

OPRACOWANIE WZORCÓW UŻYWANYCH PRZY OKREŚLANIU CZYSTOŚCI MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH METODAMI SPEKTROSKOPOWYMI

W.Sokołowska, L.Waśkiewicz

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Metody spektroskopowe należą do najbardziej rozpowszechnionych metod analizy instrumentalnej [1,2]. W zdecydowanej większości metod instrumentalnych, stosowanych w analityce, ma się do czynienia z pomiarami pośrednimi to znaczy mierzy się pewne wielkości elektryczne, optyczne itp, z wartości, których pośrednio wnosi się o stężeniu interesującego składnika. Zależność funkcyjna między mierzoną wielkością a poszukiwanym stężeniem jest zwykle znana z teorii lub/i doświadczenia. W rzeczywistości istnieje jednak szereg potencjalnych przyczyn mogących tę zależność komplikować i zmieniać. Stwarza to konieczność starannego doboru metody pomiarowej do określonego zadania i określonego typu próbek, a także konieczność kontrolowania metody za pomocą wzorców.

1. Opracowanie wzorców dla emisyjnej spektrometrii atomowej

Wzorce spektralne z metrologicznego punktu widzenia zaliczane są do narzędzi pomiarowych. Są to jednak specyficzne narzędzia ponieważ to, co nazywa się dokładnością narzędzia, odnosi się w tym przypadku zarówno do wzorca, jak i do sposobu jego użycia, to znaczy do przepisu analitycznego. Podstawowym warunkiem, jaki musi spełnić spektralna metoda analityczna jest to co zwykle nazywa się zgodnością wzorców i próbek [3]. Zwykle każdy wzorec ma nieco inny skład niż próbka badana. Różnice w składzie wzorców wynikają z konieczności wyznaczenia na ich podstawie zależności analitycznej, czyli zależności wielkości mierzonej od stężenia. Sprawdzenie zgodności analitycznej wzorców i próbek jest możliwe tylko wtedy, gdy próbka ma dokładnie wyznaczony skład inną metodą. Jeśli w wyniku wielokrotnych analiz spektralnych otrzyma się takie same wartości stężeń -

analityczna zgodność wzorców i próbek jest spełniona. Otrzymanie próbki, która byłaby zgodna pod względem analitycznym z serią wzorców, wymaga badań podobnych do badania wzorców. Są to badania bardzo długie i kosztowne. Dlatego przyjmuje się, że zgodność wyników analiz spektralnych i chemicznych świadczy o zgodności wzorców i próbek.

Podstawową metodą kontroli metrologicznej jest porównanie wzorców sprawdzanych z wiarygodnymi wzorcami wyższej klasy. W przypadku wzorców spektralnych należy przy tym zastosować taką technikę badawczą, aby zapewnić zgodność analityczną pomiędzy wzorcami badanymi i kontrolnymi.

W ramach prac badawczych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych opracowano metody analizy wielu materiałów i metali wysokiej czystości [4,5] stosowanych w przemyśle półprzewodnikowym między innymi: Ga, In, As, AsCl₃, Ag, Te, Bi, B₂O₃, SiCl₄, Sb, SbCl₃, PCl₃, BBr₃, H₃BO₃, CdTe, Au, Ni. Opracowane metody umożliwiają oznaczanie zanieczyszczeń metalicznych na poziomie 10⁻⁴-10⁻⁸%. Uzyskanie takich granic oznaczalności na drodze emisyjnej analizy spektralnej było możliwe po wstępnym zagęszczeniu śladowych zanieczyszczeń metalicznych przez usunięcie głównego składnika próbki.

