

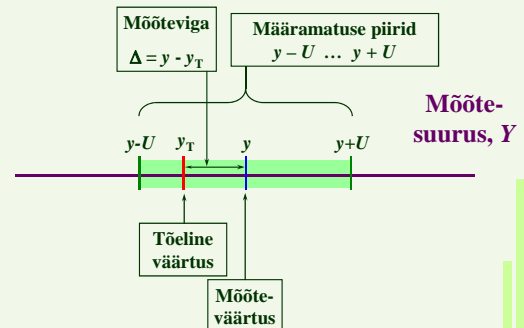
Mõõtemääramatuse hindamise alused keemilises analüüsis

- Mis on need faktorid, mis määramatust põhjustavad?
- Kuidas nende mõju vähendada?
- Kuidas mõõtemääramatust hinnata?

22.10.2018

1

Mõõteväärtus, -viga ja -määramatus



22.10.2018

2

Mõõtetulemus

- Kirjutusviis:

Kütuse benseenisaldus on
 $C_{\text{benseen}} = (32 \pm 6) \text{ mg/kg}, k = 2, \text{ norm.}$

- Kujutab endast **mõõtetulemuse** esitust ja tähendab järgmist:
- Benseeni tõeline sisaldus uuritud kütuses asub vahemikus 26 ... 38 mg/kg tõenäosusega ca 95%

22.10.2018

3

Mõõtemääramatus

- **Mõõtemääramatus (e. määramatus)** on mõõtetulemusega seotud parameeter, mis iseloomustab mõõdetavale omistamiseks mõistlike väärtuste jaotust
- **Määramatus ei tähenda valesti mõõtmist!**
 - Ka kõige korrektsematel ja täpsematel mõõtmistel on määramatus

22.10.2018

4

Määramatuse piirid

- Määramatuse piirid on alati tõenäosuslikud: **Tõeline väärtus asub neis piirides mingi tõenäosusega (usaldusnivooga)**
- 100% tõenäosust ei ole võimalik saavutada
- Tavalised tõenäosused:
 - **Standardmääramatus (u): 68%**
 - Määramatuse arvutused tehakse standardmääramatusega
 - **Laiendmääramatus k=2 tasemel (U, k=2): ca 95%** (Eeldades Normaaljaotust)

22.10.2018

5

GUM Põhimõtted

Selleks, et korrektselt määramatust hinnata:

- **1. Mõõtesuurus peab olema täpselt määratletud (defineeritud)**
- Näited:
 - Fosfori üldsisaldus mullas vs taimedele omastatava fosfori sisaldus mullas
 - Ja kas vaid laborisse toodud mullaproovis või kogu põllu mullas
 - Kroomi üldsisaldus vees vs Kroom(VI) sisaldus vees

ISO GUM: Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM 100:2008. BIPM, 2008

Üldkogum vs proov

Juhuslikult üldkogumi hulgast valitud mandariini pestitsiidi sisalduse määramatus

Proovivõtu määramatus on arvesse võetud

Pestitsiidi sisalduse määramatus üldkogumist võetud proovis

Proovivõtu määramatus ei ole arvesse võetud

7

GUM Põhimõtted

2. Mõõtemetoodika peab olema põhjalikult kirjeldatud

- Metoodika peab vastama mõõtesuuruse definitsioonile

22.10.2018

8

GUM Põhimõtted

3. Määramatust põhjustavad juhuslikud ja süstemaatilised efektid võetakse arvesse samamoodi (standardmääramatustena) mis kombineeritakse kokku (liitstandardmääramatuseks, u_c)

22.10.2018

9

GUM Põhimõtted

4. Määramatuse hindamine peab võtma arvesse kõiki olulised määramatuse allikad

- Need allikad võivad olla hinnatud kahte moodi:
 - Eksperimentaalselt määratud paralleelmõõtmiste abil: **A tüüpi**
 - Saadud muudest allikatest (pikaajaline kogemus, eksperthinnangud, andmed kirjandusest, andmed tootjatelt): **B tüüpi**
- Olenevalt määramatuse hindamise lähenemisviisist võib neid allikaid erineval moel grupeerida (ei pea tingimata kõiki eraldi hindama)

