



ANNA KUJAWSKA
Główny Urząd Miar



PAWEŁ FOTOWICZ
Główny Urząd Miar

Anna Kujawska, Paweł Fotowicz

Alternatywny sposób obliczania niepewności w chemii analitycznej

W artykule pt. „Obliczanie niepewności metodą sumowania niezależnych zmiennych losowych” („Analityka”, 3/2003) zaprezentowaliśmy metodykę postępowania przy obliczaniu niepewności pomiaru w chemii analitycznej. Przedstawiony sposób obliczania niepewności jest zgodny z zasadami podanymi w podstawowych dokumentach międzynarodowych dotyczących wyrażania niepewności. Niemniej w chemii analitycznej można spotkać często nieco inny sposób wyznaczenia niepewności. Wykorzystywany jest w nim zapis niepewności w postaci względnej. W odniesieniu do pomiarów pośrednich, jakimi są na ogół pomiary chemiczne, jest to zapis bliższy chemikowi z uwagi na stosowane często obliczenia na wielkościach względnych. Ponadto sposób ten ma i tę zaletę, iż pozwala na uniknięcie obliczania pochodnych cząstkowych, co przy rozbudowanych zależnościach matematycznych definiujących wielkości mierzone może być niekiedy czynnością uciążliwą. Dlatego przedstawiamy alternatywny sposób obliczania przy zastosowaniu niepewności względnej.

Opis postępowania

W chemii analitycznej podstawowym równaniem wielkości mierzonej y jest funkcja postaci

$$y = x_1^{p_1} \cdot K \cdot x_N^{p_N} \quad (1)$$

gdzie p_1 do p_N to wykładniki wielkości wejściowych x_1 do x_N .

Zamiast równania na złożoną niepewność standardową możemy wówczas zastosować równanie względnej złożonej niepewności standardowej w postaci

$$w_c^2(y) = p_1^2 w^2(x_1) + K + p_N^2 w^2(x_N) \quad (2)$$

gdzie:

$$w(x_1) = \frac{u(x_1)}{\bar{x}_1}$$

$u(x_j)$ – niepewność standardowa

x_j – estymata wielkości wejściowej x_j

$$w(x_N) = \frac{u(x_N)}{\bar{x}_N}$$

$u(x_N)$ – niepewność standardowa

x_j – estymata wielkości wejściowej x_j

Należy jednak pamiętać, że wartości wszystkich estymat muszą być różne od zera. Dla wykładników wielkości wejściowych równych 1 lub -1, co najczęściej ma miejsce, równanie powyższe redukuje się do prostej postaci

$$w_c^2(y) = w^2(x_1) + K + w^2(x_N) \quad (3)$$

Obliczanie niepewności pomiaru to kilka nieskomplikowanych czynności arytmetycznych, do wykonania których wystarczy arkusz kalkulacyjny.

LABORATORIUM
OD A DO Z

LABO ^{mix}

ODCZYNNIKI CHEMICZNE ✓

MATERIAŁY FILTRACYJNE ✓

SZKŁO I PORCELANA ✓

MIKROBIOLOGIA ✓

SPRZĘT KONTROLNO-POMIAROWY ✓

URZĄDZENIA LABORATORYJNE ✓

TESTY ✓

MEBLE ✓

„LABO-MIX” sp. j.

90-562 ŁÓDŹ, Łąkowa 3/5

tel. (42) 630 00 94, fax (42) 637 68 06

www.labomix.com.pl

e-mail: biuro@labomix.com.pl

a złożoną niepewność standardową wyznaczamy z zależności

$$u_c(y) = \bar{y} \cdot w_c(y) \quad (4)$$

gdzie:

$$\bar{y} = \bar{x}_1^{P_1} \cdot K \cdot \bar{x}_N^{P_N}$$

TABELA 1

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Względna niepewność
x_1	$\{\bar{x}_1\} [\bar{x}_1]$	$\{u(x_1)\} [u(x_1)]$	nazwa	$\{w(x_1)\}$
.
.
x_N	$\{\bar{x}_N\} [\bar{x}_N]$	$\{u(x_N)\} [u(x_N)]$	nazwa	$\{w(x_N)\}$
y	$\{\bar{y}\} [\bar{y}]$	$\{u_c(y)\} [u_c(y)]$	nazwa	$\{w_c(y)\}$

TABELA 2

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
δm_1	0 mg	0,144 mg	prostokątny
δm_2	0 mg	0,022 mg	normalny
δm_3	0 mg	0,003 mg	prostokątny
m	1000 mg	0,146 mg	trapezowy

TABELA 3

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

TABELA 4

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Względna niepewność
m	1 g	0,146 mg	trapezowy	0,0146%
P	1 g/g	0,289 mg/g	prostokątny	0,0289%
V	1 dm ³	0,573 cm ³	trapezowy	0,0573%
ρ_B	1 g/dm ³	0,658 mg/dm ³	trapezowy	0,0658%

Odpowiednie wielkości i wyniki obliczeń można zestawić w tabeli budżetu niepewności (tab. 1). Każdą z wielkości wejściowych można przedstawić, jak w wymienionym artykule, również przy użyciu oddzielnego równania pomiaru. Jej składowym można już przypisać estymaty równe zero, pod warunkiem, że estymata samej wielkości wejściowej jest różna od zera.

