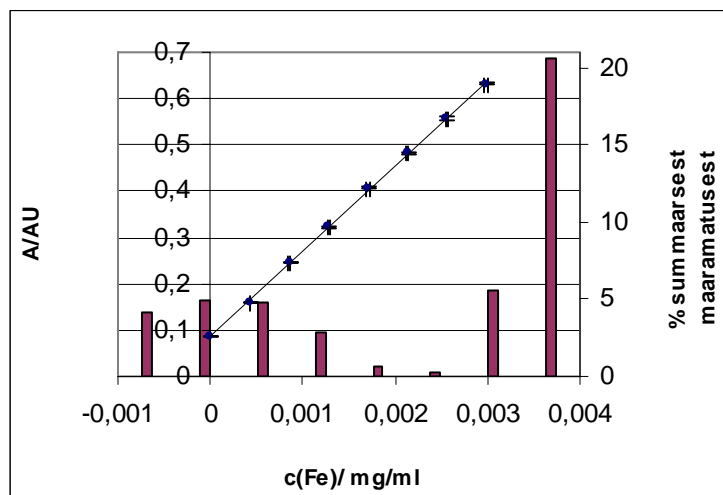


**Tabel 7. Erinevate punktide kontsentratsioonide ja neelduvuste määramatused, ning tulemuse oma määramatus. Graafik on koostatud 6 punktist.**

Suurus	Väärtus	Laiendmääramatus ( $k=2$ )	$U_{rel}, \%$ $k=2, norm$
$A_1$	0.086 AU	0.00141 AU	1.63
$C_1$	0.000 mg/ml	$2.50 \cdot 10^{-6}$ mg/ml	0
$A_2$	0.161 AU	0.00197 AU	1.23
$C_2$	$4.26 \cdot 10^{-4}$ mg/ml	$9.76 \cdot 10^{-6}$ mg/ml	2.29
$A_3$	0.247 AU	0.00270 AU	1.09
$C_3$	$8.52 \cdot 10^{-4}$ mg/ml	$1.16 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	1.36
$A_4$	0.322 AU	0.00338 AU	1.05
$C_4$	$12.78 \cdot 10^{-3}$ mg/ml	$3.02 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	2.36
$A_5$	0.408 AU	0.00416 AU	1.02
$C_5$	$17.04 \cdot 10^{-3}$ mg/ml	$3.88 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	2.28
$A_6$	0.483 AU	0.00484 AU	1.00
$C_6$	$2.13 \cdot 10^{-3}$ mg/ml	$2.22 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	1.04

On näha, et suurima mõjuga on kõrgeima neelduvusega punkt. Talle järgnevad madalaimate neelduvustega punktid. Edasi uuritakse, mis ja kuidas muutub, kui teha graafik 8 punktiga.

**Joonis 17. Lisamismeetod. Graafiku punktide määratud kummagi telje sihis ning erinevate graafiku punktide panused analüüsitulemuse summaarsesse määratusse.**



Graafiku punktide summaarne panus tulemuse määratusse moodustab 43,7%. Jällegi on kaugelt suurima panusega graafiku suurima kontsentratsiooniga punkt (20,6% summaarsest määratussest), talle järgnevad enam-vähem võrdsete panustega esimene teine ja kolmas punktid (vastavalt 4,1%, 4,9%, ja 4,8%. vt joonis 17).

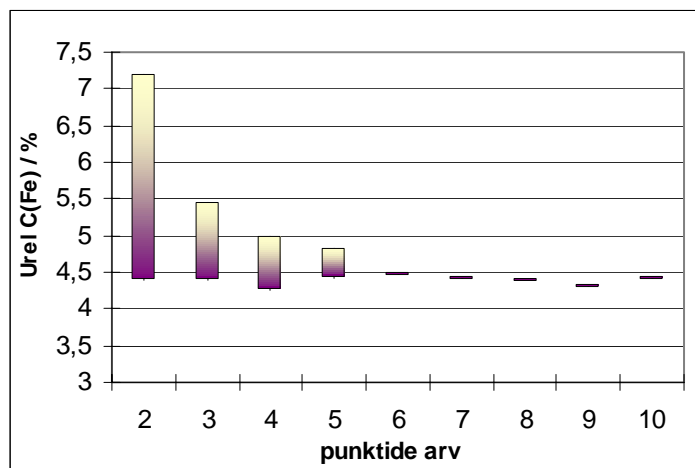
**Tabel 8. Erinevate punktide kontsentratsioonide ja neelduvuste määratud, ning tulemuse oma määratus. Graafik on koostatud 8 punktist.**

Suurus	Väärtus	Laiendmääratus ( $k=2$ )	$U_{rel}$ , % $k=2$ , norm
$A_1$	0.100 AU	0.001504 AU	1.63
$C_1$	0.004 mg/ml	$9.14 \cdot 10^{-6}$ mg/ml	0
$A_2$	0.170 AU	0.00204 AU	1.23
$C_2$	0.008 mg/ml	$1.11 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	2.29
$A_3$	0.240 AU	0.00264 AU	1.09
$C_3$	0.012 mg/ml	$1.38 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	1.36
$A_4$	0.310 AU	0.00326 AU	1.05
$C_4$	0.016 mg/ml	$3.74 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	2.36
$A_5$	0.380 AU	0.00390 AU	1.02
$C_5$	0.020 mg/ml	$2.18 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	2.27
$A_6$	0.0450 AU	0.00454 AU	1.00
$C_6$	0.024 mg/ml	$2.50 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	1.04
$A_7$	0.520 AU	0.00518 AU	0.99
$C_7$	0.028 mg/ml	$2.82 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.98
$A_8$	0.590 AU	0.00582 AU	0.98
$C_8$	0.032 mg/ml	$3.14 \cdot 10^{-5}$ mg/ml	0.95

## Laiendmääramatus ja punktide arv graafikul

Siin vaadeldakse olukorda, kus graafikult jäetakse välja olemasolevaid punkte. On huvipakkuv, kui palju muutub punktide väljajätmisel määramatus. Jällegi on oluline pidada silmas, mis kombinatsioonis punkte välja jätta. Seda tehakse analoogiliselt kaliibrimisgraafiku meetodiga. Erinevalt kaliibrimisgraafiku meetodist ei ole lisamismeetodi puhul proovi punkti, nii et analüüs lihtsustub. Tulemused on toodud Joonisel 18.

### Joonis 18. Lisamismeetod. Analüüsitulemuse määramatuse sõltuvus graafiku punktide arvust.



Saadud pilt näeb mõnevõrra ootamatu välja. Oleks loogiline eeldada, et määramatus alaneb punktide arvu suurenedes ja jõuab teatava platooni. Eriti huvitav on olukord 4 punkti korral, kus määramatus on kõige madalam, kui graafikule on kuuest punktist alles jäetud punktid 1,2, 5 ja 6. See vihjab olukorrale, mida kirjeldatakse allikas 15, ning mis seisneb selles, et madalaima määramatuse annab graafik, kus punktid pole jaotunud mitte ühtlaselt, vaid on koondunud kahte gruppi graafiku alguses ja lõpus.

Asi on siiski keerukam, kui näib, sest ei siin ega ka kaliibrimisgraafiku meetodi korral pole määramatuste näol tegemist mitte lihtsa statistilise hajuvusega, mida kirjeldatakse enamuses kirjandusallikates, vaid väga kompleksse suurusega, mis sõltub paljudest eksperimendiparameetritest. On oluline märkida, et kuigi analüütilises keemias kalibreerimisel on tavaline lineaarne regressioon kaugelt levinuim meetod, pole erinevalt klassikalisest regressioonanalüüsist siin graafiku punktid ei sama hajuvusega ega ka statistiliselt sõltumatud (lahused on valmistatud samast lähtelahusest).

### 5.3.3 Kaliibrimisgraafiku meetodi ja lisamismeetodi võrdlus

Siin võrreldakse kaliibrimisgraafiku meetodi ja lisamismeetodi korral saadud tulemusi, nende tulemuste määramatuse ning samuti erinevate mõõtemääramatuse allikate panuseid summaarsesse määramatusse. Need katsed on tehtud "klassikalisel viisil", s.t. kaliibrimisgraafik on koostatud 5 punktist ja lisamismeetodi juhul punktide arv on 6 ning kõik arvud on eksperimentaalselt saadud (Lisad 6 ja 7), mitte modelleeritud.

## **Kaliibrimisgraafiku meetod**

Kõige suurema panuse summaarsesse määramatusse annab proovi ettevalmistamine  $R$  (56.7%). Väga ilusti on näha kui suur see arv on ja kui lähtuda sellest, et arvesse võetakse kõik kolvid-pipetid-kaalud, siis saadakse kindlasti kaugel allahinnatud määramatus. See on ilus demonstratsioon, et enamasti ei ole keemias põhilised määramatuse allikad mitte kolvid-pipetid-kaalud, vaid meetodite endi mitteideaalsus. Need võivad olla paljud mõjutavad faktorid, mis on raske arvesse võtta: proovi mittehomoogeensus, lisandite segav mõju, õhu juurdepääs, aine ebapüsivus jne.

Edasi järgneb proovi lahuse neelduvus (18.6). Neelduvuse määramatuse komponendid on näidu korduvus, kolorimeetri triiv ja näidu ümardamine. Määramatuse indeksid (vt Lisa 5) näitavad, kui palju igaüks neist mõjub. Korduvus annab 2.1%, triiv 15.5% ning ümardamine 1% summaarsest määramatusest. On näha, et triiv annab kaugelt olulisima panuse. Siit järeldub, et paljalt kordusmõõtmiste arvu suurendades ei ole võimalik analüüsitulemuse määramatust oluliselt alandada. Tõepoolest, GUM Workbench`is koostatud mudel näitab, et sellel juhul tulemuse määramatus praktiliselt ei muutu: Kui ühe paralleelmõõtmise korral on määramatus 0.00311 % siis tehes lõpmatu arv mõõtmisi (mis viib korduvuse määramatuse nulliks), saame analüüsitulemuse määramatuseks 0.00304 %. Erinevus on tühine.

Kolmas suhteliselt oluline määramatuse allikas on raua kaalutis (6.1%). Raua kaalutisest põhjustatud määramatust vähendatakse, valides graafiku alusel optimaalse raua massi. Kaalumise suhtelised määramatused on küllaltki heas lähenduses seda madalamad, mida suuremaid masse kaalutakse. Kuna lõpptulemuse määramatuse juures on olulisemad just suhtelised määramatused, siis on selge, et kõikide kaalumiste juures on kasulik kaaluda nii suuri masse kui võimalik.

Küllast suurt panust annavad ka lahuste pipeteerimise korduvused: proovi lahuse pipeteerimise korduvus on 7%, neljanda standardlahuse pipeteerimise korduvus on 2.9%. Seda saab vähendada parema pipeti kasutamise teel või, kui on võimalik, siis pipeteerides suuremat ruumala.

## **Lisamismeetod.**

Kõige suurema panuse määramatusse annab proovi ettevalmistamise määramatus  $R$  (33.2%). See on jällegi ilus demonstratsioon, et enamasti ei ole keemias põhilised määramatuse allikad mitte kolvid-pipetid-kaalud, vaid meetodite endi mitteideaalsus. Need võivad olla paljud mõjutavad faktorid, mis on raske arvesse võtta: proovi mittehomoogeensus, lisandite segav mõju, õhu juurdepääs, aine ebapüsivus jne.

Edasi järgnevad kõige madalama ja kõige kõrgema kontsentratsiooniga lahuse neelduvused, vastavalt 7.6% ja 20.8%. Neelduvuse määramatuse komponendid on näidu korduvus, kolorimeetri triiv ja näidu ümardamine ning GUM Workbench näitab, kui palju igaüks neist mõjub. Korduvus annab 0.8%, triiv 19.6%, ümardamine 0.4% kuuenda punkti juures ja esimese punkti juures annab korduvus 2.6%, triiv 3.7% ja ümardamine 1.3%. Siit järeldub, et tehes prooviga mitu kordusmõõtmist (mis on väga tavaline määramatuse vähendamise võtte) ei peaks analüüsitulemuse määramatus oluliselt langema. Tõepoolest, GUM Workbench`is koostatud mudel näitab, et sellel juhul tulemuse määramatus praktiliselt ei muutu: Kui ühe paralleelmõõtmise korral on määramatus 0.00502 % siis tehes lõpmatu arv mõõtmisi (mis viib korduvuse määramatuse nulliks), saame analüüsitulemuse määramatuseks 0.00499 %. Erinevus on tühine.

Kolmas suhteliselt oluline määramatuse allikas on standardlahuste pipeteerimine (teise standardlahuse pipeteerimine annab 3.4%, viies 6.0% ja kuues 4.5%). Seda saab vähendada parema pipeti kasutamise teel või, kui on võimalik, siis pipeteerides suuremat ruumala.

#### **5.4 Leitud määramatuse hinnangute adekvaatsus**

Kasutatud analüüsiobjekti – alumiiniumpulbri referentsmaterjali – raua sisaldus oli sertifikaadi järgi 0.31% (vt. Eksperimentaalne osa). Kaliibrimisgraafiku meetodiga tehtud tulemus on 0.3083 ja määramatus on 0.0095%. Lisamismeetodiga tehtud katseandmetest leitud raua sisaldus on 0.317% ja määramatus on 0.013%. Need mõlemad tulemused lähevad suurepäraselt referentsmaterjali raua sisaldusega, mis kinnitab meetoodika sobivust ja määramatuse hinnangute adekvaatsust.

## 6 Kokkuvõte

Töö eesmärgiks oli luua matemaatilisel mudelil baseeruv protseduur mõõtemääramatuse hindamiseks fotomeetrilise analüüsi juures, rakendada seda konkreetsele analüüsiülesandele (raua määramine alumiiniumis) ning uurida mudeli abil analüüsi tulemuse määramatuse sõltuvust eksperimentaalsetest parameetritest.

Loodud protseduur rakendati konkreetsele analüüsiülesandele: raua määramine alumiiniumpulbris (sulfosalitsüülhappe meetodil) ning mudeli abil uuriti analüüsi tulemuse määramatuse sõltuvust eksperimentaalsetest parameetritest. Olulisemateks määramatuse allikateks osutusid kolorimeetri triiv, kaalumise korduvus ja lahuste pipeteerimise korduvus.

Eraldi töötati välja protseduuri modifikatsioonid kaliibrimisgraafiku- ja lisamismeetodi jaoks. Leiti, et antud realisatsioon annab kaliibrimisgraafiku meetod madalama määramatuse kui lisamismeetod. Pakuti välja võimalusi määramatuse hindamise protseduuri edasiseks täiustamiseks.

Eraldi uuriti, kuidas muutub laiendmääramatus kui graafik koostatakse erineva arvu punktiga ning kui muudetakse punktide asukohti graafikul. S.t. kuidas muutub laiendmääramatus, kui graafikule lisatakse uued punktid või graafikult visatakse välja olemasolevaid punkte. Siinjuures kerkib küsimus, kust graafiku kohast võtta punktid ära ja kuhu lisada uued punktid: graafiku lõppu või punktide vahele.

Uuriti, missugust kaalu summaarse määramatusse annab iga graafiku punkt ja millised komponendid annavad suurima kaalu tulemuse määramatusse.

## 7 Summary

The goal of the study was to create a procedure for uncertainty estimation of a photometric analysis method according to the ISO GUM approach and to apply the procedure to a real-life analysis and to explore the dependence of the measurement uncertainty of the analysis result on various parameters of the method. Separate modifications of the procedure were developed for the calibration curve approach and standard addition approach.

The procedure was applied to determination of iron in an aluminum sample using the sulfosalicylic acid method. The most prominent sources of uncertainty proved to be the sample preparation, drift of the photometer, repeatability of weighing and repeatability of pipetting.

The developed models were also used to explore the dependence of the uncertainty on the number of data points on the calibration and standard addition graphs and on the position of the sample point relative to the calibration graph (in the case of the calibration graph method). Also, the relative weights of the different points on the graph on the combined uncertainty were explored.

It was found that the calibration graph method has systematically lower uncertainty than the standard addition method. The dependence of the uncertainty of the analysis result on various experimental parameters is presented and analyzed.

## 8 Kasutatud kirjandus

1. Ellison, S. L. R.; Wegscheider, W.; Williams, A. *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 607A-613A.
2. Vabson, V. *Mõõtemääramatuse väljendamise juhend*. Riigi Metroloogiakeskus Tartu, **1996**.
3. Williams, A., Rösslein, M., Ellison, S.L.R. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. EURACHEM/CITAC, **2000**.
4. King, B., *Accred. Qual. Assur.*, **2000**, *5*, 429-436
5. Barwick, V. J.; Ellison S. L. R. *Evaluating Uncertainties Associated with Recovery*, VAM Project 3.2.2 Evaluating Confidence in Analytical measurement, part (d), LGC Teddington, **1998**.
6. Laaneots, R., Mathiesen O. *Mõõtmise alused*. Tallinn, **2002**
7. Visser, R. G., *Accred. Qual. Assur.*, **2002**, *7*, 124-125.
8. *The Fitness for Purpose of Analytical Methods*. EURACHEM Guide. LGC Teddington, **1998**.
9. Rios, A; Valcarcel, M. *Accred. Qual. Assur.*, **1998**, *3*, 14-19.
10. Maroto, A.; Boque, R.; Riu, J.; Rius, X. *Anal. Chim. Acta*, **2001**, *440*, 171-184.
11. Barwick, V. J.; Ellison, S. L. R. *Accred. Qual. Assur.*, **2000**, *5*, 47-53.
12. Barwick, V. J.; Ellison, S. L. R.; Rafferty, M. J. Q.; Gill, R. S. *Accred. Qual. Assur.*, **2000**, *5*, 104-113.
13. *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*, Second edition. Nordtest Report TR 537, Espoo, **2004**.
14. Tiit, E-M., Möls, M. *Rakendusstatistika lühikursus*. Tartu, **1997**.
15. Miller, J. N., *Analyst*, **1991**, *116*, 3-14.
16. *Linear calibration using reference materials*, ISO, **1996**, 1109:1996.
17. Tellinghuisen J., *Fresenius J Anal Chem.*, **2000**, 368:585-588.
18. Centner V, Massart DL, de Jong S., *Fresenius J Anal Chem.*, **1998**, 361:2-9.
19. Methodical materials, <http://software.basnet.by>, 10.mai **2004**.
20. Paama, L., Kokk, H., Burk, P., Tõnutare, T., Pentšuk, J., Mäemets, V. Allsalu, M. *Laboratoorseid töid analüütilise keemia praktikumiks*, Tartu, **1992**.
21. Manahan, S.E., *Environmental Chemistry*, 6<sup>th</sup> Ed., Lewis Publishers, London, **1992**, 338-345.
22. Holcombe, D. G.; Boardman, M. C. *Accred. Qual. Assur.* **2001**, *6*, 468-478.
23. Булатов, М.И., Калинин, И.П. *Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. Химия, Ленинград, **1968**.

24. Алесковский, В. Б. *Физико-химические методы анализа*. Химия, Ленинград, **1971**.
25. Manoochehri, F.; Ilkonen, E. *Applied Optics*, **1995**, 34, 3686-3692.
26. Naaralinn, A.; Manoochehri, F.; Ilkonen, E. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 380, 317-325.
27. Ramachandran R, Rashmi. *Analyst*, **1999**, 124:1099-1103.
28. Kessel, R. *A Novel Approach to Uncertainty Evaluation of Complex Measurements in Isotope Chemistry*. Dissertation for the Degree of Doctor in Science, defended at University of Antwerp, **2003**.
29. Adriaan, M.H., van der Veen J.P., Uncertainty calculations in the certification of the reference materials.1.Principles of analysis of variance. *Accred. Qual Assur* **2000**, 5:464-469.
30. Шарло, Г. *Методы аналитической химии*. Химия, Москва, **1965**.
31. Thiell, A., Peter, O. *Z. anal. Chemie*, **1935**, 103, 161.
32. Кузнецов, *Зав. лаб.*, **1934**, 12, 278.
33. Thiel, A., E. van Hengel, *Ber.deutsch. chem. Ges.*, **1937**, 70, 2491.

## 9 Lisad

## **Lisa 1**

Pipettide kaliibrimise andmed

**Tabel 9. 1-ml gradueeritud pipett**

$M(g)$	$V(ml)$	$V_{kesk}$	$u_{kal}$	$u_{kor}$	$u(V_{kal})$	$u_{temp}$
0.9968	0.9994	0.99338	0.001541	0.004874	0.001546	0.00012
0.9928	0.9954					
0.9942	0.9967					
0.9956	0.9982					
0.9883	0.9908					
0.9958	0.9984					
0.9861	0.9886					
0.9886	0.9911					
0.9826	0.9851					
0.9875	0.9901					

**Tabel 10. 2-ml mõõtpipett**

$M(g)$	$V(ml)$	$V_{kesk}$	$u_{kal}$	$u_{kor}$	$u(V_{kal})$	$u_{temp}$
1.9969	2.0021	1.98348	0.004952	0.020424	0.004958	0.000242
1.9949	2.0000					
1.9869	1.9920					
1.9777	1.9828					
1.9902	1.9953					
1.9766	1.9817					
1.9650	1.9701					
1.9611	1.9662					
1.9342	1.9392					
2.0002	2.0054					

**Tabel 11. 2-ml gradueeritud pipett**

$M(g)$	$V(ml)$	$V_{kesk}$	$u_{kal}$	$u_{kor}$	$u(V_{kal})$	$u_{temp}$
1.9595	1.963448	1.996545	0.004952	0.01566	0.004958	0.000242
2.0093	2.013349					
2.0050	2.00904					
1.9990	2.003028					
2.0042	2.008238					

1.9992	2.003228
1.9930	1.997016
1.9931	1.997116
1.9714	1.975372
1.9916	1.995613

**Tabel 12. 5-ml gradueeritud pipett (A)**

$M(g)$	$V(ml)$	$V_{kesk}$	$u_{kal}$	$u_{kor}$	$u(V_{kal})$	$u_{temp}$
4.9807	4.990736	4.989083	0.002263	0.007155	0.002342	0.000605
4.9825	4.992539					
4.9672	4.977209					
4.9738	4.983822					
4.9736	4.983222					
4.9804	4.990435					
4.9940	5.004063					
4.9824	4.992439					
4.9760	4.986026					
4.9799	4.989934					

**Tabel 13. 5-ml gradueeritud pipett (B)**

$m(g)$	$V(ml)$	$V_{kesk}$	$u_{kal}$	$u_{kor}$	$u(V_{kal})$	$u_{temp}$
4.9962	5.006267	4.998642	0.001662	0.005257	0.002342	0.000606
4.9798	4.989834					
4.9878	4.99785					
4.9901	5.000155					
4.9850	4.995045					
4.9869	4.996948					
4.9881	4.998151					
4.9819	5.00296					
4.9835	4.993542					
4.9856	5.005666					

**Tabel 14. 5-ml mõõtpipett**

$M(g)$	$V(ml)$	$V_{kesk}$	$u_{kal}$	$u_{kor}$	$u(V_{kal})$	$u_{temp}$
5.0146	5.0276	5.00108	0.006406	0.020251	0.006434	0.000606
4.9847	4.9976					
5.0221	5.0351					
4.9663	4.9792					
4.9906	5.0035					
5.0012	5.0142					
4.9777	4.9906					
4.9634	4.9763					
4.9678	4.9807					
4.9931	5.0060					

**Tabel 15. 10-ml mõõtpipett**

$m(g)$	$V(ml)$	$V_{kesk}$	$u_{kal}$	$u_{kor}$	$u(V_{kal})$	$u_{temp}$
9.9559	9.975961	9.963766	0.002153	0.006808	0.002469	0.001208
9.9426	9.962634					
9.9353	9.955319					
9.9420	9.962033					
9.9471	9.967143					
9.9376	9.957624					
9.9536	9.973656					
9.9391	9.959127					
9.9451	9.965139					
9.9390	9.959027					

## **Lisa 2**

Kolorimeetri triivi ja korduvuse uurimine. Triivi uuriti 4 korda. Siin on näiteks toodud ainult ühe korra käigus määratud triiv ja korduvus.

