

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
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
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.

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	1,20E-03	0,02078461
organika	1,00E-03		SUM 0,000642667
Kolísání teploty \pm °C	3	SQRT	0,025350871

Nejistota $u_{(V1)}$ 0,025351Nejistota $u_{(V1)}/V_1$ 0,002535**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	1,20E-03	0,2078461
organika	1,00E-03		SUM 0,045442667
Kolísání teploty \pm °C	3	SQRT	0,213172856

Nejistota $u_{(V2)}$ 0,213173Nejistota $u_{(V2)}/V_2$ 0,002132**Ředění $f = V_2/V_1$**

V_1	10	
V_2	100	
Nejistota $u_{(V1)}/V_1$	0,002535087	6,42667E-06
Nejistota $u_{(V2)}/V_2$	0,002131729	4,54427E-06
	SUM	1,09709E-05
	SQRT	0,00331224

$f = V_2/V_1$ 10
 $u(f)/f$ 3,31E-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>

Stanovení nejistoty kalibračního roztoku pesticidu

Kalibrační roztok pesticidu v methanolu je připravován ze zásobního methanolickeho roztoku desetinasobnym naředěním methanolem, a to přenesením 10 ml podílu pipetou do 100 ml odměrné baňky. Dodavatel udává koncentraci zásobního roztoku rovnu 1000 ± 2 mg/l. Kolísání teploty v laboratoři je ± 3 °C okolo 20 °C a koeficient roztažnosti methanolu je $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Údaje výrobce o toleranci odměrného nádobí a výsledky experimentů stanovení opakovatelnosti doplnění nádobí po značku vážením, jako výběrové sm. odchylky, shrnuje následující tabulka. Vypočítejte koncentraci pesticidu v kalibračním roztoku včetně rozšířené nejistoty ($k = 2$).

	V / mL	tolerance / mL	opakovatelnost doplnění / mL
pipeta	10	0,02	0,012
odměrná baňka	100	0,1	0,024

1. Nejistota ředění $u(f)$

	V	u	u_{rel}
pipeta (1)	10		
odm. baňka (2)	100		

(doplnit podle listu "ředění")

model ředění: $f = V_1 / V_2$
 vztah pro výpočet $u(f)$: $u(f) = f \cdot \sqrt{u_{rel}(V_1)^2 + u_{rel}(V_2)^2}$

f	$u(f)$	$u_{rel}(f)$

2. Nejistota koncentrace zásobního roztoku

$\rho_{z\acute{a}s}$	1000	mg/l
tol	2	mg/l
$u(\rho_{z\acute{a}s})$		mg/l
u_{rel}		

(údaj o toleranci není blíže specifikován, předpokládám rovnomerné r.)

3. Nejistota koncentrace zředěného roztoku

Model měření

nejistota $u(c_{pest})$ se tedy vypočítá jako (doplňte obecný vztah):

$$u(\rho_{pest}) =$$

... a vypočítejte:

ρ_{pest}		mg/l
$u(\rho_{pest})$		mg/l

4. Koncentrace zředěného roztoku pesticidu

	\pm		mg/l
--	-------	--	------

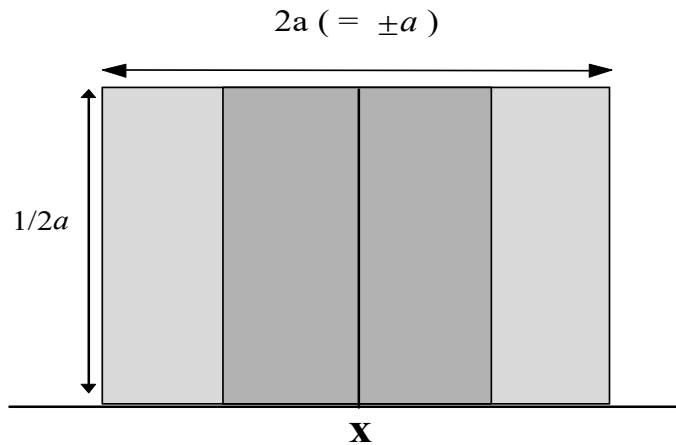
(k=2)

Standardní roztok

A. Specifikace výrobce: $c = \boxed{1000} \pm \boxed{2} \text{ mg/L}$

neznáme, jakého druhu je údaj za \pm

potom předpokládáme **ROVNOMĚRNÉ rozdělení**



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

$$u(C) = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,15 \text{ mg/L}$$

$$u_R(C) = \frac{u(C)}{C} = 0,00115$$

B. Specifikace výrobce: $c = \boxed{1000} \pm \boxed{2} \text{ mg/L}$ ($k=1$)

jedná se přímo standardní nejistotu!!!

Kalibrační roztoky

V příložené tabulce jsou uvedeny pipetované objemy připraveného pracovního roztoku kovového iontu, které byly pipetovány do 50 mL odměrné baňky za účelem přípravy kalibračních roztoků. Pracovní roztok vznikl ředěním standardního roztoku v poměru 1:1000 (1 mL do 1000 mL odměrné baňky). V tabulce jsou rovněž uvedeny standardní nejistoty pipetovaných objemů, 50 mL odměrné baňky a 1000 mL odměrné baňky, které byly odhadnuty standardním postupem. Koncentrace standardního roztoku je výrobcem uváděna jako (1000 ± 3) mg/L. Vypočítejte koncentrace kalibračních roztoků a jejich standardní nejistoty.

