



Lahustunud hapniku ja pH võrdlusmõõtmised 2006

Võrdlusmõõtmiste aruanne

11. aprill, 2006
Tartu

Tartu Ülikooli Katsekoda
Tähe 4, Tartu 51010
Tel: +372-7 375 524
Fax: +372-7 375 264
e-mail: katsekoda@ut.ee
<http://www.ut.ee/katsekoda/>

Sisukord

1. Eessõna.....	3
2. LH ja pH võrdlusmõõtmiste eesmärk.....	3
3. LH võrdlusmõõtmised.....	3
3.1 Mõõteseadmete kalibreerimine	3
3.2 Võrdlusmõõtmiste tingimused	4
3.3 Võrdlusmõõtmised küllastuskontsentratsioonil	6
3.3.1 Mõõtesüsteemide lahustunud hapniku näitude erinevus referentsväärtusest: 6	
3.3.2 Mõõtesüsteemide temperatuuri näitude erinevus referentsväärtusest:	6
3.3.3 Mõõtesüsteemide näidud ja referentsväärtused tabelis.....	7
3.4 Tulemuste kooskõla hindamine.....	7
3.4.1 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 5 °C.....	9
3.4.2 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 15 °C.....	10
3.4.3 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 20 °C.....	10
3.4.4 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 25 °C.....	11
3.4.5 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 4,86 °C.....	12
3.4.6 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 14,94 °C	12
3.4.7 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 19,94 °C	13
3.4.8 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 24,93 °C	13
3.5 Võrdlusmõõtmised 0 mg/l kontsentratsioonil	14
4. pH võrdlusmõõtmised	15
4.1 Mõõteseadmete kalibreerimine	15
4.2 pH võrdlusmõõtmiste tingimused	15
4.3 Võrdlusmõõtmised erinevates keskkondades	16
4.3.1 Mõõtesüsteemide pH näitude erinevus referentsväärtusest	16
4.3.2 Mõõtesüsteemide näidud ja referentsväärtused tabelis.....	17
4.4 Tulemuste kooskõla hindamine.....	17
4.4.1 ΔpH ja määramatuse hinnangud sertifitseeritud puhvris pH = 2,00	20
4.4.2 ΔpH ja määramatuse hinnangud Coca-Cola Light keskkonnas.....	20
4.4.3 ΔpH ja määramatuse hinnangud sertifitseeritud puhvris pH = 4,00	21
4.4.4 ΔpH ja määramatuse hinnangud sertifitseeritud puhvris pH = 6,99	21
4.4.5 ΔpH ja määramatuse hinnangud heitvees	22
4.4.6 ΔpH ja määramatuse hinnangud allikavees	22
4.4.7 ΔpH ja määramatuse hinnangud sertifitseeritud puhvris pH = 10,00	23
5. Kokkuvõte	24
6. Tänuavaldus	24
7. Lisa 1	25
8. Lisa 2.....	26

1. Eessõna

Lahustunud hapniku ja pH määramist komplitseerib nende parameetrite ebastabiilsus reaalsetes lahustes. Lahustunud hapniku ja pH väärtuse muutumist põhjustavad mitmesugused füüsikalised, keemilised ja bioloogilised protsessid. Eriti probleemne mõõtesuurus on lahustunud hapniku sisaldus, mille ebastabiilsuse tõttu on soovitatud mõõtmised läbi viia reaalajas otse keskkonnas – nii öelda *in situ* olukorras – vältides hapniku sisalduse muutumist proovi transpordi käigus. *In situ* võrdlusmõõtmised on asendamatud keemia tugimethodikatega seotud katsetulemuste ühtlustamisel ja valideerimisel olukordades, kus traditsioonilised „ring“ - ja „tähttüüpi“ võrdlused objekti ebastabiilsuse tõttu on raskendatud või ei toimi.

7. märtsil 2006.a. toimusid Tartu Ülikooli Keemiahoones lahustunud hapniku (edaspidi nimetatud „LH“) ja pH *in situ* võrdlusmõõtmised. Käesolev dokument annab ülevaate toimunud võrdlusmõõtmiste tulemustest.

2. LH ja pH võrdlusmõõtmiste eesmärk

Võrdlusmõõtmiste vahetuks eesmärgiks on mõõtmistulemuste ühtsuse saavutamine osalejate vahel ja kaugemas perspektiivis sellele kaasa aitamine kogu Eesti mastaabis. Teiseks eesmärgiks on võrdlusmõõtmiste valdkonnas osalejate kompetentsi tõstmine.

3. LH võrdlusmõõtmised

Parim võimalik võrdlemine ja sellest tulenev kvaliteetne tulemuste hindamine saab toimuda kõigi osalejate jaoks võrdsetes tingimustes. LH võrdlusmõõtmised toimusid *in situ* tingimustes, st kõigi osalejate mõõteseadmed mõõtsid samades keskkondades samadel ajahetkedel (vt Lisa 1). LH võrdlusmõõtmistel oli kuus osalejat (edaspidi tähistustega: **A**, **E**, **G**, **J**, **K**, **L**). Kõikide osalejate tulemused fikseeriti fotodel, mis tagas näidu võtmise üheaegsuse.

3.1 Mõõteseadmete kalibreerimine

Mõõtmiste eesmärgiks ei olnud saada kasutatava aparatuuri jaoks parimaid võimalikke mõõtmistulemusi vaid tulemusi, mis oma kvaliteedilt on võimalikult sarnased laborite igapäevaste mõõtmiste tingimustes saadavatega. Seepärast ei viidud läbi spetsiaalset kalibreerimist kõigi osalejate jaoks samal ajahetkel vaid mõõtesüsteemide kalibreerimised

olid osalejad ise korraldanud vastavalt oma tavalisele tööruumile (mõõteseadmete kalibreerimise tingimused ja aeg olid planeeritud vastavalt osaleja enda töö tavadele ja eeskirjadele). Osalejate mõõteseadmete aeg viimasest kalibreerimisest oli väga varieeruv. Kõige pikem oli aeg kalibreerimise ja võrdlusmõõtmise vahel seitse kuud. Kõige lühem aeg oli üks päev.

3.2 LH võrdlusmõõtmiste tingimused

Võrdlusmõõtmised viidi läbi erinevatel lahustunud hapniku kontsentratsioonidel ja erinevatel temperatuuridel. Tingimuste loomisel järgiti standardit EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E)). Võrdlusmõõtmised toimusid neljal küllastuskontsentratsioonil ja hapnikuvabas keskkonnas kontsentratsioonil 0 mg/l (EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E))). Kontsentratsioone ja temperatuure varieeriti termostaadis U-10 (temperatuuristabiilsusega $\pm 0,03$ °C), milles oli 12 dm³ (l) destilleeritud vett (vt Lisa 1). Õhk millega toimus destilleeritud vee küllastamine termostaadis, oli omakorda küllastatud veega (gaasifaasis) vastavalt standardi (EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E))) tingimustele.

Küllastuskontsentratsioonide referentsväärtused arvutati standardis EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E)) toodud valemite ja tabelite abil. Referentsväärtusi oli omakorda kontrollitud winkleri meetodiga vastavalt standardile EVS-EN 25813 (ISO 5813:1983).

Referentsväärtuste määramatused on hinnatud vastavalt ISO juhendile¹ standardis EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E)) esitatud mudeli alusel².

Temperatuuri mõõtmiseks kasutati kalibreeritud digitaalset termomeetrit Chub-E4 (etalontermomeeter, mudel nr 1529, instrumendi seeria nr A44623, tootja Hart Scientific), millel oli kahe Pt1000 andurit, tähistused nr 0818 ja nr 0855. Viimati kalibreeritud aprill 2006.a. (Metroser AS). Võrdlusmõõtmiste neljal temperatuuril on määramatuse hinnangud termostaadis vastavalt $\pm 0,07$ °C).

Õhurõhku mõõdeti aneroidbaromeetriga Bamm-1, Nr 8858 (toodetud 1974.a.) kalibreeritud Riigi Massietaloni laboris 2.02.2004.a. (protokoll nr M02-04) hinnatud parandi mõõtemääramatus ± 90 Pa³.

¹ ISO (1993) Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM IEC IFCC ISO IUPAC IUPAP OIML, ISO, Geneva

² Üksikasjalikud selgitused on toodud ilmunud artiklis (*Accred. Qual. Assur.* **2004**, 9, 340-348).

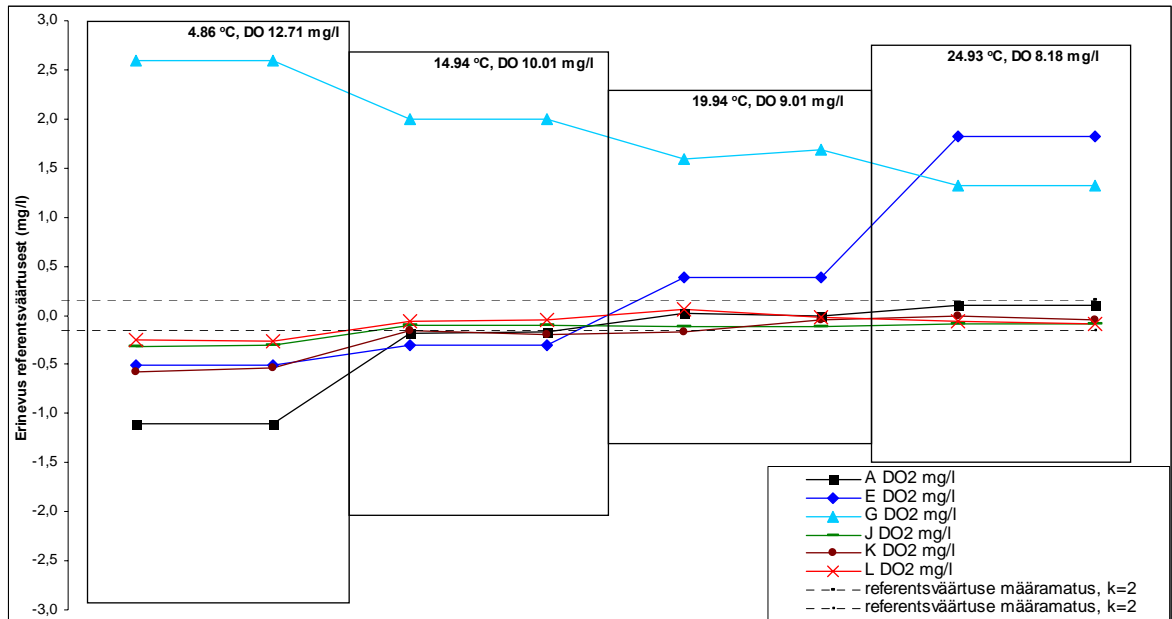
³ Selliselt hinnatud parandi määramatus on eeskätt seotud mõõteriista hüstereesiga ja ei võta arvesse lugemi võtmisest ja mõõteriista ajalisest stabiilsusest tulenevat täiendavat määramatust. Seetõttu on määramatuse arvutustes kasutatud kõrgemat määramatuse hinnangut: ± 180 Pa, mis võtab lisaks hüstereesile arvesse ka kahte ülejäänud komponenti.