Kõige lahjem lahus  
 Katse on tehtud 15.05.02

<i>Aeg</i>	<i>15,00</i>	<i>16,00</i>	<i>17,00</i>	<i>18,00</i>
<i>Neelduvused</i>	0.084	0.084	0.083	0.084
	0.083	0.084	0.083	0.084
	0.083	0.084	0.083	0.084
	0.083	0.084	0.083	0.084
	0.082	0.083	0.083	0.084
	0.083	0.084	0.083	0.084
	0.083	0.084	0.083	0.084
	0.083	0.084	0.084	0.084
	0.083	0.084	0.084	0.084
	0.083	0.084	0.083	0.084

Anova: Single Factor

**SUMMARY**

<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>
Column 1	10	0.83	0.083	2.22E-07
Column 2	10	0.839	0.0839	1E-07
Column 3	10	0.832	0.0832	1.78E-07
Column 4	10	0.84	0.084	3.08E-18

**ANOVA**

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	7.475E-06	3	2.49E-06	19.93333	8.75E-08	2.866265
Within Groups	4.5E-06	36	1.25E-07			
Total	1.1975E-05	39				

**mõõtmisi gruppis** 10

**triiv** 0.000486

**korduvus** 0.000354

Kõige kangem lahus  
 Katse on tehtud 06.04.02

<i>Aeg</i>	<i>15,00</i>	<i>16,00</i>	<i>17,00</i>	<i>18,00</i>
<b><i>Neelduvused</i></b>	0.426	0.427	0.429	0.431
	0.426	0.427	0.429	0.431
	0.425	0.427	0.429	0.431
	0.426	0.427	0.43	0.43
	0.425	0.427	0.429	0.431
	0.426	0.427	0.429	0.43
	0.426	0.427	0.429	0.43
	0.426	0.427	0.429	0.43
	0.425	0.427	0.429	0.43
	0.426	0.426	0.429	0.43

Anova: Single Factor

**SUMMARY**

<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>
Column 1	10	4.257	0.4257	2.33E-07
Column 2	10	4.269	0.4269	1E-07
Column 3	10	4.291	0.4291	1E-07
Column 4	10	4.304	0.4304	2.67E-07

**ANOVA**

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	0.000134675	3	4.49E-05	256.5238	2.42E-24	2.866265
Within Groups	6.3E-06	36	1.75E-07			
Total	0.000140975	39				

***mõõtmisi grupis***

10

***triiv***

0.00211463

***korduvus***

0.00041833

## **Lisa 3**

Kaalude triivi ja korduvuse uurimine

Katse on tehtud 02.04.02

Aeg	11,00	12,00	13,00
Mass(g)	0.0838	0.0849	0.0846
	0.085	0.0851	0.0855
	0.0849	0.0853	0.0853
	0.0849	0.0849	0.0845
	0.0851	0.0851	0.0851
	0.0851	0.0851	0.0858
	0.0851	0.0851	0.085

Anova: Single Factor

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	7	0.5939	0.084843	2.2E-07
Column 2	7	0.5955	0.085071	1.9E-08
Column 3	7	0.5958	0.085114	2.18E-07

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	2.98E-07	2	1.49E-07	0.979145	0.394769	3.554561
Within Groups	2.74E-06	18	1.52E-07			
Total	3.04E-06	20				

mõõtmisi grupis

7

triiv

#NUM! triivi pole

korduvus

0.0003902

## **Lisa 4**

Tabelid. Suhteline laiendmääramatus punktide erineva arvu juures. Kaliibrimisgraafik ja lisamismeetod.

KALIIBRIMISGRAAFIKU MEETOD.PROOV ASUB GRAAFIKU ALGUSES

<i>Punktide arv</i>	<i>Punktid graafikul</i>	<i>C(Fe)</i>	<i>U (k=2)</i>	<i>Urel (%)</i>
<b>2</b>	4 ja 5	0.1274	0.034	26.6876
	3 ja 5	0.1274	0.013	10.20408
	3 ja 4	0.1274	0.0202	15.85557
	2 ja 5	0.1274	0.00734	5.761381
	2 ja 4	0.1274	0.00734	5.761381
	2 ja 3	0.1274	0.0093	7.299843
	1 ja 5	0.1274	0.00488	3.830455
	1 ja 4	0.1274	0.00486	3.814757
	1 ja 2	0.1274	0.00476	3.736264
	<b>3</b>	3,4,5	0.1274	0.01356
2,4,5		0.1274	0.00696	5.463108
2,3,5		0.1274	0.00678	5.321821
2,3,4		0.1274	0.00764	5.99686
1,4,5		0.1274	0.00498	3.908948
1,3,5		0.1274	0.0051	4.00314
1,3,4		0.1274	0.00496	3.89325
1,2,5		0.1274	0.00498	3.908948
1,2,4		0.1274	0.00482	3.783359
1,2,3		0.1274	0.0048	3.767661
<b>4</b>	2,3,4,5	0.1274	0.00702	5.510204
	1,3,4,5	0.1274	0.00514	4.034537
	1,2,4,5	0.1274	0.00486	3.814757
	1,2,3,5	0.1274	0.00494	3.877551
	1,2,3,4	0.1274	0.00488	3.830455
<b>5</b>		0.1274	0.00496	3.89325
<b>6</b>		0.1274	0.00504	3.956044
<b>7</b>		0.1274	0.00514	4.034537
<b>8</b>		0.1274	0.00522	4.097331
<b>9</b>		0.1274	0.0053	4.160126
<b>10</b>		0.1274	0.00538	4.22292

KALIIBRIMISGRAAFIKU MEETOD.PROOV ASUB GRAAFIKU KESKEL

<i>Punktide arv</i>	<i>Punktid graafikul</i>	<i>C(Fe)</i>	<i>U (k=2)</i>	<i>Urel</i>	
2	4 ja 5	0.3035	0.027	8.896211	
	3 ja 5	0.3035	0.01	3.294893	
	3 ja 4	0.3035	0.011	3.624382	
	2 ja 5	0.3035	0.01	3.294893	
	2 ja 4	0.3035	0.01	3.294893	
	2 ja 3	0.3035	0.0096	3.163097	
	1 ja 5	0.3035	0.0096	3.163097	
	1 ja 4	0.3035	0.0096	3.163097	
	1 ja 2	0.3035	0.012	3.953871	
	3	3,4,5	0.3035	0.011	3.624382
2,4,5		0.3035	0.0097	3.196046	
2,3,5		0.3035	0.0093	3.06425	
2,3,4		0.3035	0.0095	3.130148	
1,4,5		0.3035	0.0097	3.196046	
1,3,5		0.3035	0.0093	3.06425	
1,3,4		0.3035	0.0098	3.228995	
1,2,5		0.3035	0.0094	3.097199	
1,2,4		0.3035	0.01	3.294893	
1,2,3		0.3035	0.0096	3.163097	
4		2,3,4,5	0.3035	0.0094	3.097199
		1,3,4,5	0.3035	0.0094	3.097199
	1,2,4,5	0.3035	0.0094	3.097199	
	1,2,3,5	0.3035	0.0092	3.031301	
	1,2,3,4	0.3035	0.0097	3.196046	
5		0.3035	0.0093	3.06425	
6		0.385	0.011	2.857143	
7		0.425	0.012	<b>2.823529</b>	
8		0.495	0.014	<b>2.828283</b>	
9		0.535	0.015	<b>2.803738</b>	
10		0.605	0.017	<b>2.809917</b>	

KALIIBRIMISGRAAFIKU MEETOD.PROOV ASUB GRAAFIKU LÕPUS

<i>Punktide arv</i>	<i>Punktid graafikul</i>	<i>C(Fe)</i>	<i>U (k=2)</i>	<i>Urel</i>
<b>2</b>	4 ja 5	0.5331	0.016	3.001313074
	3 ja 5	0.5331	0.017	3.188895142
	3 ja 4	0.5331	0.025	4.689551679
	2 ja 5	0.5331	0.021	3.93922341
	2 ja 4	0.5331	0.021	3.93922341
	2 ja 3	0.5331	0.022	4.126805477
	1 ja 5	0.5331	0.017	3.188895142
	1 ja 4	0.5331	0.02	3.751641343
	1 ja 2	0.5331	0.023	4.314387545
	<b>3</b>	3,4,5	0.5331	0.017
2,4,5		0.5331	0.017	3.188895142
2,3,5		0.5331	0.016	3.001313074
2,3,4		0.5331	0.02	3.751641343
1,4,5		0.5331	0.017	3.188895142
1,3,5		0.5331	0.016	3.001313074
1,3,4		0.5331	0.018	3.376477209
1,2,5		0.5331	0.017	3.188895142
1,2,4		0.5331	0.02	3.751641343
1,2,3		0.5331	0.018	3.376477209
<b>4</b>	2,3,4,5	0.5331	0.016	3.001313074
	1,3,4,5	0.5331	0.016	3.001313074
	1,2,4,5	0.5331	0.016	3.001313074
	1,2,3,5	0.5331	0.016	3.001313074
	1,2,3,4	0.5331	0.018	3.376477209
<b>5</b>		0.5331	0.016	3.001313074
<b>6</b>		0.64318	0.019	2.954071955
<b>7</b>		0.75326	0.022	2.920638292
<b>8</b>		0.86334	0.025	2.895730535
<b>9</b>		0.97342	0.028	2.876456206
<b>10</b>		1.0835	0.031	2.861098293

LISAMISMEETOD

<i>Punktide arv</i>	<i>Punktid graafikul</i>	<i>C(Fe)</i>	<i>U (k=2)</i>	<i>Urel</i>
ainult	1 ja 2	0.28013	0.0202	7.21093778
	2 1 ja 3	0.28013	0.01498	5.34751722
	1 ja 4	0.28013	0.01356	4.84060972
	1 ja 5	0.28013	0.01278	4.56216757
	1 ja 6	0.28013	0.0123	4.39081855
	3 1,5,6	0.28013	0.0125	4.46221397
	1,4,6	0.28013	0.01348	4.81205155
	1,4,5	0.28013	0.01306	4.66212116
	1,3,6	0.28013	0.01352	4.82633063
	1,3,5	0.28013	0.01382	4.93342377
1,3,4	0.28013	0.01396	4.98340056	
1,2,6	0.28013	0.01232	4.39795809	
1,2,5	0.28013	0.01296	4.62642345	
1,2,3	0.28013	0.01528	5.45461036	
4 1,4,5,6	0.28013	0.01332	4.75493521	
1,3,5,6	0.28013	0.01314	4.69067933	
1,3,4,6	0.28013	0.014	4.99767965	
1,3,4,5	0.28013	0.01366	4.87630743	
1,2,5,6	0.28013	0.01192	4.25516724	
1,2,4,6	0.28013	0.0127	4.5336094	
1,2,4,5	0.28013	0.01266	4.51933031	
1,2,3,6	0.28013	0.01302	4.64784207	
1,2,3,5	0.28013	0.01336	4.76921429	
1,2,3,4	0.28013	0.01386	4.94770285	
5 1,3,4,5,6	0.28013	0.01356	4.84060972	
1,2,4,5,6	0.28013	0.01228	4.38367901	
1,2,3,5,6	0.28013	0.01234	4.40509763	
1,2,3,4,6	0.28013	0.0131	4.67640024	
1,2,3,4,5	0.28013	0.01302	4.64784207	
6		0.28013	0.01254	4.47649306
7		0.28013	0.01234	4.40509763
8		0.28013	0.0123	4.39081855
9		0.28013	0.01206	4.30514404
10		0.28013	0.01238	4.41937672

## **Lisa 5**

Raua sisalduse arvutuskäik Microsoft Exceli programmis

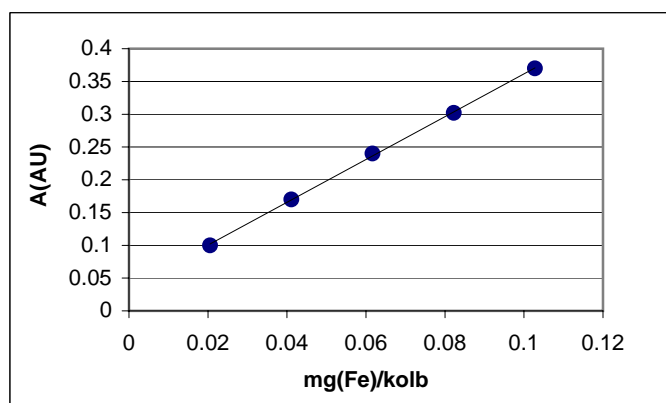
## KALIIBRIMISGRAAFIKU MEETOD

Katse on tehtud 05.03.02

$$C_{Fe} = \frac{(A - b_0) \cdot V_{50} \cdot V_{100} \cdot 100}{b_1 \cdot V_5 \cdot m_{proov} \cdot R}$$

Suurus	Väärtus	Ühik			
$m(\text{proov})$	372.8 mg		$ml(\text{Fe})/\text{kolb}$	$mg(\text{Fe})/\text{kolb}$	$A(\text{AU})$
$R$	1 ühikuta		0.5	0.02056	0.1
$V_{50}$	50 ml		1	0.04112	0.17
$V_{100}$	100 ml		1.5	0.06168	0.24
$V_5$	5 ml		2	0.08224	0.302
$m(\text{Fe met})$	102.8 mg		2.5	0.1028	0.37
$V_{10}$	10 ml			$A(\text{proov})$	0.223
$V_{250}$	250 ml				

$b_1 =$	3.26848249	0.0348	$\hat{=} b_0$
$s(b_1) =$	0.04049934	0.002761642	$\hat{=} s(b_0)$
$R^2 =$	0.99953961	0.002633122	$\hat{=} S$
	6513.23077	3	



**TULEMUS:** rauda sisaldus proovis      **0.308906857**      %

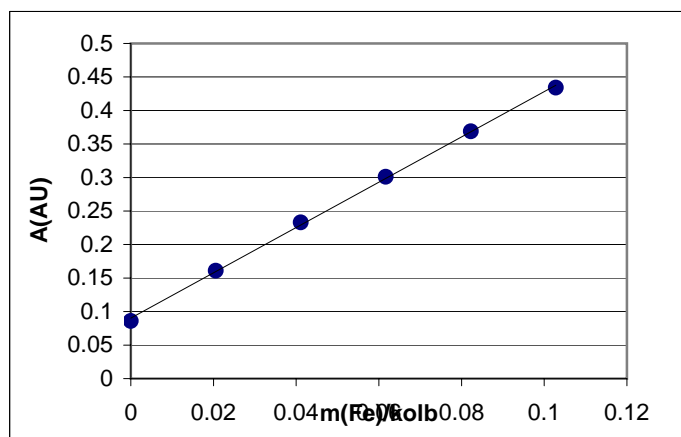
## LISAMISMEETOD

Katse on tehtud 09.04.02

$$C_{Fe} = \frac{b_0 \cdot V_{100} \cdot V_{50} \cdot 100}{b_1 \cdot V_2 \cdot m_{proov} \cdot R}$$

Suurus	Väärtus	Ühik			
$m(\text{proov})$	436.3 mg		$ml(\text{Fe})/\text{kolb}$	$mg(\text{Fe})/\text{kolb}$	$A(\text{AU})$
$R$	1 ühikuta		0	0	0.086
$V_{50}$	50 ml		0.5	0.02056	0.161
$V_{100}$	100 ml		1	0.04112	0.233
$V_{250}$	2 ml		1.5	0.06168	0.301
$m(\text{Fe met})$	106.8 mg		2	0.08224	0.369
$V_{10}$	10 ml		2.5	0.1028	0.434
$V_{250}$	250 ml				

$b_1 =$  3.37965536 0.090285714  $\hat{=} b_0$   
 $s(b_1) =$  0.04247 0.002643694  $\hat{=} s(b_0)$   
 $R^2 =$  0.99936874 0.003652788  $\hat{=} S$



**TULEMUS: rauda sisaldus proovis 0.306147991 %**

## **Lisa 6**

Raua sisalduse määramatuse arvutus GUM Workbenchi keskkonnas kaliibrimisgraafiku meetodi kasutamisel. Uuritavaks objektiks oli alumiiniumpulbri referentsmaterjal (vt alajaotus 3.1).

## Determination of iron in aluminium using calibration curve method

Object: aluminium powder Date: 05.03.02 Photometer used: KFK-2MP Wave-length: 440 nm Pathlength: 20 mm

### \*\*\*Preparation of iron stock solution\*\*\*

Around 0.1 g of metallic iron ( $m_{\text{Fe}}$ ) was weighed and dissolved in conc. HCl. The solution was transferred to a 250 ml volumetric flask ( $V_{250}$ ) and was made up to the mark with distilled water. 10 ml of the resulting solution ( $V_{10\text{st}}$ ) was transferred to a 100 ml volumetric flask ( $V_{100}$ ) and made up to the mark with distilled water.

### \*\*\*Preparation of iron working standard solutions\*\*\*

A series of iron working solutions containing 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ml of iron stock solution ( $V_{1\text{st}}$ ,  $V_{2\text{st}}$ ,  $V_{3\text{st}}$ ,  $V_{4\text{st}}$ ,  $V_{5\text{st}}$ ) were prepared in 50 ml volumetric flasks ( $V_{501}$ ,  $V_{502}$ ,  $V_{503}$ ,  $V_{504}$ ,  $V_{505}$ ). To each flask the following was added: a) 4ml of 25 % sulfosalicylic acid solution, b) 4 ml of conc. ammonia solution. The flasks were then made up to the mark with distilled water.

### \*\*\*Preparation of the sample solution\*\*\*

Around 0.4 g of aluminium powder ( $m_{\text{sample}}$ ) was weighed and dissolved in conc. HCl. The solution was transferred to a 100 ml volumetric flask ( $V_{100\text{S}}$ ) and was made up to the mark with distilled water. This is the sample stock solution.

The working sample solution was prepared as follows: 5 ml of the sample stock solution ( $V_5$ ) was added to 50 ml volumetric flask ( $V_{50}$ ), then the same reagents as in the case of the working standard solutions were added. The flask was made up to the mark with distilled water.

### \*\*\*Spectrophotometric measurements\*\*\*

The solutions were transferred to cells (optical pathlength 20 mm) and the absorbances ( $A_{\text{sample}}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$ ) were measured against distilled water.

The absorbances of the standard solutions  $c_1 \dots c_n$  [mg/ml] were measured and the values obtained were  $A_1 \dots A_n$  [AU]. From these data calibration line was constructed with the following equation:  $A_i = b_0 + b_1 * C_i$ . According to the measurement procedure of the sample the iron content of the sample can be found as follows:

$$C_{\text{Fe}} = ( (A_{\text{sample}} - b_0) * V_{50} * V_{100\text{S}} * 100 ) / ( b_1 * V_5 * m_{\text{sample}} * R );$$

### Model Equation:

{ The main equation }

$$w_{\text{Fe}} = ( (A_{\text{sample}} - b_0) * V_{50} * V_{100\text{S}} * 100 ) / ( b_1 * V_5 * m_{\text{sample}} * R );$$

{ Uncertainties of volumetric ware, used for preparation of the working sample solution

It is assumed that the uncertainty of volumetric equipment consists of 3 components (on the example of  $V_5$ ):

- calibration uncertainty i.e. the uncertainty of the stated volume of the volumetric vessel ( $V_{5\text{cal}}$ );
- repeatability of using the volumetric vessel ( $V_{5\text{rep}}$ );

- uncertainty due to the temperature effect ( $V_{5\text{tem}}$ )

}

$$V_{100}S = V_{100}S_{\text{cal}} + V_{100}S_{\text{rep}} + V_{100}S_{\text{tem}};$$

$$V_{100}S_{\text{tem}} = V_{100}S_{\text{cal}} \cdot dt \cdot y;$$

$$V_{50} = V_{50\text{cal}} + V_{50\text{rep}} + V_{50\text{tem}};$$

$$V_{50\text{tem}} = V_{50\text{cal}} \cdot dt \cdot y;$$

$$V_5 = V_5\text{cal} + V_5\text{rep} + V_5\text{tem};$$

$$V_5\text{tem} = V_5\text{cal} \cdot dt \cdot y;$$

{ The regression equations for finding the slope ( $b_1$ ) and intercept ( $b_0$ ) of the calibration line }

$$\Sigma cA = c_1 \cdot A_1 + c_2 \cdot A_2 + c_3 \cdot A_3 + c_4 \cdot A_4 + c_5 \cdot A_5;$$

$$\text{Avg}c = (c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5) / n;$$

$$\text{Avg}A = (A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5) / n;$$

$$\Sigma cc = c_1 \cdot c_1 + c_2 \cdot c_2 + c_3 \cdot c_3 + c_4 \cdot c_4 + c_5 \cdot c_5;$$

$$b_1 = (\Sigma cA - n \cdot \text{Avg}c \cdot \text{Avg}A) / (\Sigma cc - n \cdot \text{Avg}c \cdot \text{Avg}c);$$

$$b_0 = \text{Avg}A - b_1 \cdot \text{Avg}c;$$

{ Uncertainties of absorbances

It is assumed that all absorbances have 3 uncertainty components (on the example of  $A_{\text{sample}}$ ):

- repeatability uncertainty (included in  $A_0$ );
- uncertainty due to drift ( $A_{\text{drift}}$ )
- uncertainty due to rounding of the reading ( $A_{\text{roun}}$ )
- uncertainty due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law ( $A_{\text{LB}}$ )

In principle absorbance can also depend on the change of the ligand concentration. In our case there is no this effect (see the main text) and no uncertainty component has been associated with this.

Estimates of uncertainty due to drift and repeatability of the photometer were determined experimentally in the laboratory as described in the main text.

Both were found to be dependent on the actual absorbance values measured. The uncertainty estimates used for the calculation were found by interpolation.

The drift is more tricky to quantify than the repeatability:

- it would be desirable to make drift measurements during several days in different

seasons, because drift can be different on different days. This is, however, very laborious

- the order in which the samples were measured, is important in assessing the contribution of drift

- the drift contributions to uncertainties of a series absorbance measurements are correlated leading to somewhat reduced uncertainty (both the calibration and the sample solutions are biased to the same direction, although with different magnitude)

In this application example, in order not to underestimate the uncertainty, we took the following approach:

- we use the maximum (4 hours) drift values for all measurements, irrespective of their order (thus somewhat overestimating the uncertainty)

- we neglect the correlation between the drift components of different measurements (also somewhat overestimating the uncertainty)

These two overestimations counterbalance the possibility that the drift is different on different days.

