



ANNA KUJAWSKA
Główny Urząd Miar



PAWEŁ FOTOWICZ
Główny Urząd Miar

Anna Kujawska, Paweł Fotowicz

Obliczanie niepewności

METODĄ SUMOWANIA NIEZALEŻNYCH ZMIENNYCH LOSOWYCH

Zagadnienie obliczania niepewności wyniku pomiaru to problematyka trudna nawet dla wytrawnych metrologów. Choć jest to nietłwne zagadnienie, to ze względu na wymagania międzynarodowe związane z koniecznością podawania niepewności, bardzo istotne. Wynika również z potrzeby zapewnienia spójności pomiarowej oraz z konieczności porównywania wyników pomiaru tych samych mierzonych wielkości w różnych laboratoriach. Dla ujednoczenia sposobu obliczania niepewności pomiaru szereg międzynarodowych organizacji metrologicznych przygotowało specjalne dokumenty, takie jak: „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, „Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration” czy „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, omawiające sposoby wyrażania niepewności. Korzystając z powyższych dokumentów i doświadczeń własnych, opracowano model matematyczny wielkości mierzonej będący sumą niezależnych zmiennych losowych. Zastosowano go przy obliczeniu niepewności stężenia masowego roztworu wzorcowego do absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

OPIS POSTĘPOWANIA

Większość wielkości mierzonych w dziedzinie chemii jest wyznaczana pośrednio poprzez pomiar innych wielkości mierzonych w sposób bezpośredni. Wielkości te można zdefiniować matematycznie ogólną zależnością

$$y = f(x_1, \dots, x_N) \quad (1)$$

Wielkość mierzona, oznaczoną symbolem y , nazywa się wielkością wyjściową, a wielkości x_i (dla $i = 1 \dots N$) wielkościami wejściowymi. Wielkość wyjściowa oraz wielkości wejściowe traktowane są jak zmienne losowe, dla których należy określić rozkład prawdopodobieństwa i wyznaczyć dwa parametry: wartość oczekiwaną oraz odchylenie standardowe. Można też dla każdej wielkości wejściowej x_i przedstawić jej własne równanie pomiaru

$$x_i = \bar{x}_i + \delta x_{i,1} + \dots + \delta x_{i,M} \quad (2)$$

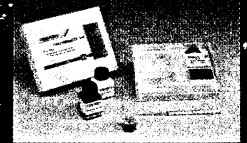
gdzie \bar{x}_i to wartość średnia lub nominalna wielkości wejściowej, a $\delta x_{i,1}$ to wielkości wpływające na wielkość wyjściową. Wielkości wpływające cechują się zerowymi wartościami oczekiwanymi i zawsze niezerowymi odchyleniami standardowymi. Przykładem wielkości wpływających może być rozrzut, rozdzielczość, poprawka lub błąd przyrządu pomiarowego.

Rozrzut często oceniany jest przy użyciu estymat połączonych odchylen standardowych populacji wyników otrzymanych doświadczalnie. Dlatego przypisuje mu się rozkład normalny. Ponadto rozkład taki przypisuje się wszystkim wielkościom wpływającym ocenianym metodami statystycznymi na podstawie dostatecznie licznych serii pomiarowych. W odniesieniu do rozdzielczości przyjmuje się rozkład prostokątny. Zakłada się bowiem, że każda wartość z zakresu odpowiadającego pojedynczemu kwantowi wskazania jest jednakowo prawdopodobna. Przez kwant wskazania należy rozumieć najmniejszą wartość wielkości mierzonej, jaką można odczytać z urządzenia wskazującego przyrządu pomiarowego dla danego zakresu pomiarowego. W przypadku przyrządów cyfrowych jest to na ogół wartość odpowiadająca ostatniej cyfrze na wyświetlaczu, a w przypadku przyrządów analogowych wartość odpowiadająca dziesiątej części działki elementarnej. Podobnie postępuje się w odniesieniu

Metoda sumowania niezależnych zmiennych losowych jest najefektywniejszym sposobem obliczania niepewności pomiaru w każdej dziedzinie metrologicznej, szczególnie w pomiarach pośrednich tak typowych dla czynności chemicznych.