Metodę analityczną po opracowaniu trzeba sprawdzić. Dokonanie obiektywnej oceny metody analitycznej umożliwia statystyka matematyczna. Wyniki wszystkich pomiarów obarczone są błędami. Błędy te powodują, że wynik oznaczenia może i przeważnie różni się od rzeczywistej wartości mierzonej. Do poprawnej oceny wyników oznaczeń i wyprowadzenia prawidłowych wniosków na podstawie tych wyników, niezbędna jest znajomość rodzaju i wielkości błędów metody analitycznej [6]. Dla każdej metody analitycznej powinna być wyznaczona jej charakterystyka statystyczna to jest precyzja metody i jej dokładność. Precyzja metody jest ściśle związana z wielkością błędów przypadkowych. Określa się ją jako miarę powtarzalności metody. Najczęściej do charakteryzowania rozproszenia wyników stosuje się średnią arytmetyczną (\bar{x}). Miarą rozrzutu wyników wokół średniej jest odchylenie standardowe s . Aby określić dokładność metody analitycznej należy podać wielkość jej błędu systematycznego a więc różnicę między wynikiem

doświadczalnym a prawdziwą wartością. Do tego potrzebne są atestowane wzorce, których w przypadku materiałów wysokiej czystości praktycznie nie ma.

Z powodu braku gotowych wzorców, metody analizy materiałów [4,5] opracowano w oparciu o tak zwane wzorce syntetyczne. Sposób wykonania wzorców oraz ich sprawdzenie było każdorazowo podstawowym etapem analizy. W analizie spektralnej materiałów wysokiej czystości, w większości przypadków, zanieczyszczenia śladowe, po oddzieleniu matrycy, osadzane są na kolektorze grafitowym. Jest to najczęściej stosowana technika postępowania w analizie spektrochemicznej. Wzorce syntetyczne przygotowywane są na podłożu proszku grafitowego. Wychodząc z tlenków metali, wykonywano mieszaninę zawierającą po 1% oznaczanych pierwiastków a następnie rozcieńczono ją proszkiem grafitowym. Mieszaninę tę poddawano działaniu kwasów mineralnych w celu przeprowadzenia tlenków w odpowiednią postać w zależności od sposobu postępowania z próbką badaną. Dla uzyskania stabilnych warunków wzbudzenia i wysokiej wykrywalności stosowano odpowiednie nośniki spektralne. W tabelach 1, 2, 3 podano przykładowo ocenę precyzji i dokładności metod analizy galu wysokiej czystości, fosforu i telluru.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń charakteryzujące dokładność i precyzję metody analizy galu, liczba oznaczeń: 8.

| Pierwiastek | Wprowadzono ppm | Oznaczono ppm | Odchylenie standardowe ppm | Przedział ufności ppm | Odzysk % |
|-------------|-----------------|---------------|----------------------------|-----------------------|----------|
| Pb | 0,50 | 0,56 | 0,08 | 0,56 ± 0,20 | 112 |
| Mn | 0,50 | 0,45 | 0,08 | 0,45 ± 0,20 | 90 |
| Bi | 0,50 | 0,46 | 0,07 | 0,46 ± 0,17 | 92 |
| In | 0,50 | 0,52 | 0,11 | 0,52 ± 0,26 | 104 |
| Cu | 0,50 | 0,65 | 0,15 | 0,65 ± 0,38 | 130 |
| Ag | 2,0 | 2,1 | 0,28 | 2,1 ± 0,66 | 105 |
| Al | 2,0 | 1,7 | 0,27 | 1,7 ± 0,66 | 85 |
| Pb | 2,0 | 1,4 | 0,28 | 1,4 ± 0,66 | 70 |
| Cr | 2,0 | 1,9 | 0,35 | 1,9 ± 0,89 | 95 |
| Bi | 2,0 | 1,5 | 0,24 | 1,5 ± 0,56 | 75 |
| Ni | 2,0 | 2,1 | 0,02 | 2,1 ± 0,06 | 105 |

* $\alpha = 0,05$

Tabela 2. Ocena dokładności i precyzji metody analizy fosforu, liczba oznaczeń: 10.