Siinkohal esitame referentsväärtused koos määramatustega ajalises järjekorras:

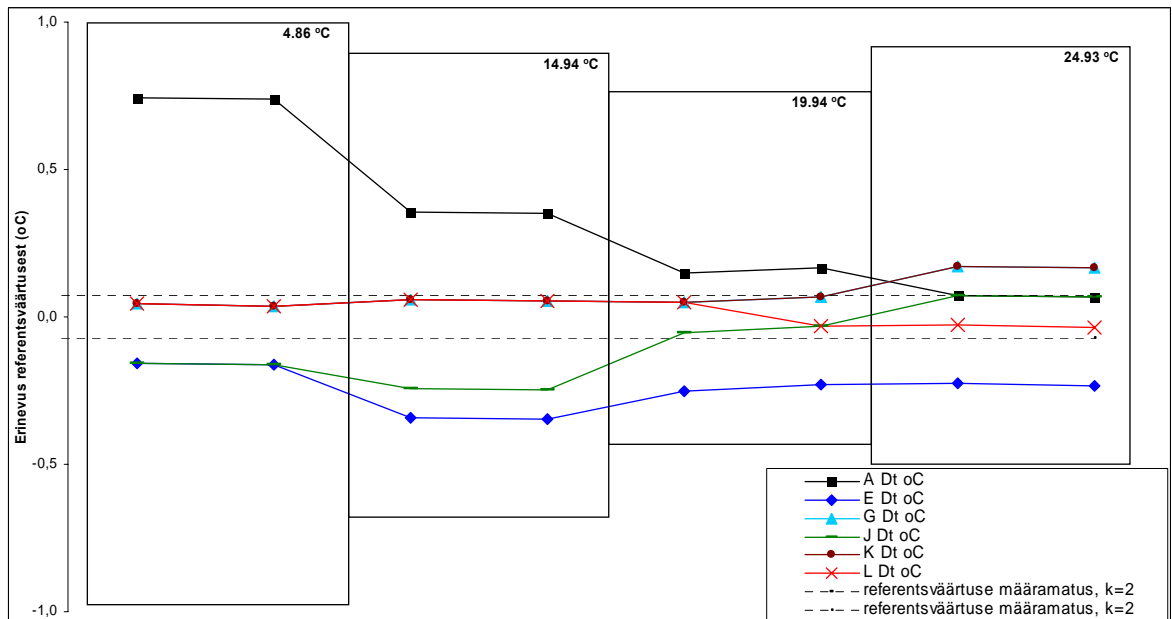
Aeg	LH referentsväärtus		temperatuuri referentsväärtus		Õhurõhk	
	ref	U, k=2	ref	U, k=2	Pa	Pa
h:min	mg/l	mg/l	°C	°C	Pa	Pa
10,30						
10,39	8,18	0,15	24,93	0,07	100235	180
12,20						
12,25	9,01	0,15	19,94	0,07	100338	180
14,01						
14,03	10,01	0,15	14,94	0,07	100441	180
15,47						
15,49	12,71	0,15	4,86	0,07	100492	180
16,16						
16,18	0,0	0,01				

3.3 Võrdlusmõõtmised küllastuskontsentratsioonil

3.3.1 Mõõtesüsteemide lahustunud hapniku näitude erinevus referentsväärtusest:



3.3.2 Mõõtesüsteemide temperatuuri näitude erinevus referentsväärtusest⁴:



⁴ (hinnatud referentsväärtuse määramatus $\pm 0,07$ °C [esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$)])

3.3.3 Mõõtesüsteemide näidud ja referentsväärtused tabelis

Mõõtesüsteemide lahustunud hapniku ja temperatuuri näidud⁵ ja referentsväärtused:

Aeg	A		E		G		J		K		L		Õhurõhk	ref	ref
h:min	mg/l	°C	mg/l	°C	mg/l	°C	mg/l	°C	mg/l	°C	mg/l	°C	Pa	mg/l	°C
10,30	8,29	25,0	10,0	24,7	9,5	25,1	8,1	25,0	8,17	25,1	8,12	24,9	100235	8,18	24,93
10,39	8,29	25,0	10,0	24,7	9,5	25,1	8,1	25,0	8,14	25,1	8,09	24,9	100235	8,18	24,93
12,20	9,03	20,1	9,4	19,7	10,6	20,0	8,9	19,9	8,84	20,0	9,07	20,0	100338	9,01	19,95
12,25	9,01	20,1	9,4	19,7	10,7	20,0	8,9	19,9	8,96	20,0	8,99	19,9	100338	9,01	19,93
14,01	9,82	15,3	9,7	14,6	12,0	15,0	9,9	14,7	9,85	15,0	9,94	15,0	100441	10,01	14,94
14,03	9,84	15,3	9,7	14,6	12,0	15,0	9,9	14,7	9,81	15,0	9,96	15,0	100441	10,01	14,95
15,47	11,61	5,6	12,2	4,7	15,3	4,9	12,4	4,7	12,14	4,9	12,46	4,9	100492	12,71	4,86
15,49	11,61	5,6	12,2	4,7	15,3	4,9	12,4	4,7	12,17	4,9	12,45	4,9	100492	12,71	4,86
16,16	0,02		1,8		1,7		0,0		0,23		0,09			0,0	
16,18	0,00		1,6		1,5		0,0		0,22		0,09			0,0	

Võrdlusmõõtmistel osalenud kõigi kuue mõõtesüsteemi lahustunud hapniku ja temperatuuri näitude standardhälbed erinevatel temperatuuridel ja kontsentratsioonidel on toodud järgmises tabelis:

Lahustunud hapnik				temperatuur			
ref	keskmine	st.h.	% st.h.	ref	keskmine	st.h.	% st.h.
mg/l	mg/l	mg/l	%	°C	°C	°C	%
12,71	12,69	1,31	10,4	4,86	4,95	0,33	6,7
10,01	10,20	0,89	8,7	14,94	14,93	0,25	1,7
9,01	9,32	0,68	7,3	19,94	19,94	0,14	0,7
8,18	8,69	0,84	9,6	24,93	24,97	0,15	0,6
0,00	0,60	0,81	134,8				

3.4 Tulemuste kooskõla hindamine

Laborite tulemuste ja referentsväärtuste vahelise kooskõla hindamise kriteeriumiks kasutame normeeritud hälbeid ehk nn E_n ⁶ arve Vastavalt ISO juhendile 43-1.

Selleks, et hinnata mõõtetulemuste kooskõla, on vajalik teada tulemuse määramatuse hinnangut. Mõõtesüsteemide näitude määramatused olid hinnatud osalejate poolt.

Tähistused	12,71 mg/l	10,01 mg/l	9,01 mg/l	8,18 mg/l	konts. 0 mg/l	temp. 25 °C	temp. 20 °C	temp. 15 °C	temp. 5 °C
	küllast. 25 °C	küllast. 20 °C	küllast. 15 °C	küllast. 5 °C		°C	°C	°C	°C
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	°C	°C	°C	°C
A	1,0	0,7	0,5	0,5	0,1	1,0	0,5	0,5	0,5
E	0,38	0,24	0,21	0,20	0,02	0,20	0,20	0,20	0,20
G	0,77	0,58	0,49	0,45	0,11	0,20	0,20	0,20	0,20
J	0,51	0,34	0,28	0,26	0,10	0,24	0,24	0,24	0,24
K	0,48	0,30	0,25	0,22	0,20	0,13	0,13	0,13	0,13
L	0,24	0,15	0,13	0,11	0,10	0,13	0,13	0,13	0,13

Tabelis on määramatused toodud laiendmääramatusena $U=k \cdot u_c$ ($k=2$) tasemel.

⁵ Sõna "näit" on kasutusel järgmises tähenduses: kahel ajahetkel võetud üksiknäitude aritmeetiline keskmine

⁶ ISO Guide 43-1 *Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons. Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes*, ISO/IEC 1997

Lähtuvalt teadaolevatest määramatuse väärtustest hinnati saadud tulemuste kooskõla normeeritud hälbe valemi abil⁷:

$$E_n = \frac{C_{\text{lab}} - C_{\text{ref}}}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{ref}}^2}}$$

valemis on tähistatud: C_{lab} – osaleja LH näit, C_{ref} – LH referentsväärtus, U_{lab} – osaleja poolt hinnatud näidu laiendmääramatus ja U_{ref} – referentsväärtuse laiendmääramatus.

$$E_n = \frac{t_{\text{lab}} - t_{\text{ref}}}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{ref}}^2}}$$

valemis on tähistatud: t_{lab} – osaleja temperatuuri näit, t_{ref} – temperatuuri referentsväärtus, U_{lab} – osaleja poolt hinnatud näidu laiendmääramatus ja U_{ref} – referentsväärtuse laiendmääramatus.

E_n väärtusi tõlgendatakse⁸ järgmiselt:

- a) $|E_n| \leq 1$: referentsväärtusega kooskõlas olev tulemus;
- b) $|E_n| > 1$: referentsväärtusega kooskõlas mitte olev tulemus

Järgnevas tabelis on mõõtesüsteemide hapniku sisalduse (mg/l) näitude $|E_n|$ väärtused neljal mõõdetud temperatuuril:

ref temp. °C	ref mg/l	A E_n	E E_n	G E_n	J E_n	K E_n	L E_n
4,86	12,71	1,09	1,25	3,30	0,59	1,11	0,91
14,94	10,01	0,25	1,08	3,33	0,29	0,53	0,27
19,94	9,01	0,01	1,50	3,20	0,35	0,38	0,09
24,93	8,18	0,21	7,27	2,78	0,27	0,10	0,42
labori temp.	0,00	0,10	85,00	14,55	0,00	1,13	0,90

Nii skeemidel kui ka E_n arvutustes on referentsväärtuse määramatus: $U_{\text{ref}} = 0,15$ mg/l (vt ülalpool).

⁷ Referentkeskkonnaks on standardi EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E)) tingimus te järgi loodud õhuga küllastatud keskkond kindlal temperatuuril ja rõhul

⁸ Kooskõla parameeter E_n sõltub vastavalt valemile oluliselt mõõtesüsteemi määramatuse hinnangust. Seega ei näita E_n absoluutne väärtus mõõtesüsteemi "headust" vaid mõõtesüsteemi poolt antud tulemuste ja referentsväärtuse vahelist kooskõla (või selle puudumist).

Järgnevas tabelis on mõõtesüsteemide temperatuuri (°C) näitude $|E_n|$ väärtused neljal mõõdetud temperatuuril:

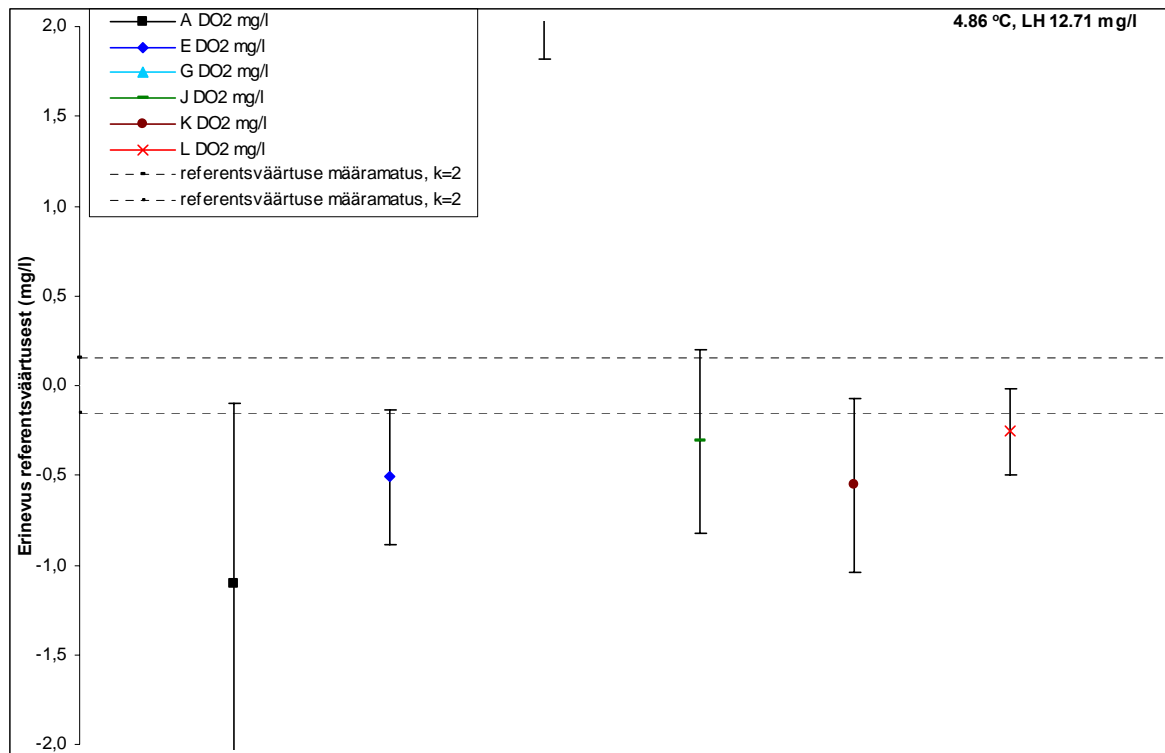
ref temp. °C	A <i>En</i>	E <i>En</i>	G <i>En</i>	J <i>En</i>	K <i>En</i>	L <i>En</i>
4,86	0,74	0,75	0,19	0,64	0,27	0,27
14,94	0,70	1,62	0,26	0,98	0,38	0,38
19,94	0,31	1,14	0,27	0,17	0,39	0,05
24,93	0,14	1,09	0,80	0,28	1,15	0,21

Temperatuuri referentsväärtuse määramatus on kõikidel skeemidel ja arvutustes:

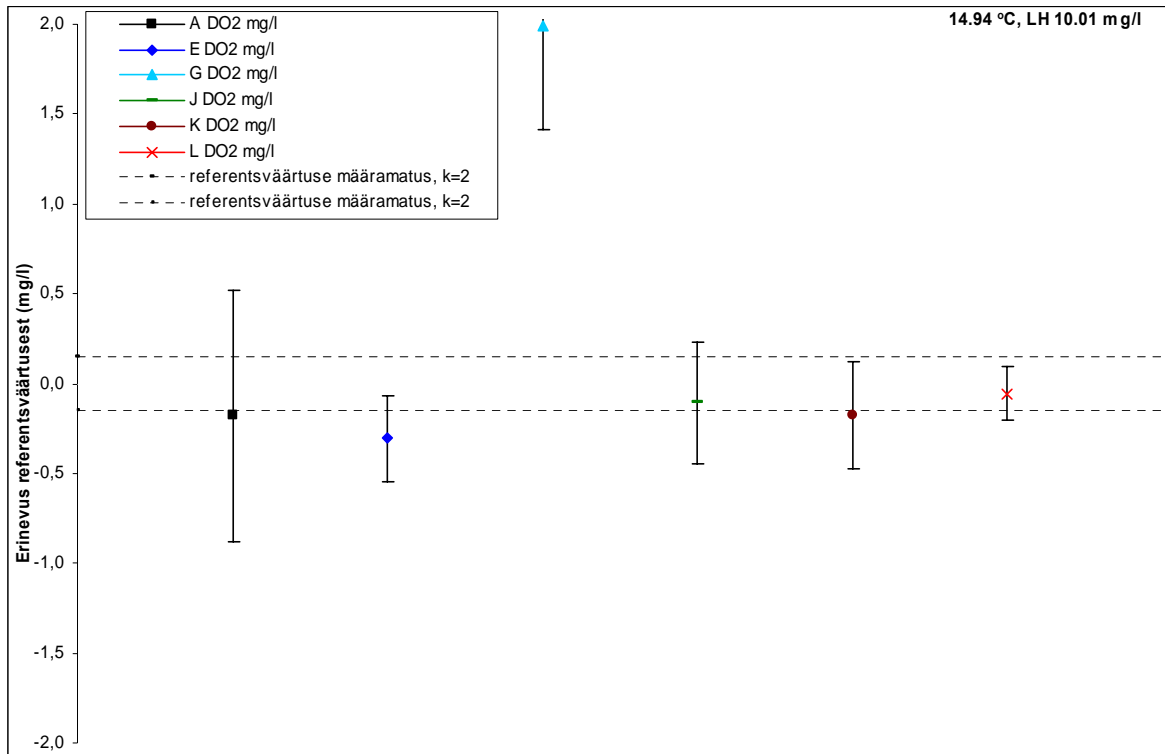
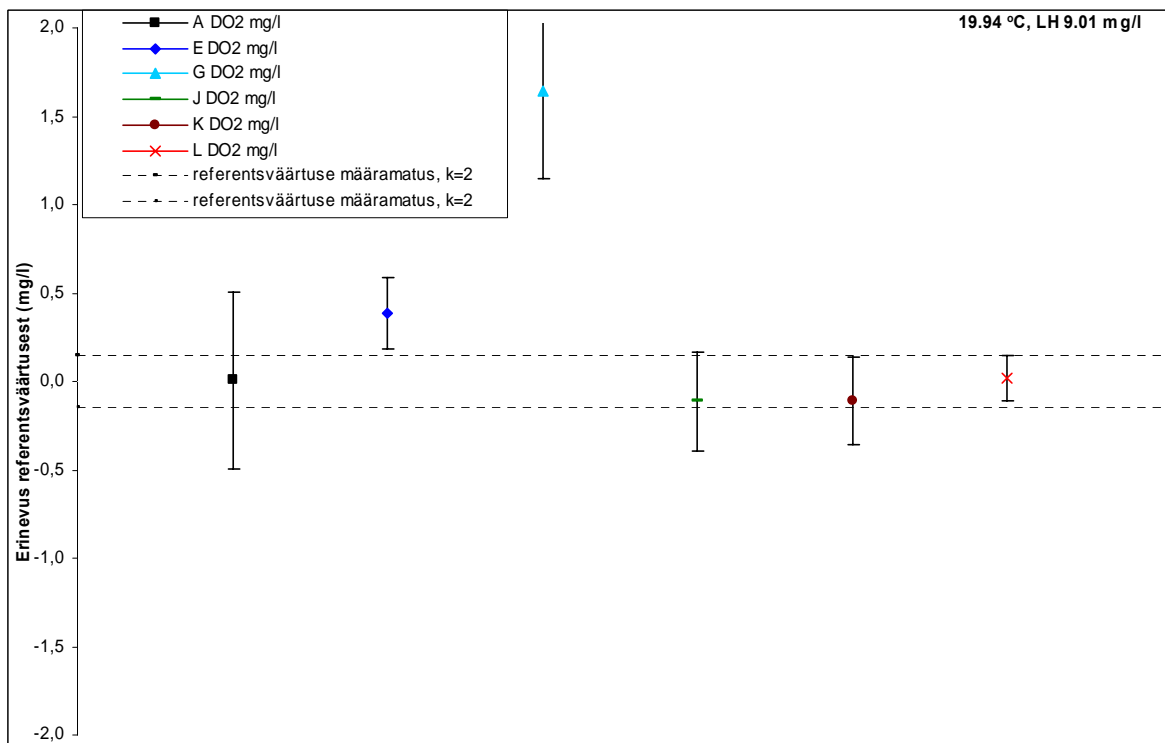
$$U_{ref} = 0,07 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

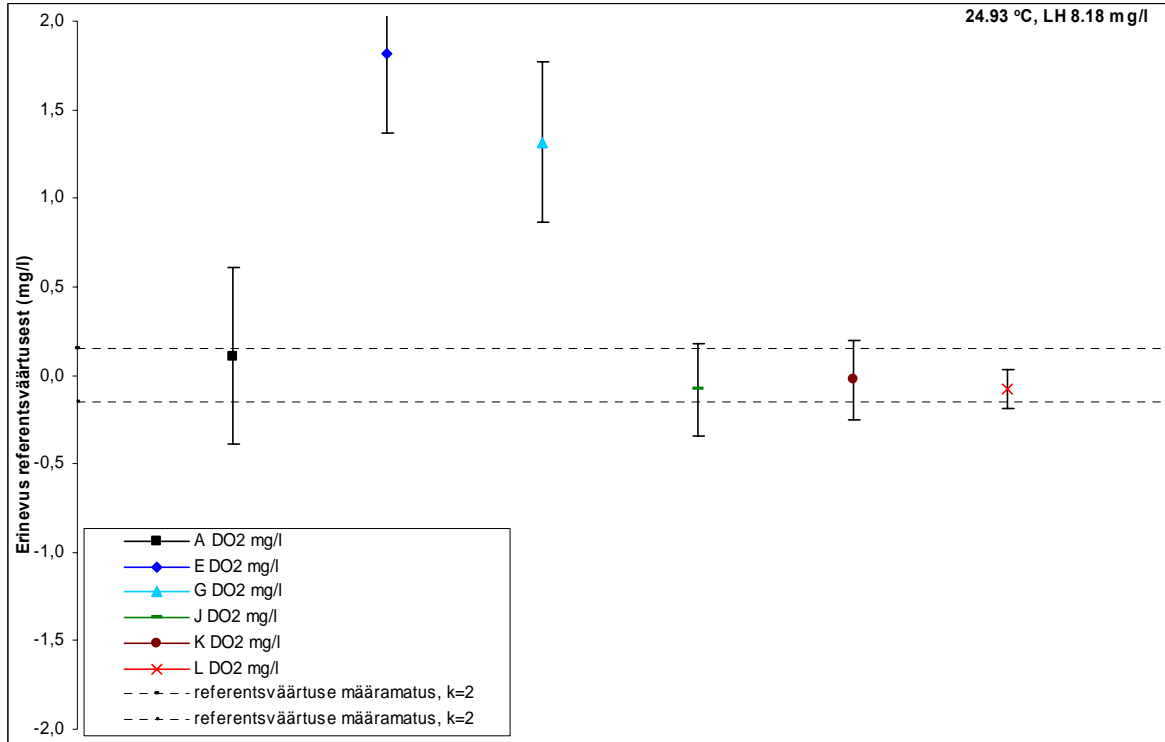
Alljärgnevalt vaatame referentsväärtuste ja mõõtesüsteemide hapniku sialduse (mg/l) näitude erinevuste ($\Delta C = C_{lab} - C_{ref}$) graafikuid koos määramatuse hinnangutega.

3.4.1 ΔC ja määramatuse hinnang⁹ temperatuuril 5 °C



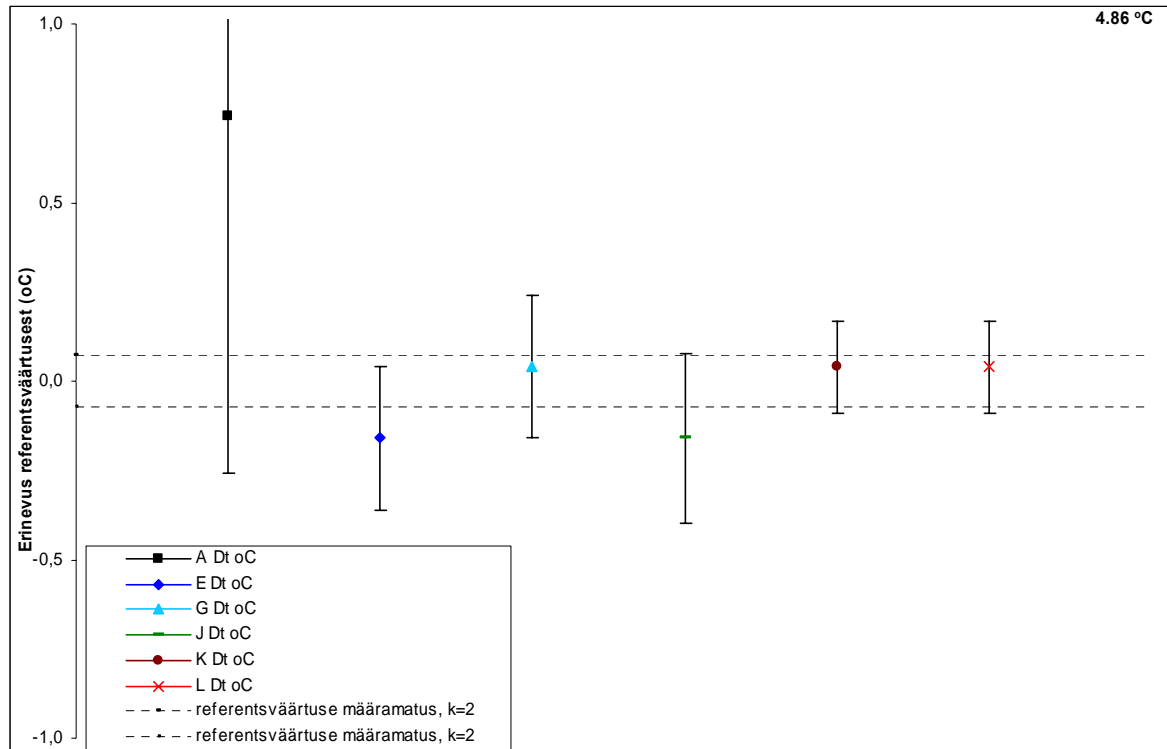
⁹ graafikutel on määramatused esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$). Osaleja G tulemuse ja määramatuse hinnangu väärtus jääb graafiku ulatusest osaliselt välja.

3.4.2 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 15 °C3.4.3 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 20 °C

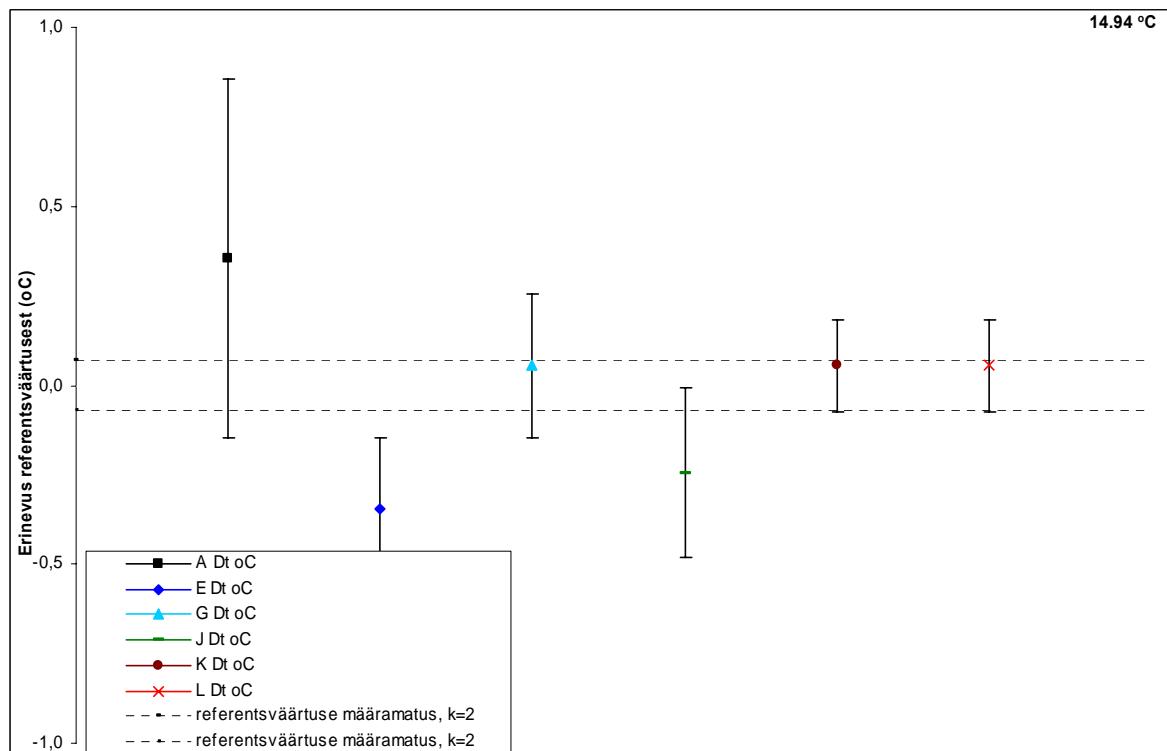
3.4.4 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 25 °C

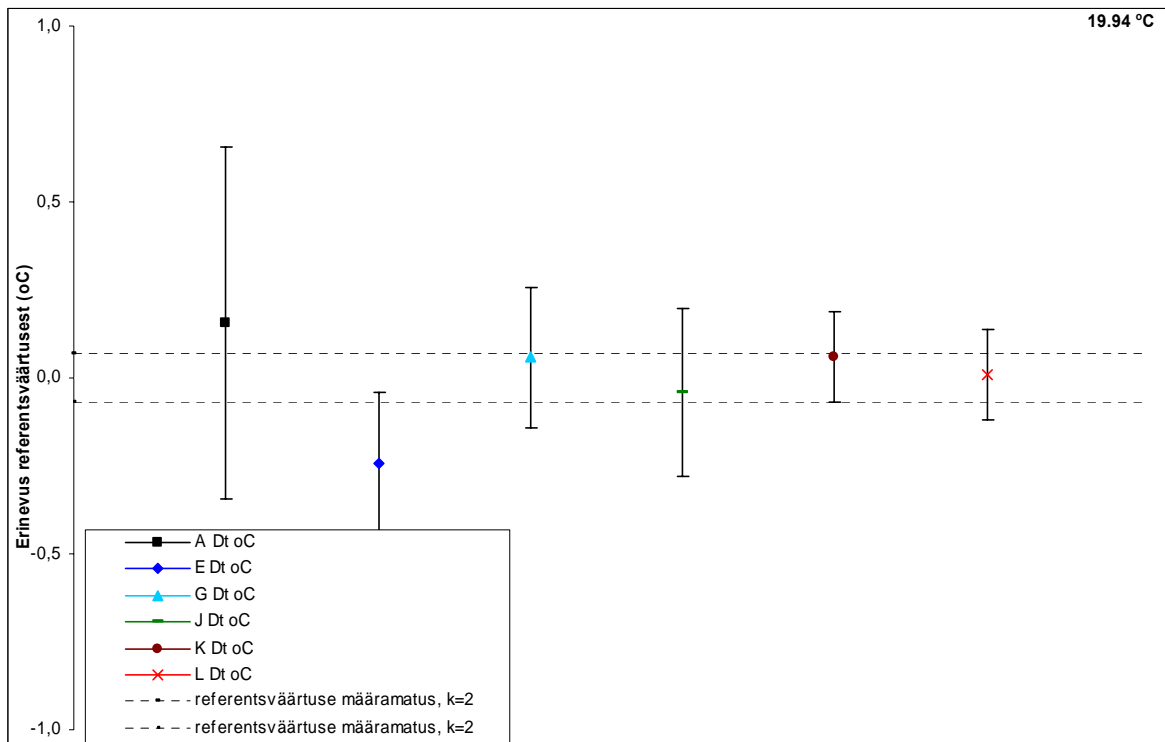
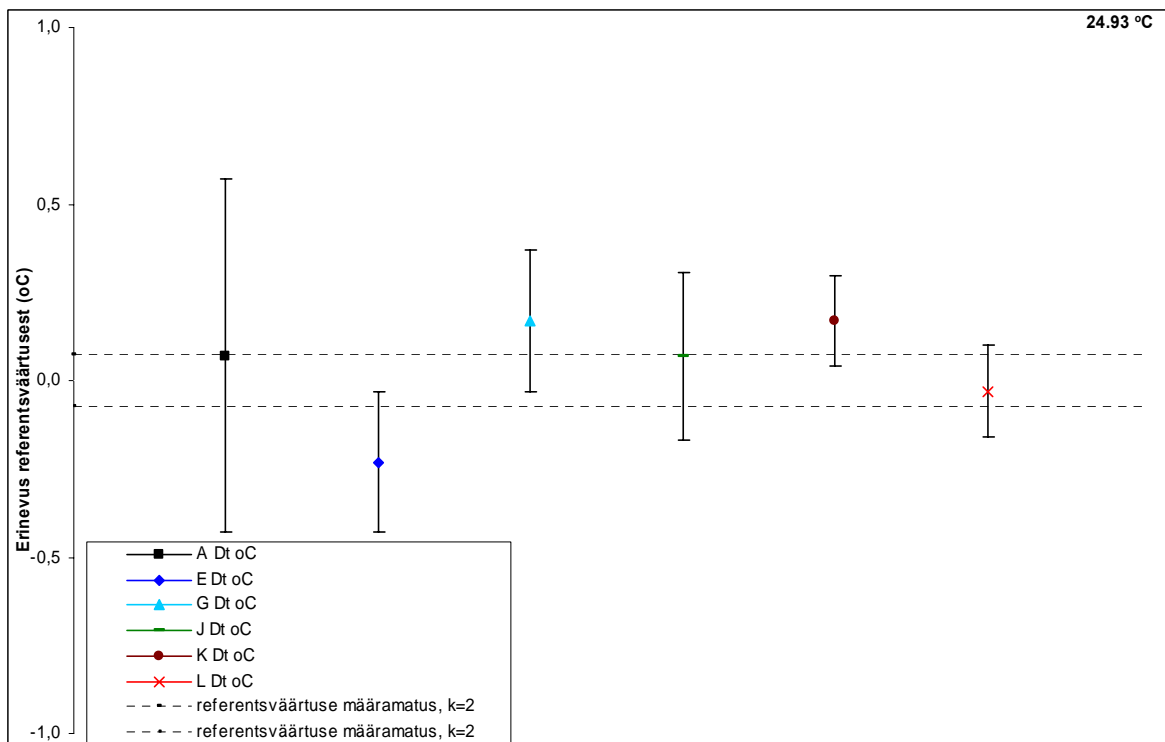
Alljärgnevalt on toodud temperatuuri referentsväärtuste ja mõõtesüsteemide temperatuuri ($^{\circ}\text{C}$) näitude erinevuste ($\Delta t = t_{\text{lab}} - t_{\text{ref}}$) ning vastavate määramatuse hinnangute graafikud.

3.4.5 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril $4,86^{\circ}\text{C}$



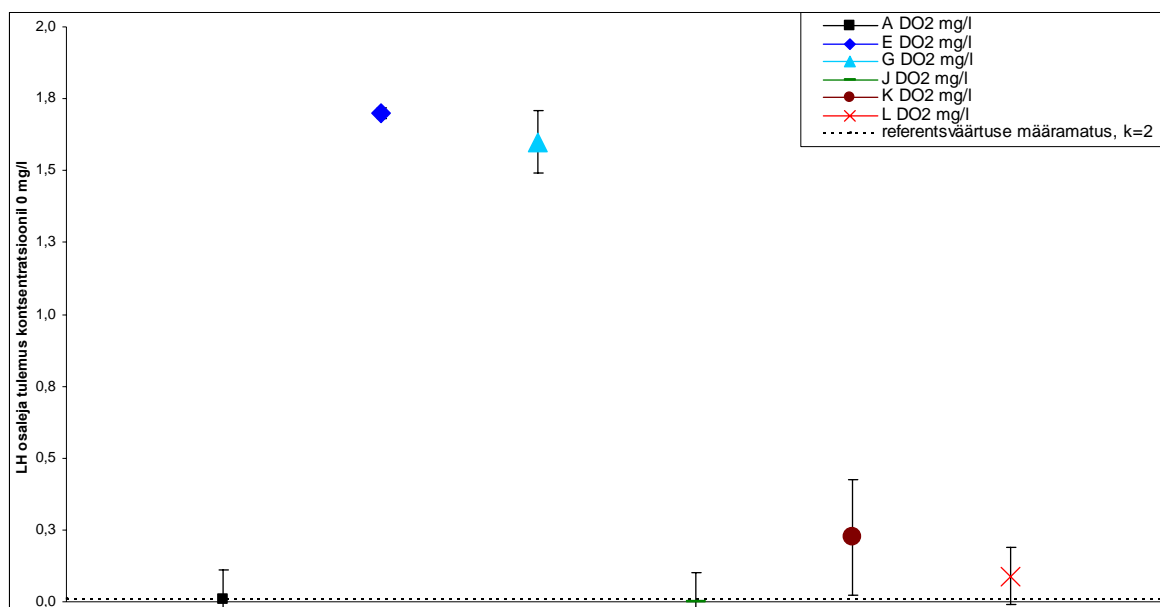
3.4.6 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril $14,94^{\circ}\text{C}$



3.4.7 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 19,94 °C3.4.8 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 24,93 °C

3.5 Võrdlusmõõtmised 0 mg/l kontsentratsioonil

Võrdlusmõõtmiste lahustunud hapnikuvaba keskkond loodi vastavalt standardis EVS-EN 25814 toodud tingimustel. 0-vool (nn jääkvool, foonivool) vähendab mõõtmistulemuse usaldusväärsust madalamatel kontsentratsioonidel¹⁰. Allpool on toodud andmed graafikul:



¹⁰ Suure (ca üle 0,4 - 0,5 mg/l) 0-voolu olemasolul tuleks andur vahetada (sõltuvalt seadme tüübist tuleb sisemine elektrolüüdi lahus ja membraan vahetada ning katood ja anood puhastada)

4. pH võrdlusmõõtmised

Parim mõõtevõime võrdlemine ja sellest tulenev kvaliteetne tulemuste hindamine saab toimuda ainult kõigi mõõtjate jaoks võrdsetes tingimustes. pH võrdlusmõõtmised toimusid ühes keskkonnas ühel ja samal ajahetkel (vt Lisa 2). pH võrdlusmõõtmistel oli kuus osalejat (edaspidi tähistustega: **C, D, F, G, J, K**). Osalejatel oli õigus valida, millistes keskkondades soovitakse võrdlusmõõtmistel osaleda. Kõikide osalejate tulemused fikseeriti fotodel, mis tagas näidu võtmise üheaegsuse.

4.1 Mõõteseadmete kalibreerimine

pH-meetrite kalibreerimised korraldasid osalejad ise vastavalt oma tavalisele tööruumile (mõõteseadmete kalibreerimise tingimused ja aeg olid planeeritud vastavalt osaleja enda töö tavadele ja eeskirjadele) ning võrdlusmõõtmise korraldajad sellesse ei sekkunud. Erinevad osalejad olid kalibreerimised teinud erinevatel aegadel. Kõige pikem ajavahemik kalibreerimise ja võrdlusmõõtmise vahel oli 22 päeva, kõige lühem mõni tund.

4.2 pH võrdlusmõõtmiste tingimused

Mõõtmised toimusid klaasilindris mahuga 0,5 dm³ (L). Silindri põhjas asus magnetsegaja ja pH-andurid asusid segajast võrdsel kaugusel (ümber segaja tsentri ühel raadiusel).

Klaasilinder asus termostaadis Heto OBM 18, mille temperatuuri kontrollis kontrollier HetoHWT 100 (temperatuuristabiilsusega $\pm 0,05$ °C, seadme sekeem vt Lisa 2).

Temperatuuri mõõtmiseks kasutati elavhõbe-termomeetrit nr. 1925 tähistus „t1“ (kalibreeritud etalonseadme Chub-E4 suhtes). Võrdlusmõõtmiste temperatuuridel on temperatuuri mõõtmise määramatuse hinnang $\pm 0,05$ °C. Koos temperatuuri ebastabiilsuse komponendiga on termostaadis temperatuuri määramatus hinnanguliselt $\pm 0,07$ °C).

Võrdlusmõõtmised viidi läbi seitsmes erinevas keskkonnas temperatuuril ca 25,0 °C:

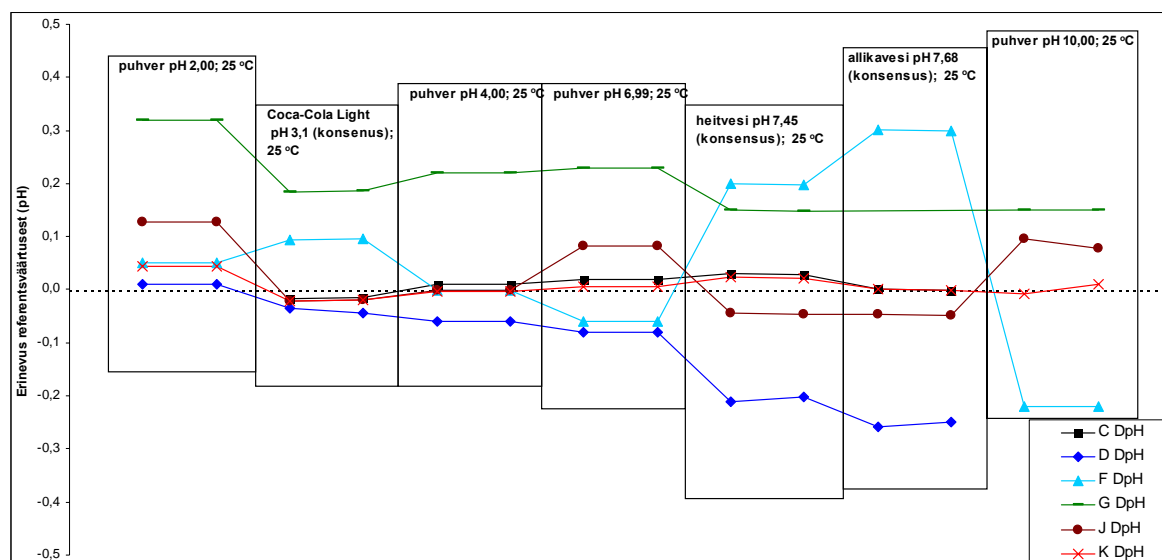
pH võrdlusmõõtmiste alusdokumendiks on „MEASUREMENT OF pH. DEFINITION, STANDARDS, AND PROCEDURES“ 2002 IUPAC, *Pure and Applied Chemistry* 74, 2169–2200. Referentsväärtused kontrolliti eelnevalt võrdlustestis, milles osales 8 puhvrit vahemikus 2 – 10 pH ühikut. Referentspuhvrite määramatused hinnati testi tulemuste (puhverlahuse valmistamisest tulenev määramatuse komponent) ning sertifitseeritud puhvrite dokumentatsiooni (puhverlahuse pH olemuslik määramatus) alusel.

pH võrdlusmõõtmised viidi läbi järgmistel tingimustel ja ajalises järjekorras:

aeg	pH referentsväärtus				
	ref	U, k=2	ref. väärtuse päritolu	keskkond	kommentaariid
h:min	pH	pH			
13:07					
13:08	2,00	0,07	sõltumatu	puhver 2,00	Hydrion 2,00
14:26					
14:27	3,08	0,05	konsensus	Coca-Cola Light	AS Coca-Cola HBC Estonia
14:00					
14:01	4,00	0,05	sõltumatu	puhver 4,00	Hydrion 4,00
15:00					
15:01	6,99	0,02	sõltumatu	puhver 6,99	Merck KGaA, lot.nr.0C495123
12:35					
12:36	7,45	0,13	konsensus	heitvesi	Werol 21.02.06
11:45					
11:46	7,68	0,18	konsensus	allikavesi	Tartu, Eesti
15:31					
15:32	10,00	0,07	sõltumatu	puhver 10,00	Hydrion 10,00

4.3 Võrdlusmõõtmised erinevates keskkondades

4.3.1 Mõõtesüsteemide pH näitude erinevus referentsväärtusest¹¹



¹¹ neljas sertifitseeritud puhveris on referentsväärtus hinnatud sõltumatult, kolmes teises keskkonnas (allikavees, heitvees ja Coca-Cola Light keskkonnas) on referentsväärtus hinnatud osaljate aritmeetiline keskmisega (konsensus)

4.3.2 Mõõtesüsteemide näidud ja referentsväärtused tabelis

pH-meetrite kõik tulemused ja referentsväärtused:

aeg	C	D	F	G	J	K	ref	temp.	keskkond
h:min	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	°C	
13:07	-	2,01	2,05	2,32	2,13	2,04	2,00	24,8	puhver 2,00
13:08	-	2,01	2,05	2,32	2,13	2,04	2,00	24,8	puhver 2,00
14:26	3,06	3,04	3,17	3,26	3,05	3,06	3,08	25,0	Coca-Cola Light
14:27	3,06	3,03	3,17	3,26	3,05	3,06	3,07	25,0	Coca-Cola Light
14:00	4,01	3,94	4,00	4,22	4,00	4,00	4,00	25,1	puhver 4,00
14:01	4,01	3,94	4,00	4,22	4,00	4,00	4,00	25,1	puhver 4,00
15:00	7,01	6,91	6,93	7,22	7,07	6,99	6,99	24,9	puhver 6,99
15:01	7,01	6,91	6,93	7,22	7,07	6,99	6,99	24,9	puhver 6,99
12:35	7,48	7,24	7,65	7,60	7,41	7,47	7,45	25,1	heitvesi
12:36	7,48	7,25	7,65	7,60	7,41	7,47	7,45	25,1	heitvesi
11:45	7,68	7,42	7,98	-	7,63	7,68	7,68	25,1	allikavesi
11:46	7,68	7,43	7,98		7,63	7,68	7,68	25,1	allikavesi
15:31	-	-	9,78	10,15	10,10	9,99	10,00	25,0	puhver 10,00
15:32	-	-	9,78	10,15	10,08	10,01	10,00	25,0	puhver 10,00

Võrdlusmõõtmiste osalejate vaheline tulemuste statistiline analüüs¹² erinevates keskkondades on toodud järgmises tabelis:

ref	keskmine	n	st.h. (S_{ref})	% st.h.	ref. väärtuse päritolu	keskkond
pH	pH		pH	%		
2,00	2,06	4	0,05	2,4	sõltumatu	puhver 2,00
3,08	3,07	5	0,05	1,8	konsensus	Coca-Cola Light
4,00	3,99	5	0,03	0,7	sõltumatu	puhver 4,00
6,99	6,98	5	0,07	0,9	sõltumatu	puhver 6,99
7,45	7,45	5	0,15	2,0	konsensus	heitvesi
7,68	7,68	5	0,20	2,6	konsensus	allikavesi
10,00	9,96	3	0,16	1,6	sõltumatu	puhver 10,00

4.4 Tulemuste kooskõla hindamine

Laborite tulemuste ja referentsväärtuste vahelise kooskõla hindamise kriteeriumiks

kasutame normeeritud hälbeid ehk E_n ¹³ arve Vastavalt ISO juhendile 43-1.

Selleks, et hinnata mõõtetulemuste kooskõla, on vajalik teada nende määramatusi.

Mõõtesüsteemide näitude määramatused olid hinnatud osaleja poolt:

¹² osaleja G tulemused hälbisid oluliselt referentsväärtustest, ning E_n väärtused ei viidanud üheski referentspuhveris kooskõlalisele tulemusele. Seega jäeti osaleja G tulemused konsensusväärtuse ning standardhälbe (statistilise analüüsi) arvutustest välja.

¹³ ISO Guide 43-1 *Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons. Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes*, ISO/IEC 1997.

C	D	F	G	J	K	keskkond
pH	pH	pH	pH	pH	pH	
-	0,05	0,11	0,10	0,10	0,10	puhver 2,00
0,03	0,20	0,15	0,10	0,09	0,09	Coca-Cola Light
0,03	0,05	0,08	0,05	0,07	0,08	puhver 4,00
0,03	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	puhver 6,99
0,03	0,20	0,13	0,15	0,15	0,13	heitvesi
0,03	0,20	0,14	-	0,30	0,24	allikavesi
-	-	0,09	0,10	0,07	0,08	puhver 10,00

Tabelis on määratud toodud laiendmääramatusena $U=k \cdot u_c$ ($k=2$) tasemel.

