



ARTUR
SIERZPUTOWSKI

Artur Sierzputowski

Niepewność pomiaru metod instrumentalnych – pomiar pH

Czy wyniki wzorcowania zewnętrznego mogą zostać wykorzystane do oszacowania niepewności pomiaru w naszym laboratorium?

Pehametr podobnie jak waga czy termometr jest przyrządem wymagającym okresowego wzorcowania. To stwierdzenie nie może budzić żadnych wątpliwości, jest bowiem podstawą dla zapewnienia spójności pomiarowej. Dość powszechna jest przy tym opinia, że wzorcowanie powinno być wykonywane przez akredytowane laboratoria pomiarowe (wzorcujące) lub przez krajowy instytut metrologiczny (w Polsce GUM).

Można by przystać na takie rozumowanie, tym bardziej że laboratorium pomiarowe, akredytowane w tym konkretnym zakresie, wykona wzorcowanie zapewne lepiej od laboratorium badawczego. Jednocześnie jego wyniki zawierać będą informację o poprawności oraz niepewności wykonanego wzorcowania. Dane te mogą zostać użyte do oszacowania niepewności pomiarów w laboratorium. Bardzo nęcąca perspektywa.

Czy aby jednak na pewno? Czy wyniki wzorcowania zewnętrznego mogą zostać wykorzystane do oszacowania niepewności pomiaru w naszym laboratorium? Odpowiedź jak zwykle nie jest jednoznaczna.

W przypadku takich urządzeń jak waga czy termometr sprawa jest dość oczywista. Wyniki wzorcowania są pod pewnymi warunkami przydatne w szacowaniu niepewności (o tym być może następnym razem). A co z tytułowym pehametrem?

Pehametr jest w tym towarzystwie urządzeniem nietypowym. O ile dla wag czas pomiędzy wzorcowaniami przyjmuje się zwyczajowo jako 12 – 24 miesiące, dla termometrów cieczowych może on sięgać 60 miesięcy, to dla pehametru zazwyczaj nie przekracza jednego miesiąca, a czasami bywa istotnie krótszy. Niepewność wyniku oznaczenia pH (a także konduktometru i podobnych) zależy w przeważającej mierze od sondy pomiarowej, w tym od niemożliwych do oceny przy jednorazowym badaniu efektów jej starzenia. Trudno sobie wyobrazić, aby przedstawiciel laboratorium pomiarowego był na każde nasze zawołanie i aby nasz księgowy ze stoickim spokojem zniósł efekty jego częstych wizyt. Rozwiązaniem tego problemu jest system wzorcowań wewnętrznych. (Minimalne wymagania dla zaakceptowania takiego systemu wzorcowania przez PCA zawiera dokument o symbolu DA-06).

Wzorcowanie pehametru spadło zatem na barki analityka w laboratorium badawczym. Założmy

przez chwilę, że wykonujemy jednak co 24 miesiące wzorcowanie pehametru w akredytowanym laboratorium pomiarowym oraz że wzorcujemy pehametr w miesięcznych odstępach u siebie. Wynika z tego, że w ciągu 23/24 czasu przyrząd jest wzorcowany u nas, a jedynie przez 1/24 aktualne jest wzorcowanie zewnętrzne. Czy w tej sytuacji można przyjąć wyniki wzorcowania zewnętrznego za reprezentatywne? Raczej nie! Stąd prosty wniosek, że do szacowania niepewności pomiaru pH nie należy wykorzystywać danych z certyfikatu wzorcowania wykonanego przez najbardziej nawet szacowną instytucję, ale oszacować niepewność samodzielnie na podstawie procedur i wzorców wykorzystywanych w codziennej praktyce. Szacowanie niepewności pomiaru ma bowiem odzwierciedlać rzeczywistość.

I tu strach padł błąd... @... Proszę o nieco cierpliwości, poradzimy sobie z tym problemem.

Po wykonaniu kalibracji na podstawie dwóch wzorców pehametr zazwyczaj podaje:

- współczynnik nachylenia (ang. *slope*),
 - współczynnik przesunięcia (ang. *intercept*, *offset*),
 - temperaturę, w której wykonano kalibrację,
- i ani słowa o niepewności obliczonych współczynników. Jak w tej sytuacji określić niepewność pomiaru? Otóż całkiem prosto. Wystarczy teraz wykonać wielokrotny pomiar innego wzorca o znanej wartości pH. Dalsza działalność to czysta i prosta arytmetyka i jesteśmy prawie u celu... Prawie, ponieważ w przypadku pomiaru pH mamy dodatkowo do czynienia z wpływem temperatury. Nowoczesne pehametry mają co prawda kompensację temperatury... ale... kompensacja kompensuje jedynie to, o czym wie, a nie to, czego nie jest świadoma. A pomiar termometrem, także tym wbudowanym w pehametr, daje niepewny (choćby znikomo, ale jednak niepewny) wynik pomiaru temperatury i, co za tym idzie, niepewną wartość kompensacji. Trzeba ją zatem uwzględnić w budżecie niepewności (nominalną wartość poprawki temperatury uwzględni automatycznie pehametr).

Jeszcze jedna uwaga na temat kompensacji temperatury. Kompensacja jest realizowana podczas kalibracji. Pehametr „zna” zależność temperatura – pH użytych wzorców. Ale jednocześnie nie zna tej zależności dla dowolnej badanej próbki. Zatem porównywane mogą być ze sobą jedynie pomiary pH wykonane w tej

samej temperaturze. Oczywiście zależność temperatura – pH dla prób badanych można określić. Wymaga to jednak dodatkowego eksperymentu. Teoretycznie wystarczy wykonać pomiar pH w temperaturze bieżącej, a następnie doprowadzić próbkę do temperatury odniesienia (25°C) i badanie powtórzyć.

Podsumujmy! Źródłami niepewności w pomiarze pH są:

- precyzja pomiaru (przypadkowy rozrzut wyników podczas pomiaru wartości pH próbki),
- niepewność poprawki na błąd systematyczny (obciążenie) spowodowana niepewnością wartości wzorca oraz precyzją pomiaru (podczas sprawdzania),
- niepewność pomiaru temperatury powodująca niepewność wyznaczenia poprawki temperaturowej pH,
- niepewność (nieznajomość) zależności pH od temperatury dla prób rzeczywistych i... to wszystko.

Oczywiście, w pewnych specyficznych zastosowaniach wpływ mogą mieć ewentualnie także inne czynniki – matryca, rozdzielczość odczytu pH i temperatury, mieszanie, absorpcja CO₂. Ale w przypadku większości pomiarów to zestawienie źródeł powinno wystarczyć. Zapiszmy zatem:

równanie pomiaru:

$$pH = \overline{pH_x} + \delta(CRM) + \delta(\Delta T_{CRM}) + \delta(\Delta T_x)$$

gdzie:

- $\overline{pH_x}$ – wartość średnia n pomiarów próbki
- $\delta(CRM) \overline{pH_{CRM}} - \overline{pH}$ – poprawka na błąd systematyczny, wartość certyfikowana minus wartość średnia z wielokrotnie (m) powtórzonych pomiaru CRM
- $\delta(\Delta T_{CRM}) (25-T) \cdot \alpha_{CRM}$ – poprawka temperaturowa dla bufora lub zero (jeśli pehametr koryguje automatycznie wynik pomiaru bufora podczas kalibracji)
- $\delta(\Delta T_x) (25-T) \cdot \alpha_x$ – poprawka temperaturowa dla próbki rzeczywistej lub zero, jeśli rezygnujemy z porównań wyników wykonanych w różnych temperaturach i wynikające z niego

równanie niepewności:

$$u(pH)^2 = u(\overline{pH_x})^2 + u(\delta(CRM))^2 + u(\delta(\Delta T_{CRM}))^2 + u(\delta(\Delta T_x))^2$$

gdzie:

- niepewność wartości średniej pomiaru

$$u(\overline{pH_x}) = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

n – liczba powtórzeń pomiaru próbki rzeczywistej;
 s – precyzja metody

- niepewność poprawki na błąd systematyczny; zależy od tego, czy poprawkę uwzględnimy: w wyniku

$$u(\delta(CRM))^2 = u(pH_{CRM})^2 + \left(\frac{s_r}{\sqrt{m}}\right)^2$$

w niepewności

$$u(\delta(CRM))^2 = u(pH_{CRM})^2 + \left(\frac{s_r}{\sqrt{m}}\right)^2 + \left(\frac{pH_{CRM} - \overline{pH}}{\sqrt{3}}\right)^2$$

m – liczba powtórzeń pomiaru CRM; s_r – precyzja metody (w warunkach powtarzalności)

- niepewność korekty temperaturowej bufora

$$u(\Delta T_{CRM})^2 = [u(T) \cdot \alpha_{CRM}]^2 + [(25 - T) \cdot u(\alpha_{CRM})]^2$$

T – temperatura roztworu; $u(T)$ – niepewność pomiaru temperatury; α_{CRM} – współczynnik temperaturowy bufora, pH/°C; $u(\alpha_{CRM})$ – niepewność współczynnika temperaturowego bufora

- niepewność korekty temperaturowej próby rzeczywistej (tylko gdy znana jest zależność pH od temperatury dla próbek badanych)

$$u(\Delta T_x)^2 = [u(T) \cdot \alpha_x]^2 + [(25 - T) \cdot u(\alpha_x)]^2$$

T – temperatura próbki; $u(T)$ – niepewność pomiaru temperatury; α_x – współczynnik temperaturowy próby, pH/°C; $u(\alpha_x)$ – niepewność współczynnika temperaturowego próbki

I na zakończenie kilka liczb, bo nic tak nie cieszy oka analityka jak liczby ☺

Przykład

Przyrząd:

zakres pomiaru pH	0... 14
rozdzielczość odczytu pH	0,01
błąd pomiaru temperatury	±0,3°C
rozdzielczość odczytu temperatury	0,1°C

Bufoły kalibracyjne: pH 10,00, pH 7,00

Bufoły kalibracyjne mają wpływ na poprawność wskazań i wielkość niepewności, ale ich wpływ zostanie zawarty całkowicie w niepewności związanej ze sprawdzaniem. Nie zostaną więc tu wyspecyfikowane.

Bufoły kontrolne (w temp. 25°C):

pH 10,00 ± 0,02

współczynnik temperaturowy (25 ± 5°C) 0,009 1/°C

pH 7,00 ± 0,02

współczynnik temperaturowy (25 ± 5°C) 0,003 1/°C

Czynności wstępne

Wykonano po $m=10$ pomiarów buforów kontrolnych i otrzymano wyniki:

Bufor pH 10,10				
10,00	10,02	10,01	10,01	10,01
10,02	10,01	10,01	10,02	10,01

$$\overline{pH}_{CRM10} = 10,012$$

$$s_{CRM10} = 0,0063$$

$$s_{\overline{CRM10}} = s_{CRM10} / \sqrt{m} = 0,0020$$

Bufor pH 7,00				
7,01	7,01	7,01	7,02	7,01
7,01	7,02	7,01	7,01	7,02

$$\overline{pH}_{CRM7} = 7,013$$

$$s_{CRM7} = 0,0048$$

$$s_{\overline{CRM7}} = s_{CRM7} / \sqrt{m} = 0,0015$$

Niejąko przy okazji możemy określić (sprawdzić) precyzję w warunkach powtarzalności. Porównajmy uzyskane odchylenia standardowe testem F-Snedecora.

$$F = \frac{s_{CRM10}^2}{s_{CRM7}^2} = 1,78 < 3,18 = F_{0,05;9,9}$$

Wariancje obu serii pomiarowych nie różnią się, zatem możemy określić średnie odchylenie standardowe w warunkach powtarzalności jako:

$$s_r = \sqrt{\frac{s_{CRM10}^2 + s_{CRM7}^2}{2}} = 0,0177$$

Szacowanie niepewności metody**Niepełność pomiaru (precyzja)**

Przyjęto, że każdy pomiar pH wykonywany jest w 2 powtórzeniach, stąd

$$u(\overline{pH}) = \frac{s_r}{\sqrt{2}} = 0,0125$$

Uwaga! Bardziej właściwe byłoby użycie odchylenia standardowego odtwarzalności s_R – uzyskanego na przykład z danych wewnętrznej kontroli jakości.

Poprawka na błąd systematyczny:
dla bufora pH 10,00

■ poprawka

$$\delta(CRM10) = CRM - \overline{pH}_{CRM10} = -0,012$$

■ niepewność poprawki, gdy poprawka umieszczona w wyniku

$$u(\delta(CRM10)) = \sqrt{u(CRM10)^2 + u(\overline{pH}_{CRM10})^2} = \sqrt{\left(\frac{0,02}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,0020^2} = 0,0117$$

■ niepewność poprawki, gdy poprawka umieszczona w niepewności

$$u(\delta(CRM10)) = \sqrt{u(CRM10)^2 + u(\overline{pH}_{CRM10})^2 + \left(\frac{\delta(CRM10)}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,02}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,0020^2 + \left(\frac{-0,012}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,0136$$

EKMA

UL. NIEMCEWICZA 26/87
02-306 WARSZAWA
tel. (0 22) 883 50 55
fax. (022) 659 13 41
www.ekma.pl, ekma@ikp.pl

Przedstawiciel na Polskę firm:

Anton Paar:

- elektroniczne analizatory gęstości i koncentracji,
- analizatory piwa,
- precyzyjne termometry elektroniczne,
- wiskozymetry,

Carbolite:

- piece laboratoryjne, przemysłowe i specjalne,
- suszarki laboratoryjne i przemysłowe, inkubatory.

Jenway:

- pehametry, jonometry, konduktometry, tlenomierze,
- kolorymetry, zmętnieniomierze,
- spektrofotometry, fluorymetry, chlorymetry,
- fotometry płomieniowe,
- termometry elektroniczne, wilgotnościomierze.

Grant Instruments:

- łąźnie wodne, olejowe i specjalne,
- łąźnie ultradźwiękowe, łąźnie z wytrząsaniem.

Grabner:

- analizatory punktu zapłonu, prężności par,
- inna aparatura do badań petrochemicznych.

dla bufora pH 7,00

■ poprawka

$$\delta(CRM7) = CRM - \overline{pH}_{CRM7} = -0,013$$

■ niepewność poprawki, gdy poprawka umieszczona w wyniku

$$\begin{aligned} u(\delta(CRM7)) &= \sqrt{[u(CRM7)]^2 + [u(\overline{pH}_{CRM7})]^2} = \\ &= \sqrt{\left[\frac{0,02}{\sqrt{3}}\right]^2 + 0,0015^2} = 0,0116 \end{aligned}$$

■ niepewność poprawki, gdy poprawka umieszczona w niepewności

$$\begin{aligned} u(\delta(CRM7)) &= \\ &= \sqrt{u(CRM7)^2 + u(\overline{pH}_{CRM7})^2 + \left(\frac{\delta(CRM7)}{\sqrt{3}}\right)^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{0,02}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,0015^2 + \left(\frac{-0,013}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,0138 \end{aligned}$$

Niepewność pomiaru temperatury buforów

Jeśli przyjąć, że bufor będą miały temperaturę różną od temperatury odniesienia (25°C) o maksymalnie $\pm 2^\circ\text{C}$ i błąd graniczny współczynników temperaturowych nie przekracza $\pm 0,001\ 1/^\circ\text{C}$, to:

$$\begin{aligned} u(\delta(\Delta T_{CRM10})) &= \\ &= u(T) \cdot \alpha_{CRM10} + \Delta T_{CRM} \cdot u(\alpha_{CRM10}) = \\ &= \frac{0,3}{\sqrt{3}} \cdot 0,009 + 2 \cdot \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 0,0016 + 0,0012 = 0,0028 \\ u(\delta(\Delta T_{CRM7})) &= \\ &= u(T) \cdot \alpha_{CRM7} + \Delta T_{CRM} \cdot u(\alpha_{CRM7}) = \\ &= \frac{0,3}{\sqrt{3}} \cdot 0,003 + 2 \cdot \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 0,0016 + 0,0012 = 0,0017 \end{aligned}$$

Niepewność korekty temperaturowej próby rzeczywistej

Składowa nie zostanie uwzględniona, ponieważ nie jest znana zależność pH próby rzeczywistej od jej temperatury. W związku z tym nie można będzie porównywać pH prób o różnych temperaturach.

Niepewność złożona (dla poprawki na obciążenie umieszczonej w niepewności)

$$\begin{aligned} u(pH_{10}) &= \sqrt{0,0125^2 + 0,0136^2 + 0,0028^2} = 0,0187 \\ u(pH_7) &= \sqrt{0,0125^2 + 0,0138^2 + 0,0017^2} = 0,0187 \end{aligned}$$

Niepewność rozszerzona

Ponieważ niepewności standardowe pomiarów dla skrajnych wartości zakresu 7,00 ... 10,00 nie różnią się, można więc przyjąć wspólną jej wartość dla całego zakresu:

Oszacowanie nie uwzględnia niestety bardzo prawdo-

$$U = k \cdot u(pH) = 2 \cdot 0,0187 = 0,037 \approx 0,04$$

podobnego błędu w założeniu, że odchylenie standardowe powtarzalności nie różni się od odchylenia standardowego odtwarzalności (punkt dotyczący precyzji). Laboratorium powinno określić prawdziwą wartość precyzji odtwarzalności i użyć jej do obliczeń. Z praktyki wiadomo, że stosunek wartości odtwarzalności i powtarzalności znajduje się zazwyczaj w przedziale 1,5 ... 1,8. Uwzględnienie tego faktu dałoby niepewność rozszerzoną około 0,05.

W zależności od posiadanego pehametru, istotne może się okazać zjawisko dryftu – zmiany wskazań w czasie wykonywania serii pomiarów. Jeśli na początku i końcu serii pomiarowej będą wykonywane pomiary powtórzone próby kontroli jakości i wyniki tych pomiarów wykorzystane zostaną do oceny precyzji metody, to zjawisko dryftu zostanie automatycznie uwzględnione w precyzji.

I ostatnie ograniczenie. Nie sprawdzono, czy i jak pH próbek rzeczywistych zależy od temperatury (w obliczeniu niepewności złożonej nie wzięto tej wartości pod uwagę). Wartość tę należy określić lub porównywać jedynie pH próbek mierzonych w tej samej temperaturze.

Wyniki pomiaru pH w rozpatrywanym zakresie podawane będą w postaci:

$$pH \quad (XX,XX \pm 0,04)$$

I to już koniec!... Trzy miesiące przerwy...