| Pierwiastek | Dodano ppm | Oznaczono ppm | Odchylenie standardowe ppm | Przedział ufności ppm | Odzysk % |
|-------------|------------|---------------|----------------------------|-----------------------|----------|
| Bi | 0,20 | 0,18 | 0,028 | 0,18 ± 0,06 | 90 |
| Cu | 0,20 | 0,19 | 0,050 | 0,19 ± 0,11 | 95 |
| Pb | 0,20 | 0,20 | 0,029 | 0,20 ± 0,06 | 100 |
| Mn | 0,20 | 0,18 | 0,021 | 0,18 ± 0,04 | 90 |
| Cd | 0,20 | 0,20 | 0,038 | 0,20 ± 0,08 | 100 |
| Fe | 0,20 | 0,18 | 0,038 | 0,18 ± 0,10 | 90 |
| Ni | 0,20 | 0,18 | 0,027 | 0,18 ± 0,06 | 90 |
| Ag | 0,20 | 0,20 | 0,054 | 0,20 ± 0,11 | 100 |

$\alpha=0,05$

Tabela 3. Ocena dokładności i precyzji metody analizy telluru.

| Pierwiastek | Dodano ppm | Oznaczono ppm | Liczba oznaczeń | Odczylenie standardowe ppm |
|-------------|------------|---------------|-----------------|----------------------------|
| Cu | 20,0 | 20,0 | 12 | 0,12 |
| | 2,0 | 2,0 | 11 | 0,14 |
| Fe | 20,0 | 20,0 | 9 | 0,34 |
| | 2,0 | 1,9 | 8 | 0,34 |
| Al | 20,0 | 19,0 | 10 | 0,14 |
| | 2,0 | 2,0 | 10 | 0,21 |
| Mg | 20,0 | 20,0 | 12 | 0,21 |
| | 2,0 | 2,0 | 10 | 0,17 |
| Pb | 20,0 | 19,0 | 12 | 0,12 |
| | 2,0 | 2,0 | 12 | 0,12 |
| Ag | 20,0 | 20,0 | 9 | 0,13 |
| | 2,0 | 2,1 | 10 | 0,15 |
| Sb | 20,0 | 20,0 | 12 | 0,01 |
| | 2,0 | 2,0 | 12 | 0,05 |
| Bi | 20,0 | 20,0 | 10 | 0,12 |
| | 2,0 | 2,0 | 11 | 0,13 |
| Ni | 20,0 | 19,0 | 10 | 0,19 |
| | 2,0 | 2,0 | 12 | 0,12 |
| Mn | 20,0 | 19,0 | 6 | 0,16 |
| | 2,0 | 2,0 | 11 | 0,07 |
| Cr | 20,0 | 19,0 | 11 | 0,15 |
| | 2,0 | 2,0 | 11 | 0,12 |
| Sn | 20,0 | 20,0 | 11 | 0,13 |
| | 2,0 | 2,0 | 12 | 0,06 |
| Ti | 20,0 | 20,0 | 11 | 0,20 |
| | 2,0 | 2,0 | 9 | 0,20 |

Porównanie wyników analizy spektrograficznej niklu katodowego z wynikami analizy chemicznej przedstawiono w tabeli 4.

Z tablicy 1 wynika, że spektrochemiczna metoda analizy galu nie jest obciążona błędem systematycznym. Odzysk pierwiastków jest zadawalająco wysoki. Podobne wnioski można wyciągnąć przyglądając się wynikom zawartym w tabelach 2 i 3.

Otrzymanie wiarygodnych wzorców amerykańskiej firmy Spex umożliwiło dokonanie oceny opracowanych w ITME spektralnych metod analizy materiałów.

Tabela 4. Porównanie wyników analizy spektrograficznej niklu z wynikami analizy chemicznej.