}

$$A_{\text{sample}} = A_0 + A_{\text{drift}} + A_{\text{roun}} + A_{\text{LB}};$$

$$A1 = A1_0 + A1_{\text{drift}} + A1_{\text{roun}} + A1_{\text{LB}};$$

$$A2 = A2_0 + A2_{\text{drift}} + A2_{\text{roun}} + A2_{\text{LB}};$$

$$A3 = A3_0 + A3_{\text{drift}} + A3_{\text{roun}} + A3_{\text{LB}};$$

$$A4 = A4_0 + A4_{\text{drift}} + A4_{\text{roun}} + A4_{\text{LB}};$$

$$A5 = A5_0 + A5_{\text{drift}} + A5_{\text{roun}} + A5_{\text{LB}};$$

{ Uncertainty of weighing

It is assumed that weighing has 3 uncertainty components (on the example of  $m_{\text{sample}}$ ):

- repeatability of weighing (included in  $m_{\text{sample}0}$ );

- drift of the balance ( $m_{\text{sample} \text{drift}}$ );

- uncertainty due to rounding of the reading ( $m_{\text{sample} \text{roun}}$ )

}

$$m_{\text{sample}} = m_{\text{sample}0} + m_{\text{sample} \text{drift}} + m_{\text{sample} \text{roun}};$$

$$m_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}0} + m_{\text{Fe} \text{drift}} + m_{\text{Fe} \text{roun}};$$

{ Preparation of iron standard solutions }

$$c1 = V1_{\text{st}} * C_{\text{st}} / V_{50}1;$$

$$c2 = V2_{\text{st}} * C_{\text{st}} / V_{50}2;$$

$$c3 = V3_{\text{st}} * C_{\text{st}} / V_{50}3;$$

$$c4=V4_{st} * C_{st} / V_{50}4;$$

$$c5=V5_{st} * C_{st} / V_{50}5;$$

{ Uncertainties of pipetting of iron stock solution }

$$V1_{st}=V1_{st}cal+V1_{st}rep+V1_{st}tem;$$

$$V2_{st}=V2_{st}cal+V2_{st}rep+V2_{st}tem;$$

$$V3_{st}=V3_{st}cal+V3_{st}rep+V3_{st}tem;$$

$$V4_{st}=V4_{st}cal+V4_{st}rep+V4_{st}tem;$$

$$V5_{st}=V5_{st}cal+V5_{st}rep+V5_{st}tem;$$

{ Uncertainties of 50-ml volumetric flasks of the iron working standard solutions }

$$V_{50}1=V_{50}1_{cal}+V_{50}1_{rep}+V_{50}1_{temp};$$

$$V_{50}2=V_{50}2_{cal}+V_{50}2_{rep}+V_{50}2_{temp};$$

$$V_{50}3=V_{50}3_{cal}+V_{50}3_{rep}+V_{50}3_{temp};$$

$$V_{50}4=V_{50}4_{cal}+V_{50}4_{rep}+V_{50}4_{temp};$$

$$V_{50}5=V_{50}5_{cal}+V_{50}5_{rep}+V_{50}5_{temp};$$

$$V_{50}1_{temp}=V_{50}1_{cal} * dt * y;$$

$$V_{50}2_{temp}=V_{50}2_{cal} * dt * y;$$

$$V_{50}3_{temp}=V_{50}3_{cal} * dt * y;$$

$$V_{50}4_{temp}=V_{50}4_{cal} * dt * y;$$

$$V_{50}5_{temp}=V_{50}5_{cal} * dt * y;$$

{ Preparation of the iron stock solution }

$$C_{st}=(m_{Fe} * P * V_{10}st) / (V_{250} * V_{100});$$

$$V_{250}=V_{250}cal+V_{250}rep+V_{250}tem;$$

$$V_{250}tem=V_{250}cal * dt * y;$$

$$V_{10}st=V_{10}st_{cal}+V_{10}st_{rep}+V_{10}st_{tem};$$

$$V_{10}st_{tem} = V_{10}st_{cal} * dt * y;$$

$$V_{100}=V_{100}cal+V_{100}rep+V_{100}tem;$$

$$V_{100}tem=V_{100}cal * dt * y;$$

**List of Quantities:**

Quantity	Unit	Definition
$m_{\text{sample}}$	mg	weight of the sample
$m_{\text{Fe}}$	mg	weight of metallic iron used for standard solution preparation
$w_{\text{Fe}}$	%	iron content of the sample
$A_{\text{sample}}$	AU	absorbance of the sample solution
$b_0$	AU	intercept of the calibration line
$V_{50}$	ml	volume of the 50 ml volumetric flask where the working solution of the sample was made
$V_{100S}$	ml	volume of the 100 ml volumetric flask where the sample was dissolved
$b_1$	AU/(mg/ml)	slope of the calibration line
$V_5$	ml	volume of the 5 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the $V_{50}$ flask
R	unitless	recovery factor of the analysis
$V_{100S_{\text{cal}}}$	ml	calibration uncertainty of the volume of the 100 ml volumetric flask where the sample was dissolved
$V_{100S_{\text{rep}}}$	ml	uncertainty of filling the 100 ml volumetric flask where the sample was dissolved to the mark
$V_{100S_{\text{tem}}}$	ml	temperature uncertainty of the volume of the 100 ml volumetric flask where the sample was dissolved
dt	°C	difference of the actual laboratory temperature from 20 degrees centigrade
y	1/°C	the coefficient of volume expansion for water
$V_{50_{\text{cal}}}$	ml	calibration uncertainty of the 50 ml volumetric flask where the working solution of the sample was made
$V_{50_{\text{rep}}}$	ml	uncertainty of filling the flask to the mark of the 50 ml volumetric flask where the working solution of the sample was made
$V_{50_{\text{tem}}}$	ml	temperature uncertainty of the 50 ml volumetric flask where the working solution of the sample was made
$V_{5_{\text{cal}}}$	ml	calibration uncertainty of the 5 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the $V_{50}$ flask
$V_{5_{\text{rep}}}$	ml	repeatability uncertainty of the 5 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the $V_{50}$ flask
$V_{5_{\text{tem}}}$	ml	temperature uncertainty of the 5 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the $V_{50}$ flask
$\Sigma cA$		interim quantity for regression statistics calculation
c1	mg/ml	concentration of the 1. iron working standard solution
A1	AU	absorbance of the 1. iron working standard solution
c2	mg/ml	concentration of the 2. iron working standard solution

Quantity	Unit	Definition
A2	AU	absorbance of the 2. iron working standard solution
c3	mg/ml	concentration of the 3. iron working standard solution
A3	AU	absorbance of the 3. iron working standard solution
c4	mg/ml	concentration of the 4. iron working standard solution
A4	AU	absorbance of the 4. iron working standard solution
c5	mg/ml	concentration of the 5. iron working standard solution
A5	AU	absorbance of the 5. iron working standard solution
Avgc		interim quantity for regression statistics calculation
n		number of points on the calibration line
AvgA		interim quantity for regression statistics calculation
$\Sigma cc$		interim quantity for regression statistics calculation
A <sub>0</sub>	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the sample solution
A <sub>drift</sub>	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the sample solution
A <sub>roun</sub>	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the sample solution
A1 <sub>0</sub>	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 1. working standard solution
A1 <sub>drift</sub>	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 1. working standard solution
A1 <sub>roun</sub>	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 1. working standard solution
A2 <sub>0</sub>	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 2. working standard solution
A2 <sub>drift</sub>	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 2. working standard solution
A2 <sub>roun</sub>	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 2. working standard solution
A3 <sub>0</sub>	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 3. working standard solution
A3 <sub>drift</sub>	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 3. working standard solution
A3 <sub>roun</sub>	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 3. working standard solution
A4 <sub>0</sub>	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 4. working standard solution
A4 <sub>drift</sub>	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 4. working standard solution

Quantity	Unit	Definition
$A_{4_{\text{roun}}}$	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 4. working standard solution
$A_{5_0}$	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 5. working standard solution
$A_{5_{\text{drift}}}$	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 5. working standard solution
$A_{5_{\text{roun}}}$	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 5. working standard solution
$m_{\text{sample}0}$	mg	value and repeatability uncertainty component of the weight of the sample
$m_{\text{sample}^{\text{drift}}}$	mg	drift uncertainty component of the weight of the sample
$m_{\text{sample}^{\text{roun}}}$	mg	rounding uncertainty component of the weight of the sample
$m_{\text{Fe}0}$	mg	value and repeatability uncertainty component of the weight of metallic iron used for standard solution preparation
$m_{\text{Fe}^{\text{drift}}}$	mg	drift uncertainty component of the weight of metallic iron used for standard solution preparation
$m_{\text{Fe}^{\text{roun}}}$	mg	rounding uncertainty component of the weight of metallic iron used for standard solution preparation
$V_{1_{\text{st}}}$	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 1. iron working standard solution
$C_{\text{st}}$	mg(Fe)/ml	concentration of the iron stock solution
$V_{501}$	ml	volume of the 50 ml flask, where the 1. iron working standard solution was prepared
$V_{2_{\text{st}}}$	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 2. iron working standard solution
$V_{502}$	ml	volume of the 50 ml flask, where the 2. iron working standard solution was prepared
$V_{3_{\text{st}}}$	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 3. iron working standard solution
$V_{503}$	ml	volume of the 50 ml flask, where the 3. iron working standard solution was prepared
$V_{4_{\text{st}}}$	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 4. iron working standard solution
$V_{504}$	ml	volume of the 50 ml flask, where the 4. iron working standard solution was prepared
$V_{5_{\text{st}}}$	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 5. iron working standard solution
$V_{505}$	ml	volume of the 50 ml flask, where the 5. iron working standard solution was prepared
$V_{1_{\text{st}}^{\text{cal}}}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 1. iron working standard solution

Quantity	Unit	Definition
$V_{1_{st}rep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 1. iron working standard solution
$V_{1_{st}tem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 1. iron working standard solution
$V_{2_{st}cal}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 2. iron working standard solution
$V_{2_{st}rep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 2. iron working standard solution
$V_{2_{st}tem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 2. iron working standard solution
$V_{3_{st}cal}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 3. iron working standard solution
$V_{3_{st}rep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 3. iron working standard solution
$V_{3_{st}tem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 3. iron working standard solution
$V_{4_{st}cal}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 4. iron working standard solution
$V_{4_{st}rep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 4. iron working standard solution
$V_{4_{st}tem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 4. iron working standard solution
$V_{5_{st}cal}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 5. iron working standard solution
$V_{5_{st}rep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 5. iron working standard solution
$V_{5_{st}tem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 5. iron working standard solution
$V_{50^1_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 1. iron working standard solution was prepared
$V_{50^1_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 1. iron working standard solution was prepared
$V_{50^1_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 1. iron working standard solution was prepared
$V_{50^2_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 2. iron working standard solution was prepared
$V_{50^2_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 2. iron working standard solution was prepared

Determination of iron in aluminium using calibration curve method

Quantity	Unit	Definition
$V_{50}^{2_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 2. iron working standard solution was prepared
$V_{50}^{3_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 3. iron working standard solution was prepared
$V_{50}^{3_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 3. iron working standard solution was prepared
$V_{50}^{3_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 3. iron working standard solution was prepared
$V_{50}^{4_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 4. iron working standard solution was prepared
$V_{50}^{4_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 4. iron working standard solution was prepared
$V_{50}^{4_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 4. iron working standard solution was prepared
$V_{50}^{5_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 5. iron working standard solution was prepared
$V_{50}^{5_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 5. iron working standard solution was prepared
$V_{50}^{5_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 5. iron working standard solution was prepared
P		purity of iron used for iron stock standard solution preparation
$V_{10}^{st}$	ml	volume of the 10-ml pipette used for preparation of the iron stock standard solution
$V_{250}$	ml	volume of the 250 ml flask where the dissolved iron was transferred
$V_{100}$	ml	volume of the 100 ml flask where the iron stock solution was prepared
$V_{250}^{cal}$	ml	value and calibration uncertainty component of the volume of the 250 ml flask where the dissolved iron was transferred
$V_{250}^{rep}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 250 ml flask where the dissolved iron was transferred
$V_{250}^{tem}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 250 ml flask where the dissolved iron was transferred
$V_{10}^{st_{cal}}$	ml	value and calibration uncertainty component of the volume of the 10-ml pipette used for preparation of the iron stock standard solution
$V_{10}^{st_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 10-ml pipette used for preparation of the iron stock standard solution
$V_{10}^{st_{tem}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 10-ml pipette used for preparation of the iron stock standard solution

Quantity	Unit	Definition
$V_{100cal}$	ml	value and calibration uncertainty component of the volume of the 100 ml flask where the iron stock solution was prepared
$V_{100rep}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 100 ml flask where the iron stock solution was prepared
$V_{100tem}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 100 ml flask where the iron stock solution was prepared
$A_{LB}$	AU	absorbance of the sample solution: uncertainty due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
$A_{1LB}$	AU	absorbance of the 1. working standard solution: uncertainty due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
$A_{2LB}$	AU	absorbance of the 2. working standard solution: uncertainty due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
$A_{3LB}$	AU	absorbance of the 3. working standard solution: uncertainty due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
$A_{4LB}$	AU	absorbance of the 4. working standard solution: uncertainty due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
$A_{5LB}$	AU	absorbance of the 5. working standard solution: uncertainty due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law

$m_{sample}$ :	Interim Result
$m_{Fe}$ :	Interim Result
$w_{Fe}$ :	Result
$A_{sample}$ :	Interim Result
$b_0$ :	Interim Result
$V_{50}$ :	Interim Result
$V_{100s}$ :	Interim Result
$b_1$ :	Interim Result
$V_5$ :	Interim Result
<b>R:</b>	Type B rectangular distribution Value: 1.00 unitless Halfwidth of Limits: .02 unitless
$V_{100s_{cal}}$ :	Type B rectangular distribution Value: 100 ml Halfwidth of Limits: 0.15 ml
$V_{100s_{rep}}$ :	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml
$V_{100s_{tem}}$ :	Interim Result

**dt:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 °C  
 Halfwidth of Limits: 2.5 °C

**y:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0.00021 1/°C  
 Halfwidth of Limits: 0 1/°C

**V<sub>50cal</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 50 ml  
 Halfwidth of Limits: 0.09 ml

**V<sub>50rep</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 ml  
 Halfwidth of Limits: 0.03 ml

**V<sub>50tem</sub>:** Interim Result

**V<sub>5cal</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 5 ml  
 Expanded Uncertainty: .006434 ml  
 Coverage Factor: 1

**V<sub>5rep</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 ml  
 Expanded Uncertainty: 0.020251 ml  
 Coverage Factor: 1

**V<sub>5tem</sub>:** Interim Result

**ΣcA:** Interim Result

**c1:** Interim Result

**A1:** Interim Result

**c2:** Interim Result

**A2:** Interim Result

**c3:** Interim Result

**A3:** Interim Result

**c4:** Interim Result

**A4:** Interim Result

**c5:** Interim Result

**A5:** Interim Result

**Avgc:** Interim Result

**n:** Type B rectangular distribution  
 Value: 5  
 Halfwidth of Limits: 0

Determination of iron in aluminium using calibration curve method

**AvgA:** Interim Result

**$\Sigma cc$ :** Interim Result

**A<sub>0</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0.223 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.000422 AU  
 Coverage Factor: 1

**A<sub>drift</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.001138 AU  
 Coverage Factor: 1

**A<sub>round</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0.0005 AU

**A1<sub>0</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0.100 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.00041 AU  
 Coverage Factor: 1

**A1<sub>drift</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.00056 AU  
 Coverage Factor: 1

**A1<sub>round</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0.0005 AU

**A2<sub>0</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0.170 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.000417 AU  
 Coverage Factor: 1

**A2<sub>drift</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.000889 AU  
 Coverage Factor: 1

**A2<sub>round</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0.0005 AU

**A3<sub>0</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0.240 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.000424 AU  
 Coverage Factor: 1

**A3<sub>drift</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.001218 AU  
 Coverage Factor: 1

Determination of iron in aluminium using calibration curve method		
<b>A3<sub>roun</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 AU Halfwidth of Limits: 0.0005 AU	
<b>A4<sub>0</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0.302 AU Expanded Uncertainty: 0.00043 AU Coverage Factor: 1	
<b>A4<sub>drift</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 AU Expanded Uncertainty: 0.001509 AU Coverage Factor: 1	
<b>A4<sub>roun</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 AU Halfwidth of Limits: 0.0005 AU	
<b>A5<sub>0</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0.370 AU Expanded Uncertainty: 0.000437 AU Coverage Factor: 1	
<b>A5<sub>drift</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 AU Expanded Uncertainty: 0.001829 AU Coverage Factor: 1	
<b>A5<sub>roun</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 AU Halfwidth of Limits: 0.0005 AU	
<b>m<sub>sample</sub>0:</b>	Type B normal distribution Value: 372.8 mg Expanded Uncertainty: 0.39 mg Coverage Factor: 1	
<b>m<sub>sample</sub>drift:</b>	Type B normal distribution Value: 0 mg Expanded Uncertainty: 0 mg Coverage Factor: 1	
<b>m<sub>sample</sub>roun:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 mg Halfwidth of Limits: 0.00005 mg	
<b>m<sub>Fe</sub>0:</b>	Type B normal distribution Value: 102.8 mg Expanded Uncertainty: 0.39 mg Coverage Factor: 1	
Date: 03/28/2004	File: calib_curve_method	Page 13 of 21

Determination of iron in aluminium using calibration curve method		
<b>m<sub>Fe drift</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 mg Expanded Uncertainty: 0 mg Coverage Factor: 1	
<b>m<sub>Fe roun</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 mg Halfwidth of Limits: 0.00005 mg	
<b>V<sub>1 st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>C<sub>st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50 1</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>2 st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50 2</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>3 st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50 3</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>4 st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50 4</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>5 st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50 5</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>1 st cal</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0.5 ml Expanded Uncertainty: 0.001541 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>1 st rep</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.004874 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>1 st tem</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.00012 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>2 st cal</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 1 ml Expanded Uncertainty: 0.001541 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>2 st rep</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.004874 ml Coverage Factor: 1	
Date: 03/28/2004	File: calib_curve_method	Page 14 of 21

Determination of iron in aluminium using calibration curve method		
<b>V2<sub>st</sub>tem:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.00012 ml Coverage Factor: 1	
<b>V3<sub>st</sub>cal:</b>	Type B normal distribution Value: 1.5 ml Expanded Uncertainty: 0.004952 ml Coverage Factor: 1	
<b>V3<sub>st</sub>rep:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.001566 ml Coverage Factor: 1	
<b>V3<sub>st</sub>tem:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.000242 ml Coverage Factor: 1	
<b>V4<sub>st</sub>cal:</b>	Type B normal distribution Value: 2 ml Expanded Uncertainty: 0.004952 ml Coverage Factor: 1	
<b>V4<sub>st</sub>rep:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.020424 ml Coverage Factor: 1	
<b>V4<sub>st</sub>tem:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.000242 ml Coverage Factor: 1	
<b>V5<sub>st</sub>cal:</b>	Type B normal distribution Value: 2.5 ml Expanded Uncertainty: 0.002263 ml Coverage Factor: 1	
<b>V5<sub>st</sub>rep:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.007155 ml Coverage Factor: 1	
<b>V5<sub>st</sub>tem:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.000605 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>50</sub>1<sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
Date: 03/28/2004	File: calib_curve_method	Page 15 of 21

Determination of iron in aluminium using calibration curve method		
<b>V<sub>50</sub><sup>1</sup><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>1</sup><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub><sup>2</sup><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>2</sup><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>2</sup><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub><sup>3</sup><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>3</sup><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>3</sup><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub><sup>4</sup><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>4</sup><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>4</sup><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub><sup>5</sup><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>5</sup><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>5</sup><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>P:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0.998 Halfwidth of Limits: 0.002	
<b>V<sub>10</sub><sup>st</sup>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>250</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>100</sub>:</b>	Interim Result	
Date: 03/28/2004	File: calib_curve_method	Page 16 of 21

<b>V<sub>250</sub>cal:</b>	Type B rectangular distribution Value: 250 ml Halfwidth of Limits: 0.23 ml
<b>V<sub>250</sub>rep:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml
<b>V<sub>250</sub>tem:</b>	Interim Result
<b>V<sub>10</sub>st<sub>cal</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 10 ml Expanded Uncertainty: 0.002153 ml Coverage Factor: 1
<b>V<sub>10</sub>st<sub>rep</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.006808 ml Coverage Factor: 1
<b>V<sub>10</sub>st<sub>tem</sub>:</b>	Interim Result
<b>V<sub>100</sub>cal:</b>	Type B rectangular distribution Value: 100 ml Halfwidth of Limits: 0.15 ml
<b>V<sub>100</sub>rep:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml
<b>V<sub>100</sub>tem:</b>	Interim Result
<b>A<sub>LB</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 AU Halfwidth of Limits: 0 AU

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

<b>A<sub>1LB</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 AU Halfwidth of Limits: 0 AU
-------------------------	---

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

<b>A<sub>2LB</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 AU Halfwidth of Limits: 0 AU
-------------------------	---

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

**A3<sub>LB</sub>:** Type B rectangular distribution  
Value: 0 AU  
Halfwidth of Limits: 0 AU

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

**A4<sub>LB</sub>:** Type B rectangular distribution  
Value: 0 AU  
Halfwidth of Limits: 0 AU

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

**A5<sub>LB</sub>:** Type B rectangular distribution  
Value: 0 AU  
Halfwidth of Limits: 0 AU

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

**Uncertainty Budget:**

Quantity	Value	Standard Uncertainty	Distribution	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
R	1.0000 unitless	0.0115 unitless	rectangular	-0.31	-0.0036 %	56.7 %
V <sub>100S<sub>cal</sub></sub>	100.0000 ml	0.0866 ml	rectangular	0.0031	0.00027 %	0.3 %
V <sub>100S<sub>rep</sub></sub>	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	0.0031	53·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
dt	0.0 °C	1.44 °C	rectangular	-65·10 <sup>-6</sup>	-93·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
y	0.00021 1/°C	0.0 1/°C	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
V <sub>50cal</sub>	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	0.0062	0.00032 %	0.5 %
V <sub>50rep</sub>	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	0.0062	0.00011 %	0.0 %
V <sub>5cal</sub>	5.00000 ml	0.00643 ml	normal	-0.062	-0.00040 %	0.7 %
V <sub>5rep</sub>	0.0 ml	0.0203 ml	normal	-0.062	-0.0012 %	7.0 %
n	5.0	0.0	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
A <sub>0</sub>	0.223000 AU	0.000422 AU	normal	1.6	0.00069 %	2.1 %
A <sub>drift</sub>	0.0 AU	0.00114 AU	normal	1.6	0.0019 %	15.5 %
A <sub>roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	1.6	0.00047 %	1.0 %
A <sub>10</sub>	0.100000 AU	0.000410 AU	normal	-0.39	-0.00016 %	0.1 %
A <sub>1drift</sub>	0.0 AU	0.000560 AU	normal	-0.39	-0.00022 %	0.2 %
A <sub>1roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	-0.39	-0.00011 %	0.0 %
A <sub>20</sub>	0.170000 AU	0.000417 AU	normal	-0.36	-0.00015 %	0.1 %
A <sub>2drift</sub>	0.0 AU	0.000889 AU	normal	-0.36	-0.00032 %	0.5 %
A <sub>2roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	-0.36	-0.00010 %	0.0 %
A <sub>30</sub>	0.240000 AU	0.000424 AU	normal	-0.33	-0.00014 %	0.0 %
A <sub>3drift</sub>	0.0 AU	0.00122 AU	normal	-0.33	-0.00040 %	0.7 %
A <sub>3roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	-0.33	-95·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
A <sub>40</sub>	0.302000 AU	0.000430 AU	normal	-0.29	-0.00013 %	0.0 %
A <sub>4drift</sub>	0.0 AU	0.00151 AU	normal	-0.29	-0.00045 %	0.9 %