Szybkie Testy

Kolorymetryczna i Miareczkowa Analiza Wody



Fotometryczna Analiza Wody, Ścieków, Osadów



MACHEREY-NAGEL 

AQUA LAB • 08-042 Warszawa • ul. Marywilska 56
tel. (0 prefix 22) 676 90 28 • faks (0 prefix 22) 676 92 82
email: info@aqualab.com.pl • www.aqualab.com.pl

do poprawek i błędów, które zaliczane są do grupy oddziaływań systematycznych. Oddziaływania te, znane co do wartości i znaku, traktowane są jak oddziaływania przypadkowe, mające charakter losowy, którym przypisuje się prostokątny rozkład prawdopodobieństwa o szerokości połówkowej równej granicznym wartościom tych oddziaływań.

Dla wygody i przejrzystości zapisu można składowe wielkości wejściowych zestawić w tabeli (tab. 1). Tabela powinna zawierać w kolumnach symbole składowych, estymaty wielkości, niepewności standardowe oraz nazwy rozkładów prawdopodobieństw

TABELA 1

Zestawienie składowych wielkości wejściowej			
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
$\delta x_{i,1}$	0 [$\delta x_{i,1}$]	$\{u(\delta x_{i,1})\}$ [$u(\delta x_{i,1})$]	nazwa
.	.	.	.
.	.	.	.
$\delta x_{i,M}$	0 [$\delta x_{i,M}$]	$\{u(\delta x_{i,1})\}$ [$u(\delta x_{i,M})$]	nazwa
x_i	$\{\bar{x}_i\}$ [\bar{x}_i] ¹	$\{u(x_i)\}$ [$u(x_i)$]	nazwa

¹ Zgodnie z normą ISO 31 symbol $\{x\}$ oznacza wartość liczbową, a symbol $[x]$ jednostkę miary wielkości x .

stwa opisujących te wielkości. W ostatnim wierszu tabeli należy umieścić symbol wielkości wejściowej, jej estymatę oraz złożoną niepewność standardową, dla której spełnione jest równanie

$$u^2(x_i) = u^2(\delta x_{i,1}) + \dots + u^2(\delta x_{i,M}) \quad (3)$$

Estymatą wielkości na ogół jest jej wartość średnia lub nominalna, a rozkład prawdopodobieństwa można określić, stosując następującą metodę postępowania. Odnajdujemy składową wielkości wejściowej $\delta x_{i,j}$ opisaną rozkładem prostokątnym o największej wartości niepewności standardowej. Obliczamy iloraz

$$r_i = \frac{|u(\delta x_{i,j})|}{\sqrt{u^2(x_i) - u^2(\delta x_{i,j})}} \quad (4)$$

Dla wartości tego ilorazu nie mniejszej niż jeden i nie większej niż dziesięć wielkości wejściowej przypisujemy rozkład trapezowy, a gdy wartość ilorazu jest większa od dziesięciu, to wielkości wejściowej przypisujemy rozkład prostokątny. W pozostałych przypadkach przyjmujemy rozkład normalny.

Podobnie postępujemy z pozostałymi wielkościami wejściowymi, z wyjątkiem sytuacji, gdy jesteśmy w stanie ocenić tę wielkość bezpośrednio, przypisując jej określony rozkład prawdopodobieństwa.

Wszystkie wielkości wejściowe definiujące wielkość wyjściową y należy zestawić w tabeli budżetu niepewności (tab. 2). W odróżnieniu od poprzedniej tabeli znajdują się w niej dwie dodatkowe kolumny: wartości współczynników wrażliwości c_i i udziałów niepewności $u_i(y)$. Współczynniki wrażliwości to pochodne cząstkowe wielkości wyjściowej po określonej wielkości wejściowej

$$c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \quad (5)$$

Udział niepewności wielkości wejściowej natomiast to iloczyn współczynnika wrażliwości i niepewności standardowej tej wielkości

$$u_i(y) = c_i \cdot u(x_i) \quad (6)$$

W ostatnim wierszu budżetu niepewności zapisujemy estymatę wielkości mierzonej obliczoną na podstawie wartości estymat wielkości wejściowych

$$\bar{y} = f(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) \quad (7)$$

oraz złożoną niepewność standardową wielkości wyjściowej

$$u_c^2(y) = c_1^2 u^2(x_1) + \dots + c_N^2 u^2(x_N) \quad (8)$$

Wynik pomiaru zapisujemy w postaci estymaty wielkości mierzonej i jej niepewności rozszerzonej U wyznaczonej dla określonego poziomu ufności p

$$y = \bar{y} \pm U \quad (9)$$

Niepewność rozszerzona to iloczyn współczynnika rozszerzenia k i złożonej niepewności standardowej

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (10)$$

TABELA 2

Budżet niepewności					
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności
x_1	$\{\bar{x}_1\}$ [\bar{x}_1]	$\{u(x_1)\}$ [$u(x_1)$]	nazwa	$\{c_1\}$ [c_1]	$\{u_1(y)\}$ [$u_1(y)$]
.
.
x_N	$\{\bar{x}_N\}$ [\bar{x}_N]	$\{u(x_N)\}$ [$u(x_N)$]	nazwa	$\{c_N\}$ [c_N]	$\{u_N(y)\}$ [$u_N(y)$]
y	$\{\bar{y}\}$ [\bar{y}]				$\{u_c(y)\}$ [$u_c(y)$]

Niepewność rozszerzoną podaje się dla arbitralnie określonego poziomu ufności. Przy wzorcowaniu przyjęto, że poziom ten wynosi $p = 95\%$. Aby go zapewnić, należy wyznaczyć wartość współczynnika rozszerzenia, która z kolei zdeterminowana jest rozkładem prawdopodobieństwa wielkości wyjściowej. W tym celu również można zastosować metodę opisaną wcześniej. W zależności od przyjętego rozkładu prawdopodobieństwa dla wielkości wyjściowej stosujemy odpowiednią wartość współczynnika rozszerzenia. Obliczamy iloraz

$$r = \frac{|u_j(y)|}{\sqrt{u_c^2(y) - u_j^2(y)}} \quad (11)$$

gdzie $u_j(y)$ to największy udział niepewności składowej o rozkładzie prostokątnym. Współczynnik rozszerzenia przybliżamy w następujący sposób

$$\begin{aligned} k &= k_N \text{ dla } r < 1 \\ k &= k_T \text{ dla } 1 \leq r \leq 10 \\ k &= k_p \text{ dla } r > 10 \end{aligned} \quad (12)$$

gdzie: k_N – współczynnik rozszerzenia dla rozkładu normalnego

k_T – współczynnik rozszerzenia dla rozkładu trapezowego

k_p – współczynnik rozszerzenia dla rozkładu prostokątnego

$$k_T = \sqrt{\frac{3(r+1)^2}{r^2+1} \left(1 - \sqrt{(1-p) \frac{4r}{(r+1)^2}} \right)} \quad (13)$$

$$k_p = \sqrt{3}p \quad (14)$$

Dla $p = 95\%$ współczynniki przyjmują wartości

$$\begin{aligned} k_N &= 1,96 \\ k_T &= 1,65-1,9 \\ k_p &= 1,65 \end{aligned}$$

OBLICZANIE NIEPEWNOŚCI

W absorpcyjnej spektrometrii atomowej stosowane są roztwory o certyfikowanym stężeniu masowym jonu metalu. Zawartość jonu metalu w roztworze wzorcowym wyraża się jako stężenie masowe ρ_B zdefiniowane równaniem

$$\rho_B = \frac{m \cdot P}{V} \quad (15)$$

gdzie: m – masa próbki zawierającej składnik B jonu
 P – czystość substancji zawierającej składnik B jonu
 V – objętość roztworu
są wielkościami wejściowymi.

Na podstawie tak zdefiniowanej wielkości mierzonej, uwzględniając (8), przedstawiono równanie niepewności pomiaru w następującej postaci

$$u_c^2(\rho_B) = c_1^2 u^2(m) + c_2^2 u^2(P) + c_3^2 u^2(V) \quad (16)$$

gdzie: c_1 , c_2 i c_3 to współczynniki wrażliwości (5)

RADWAG

PRODUCENT WAG ELEKTRONICZNYCH

Nasze wagi - Wasze sukcesy



Wagi analityczne

Wagi laboratoryjne

Wagosuszarki

Wagi przemysłowe

Systemy wagowe

Wagi samochodowe

Wagi do statycznej i dynamicznej kontroli ładunków

**RADWAG 26-600 Radom ul. Bracka 28
tel. (0-48) 38 48 800, fax (0-48) 385 00 10**

Dział Sprzedaży (0-48) 366 80 06

www.radwag.pl

$$c_1 = \frac{\partial \rho_B}{\partial m} = \frac{P}{V} \quad (17)$$

$$c_2 = \frac{\partial \rho_B}{\partial P} = \frac{m}{V} \quad (18)$$

$$c_3 = \frac{\partial \rho_B}{\partial V} = -\frac{m \cdot P}{V^2} \quad (19)$$

a pozostałe czynniki to niepewności standardowe wielkości wejściowych: m , P i V .

Dla wielkości wejściowej m zbudowano oddzielne równanie pomiaru

$$m = \bar{m} + \delta m_1 + \delta m_2 + \delta m_3 \quad (20)$$

gdzie: \bar{m} – odważka 1 g, wykonana na wadze analitycznej WA34

δm_1 – błąd wskazania wagi dla odważki 1 g równy: $-0,25$ mg

δm_2 – rozrzut wskazań wagi oszacowany z niepewnością standardową: $0,022$ mg

δm_3 – rozdzielczość wskazań wagi: $0,01$ mg

W procesie ważenia zidentyfikowano trzy składowe mające wpływ na niepewność wykonania odważki. Jako nieistotne zostały pominięte niepewności związane z poprawką na wypór powietrza i różnicę gęstości. Błędowi wskazania wagi, jak i rozdzielczości przypisano rozkłady prostokątne. Rozrzut wskazań wagi został oszacowany na podstawie obliczenia estymaty połączonej odchylenia standardowego, opracowanej przez autorów dla pomiarów wykonywanych na wadze analitycznej WA34. W związku z tym przypisano mu rozkład normalny. Wszystkie składowe zestawiono w tabeli 3.

TABELA 3

Zestawienie składowych wielkości wejściowej			
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
ρm_1	0 mg	0,144 mg	prostokątny
ρm_2	0 mg	0,022 mg	normalny
ρm_3	0 mg	0,003 mg	prostokątny
m	1000 mg	0,146 mg	trapezowy

TABELA 4

Zestawienie składowych wielkości wejściowej			
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
δV_1	0 cm ³	0,2 cm ³	normalny
δV_2	0 cm ³	0,231 cm ³	prostokątny
δV_3	0 cm ³	0,485 cm ³	prostokątny
V	1 dm ³	0,573 cm ³	trapezowy

Największy udział w niepewności wielkości wejściowej m stanowi składowa związana z błędem wskazania wagi δm_1 . Obliczony z zależności (4) iloraz to $r_1 = 6,4$, dlatego rozkładowi wielkości wejściowej przypisano rozkład trapezowy.

Dla wielkości wejściowej V również zdefiniowano równanie pomiaru

$$V = \bar{V} + \delta V_1 + \delta V_2 + \delta V_3 \quad (21)$$

gdzie: \bar{V} – objętość nominalna kolby: 1 dm³

δV_1 – powtarzalność o odchyleniu standardowym eksperymentalnym: 0,2 ml

δV_2 – błąd graniczny związany z kalibracją kolby: $\pm 0,4$ ml

δV_3 – poprawka temperaturowa objętości spowodowana dopuszczalną zmianą temperatury $\pm 4^\circ\text{C}$, która dla współczynnika zmiany objętości wody $2,1 \cdot 10^{-4}\text{C}^{-1}$ wynosi: $\pm 0,84$ ml

Przy określaniu niepewności objętości roztworu uwzględniono też trzy składowe. Powtarzalność wyznaczono na podstawie wielu serii pomiarowych, przypisując jej rozkład normalny. Błędowi granicznemu kalibracji oraz poprawce temperaturowej objętości przypisano rozkłady prostokątne. Wszystkie składowe zestawiono w tabeli 4.

