



**Model:** Oznaczanie kadmu wydzielanego z wyrobów ceramicznych-poziomy

Opis:1. Kondycjonowanie próbki w 22 °C. Oznacza się powierzchnię metalu.

2. Próbkę napełnia się 4 % roztworem kwasu octowego do poziomu 1 mm poniżej punktu przelania ,m mierzonego od górnego brzegu próbki.

3. Wymagana lub użytą ilość kwasu octowego 4 % zapisuje się z dokładnością +2 %.

4. Próbkę pozostawia się w temperaturze (22+2) °C w ciągu 24 godzin.

5. Po odstaniu roztwór miesza się. żeby go ujednorodnić, pobiera się próbkę analityczną i jeśli potrzeba analizuje metodą AAS przy odpowiedniej długości fali z wykorzystaniem krzywej kalibracyjnej wyznaczonej metodą najmniejszych kwadratów.

6. Oblicza się wynik i przedstawia do jako ilość ołowiu i/lub kadmu w całej objętości roztworu ekstrahującego, wyrażoną w miligramach ołowiu lub kadmu na litr objętości.

Wartość 0,231

Niepewność złożona : 0,0351 µg/m<sup>3</sup>

Współczynnik rozszerzenia 2 P=95 %

Niepewność rozszerzona 0,0702 µg/m<sup>3</sup>

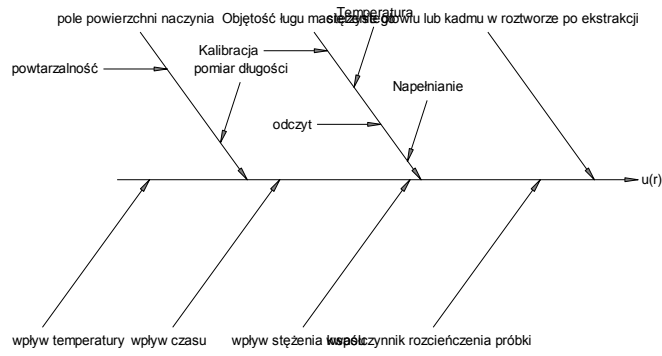
$$r = c_0 \cdot V_L / 1000 / \alpha_v \cdot d \cdot f_{\text{kwas}} \cdot f_{\text{czas}} \cdot f_{\text{temp}}$$

$$V_L = N + T + O + K$$

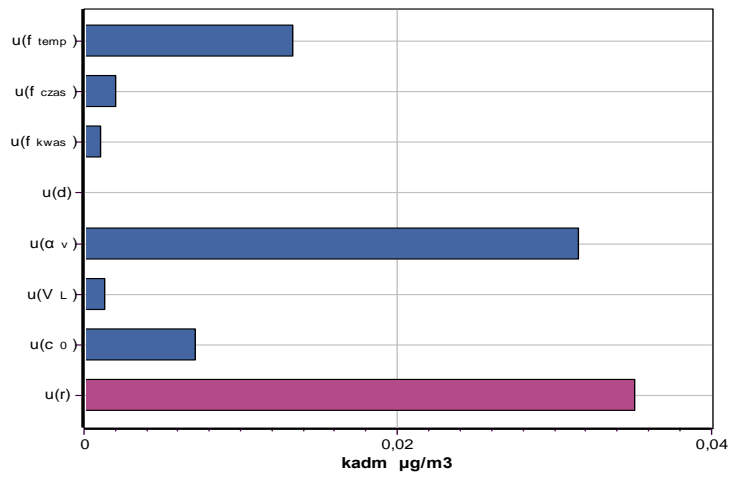
$$\alpha_v = dl + pow$$

Symbol	Nazwa składowej	Rozkład prawd.	Estymata	Niepewność standardowa u(x)	Współczynnik czułości	Udział w złożonej niepewności standardowej ui(y)
c <sub>0</sub>	stężenie ołowiu lub kadmu w roztworze po ekstrakcji	-	1,6491	0,0509	0,1401	0,00713
V <sub>L</sub>	Objętość ługu macierzystego	-	332	1,829	0,000696	0,001272
α <sub>v</sub>	pole powierzchni naczynia	-	2,37	0,324	-0,0975	-0,03154
d	współczynnik rozcieńczenia próbki	-	1	do zaniechania	-	-
f <sub>kwas</sub>	wpływ stężenia kwasu	prostokątny	1	0,00462	0,231	0,001067
f <sub>czas</sub>	wpływ czasu	prostokątny	1	0,00866	0,231	0,002001
f <sub>temp</sub>	wpływ temperatury	prostokątny	1	0,0577	0,231	0,01334
r			0,231			0,0351