Determination of iron in aluminium using calibration curve method

Quantity	Value	Standard Uncertainty	Distribution	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
A4 <sub>roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	-0.29	-85·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
A5 <sub>0</sub>	0.370000 AU	0.000437 AU	normal	-0.26	-0.00011 %	0.0 %
A5 <sub>drift</sub>	0.0 AU	0.00183 AU	normal	-0.26	-0.00048 %	1.0 %
A5 <sub>roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	-0.26	-76·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
m <sub>sample</sub> 0	372.800 mg	0.390 mg	normal	-0.00083	-0.00032 %	0.5 %
m <sub>sample</sub> drift	0.0 mg	0.0 mg	normal	0.0	0.0 %	0.0 %
m <sub>sample</sub> roun	0.0 mg	28.9·10 <sup>-6</sup> mg	rectangular	-0.00083	-24·10 <sup>-9</sup> %	0.0 %
m <sub>Fe</sub> 0	102.800 mg	0.390 mg	normal	0.0030	0.0012 %	6.1 %
m <sub>Fe</sub> drift	0.0 mg	0.0 mg	normal	0.0	0.0 %	0.0 %
m <sub>Fe</sub> roun	0.0 mg	28.9·10 <sup>-6</sup> mg	rectangular	0.0030	87·10 <sup>-9</sup> %	0.0 %
V1 <sub>st</sub> cal	0.50000 ml	0.00154 ml	normal	0.053	81·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V1 <sub>st</sub> rep	0.0 ml	0.00487 ml	normal	0.053	0.00026 %	0.3 %
V1 <sub>st</sub> tem	0.0 ml	0.000120 ml	normal	0.053	6.3·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V2 <sub>st</sub> cal	1.00000 ml	0.00154 ml	normal	0.048	75·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V2 <sub>st</sub> rep	0.0 ml	0.00487 ml	normal	0.048	0.00024 %	0.2 %
V2 <sub>st</sub> tem	0.0 ml	0.000120 ml	normal	0.048	5.8·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V3 <sub>st</sub> cal	1.50000 ml	0.00495 ml	normal	0.044	0.00022 %	0.2 %
V3 <sub>st</sub> rep	0.0 ml	0.00157 ml	normal	0.044	69·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V3 <sub>st</sub> tem	0.0 ml	0.000242 ml	normal	0.044	11·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V4 <sub>st</sub> cal	2.00000 ml	0.00495 ml	normal	0.040	0.00020 %	0.2 %
V4 <sub>st</sub> rep	0.0 ml	0.0204 ml	normal	0.040	0.00081 %	2.9 %
V4 <sub>st</sub> tem	0.0 ml	0.000242 ml	normal	0.040	9.6·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V5 <sub>st</sub> cal	2.50000 ml	0.00226 ml	normal	0.035	80·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V5 <sub>st</sub> rep	0.0 ml	0.00715 ml	normal	0.035	0.00025 %	0.3 %
V5 <sub>st</sub> tem	0.0 ml	0.000605 ml	normal	0.035	21·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>50</sub> 1 <sub>cal</sub>	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	-0.00053	-27·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>50</sub> 1 <sub>rep</sub>	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.00053	-9.1·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>50</sub> 2 <sub>cal</sub>	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	-0.00097	-50·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>50</sub> 2 <sub>rep</sub>	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.00097	-17·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>50</sub> 3 <sub>cal</sub>	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	-0.0013	-69·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>50</sub> 3 <sub>rep</sub>	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.0013	-23·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>50</sub> 4 <sub>cal</sub>	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	-0.0016	-82·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %

Determination of iron in aluminium using calibration curve method

Quantity	Value	Standard Uncertainty	Distribution	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
$V_{50}^{4rep}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.0016	$-27 \cdot 10^{-6} \%$	0.0 %
$V_{50}^{5cal}$	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	-0.0018	$-91 \cdot 10^{-6} \%$	0.0 %
$V_{50}^{5rep}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.0018	$-30 \cdot 10^{-6} \%$	0.0 %
P	0.99800	0.00115	rectangular	0.31	0.00036 %	0.6 %
$V_{250}^{cal}$	250.000 ml	0.133 ml	rectangular	-0.0012	-0.00016 %	0.1 %
$V_{250}^{rep}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.0012	$-21 \cdot 10^{-6} \%$	0.0 %
$V_{10}^{stcal}$	10.00000 ml	0.00215 ml	normal	0.031	$66 \cdot 10^{-6} \%$	0.0 %
$V_{10}^{strep}$	0.0 ml	0.00681 ml	normal	0.031	0.00021 %	0.2 %
$V_{100}^{cal}$	100.0000 ml	0.0866 ml	rectangular	-0.0031	-0.00027 %	0.3 %
$V_{100}^{rep}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.0031	$-53 \cdot 10^{-6} \%$	0.0 %
$A_{LB}$	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
$A1_{LB}$	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
$A2_{LB}$	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
$A3_{LB}$	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
$A4_{LB}$	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
$A5_{LB}$	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
$w_{Fe}$	0.30829 %	0.00473 %				

**Result:** Quantity:  $w_{Fe}$   
 Value: 0.3083 %  
 Expanded Uncertainty:  $\pm 0.0095 \%$   
 Coverage Factor: 2.00  
 Coverage: manual

## **Lisa 7**

Raua sisalduse määramatuse arvutus GUM Workbenchi keskkonnas lisamismeetodi kasutamisel. Uuritavaks objektiks oli alumiiniumpulbri referentsmaterjal (vt alajaotus 3.1).

## Determination of iron in aluminium using standard addition method

Object: aluminium powder Date: 09.04.02 Photometer used: KFK-2MP Wave-length: 440 nm Pathlength: 20 mm

### \*\*\*Preparation of iron stock solution\*\*\*

Around 0.1 g of metallic iron ( $m_{Fe}$ ) was weighed and dissolved in conc. HCl. The solution was transferred to a 250 ml volumetric flask ( $V_{250}$ ) and was made up to the mark with distilled water. 10 ml of the resulting solution ( $V_{10}$ ) was transferred to a 100 ml volumetric flask ( $V_{100}$ ) and made up to the mark with distilled water.

### \*\*\*Preparation of the sample stock solution\*\*\*

Around 0.4 g of aluminium powder ( $m_{sample}$ ) was weighed and dissolved in conc. HCl. The solution was transferred to a 100 ml volumetric flask ( $V_{100S}$ ) and was made up to the mark with distilled water.

### \*\*\*Procedure\*\*\*

A series of iron working solutions containing 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ml of iron stock solution ( $V_{1st}$ ,  $V_{2st}$ ,  $V_{3st}$ ,  $V_{4st}$ ,  $V_{5st}$ ) was prepared in 50 ml volumetric flasks ( $V_{50_1}$ ,  $V_{50_2}$ ,  $V_{50_3}$ ,  $V_{50_4}$ ,  $V_{50_5}$ ,  $V_{50_6}$ ) as follows. To each the following was added: a) 2 ml of the sample solution  $V_2$ ; b) 4 ml of 25 % sulfosalicylic acid solution; c) 4 ml of conc. ammonia solution. The flasks were then made up to the mark with distilled water. A blank solution was prepared in a similar way, only adding the 2 ml of the sample solution was skipped.

### \*\*\*Spectrometric measurements\*\*\*

The solutions were transferred to cells (optical pathlength 20 mm) and the absorbances ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$ ,  $A_6$ ) were measured against the blank at 440 nm. The absorbances of the standard solutions  $C_1..C_n$  (mg/7ml) were measured and the values obtained  $A_1..A_n$  (AU).

From these data calibration line was constructed with the following equation  $A_i = b_{0+b} \cdot C_i$ . According to the measurement procedure of the sample the iron content of the sample can be found as follows:

$$C_{Fe} = (b_0 \cdot V_{100S} \cdot V_{50_1} \cdot 100) / (b_1 \cdot V_2 \cdot m_{sample} \cdot R).$$

### Model Equation:

{

The eq 10 in the mathematical model of the standard addition method includes the value (but not the uncertainty) of iron content of the sample.

Therefore this value (termed here as  $C_{pre}$ ) has to be found first by a preliminary calculation.

This calculation is made by the 13 equations below. The value of  $C_{pre}$  is identical to the value of the output quantity  $w_{Fe}$ , but not the uncertainty.

}

$$C_{pre} = (b_{0pre} \cdot V_{100S} \cdot V_{50_1} \cdot 100) / (b_{1pre} \cdot V_2 \cdot m_{sample});$$

$$\sum C_{pre} = c_{1pre} \cdot A_1 + c_{2pre} \cdot A_2 + c_{3pre} \cdot A_3 + c_{4pre} \cdot A_4 + c_{5pre} \cdot A_5 + c_{6pre} \cdot A_6;$$

$$\text{Avg}c_{\text{pre}}=(c1_{\text{pre}}+c2_{\text{pre}}+c3_{\text{pre}}+c4_{\text{pre}}+c5_{\text{pre}}+c6_{\text{pre}})/n;$$

$$\text{Avg}A_{\text{pre}}=(A1+A2+A3+A4+A5+A6)/n;$$

$$\Sigma cc_{\text{pre}}=c1_{\text{pre}}*c1_{\text{pre}}+c2_{\text{pre}}*c2_{\text{pre}}+c3_{\text{pre}}*c3_{\text{pre}}+c4_{\text{pre}}*c4_{\text{pre}}+c5_{\text{pre}}*c5_{\text{pre}}+c6_{\text{pre}}*c6_{\text{pre}};$$

$$b_{1\text{pre}}=(\Sigma cA_{\text{pre}}-n*\text{Avg}c_{\text{pre}}*\text{Avg}A_{\text{pre}})/(\Sigma cc_{\text{pre}}-n*\text{Avg}c_{\text{pre}}*\text{Avg}c_{\text{pre}});$$

$$b_{0\text{pre}}=\text{Avg}A_{\text{pre}}-b_{1\text{pre}}*\text{Avg}c_{\text{pre}};$$

$$c1_{\text{pre}}=V1_{\text{st}}*C_{\text{st}}/V_{501};$$

$$c2_{\text{pre}}=V2_{\text{st}}*C_{\text{st}}/V_{502};$$

$$c3_{\text{pre}}=V3_{\text{st}}*C_{\text{st}}/V_{503};$$

$$c4_{\text{pre}}=V4_{\text{st}}*C_{\text{st}}/V_{504};$$

$$c5_{\text{pre}}=V5_{\text{st}}*C_{\text{st}}/V_{505};$$

$$c6_{\text{pre}}=V6_{\text{st}}*C_{\text{st}}/V_{506};$$

{

From here on the iron content of the sample ( $w_{\text{Fe}}$ ) is found for which both the value and its uncertainty are correct.

The preliminary iron content is used for correct evaluation of the uncertainties of the concentrations of the solutions  $c1 \dots c6$ .

}

{

The main equation

The  $V_{501}$  and  $V_2$  are handled here as constants since in this eq they are "generic" quantities - they do not directly correspond to any one single volumetric flask or pipette.

The uncertainties of the 50 ml volumetric flasks and 2 ml pipettes are taken into account as uncertainty components of  $b_0$  and  $b_1$  via the concentrations  $c1 \dots c6$ .

}

$$w_{\text{Fe}}=(b_0*V_{100}\text{S}*\text{const}(V_{501})*100)/(b_1*\text{const}(V_2)*m_{\text{sample}}*R);$$

{ The regression equations for finding the slope ( $b_1$ ) and intercept ( $b_0$ ) of the calibration line }

$$\Sigma cA=c1*A1+c2*A2+c3*A3+c4*A4+c5*A5+c6*A6;$$

$$\text{Avg}c=(c1+c2+c3+c4+c5+c6)/n;$$

$$\text{Avg}A=(A1+A2+A3+A4+A5+A6)/n;$$

$$\Sigma cc=c1*c1+c2*c2+c3*c3+c4*c4+c5*c5+c6*c6;$$

$$b_1 = (\sum cA - n \cdot \text{Avg}c \cdot \text{Avg}A) / (\sum cc - n \cdot \text{Avg}c \cdot \text{Avg}c);$$

$$b_0 = \text{Avg}A - b_1 \cdot \text{Avg}c;$$

{ Uncertainties of absorbances

It is assumed that all absorbances have 3 uncertainty components (on the example of A1):

- repeatability uncertainty (included in A1<sub>0</sub>);
- uncertainty due to drift (A1<sub>drift</sub>)
- uncertainty due to rounding of the reading (A1<sub>roun</sub>)
- uncertainty due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law (A1<sub>LB</sub>)

In principle absorbance can also depend on the change of the ligand concentration. In our case there is no this effect (see the main text) and no uncertainty component has been associated with this.

Estimates of uncertainty due to drift and repeatability of the photometer were determined experimentally in the labratory as described in the main text.

Both were found to be dependent on the actual absorbance values measured. The uncertainty estimates used for the calculation were found by interpolation.

The drift is more tricky to quantify than the repeatability:

- it would be desirable to make drift measurements during several days in different seasons, because drift can be different on different days. This is, however, very laborious
- the order in which the samples were measured, is important in assessing the contribution of drift
- the drift contributions to uncertainties of a series absorbance measurements are correlated leading to somewhat reduced uncertainty (both the calibration and the sample solutions are biased to the same direction, although with different magnitude)

In this application example, in order not to underestimate the uncertainty, we took the following approach:

- we use the maximum (4 hours) drift values for all measurements, irrespective of their order (thus somewhat overestimating the uncertainty)
- we neglect the correlation between the drift components of different measurements (also somewhat overestimating the uncertainty)

These two overestimations counterbalance the possibility that the drift is different on different days.

}

$$A1 = A1_0 + A1_{\text{drift}} + A1_{\text{roun}} + A1_{\text{LB}};$$

$$A2=A2_0+A2_{\text{drift}}+A2_{\text{roun}}+A2_{\text{LB}};$$

$$A3=A3_0+A3_{\text{drift}}+A3_{\text{roun}}+A3_{\text{LB}};$$

$$A4=A4_0+A4_{\text{drift}}+A4_{\text{roun}}+A4_{\text{LB}};$$

$$A5=A5_0+A5_{\text{drift}}+A5_{\text{roun}}+A5_{\text{LB}};$$

$$A6=A6_0+A6_{\text{drift}}+A6_{\text{roun}}+A6_{\text{LB}};$$

{ Uncertainty of weighing

It is assumed that weighing has 3 uncertainty components (on the example of  $m_{\text{sample}}$ ):

- repeatability of weighing (included in  $m_{\text{sample}0}$ );
- drift of the balance ( $m_{\text{sample}drift}$ );
- uncertainty due to rounding of the reading ( $m_{\text{sample}roun}$ )

}

$$m_{\text{sample}} = m_{\text{sample}0} + m_{\text{sample}drift} + m_{\text{sample}roun};$$

$$m_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}0} + m_{\text{Fe}drift} + m_{\text{Fe}roun};$$

{Weight of iron transferred from the sample stock solution to the each iron working solution.

As explained in the main text, only the uncertainty of pipetting is taken into account here. Therefore the other members of the equation are handled as constants.

}

$$m1_{\text{from}sample} = \text{const}((C_{\text{pre}} * m_{\text{sample}})/(100 * V_{100S})) * V_2;$$

$$m2_{\text{from}sample} = \text{const}((C_{\text{pre}} * m_{\text{sample}})/(100 * V_{100S})) * V_{2sol2};$$

$$m3_{\text{from}sample} = \text{const}((C_{\text{pre}} * m_{\text{sample}})/(100 * V_{100S})) * V_{2sol3};$$

$$m4_{\text{from}sample} = \text{const}((C_{\text{pre}} * m_{\text{sample}})/(100 * V_{100S})) * V_{2sol4};$$

$$m5_{\text{from}sample} = \text{const}((C_{\text{pre}} * m_{\text{sample}})/(100 * V_{100S})) * V_{2sol5};$$

$$m6_{\text{from}sample} = \text{const}((C_{\text{pre}} * m_{\text{sample}})/(100 * V_{100S})) * V_{2sol6};$$

{

Preparation of iron working solutions

The term " $m1_{\text{from}sample} - \text{const}(m1_{\text{from}sample})$ " permits to "strip" the uncertainty from the quantity and use it on its own.

}

$$c1=(V1_{\text{st}} * C_{\text{st}} + m1_{\text{from}sample} - \text{const}(m1_{\text{from}sample}))/V_{501};$$

$$c2=(V2_{\text{st}} * C_{\text{st}} + m2_{\text{from}sample} - \text{const}(m2_{\text{from}sample}))/V_{502};$$

$$c3=(V3_{\text{st}} * C_{\text{st}} + m3_{\text{from}sample} - \text{const}(m3_{\text{from}sample}))/V_{503};$$

$$c4=(V4_{st} * C_{st} + m4_{from\ sample} - const(m4_{from\ sample}))/V_{504};$$

$$c5=(V5_{st} * C_{st} + m5_{from\ sample} - const(m5_{from\ sample}))/V_{505};$$

$$c6=(V6_{st} * C_{st} + m6_{from\ sample} - const(m6_{from\ sample}))/V_{506};$$

{ Uncertainties of pipetting of iron stock solution }

$$V1_{st}=V1_{st\ cal}+V1_{st\ rep}+V1_{st\ temp};$$

$$V2_{st}=V2_{st\ cal}+V2_{st\ rep}+V2_{st\ temp};$$

$$V3_{st}=V3_{st\ cal}+V3_{st\ rep}+V3_{st\ temp};$$

$$V4_{st}=V4_{st\ cal}+V4_{st\ rep}+V4_{st\ temp};$$

$$V5_{st}=V5_{st\ cal}+V5_{st\ rep}+V5_{st\ temp};$$

$$V6_{st}=V6_{st\ cal}+V6_{st\ rep}+V6_{st\ temp};$$

{Uncertainties of pipetting of sample solution}

$$V_2 = V_2\ cal + V_2\ sol1_{rep} + V_2\ temp;$$

$$V_2\ sol2 = V_2\ cal + V_2\ sol2_{rep} + V_2\ temp;$$

$$V_2\ sol3 = V_2\ cal + V_2\ sol3_{rep} + V_2\ temp;$$

$$V_2\ sol4 = V_2\ cal + V_2\ sol4_{rep} + V_2\ temp;$$

$$V_2\ sol5 = V_2\ cal + V_2\ sol5_{rep} + V_2\ temp;$$

$$V_2\ sol6 = V_2\ cal + V_2\ sol6_{rep} + V_2\ temp;$$

{ Uncertainties of 50-ml volumetric flasks of the iron working solutions }

$$V_{50\ 1}=V_{50\ 1\ cal}+V_{50\ 1\ rep}+V_{50\ 1\ temp};$$

$$V_{50\ 2}=V_{50\ 2\ cal}+V_{50\ 2\ rep}+V_{50\ 2\ temp};$$

$$V_{50\ 3}=V_{50\ 3\ cal}+V_{50\ 3\ rep}+V_{50\ 3\ temp};$$

$$V_{50\ 4}=V_{50\ 4\ cal}+V_{50\ 4\ rep}+V_{50\ 4\ temp};$$

$$V_{50\ 5}=V_{50\ 5\ cal}+V_{50\ 5\ rep}+V_{50\ 5\ temp};$$

$$V_{50\ 6}=V_{50\ 6\ cal}+V_{50\ 6\ rep}+V_{50\ 6\ temp};$$

$$V_{50\ 1\ temp}=V_{50\ 1\ cal} * dt * y;$$

$$V_{50\ 2\ temp}=V_{50\ 2\ cal} * dt * y;$$

$$V_{50\ 3\ temp}=V_{50\ 3\ cal} * dt * y;$$

$$V_{50\ 4\ temp}=V_{50\ 4\ cal} * dt * y;$$

$$V_{50\ 5\ temp}=V_{50\ 5\ cal} * dt * y;$$

$$V_{50\ 6\ temp}=V_{50\ 6\ cal} * dt * y;$$

{Preparation of sample solution}

$$V_{100}S = V_{100}S_{cal} + V_{100}S_{rep} + V_{100}S_{temp};$$

$$V_{100}S_{temp} = V_{100}S_{cal} * dt * y;$$

{ Preparation of the iron stock solution }

$$C_{st} = (m_{Fe} * P * V_{10}) / (V_{100} * V_{250});$$

$$V_{100} = V_{100}cal + V_{100}rep + V_{100}temp;$$

$$V_{100}temp = V_{100}cal * dt * y;$$

$$V_{250} = V_{250}cal + V_{250}rep + V_{250}temp;$$

$$V_{250}temp = V_{250}cal * dt * y;$$

$$V_{10} = V_{10}cal + V_{10}rep + V_{10}temp;$$

$$V_{10}temp = V_{10}cal * dt * y;$$

#### List of Quantities:

Quantity	Unit	Definition
$C_{pre}$	%	preliminary iron content of the sample (see comments to the model equation)
$b_{0pre}$		preliminary intercept (see comments to the model equation)
$V_{100}S$	ml	volume of 100-ml volumetric flask, where the sample was dissolved
$V_{50}1$	ml	volume of the 50 ml flask, where the 1. iron working solution was prepared
$b_{1pre}$		preliminary slope (see comments to the model equation)
$V_2$	ml	volume of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to 1. iron working solution
$m_{sample}$	mg	weight of the sample
$\Sigma cA_{pre}$		interim quantity for regression statistics calculation
$c1_{pre}$	mg/ml	preliminary concentration of the 1. iron working solution
A1	AU	absorbance of the 1. iron working solution
$c2_{pre}$	mg/ml	preliminary concentration of the 2. iron working solution
A2	AU	absorbance of the 2. iron working solution
$c3_{pre}$	mg/ml	preliminary concentration of the 3. iron working solution
A3	AU	absorbance of the 3. iron working solution
$c4_{pre}$	mg/ml	preliminary concentration of the 4. iron working solution
A4	AU	absorbance of the 4. iron working solution
$c5_{pre}$	mg/ml	preliminary concentration of the 5. iron working solution