veličina	hodnota [mL]	stu [mL]	Rsu
1 V_1	1	0,004	0,40%
2,5 V_2.5	2,5	0,009	0,35%
5 V_5	5	0,023	0,46%
7,5 V_7.5	7,5	0,035	0,46%
10 V_10	10	0,043	0,43%
V_50	50	0,058	0,12%
V_1000	1000	0,346	0,03%

	hodnota [mg/L]	stu [mg/L]	tol
ρ_{stand}	1000		3

Rovnice měření

	hodnota	stu	Rsu
ρ_{stand}	1000	0,000	0,00%
V_1	1	0,004	0,40%
10 V_10	10	0,043	0,43%
V_50	50	0,058	0,12%
V_1000	1000	0,346	0,03%

ρ_{10}			
-------------	--	--	--

(k=1)

podle změn zelené buňky se automaticky doplní
aktualní data do růžových buňek a přepočte se
kombinovaná nejistota

	hodnota	stu	Rsu
ρ_{10}			
$\rho_{2.5}$			
ρ_{5}			
$\rho_{7.5}$			
ρ_{10}			

ρ_{stand}	V_1	V_10	V_50	V_1000

					hodnota
					diff
					diff2
					suma

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

Titrace peroxidu vodíku manganometricky

zpracováno podle Analyst 127, 140 (2002)

Stanovení peroxidu vodíku probíhá podle následujícího experimentálního schématu:
Navážka 10,000 g kapalného vzorku se převede do 100 mL odměrné baňky a doplní se po značku. Odpipetuje se 10 mL alikvotního podílu, zředí asi na 50 mL v titrační baňce a titruje se roztokem KMnO_4 do slabě růžového zbarvení. Experimentální data jsou uvedena v tabulce.

Vypočítejte hmotnostní obsah peroxidu vodíku spolu s rozšířenou nejistotou ($k=2$).

Při odhadu nejistot předpokládejte, že objemové operace (doplňování odměrné baňky, pipetování) mají (kombinovanou) relativní standardní nejistotu 0,2 %. Nejistota spotřeby titračního činidla činí 1 kapku, tj. 0,03 mL. Nejistota koncentrace titračního činidla je 0,3 %. Hmotnostní operace mají nejistotu 0,0001 g.

Napište a vyčíslete chemickou rovnici reakce manganistanu s peroxidem vodíku v kyselém prostředí.

--

Ze vztahu mezi látkovými množstvími v chemické reakci odvodte "rovnici měření", tedy vztah mezi hledaným obsahem peroxidu vodíku ve vzorku v hmotnostních procentech a všemi zadanými údaji

--

Vstupní veličiny

	hodnota	stu	Rsu
navážka	m_s [g]	10	0,0001
objem 100	V_{100} [mL]	100	0,20%
objem pipety	V_{10} [mL]	10	0,20%
konec titrace	V_{MnO_4} [L]	0,01765	3,00E-05
konc. KMnO_4	c_{MnO_4} [mol/L]	0,02	0,30%
mol. hmotnost	$M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [g/mol]	34,01468	0,000436

$w_{\text{H}_2\text{O}_2}$	%		
----------------------------	---	--	--

m_s [g]	V_{100} [mL]	V_{10} [mL]	V_{MnO_4} [mL]	c_{MnO_4} [mol/L]	$M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [g/mol]

						hodnota
						diff
						diff ²
						suma(diff ²)

index

 0,0%

Výsledek

 ±

 (%)
($k=2$)

Zahrnutí opakovatelnosti do výsledku:

f_{opak}	1
$u(f_{\text{opak}})$	0,01
$u_{\text{rel}}(f_{\text{opak}})$	

rovnice měření: $w_{\text{opak}} = w * f_{\text{opak}}$

$w_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{ opak}}$

 ±

 (%)
($k=2$)

NEJISTOTY ZÁKLADNÍCH OPERACÍ

Validace přístroje

Instrumentální signál jako vstupní veličina

Opakovatelnost měření absorpance, plochy píku v chromatografii, výsky vlny v polarografii, atd.

Měříme stabilní roztok známého analytu nezávislým měřením
např. měření K_2CrO_4 v alkalickém prostředí při dané vlnové délce

měření č. absorpance, A

1	0,254
2	0,258
3	0,251
4	0,254
5	0,253
6	0,257
7	0,256
8	0,250
9	0,256
10	0,255

počet 10

průměr 0,2544

směr. odchylka 0,0025

cell B21=POČET2(B10:B19)

cell C22=PRŮMĚR(C10:C19)

1,00% cell C23=SMODCH.VÝBĚR(C10:C19)

Validace metody

opakovatelnost za podmínek opakovatelnosti (krátký časový interval, stejný analytik, stejný přístroj, stejný vzorek)

měření č.	W_{Pb}
1	24,80
2	24,90
3	25,00
4	24,80
5	24,70
6	25,10
7	25,10
8	24,90
9	24,90
10	25,00

průměr 24,92

opakovatelnost

std 0,13

Rsd 0,53%

cell C41=PRŮMĚR(C30:C39)

cell C42=SMODCH.VÝBĚR(C30:C39)

cell C43=C42/C41

opakovatelnost v rovnici měření:

faktor opakovatelnosti, f_{opak}

hodnota

1

stu

std

$$y = g(x_i) \cdot f_{opak}$$

y

výstupní veličina

x_i

vstupní veličiny

Nejistota měřené absorbance

Údaje producenta přístroje

	tol		u_i	ν	% total
instrumentální správnost	0,005	[A.U.]	0,002887	(1)	52,36
instrumentální reprodukovatelnost	0,002	[A.U.]	0,001155	(2)	8,38

Validace přístroje

opakovatelnost měření (n=10)			0,0025	(3)	39,27
---------------------------------	--	--	--------	-----	-------

$u(ABS)$ 0,004

$$u(ABS) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}$$

$$u(typB) = tol / \sqrt{3}$$