



ANNA KUJAWSKA

Anna Kujawska

Niepewność wyniku

MIARECZKOWANIA KWASOWO-ZASADOWEGO

Probabilistyczny model wielkości mierzonej, wyznaczanej metodą sumowania niezależnych zmiennych losowych, pozwala na obiektywną ocenę jakości przeprowadzonego pomiaru.

Jednym ze sposobów wyznaczania niepewności wyników, opracowanym na podstawie dokumentów odniesienia „Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik GUM” (tyt. oryg.: „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”) i „Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu” (tyt. oryg.: „Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration” EA-4/02) oraz doświadczeń Głównego Urzędu Miar (GUM), jest zastosowanie do obliczania modelu matematycznego wielkości mierzonej będącego sumą niezależnych zmiennych losowych.

Szczegółowe informacje odnośnie opracowanej procedury zostały już opisane we wcześniejszych artykułach, poświęconych zagadnieniu wyznaczania niepewności wyników pomiarów („Analityka” 3/2003, 1/2004, 2/2004, 4/2004).

W artykule pt. „Niepewność wyniku miareczkowania” („Analityka” 4/2004) opisano wyznaczanie niepewności wyniku pomiaru stężenia roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) mianowanego względem kwaśnego ftalanu potasu (KHP), który jest wzorcem służącym do wyznaczania stężenia titratów w miareczkowaniu alkacymetrycznym.

W przewodniku EURACHEM/CITAC „Wyrażanie niepewności pomiaru analitycznego” (tyt. oryg.: EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying uncertainty in analytical measurement) omówione zostały różne przykłady wyznaczania niepewności wyników pomiarów chemicznych. Jeden z przykładów dotyczy powszechnie stosowanego miareczkowania alkacymetrycznego, w którym wykorzystuje się mianowany roztwór NaOH do oznaczania stężenia HCl.

W bieżącym artykule wykorzystano omówiony w przewodniku przykład do zilustrowania zastosowania, opisanego wcześniej, modelu matematycznego.

Do miareczkowania zastosowano układ automatyczny z elektrodą pH, tak jak w przypadku nastawiania miana NaOH. Orientacyjne stężenie HCl tak dobrano aby zużyta ilość do miareczkowania nie była większa od pojemności biurety. Pozwoliło to na miareczkowanie bez konieczności ponownego jej napełniania. Podstawowy wzór opisujący stężenie ρ roztworu HCl miareczkowanego roztworem NaOH, którego miano nastawiono na roztwór wzorca KHP, wyraża równanie:

$$\rho = \frac{m \cdot P_{KHP} \cdot V_{2NaOH}}{Mr_{KHP} \cdot V_{1NaOH} \cdot V_{HCl}}$$

gdzie:

 m – masa odważki wzorca KHP P_{KHP} – czystość wzorca KHP Mr_{KHP} – masa molowa KHP V_{1NaOH} – objętość roztworu NaOH zużyta do miareczkowania roztworu wzorcowego KHP V_{2NaOH} – objętość roztworu NaOH zużyta do miareczkowania roztworu HCl V_{HCl} – objętość roztworu HCl

Wielkości wejściowe m , Mr_{KHP} , P_{KHP} , V_{1NaOH} , V_{2NaOH} i V_{HCl} należy rozpatrywać oddzielnie. W poprzednim artykule („Analityka” 4/2004) szczegółowo omówiono, dla wielkości: m , P_{KHP} , Mr_{KHP} i V_{1NaOH} składowe uwzględnione jako istotnie wpływające na niepewność pomiaru. W tabelach 1 – 3 przedstawiono ich zestawienia obejmujące wartości niepewności oraz zastosowane rozkłady prawdopodobieństwa.