Determination of iron in aluminium using standard addition method

Quantity	Unit	Definition
A5	AU	absorbance of the 5. iron working solution
c6 <sub>pre</sub>	mg/ml	preliminary concentration of the 6. iron working solution
A6	AU	absorbance of the 6. iron working solution
Avgc <sub>pre</sub>	mg/ml	interim quantity for regression statistics calculation
n	unitless	number of points on the calibration line
AvgA <sub>pre</sub>		interim quantity for regression statistics calculation
Σcc <sub>pre</sub>		interim quantity for regression statistics calculation
V1 <sub>st</sub>	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 1. iron working solution
C <sub>st</sub>	mg(Fe)/ml	concentration of iron stock solution
V2 <sub>st</sub>	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 2. iron working solution
V <sub>50</sub> 2	ml	volume of the 50 ml flask, where the 2. iron working solution was prepared
V3 <sub>st</sub>	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 3. iron working solution
V <sub>50</sub> 3	ml	volume of the 50 ml flask, where the 3. iron working solution was prepared
V4 <sub>st</sub>	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 4. iron working solution
V <sub>50</sub> 4	ml	volume of the 50 ml flask, where the 4. iron working solution was prepared
V5 <sub>st</sub>	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 5. iron working solution
V <sub>50</sub> 5	ml	volume of the 50 ml flask, where the 5. iron working solution was prepared
V6 <sub>st</sub>	ml	volume of iron stock solution taken for preparing the 6. iron working solution
V <sub>50</sub> 6	ml	volume of the 50 ml flask, where the 6. iron working solution was prepared
w <sub>Fe</sub>	%	iron content of the sample
b <sub>0</sub>	AU	intercept of the calibration line
b <sub>1</sub>	AU/(mg/ml)	slope of the calibration line
R	unitless	recovery factor of the analysis
ΣcA		interim quantity for regression statistics calculation
c1	mg/ml	concentration of the 1. iron working solution
c2	mg/ml	concentration of the 2. iron working solution
c3	mg/ml	concentration of the 3. iron working solution

Quantity	Unit	Definition
c4	mg/ml	concentration of the 4. iron working solution
c5	mg/ml	concentration of the 5. iron working solution
c6	mg/ml	concentration of the 6. iron working solution
Avgc	mg/ml	interim quantity for regression statistics calculation
AvgA		interim quantity for regression statistics calculation
$\Sigma cc$		interim quantity for regression statistics calculation
A1 <sub>0</sub>	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 1. working solution
A1 <sub>drift</sub>	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 1. working solution
A1 <sub>roun</sub>	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 1. working solution
A1 <sub>LB</sub>	AU	uncertainty of the absorbance of the 1. working solution due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
A2 <sub>0</sub>	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 2. working solution
A2 <sub>drift</sub>	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 2. working solution
A2 <sub>roun</sub>	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 2. working solution
A2 <sub>LB</sub>	AU	uncertainty of the absorbance of the 2. working solution due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
A3 <sub>0</sub>	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 3. working solution
A3 <sub>drift</sub>	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 3. working solution
A3 <sub>roun</sub>	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 3. working solution
A3 <sub>LB</sub>	AU	uncertainty of the absorbance of the 3. working solution due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
A4 <sub>0</sub>	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 4. working solution
A4 <sub>drift</sub>	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 4. working solution
A4 <sub>roun</sub>	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 4. working solution
A4 <sub>LB</sub>	AU	uncertainty of the absorbance of the 4. working solution due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
A5 <sub>0</sub>	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 5. working solution

Quantity	Unit	Definition
$A_{5\text{drift}}$	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 5. working solution
$A_{5\text{roun}}$	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 5. working solution
$A_{5\text{LB}}$	AU	uncertainty of the absorbance of the 5. working solution due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
$A_{6_0}$	AU	value and repeatability uncertainty component of the absorbance of the 6. working solution
$A_{6\text{drift}}$	AU	drift uncertainty component of the absorbance of the 6. working solution
$A_{6\text{roun}}$	AU	rounding uncertainty component of the absorbance of the 6. working solution
$A_{6\text{LB}}$	AU	uncertainty of the absorbance of the 6. working solution due to deviation of the photometer readings from the Lambert-Beer's law
$m_{\text{sample}0}$	mg	value and repeatability uncertainty component of the weight of the sample
$m_{\text{sample}\text{drift}}$	mg	drift uncertainty component of the weight of the sample
$m_{\text{sample}\text{roun}}$	mg	rounding uncertainty component of the weight of the sample
$m_{\text{Fe}}$	mg	weight of metallic iron used for standard solution preparation
$m_{\text{Fe}0}$	mg	value and repeatability uncertainty component of the weight of the metallic iron used for standard solution preparation
$m_{\text{Fe}\text{drift}}$	mg	drift uncertainty component of the weight of the metallic iron used for standard solution preparation
$m_{\text{Fe}\text{roun}}$	mg	rounding uncertainty component of the weight of the metallic iron used for standard solution preparation
$m_{1\text{from}\text{sample}}$	mg	weight of iron transferred from the sample stock solution to the 1. iron working solution
$m_{2\text{from}\text{sample}}$	mg	weight of iron transferred from the sample stock solution to the 2. iron working solution
$V_{2\text{sol}2}$	ml	volume of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 2. iron working solution
$m_{3\text{from}\text{sample}}$	mg	weight of iron transferred from the sample stock solution to the 3. iron working solution
$V_{2\text{sol}3}$	ml	volume of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 3. iron working solution
$m_{4\text{from}\text{sample}}$	mg	weight of iron transferred from the sample stock solution to the 4. iron working solution
$V_{2\text{sol}4}$	ml	volume of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 4. iron working solution
$m_{5\text{from}\text{sample}}$	mg	weight of iron transferred from the sample stock solution to the 5. iron working solution

Quantity	Unit	Definition
$V_{2sol5}$	ml	volume of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 5. iron working solution
$m_{6fromsample}$	mg	weight of iron transferred from the sample stock solution to the 6. iron working solution
$V_{2sol6}$	ml	volume of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 6. iron working solution
$V_{1stcal}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 1. iron working solution
$V_{1strep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 1. iron working solution
$V_{1stem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 1. iron working solution
$V_{2stcal}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 2. iron working solution
$V_{2strep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 2. iron working solution
$V_{2stem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 2. iron working solution
$V_{3stcal}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 3. iron working solution
$V_{3strep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 3. iron working solution
$V_{3stem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 3. iron working solution
$V_{4stcal}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 4. iron working solution
$V_{4strep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 4. iron working solution
$V_{4stem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 4. iron working solution
$V_{5stcal}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 5. iron working solution
$V_{5strep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 5. iron working solution
$V_{5stem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 5. iron working solution
$V_{6stcal}$	ml	volume and the calibration uncertainty component of the pipette used for preparing the 6. iron working solution
$V_{6strep}$	ml	repeatability uncertainty component of the pipette used for preparing the 6. iron working solution

Determination of iron in aluminium using standard addition method

Quantity	Unit	Definition
$V_{6_{st}tem}$	ml	temperature uncertainty component of the pipette used for preparing the 6. iron working solution
$V_{2cal}$	ml	calibration uncertainty of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the $V_{50}$ flask
$V_{2sol1_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 1. iron working solution
$V_{2temp}$	ml	temperature uncertainty of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the $V_{50}$ flask
$V_{2sol2_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 2. iron working solution
$V_{2sol3_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 3. iron working solution
$V_{2sol4_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 4. iron working solution
$V_{2sol5_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 5. iron working solution
$V_{2sol6_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty of the 2 ml pipette with which the sample stock solution was transferred to the 6. iron working solution
$V_{501_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 1. iron working solution was prepared
$V_{501_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 1. iron working solution was prepared
$V_{501_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 1. iron working solution was prepared
$V_{502_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 2. iron working solution was prepared
$V_{502_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 2. iron working solution was prepared
$V_{502_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 2. iron working solution was prepared
$V_{503_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 3. iron working solution was prepared
$V_{503_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 3. iron working solution was prepared
$V_{503_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 3. iron working solution was prepared
$V_{504_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 4. iron working solution was prepared
$V_{504_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 4. iron working solution was prepared

Determination of iron in aluminium using standard addition method

Quantity	Unit	Definition
$V_{504_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 4. iron working solution was prepared
$V_{505_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 5. iron working solution was prepared
$V_{505_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 5. iron working solution was prepared
$V_{505_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 5. iron working solution was prepared
$V_{506_{cal}}$	ml	value and the calibration uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 6. iron working solution was prepared
$V_{506_{rep}}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 6. iron working solution was prepared
$V_{506_{temp}}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 50 ml flask, where the 6. iron working solution was prepared
dt	°C	difference of the actual laboratory temperature from 20 degrees centigrade
y	1/°C	the coefficient of volume expansion for water
$V_{100S_{cal}}$	ml	calibration uncertainty of the volume of the 100 ml volumetric flask where the sample was dissolved
$V_{100S_{rep}}$	ml	uncertainty of filling the 100 ml volumetric flask where the sample was dissolved to the mark
$V_{100S_{temp}}$	ml	difference of the actual laboratory temperature from 20 degrees centigrade
P	%	purity of iron used for iron stock standard solution preparation
$V_{10}$	ml	volume of the 10-ml pipette used for preparation of the iron stock standard solution
$V_{100}$	ml	volume of the 100 ml flask where the iron stock solution was prepared
$V_{250}$	ml	volume of the 250 ml flask where the dissolved iron was transferred
$V_{100cal}$	ml	value and calibration uncertainty component of the volume of the 100 ml flask where the iron stock solution was prepared
$V_{100rep}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 100 ml flask where the iron stock solution was prepared
$V_{100temp}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 100 ml flask where the iron stock solution was prepared
$V_{250cal}$	ml	value and calibration uncertainty component of the volume of the 250 ml flask where the dissolved iron was transferred
$V_{250rep}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 250 ml flask where the dissolved iron was transferred
$V_{250temp}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 250 ml flask where the dissolved iron was transferred

Quantity	Unit	Definition
$V_{10cal}$	ml	value and calibration uncertainty component of the volume of the 10-ml pipette used for preparation of the iron stock standard solution
$V_{10rep}$	ml	repeatability uncertainty component of the volume of the 10-ml pipette used for preparation of the iron stock standard solution
$V_{10temp}$	ml	temperature uncertainty component of the volume of the 10-ml pipette used for preparation of the iron stock standard solution

$C_{pre}$ :	Interim Result
$b_{0pre}$ :	Interim Result
$V_{100s}$ :	Interim Result
$V_{501}$ :	Interim Result
$b_{1pre}$ :	Interim Result
$V_2$ :	Interim Result
$m_{sample}$ :	Interim Result
$\Sigma cA_{pre}$ :	Interim Result
$c1_{pre}$ :	Interim Result
$A1$ :	Interim Result
$c2_{pre}$ :	Interim Result
$A2$ :	Interim Result
$c3_{pre}$ :	Interim Result
$A3$ :	Interim Result
$c4_{pre}$ :	Interim Result
$A4$ :	Interim Result
$c5_{pre}$ :	Interim Result
$A5$ :	Interim Result
$c6_{pre}$ :	Interim Result
$A6$ :	Interim Result
$Avgc_{pre}$ :	Interim Result
$n$ :	Type B rectangular distribution Value: 6 unitless Halfwidth of Limits: 0 unitless
$AvgA_{pre}$ :	Interim Result
$\Sigma cc_{pre}$ :	Interim Result

Determination of iron in aluminium using standard addition method		
<b>V1<sub>st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>C<sub>st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V2<sub>st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub>2:</b>	Interim Result	
<b>V3<sub>st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub>3:</b>	Interim Result	
<b>V4<sub>st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub>4:</b>	Interim Result	
<b>V5<sub>st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub>5:</b>	Interim Result	
<b>V6<sub>st</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub>6:</b>	Interim Result	
<b>w<sub>Fe</sub>:</b>	Result	
<b>b<sub>0</sub>:</b>	Interim Result	
<b>b<sub>1</sub>:</b>	Interim Result	
<b>R:</b>	Type B rectangular distribution Value: 1 unitless Halfwidth of Limits: 0.02 unitless	
<b>ΣcA:</b>	Interim Result	
<b>c1:</b>	Interim Result	
<b>c2:</b>	Interim Result	
<b>c3:</b>	Interim Result	
<b>c4:</b>	Interim Result	
<b>c5:</b>	Interim Result	
<b>c6:</b>	Interim Result	
<b>Avgc:</b>	Interim Result	
<b>AvgA:</b>	Interim Result	
<b>Σcc:</b>	Interim Result	
<b>A1<sub>0</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0.086 AU Expanded Uncertainty: 0.000409 AU Coverage Factor: 1	
Date: 03/28/2004	File: stnd_addition_method	Page 14 of 25

**A1<sub>drift</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.000494 AU  
 Coverage Factor: 1

**A1<sub>roun</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0.0005 AU

**A1<sub>LB</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0 AU

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

**A2<sub>0</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0.161 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.000416 AU  
 Coverage Factor: 1

**A2<sub>drift</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.000847 AU  
 Coverage Factor: 1

**A2<sub>roun</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0.0005 AU

**A2<sub>LB</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0 AU

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

**A3<sub>0</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0.233 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.000423 AU  
 Coverage Factor: 1

**A3<sub>drift</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.001185 AU  
 Coverage Factor: 1

1

**A3<sub>roun</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0.0005 AU

**A3<sub>LB</sub>**: Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0 AU

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

**A4<sub>0</sub>**: Type B normal distribution  
 Value: 0.301 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.00043 AU  
 Coverage Factor: 1

**A4<sub>drift</sub>**: Type B normal distribution  
 Value: 0 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.001505 AU  
 Coverage Factor: 1

**A4<sub>roun</sub>**: Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0.0005 AU

**A4<sub>LB</sub>**: Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0 AU

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

**A5<sub>0</sub>**: Type B normal distribution  
 Value: 0.369 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.000437 AU  
 Coverage Factor: 1

**A5<sub>drift</sub>**: Type B normal distribution  
 Value: 0 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.001824 AU  
 Coverage Factor: 1

**A5<sub>roun</sub>**: Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0.0005 AU

**A5<sub>LB</sub>**: Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0 AU

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

**A6<sub>0</sub>**: Type B normal distribution  
 Value: 0.434 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.000443 AU  
 Coverage Factor: 1

**A6<sub>drift</sub>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 AU  
 Expanded Uncertainty: 0.00213 AU  
 Coverage Factor: 1

**A6<sub>roun</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0.0005 AU

**A6<sub>LB</sub>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 AU  
 Halfwidth of Limits: 0 AU

In this example we did not detect any deviations from linearity, therefore this uncertainty contribution is set to zero

**m<sub>sample</sub><sup>0</sup>:** Type B normal distribution  
 Value: 436.3 mg  
 Expanded Uncertainty: 0.39 mg  
 Coverage Factor: 1

**m<sub>sample</sub><sup>drift</sup>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 mg  
 Expanded Uncertainty: 0 mg  
 Coverage Factor: 1

**m<sub>sample</sub><sup>roun</sup>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 mg  
 Halfwidth of Limits: 0.00005 mg

**m<sub>Fe</sub><sup>-</sup>:** Interim Result

**m<sub>Fe</sub><sup>0</sup>:** Type B normal distribution  
 Value: 106.8 mg  
 Expanded Uncertainty: 0.39 mg  
 Coverage Factor: 1

**m<sub>Fe</sub><sup>drift</sup>:** Type B normal distribution  
 Value: 0 mg  
 Expanded Uncertainty: 0 mg  
 Coverage Factor: 1

**m<sub>Fe</sub><sup>roun</sup>:** Type B rectangular distribution  
 Value: 0 mg  
 Halfwidth of Limits: 0.00005 mg

**m<sub>1</sub><sup>from</sup><sub>sample</sub>:** Interim Result

**m<sub>2</sub><sup>from</sup><sub>sample</sub>:** Interim Result

**V<sub>2</sub><sup>sol2</sup>:** Interim Result

**m<sub>3</sub><sup>from</sup><sub>sample</sub>:** Interim Result

**V<sub>2</sub><sup>sol3</sup>:** Interim Result

Determination of iron in aluminium using standard addition method

**m4<sub>from</sub>sample:** Interim Result

**V<sub>2</sub>sol4:** Interim Result

**m5<sub>from</sub>sample:** Interim Result

**V<sub>2</sub>sol5:** Interim Result

**m6<sub>from</sub>sample:** Interim Result

**V<sub>2</sub>sol6:** Interim Result

**V1<sub>st</sub>cal:** Type B normal distribution  
 Value: 0 ml  
 Expanded Uncertainty: 0 ml  
 Coverage Factor: 1

**V1<sub>st</sub>rep:** Type B normal distribution  
 Value: 0 ml  
 Expanded Uncertainty: 0 ml  
 Coverage Factor: 1

**V1<sub>st</sub>tem:** Type B normal distribution  
 Value: 0 ml  
 Expanded Uncertainty: 0 ml  
 Coverage Factor: 1

**V2<sub>st</sub>cal:** Type B normal distribution  
 Value: 0.5 ml  
 Expanded Uncertainty: 0.001541 ml  
 Coverage Factor: 1

**V2<sub>st</sub>rep:** Type B normal distribution  
 Value: 0 ml  
 Expanded Uncertainty: 0.004874 ml  
 Coverage Factor: 1

**V2<sub>st</sub>tem:** Type B normal distribution  
 Value: 0 ml  
 Expanded Uncertainty: 0.00012 ml  
 Coverage Factor: 1

**V3<sub>st</sub>cal:** Type B normal distribution  
 Value: 1.0 ml  
 Expanded Uncertainty: 0.001541 ml  
 Coverage Factor: 1

**V3<sub>st</sub>rep:** Type B normal distribution  
 Value: 0 ml  
 Expanded Uncertainty: 0.004874 ml  
 Coverage Factor: 1

**V3<sub>st</sub>tem:** Type B normal distribution  
 Value: 0 ml  
 Expanded Uncertainty: 0.00012 ml  
 Coverage Factor: 1

Determination of iron in aluminium using standard addition method		
<b>V<sub>4st</sub>cal:</b>	Type B normal distribution Value: 1.5 ml Expanded Uncertainty: 0.004952 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>4st</sub>rep:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.01566 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>4st</sub>tem:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.000242 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>5st</sub>cal:</b>	Type B normal distribution Value: 2 ml Expanded Uncertainty: 0.004952 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>5st</sub>rep:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.020424 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>5st</sub>tem:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.000242 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>6st</sub>cal:</b>	Type B normal distribution Value: 2.5 ml Expanded Uncertainty: 0.002263 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>6st</sub>rep:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.007155 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>6st</sub>tem:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.000605 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>2</sub>cal:</b>	Type B normal distribution Value: 2 ml Expanded Uncertainty: 0.001662 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>2sol1</sub>rep:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.005257 ml Coverage Factor: 1	
Date: 03/28/2004	File: stnd_addition_method	Page 19 of 25

Determination of iron in aluminium using standard addition method		
<b>V<sub>2temp</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.000606 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>2sol2</sub><sub>rep</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.005257 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>2sol3</sub><sub>rep</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.005257 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>2sol4</sub><sub>rep</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.005257 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>2sol5</sub><sub>rep</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.005257 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>2sol6</sub><sub>rep</sub>:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.005257 ml Coverage Factor: 1	
<b>V<sub>501</sub><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
<b>V<sub>501</sub><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>501</sub><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>502</sub><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
<b>V<sub>502</sub><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>502</sub><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>503</sub><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
Date: 03/28/2004	File: stnd_addition_method	Page 20 of 25

Determination of iron in aluminium using standard addition method		
<b>V<sub>50</sub><sup>3</sup><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>3</sup><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub><sup>4</sup><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>4</sup><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>4</sup><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub><sup>5</sup><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>5</sup><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>5</sup><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>V<sub>50</sub><sup>6</sup><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 50 ml Halfwidth of Limits: 0.09 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>6</sup><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>50</sub><sup>6</sup><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
<b>dt:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 °C Halfwidth of Limits: 2.5 °C	
<b>y:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0.00021 1/°C Halfwidth of Limits: 0 1/°C	
<b>V<sub>100</sub><sup>s</sup><sub>cal</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 100 ml Halfwidth of Limits: 0.15 ml	
<b>V<sub>100</sub><sup>s</sup><sub>rep</sub>:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml	
<b>V<sub>100</sub><sup>s</sup><sub>temp</sub>:</b>	Interim Result	
Date: 03/28/2004	File: stnd_addition_method	Page 21 of 25

<b>P:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0.998 % Halfwidth of Limits: 0.002 %
<b>V<sub>10</sub>:</b>	Interim Result
<b>V<sub>100</sub>:</b>	Interim Result
<b>V<sub>250</sub>:</b>	Interim Result
<b>V<sub>100</sub>cal:</b>	Type B rectangular distribution Value: 100 ml Halfwidth of Limits: 0.15 ml
<b>V<sub>100</sub>rep:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml
<b>V<sub>100</sub>temp:</b>	Interim Result
<b>V<sub>250</sub>cal:</b>	Type B rectangular distribution Value: 250 ml Halfwidth of Limits: 0.23 ml
<b>V<sub>250</sub>rep:</b>	Type B rectangular distribution Value: 0 ml Halfwidth of Limits: 0.03 ml
<b>V<sub>250</sub>temp:</b>	Interim Result
<b>V<sub>10</sub>cal:</b>	Type B normal distribution Value: 10 ml Expanded Uncertainty: 0.002153 ml Coverage Factor: 1
<b>V<sub>10</sub>rep:</b>	Type B normal distribution Value: 0 ml Expanded Uncertainty: 0.006808 ml Coverage Factor: 1
<b>V<sub>10</sub>temp:</b>	Interim Result

**Uncertainty Budget:**

Quantity	Value	Standard Uncertainty	Distribution	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
n	6.0 unitless	0.0 unitless	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
R	1.0000 unitless	0.0115 unitless	rectangular	-0.32	-0.0037 %	33.2 %
A1 <sub>0</sub>	0.086000 AU	0.000409 AU	normal	2.5	0.0010 %	2.6 %
A1 <sub>drift</sub>	0.0 AU	0.000494 AU	normal	2.5	0.0012 %	3.7 %
A1 <sub>roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	2.5	0.00072 %	1.3 %
A1 <sub>LB</sub>	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
A2 <sub>0</sub>	0.161000 AU	0.000416 AU	normal	1.7	0.00072 %	1.3 %
A2 <sub>drift</sub>	0.0 AU	0.000847 AU	normal	1.7	0.0015 %	5.3 %
A2 <sub>roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	1.7	0.00050 %	0.6 %
A2 <sub>LB</sub>	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
A3 <sub>0</sub>	0.233000 AU	0.000423 AU	normal	0.97	0.00041 %	0.4 %
A3 <sub>drift</sub>	0.0 AU	0.00118 AU	normal	0.97	0.0011 %	3.2 %
A3 <sub>roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	0.97	0.00028 %	0.2 %
A3 <sub>LB</sub>	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
A4 <sub>0</sub>	0.301000 AU	0.000430 AU	normal	0.20	88·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
A4 <sub>drift</sub>	0.0 AU	0.00150 AU	normal	0.20	0.00031 %	0.2 %
A4 <sub>roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	0.20	59·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
A4 <sub>LB</sub>	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
A5 <sub>0</sub>	0.369000 AU	0.000437 AU	normal	-0.56	-0.00024 %	0.1 %
A5 <sub>drift</sub>	0.0 AU	0.00182 AU	normal	-0.56	-0.0010 %	2.6 %
A5 <sub>roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	-0.56	-0.00016 %	0.0 %
A5 <sub>LB</sub>	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
A6 <sub>0</sub>	0.434000 AU	0.000443 AU	normal	-1.3	-0.00059 %	0.8 %