Obliczanie niepewności

Tak samo jak w poprzednim artykule zawartość jonu metalu w roztworze wzorcowym wyraża się jako stężenie masowe ρ_B zdefiniowane równaniem

$$\rho_B = \frac{m \cdot P}{V} \quad (5)$$

gdzie:

m – masa próbki zawierającej składnik B

P – czystość substancji zawierającej składnik B

V – objętość roztworu

W równaniu tym 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 (3) w postaci

$$w_c^2(\rho_B) = w^2(m) + w^2(P) + w^2(V) \quad (6)$$

w którym występują względne niepewności standardowe wielkości wejściowych: m , P i V .

Dalsze postępowanie jest podobne jak we wspomnianym artykule. Dla wielkości wejściowej m zbudowano oddzielne równanie pomiaru

$$m = \bar{m} + \delta m_1 + \delta m_2 + \delta m_3 \quad (7)$$

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

i wszystkie informacje, po odpowiednich przeliczeniach, zapisano w tabeli 2, w której estymata wielkości wejściowej m jest różna od zera, przy zerowych wartościach estymat jej składowych.

Dla wielkości wejściowej V również zdefiniowano równanie pomiaru

$$V = \bar{V} + \delta V_1 + \delta V_2 + \delta V_3 \quad (8)$$

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

i również wszystkie informacje, po odpowiednich przeliczeniach, zapisano w tabeli 3, w której estymata wielkości wejściowej V jest różna od zera, przy zerowych wartościach estymat jej składowych.

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 δ_B zbudowano budżet niepewności bez współczynników wrażliwości i udziałów niepewności (tab. 4).

Złożona niepewność standardowa, dana zależnością (4), ma wartość

$$u_c(\rho_B) = \rho_B \cdot w_c(\rho_B) = 1 \text{ g/dm}^3 \cdot 0,0658\% = 0,658 \text{ mg/dm}^3$$

Zgodnie z zasadą przedstawioną w poprzednim artykule współczynnik rozszerzenia można przybliżyć współczynnikiem jak dla rozkładu trapezowego. Ma on wartość $k = 1,90$ dla poziomu ufności $p = 95\%$. Zatem niepewność rozszerzona wynosi

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

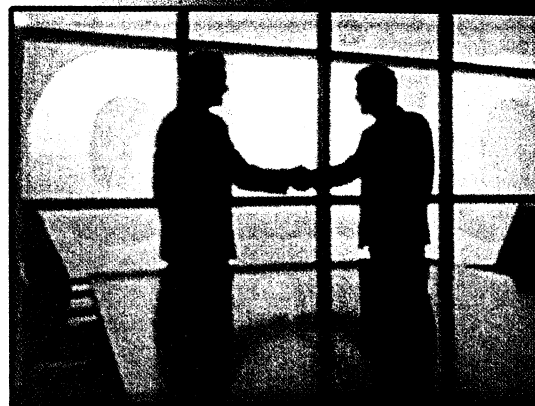
Wynik pomiaru można zapisać w postaci:

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

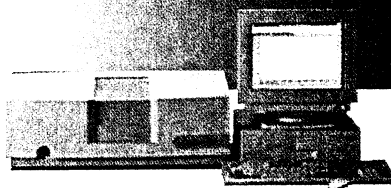
Otrzymany wynik jest identyczny z wynikiem przedstawionym w poprzednim artykule.

Zaprezentowana alternatywna metoda postępowania może być łatwiejsza dla chemika obliczającego niepewność pomiaru. Należy jednak pamiętać o jej ograniczeniach w postaci odpowiedniego zapisu równania wielkości mierzonej i konieczności wykonywania obliczeń dla wartości estymat wielkości wejściowych różnych od zera.

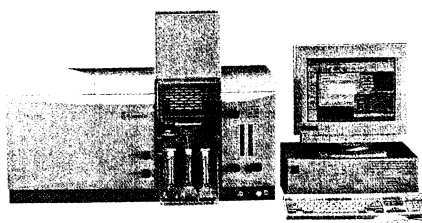
Opisany sposób pozwala na obliczenie niepewności, bez konieczności odwoływania się do elementów matematyki wyższej, związanych z takimi pojęciami jak pochodna cząstkowa czy spłot matematyczny. Obliczanie niepewności to w gruncie rzeczy zadanie dla matematyka biegłego w rachunku zmiennych losowych. Jednakże rachunek ten można przedstawić w stosunkowo prostej postaci, odwołującej się do nieskomplikowanych czynności arytmetycznych, które może wykonać każdy, kto posiada umiejętność obsługi kalkulatora lub arkusza kalkulacyjnego. ■



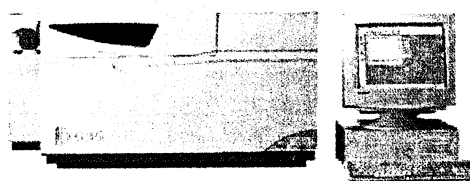
profesjonalne przyrządy najważniejszy klient



spektrometry UV-Vis



spektrometry AAS



spektrometry ICP, ICP-MS



SELMAR®

Chłodna 39 paw. 7

00-867 Warszawa

tel. (22) 850 13 30,

fax (22) 850 13 31

www.selmar.com.pl/gbc

e-mail: gbc@selmar.com.pl

Gdy Będziesz Ciekaw...