## Wykres struktury modelu



## Wykres udziałów niepewności poszczególnych składowych



## Szczegółowe dane dla poziomu nr 1 p1

**C0** stężenie ołowiu lub kadmu w roztworze po ekstrakcji

Wartość: 1,6491 mg/dm<sup>2</sup>

Sposób ustalenia : z krzywej kalibracji

**Krzywa kalibracji** X: stężenie ołowiu lub kadmu w roztworze po ekstrakcji Y: absorbancja

Lp.	X	Y
1	1	0,1
2	2	0,2
3	3	0,33
4	4	0,44
5	5	0,55

### Wyniki obliczeń

Współczynnik nachylenia prostej	b	0,11400
Współczynnik przesunięcia prostej	a	-0,018000
Wariancja całkowita dla prostej regresji	RSS	0,00005333
Reszkowe odchylenie standardowe	RSD	0,007303
Odchylenie stand. współcz. przesunięcia	Sa	0,0076594
Odchylenie stand. współcz. pochylenia	Sb	0,00230940
Współczynnik korelacji liniowej zmiennych	r	0,99938

Niepewność standardowa: 0,0509 mg/dm<sup>2</sup>

Komentarz:

Ilość wymytego kadmu oblicza się na podstawie krzywej kalibracji wykreślonej ręcznie.

W tym celu z roztworu wzorcowego kadmu o stężeniu 500+0,5 mg/l sporządza się pięć wzorcowych roztworów kalibracyjnych. Stosuje się dopasowanie równania regresji metodą najmniejszych kwadratów przy założeniu, że niepewności wartości odczytanych (na osi x) są znacznie mniejsze niż niepewności wartości rzędnych (na osi y).

### N Napełnianie

Wartość: 0 ml

Sposób ustalenia : wartość obliczana z uwzględnieniem rozkładu trójkątnego

Błąd graniczny: 1,66 ml

Niepewność standardowa: 0,678 ml

Komentarz:

Napełnianie: Metoda empiryczna wymaga napełniania naczynia 'do 1 mm od brzegu',

W przypadku typowych naczyń stołowych lub kuchennych, 1 mm stanowi około 1% wysokości naczynia. Naczynie będzie więc napełnione w 99,5%+0,5% objętości (tzn. VL będzie wynosić w przybliżeniu 0,995+0,005 objętości naczynia).

### T Temperatura

Wartość: 0 ml

Sposób ustalenia : wartość wpisywana bezpośrednio

Niepewność standardowa: 0,08 ml

Komentarz:

Temperatura kwasu octowego ma wynosić (22±2) °C. Ten zakres temperatury powoduje niepewność oznaczenia objętości ze względu na znacznie większy współczynnik rozszerzalności objętościowej cieczy w porównaniu ze współczynnikiem rozszerzalności objętościowej naczynia.

## O odczyt

Wartość: 332 ml

Sposób ustalenia : wartość obliczana z uwzględnieniem rozkładu trójkątnego

Błąd graniczny: 3,32 ml

Niepewność standardowa: 1,355 ml

Komentarz:

Objętość zazwyczaj zapisuje się w praktyce z dokładnością 2%, gdyż cylinder miarowy daje niepewność około 1% (tj, 0,01 VL). Niepewność standardową oblicza się przy założeniu rozkładu trójkątnego.

## K Kalibracja

Wartość: 0 ml

Sposób ustalenia : wartość obliczana z uwzględnieniem rozkładu trójkątnego

Błąd graniczny: 2,5 ml

Niepewność standardowa: 1,021 ml

Komentarz:

Kalibracja: Objętość kalibruje się zgodnie ze specyfikacją producenta w zakresie +25 ml w przypadku cylindra miarowego pojemności 500 ml. Niepewność standardową oblicza się przy założeniu rozkładu trójkątnego.

## dl pomiar długości

Wartość: 0 dm

Sposób ustalenia : wartość obliczana z uwzględnieniem rozkładu normalnego  $P=95\%$ ,  $k=1,96$

Błąd graniczny: 0,02 dm

Liczba operacji: 2

Niepewność standardowa: 0,01443 dm

Komentarz:

Całkowite pole powierzchni naczynia jako próbki obliczono na podstawie zmierzonych jego wymiarów i wynosi ono 2,37 dm<sup>2</sup>. Ponieważ naczynie jest w przybliżeniu cylindryczne, ale nie jest idealnie regularne, pomiary oszacowano, że dokładność pomiarów wynosi do 2 mm przy przedziale ufności 95%. Typowe wymiary zawierają się w granicach od 1,0 dm do 2,0 dm, co prowadzi do oszacowania niepewności ich pomiaru równej 1 mm (po podzieleniu wartości przy 95% ufności przez 1,96). Pomiary pola powierzchni na ogół wymagają dwóch pomiarów długości : wysokości i szerokości (tutaj 1,45 dm i 1,64 dm, odpowiednio)

## pow powtarzalność

Wartość: 2,37 dm<sup>2</sup>

Sposób ustalenia : z powtarzalności metody

Poziom: 1

Nr	Odczyt 1	Odczyt 1
1	0,133	0
2	0,444	0
3	0,456	0
4	0,5656	0
5	0,55	0

Wyniki obliczeń:

$n = 5$     $s = 0,323$

Niepewność standardowa: 0,323 dm<sup>2</sup>

Komentarz:

Ponieważ naczynie (przedmiot badany) nie ma idealnego kształtu geometrycznego, istnieje również niepewność obliczania każdego pola powierzchni, w tym przykładzie oszacowano, że taki udział niepewności stanowi dodatkowo 5 % przy przedziale ufności 95%.

