

Nie musimy przekonywać czytelników, że wyznaczanie niepewności jest niezmiernie ważnym elementem pomiarów. Jest to związane między innymi z wymaganiami normy PN EN ISO/IEC 17025, obowiązującej dla tych wszystkich laboratoriów, które podlegają procesowi akredytacji. Podawanie wyników z ich niepewnością, szczególnie w pomiarach chemicznych, jest ciągle tematem wielu dyskusji, szczególnie odnośnie sposobu wyznaczania niepewności. W tym numerze przedstawiamy Państwu przykład liczenia niepewności przy przygotowaniu roztworów wzorcowych metali do pomiarów absorpcji atomowej. Przedstawiony przykład obejmuje bardzo szczegółowe postępowanie, często niezbędne przy przygotowywaniu podstawowych roztworów wzorcowych, jak to jest realizowane w Głównym Urzędzie Miar. W laboratoriach pomiarowych postępowanie powinno być dobrane w zależności od oczekiwanej i wymaganej jakości wyników.

Anna Kujawska, Paweł Fotowicz

Porównanie niepewności metody wagowej i objętościowej



ANNA KUJAWSKA
Główny Urząd Miar

Dobrze oszacowana niepewność wielkości mierzonej to podstawa do prawidłowej oceny jakości metrologicznej stosowanej metody. Niejednokrotnie chemicy stają przed dylematem, którą ze znanych metod zastosować. Przykładem takiego zagadnienia jest porównanie dwóch metod służących do rozcieńczania roztworu wzorcowego, wykorzystywanego w absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Konieczność spełnienia warunku trwałości materiałów odniesienia, jakimi są wzorcowe roztwory, sprawia, że są wytwarzane o stężeniu wielokrotnie wyższym od stosowanego w analizie. Zatem aby je zastosować, trzeba wykonać odpowiednie rozcieńczenie. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu metodę wagową lub objętościową. Obie metody pozwalają uzyskać prawidłowe stężenie roboczych roztworów, jednakże doświadczalne ich porównanie po wykonaniu roztworu na ogół nie jest już możliwe.

Właściwą miarą oceny metrologicznej stosowanej metody jest niepewność uzyskanego stężenia. Aby rozwiązać to zagadnienie, należy wybrać taki sposób postępowania, który można zastosować do obu rozpatrywanych metod. Sposób postępowania powinien dotyczyć procedury szacowania niepewności, taki sam w obu przypadkach. Podstawą procedury jest zastosowanie jednolitego modelu matematycznego w celu określenia wielkości mierzonej oraz przestrzeganie kolejnych kroków postępowania, aż do kompletnego przedstawienia wyniku pomiaru. Przykład takiego opisu postępowania przedstawiliśmy w artykule pt. „Obliczanie niepewności metodą sumowania niezależnych zmiennych losowych” („Analityka” nr 3/2003) oraz w artykule pt. „Alternatywny sposób obliczania niepewności w chemii analitycznej” („Analityka” nr 1/2004). Postępowanie to pozwala na jednoznaczną ocenę metody, ponieważ umożliwia bezpośrednie porównanie otrzymanych wyników pomiaru.

W przeprowadzonej analizie porównawczej założono uzyskanie ze stężonego roztworu wzorcowego zawierającego 1 g jonu metalu w 1 dm³, w trzech etapach rozcieńczania, roztworu o stężeniu 0,5 mg/dm³. Zastosowano dwie wymienione metody przygotowywania roztworów: wagową i objętościową.

Metoda wagowa wykonania roztworu

W metodzie wagowej odpowiednia ilość roztworu wzorcowego odważana jest na wadze analitycznej. W kolejnych stopniach rozcieńczenia roztworem wejściowym jest roztwór z poprzedniego etapu rozcieńczenia.

W oznaczeniu stężenia roztworu wejściowego i w dalszych oznaczeniach rozcieńczonych roztworów dla przejrzystości pominięty został indeks B przy ρ_{Bn} . Otrzymywane w poszczególnych etapach stężenie substancji można opisać równaniem



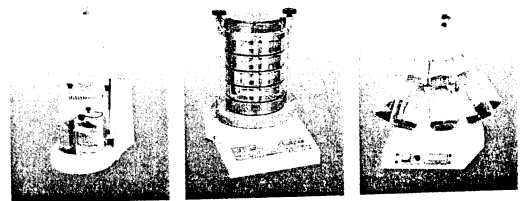
PAWEŁ FOTOWICZ
Główny Urząd Miar

Poprawne oszacowanie niepewności pomiaru wielkości mierzonej jest pewną podstawą do oceny przydatności metod stosowanych w chemii analitycznej.