Wielkość wejściową P_{KHP} oszacowano na podstawie informacji podanych przez producenta substancji. Dla

Whatman

TECHNOLOGIA GD/X

Filtry strzykawkowe
specjalnie opracowane do
bardzo szybkiej filtracji próbek
biologicznych i środowiskowych

UWAGA
NOWY ADRES

AUTORYZOWANY DYSTRYBUTOR
LABO PLUS
02-952 Warszawa ul. Wiertnicza 124
Tel. 6467726, 6467727 Fax 6467717
www.laboplus.pl

TABELA 1

Wielkość wejściowa m			
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
δm_1	0 mg	0,0181 mg	normalny
δm_2	0 mg	0,0029 mg	prostokątny
δm_3	0 mg	0,029 mg	prostokątny
δm_4	0 mg	0,03 mg	normalny
m	0,3678 g	0,0459 mg	normalny

TABELA 2

Wielkość wejściowa V_{NaOH}			
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
δV_{1NaOH1}	0 cm ³	0,017 cm ³	prostokątny
δV_{1NaOH2}	0 cm ³	0,007 cm ³	prostokątny
δV_{1NaOH}	17,65 cm ³	0,019 cm ³	trapezowy

Wielkość wejściowa Mr_{KHP}					
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Liczba atomów	Udział niepewności
Ar(C)	12,0107	$0,462 \times 10^{-3}$	prostokątny	8	$3,695 \times 10^{-3}$
Ar(H)	1,00794	$0,040 \times 10^{-3}$	prostokątny	5	$0,202 \times 10^{-3}$
Ar(O)	15,9994	$0,173 \times 10^{-3}$	prostokątny	4	$0,693 \times 10^{-3}$
Ar(K)	39,0983	$0,058 \times 10^{-3}$	prostokątny	1	$0,058 \times 10^{-3}$
Mr_{KHP}	204,2212		trapezowy		$3,765 \times 10^{-3}$

TABELA 3

czystości 99,95% zakres zmienności tej wielkości wynosi $\pm 0,0005$ g/g i przypisano jej rozkład prostokątny. Pozostały do omówienia wielkości V_{HCl} i V_{2NaOH} . Dla wielkości wejściowej, będącej objętością roztworu HCl użytą do miareczkowania, można przedstawić następujące równanie

$$V_{HCl} = \bar{V}_{HCl} + \delta V_{HCl1} + \delta V_{HCl2} + \delta V_{HCl3} \quad 2$$

gdzie:

$\bar{V}_{HCl}$ – odmierzona objętość HCl: 15 cm³, rozcieńczona wodą dejonizowaną do ok. 50 cm³

δV_{HCl1} – odtwarzalność z wielu serii pomiaru objętości z odchyleniem standardowym: 0,01 cm³

δV_{HCl2} – błąd graniczny związany z kalibracją pipety: $\pm 0,02$ cm³

δV_{HCl3} – poprawka temperaturowa objętości spowodowana dopuszczalną zmianą temperatury $\pm 4^\circ\text{C}$, która dla współczynnika zmiany objętości wody $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ wynosi: $\pm 0,0126$ cm³

Dla błędu granicznego kalibracji biurety przyjęty został rozkład prawdopodobieństwa prostokątny. Natomiast

wartość poprawki związanej ze zmianą objętości wywołaną zmianą temperatury w czasie miareczkowania przyjęto równą zero. Poprawkę przeniesiono do niepewności, przypisując jej rozkład prostokątny. Wszystkie informacje dotyczące składowej V_{HCl} , po odpowiednich przeliczeniach, zapisano w tabeli 4.

TABELA 4

Wielkość wejściowa V_{HCl}			
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
δV_{1HCl}	0 cm ³	0,010 cm ³	normalny
δV_{2HCl}	0 cm ³	0,011 cm ³	prostokątny
δV_{3HCl}	0 cm ³	0,007 cm ³	prostokątny
δV_{1HCl}	15 cm ³	0,017 cm ³	normalny

Dla wielkości wejściowej będącej objętością roztworu NaOH zużytego do miareczkowania HCl zbudowano równanie

$$V_{2NaOH} = \bar{V}_{2NaOH} + \delta V_{2NaOH1} + \delta V_{2NaOH2} \quad 3$$

gdzie:

$\bar{V}_{2NaOH}$ – zużyta objętość NaOH do miareczkowania KHP: 16,78 cm³

δV_{2NaOH1} – błąd graniczny związany z kalibracją biurety łokowej: $\pm 0,03$ cm³