Największy udział w niepewności wielkości wejściowej V stanowi składowa związana z poprawką temperaturową objętości δV_3 . Obliczony z zależności (4) iloraz to $r_2 = 1,6$, dlatego rozkładowi wielkości wejściowej przypisano również rozkład trapezowy.

Wielkość wejściową P oszacowano na podstawie informacji podanych przez producenta substancji. Zakres zmienności tej wielkości wynosi $\pm 0,0005$ g/g i przypisano jej rozkład prostokątny.

Dla wielkości wyjściowej ρ_B zbudowano budżet niepewności (tab. 5).

Zgodnie z zasadą przedstawioną w poprzednim rozdziale największym udziałem w niepewności złożonej charakteryzuje się składowa związana z pomiarem objętości δV_3 , dla której iloraz, obliczony z zależności (11), $r = 1,1$. W tej sytuacji współczynnik rozszerzenia można przybliżyć współczynnikiem jak dla rozkładu trapezowego i obliczyć go ze wzoru (13). Ma on wartość $k = 1,90$. Zatem niepewność rozszerzona, dana zależnością (10), dla poziomu ufności około $p = 95\%$ wynosi

$$U = k \cdot u_c(\rho_B) = 1,9 \cdot 0,658 \text{ mg/dm}^3 \approx 1,3 \text{ mg/dm}^3$$

Wynik pomiaru można zapisać w postaci

$$\rho_B = 1,0000 \text{ g/dm}^3 \pm 0,0013 \text{ g/dm}^3$$

Przy podawaniu wyniku, aby utrzymać założony poziom ufności $p = 95\%$, należy wartość niepewności rozszerzonej zapisywać z dwiema cyframi znaczącymi.

Przedstawiona metoda postępowania może być szczególnie przydatna przy złożonych obliczeniach niepewności pomiaru, gdy wielkość mierzona zdefiniowana jest rozbudowaną funkcją matematyczną.

składowej. Liczbę składowych można w razie potrzeby uzupełniać, nie zmieniając przy tym zapisu podstawowego równania wielkości mierzonej. Metoda umożliwia wygodne wykonywanie obliczeń w postaci

Budżet niepewności					
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności
m	1 g	0,146 mg	trapezowy	1 l/dm ³	0,146 mg/dm ³
p	1 g/g	0,289 mg/g	prostokątny	1 g/dm ³	0,289 mg/dm ³
V	1 dm ³	0,573 cm ³	trapezowy	-1 g/dm ³	-0,573 mg/dm ³
ρ_B	1 g/dm ³				0,658 mg/dm ³

TABELA 5

Przedstawiony przykład odnoszący się do wyznaczenia stężenia roztworu wzorcowego jest dość prostą ilustracją zastosowanego modelu matematycznego. Występuje w nim jedynie kilka niezależnych składowych niepewności. Liczba składowych może być dowolnie duża. Niezależne ich analizowanie w oddzielnych równaniach, tworzonych dla każdej wielkości wejściowej, eliminuje prawdopodobieństwo omyłki lub przypadkowego pominięcia którejs

sprzężonych arkuszy kalkulacyjnych, w których każdą analizowaną wielkość wejściową można zapisać na oddzielnej stronie obliczeniowej. Przyjęcie założenia o niezależności wszystkich składowych pozwala na dokładne obliczenie niepewności rozszerzonej dla przyjętych danych wejściowych, które nie spowoduje przeszacowania wartości niepewności rozszerzonej i tym samym przyczyni się do prawidłowego przedstawienia wyniku pomiaru. ■



Nowe przenośne mierniki ProfiLine 197i

*odporne na zachłapanie, zanieczyszczenie, uszkodzenia,
sprawdzone w laboratorium i w terenie*



- Pehametr ProfiLine 197i
- Konduktometr ProfiLine 197i
- Tlenomierz ProfiLine 197i
- Miernik wieloparametrowy ProfiLine 197i (jednoczesny pomiar pH, przewodnictwa i tlenu)

WTW

Pomiarowy i Analityczny Sprzęt Techniczny

ul. Rogowska 5, 54-440 Wrocław

tel. 0-71 353 92 13, fax: 0-71 353 92 15

www.wtw.pl e-mail: info@wtw.pl

Promocja – 10% rabatu przy zakupie dowolnego miernika ProfiLine do końca roku.