Determination of iron in aluminium using standard addition method

Quantity	Value	Standard Uncertainty	Distribution	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
A <sub>6drift</sub>	0.0 AU	0.00213 AU	normal	-1.3	-0.0028 %	19.6 %
A <sub>6roun</sub>	0.0 AU	0.000289 AU	rectangular	-1.3	-0.00038 %	0.4 %
A <sub>6LB</sub>	0.0 AU	0.0 AU	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
m <sub>sample0</sub>	436.300 mg	0.390 mg	normal	-0.00073	-0.00028 %	0.2 %
m <sub>sampledrift</sub>	0.0 mg	0.0 mg	normal	0.0	0.0 %	0.0 %
m <sub>sampleroun</sub>	0.0 mg	28.9·10 <sup>-6</sup> mg	rectangular	-0.00073	-21·10 <sup>-9</sup> %	0.0 %
m <sub>Fe0</sub>	106.800 mg	0.390 mg	normal	0.0030	0.0012 %	3.3 %
m <sub>Fe<sub>drift</sub></sub>	0.0 mg	0.0 mg	normal	0.0	0.0 %	0.0 %
m <sub>Fe<sub>roun</sub></sub>	0.0 mg	28.9·10 <sup>-6</sup> mg	rectangular	0.0030	86·10 <sup>-9</sup> %	0.0 %
V <sub>1stcal</sub>	0.0 ml	0.0 ml	normal	0.0	0.0 %	0.0 %
V <sub>1strep</sub>	0.0 ml	0.0 ml	normal	0.0	0.0 %	0.0 %
V <sub>1stem</sub>	0.0 ml	0.0 ml	normal	0.0	0.0 %	0.0 %
V <sub>2stcal</sub>	0.50000 ml	0.00154 ml	normal	-0.24	-0.00037 %	0.3 %
V <sub>2strep</sub>	0.0 ml	0.00487 ml	normal	-0.24	-0.0012 %	3.4 %
V <sub>2stem</sub>	0.0 ml	0.000120 ml	normal	-0.24	-29·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>3stcal</sub>	1.00000 ml	0.00154 ml	normal	-0.14	-0.00022 %	0.1 %
V <sub>3strep</sub>	0.0 ml	0.00487 ml	normal	-0.14	-0.00068 %	1.2 %
V <sub>3stem</sub>	0.0 ml	0.000120 ml	normal	-0.14	-17·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>4stcal</sub>	1.50000 ml	0.00495 ml	normal	-0.032	-0.00016 %	0.0 %
V <sub>4strep</sub>	0.0 ml	0.0157 ml	normal	not valid!	-0.00050 %	0.6 %
V <sub>4stem</sub>	0.0 ml	0.000242 ml	normal	-0.032	-7.7·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>5stcal</sub>	2.00000 ml	0.00495 ml	normal	0.077	0.00038 %	0.4 %
V <sub>5strep</sub>	0.0 ml	0.0204 ml	normal	0.076	0.0016 %	6.0 %
V <sub>5stem</sub>	0.0 ml	0.000242 ml	normal	0.077	19·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>6stcal</sub>	2.50000 ml	0.00226 ml	normal	0.19	0.00043 %	0.5 %
V <sub>6strep</sub>	0.0 ml	0.00715 ml	normal	0.19	0.0014 %	4.5 %
V <sub>6stem</sub>	0.0 ml	0.000605 ml	normal	0.19	0.00011 %	0.0 %
V <sub>2cal</sub>	2.00000 ml	0.00166 ml	normal	-0.16	-0.00026 %	0.2 %
V <sub>2sol1<sub>rep</sub></sub>	0.0 ml	0.00526 ml	normal	-0.11	-0.00058 %	0.8 %
V <sub>2temp</sub>	0.0 ml	0.000606 ml	normal	-0.16	-96·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>2sol2<sub>rep</sub></sub>	0.0 ml	0.00526 ml	normal	-0.079	-0.00041 %	0.4 %
V <sub>2sol3<sub>rep</sub></sub>	0.0 ml	0.00526 ml	normal	-0.046	-0.00024 %	0.1 %
V <sub>2sol4<sub>rep</sub></sub>	0.0 ml	0.00526 ml	normal	-0.010	-54·10 <sup>-6</sup> %	0.0 %
V <sub>2sol5<sub>rep</sub></sub>	0.0 ml	0.00526 ml	normal	0.025	0.00013 %	0.0 %

Determination of iron in aluminium using standard addition method

Quantity	Value	Standard Uncertainty	Distribution	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
$V_{2sol6_{rep}}$	0.0 ml	0.00526 ml	normal	0.062	0.00032 %	0.3 %
$V_{501_{cal}}$	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
$V_{501_{rep}}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
$V_{502_{cal}}$	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	0.0024	0.00013 %	0.0 %
$V_{502_{rep}}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	0.0024	$42 \cdot 10^{-6}$ %	0.0 %
$V_{503_{cal}}$	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	0.0028	0.00015 %	0.0 %
$V_{503_{rep}}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	0.0028	$49 \cdot 10^{-6}$ %	0.0 %
$V_{504_{cal}}$	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	0.00096	$50 \cdot 10^{-6}$ %	0.0 %
$V_{504_{rep}}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	0.00096	$17 \cdot 10^{-6}$ %	0.0 %
$V_{505_{cal}}$	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	-0.0031	-0.00016 %	0.0 %
$V_{505_{rep}}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.0031	$-53 \cdot 10^{-6}$ %	0.0 %
$V_{506_{cal}}$	50.0000 ml	0.0520 ml	rectangular	-0.0095	-0.00049 %	0.6 %
$V_{506_{rep}}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.0095	-0.00016 %	0.0 %
dt	0.0 °C	1.44 °C	rectangular	$-67 \cdot 10^{-6}$	$-96 \cdot 10^{-6}$ %	0.0 %
y	0.00021 1/°C	0.0 1/°C	rectangular	0.0	0.0 %	0.0 %
$V_{100s_{cal}}$	100.0000 ml	0.0866 ml	rectangular	0.0032	0.00027 %	0.2 %
$V_{100s_{rep}}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	0.0032	$55 \cdot 10^{-6}$ %	0.0 %
P	0.99800 %	0.00115 %	rectangular	0.32	0.00037 %	0.3 %
$V_{100cal}$	100.0000 ml	0.0866 ml	rectangular	-0.0032	-0.00027 %	0.2 %
$V_{100rep}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.0032	$-55 \cdot 10^{-6}$ %	0.0 %
$V_{250cal}$	250.000 ml	0.133 ml	rectangular	-0.0013	-0.00017 %	0.0 %
$V_{250rep}$	0.0 ml	0.0173 ml	rectangular	-0.0013	$-22 \cdot 10^{-6}$ %	0.0 %
$V_{10cal}$	10.00000 ml	0.00215 ml	normal	0.032	$68 \cdot 10^{-6}$ %	0.0 %
$V_{10rep}$	0.0 ml	0.00681 ml	normal	0.032	0.00022 %	0.1 %
$w_{Fe}$	0.31742 %	0.00636 %				

**Result:** Quantity:  $w_{Fe}$   
 Value: 0.317 %  
 Expanded Uncertainty:  $\pm 0.013$  %  
 Coverage Factor: 2.00  
 Coverage: manual

## **Lisa 8**

Avaldamiseks esitatud artikli käsikiri.

# Estimation of Uncertainty in Photometric Analysis

Julia Traks and Ivo Leito\*

*Faculty of Physics and Chemistry, University of Tartu, Jakobi 2, 51014 Tartu, Estonia*

## 1 Abstract

Procedure for estimation of measurement uncertainty of photometric analysis based on the ISO GUM method is presented. Two variations of the procedure – for the calibration graph and standard addition method, respectively – are discussed. The variations are based on mathematical models involving altogether 56 and 69 input quantities, respectively. The uncertainty of the result strongly depends on changes in experimental details. These dependencies are explored on a practical example of determination of iron content of aluminium. The importance of taking uncertainty from sample preparation into account in uncertainty estimation is stressed. The examples are available as GUM Workbench files in Electronic Supplementary Information.

**Keywords:** measurement uncertainty, ISO GUM, photometry, metrology in chemistry.

## 2 Introduction

Although there is general understanding of the importance of measurement uncertainty estimation of the results of chemical analysis, the real situation with uncertainty estimation in field analysis laboratories is not yet satisfactory. Numerous papers have been published on the topic of uncertainty estimation of the results of chemical analysis, but the majority of those are rather general. What the laboratories need, however, are real uncertainty estimation procedures/examples applicable (with possible modification) to the everyday chemical analysis. A number of such examples are included in the EURACHEM/CITAC uncertainty estimation guide [1] and some more materials are available in journal articles [2-8] and also on some Measurement Uncertainty

---

\* Corresponding author: e-mail: leito@ut.ee; phone: +372 7 375 259; fax: +372 7 375 264.

related websites [9], but in general the number of publicly available examples is clearly insufficient both in quantity and in versatility.

The main goals of this work are:

1. To develop two uncertainty estimation procedures based on mathematical models (according to the ISO GUM [10] and the EURACHEM/CITAC guide [1]) for photometric determination of iron in aluminium – one for the calibration graph method and the other for the standard addition method.
2. Based on the mathematical models to explore and discuss the influence of various experimental parameters on the uncertainty of the result of the analysis and compare the performance of calibration graph and standard addition methods.
3. Create and make available the two uncertainty estimation examples for the GUM Workbench [11] software.

### **3 Derivation of the Uncertainty Estimation Procedure**

#### ***3.1 Description of the Analysis Procedure***

The uncertainty estimation procedure derived below is intended for photometric determination of iron in aluminium using sulphosalicylic acid. The analysis can be carried out either using calibration graph method or standard addition method. Both of these options will be treated below.

**Preparation of iron stock solution.** 0.1028 g of metallic iron was weighed and dissolved in ca 10 ml conc. HCl (REAKHIM, special purity grade). The solution was transferred to a 250 ml volumetric flask and was made up to the mark with distilled water. 10 ml of the resulting solution was transferred to a 100 ml volumetric flask and made up to the mark with distilled water. The resulting solution is the stock solution.

**Preparation of the sample stock solution.** 372.8 mg of sample (aluminium powder) was weighed and dissolved in HCl solution (ca 6 ml HCl and 10 ml of water). Care was taken to avoid loss of solution droplets (the beaker was covered with watch glass). The solution was quantitatively transferred to a 100 ml volumetric flask and was made up to the mark with distilled water. It was

found during validation studies that the recovery factor of the sample preparation was not significantly different from 100%. The air temperature in the laboratory was 23°C.

### **3.1.1 Analysis Procedure For the Calibration Graph Method**

A series of iron working solutions containing 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 ml of iron stock solution was prepared in 50 ml volumetric flask as follows. To each flask the following was added: a) 4 ml of 25 % sulphosalicylic acid (REAKHIM, analytical grade) solution, b) 4 ml of conc. ammonia solution (REAKHIM, “chemically pure” grade). The flasks were then made up to the mark with distilled water. This order of adding the reagents (complexing agent first, then ammonia, then water) practically precludes the possibility of precipitation of any iron hydroxide. The large excess of sulphosalicylic acid is necessary for masking the  $Al^{3+}$  ion, which otherwise would precipitate at the relatively high pH value (in the range of 9 to 11) of the resulting solution. At this large excess of added sulphosalicylic acid small variations of its amount do not have influence on the absorbance values of the solutions.

The working sample solution was prepared as follows: 5 ml of the sample stock solution was added to 50 ml volumetric flask, then the same reagents were added as above. The flask was made up to the mark with distilled water. The solutions were transferred to cells (optical path length 20 mm) and the absorbances were measured against distilled water at 440 nm (see the spectrum of the complex on Fig 1).

### **3.1.2 Analysis Procedure For the Standard Addition Method**

A series of iron working solutions containing 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ml of iron stock solution was prepared in 50 ml volumetric flasks as follows. To each volumetric flask the following was added: a) 2 ml of the sample stock solution; b) 4 ml of 25 % sulphosalicylic acid solution; c) 4 ml of conc. ammonia solution. The flasks were then made up to the mark with distilled water (see comments on the order of adding reagents in the previous section). A blank solution was prepared in a similar way, except adding the sample solution and the iron stock solution were skipped. The solutions were transferred to photometric cells (optical path length 20 mm) and the absorbances were measured against the blank at 440 nm.

### 3.2 Specification of the Measurement and Defining the Mathematical Model.

The measurand is the iron content (total) of the aluminium alloy.

#### 3.2.1 Calibration Graph Method

The absorbances of the working standard solutions  $c_1 \dots c_n$  ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) were measured and the values obtained were  $A_1 \dots A_n$  ( $\text{AU}^\dagger$ ). From these data calibration line was constructed with the following equation:

$$A_i = b_0 + b_1 \cdot c_i \quad (1)$$

According to the measurement procedure of the sample (see above) the iron content of the sample can be found as follows:

$$w_{\text{Fe}} = \frac{(A - b_0) \cdot V_{50} \cdot V_{100,S} \cdot 100}{b_1 \cdot V_5 \cdot m_{\text{sample}} \cdot R} \quad (2)$$

where  $w_{\text{Fe}}$  (%) is iron content in the sample,  $A$  (AU) is the absorbance of sample,  $V_{100,S}$  (ml) is the volume of the 100 ml flask where the sample was dissolved,  $V_{50}$  (ml) is the volume of the 50 ml flask,  $V_5$  (ml) is the volume of the 5 ml pipette, 100 (%) is the coefficient to get the result as percentage,  $m_{\text{sample}}$  (mg) is the mass of the sample,  $b_0$  (AU) is the intercept of the calibration line and  $b_1$  ( $\text{AU}/(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$ ) is the slope of the calibration line,  $R$  is the recovery factor.

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

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n c_i A_i - n \cdot \bar{c} \cdot \bar{A}}{\sum_{i=1}^n c_i^2 - n \cdot \bar{c}^2} \quad (3)$$

$$b_0 = \frac{\bar{A} \sum_{i=1}^n c_i^2 - \bar{c} \sum_{i=1}^n c_i A_i}{\sum_{i=1}^n c_i^2 - n \cdot \bar{c}^2} \quad (4)$$

---

<sup>†</sup> To be correct, absorbance is a unitless quantity. Still, we use the AU unit, for the sake of clarity.

, where  $c_i$  ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) is the mass concentration of the  $i$ -th iron working standard solution,  $A_i$  (AU) is the absorbance of the solution and  $n$  is the number of points on the line. Mass concentrations  $c_i$  are found as follows:

$$c_i = \frac{V_{i,\text{st}} \cdot C_{\text{st}}}{V_{50,i}} \quad (5)$$

, where  $V_{i,\text{st}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) is the pipetted volume of the iron stock solution,  $C_{\text{st}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) is the mass concentration of the iron stock solution,  $V_{50,i}$  (ml) is the volume of the  $i$ -th 50 ml volumetric flask.

The mass concentration of the iron stock solution is found as follows:

$$C_{\text{st}} = \frac{m_{\text{Fe}} \cdot P \cdot V_{10}}{V_{100} \cdot V_{250}} \quad (6)$$

$m_{\text{Fe}}$  is the mass of iron used for preparation of the stock solution,  $P$  (unitless) is the purity of iron,  $V_{100}$  (ml) is the volume of the 100 ml volumetric flask, where the iron stock solution was prepared.,  $V_{250}$  (ml) is volume of 250 ml flask, where the dissolved iron was first transferred to,  $V_{10}$  (ml) is volume of 10 ml pipette. Further details can be found in the files `calib_curve_method.smu` and `calib_curve_method.pdf` in the Electronic Supplementary Material.

Equations 2 – 6 are the mathematical model for the calibration graph method.

### 3.2.2 Standard Addition Method

The absorbances of the solutions  $c_1 \dots c_n$  ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) were measured and the values obtained were  $A_1 \dots A_n$  (AU). From these data regression line was constructed according to eq 1. The iron content of iron in the sample is found using the following equation:

$$w_{\text{Fe}} = \frac{b_0 \cdot V_{100} \cdot V_{50} \cdot 100}{b_1 \cdot V_2 \cdot m_{\text{sample}} \cdot R} \quad (7)$$

The meanings of the quantities are the same as above. The slope and intercept of the regression line are found using equations 3 and 4. The mass concentrations  $c_i$  are found according to the following equation:

$$c_i = \frac{V_{i,\text{st}} \cdot C_{\text{st}} + \Delta m_{i,\text{sample}}}{V_{50,i}} \quad (8)$$

, where  $V_{i, \text{st}}$ ,  $C_{\text{st}}$  and  $V_{50}$  are the same as with the calibration curve method. The quantity  $\Delta m_{i, \text{sample}}$  (mg) is necessary to take into account the uncertainty of the 2 ml volume of the sample stock solution delivered by pipette that is added to every 50 ml volumetric flask. It is defined in such a way that its value is 0 mg and its uncertainty is the uncertainty of the quantity  $m_{i, \text{sample}}$  that has been calculated in such a way, that only the uncertainty of the 2 ml volume ( $V_2$ ) delivered by the pipette is taken into account. The quantity  $m_{i, \text{sample}}$  is defined as follows:

$$m_{i, \text{sample}} = \frac{w_{\text{Fe}} \cdot m_{\text{sample}} \cdot V_2}{100 \cdot V_{100, \text{s}}} \quad (9)$$

Further details can be found in the files `stnd_addition_method.smu` and `stnd_addition_method.pdf` in the Electronic Supplementary Material.

The equation 7 with equations 3 – 6, 8 and 9 are the mathematical model for the standard addition method.

### 3.3 Identifying Uncertainty Sources

For better understanding what the uncertainty sources are and how they affect the result, a fishbone diagram is given in Scheme 1.

[Scheme 1]

**Weighed portion of the sample  $m_{\text{sample}}$ , weighed portion of metallic iron  $m_{\text{Fe}}$ .** 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.

**Volume of the 250 ml flask  $V_{250}$ , volume of the 100 ml flask  $V_{100}$ , volumes of the 50 ml flasks  $V_{50}$ .** Uncertainty of volumetric flasks includes the following sources: 1) uncertainty of filling the flask to the mark; 2) calibration uncertainty of the flask volume; 3) uncertainty of volume caused by the temperature difference between the value used for the calibration of the flask the temperature of the medium used in the laboratory.

**Volume of the 5 ml pipette (calibration curve method)  $V_5$  and volume of the 2 ml pipette (standard addition method)  $V_2$ , volume of the 10 ml pipette  $V_{10}$ , pipetting of small volumes ( $V_{1,sb}$   $V_{2,sb}$   $V_{3,sb}$   $V_{4,sb}$   $V_{5,sb}$   $V_{6,sb}$ ).** The uncertainty of volume delivered by pipette includes the following sources: 1) repeatability of volume delivered by the pipette; 2) calibration uncertainty of the pipettes; 3) uncertainty of volume caused by the temperature difference between the value used for the calibration of the flask the temperature of the medium used in the laboratory.

**Absorbance of the sample (calibration curve method)  $A_{\text{sample}}$ , absorbances of the standard solutions  $A_1 \dots A_n$ .** The uncertainty of absorbance measurements includes the following sources:

*Instrumental:* 1) repeatability of absorbance; 2) uncertainty due to drift of the photometer; 3) uncertainty caused by rounding of the digital reading;

*Chemical:* 4) effect of the ligand concentration on the absorbance of the solution;

*Combined instrumental and chemical:* 5) possible deviation of the readings of the photometer from the Lambert-Beer's law (this uncertainty source is due to the stray light in the photometer and the possible association processes in the solution).

**Purity of metallic iron used for preparation of the stock solution  $P$ .** The purity of iron is defined by the amount of all the impurities distributed in the material and has no other sources of uncertainty. The estimation of the corresponding uncertainty is based on our experience to be 0.2 %. A rectangular distribution is assumed to calculate the standard uncertainty.

**Sample preparation.** Uncertainty coming from the sample preparation procedure is taken into account by uncertainty of recovery  $u(R)$ .

## 4 Application Example, Quantifying the Uncertainty

### Components, Calculating the Combined Uncertainty

#### 4.1 Photometer

KFK-2MP Photometer (former Soviet Union production) was used. This is a simple single-beam filter photometer. The cells used were 20 mm quartz cells (former Soviet Union production). All measurements were carried out at the filter setting 440 nm (linewidth at half height 40 nm). The

data on the repeatability and drift of the photometer were determined experimentally in the laboratory (as a part of method validation) in the following manner:

The absorbances of the most dilute and the most concentrated standard solution are measured 10 times every hour, during 4 hours (altogether 40 measurements). The estimates of repeatability and drift were calculated using the ANOVA method as described in ref 12.

For the least concentrated standard solution ( $A = 0.084$  AU) the standard uncertainty due to drift is  $u(A, drift) = 0.00049$ , the repeatability standard uncertainty is  $u(A, rep) = 0.00037$  AU. For the most concentrated standard solution ( $A = 0.426$  AU) the uncertainty due to drift is  $u(A, drift) = 0.002115$  AU, the repeatability standard uncertainty is  $u(A, rep) = 0.000418$  AU. Further details can be found in the files in the Electronic Supplementary Material.

The Lambert-Beer law was found to hold in all experiments therefore  $u(A, LB) = 0$  AU.

The digital display of the photometer has three decimal places. Therefore the uncertainty caused by rounding of the digital reading is:  $u(A, roun) = 0.0005/\sqrt{3}$

The equation of calculating the uncertainty of absorbance is the following:

$$u(A) = \sqrt{u(A, rep)^2 + u(A, drift)^2 + u(A, LB)^2 + u(A, roun)^2} \quad (10)$$

## 4.2 Balance

Oertling YA 124 balance was used. The data on the repeatability and drift of the balance was determined experimentally in the laboratory (as a part of method validation) in the following manner:

A piece of aluminium was weighed 7 times every hour during 3 hour (altogether 21 measurements). The estimates of repeatability and drift were calculated using the ANOVA method as described in ref 12. The drift of this particular balance was found to have no statistical significance. The repeatability standard uncertainty of weighing is  $u(m, rep) = 0.00039$  g. The digital display of the balance has four decimal places, hence the uncertainty caused by rounding of the digital reading is:  $u(m, roun) = 0.00005/\sqrt{3}$

The equation of uncertainty of weight is following:

$$u(m) = \sqrt{u(m, rep)^2 + u(m, drift)^2 + u(m, roun)^2} \quad (11)$$

### 4.3 Volumetric Flasks

If a volumetric flask is filled drop by drop, then the uncertainty of the volume is not more than  $\pm 1$  drop. An estimate of  $\pm 0.03$  ml for the volume of a water drop is used. Thus, the standard uncertainty of filling the flask is  $u(V_{flask}, fill) = 0.03/\sqrt{3}$ .

According to the manufacturers, the calibrated volumes of the flasks correspond to the temperature of 20°C. The difference of the laboratory temperature from 20 °C is not more, that  $\Delta t \pm 2.5$  °C. Thermal expansion coefficient of water is  $\gamma = 2.1 \cdot 10^{-4}$  1/°C. Standard uncertainty caused by the

temperature effect: 
$$u(V_{flask}, temp) = \frac{V_{flask} \cdot \Delta t \cdot \gamma}{\sqrt{3}}$$

The flasks were not calibrated in the laboratory. The data provided by the manufacturers on the tolerances of the flasks were used as estimates of the calibration uncertainty of the flasks. Thus, the uncertainty of volume of a flask is following:

$$u(V_{flask}) = \sqrt{u(V_{flask}, cal)^2 + u(V_{flask}, fill)^2 + u(V_{flask}, temp)^2} \quad (12)$$

### 4.4 Pipettes

The uncertainty of the volume of a pipette is:

$$u(V_{pipette}) = \sqrt{u(V_{pipette}, cal)^2 + u(V_{pipette}, rep)^2 + u(V_{pipette}, temp)^2} \quad (13)$$

The pipettes that were used in this work were calibrated at our laboratory using the standard technique of weighing the water delivered by the pipette and calculating the volume of the pipette using the water density data from ref 13. From 7 to 10 parallel measurements were done. From the calibration data the volume of the pipette, the calibration uncertainty of the pipette and the repeatability uncertainty contributions of the pipetted volumes were obtained for each pipette. The uncertainty due to temperature is found in a similar way to that of the volumetric flask.

#### **4.5 Iron Used for Preparation of the Standard Solution**

The iron used as standard in this work does not have a certificate. It was purchased from Reakhim (Russia). Based on our experience with Reakhim products we assume that its purity is rectangularly distributed between 99,8 % and 100.0 %.

#### **4.6 Sample Preparation**

The recovery factor  $R$  is the only input quantity that takes sample preparation into account. In this method we have found that with careful work the  $R$  is not different from unity. This is, however no reason to exclude  $R$  from the model because its uncertainty – which reflects the repeatability of sample preparation process – is not 0! From generalising our experience with this method we estimate  $R = 1.00 \pm 0.02$  (rectangular distribution). The rigorous determination of the uncertainty of  $R$  is outside the scope of this paper. It should be mentioned, however, that the overall repeatability of the method includes also the repeatability of  $R$  and when determining  $R$  using the same method these repeatability contributions have to be separated.

#### **4.7 Quantifying the Uncertainty Components and Finding the Combined Uncertainty**

The combined standard uncertainty is calculated according to the ISO GUM method [10]. The expanded uncertainty is calculated by multiplying the combined standard uncertainty by coverage factor. The uncertainty contributions of an input quantity  $x_j$  is found according to eq 14 (see ref 10 for background info and also, see below the note on correlating quantities):

$$\%u(x_j) = \frac{\left( \frac{\partial w_{\text{Fe}}}{\partial x_j} u(x_j) \right)^2}{\sum_i \left( \frac{\partial w_{\text{Fe}}}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2} \cdot 100\% \quad (14)$$

The calculations were carried out using the GUM Workbench software. Quantification of the uncertainty components with additional explanations and calculating the combined uncertainty is presented in GUM Workbench calculation files `calib_curve_method.smu` and `stnd_addition_method.smu`. For those readers who do not have the GUM Workbench software the

description is also available in PDF files `calib_curve_method.pdf` and `std_addition_method.pdf`. This material is available via the Internet at <http://link.springer.de>. The calculation files are very convenient in modelling the measurement and tuning the analysis procedure before starting the analysis. Below we give examples of exploring how modifying various parameters of the model equation influences the uncertainty of the result. The uncertainty budgets for the calibration graph method and the standard addition method containing the uncertainty contributions of the most influential input quantities are presented in Tables 1 and 2, respectively. In addition to the data directly corresponding to the above application examples, (the fifth data column) data are given that correspond to situations when some of the experimental parameters have been changed.

[Tables 1 and 2]

Some features of the GUM Workbench software will be mentioned below. See ref 15 for full details.

**Calculations.** The calculations are performed according to eq 14. See note on correlation below. The partial derivatives are calculated numerically in GUM Workbench.

**One Uncertainty Component per Quantity.** The philosophy of GWB has it that every quantity has only one uncertainty component. At first this may seem an obstacle, because for, say, the uncertainty of a volume of a pipette it is common to assume 3 uncertainty components: the repeatability contribution, the uncertainty of the stated volume of the pipette (the calibration uncertainty) and the uncertainty due to incomplete temperature control. There is, however, a very easy way to include all the components, which is also used in our calculations. For example the volume of the 5 ml pipette  $V_5$  is presented as sum of three quantities:  $V_{50cal}$ ,  $V_{50rep}$  and  $V_{50tem}$ . Their uncertainties are the respective uncertainty components. The value of the volume is contained in  $V_b0$ , the values of the two others are set to 0 ml.

**Handling of correlating quantities.** Correlation is an important and often neglected aspect in uncertainty analysis [14,15]. The eq 14 is only correct for uncorrelated input quantities. The GUM Workbench software permits to take correlation of input quantities into account. For this, however, it is necessary to know the correlation coefficients of the pairs of correlated input quantities. In most cases (especially in routine analysis labs) the correlation coefficients are not known. In most

cases the correlation of two input quantities is due to the fact that they both depend on some third quantity. In this case the solution is to “disassemble” such correlating input quantities in the model into more fundamental quantities that are not correlated. For example concentrations of a series of working solutions are correlated because they have been prepared from the same stock solution (the same way, all glassware volumes on the same lab bench correlate due to temperature, slope and intercept of the same regression line correlate, etc.). The way to go in this case is that the concentrations of the working solutions will be interim quantities and in the mathematical model they are calculated using the stock solution concentration and temperature as true input quantities and the working solution concentrations as interim quantities. This approach is also used in this work: all quantities are disassembled down to the level of very simple quantities that are not expected to have any correlation anymore.

## 5 Discussion

**Calibration Graph Method.** As can be seen from the fifth data column of Table 1, under our experimental conditions, the most prominent uncertainty source in the case of the calibration graph method is the uncertainty of  $R$  (56,7 %) followed by the uncertainty of sample absorbance. Three components are included in sample absorbance: repeatability of absorbance, uncertainty due to the drift of the photometer and uncertainty caused by rounding of the digital display. Their contributions are 2.1%, 15.5% and 1.0%, respectively, making their joint contribution 18.6%. The joint contribution of the absorbance measurements of the calibration graph solutions is 3.5%, meaning that from the point of view of photometry the measurement of the sample solution is the single most important issue. The next important sources of uncertainty are the uncertainty of volume of the sample stock solution transferred by pipetting to the 50 ml flask (7.0%) and the mass measurement of iron taken for the iron stock solution preparation (6.1% of the overall uncertainty). However, no major reduction of uncertainty can be achieved by increasing the mass of iron, as can be seen from Fig. 2.

[Fig. 2]

The dependence of the  $U_{\text{rel}}(w_{\text{Fe}})$  on the weight of sample in the case of both methods is presented in Fig. 3 (for the case of around 0.3% of iron in the sample). As can be seen from Fig. 3 the relative uncertainty has tendency to stabilise at 3% and 4% with both methods.

[Fig. 3]

The dependence of the relative uncertainty of the result of photometric determination of iron on the iron content of the sample is presented in Fig. 4. The data are given for the case when around 300 mg of sample was taken for the analysis. This amount of sample is suitable for iron contents starting from around 0.3%. If the sample has a lower iron content then the sample size intake should be increased if the uncertainty needs to be lowered.

[Fig. 4]

The possible differences in the result and its uncertainty when switching the concentration and absorbance axes was also investigated. It has been suggested in the literature that this could lead to reduced uncertainty [16,17]. We obtained exactly the same results and the same uncertainties. This is not unexpected because our uncertainty estimation procedure takes into account the uncertainties in both axes.

**Standard Addition Method.** The structure of the uncertainty budget of the standard addition method has both similarities and differences with that of the calibration graph method. As can be seen from the fifth data column of Table 2 the most prominent uncertainty source is  $R$  (33,2 %), as in the case of the calibration graph method. However,  $u(R)$  is not dominating as heavily as in the calibration graph method. The next major sources of uncertainty are the absorbance measurements. Their joint contribution is the absorbances  $A_1$  to  $A_6$  (all three components combined) represent 7.6%, 7.2%, 3.8%, 0.2%, 2.7% and 20.8%, respectively, which altogether makes 42.3% of the overall uncertainty. The uncertainty contributions are not spread evenly along the line. Instead the last point of the graph alone gives almost as high contribution as the rest taken together. Clearly, several factors are in operation here, including the dependence of the uncertainty of the absorbance value on the value itself, and dependence of the uncertainty on the extent of extrapolation involved. However, it can be seen from Table 2 that the heavy domination of the last point of the line is a common characteristic of the measurements carried out under various conditions. Again the drift is

the dominating uncertainty component in the photometric measurement: the drift contributions of the six solutions (in the fifth data column) taken together are 34.6%.

Another group of uncertainty sources that is of importance is the uncertainty of volume transferred by pipetting of preparing the solutions for the graph and the mass of the iron taken for standard solution preparation. As in the case of the calibration graph method, the uncertainty increases sharply if the mass is below around 50 mg and remains practically constant at masses over around 100 mg Fig 2.

The dependence of the results on the mass of the sample and the iron content of the sample is similar to that of the calibration graph method. For the standard addition method slightly larger samples or iron contents are optimal for achieving low uncertainty than for the calibration graph method.

## 6 Conclusions

As the result of the study two procedures – for calibration graph method and standard addition method, respectively – of uncertainty estimation of photometric analysis of iron were created. The procedures are based on mathematical models for the measurand, which are built with 56 and 69 input quantities, respectively. The procedures were applied to practical examples of determination of iron in aluminium using the sulphosalicylic acid method.

The uncertainty of the result strongly depends on changes in experimental details. These dependencies can be conveniently explored with the aid of the model. We have found the GUM Workbench software very useful in this respect. It was found that the calibration graph method gives generally results with lower (around 1.3 times) relative uncertainty than the standard addition method. Taking into account the uncertainties, the methods are comparable as the combined uncertainties overlap.

The largest contributions to the combined uncertainty in both cases come from uncertainty of the recovery value: 56.7% and 33.2% in the case of the calibration graph and standard addition

methods, respectively, clearly indicating the high importance of taking sample preparation into account in uncertainty estimation.

## 7 Electronic Supplementary Material Available

Detailed description of quantifying the uncertainty components is available in GUM Workbench files `calib_curve_method.smu` and `stnd_addition_method.smu`. The files contain the mathematical models (with additional comments), descriptions, values and uncertainties of all the input quantities (again in several cases comments have been added detailing the origin of the uncertainty estimates) and the full uncertainty budgets together with uncertainty contributions from different input quantities. The model and data can be changed and new budget calculated and analysed. For those readers who do not have the GUM Workbench software the description is also available in PDF files `calib_curve_method.pdf` and `stnd_addition_method.pdf`. The PDF files contain all the same information, described above. This material is available via the Internet at <http://link.springer.de>.

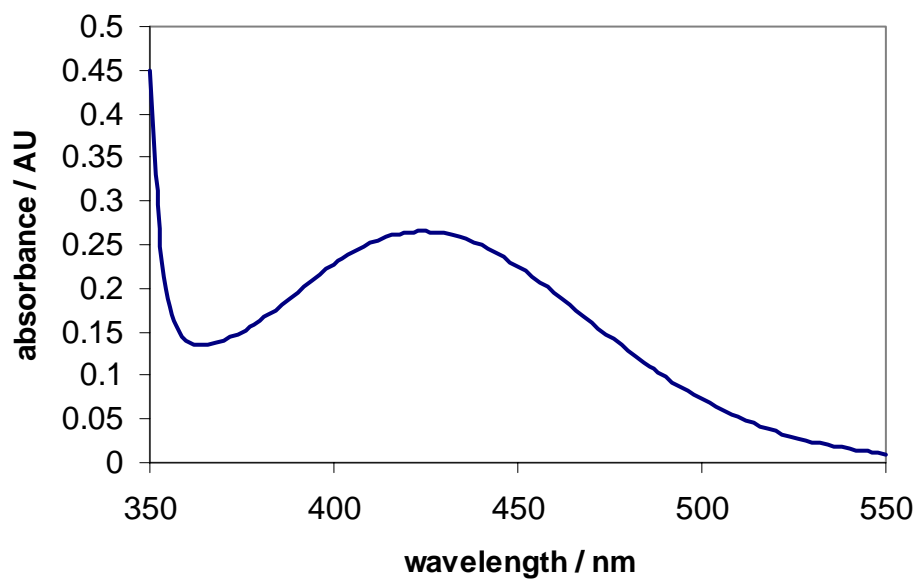
## 8 Acknowledgments

We are deeply indebted to Dr. Viljar Pihl and Dr. Koit Herodes for valuable suggestions. This work was supported by the Estonian Science Foundation Grant 5475 and by EC JRC IRMM who sponsored the copies of the GUM Workbench software via its TrainMiC programme.

## 9 References

1. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (2000) 2nd ed, Ellison S L R, Rösslein M, Williams A Eds, EURACHEM/CITAC
2. Anglov T, Petersen IM, Kristiansen J (1999) *Accred Qual Assur* 4:504-510
3. Ramachandran R, Rashmi (1999) *Analyst* 124:1099-1103
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/](http://www.ut.ee/katsekoda/GUM_examples/)
10. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, (1993) BIPM IEC IFCC ISO IUPAC IUPAP OIML, ISO, Geneva
11. The GUM Workbench package is available from Metrodata GmbH, <http://www.metrodata.de/>
12. Van der Veen AMH, Pauwels J (2000) *Accred Qual Assur* 5:464-469
13. Tanaka M, Girard G, Davis R, Peuto, A, Bignell N (2001) *Metrologia* 38:301-309
14. Bremser W, Hässelbarth W (1998) *Accred Qual Assur* 3:106-110
15. Kessel R (2003) A Novel Approach to Uncertainty Evaluation of Complex Measurements in Isotope Chemistry, Dissertation for the Degree of Doctor in Science, University of Antwerp, 2003. Available at [http://www.metrodata.de/pdf/PhD\\_Thesis\\_Ruediger\\_Kessel\\_2003.pdf](http://www.metrodata.de/pdf/PhD_Thesis_Ruediger_Kessel_2003.pdf)
16. Tellinghuisen J (2000) *Fresenius J Anal Chem* 368:585-588
17. Centner V, Massart DL, de Jong S (1998) *Fresenius J Anal Chem* 361:2-9

**Fig. 1 Spectrum of the Complex of Fe with Sulphosalicylic Acid.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Molar concentration of the complex is  $3.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . The spectrum has been scanned with Perkin Elmer Lambda 2S UV-Vis spectrophotometer (Slit width 2 nm, data point interval 2 nm, scanning speed 240 nm/min, smooth factor 2).

Fig. 2 Dependence of the  $U_{rel}(w_{Fe})$  on the weight of metallic iron taken for preparation of the iron stock solution. ▲ – calibration curve method; ● – standard addition method.

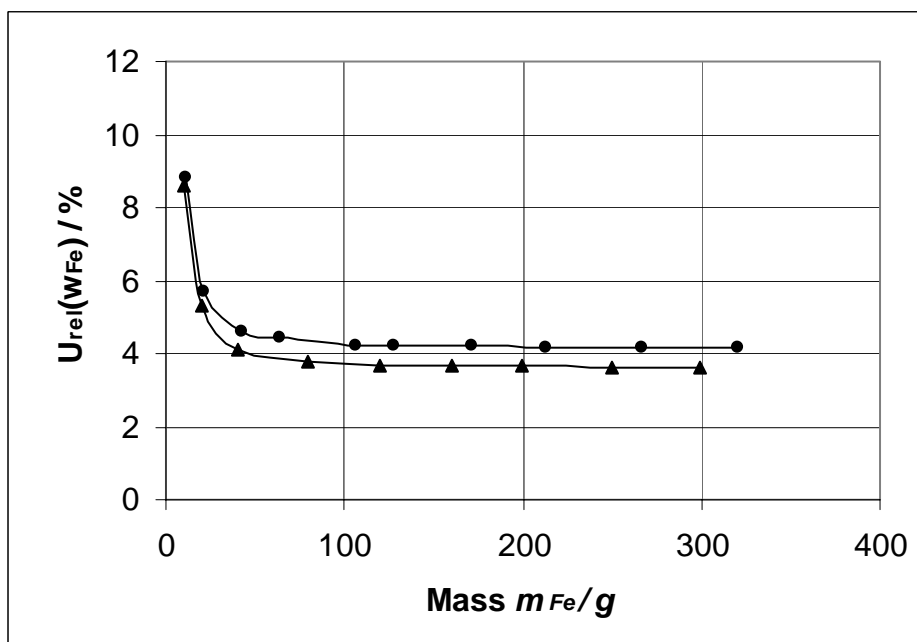
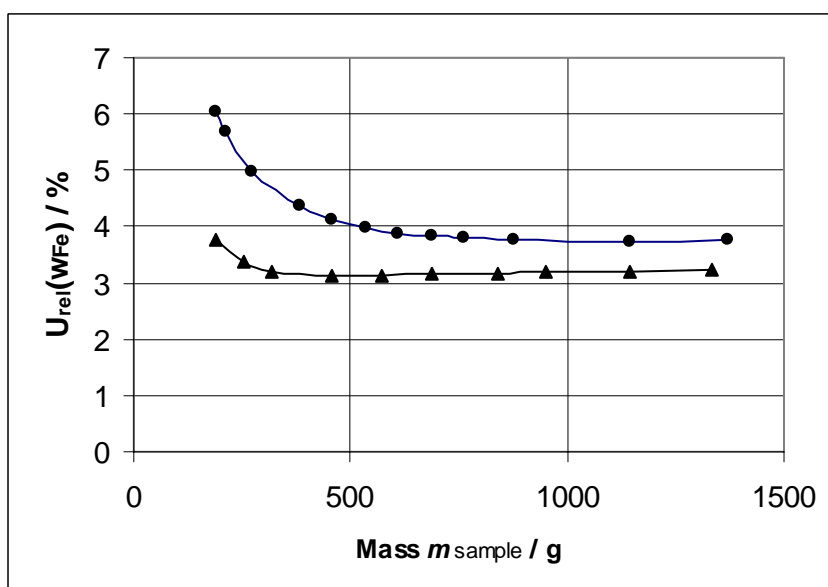
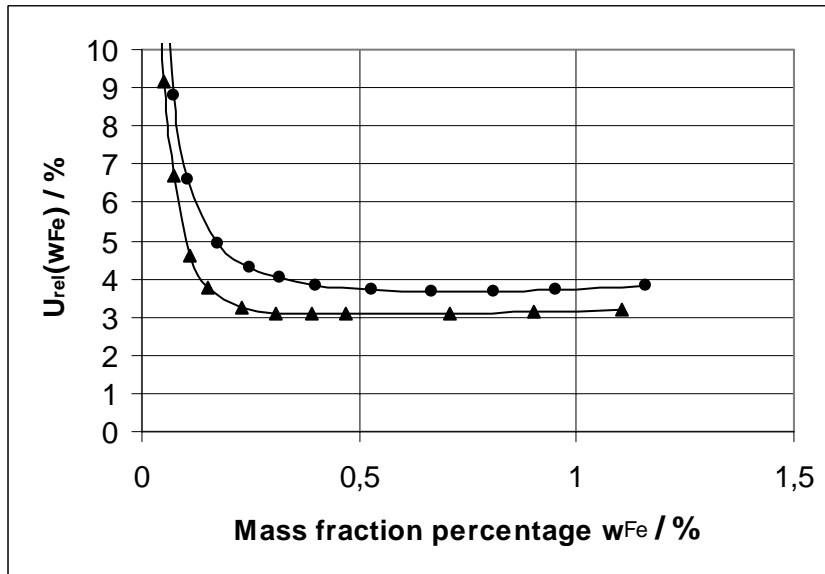


Fig. 3 Dependence of the  $U_{rel}(w_{Fe})$  on the mass of the sample taken for the analysis. ▲ – calibration curve method; ● – standard addition method.



**Fig. 4** Dependence of the relative uncertainty of the iron content of the sample on the iron content itself. ▲ – calibration curve method; ● – standard addition method.