Profesjonalne przyrządy laboratoryjne

- PULVERISETTE - do rozdrabniania,
- ANALYSETTE - do określania rozkładu uziarnienia,
- LABORETTE - do dzielenia i podawania



zapewnia dostawę sprzętu,
autoryzowany serwis gwarancyjny i pogwarancyjny,
doradztwo techniczne,
uruchomienia z atestem IQ, OQ i szkolenia.

Generalny Przedstawiciel w Polsce
PPUP SILESIA PROJEKT Sp. z o.o.
40-709 KATOWICE, ul. Żeromskiego 7
tel. 0 - 32 - 782 03 76, fax 0 - 32 - 202 33 46
e-mail: silesiap@silesia-projekt.com.pl

$$\rho_{n+1} = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \rho_n \quad (1)$$

gdzie: m_1 – masa pustego naczynia
 m_2 – masa naczynia z odważką roztworu wejściowego
 m_3 – masa naczynia z roztworem rozcieńczonym
 ρ_n – stężenie roztworu wejściowego
 Równanie niepewności względnej ma postać

$$w_c^2(\rho_{n+1}) = w^2(\rho_n) + w^2(m_2 - m_1) + w^2(m_3 - m_1) \quad (2)$$

Wielkościami wejściowymi są: stężenie wejściowe roztworu (ρ_n), masa odważki roztworu wejściowego ($m_2 - m_1$) oraz masa roztworu rozcieńczonego ($m_3 - m_1$).

Każdą wielkość wejściową należy rozpatrywać oddzielnie:

1. Stężenie roztworu wejściowego – ρ_n .
 Stężenie wejściowe wynosi: 1 g/dm³ i wyznaczone zostało z niepewnością standardową: 0,66 mg/dm³.
 Obliczenie tej niepewności przedstawiono we wspomnianych na wstępie artykułach.

TABELA 1

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
m_{20}	24,2738 g	-	-
δm_{21}	0 g	0,058 mg	prostokątny
δm_{22}	0 g	0,022 mg	normalny
δm_{23}	0 g	0,003 mg	prostokątny
m_{10}	21,4228 g	-	-
δm_{11}	0 g	0,058 mg	prostokątny
δm_{12}	0 g	0,022 mg	normalny
δm_{13}	0 g	0,003 mg	prostokątny
$m_2 - m_1$	2,851 g	0,087 mg	normalny

TABELA 2

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
m_{30}	46,4846 g	-	-
δm_{31}	0 g	0,058 mg	prostokątny
δm_{32}	0 g	0,022 mg	normalny
δm_{33}	0 g	0,003 mg	prostokątny
m_{10}	21,4228 g	-	-
δm_{11}	0 g	0,058 mg	prostokątny
δm_{12}	0 g	0,022 mg	normalny
δm_{13}	0 g	0,003 mg	prostokątny
$m_2 - m_1$	25,0618 g	0,087 mg	normalny

2. Masa odważki roztworu wejściowego – ($m_2 - m_1$).
 Masa odważki, ze względu na proces jej ważenia, to różnica pomiędzy masą naczynia z odważką (m_2) a masą pustego naczynia (m_1). Dla każdej z tych mas można sformułować oddzielne równania

$$m_1 = m_{10} + \delta m_{11} + \delta m_{12} + \delta m_{13} \quad (3)$$

gdzie: m_{10} – masa naczynia: 21,4228 g
 δm_{11} – błąd wskazania wagi dla masy 21,42 g wynoszący 0,1 mg
 δm_{12} – rozrzut wskazań wagi, którego miarą jest estymata połączona odchylenia standardowego $s_p = 0,022$ mg
 δm_{13} – rozdzielczość wskazania wagi: 0,01 mg
 oraz

$$m_2 = m_{20} + \delta m_{21} + \delta m_{22} + \delta m_{23} \quad (4)$$

gdzie: m_{20} – wartość masy naczynia z odważką roztworu wejściowego o wartości 24,2738 g
 δm_{21} – błąd wskazania wagi dla masy 24,27 g wynoszący 0,1 mg
 δm_{22} – rozrzut wskazań wagi: $s_p = 0,022$ mg
 δm_{23} – rozdzielczość wskazania wagi: 0,01 mg
 Należy zwrócić uwagę, że parametry wielkości wpływających poprzedzonych symbolem δ w równaniach obu mas powtarzają się, ponieważ oba ważenia wykonane były na tej samej wadze. Masę odważki można zapisać w tabeli 1. Ze względu na porównywalne gęstości przygotowywanych roztworów pominięto poprawkę na wypór powietrza.

3. Masa roztworu rozcieńczonego – ($m_3 - m_1$).
 Masa roztworu rozcieńczonego to różnica pomiędzy masą naczynia z roztworem (m_3) a masą pustego naczynia (m_1). Dla masy naczynia z roztworem można sformułować równanie

$$m_3 = m_{30} + \delta m_{31} + \delta m_{32} + \delta m_{33} \quad (5)$$

gdzie: m_{30} – wartość masy naczynia z roztworem rozcieńczonym: 46,4846 g
 δm_{31} – błąd wskazania wagi dla masy 46,48 g wynoszący 0,1 mg
 δm_{32} – rozrzut wskazań wagi: $s_p = 0,022$ mg
 δm_{33} – rozdzielczość wskazania wagi: 0,01 mg
 Masę roztworu w związku z powyższym można zapisać w tabeli 2.
 Na podstawie w ten sposób wyznaczonych wielkości wejściowych można przedstawić budżet niepewności stężenia rozcieńczonego roztworu wzorcowego. Ze względu na trzykrotne, kolejne rozcieńczanie każda

z faz należy zestawić w oddzielnej tabeli. Mamy tu do czynienia z układem kaskadowym, w którym wielkość stężenia z jednego procesu rozcieńczania przechodzi do następnej tabeli. Tabele 3, 4, i 5 służą do wyznaczenia ostatecznej postaci złożonej niepewności standardowej wielkości wyjściowej, której wartość wynosi $u_c(\rho_3) = 0,00035 \text{ mg/dm}^3$ (niepewności standardowe stężeń kolejnych faz rozcieńczenia podane są w ostatnim wierszu każdej z tabel).

TABELA 3

Pierwsze rozcieńczenie				
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Niepewność względna
ρ_0	1 g/dm ³	0,66 mg/dm ³	trapezowy	0,66
$m_2 - m_1$	2,851 g	0,087 mg	normalny	0,031
$m_3 - m_1$	25,0618 g	0,087 mg	normalny	0,0035
ρ_1	0,1138 g/dm ³	0,075 mg/dm ³	normalny	0,66

TABELA 4

Drugie rozcieńczenie				
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Niepewność względna
ρ_1	0,1138 g/dm ³	0,075 mg/dm ³	normalny	0,66
$m_2 - m_1$	2,271 g	0,087 mg	normalny	0,039
$m_3 - m_1$	25,0318 g	0,087 mg	normalny	0,0035
ρ_2	0,0103 g/dm ³	0,0068 mg/dm ³	normalny	0,66

TABELA 5

Trzecie rozcieńczenie				
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Niepewność względna
ρ_2	0,0103 g/dm ³	0,0068 mg/dm ³	normalny	0,66
$m_2 - m_1$	1,271 g	0,087 mg	normalny	0,069
$m_3 - m_1$	25,0057 g	0,087 mg	normalny	0,0035
ρ_3	0,525 mg/dm ³	0,00035 mg/dm ³	normalny	0,66

Żeby przedstawić ostateczny wynik, należy jeszcze obliczyć wartość współczynnika rozszerzenia zapewniającego poziom ufności 95%. Obliczenia te wykonane zgodnie z zasadą przedstawioną we wspomnianym już artykule, dały wynik $k=1,96$. Zatem niepewność rozszerzona wynosi $U=7 \times 10^{-4} \text{ mg/dm}^3$, a stężenie roztworu trzykrotnie rozcieńczonego otrzymanego metodą wagową ma wartość $(0,5246 \pm 0,0007) \text{ mg/dm}^3$.

TABELA 6

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
V_{0k}	100 cm ³	-	-
δV_{pk}	0 cm ³	0,02 cm ³	normalny
δV_{kk}	0 cm ³	0,04 cm ³	trójkątny
δV_{tk}	0 cm ³	0,048 cm ³	prostokątny
V_k	100 cm ³	0,066 cm ³	trapezowy

Metoda objętościowa wykonania roztworu

W metodzie objętościowej zastosowano te same zasady rozcieńczania, to znaczy, że odmierzano takie same ilości roztworu jak w poprzedniej metodzie, lecz za pomocą pipety i kolby pomiarowej klasy A. Na każdym z trzech etapów rozcieńczania otrzymujemy kolejne rozcieńczenie, które można opisać równaniem

$$\rho_{n+1} = \frac{V_p}{V_k} \rho_n \quad (6)$$

gdzie: V_p – objętość pipety
 V_k – objętość kolby
 ρ_n – stężenie roztworu wejściowego
 Równanie niepewności względnej ma postać

$$w_c^2(\rho_{n+1}) = w^2(\rho_n) + w^2(V_p) + w^2(V_k) \quad (7)$$

Wielkościami wejściowymi są: stężenie wejściowe roztworu (ρ_n), objętość pipety (V_p) oraz objętość kolby (V_k).

Podobnie jak w poprzedniej metodzie każdą wielkość wejściową należy rozpatrywać oddzielnie:

1. Stężenie roztworu wejściowego – ρ_n .
 Stężenie wejściowe wynosi: 1 g/dm³ i wyznaczone zostało z niepewnością standardową: 0,66 mg/dm³. Ten sam roztwór co w metodzie wagowej.
2. Objętość roztworu w kolbie – V_k .
 Dla wielkości tej sformułowano oddzielne równanie

$$V_k = V_{0k} + \delta V_{pk} + \delta V_{kk} + \delta V_{tk} \quad (8)$$

gdzie: V_{0k} – nominalna objętość kolby wynosząca 100 cm³

δV_{pk} – odtwarzalność z wielu serii pomiarów z odchyleniem standardowym 0,02 cm³

δV_{kk} – błąd graniczny kalibracji wynoszący: $\pm 0,1 \text{ cm}^3$

δV_{tk} – zmiana objętości cieczy spowodowana dopuszczalną zmianą temperatury w czasie pomiaru o $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Współczynnik zmiany objętości wody: $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
 Wielkości wpływające zapisano w tabeli 6.

3. Objętość roztworu w pipecie – V_p .
 Dla wielkości tej również sformułowano oddzielne równanie w postaci

$$V_p = V_{0p} + \delta V_{pp} + \delta V_{kp} + \delta V_{tp} \quad (9)$$

gdzie: V_{0p} – objętość nominalna pipety wynosząca 10 cm³ lub 5 cm³

δV_{pp} – odtwarzalność z wielu serii pomiarów z odchyleniem standardowym 0,01 cm³

δV_{kp} – błąd graniczny kalibracji wynoszący $\pm 0,02 \text{ cm}^3$ dla pipety o objętości 10 cm^3 oraz wynoszący $\pm 0,015 \text{ cm}^3$ dla pipety o objętości 5 cm^3
 δV_{tp} – zmiana objętości cieczy spowodowana dopuszczalną zmianą temperatury w czasie pomiaru o $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$. Współczynnik zmiany objętości wody: $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Wielkości wpływające dla pipet o pojemnościach 10 cm^3 i 5 cm^3 zestawiono w tabelach 7 i 8.

Na podstawie w ten sposób wyznaczonych wielkości wejściowych również można przedstawić budżet niepewności stężenia roztworu rozcieńczonego w formie kaskadowej w postaci trzech kolejnych tabel 9, 10 i 11 odzwierciedlających kolejne etapy rozcieńczania roztworu. Złożona niepewność standardowa wynosi $u_c(\rho_3) = 0,0017 \text{ mg/dm}^3$.

Postępując podobnie jak w poprzedniej sytuacji, otrzymamy wartość współczynnika rozszerzenia $k=1,96$. Niepewność rozszerzona dla poziomu ufności 95 % wynosi $U=3,3 \times 10^{-3} \text{ mg/dm}^3$, a stężenie roztworu trzykrotnie rozcieńczonego otrzymanego metodą objętościową ma wartość $(0,5000 \pm 0,0033) \text{ mg/dm}^3$.

Porównanie metod

Przyjęty jednolity sposób postępowania przy szacowaniu niepewności pomiaru pozwala na bezpośrednią ocenę przedstawionych metod służących do przygotowania roztworów wzorcowych. Stosując ten sam model matematyczny wielkości mierzonej i tę samą procedurę postępowania, otrzymujemy jednoznaczny wynik pomiaru, który może być przedmiotem porównań.

Metoda wagowa daje rezultat, który wskazuje na prawie pięciokrotnie mniejszą wartość niepewności niż wynik otrzymany przy zastosowaniu metody objętościowej. Oznacza to, że metoda wagowa wykonania roztworu rozcieńczonego jest znacznie dokładniejsza od metody objętościowej. Należy pamiętać, iż materiałem wejściowym w obu zastosowanych metodach był ten sam roztwór stężony, wykonany z określoną niepewnością stężenia.

Decydującym czynnikiem o większej dokładności metody wagowej jest mniejsza niepewność uzyskana przy odważaniu odpowiedniej ilości roztworu na wadze analitycznej niż odmierzanie jej w sposób objętościowy przy użyciu pipety. Ważenie choć wydaje się czynnością wydłużającą czas przygotowania roztworu, to jest znacznie pewniejszą co do uzyskanego rezultatu. Ma i tę zaletę, że pozwala na zmniejszenie ilości zużytego materiału wzorcowego. Nie jest to bez znaczenia, biorąc pod uwagę wysoki koszt zakupu atestowanego roztworu. Tak więc stosując rozcieńczanie metodą wagową, nie tylko podnosimy jakość analizy, ale również obniżamy jej koszt. Istotną konsekwencją jest też fakt zmniejszenia ilości neutralizowanych roztworów po wykonaniu analiz, co również nie jest bez znaczenia dla ochrony środowiska. ■

TABELA 7

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
V_{0p}	10 cm^3	-	-
δV_{pp}	0 cm^3	$0,01 \text{ cm}^3$	normalny
δV_{kp}	0 cm^3	$0,008 \text{ cm}^3$	trójkątny
δV_{tp}	0 cm^3	$0,005 \text{ cm}^3$	prostokątny
V_p	10 cm^3	$0,014 \text{ cm}^3$	normalny

TABELA 8

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
V_{0p}	5 cm^3	-	-
δV_{pp}	0 cm^3	$0,01 \text{ cm}^3$	normalny
δV_{kp}	0 cm^3	$0,006 \text{ cm}^3$	trójkątny
δV_{tp}	0 cm^3	$0,002 \text{ cm}^3$	prostokątny
V_p	5 cm^3	$0,012 \text{ cm}^3$	normalny

TABELA 9

Przyrost stężenia				
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Niepewność względna
ρ_0	1 g/dm^3	$0,66 \text{ mg/dm}^3$	trapezowy	$0,66 \times 10^{-3}$
V_p	$0,01 \text{ dm}^3$	$1,4 \times 10^{-5} \text{ dm}^3$	normalny	$1,4 \times 10^{-3}$
V_k	$0,1 \text{ dm}^3$	$6,6 \times 10^{-5} \text{ dm}^3$	trapezowy	$0,66 \times 10^{-3}$
ρ_1	$0,1 \text{ g/dm}^3$	$0,17 \text{ mg/dm}^3$	normalny	$1,7 \times 10^{-3}$

TABELA 10

Drugie rozcieńczenie				
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Niepewność względna
ρ_1	$0,1 \text{ g/dm}^3$	$0,17 \text{ mg/dm}^3$	normalny	$1,7 \times 10^{-3}$
V_p	$0,01 \text{ dm}^3$	$1,4 \times 10^{-5} \text{ dm}^3$	normalny	$1,4 \times 10^{-3}$
V_k	$0,1 \text{ dm}^3$	$6,6 \times 10^{-5} \text{ dm}^3$	trapezowy	$0,66 \times 10^{-3}$
ρ_2	$0,01 \text{ g/dm}^3$	$0,023 \text{ mg/dm}^3$	normalny	$2,3 \times 10^{-3}$

TABELA 11

Trzecie rozcieńczenie				
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Niepewność względna
ρ_2	$0,01 \text{ g/dm}^3$	$0,023 \text{ mg/dm}^3$	normalny	$2,3 \times 10^{-3}$
V_p	$0,005 \text{ dm}^3$	$1,2 \times 10^{-5} \text{ dm}^3$	normalny	$2,4 \times 10^{-3}$
V_k	$0,1 \text{ dm}^3$	$6,6 \times 10^{-5} \text{ dm}^3$	trapezowy	$0,66 \times 10^{-3}$
ρ_3	$0,5 \text{ mg/dm}^3$	$1,7 \times 10^{-3} \text{ mg/dm}^3$	normalny	$3,4 \times 10^{-3}$