#### **d współczynnik rozcieńczenia próbki**

Wartość: 1

Sposób ustalenia : nie ustalana - do pominięcia

Niepewność standardowa: 0

Komentarz:

W niniejszym przykładzie rozcieńczanie roztworu ługu poekstrakcyjnego nie było konieczne, zatem tego udziału niepewności nie brano pod uwagę.

#### **f<sub>kw</sub> wpływ stężenia kwasu**

Wartość: 1 mg/dm<sup>2</sup>

Sposób ustalenia : wartość obliczana z uwzględnieniem rozkładu prostokątnego

Błąd graniczny: 0,008 mg/dm<sup>2</sup>

Niepewność standardowa: 0,00462 mg/dm<sup>2</sup>

#### **f<sub>cz</sub> wpływ czasu**

Wartość: 1 mg/dm<sup>2</sup>

Sposób ustalenia : wartość obliczana z uwzględnieniem rozkładu prostokątnego

Błąd graniczny: 0,015 mg/dm<sup>2</sup>

Niepewność standardowa: 0,00866 mg/dm<sup>2</sup>

Komentarz:

W przypadku względnie powolnych procesów takich jak wmywanie (ługowanie), ilość wmywana będzie w przybliżeniu proporcjonalna do czasu, gdy zmiany czasu są małe. Krinitz i Franco' stwierdzili, że średnia zmiana stężenia w ciągu ostatnich sześciu godzin ługowania wynosi około 1,8 mg/l przy stężeniu 86 mg/l, co stanowi około 0,3%/h.

W przypadku czasu (24±0,5)h stężenie wymaga poprawki za pomocą współczynnika f<sub>cz</sub>, który wynosi 1+(0,5x0,003) = 1+0,0015.

#### **f<sub>temp</sub> wpływ temperatury**

Wartość: 1 mg/dm<sup>2</sup>

Sposób ustalenia : wartość obliczana z uwzględnieniem rozkładu prostokątnego

Błąd graniczny: 0,1 mg/dm<sup>2</sup>

Niepewność standardowa: 0,0577 mg/dm<sup>2</sup>

Komentarz:

Przeprowadzono szereg badań określania wpływu temperatury na wmywanie metalu z ceramiki. Ogólnie, wpływ ten jest znaczny i obserwuje się zbliżony do wykładniczego wzrost wmywania metalu ze wzrostem temperatury aż do osiągnięcia wartości granicznych. Tylko w jednym przypadku przedstawiono wpływ temperatury w zakresie 20-25°C. Z zawartej informacji graficznej wynika, że zmiana wmywania metalu ze wzrostem temperatury w pobliżu 25°C jest w przybliżeniu liniowa, a jej gradient wynosi około 5% C. W przypadku zakresu +1°C, dopuszczalnego w metodzie empirycznej, prowadzi to do określenia współczynnika f<sub>temp</sub> równego 1+0,1

**u(r)**

Symbol	Nazwa składowej	Rozkład prawd.	Estymata	Niepewność standardowa u(x)	Współczynnik czułości	Udział w złożonej niepewności standardowej u <sub>i</sub> (y)
c <sub>0</sub>	stężenie ołowiu lub kadmu w roztworze po ekstrakcji	-	1,6491	0,0509	0,1401	0,00713
V <sub>L</sub>	Objętość ługu macierzystego	-	332	1,829	0,000696	0,001272
α <sub>v</sub>	pole powierzchni naczynia	-	2,37	0,324	-0,0975	-0,03154
d	współczynnik rozcieńczenia próbki	-	1	do zaniedbania	-	-
f <sub>kw</sub>	wpływ stężenia kwasu	prostokątny	1	0,00462	0,231	0,001067
f <sub>cz</sub>	wpływ czasu	prostokątny	1	0,00866	0,231	0,002001
f <sub>temp</sub>	wpływ temperatury	prostokątny	1	0,0577	0,231	0,01334
r			0,231			0,0351

**u(VL)**

Symbol	Nazwa składowej	Rozkład prawd.	Estymata	Niepewność standardowa u(x)	Współczynnik czułości	Udział w złożonej niepewności standardowej u <sub>i</sub> (y)
N	Napełnianie	trójkątny	0	0,678	1	0,678
T	Temperatura	-	0	0,08	1	0,08
O	odczyt	trójkątny	332	1,355	1	1,355
K	Kalibracja	trójkątny	0	1,021	1	1,021
V <sub>L</sub>			332			1,829

**u(αv)**

Symbol	Nazwa składowej	Rozkład prawd.	Estymata	Niepewność standardowa u(x)	Współczynnik czułości	Udział w złożonej niepewności standardowej u <sub>i</sub> (y)
dl	pomiar długości	normalny, 50 % wart. środka przedziału a-, a+	0	0,01443	1	0,01443
pow	powtarzalność	-	2,37	0,323	1	0,323
α <sub>v</sub>			2,37			0,324

Opracował: