

Příprava zásobního roztoku Mohrovy soli

Navážka 0,1280 g Mohrovy soli $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ byla rozpuštěna ve 250 mL odměrné baňce (třída A). Vypočtěte koncentraci železnatých iontů [mol/L] a rozšířenou nejistotu koncentrace železnatých iontů ($k = 2$).
 Při výpočtu nejistoty objemu odměrné baňky uvažujte rel. směrodatnou odchylku opakovatelnosti doplnění odměrné baňky po značku 0,2 %.

Sestavte rovnici měření (vztah mezi zadanými veličinami a požadovaným výsledkem):

Zdroje nejistoty:

- a) vážení
- b) doplňování odměrné baňky
- c) konstanty vystupující ve výpočtu: molární hmotnost

Pomocí následujících listů kvantifikujte jednotlivé zdroje nejistoty, abyste mohli vyplnit následující buňky a vypočítat zadaný příklad.

veličina	hodnota	u	u _{rel}
m			
M			
V			
c			

			hodnota
			diff
			diff ²
			suma(diff ²)

			index
--	--	--	-------

c	U(c)

(k=2)

Nejistota vážení

nejistota hmotnosti při diferenčním vážení je 0,1 mg.

Ilustrativní příklad:

Vypočítejte nejistotu stanovení obsahu Fe_2O_3 v železné rudě, je-li navážka vzorku 0,1050 g a vyvážka oxidu železitého 0,0525 g

Rovnice měření

$$p = \frac{v}{n}$$

vyvážka, v 0,0525 g
navážka, n 0,1050 g

$$u_{rel}(p) = \sqrt{u_{rel}(v)^2 + u_{rel}(n)^2}$$

navážka a vyvážka nekorelované

$$u_{rel}(p) = \sqrt{\left(\frac{0,1}{52,5}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{105}\right)^2}$$

$$u_{rel}(p) = \sqrt{3,6281 \cdot 10^{-6} + 9,0703 \cdot 10^{-7}} = 2,1296 \cdot 10^{-3}$$

obsah $\text{Fe}_2\text{O}_3, \%$ 50,00 ± 0,11 (k=1)

Kragten:

x	u(x)		
52,5	0,1	52,6	52,5
105	0,1	105	105,1
w	0,5	0,001065	0,500952381
			0,499524263
			-0,000952381
			0,000475737
			9,07029E-07
			2,26326E-07
			1,133E-06

obsah $\text{Fe}_2\text{O}_3, \%$ 50,00 ± 0,11 (k=1)

exaktně

3,62812E-06 4,53515E-06
9,07029E-07 2,1296E-03

1,0648E-01

navážka a vyvážka korelované

$$u_{rel}(p) = \sqrt{\left(\frac{0,1}{52,5}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{105}\right)^2 - 2 \cdot \left(\frac{0,1}{52,5}\right) \cdot \left(\frac{0,1}{105}\right)}$$

$$u_{rel}(p) = \sqrt{3,6281 \cdot 10^{-6} + 9,0703 \cdot 10^{-7} - 3,6281 \cdot 10^{-6}} = 9,5238 \cdot 10^{-4}$$

obsah $\text{Fe}_2\text{O}_3, \%$ 50,000 ± 0,048 (k=1)

exaktně

3,628E-06 9,07029E-07
9,07E-07 9,5238E-04

3,628E-06 4,7619E-02

Nejistota objemu v odměrné baňce

Zdroje nejistoty:

1. nejistota deklarovaného objemu, viz list "tolerance"

- viz list tolerance
- u tolerance předpokládám trojúhelníkové rozdělení, toleranční hodnotu dělím odmocninou ze šesti

2. nejistota v naplnění baňky po značku

- tzv. nejistota opakovatelnosti
- provedu opakované měření objemu (vážením), nejistota opakovatelnosti je výběrová sm. odchylka

3. nejistota způsobená různou teplotou kapaliny (a baňky) při práci a při kalibraci

- viz list "roztážnost"

Stanovení nejistoty objemu odměrné baňky, třída přesnosti A

1.	jmenovitý objem	250 ml	
	tolerance	ml	
	nejistota u_1	ml	
2.	rel. sm. odchylka	0,002	volíme 0.2 % podle zadání
	výb. sm. odchylka	ml	
	nejistota u_2	ml	
3.	rozpuštědlo:	voda	
	koef. roztažnosti β	K ⁻¹	
	ΔT	3 °C	
	nejistota u_3	ml	

Kombinovaná nejistota objemu roztoku $u(V)$

(aditivní model)

$u(V)$	ml
$u_{rel}(V)$	

TOLERANCE ODMĚRNÉHO NÁDOBÍ

Odměrné baňky ČSN ISO 1042 (1994)

Jmenovitý objem (mL)	Povolená tolerance objemu (mL)	
	třída A	třída B
5	0,025	0,05
10	0,025	0,05
25	0,04	0,08
50	0,06	0,12
100	0,10	0,20
200	0,15	0,30
250	0,15	0,30
500	0,25	0,50
1000	0,40	0,80
2000	0,60	1,20

toleranční intervaly odměrného nádobí mají trojúhelníkové rozdělení a standardní nejistotu tedy vypočítáme vydělením tolerance

$$u = \frac{\text{tol}}{\sqrt{6}}$$

Nedělené pipety ČSN 70 4119 (1986)

Jmenovitý objem (mL)	Povolená tolerance (mL)	
	Třída přesnosti A	Třída přesnosti B
0,5	0,005	0,01
1	0,008	0,015
2	0,01	0,02
5	0,015	0,03
10	0,02	0,04
20	0,03	0,06
25	0,03	0,06
50	0,05	0,1
100	0,08	0,15
200	0,1	0,2

Dělené pipety ČSN 70 4120 (1986)

Jmenovitý objem (mL)	Hodnota dílku (mL)	Povolená tolerance pro celkový objem nebo každý dílčí objem pipet (mL)	
		Třída přesnosti A	Třída přesnosti B
1	0,01	0,006	0,01
2	0,02	0,01	0,02
5	0,05	0,03	0,05
10	0,1	0,05	0,1
25	0,1	0,1	0,2
25	0,2	-	0,2

Byrety, mikrobyrety DIN 12700, ČSN 704130

Jmenovitý objem (mL)	Dělení objemu (mL)	Povolená tolerance pro celkový objem nebo každý dílčí objem pipet (mL)	
		Třída přesnosti A	Třída přesnosti B
1	0,01	0,01	
2	0,01	0,01	
5	0,02	0,01	
10	0,05	0,03	0,05
25	0,1	0,05	0,1
50	0,1	0,08	0,1
100	0,2	0,12	0,2

Odměrné válce Část 1: Odměrné válce se stupnicí ČSN 70 4102-1(1995)

Jmenovitý objem (ml)	Dělení stupnice (ml)	Povolená tolerance (ml)	
5	0,1		± 0,1
10	0,2		± 0,2
25	0,5		± 0,5
50	1		± 1
100	1		± 1
250	2		± 2
500	5		± 5
1000	10		± 10
2000	20		± 20

Odměrné válce Část 2:

Válce s kruhovými dělicími čárkami ČSN 70 4102-2 (1995)

Jmenovitý objem (ml)	Dělení stupnice (ml)	Povolená tolerance (ml)	
5	0,1		± 0,05
10	0,2		± 0,1
25	0,5		± 0,25
50	1		± 0,5
100	1		± 0,5
250	2		± 1
500	5		± 2,5
1000	10		± 5
2000	20		± 10

TEPELNÉ VLASTNOSTI KAPALIN ¹

β je teplotní součinitel objemové roztažnosti

Kapalina	$\beta \cdot 10^3$ [K ⁻¹]
aceton	1,49
benzen	1,23
diethylether	1,62
ethylalkohol	1,1
glycerin	0,5
chlorid uhličitý	1,22
chloroform	1,28
kyselina octová	1,07
methylalkohol	1,2
pentan	1,54
sirouhlík	1,18
toluen	1,11
voda	0,207
xylén	0,99

$$u_{\text{roztažnost}} = \frac{V \cdot \Delta T \cdot \beta}{\sqrt{3}}$$

Literatura:

1. Brož J., Roskovec V., Valouch M.: *Fyzikální a matematické tabulky*. SNTL, Praha 1980, str. 66.

Běžné hodnoty nejistot objemových operací ¹

Stanoveno	Složky nejistoty	Příčina	Metoda stanovení	příklad	Typická hodnota Hodnota
objem (kapaliny)	nejistota kalibrace	omezená správnost [accuracy] kalibrace	uvedeno ve specifikaci výrobce, převedeno na směrodatnou odchylku Pro skleněné nádoby objemu V třídy A podle ASTM je tato mez přibližně $V^{0,6}/200$	10 ml (třída A)	$0,02 / \sqrt{6} = 0,01$ ml
	teplota	odchylky teploty od teploty kalibrace způsobuje rozdíl objemu při standardní teplotě	$\Delta T \alpha / (2\sqrt{3})$ poskytuje relativní směrodatnou odchylku, kde ΔT je možný teplotní rozsah a α součinitel teplotní roztažnosti kapaliny α je přibližně $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pro vodu a $1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pro org. kapaliny	100 ml voda	0,03 ml pro práci v rozmezí 3 °C od uvedené pracovní teploty
	variabilita mezi jednotlivými odměřováními	různá	Směrodatná odchylka z opakovaných kontrolních odměřování (zjištěna vážením)	25 ml pipeta	opakované naplnění / zvážení: $s = 0,0092$ ml

Literatura:

1. Kvalimetrie 11. Stanovení nejistoty analytického měření. Eurachem -ČR, Praha 2001. Příloha G. ISBN 80-901868-9-0
Překlad Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Measurement. 2nd Edition (2000) EURACHEM/CITAC, <http://www.eurachem.ul.pt/guidesanddocuments.htm>

Nedělená pipeta o jmenovitém objemu 5 mL (třída A) byla kalibrována vážením objemu vody při 20 °C. Bylo provedeno 10 měření, výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Vypočtete nejistotu všech 5 mL pipet v laboratoři (uvažujte vlivu změn teploty v laboratoři $\pm 3^\circ\text{C}$).

hustota vody	0,997044	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
β (voda)	2,07E-04	K^{-1}
ΔT	3	$\text{K} (^\circ\text{C})$
tolerance objemu pipety	0,015	ml

číslo	m [g]	V [ml]
1	5,0307	
2	5,0122	
3	5,0403	
4	5,0323	
5	5,0203	
6	5,0418	
7	5,0280	
8	5,0228	
9	5,0390	
10	5,0383	

průměr	
sd	
rsd	
sd_průměr	
rsd_průměr	

Nejistota objemu pipetovaného všemi pipetami tohoto typu

	u	u^2	index
tolerance			
opakovatelnost			
roztážnost			
kombinovaná nejistota			

mL

pipetovaný objem vody VŠEMI pipetami tohoto typu je:

--	--	--

(k=1)

Nejistota pipetovaného objemu

Zdroje nejistoty:

1. nejistota deklarovaného objemu, viz list "tolerance"

- viz list tolerance
- předpokládám trojúhelníkové rozdělení, toleranční hodnotu dělím odmocninou ze šesti

2. nejistota objemu dávkovaného pipetou

- tzv. nejistota opakovatelnosti
- provedu opakované měření objemu (vážením), nejistota opakovatelnosti je výběrová sm. odchylka

3. nejistota způsobená různou teplotou kapaliny (a pipety) při práci a při kalibraci

- viz list "roztažnost"
-

Instrukce jsou uvedeny poznámkách, které se vyvolají umístěním kurzoru na červenou značku buňky



EURACHEM-ČR

Metodický list 1

**Stanovení nejistoty objemu a ředění
pro výpočet nejistoty měření dle ISO^{1,2}**

Stanovení nejistoty objemu V_1 **Pipeta 10 ml****Vstupy**

		Hodnota	u	u^2
Objem (ml)		10		
Tolerance (ml) \pm		0,02	0,00816497	6,66667E-05
Opakovatelnost doplnění, směrodatná odchylka		0,012	0,012	0,000144
Roztažnost (K^{-1})	voda	2,10E-04	1,00E-03	0,01732051
	organika	1,00E-03		SUM 0,000510667
Kolísání teploty \pm °C		3	SQRT	0,022597935
		Nejistota $u_{(V1)}$	0,022598	
		Nejistota $u_{(V1)}/V_1$	0,00226	