| Nr próbki | Fe% | | Cu% | |
|-----------|---------|-------|---------|-------|
| | spektr. | chem. | spektr. | chem. |
| 254 | 0,066 | 0,06 | | |
| 256 | 0,088 | 0,085 | | |
| 257 | 0,012 | 0,01 | 0,011 | 0,01 |
| 260 | 0,01 | 0,01 | 0,008 | 0,009 |
| 259 | | | 0,011 | 0,010 |
| 298 | 0,025 | 0,027 | 0,012 | 0,012 |
| 299 | | | 0,008 | 0,008 |
| 293 | 0,042 | 0,042 | | |
| 315 | 0,015 | 0,017 | | |
| 316 | 0,007 | 0,007 | | |
| 317 | 0,006 | 0,007 | | |
| 318 | 0,009 | 0,010 | | |
| 320 | 0,010 | 0,012 | | |
| 322 | 0,018 | 0,018 | | |
| 323 | 0,016 | 0,013 | | |
| 2511 | 0,015 | 0,016 | 0,012 | 0,01 |
| 2259 | 0,017 | 0,018 | 0,024 | 0,024 |

Zgodnie z procedurą analityczną (7) wykonano analizę srebra wysokiej czystości. Określono zawartość zanieczyszczeń w oparciu o dwie serie wzorców: produkcji ITME i Spex. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Porównanie wyników analizy srebra uzyskanych przy użyciu 2 serii wzorców /ppm/.

| Oznaczany pierwiastek | Metoda 1 wzorzec ITME* | | Metoda 2 wzorzec Spex* | |
|-----------------------|------------------------|-------|------------------------|-------|
| | \bar{x} | s | \bar{x} | s |
| Bi | 0,18 | 0,028 | 0,20 | 0,038 |
| Pb | 0,22 | 0,021 | 0,20 | 0,030 |
| Al | 0,19 | 0,025 | 0,23 | 0,038 |
| Fe | 0,20 | 0,030 | 0,17 | 0,048 |

* - średni wynik dziesięciu oznaczeń

W celu porównania precyzji obydwu metod poddano weryfikacji hipotezę zerową o równości wariancji $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$. Wyznaczono estymatory wariancji s_1^2 i s_2^2 . Wartość wyrażenia:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad \text{przy} \quad s_1^2 > s_2^2$$

porównano z wartością krytyczną $F_{\alpha; f_1; f_2}$ odczytaną z tablicy rozkładu funkcji F Snedecora. Ponieważ obliczone wartości F (1,87 dla Bi, 2,04 dla Pb, 2,30 dla Al i 2,55 dla Fe) są niższe od wartości krytycznej $F_{0,05; 10; 10} = 2,98$ nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Oznacza to, że pod względem precyzji obie metody nie różnią się między sobą istotnie.

Sprawdzenia, czy różnice między wynikami otrzymanymi za pomocą dwóch metod /Tabela 5/ są istotne dokonano przy pomocy testu t-Studenta. Weryfikowano hipotezę zerową o równości wartości średnich $H_0: \mu_1 = \mu_2$

Zastosowano statystykę:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 * n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}$$

Ponieważ w naszym przypadku $n_1 = n_2$, wyrażenie na t przyjmuje postać:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$

Otrzymane wartości t/1,33 dla Bi, 1,72 dla Pb, 2,78 dla Al i 1,67 dla Fe/ porównano z wartością krytyczną t dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i dla liczby stopni swobody $f = n_1 + n_2 - 2$.

Ponieważ obliczone wartości t dla Bi, Pb i Fe są mniejsze od wartości krytycznej

$t_{0,05;18}=2,10$ wynika, że różnice między wynikami dwu metod są nieistotne. Wartość t_{obl} dla Al wskazuje na możliwość nieznacznego zaniżenia zawartości tego pierwiastka przy stosowaniu wzorców własnej produkcji.

Jak wspomniano, podstawową metodą kontroli metrologicznej jest porównanie wzorców sprawdzanych z wiarygodnymi wzorcami wyższej klasy.