22.10.2018

10

Määramatuse allikad keemias

- Proovivõtmine
 - Proovi mitteesisinduslikkus
- Proovi käsitlemine ja eeltöötlemine
 - Proovi ebahomogeensus
 - Analüüdi proovist eraldamine pole täielik
 - Analüüt adsorbeerub
 - Analüüt (või tema kompleks) laguneb
 - Analüüt lendub
 - Reaktsioon ebatäielik
 - Proov saastub töötuse käigus

Need adsorbeerumise, saastumise jne allikad on seda kaalukamad, mida madalamaid sisaldusi määratakse

22.10.2018

11

Määramatuse allikad keemias

- Lahuste valmistamine
- Kaalumine
- Kalibreerimine
 - Standardid/etalonid ei ole ideaalsed
- Mõõtmine
 - Mõni aine "segab" mõõtmist
 - Mõõtevahendi näidu korduvus
 - Mõõtevahendi triiv
 - kalibreerimisest on möödunud aega
 - Mäluefektid

22.10.2018

12

Määramatuse hindamine ISO GUM meetodil

- ISO GUM meetod (ilmunud juhendina **Guide to Expression of Uncertainty in Measurement**) on praegusel ajal muutunud standardmeetodiks määramatuse hindamisel
- ISO GUM meetod on
 - mudelipõhine
 - olemusse tungiv

ISO GUM: Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM 100:2008. BIPM, 2008

Etapid

- ISO GUM meetodil määramatust hinnates läbime järgmised etapid:
 1. Mõõtesuuruse määratlemine (defineerimine)
 2. Mõõtmise matemaatilise mudeli koostamine
 3. Määramatuse allikate identifitseerimine
 4. (vajadusel) Mudeli modifitseerimine
 5. Sisendsuuruste väärtuste leidmine ning nende abil väljundsuuruse väärtuse arvutamine
 6. Määramatuse komponentide hindamine
 7. Väljundsuuruse liitstandardmääramatuse arvutamine
 8. Tulemuse esitamine
 9. Tulemusest järelduste tegemine

22.10.2018

14

Näide: Happe-aluse tiitrimine

- Vaatleme määramatuse hindamist praktikumi näite varal
- Mõõtmise protseduur on küll **lihtne**, kuid **määramatuse hindamise** ISO meetodil võib osutada siiski **komplitseerituks**

Näide saadaval:
http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak1/Happelisus_U_naide.xls

Näide: Happe-aluse tiitrimine

- Tiitrimine on iseenesest üks lihtsamaid analüüsimetodeid
 - kuid keeruline objekt/keeruline proovi ettevalmistus võib muuta selle küllalt keerukaks
- Käesolev näide on valitud selline, kus määramatus on kõrgem, kui tiitrimise korral üldiselt oodatakse
 - Veinijooogi värvus
 - CO₂ sisaldus

22.10.2018

16

1. Mõõtesuuruse määratlemine

- **Mõõtesuuruseks** on degaseeritud veinijooogi proovi üldhappelisus C_H väljendatuna viinhappe sisaldusena (mass ruumala kohta)
 - Viinhape (M = 150.09 g/mol) on kahealuseline hape
 - Valem: HOOC-CHOH-CHOH-COOH
- **Analüüdiks on kõik karboksüülhapped**, mis sisalduvad veinijooogis (v.a. süsihape!)
 - Kuid tulemus esitatakse nii, nagu oleks tegemist vaid viinhappega

22.10.2018

17

1. Mõõtesuuruse määratlemine

Mõõtmise kirjeldus (protseduur)

Proovi ettevalmistus:

1. Proov degaseeritakse
2. Proovi võetakse 10 ml pipetiga

Määramine:

7. 10 ml proovi tiitritakse teadaoleva kontsentratsiooniga NaOH lahusega

22.10.2018

18

2. Mõõtmise matemaatilise mudeli koostamine

- **Mudel peab andma:**
 - seose sisendsuuruste ja väljundsuuruse vahel
 - võimaluse arvesse võtta **kõiki mõõtmist mõjutavaid** mõjureid, **kaasaarvatud proovi ettevalmistamine**

See mudel on enam vähem sama, mis see valem, millega Te arvutate oma analüüside tulemusi

22.10.2018

19

2. Mudel

- Mudeli koostame koos



22.10.2018

20

3, 4. Määramatuse allikate identifitseerimine, vajadusel mudeli modifitseerimine

- Tavaliselt tuleneb enamus määramatuse allikatest mudelis **ilmutatud kujul** esinevatest suurustest
- Ühele sisendsuurusele võib vastata **mitu määramatuse allikat**
- Kui allikad tulenevad mudelis ilmutamata kujul esinevatest suurustest, siis on vaja **mudelit modifitseerida**.

22.10.2018

21

Etapp 3 - Määramatuse allikad

- **Proovivõtmine**
 - Proovi mitteesisinduslikkus

Tulemus antakse proovi kohta: Proovivõtu määramatust ei ole vaja arvesse võtta

- **Proovi eeltöötlemine**
 - Proovi ebahomogeensus
 - Analüüdi proovist eraldamine pole täielik
 - Analüüt adsorbeerub
 - Analüüt (või tema kompleks) laguneb
 - Analüüt lendub
 - Proov saastub töötamise käigus

Proov on homogeenne, analüüt stabiilne, ei ole jälgede analüüs

- Reaktsioon ebataielik

Hape on piisavalt tugev

22.10.2018

22

Etapp 3 – Määramatuse allikad

- **Lahuste valmistamine, volumeetria**
 - V_i ja V_{proov} kaudu arvesse võetud
- **Kaalumine**
 - Kaalumist vahetult ei ole
- **Kalibreerimine**
 - Standardid/etalonid ei ole ideaalsed
 - C_i määramatus
- **Mõõtmine**
 - Mõni aine "segab" mõõtmist
 - Mõõtevahendi näidu korduvus
 - Mõõtevahendi triiv
 - kalibreerimisest on möödunud aega
 - Mäluefektid
 - Ainus võimalik segaja on CO_2
 - V_i kaudu arvesse võetud
 - Käesoleval juhul puuduvad

22.10.2018

Määramatuse allikad: C_i

- Titrandi kontsentratsioon
 - Titrant on varem valmistatud ja selle kontsentratsioon koos määramatusega on antud:

$$C_i = (0.0994 \pm 0.0014) \text{ mmol/mL}, k = 2$$

22.10.2018

24

Määramatuse allikad: V_t

- Tiitrimiseks kulunud titrandi ruumala
 - Büreti kalibreerimise määramatus
 - Büretist lahuse lisamise korduvuse määramatus
 - Temperatuuriefektist põhjustatud määramatus
 - Osaliselt sisse jäänud CO₂ poolt põhjustatud süstemaatiline efekt
 - Lõpp-punkti leidmise süstemaatiline efekt
 - Tuleneb sellest, et lõpp-punkt (st indikaatori värvimuutuse hetk) ei pruugi täpselt kokku langeda ekvivalentpunktiga
 - Käesoleval juhul võimalik probleem seoses joogi värvusega

$$u_c(V_t) = \sqrt{u(V_t, \text{kal})^2 + u(V_t, \text{kord})^2 + u(V_t, T)^2 + u(V_t, \text{CO}_2)^2 + u(V_t, L)^2}$$

22.10.2018

25

Määramatuse allikad: V_{proov}

- Proovi ruumala
 - Pipeti kalibreerimise määramatus
 - Pipeteerimise korduvuse määramatus
 - Temperatuuriefektist põhjustatud määramatus

$$u_c(V_t) = \sqrt{u(V_{\text{proov}}, \text{kal})^2 + u(V_{\text{proov}}, \text{kord})^2 + u(V_{\text{proov}}, T)^2}$$

22.10.2018

26

Määramatuse allikad: M

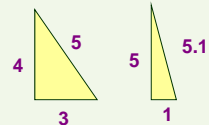
- Kõigi tavarakenduste jaoks võib molekulmasside määramatused lugeda tühisteks

22.10.2018

27

Millised on olulise mõjuga määramatuse allikad?

Sageli öeldakse:
Määramatuse allikas on oluline, kui selle panus on vähemalt 1/5 suurima määramatuse allika panusest



(ohutum on arvestada 1/10)

22.10.2018

28

5. Sisendsuuruste väärtuste leidmine ning nende abil väljundsuuruse C_H väärtuse arvutamine

- Teeme Excelis

22.10.2018

29

6. Määramatuse komponentide hindamine

- Olenevalt määramatuse allikast kasutatakse erinevaid mooduseid nende hindamiseks ja väljendamiseks
 - A-tüüpi määramatus (kordusmõõtmiste tulemustest)
 - B-tüüpi määramatus (tootja manual, sertifikaat, kal. tunnistus jt)
- See on määramatuse hindamisel raske etapp
- Edasiste arvutuste tegemiseks tuleb kõikide komponentide määramatuste hinnangud viia **standardmääramatuse tasemele**

22.10.2018

30

6. Määramatuse komponentide hindamine

- Teeme Excelis

22.10.2018

31

7. Väljundsuuruse liitstandardmääramatuse arvutamine

- Üldjuhul:

$$Y = F(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

- Siis:

$$u_c(y) = \sqrt{\left[\frac{\partial Y}{\partial X_1} u(x_1)\right]^2 + \left[\frac{\partial Y}{\partial X_2} u(x_2)\right]^2 + \dots + \left[\frac{\partial Y}{\partial X_n} u(x_n)\right]^2}$$

22.10.2018

32

7. Väljundsuuruse liitstandardmääramatuse arvutamine

- Kui väljundsuurus avaldub järgmisel matemaatilisel kujul:

$$Y = \frac{X_1 \cdot X_2}{X_3 \cdot X_4}$$

- Siis tulemuse liitstandardmääramatuse saab arvutada järgnevalt:

$$u_c(y) = y \cdot \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u(x_3)}{x_3}\right)^2 + \left(\frac{u(x_4)}{x_4}\right)^2}$$

22.10.2018

33

7. Väljundsuuruse C_H liitstandardmääramatuse arvutamine



8. Tulemuse esitamine

- Enamasti ei anta tulemust standardmääramatusega vaid **laiendmääramatusega**
- Selle saamiseks korrutatakse u_c katteteguriga k

$$U = u_c \times k$$

- Normaalojaotuse korral:
 - $k = 2$ usaldusnivoo ca 95%
 - $k = 3$ usaldusnivoo ca 99%

22.10.2018

35

8. Tulemuse esitamine

- Teeme Excelis

22.10.2018

36

Määramatuse allikate panused ja nende leidmine

- Teeme Excelis

$$Panus(V_t) = \frac{\left(\frac{u(V_t)}{V_t}\right)^2}{\left(\frac{u(V_t)}{V_t}\right)^2 + \left(\frac{u(C_t)}{C_t}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{proov}})}{V_{\text{proov}}}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2}$$

22.10.2018

37

Suhteline määramatus

- Teeme Excelis

22.10.2018

38

9. Tulemusest järelduste tegemine

- Väga oluline etapp analüüsimeetodika optimeerimise seisukohalt
- Millised allikad meie näites domineerivad?

Just domineerivatele määramatuse allikatele tuleb suunata jõupingutused, kui tahta meetodika määramatust alandada

22.10.2018

39

Määramatus adekvaatne?

- Tiitrimise kui meetodi (lihtsa koostisega selged laused) suhteline laiendmääramatus on üldiselt alla 1%
- Käesoleval juhul on määramatus kõrgem
- Tuleneb eeskätt proovi omadustest ja ettevalmistusest

See on väga tavaline olukord: just reaalseste proovide keerukus ja nende ettevalmistamine on sageli põhilised määramatuse allikad keemias

22.10.2018

40

Kui suur määramatus on vastuvõetav?

Määramatuse hindamise eesmärgiks on

teha otsuseid

mõõtetulemuste põhjal

Määramatus on vastuvõetav, kui tulemus on piisavalt täpne otsuse tegemiseks

22.10.2018

41

Eesmärgile vastavus: näide

- Plii lubatud piirsisaldus joogivees on 10 µg/l
- Labor sai joogivee proovi analüüsil tulemuseks 0.8 ± 0.6 µg/l (95% usaldusnivool)
 - Suhteline määramatus 75%!
- Küsimus:**
 - kas selline kõrge määramatusega tulemus on vastuvõetav?
- Vastus:**
 - Kui analüüsi eesmärgiks on selgitada, kas analüüsitud vesi on joogiks kõlblik, siis on tulemus **täiesti vastuvõetav**
 - Kui eesmärgiks on selgitada, kas plii sisaldus vastava veevõtukohta vees on võrreldes eelmise aastaga muutunud ja eelmisel aastal oli tulemus näiteks 1.2 ± 0.7 µg/l, siis **ei ole vastuvõetav**

22.10.2018

42