**Table 1. The uncertainty budgets of the calibration graph method under various experimental conditions.**

<b>The experimental parameters<sup>a</sup></b>										
$m_{\text{Fe}}^b$	$\mathbf{m}_{\text{Fe}}^b$	102.8	102.8	102.8	51.4	102.8	205.6	102.8	102.8	102.8
$m_{\text{sample}}$	$\mathbf{m}_{\text{sample}}$	186.4	279.6	559.2	372.8	372.8	372.8	279.6	279.6	279.6
$w_{\text{Fe}}$	$\mathbf{w}_{\text{Fe}}$	0.3086	0.3084	0.3082	0.3083	0.3083	0.3083	0.1248	0.3084	0.6736
<b>Expanded uncertainties (<math>k = 2</math>), absolute and relative<sup>a</sup></b>										
$U$		0.01074	0.00960	0.00928	0.01030	0.00946	0.00924	0.00696	0.00960	0.02140
$U_{\text{rel}}^e$		3.48	3.11	3.01	3.34	3.07	3.0	5.57	3.11	3.17
<b>Uncertainty budgets (contributions of various input quantities <math>x_i</math>)<sup>d</sup></b>										
$u(A, \text{rep})$	$\mathbf{A}_0^f$	6.2	3.6	1.0	1.8	2.1	2.2	3.8	3.6	0.5
$u(A, \text{drift})$	$\mathbf{A}_{\text{drift}}$	8.4	12.9	11.2	13.1	15.5	16.3	8.3	12.9	11.2
$u(A, \text{roun})$	$\mathbf{A}_{\text{roun}}$	3.1	1.7	0.5	0.8	1.0	1.0	1.8	1.7	0.2
$u(A_1, \text{rep})$	$\mathbf{A1}_0$	1.7	0.5	0	0	0.1	0.1	1.2	0.5	0
$u(A_1, \text{drift})$	$\mathbf{A1}_{\text{drift}}$	3.2	0.9	0	0.2	0.2	0.2	32.6	0.9	1.9

$u(A_1, \text{roun})$	$A1_{\text{roun}}$	0.8	0.2	0	0	0	0	0.6	0.2	0
$u(A_2, \text{rep})$	$A2_0$	0.8	0.3	0	0	0.1	0.1	0.6	0.3	0
$u(A_2, \text{drift})$	$A2_{\text{drift}}$	3.8	1.4	0	0.4	0.5	0.5	14.8	1.4	0.1
$u(A_3, \text{drift})$	$A3_{\text{drift}}$	2.2	1.2	0.3	0.6	0.7	0.7	4.0	1.2	0.4
$u(A_4, \text{drift})$	$A4_{\text{drift}}$	0.1	0.6	1.3	0.7	0.9	0.9	0	0.6	2.7
$u(A_5, \text{drift})$	$A5_{\text{drift}}$	1.8	0	3.6	0.9	1.0	1.1	3.0	0	7.1
$u(m_{\text{Fe}}, \text{rep})$	$m_{\text{Fe}0}$	4.8	6.0	6.3	20.6	6.1	1.6	1.9	6.0	5.7
$u(m_{\text{sample}}, \text{rep})$	$m_{\text{sample}}$	1.4	0.8	0.2	0.4	0.5	0.5	0.1	0.8	0.4
$u(V_{1,\text{st}}, \text{rep})$	$V1_{\text{strep}}$	4.2	1.3	0	0.2	0.3	0.3	3.1	1.3	0.2
$u(V_{2,\text{st}}, \text{rep})$	$V2_{\text{strep}}$	2.1	0.8	0	0.2	0.2	0.3	1.4	0.8	0
$u(V_{3,\text{st}}, \text{rep})$	$V3_{\text{strep}}$	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0
$u(V_{4,\text{st}}, \text{rep})$	$V4_{\text{strep}}$	0.4	1.8	4.3	2.5	2.9	3.1	0	1.8	4.8
$u(V_{5,\text{st}}, \text{rep})$	$V5_{\text{strep}}$	0.5	0	1.0	0.2	0.3	0.3	0.6	0	1.5
$u(V_5, \text{cal})$	$V5_{\text{cal}}$	0.5	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.2	0.7	0.7

$u(V_{5, rep})$	$V_{5, rep}$	5.4	6.8	7.2	5.9	7.0	7.3	2.1	6.8	6.5
<b>R</b>	<b>R</b>	44.0	55.1	58.8	47.8	56.7	59.4	17.2	55.1	52.8

---

<sup>a</sup> All masses are given in milligrams,  $w_{Fe}$  and its absolute uncertainty are given in percentages. The fifth data column corresponds to the actual example described in text. <sup>b</sup> The input quantity in the left column is given as in text, in the right column as in the GUM Workbench files. <sup>c</sup> Standard uncertainties of the input quantities  $x_i$  that have the strongest influence on the final result. In the left column the uncertainty is given as in text, in the right column the respective quantity is given as in the GUM Workbench files. <sup>d</sup> The uncertainty contributions are given in percentages from the overall uncertainty (uncertainty indexes). <sup>e</sup> The relative combined uncertainty of the iron mass fraction in percent is  $\frac{U}{w_{Fe}} \cdot 100\%$ . <sup>f</sup> The absorbance values  $A_1$  to  $A_5$  and the sample solution absorbance  $A$  are 0.100, 0.170, 0.240, 0.302, 0.370 and 0.223, respectively.

**Table 2. The uncertainty budgets of the standard addition method under various experimental conditions.**

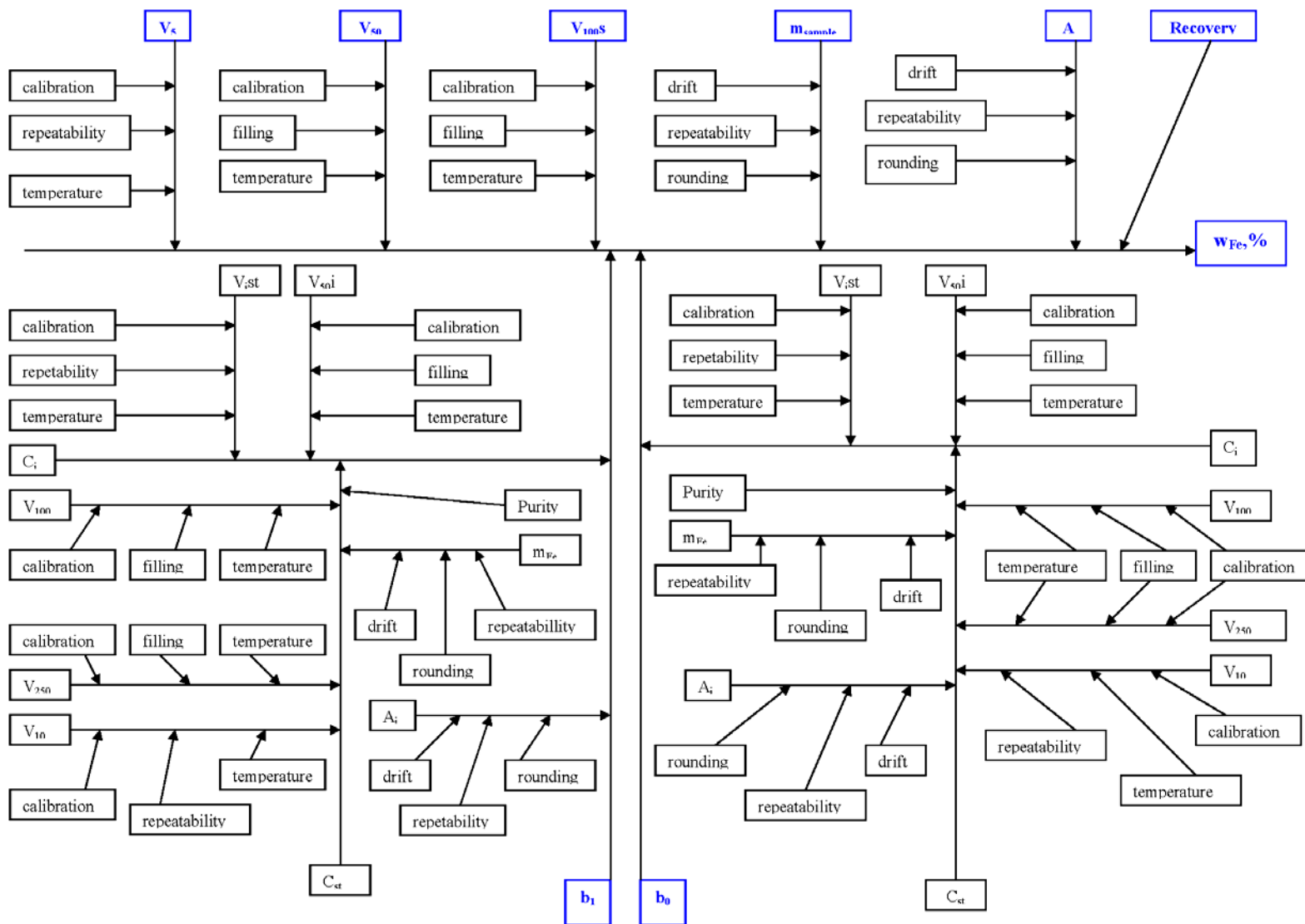
<b>The experimental parameters<sup>a</sup></b>											
$m_{\text{Fe}}^b$	$\mathbf{m}_{\text{Fe}}^b$	106.8	106.8	106.8	53.4	106.8	213.6	106.8	106.8	106.8	106.8
$m_{\text{sample}}$	$\mathbf{m}_{\text{sample}}$	218.2	609.3	872.6	436.3	436.3	436.3	436.3	436.3	436.3	436.3
$w_{\text{Fe}}$	$\mathbf{w}_{\text{Fe}}$	0.3325	0.2954	0.3099	0.3174	0.3174	0.3174	0.1768	0.2471	0.4018	0.4865
<b>Expanded uncertainties (<math>k = 2</math>), absolute and relative<sup>a</sup></b>											
$U$	$\mathbf{U}_C$	0.0169	0.01128	0.01138	0.01336	0.01272	0.01256	0.00872	0.01064	0.01538	0.01816
$U_{\text{rel}}^c$	$\mathbf{U}_{\text{rel}w_{\text{Fe}}}$	5.08	3.82	3.67	4.21	4.01	3.96	4.93	4.30	3.83	3.73
$u(x_i)^c$		<b>Uncertainty budgets (contributions of various input quantities <math>x_i</math>)<sup>d</sup></b>									
$u(A_1, \text{rep})$	$\mathbf{A1}^f$	4.4	1.9	1.3	2.3	2.6	2.6	4.2	3.2	2.0	1.7
$u(A_1, \text{drift})$	$\mathbf{A1}_{\text{drift}}$	2.3	4.6	6.0	3.4	3.7	3.8	2.4	3.1	4.4	5.4
$u(A_1, \text{roun})$	$\mathbf{A1}_{\text{roun}}$	2.2	0.9	0.6	1.2	1.3	1.3	2.1	1.6	1.0	0.8

$u(A_2, rep)$	<b>A2</b>	2.3	0.9	0.6	1.2	1.3	1.3	2.2	1.6	1.0	0.8
$u(A_2, drift)$	<b>A2<sub>drift</sub></b>	5.6	5.1	5.4	4.8	5.3	5.4	5.6	5.4	5.3	5.1
$u(A_2, roun)$	<b>A2<sub>roun</sub></b>	1.1	0.4	0.6	0.2	0.6	0.6	1.1	0.8	0.5	0.4
$u(A_3, rep)$	<b>A3</b>	0.8	0.3	0.2	0.4	0.4	0.4	0.8	0.6	0.3	0.2
$u(A_3, drift)$	<b>A3<sub>drift</sub></b>	4.4	2.8	2.3	2.9	3.2	3.3	4.3	3.7	2.9	2.6
$u(A_3, roun)$	<b>A3<sub>roun</sub></b>	0.4	0.1	0	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	0.1	0.1
$u(A_4, rep)$	<b>A4</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$u(A_4, drift)$	<b>A4<sub>drift</sub></b>	0.7	0.1	0	0.2	0.2	0.2	0.6	0.4	0.1	0
$u(A_4, roun)$	<b>A4<sub>roun</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$u(A_5, rep)$	<b>A5</b>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
$u(A_5, drift)$	<b>A5<sub>drift</sub></b>	2.0	2.7	3.3	2.3	2.6	2.6	2.1	2.4	2.8	3.0
$u(A_5, roun)$	<b>A5<sub>roun</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$u(A_6, rep)$	<b>A6</b>	1.1	0.7	0.6	0.8	0.8	0.9	1.1	1.0	0.8	0.7
$u(A_6, drift)$	<b>A6<sub>drift</sub></b>	21.3	19.2	18.7	17.8	19.6	20.1	21.2	20.3	19.1	18.9

$u(A_6, \text{roun})$	$A_{6\text{roun}}$	0.5	0.3	0.2	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3
$u(m_{\text{Fe}}, \text{rep})$	$m_{\text{Fe}0}$	2.1	0.1	4.0	12.1	3.3	0.9	2.2	2.9	3.6	3.8
$u(m_{\text{sample}}, \text{rep})$	$m_{\text{sample}0}$	0.5	3.7	0	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
$u(V_{1,\text{st}}, \text{rep})$	$V_{1\text{strep}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$u(V_{2,\text{st}}, \text{rep})$	$V_{2\text{strep}}$	6.2	2.5	1.6	3.1	3.4	3.5	6.0	4.4	2.7	2.0
$u(V_{3,\text{st}}, \text{rep})$	$V_{3\text{strep}}$	2.3	0.8	0.5	1.0	1.2	1.2	2.2	1.5	0.9	0.6
$u(V_{4,\text{st}}, \text{rep})$	$V_{4\text{strep}}$	2.2	0.3	0	0.6	0.6	0.6	2	1.1	0.3	0.1
$u(V_{5,\text{st}}, \text{rep})$	$V_{5\text{strep}}$	6.0	6.7	5.3	5.5	6.0	6.2	6.1	6.1	5.8	5.5
$u(V_{6,\text{st}}, \text{rep})$	$V_{6\text{strep}}$	6.1	3.6	3.0	4.1	4.5	4.7	5.9	5.2	4.0	3.4
$u(V_{2\text{sol}1}, \text{rep})$	$V_{2\text{sol}1\text{rep}}$	0.4	1.1	1.5	0.8	0.8	0.9	0.4	0.6	1.0	1.3
$R$	$R$	20.6	36.5	39.6	30.1	33.2	22.0	22.0	28.7	36.4	38.2

<sup>a</sup> All masses are given in milligrams,  $w_{Fe}$  and its absolute uncertainty are given in percentages. The fifth data column corresponds to the actual example described in text. <sup>b</sup> The input quantity in the left column is given as in text, in the right column as in the GUM Workbench files. <sup>c</sup> Standard uncertainties of the input quantities  $x_i$  that have the strongest influence on the final result. In the left column the uncertainty is given as in text, in the right column the respective quantity is given as in the GUM Workbench files. <sup>d</sup> The uncertainty contributions are given in percentages from the overall uncertainty (uncertainty indexes). <sup>e</sup> The relative combined uncertainty of the iron mass fraction in percent is  $\frac{U}{w_{Fe}} \cdot 100\%$ . <sup>f</sup> The absorbance values  $A_1$  to  $A_6$  are 0.086, 0.161, 0.233, 0.301, 0.369 and 0.434, respectively.

**Scheme 1. Fishbone Scheme of the Uncertainty Propagation.**



## **Lisa 9**

Ilmunud artikkel.

Lauri Jalukse  
Eve Koort  
Julia Traks  
Ivo Leito

## GUM Workbench as measurement modelling and uncertainty estimation software: experience at University of Tartu

Received: 21 January 2003  
Accepted: 16 April 2003  
Published online: 16 August 2003  
© Springer-Verlag 2003

Electronic Supplementary Material  
Supplementary material is available  
in the online version of this article at  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00769-003-0663-3>

L. Jalukse · E. Koort · J. Traks · I. Leito (✉)  
Institute of Chemical Physics,  
University of Tartu,  
Jakobi 2, 51014 Tartu, Estonia  
e-mail: leito@ut.ee  
Tel.: +372-7-375259  
Fax: +372-7-375264

**Abstract** Experience with the GUM Workbench software at the University of Tartu is described. Although primarily meant for measurement uncertainty estimation, the scope of use of GUM Workbench is significantly broader: it allows one to analyse one's measurement procedure and to find out how to improve it. The most important features of the software in addition to providing the measurement uncertainty for a specific measurement procedure are the possibilities of finding out what are the main contributors to the measurement uncertainty and presenting the whole measurement procedure—

description, equations, data and comments—in a very clear and accessible way. The usefulness of these features in teaching is specifically stressed.

**Keywords** Measurement uncertainty · ISO method for uncertainty estimation · Uncertainty budget · Modelling of measurements

### Introduction

In this paper we describe our experience with the GUM Workbench (Metrodata GmbH [1]) measurement uncertainty estimation software (below: GWB) at the Chair of Analytical Chemistry, University of Tartu. We started introducing GUM Workbench software for measurement modelling and measurement uncertainty estimation around 1.5 years ago. Now GWB has acquired a secure place among the software packages that we routinely use. The contents of this paper apply to the version 1.3 of GUM Workbench.

To provide a real-life example to support the main points below a sample file (HCl.smu) is available as electronic supplementary material. The file presents an uncertainty estimation procedure for a simple titration experiment. For those readers who do not have the GWB software, we have also included the report generated by GWB in Adobe Acrobat format (HCl.pdf).

### The main features of the GUM Workbench software

The way of working with GWB essentially follows the ISO GUM [2] and the EURACHEM Guide. [3] According to these, the estimation of measurement uncertainty consists of the following steps: 1. Specifying the measurand (definition of the mathematical model); 2. Identification of the sources of uncertainty; 3. Modification of the model (if necessary); 4. Quantification of the uncertainty components (the input quantities); 5. Calculating combined uncertainty. The steps 1 to 4 are executed by the user with the help of the program. The program records the model, the input quantities and the interim quantities (quantities that are calculated from the input quantities but are not measurement results, eg  $V_b$  and  $V_{HCl}$  in the sample file). Step 5 is executed by the program. This saves the user from the tedious mathematical operations (calculation of partial derivatives, etc.) and allows the user to concentrate fully on the physical or chemical essence of his/her measurement. During this

step the program calculates the uncertainty of the measurement result and the uncertainty budget (showing the relative influence of each input quantity on the uncertainty of the result).

**We strongly believe that GWB should by no means be considered as simply a measurement uncertainty estimation software. Its scope of use is significantly broader: it allows one to analyse one's measurement procedure and to find out how to improve it.** In fact, the numerical value of the measurement uncertainty is in our opinion not the most important result delivered by GWB. The most important are the following two possibilities:

1. **The possibility of “seeing inside the measurement procedure”** by means of the uncertainty budget delivered by GWB, that is, to see from which operations of the measurement procedure the uncertainty mainly comes from. In the example HCl.smu the main contribution (51.6%) to the uncertainty comes from the repeatability of the titration. The repeatability contribution is followed by the uncertainty due to the end-point detection (28.6%) and the uncertainty of the concentration of the borax solution (12.7%). So these three are the aspects of the measurement to pay particular attention to.
2. **The possibility of “playing” with the measurement**, that is, to explore how the uncertainty of the measurement result responds to changes in the conditions of the measurement. Questions like “do I need a volumetric flask with lower uncertainty for preparing this solution?”, “do I need more precise temperature control in my room?”, “what, if I use lower quality (cheaper!) chemicals?”, etc can be well answered with the aid of GWB. For example, in the example provided in the HCl.smu file the calibration standard uncertainty of the pipette is 0.003 ml. Its contribution to the overall uncertainty (which is  $\pm 0.0011$  mol/l,  $k=2$ ) is 0.3%. The question arises: is it necessary to calibrate that pipette at all? Why not use it as it comes with the uncertainty  $\pm 0.03$  ml? Substituting the uncertainty  $\pm 0.03$  ml gives the overall uncertainty 0.0012 mol/l and the contribution of the calibration uncertainty of the pipette is now 8.7%. We see, that there is an increase in the overall uncertainty. Thus, as calibration of a pipette is neither a big job nor has to be done frequently, it is advisable to calibrate the pipette for this work.

We have found both of these features especially advantageous for teaching. It is very useful for students if they can clearly see what are the most important uncertainty sources of their measurement procedures and if they can test how different changes in measurement procedure affect the measurement uncertainty.

A few more features should be outlined here:

- **Clarity.** This is another important advantage of GUM Workbench. Formulas and data are kept distinctly

separate, are visible and are very well organised by the program. Comments can be added to both the model and the data sections. When speaking about uncertainty estimation, the clarity of GWB is by far superior to most spreadsheet packages (which are the most frequently used data analysis packages here), where the formulas are presented in a rather unfriendly way and the organisation of the data is fully dependent on the user. The strict organisation of data in GWB imposes a certain discipline on the user and prevents working in a sloppy way. For example, for all the input quantities, uncertainties have to be specified—there are no default values. As long as any of these uncertainties is missing, the uncertainty of the output quantity cannot be calculated.

The clarity feature is also very important in teaching. It is not unusual to see a student who is completely lost in his/her spreadsheet file of uncertainty estimation. With GWB this is far less likely.

- **The Reporting Feature.** The user can get a full well-organised overview of the measurement by printing the report (either on screen or on a printer). The report for the sample file is available as HCl.pdf file in the Electronic Supplementary Material.
- **One Uncertainty Component per Quantity.** The philosophy of GWB is that every quantity has only one uncertainty component. At first this may seem an obstacle, because for, say, the uncertainty of a volume of a pipette it is common to assume 3 uncertainty components: the repeatability contribution, the uncertainty of the stated volume of the pipette (the calibration uncertainty) and the uncertainty due to incomplete temperature control. There is, however, a very easy way to include all the components, that is also used in the HCl.smu file: the volume of the pipette  $V_b$  is presented as sum of three quantities:  $V_{b0}$ ,  $V_{b\text{rep}}$  and  $V_{b\text{temp}}$ . Their uncertainties are the respective uncertainty components. The value of the volume is contained in  $V_{b0}$ , the values of the two others are 0 ml.
- **Linear Regression.** Linear regression is not explicitly included in version 1.3 of GWB. However, this is not an obstacle to the use of linear regression. The regression equations that can be found in any statistics textbook can be introduced manually and the regression performed. This way of performing linear regression has the advantage that the contribution of every single data point to the overall result can be tracked. We will return to this topic in a separate paper.

---

## Suggestions

We are convinced that the GWB package could and should be more popular among the analysts than it currently is. Below we will try to make a few suggestions on how, we believe, this could be achieved.

**Need for Chemical Analysis Examples.** There are very few chemical analysis examples publicly available (either for download on the web or as electronic supplementary information to articles published in journals, etc). There are examples for downloading at <http://www.metrodata.de/> but most of them are for physical measurements. Based on our experience, we believe that this lack of chemical examples may be the most important obstacle for wider popularity of GWB.

**The number of input quantities in the educational and demonstration versions of GWB.** The main problem with this educational version of GWB is that the number of input quantities is limited to 10. This is enough for a simple titration experiment (in the example discussed here there are 7 input quantities) but is far below the needs of more complex measurements. Thus, there is the danger that the potential user will not get the "flavour" of the program from the demo version with just 10 input parameters. We have found that for instrumental analysis with a calibration line, sample preparation, etc the number of input parameters tends to be in the range of 60 to 90. We suggest that the limit on the number of input parameters in the demonstration version should be increased to at least 40 or even better removed altogether and other protection mechanisms used.

The number of input quantities in the educational and demonstration versions is directly related to the chemical analysis examples suggestion. If there are sophisticated examples available to download but the potential user does not have a means to view them then they are of little use.

**Technical Suggestions.** GWB is in general a well-written package, but some possibilities for improvement are noted here:

1. The data input is currently somewhat clumsy. There should be a more convenient alternative, preferably a spreadsheet-like approach.

2. If there is a problem (data omission, etc) then in large files it is difficult to find where the problem is. All that the user can see are "not valid!" labels besides many quantities. It would be helpful if the program could point out where the data are missing (in case of data omission).
3. The interim quantities (interim results) with their uncertainties are presented in the uncertainty budget on the screen but they are missing from the printed report. They should also be included in the printed report.

---

## Conclusions

GWB is a very good software program for modelling measurement procedures. It allows one to find out what the main sources of uncertainty of a given measurement are and how the uncertainty could be reduced. It is equally suited for a wide range of measurement problems ranging from very simple to very complex measurement procedures. The program allows a very clear presentation of even very complex measurements.

In the field of chemical analysis there are currently not many application examples of GWB files publicly available. We are convinced that it would greatly enhance the popularity of GWB if more examples of its use (possibly with comments and explanations) were available (say, on the web page of Metrodata GmbH, Eurachem, etc) for existing and potential users to download and study.

**Acknowledgements** This work was supported by Grant 5475 from the Estonian Science Foundation and by EC JRC IRMM who sponsored the copies of the GWB software via its TrainMiC programme. We are deeply indebted to the chief metrologist of the University of Tartu, Dr. Olev Saks, for his valuable advice and to Koit Herodes for his comments on the manuscript. This work was carried out as a part of master training of L.J., E.K. and J.T.

---

## References

1. On the Internet: <http://www.metrodata.de/>
2. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, (1993) BIPM IEC IFCC ISO IUPAC IUPAP OIML, ISO, Geneva
3. Ellison S L R, Rösslein M, Williams A (eds) (2000) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement 2<sup>nd</sup> edn. EURACHEM/CITAC