Tabela 6. Wyniki analizy wzorców Spex.

| PIERWIASTEK | ZAWARTOŚĆ WE WZORCU * PPM | OZNACZONO W ITME PPM |
|-------------|---------------------------|----------------------|
| Pb | 100 | 96 |
| Sn | 100 | 111 |
| Ni | 100 | 99 |
| Bi | 100 | 109 |
| Cd | 100 | 112 |
| Mn | 100 | 90 |
| Fe | 100 | 115 |
| Pb | 10 | 9,1 |
| Cr | 10 | 9,8 |
| Sn | 10 | 9,9 |
| Ni | 10 | 7,6 |
| Bi | 10 | 9,1 |
| Mn | 10 | 9,9 |
| Al | 10 | 12,9 |
| Fe | 10 | 8,5 |
| Pb | 1 | 0,98 |
| Cr | 1 | 0,83 |
| Sn | 1 | 1,40 |
| Ni | 1 | 0,89 |
| Bi | 1 | 0,56 |
| Cd | 1 | 1,40 |
| Mn | 1 | 0,92 |
| Al | 1 | 1,00 |
| Fe | 1 | 0,79 |

* wg atestu firmy Spex

Przedstawione w tabeli 6 wyniki analizy wzorców Spex, uzyskane zgodnie z procedurą analityczną ITME, wskazują na dobrą jakość wykonanych w ITME wzorców. Mała liczba oznaczeń, związana z ograniczoną ilością wzorców Spex uniemożliwiła wykonanie analizy statystycznej uzyskanych wyników.

2. Opracowanie wzorców metodą spektrometrii atomowej absorpcyjnej

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej jest obecnie jedną z najczęściej stosowanych metod analitycznych przy oznaczaniu śladowych zawartości praktycznie wszystkich metali. Szerokie zastosowanie ma ta metoda w badaniach klinicznych (np. w ustalaniu składu płynów ustrojowych), badaniach materiałów biologicznych, środków leczniczych, artykułów żywnościowych, zanieczyszczeń wody i gruntu, ustalaniu składu minerałów, stopów, soli oraz oznaczaniu małych zawartości pierwiastków w odczynnikach i substancjach specjalnie czystych (również przy atestacji wzorców). Metodę tę zastosowano w naszym laboratorium podczas międzylaboratoryjnej atestacji wzorców tytoniu (oznaczano Fe, Ni, Cr, Pb, Mg, Zn, Cu) i wzorca apatytu (oznaczano Ca, Sr, Fe, Al, K, Na, Mg, Mn, Ti, Cu, Zn). Opracowano również metodę pełnej analizy materiałów krzemionkowych w tym kwarcu wysokiej czystości [9].

Zastosowanie bezpłomieniowych źródeł atomizacji (kuweta grafitowa) stwarza możliwość podwyższenia granicy wykrywalności metody nawet do 10^{-10} g oznaczanego pierwiastka.

O przydatności absorpcyjnej spektrometrii atomowej jako metody analitycznej decyduje jej "rzetelność" określona jako czułość, precyzja i dokładność. Powtarzalność metody AAS w porównaniu z innymi metodami instrumentalnymi może być uważana za dobrą. Względne odchylenie standardowe jest zwykle zawarte w przedziale 0,5 - 1% dla analiz wykonywanych w optymalnych warunkach pracy przyrządu. Dokładność metody wyrażona jako średni błąd procentowy,

$$\frac{(\bar{x}-c)}{c} \cdot 100\%$$

w przypadku absorpcyjnej spektrometrii atomowej, również może być dość duża. Jest to w głównej mierze uwarunkowane jakością wzorców [8].

Szerokie zastosowanie monokryształów kwarcu we współczesnej elektronice do produkcji rezonatorów i filtrów wymaga znajomości poziomu zanieczyszczeń w nim występujących. Opracowano metodę oznaczania: Na, Li, K, Ca, Mg, Mn, Cu, Al, Ti, Fe z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Powyższa metoda została sprawdzona na próbkach wzorcowych kwarcu oraz jest wykorzystywana do atestacji kwarcu wysokiej czystości - wzorców.