δV_{2NaOH2} – poprawka temperaturowa objętości spowodowana dopuszczalną zmianą temperatury $\pm 4^\circ\text{C}$, która dla współczynnika zmiany objętości wody $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ wynosi: $\pm 0,0126$ cm³

Składową δV_{2NaOH1} będącą błędem granicznym i w tym przypadku charakteryzuje rozkład prawdopodobieństwa prostokątny. Natomiast ze składową δV_{2NaOH2} postąpiono podobnie jak przy składowej δV_{HCl3} i przypisano jej także rozkład prawdopodobieństwa prostokątny.

Wszystkie informacje dotyczące składowej V_{2NaOH} , po odpowiednich przeliczeniach, zapisano w tabeli 5.

W równaniu (1) wykładniki wielkości wejściowych są równe 1 i -1, a estymaty przedstawionych wielkości wejściowych są różne od zera. W związku z tym można zastosować równanie względnej niepewności pomiaru w postaci, w której występują względne niepewności standardowe wielkości wejściowych. Można je zapisać w tabeli 6.

$$w^2(p) = w^2(m_{KHP}) + w^2(P_{KHP}) + w^2(Mr_{KHP}) + w^2(V_{1NaOH}) + w^2(V_{2NaOH}) + w^2(V_{HCl}) \quad 4$$

Wielkość wejściowa V_{2NaOH}			
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
δV_{2NaOH1}	0 cm ³	0,017 cm ³	prostokątny
δV_{2NaOH2}	0 cm ³	0,007 cm ³	prostokątny
δV_{2NaOH}	16,78 cm ³	0,019 cm ³	trapezowy

TABELA 5

W procesie miareczkowania należy jeszcze uwzględnić powtarzalność tej czynności. Względna niepewność standardowa powtarzalności, według danych literaturowych, wynosi 0,05%. Niepewność ta bezpośrednio oddziałuje na wielkość mierzoną ρ i należy ją uwzględnić w obliczeniach niepewności pomiaru stężenia HCl. Zatem równanie pomiaru można zmodyfikować do postaci

$$\rho_{HCl} = \rho + \delta\rho$$

gdzie:

$\delta\rho$ – składowa związana z powtarzalnością procesu miareczkowania, której niepewność standardową wyraża równanie

6

$$u(\delta\rho) = \rho \cdot w(\delta\rho)$$

$$u(\delta\rho) = 0,11415 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,05\% = 0,000057 \text{ mol/dm}^3$$

7

Tak zmodyfikowane równanie nie spełnia warunku do zastosowania obliczeń metodą względną. Ostateczną postać budżetu niepewności przedstawiono w tabeli 7. Niepewność standardową u wyznaczonego stężenia roztworu HCl możemy zapisać według trzech sposobów:

$$1. \rho_{HCl} = 0,11415(0,00022) \text{ mol/dm}^3,$$

gdzie liczba w nawiasach jest wartością u wyrażoną w tej samej jednostce, co wynik,

Budżet względnej niepewności				
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Względna niepewność
m_{KHP}	0,3678 g	0,0458 mg	normalny	0,0125%
P_{KHP}	1 g/g	0,2887 mg/g	prostokątny	0,0289%
$M_{r_{KHP}}$	204,2212 g/mol	0,0038 g/mol	trapezowy	0,0018%
V_{1NaOH}	0,01765 dm ³	0,01865 cm ³	trapezowy	0,1057%
V_{2NaOH}	0,01678 dm ³	0,019396 cm ³	trapezowy	0,1156%
V_{HCl}	0,015 dm ³	0,016919 cm ³	normalny	0,1128%
ρ	0,114147 mol/dm ³	0,000223 mol/dm ³	normalny	0,1955%

TABELA 6



InfraCAM™

Najczęściej kupowana
kamera termowizyjna
w 2006 roku !!!



Dołącz do najlepszych



Przedstawicielstwo FLIR Systems AB,
ul. Żmłowa 13/18, Nowa Iwiczna, 05-509 Piaseczno
Tel.: +48 (22) 703 36 30 do 32, fax: +48 (22) 703 36 34,
e-mail: agema@flir.com.pl, www.infracam.pl

Budżet niepewności					
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności
ρ	0,11415 mol/dm ³	0,000195 mol/dm ³	normalny	1	0,0001956 mol/dm ³
$\delta\rho$	0 mol/dm ³	0,000057 mol/dm ³	normalny	1	0,000057 mol/dm ³
ρ_{HCl}	0,11415 mol/dm ³				0,00022 mol/dm ³

TABELA 7

2. $\rho_{HCl} = 0,11415(22)$ mol/dm³,
gdzie liczba w nawiasach jest wartością u odniesioną do ostatnich cyfr wyniku,
3. $\rho_{HCl} = 0,11415$ mol/dm³ z $u = 0,00022$ mol/dm³.

W świadectwach wzorcowania wymagane jest podawanie wyniku z niepewnością rozszerzoną U . W tym celu należy niepewność standardową pomnożyć przez współczynnik rozszerzenia k . W Głównym Urzędzie Miar została opracowana „Metoda wyznaczania współczynnika rozszerzenia w procedurach

TABELA 8

Wartość współczynnika rozszerzenia dla rozkładu typu PN przy poziomie ufności $p=95\%$					
k	r	do wartości	k	r	do wartości
1,96	0,5090	1,85	1,6410	1,74	3,1930
1,95	0,6985	1,84	1,7380	1,73	3,4410
1,94	0,8240	1,83	1,8390	1,72	3,7300
1,93	0,9280	1,82	1,9460	1,71	4,0740
1,92	1,0220	1,81	2,0600	1,70	4,4925
1,91	1,1110	1,80	2,1820	1,69	5,0235
1,90	1,1980	1,79	2,3135	1,68	5,7350
1,89	1,2840	1,78	2,4560	1,67	6,7760
1,88	1,3700	1,77	2,6120	1,66	8,5975
1,87	1,4580	1,76	2,7845	1,65	∞
1,86	1,5480	1,75	2,9765		

szacowania niepewności pomiaru” (PAR 10/2003). Wynikiem tego opracowania jest przedstawiona tabelarycznie (tab. 8) zależność, współczynnika rozszerzenia k od ilorazu udziału największej składowej niepewności o rozkładzie prostokątnym na poziomie ufności około 95%.

W analizowanym budżecie (tab. 6) największą składową niepewności o rozkładzie prostokątnym (tu rozkład trapezowy, który może być interpretowany jako prostokątny, gdyż jest równoważny splotowi dwóch rozkładów prostokątnych) jest wielkość wpływająca oznaczona symbolem δV_{2NaOH} , dla której wyliczono iloraz udziału r według zależności

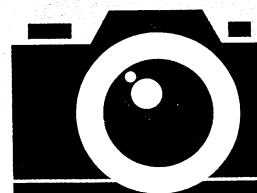
$$r = \frac{|u_i(y)|}{\sqrt{u^2(y) - u_i^2(y)}}$$

8

gdzie $u_i(y)$ to największy udział w niepewności złożonej wielkości wejściowej o rozkładzie prostokątnym. Odczytany z tabeli współczynnik rozszerzenia zapewniający poziom ufności 95% dla $r = 0,62$ wynosi $k = 1,95$. Zatem niepewność rozszerzona dla poziomu ufności 95 % ma wartość

$U = k \cdot u(\rho) = 1,95 \times 0,00022 = 0,00044$ mol/dm³
Pełen zapis wyniku można przedstawić następująco
 $\rho_{HCl} = (0,11415 \pm 0,00044)$ mol/dm³, gdzie niepewność rozszerzoną U i współczynnik rozszerzenia $k = 1,95$ wyznaczono dla poziomu ufności $p \approx 95\%$.

$$U = k \cdot u(\rho_{HCl}) = 1,95 \cdot 0,00022 = 0,00044$$



WWW.MALAMUT.PL

www.malamut.pl/konferencje