Stanovení nejistoty objemu V_2 **Odměrná baňka 100 ml****Vstupy**

		Hodnota	u	u^2
Objem (ml)		100		
Tolerance (ml) \pm		0,1	0,04082483	0,001666667
Opakovatelnost doplnění, směrodatná odchylka		0,024	0,024	0,000576
Roztažnost (K^{-1})	voda	2,10E-04	1,00E-03	0,17320508
	organika	1,00E-03		SUM 0,032242667
Kolísání teploty \pm °C		3	SQRT	0,179562431
		Nejistota $u_{(V2)}$	0,179562	
		Nejistota $u_{(V2)}/V_2$	0,001796	

Ředění $f = V_2/V_1$

V_1	10	
V_2	100	
Nejistota $u_{(V1)}/V_1$	0,002259794	5,10667E-06
Nejistota $u_{(V2)}/V_2$	0,001795624	3,22427E-06
	SUM	8,33093E-06
	SQRT	0,002886336
$f = V_2/V_1$	10	
$u(f)/f$	2,88E-03	

Literatura:

1. *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*. ISO, Geneva 1993.
2. Kvalimetrie 11. Stanovení nejistoty analytického měření. Eurachem -ČR, Praha 2001. ISBN 80-901868-9-0
Překlad Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Measurement. 2nd Edition (2000)
EURACHEM/CITAC, <http://www.eurachem.ul.pt/guidesanddocuments.htm>

Jaká bude látková koncentrace roztoku KOH pro titrace v nevodném prostředí a příslušná rozšířená nejistota ($k = 2$), vzniklého rozpuštěním 7,250 g KOH v bezvodém methanolu a doplněním methanolem na objem 1000 ml v odměrné baňce. Při výpočtu nejistoty objemu odměrné baňky uvažujte pouze toleranci objemu a rel. směrodatnou odchylku opakovatelnosti doplnění odměrné baňky po značku 0,2 %.

prvek	<i>M</i>	tol	<i>u</i>
H	1,00794	0,00007	0,0000404
O	15,9994	0,0003	0,0001732
K	39,0983	0,0001	0,0000577
<i>M</i> (KOH)	56,10564		0,00019

VÝSLEDEK PRO VAŠI KONTROLU

<i>c</i>		<i>U(c)</i>	
0,12922	±	0,00052	mol/l
		(<i>k</i> =2)	

Jaká je látková koncentrace chloridu sodného v roztoku obsahujícího v 500 mL odměrné baňce 12,50 g NaCl? Jaká je nejistota koncentrace? Při výpočtu nejistoty objemu odměrné baňky uvažujte pouze toleranci objemu a rel. směrodatnou odchylku opakovatelnosti doplnění odměrné baňky po značku 0,2 %. Relativní nejistota vážení byla stanovena při kalibraci vah a činí 1 %.

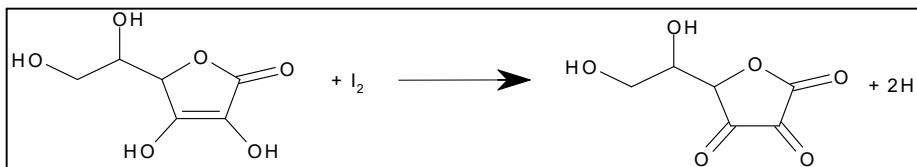
	<i>M</i> (g/mol)	tol	<i>u</i>
Na	22,989769	2E-08	1,155E-08
Cl	35,4527	0,0009	0,0005196

VÝSLEDEK PRO VAŠI KONTROLU

<i>c</i>		<i>U(c)</i>	
0,4278	±	0,0087	mol/L
		(k=2)	

Vypočítejte hmotnostní koncentraci kyseliny askorbové v kapalném vzorku včetně rozšířené nejistoty ($k = 2$).

Při coulometrické titraci 1 ml (dělená pipetam třída A) kapalného vzorku bylo titrační činidlo generováno do bodu ekvivalence po dobu 100 s proudem 10 mA. Nejistoty vstupních veličin jsou zadány. Pro určení počtu vyměňovaných elektronů vyjděte z toho, že stanovení je založeno na titraci jódem generovaným z jodidu a že stechiometrie reakce kyseliny



	X	u	rsu
V(L)	0,001	0,00005	
I(A)	0,01		0,20%
t(s)	100	1	
F(C/mol)	96485,3365	0,0021	
M(g/mol)	176,124	0,003	

VÝSLEDEK PRO VAŠI KONTROLU

ρ g/l	u	Rsu
0,913	0,044	4,9%