Metoda AAS wymaga przeprowadzenia próbek badanych do roztworu. W przypadku kwarcu dokonuje się tego w naczyniach ciśnieniowych tzw. bombach, które zapewniają długotrwały kontakt lotnego kwasu z próbką. Ma to istotne znaczenie, szczególnie w przypadku analizy śladowej, gdyż pozwala na utrzymanie "ślepej próby" na stosunkowo niskim poziomie. Wyniki oznaczeń dziesięciu pierwiastków w próbce kwarcu naturalnego przedstawiono w tabeli 7,

Tabela 7. Ocena precyzji metody analizy kwarcu.

| Me | n | x_i | \bar{x} | s | s_r | $\bar{x} \pm w_{\alpha} s \sqrt{(n-1)/n}$ |
|----|---|---|-----------|------|-------|---|
| Al | 7 | 20,0 25,0 20,0 22,5 22,5 22,5 22,5 | 22,1 | 1,7 | 0,08 | $22,1 \pm 2,9$ |
| Ca | 7 | 6,50 6,50 5,00 5,25 4,00* 6,75 6,75 | 5,82 | 1,08 | 0,19 | $5,82 \pm 1,80$ |
| Mg | 7 | 1,25 1,50 2,25 2,00 2,90 2,40 2,00 | 2,05 | 0,6 | 0,3 | $2,05 \pm 1,03$ |
| Mn | 7 | 2,50 2,00 2,00 2,00 2,50 2,50 2,00 | 2,21 | 0,27 | 0,12 | $2,21 \pm 0,46$ |
| Fe | 7 | 5,0 5,5 5,5 5,0 5,0 5,5 5,5 | 5,3 | 0,3 | 0,05 | $5,3 \pm 0,5$ |
| Li | 7 | 0,5 0,3 0,5 0,4 0,5 0,4 0,4 | 0,4 | 0,08 | 0,18 | $0,4 \pm 0,14$ |
| K | 7 | 4,0 4,5 4,0 4,0 4,0 4,5* 2,5 | 3,9 | 0,67 | 0,17 | $3,9 \pm 1,1$ |

| | | | | | | |
|----|---|---|-------------------------------------|------|------|-------------|
| Na | 7 | 1,25 1,25 3,00* 2,50 1,25 1,50 1,25 | 1,71 | 0,73 | 0,42 | 1,04 ± 1,22 |
| Ti | 7 | 12,5 | wysokość sygnału na poziomie szumów | | | |
| Cu | 7 | 0,5 | wysokość sygnału na poziomie szumów | | | |

* błędy grube

gdzie:

Me - pierwiastek oznaczany,

\bar{x} - średnia arytmetyczna wyników,

s - odchylenie standardowe liczone jako arytmetyczny pierwiastek kwadratowy z wariancji s^2 ,

s_r - względne odchylenie standardowe,

$\bar{x} \pm w_{\alpha} s \sqrt{(n-1)/n}$ - przedział ufności dla próby obciążonej,

w - współczynnik tab. dla poziomu istotności $\alpha=0,05$

i stopni swobody = n-2 (n - liczba pomiarów).

Podane wyniki - jako różnica dwóch wartości obciążonych błędami pomiaru absorbancji, wynikającymi z dokładności przyrządu - 0,001 jednostki absorbancji - mogą być określone z następującą dokładnością:

Al - 6,25 ppm

Ca - 0,5 ppm

Ti - 8,80 ppm

Cu - 0,75 ppm

Mg - 0,01 ppm

Mn - 0,6 ppm

Fe - 1,1 ppm

Li - 0,3 ppm

K - 0,3 ppm

Na - 0,25 ppm.

Dokładność metody oznaczania (w przypadku Al, Ti, Fe) określono przez porównanie uzyskanych wyników z wynikami otrzymanymi w innych laboratoriach atestujących powyższy materiał metodami AAS i AES, tabela 8.

Tabela 8. Zestawienie wyników porównawczej analizy kwarcu.

| Me_xO_y metoda | Al_2O_3 % | TiO_2 % | Fe_2O_3 % |
|---------------------|----------------|--------------|----------------|
| AES | 0,128 | 0,0154 | 0,0093 |
| AAS | 0,133 | 0,0148 | 0,0098 |
| AAS | 0,132 | 0,0160 | 0,0100 |

Zgodność wyników uznać można za bardzo dobrą. Uwzględniając, że wynik jest średnią z trzech oznaczeń, zgodność wyników świadczy nie tylko o dokładności zastosowanej metody, ale również o wysokiej precyzji oznaczenia na tym poziomie stężeń.

W czasie wykonywania pomiarów występują niekiedy wyniki wątpliwe obciążone tzw. błędami grubymi, które spowodowane są przyczynami przypadkowymi (losowymi). Eliminacji tych wyników dokonano stosując metodę zalecaną przez K. Doerffel'a [6]. Metoda ta polega na obliczeniu przedziału ufności dla próby obciążonej, z której nie wykluczono wyniku wątpliwego, w oparciu o średnią arytmetyczną wyników \bar{x} i wariancję s^2 . Dane te pozwalają na skonstruowanie przedziału ufności

$$g_1 = \bar{x} - w_\alpha s \sqrt{\frac{n-1}{n}} \quad | \quad g_2 = \bar{x} + w_\alpha s \sqrt{\frac{n-1}{n}}$$

gdzie w - stabelaryzowany współczynnik dla poziomu istotności α i stopni swobody: $n-2$ (n - liczba pomiarów). Wynik nie leżący w obliczonym przedziale ufności należy odrzucić jako obciążony błędem grubym.

Podsumowanie

O przydatności danej metody analitycznej decyduje jej czułość, precyzja i dokładność. Oznaczając stężenie substancji w badanym materiale trzeba dokonać wyboru optymalnej dla danego oznaczenia metody analitycznej oraz umieć ocenić poziom jakości otrzymanych wybraną metodą wyników. Podczas planowania,

oceniań i interpretacji wyników badań analitycznych zasadniczą rolę odgrywa dyskusja błędów. Przeprowadza się ją stosując statystykę matematyczną, która umożliwia na podstawie pewnej skończonej liczby wyników dokonać oceny ich "położenia" i "rozrzutu". Na tej podstawie można oszacować wartości "prawdziwe".

Z przedstawionego materiału doświadczalnego (tabele 1 ÷ 8) wynika, że stosowana przez nas technika sporządzania wzorców syntetycznych umożliwia opracowanie metod analizy materiałów charakteryzujących się dobrą precyzją i dokładnością wyników. O jakości naszych metod świadczy fakt uczestnictwa w międzylaboratoryjnych badaniach wzorców składu chemicznego.

Systematyczną poprawę precyzji i dokładności metod analizy materiałów uzyskujemy dzięki prowadzeniu analiz porównawczych tych samych materiałów różnymi metodami. Jednym ze sposobów zmniejszenia błędów jest wykonanie kilku oznaczeń tej samej próbki i podawanie średniej wartości z otrzymanego szeregu oznaczeń.

Bibliografia

- [1] Judelewicz I.G., Szępakowa I.R., Czernyszewa T.A.: Chemiczno-spektralne metody analizy materiałów wysokiej czystości - Stan aktualny i perspektywy. Chem. Anal. 1991, 36,463
- [2] Kuderman G.: Characterization of high-purity aluminium. Fresenius Z.Anal. Chem. 1988, 331, 697-706,1998
- [3] Zagadnienia podstawowe spektralnej analizy atomowej. Praca zbiorowa. Warszawa: WNT 1972
- [4] Jaworski Cz., Patryas Z., Sokołowska W., Witkowska J.: Przegląd metod analizy metali i materiałów półprzewodnikowych. Materiały Elektroniczne 1975, 2, 40-51
- [5] Sokołowska W.: Metody analizy materiałów półprzewodnikowych. Prace Instytutu Technologii Elektronowej CEMI 1990, 3, 125-136
- [6] Doerffel K.: Statystyka dla chemików analityków. Warszawa: WNT 1989
- [7] Sokołowska W.: Spektrochemiczna analiza srebra stosowanego w elektronice do lutów próżniowych. Prace Przemysłowego Instytutu Elektroniki 1969, 2/3, 99-108
- [8] Pinta M.: Absorpcyjna spektrometria atomowa. Warszawa: WNT 1978
- [9] Chruścińska T.: Sprawozdanie ONPMP 1977