Lähtuvalt määramatuse väärtustest hinnati kooskõla kahes neljas referentspuhveris normeeritud hälbe valemi abil:

$$E_n = \frac{pH_{lab} - pH_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

valemis on tähistatud: pH_{lab} – osaleja pH näit, pH_{ref} – pH referentsväärtus, U_{lab} – osaleja poolt hinnatud näidu laiendmääramatus ja U_{ref} – referentsväärtuse laiendmääramatus.

Kolmes ülejäänud võrdlusmõõtmiste keskkonnas (allikavees, heitvees ja Coca-Cola Light keskkonnas) kasutati konsensusväärtusena osalejate tulemuste¹⁴ aritmeetilist keskmist:

$$pH_{ref} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

ja konsensusväärtuse määramatus hinnati aritmeetilise keskmise standardhälbena:

$$s_{ref} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2} \text{ ja } U_{ref} = 2 \cdot \frac{s_{ref}}{\sqrt{n}}$$

¹⁴ osaleja G tulemused hälbisid oluliselt referentsväärtustest, ning E_n väärtused ei viidanud üheski referentspuhveris kooskõlalisele tulemusele. Seega jäeti osaleja G tulemused konsensusväärtuse ning standardhälbe (statistilise analüüsi) arvutustest välja.

Siinkohal esitame tabeli referentsväärtused koos määramatuse hinnangutega:

aeg	pH referentsväärtus				
	ref	U, k=2	ref. väärtuse päritolu	keskkond	kommentaariid
h:min	pH	pH			
13:07					
13:08	2,00	0,07	sõltumatu	puhver 2,00	Hydrion 2,00
14:26					
14:27	3,08	0,05	konsensus	Coca-Cola Light	AS Coca-Cola HBC Estonia
14:00					
14:01	4,00	0,05	sõltumatu	puhver 4,00	Hydrion 4,00
15:00					
15:01	6,99	0,02	sõltumatu	puhver 6,99	Merck KGaA, lot.nr.0C495123
12:35					
12:36	7,45	0,13	konsensus	heitvesi	Werol 21.02.06
11:45					
11:46	7,68	0,18	konsensus	allikavesi	Tartu, Eesti
15:31					
15:32	10,00	0,07	sõltumatu	puhver 10,00	Hydrion 10,00

E_n väärtusi¹⁵ tõlgendatakse järgmiselt:

a) $|E_n| \leq 1$: referentsväärtusega kooskõlas olev tulemus;

b) $|E_n| > 1$: referentsväärtusega kooskõlas mitte olev tulemus

Järgnevas tabelis on osalejate $|E_n|$ väärtused seitsmes mõõdetud keskkonnas:

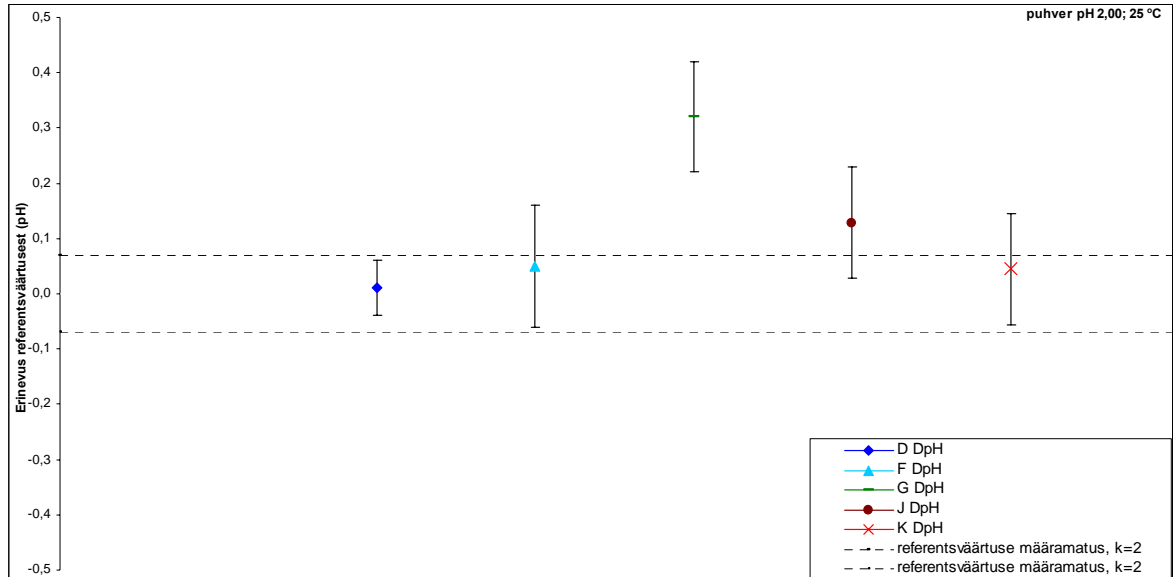
keskkond	ref	U, k=2	C	D	F	G	J	K
	pH	pH	E_n	E_n	E_n	E_n	E_n	E_n
puhver 2,00	2,00	0,07	-	0,12	0,38	2,63	1,06	0,37
Coca-Cola Light	3,07	0,05	0,26	0,19	0,60	1,67	0,20	0,19
puhver 4,00	4,00	0,05	0,18	0,88	0,00	3,23	0,02	0,03
puhver 6,99	6,99	0,02	0,53	1,45	0,93	4,18	1,52	0,07
heitvesi	7,45	0,13	0,22	0,86	1,08	0,75	0,23	0,13
allikavesi	7,68	0,18	0,00	0,95	1,33	-	0,13	0,00
puhver 10,00	10,00	0,07	-	-	1,94	1,23	0,89	0,01

¹⁵ Kooskõla parameeter E_n sõltub vastavalt valemile oluliselt mõõtesüsteemi määramatuse hinnangust. Seega ei näita E_n absoluutne väärtus mõõtesüsteemi "headust" vaid mõõtesüsteemi poolt antud tulemus ja referentsväärtuse vahelist kooskõla (või selle puudumist).

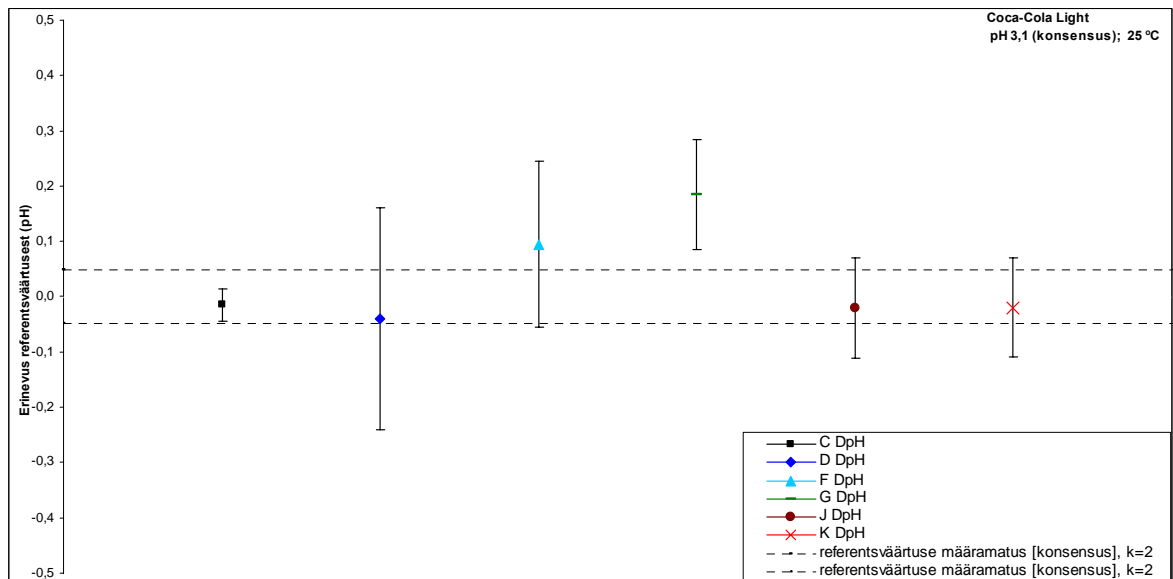
Alljärgnevalt vaatame referentsväärtuste ja mõõtesüsteemide pH näitude erinevuste graafikuid koos määramatuse hinnangutega erinevates võrdlusmõõtmiste keskkondades. pH erinevus graafikutel on arvatud järgneva valemi abil:

$$\Delta pH = pH_{\text{lab}} - pH_{\text{ref}}$$

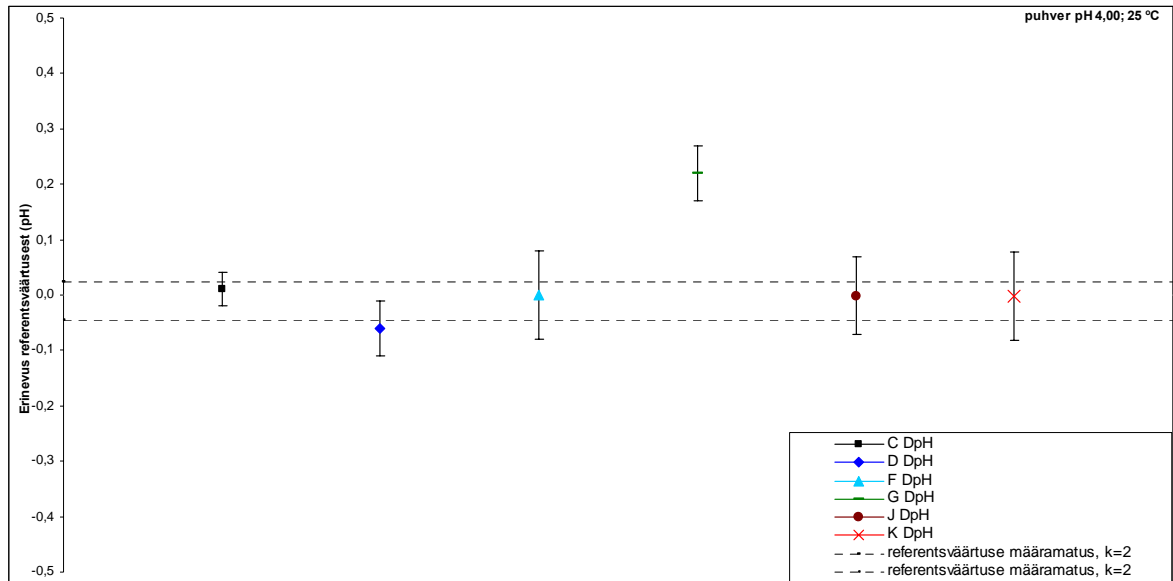
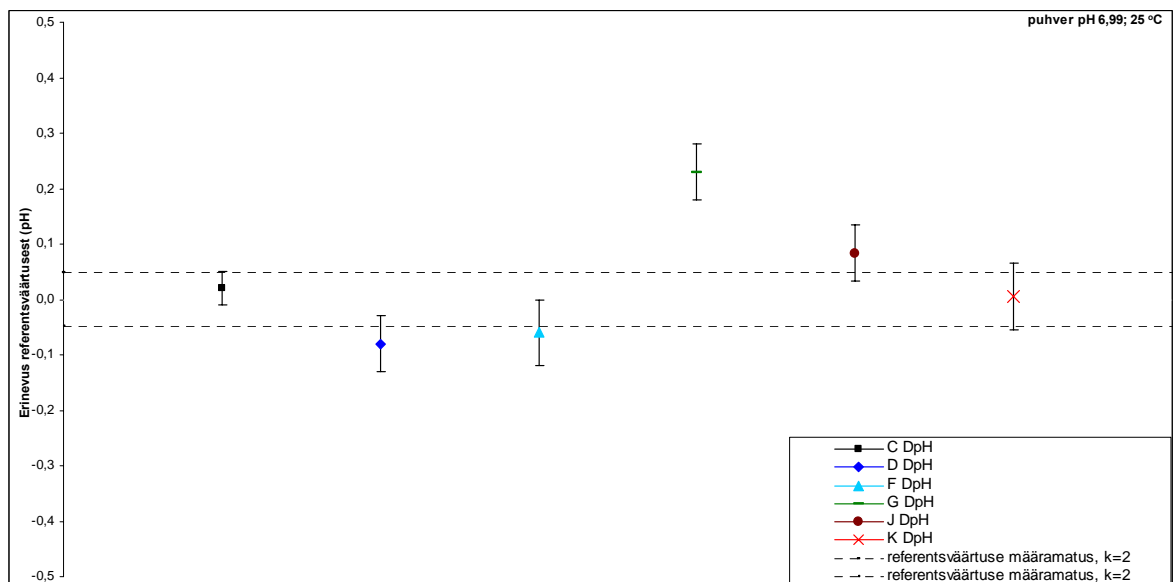
4.4.1 ΔpH ja määramatuse hinnangud¹⁶ sertifitseeritud puhverlahuses pH = 2,00

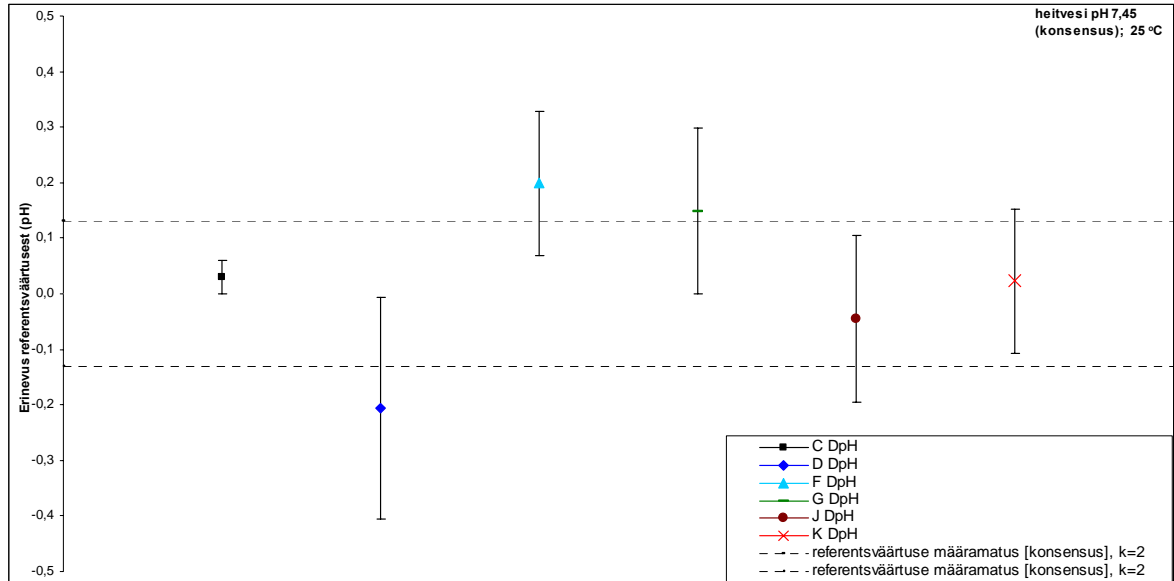
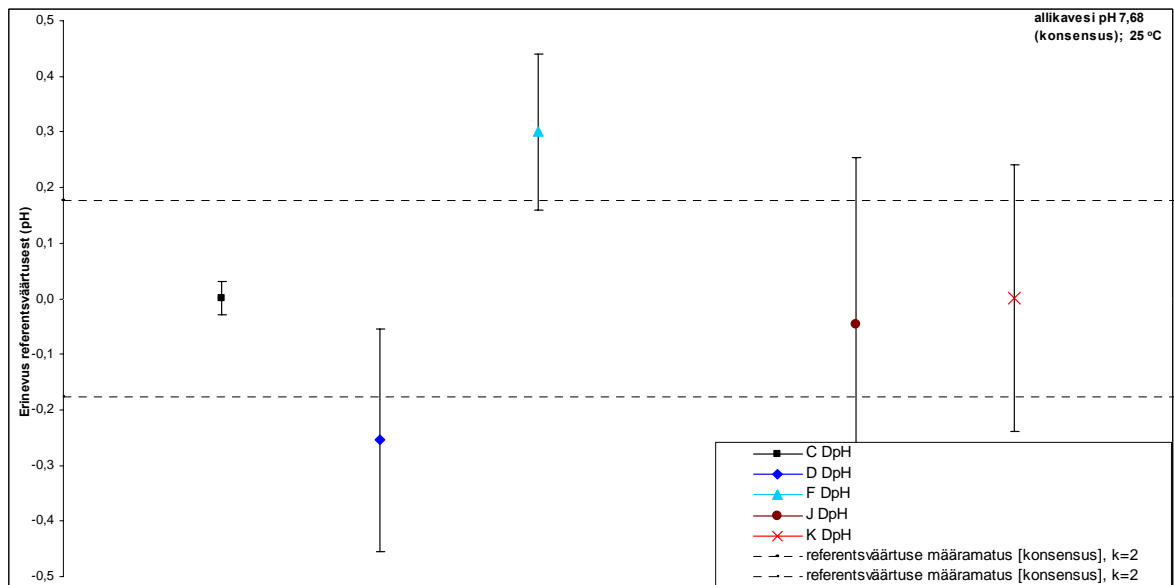


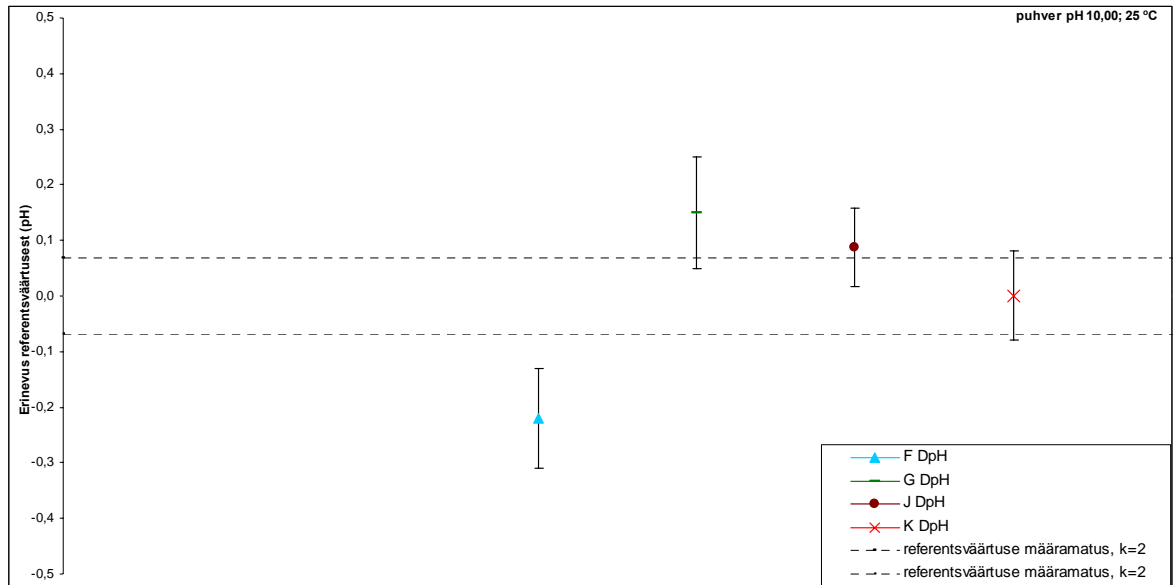
4.4.2 ΔpH ja määramatuse hinnangud Coca-Cola Light keskkonnas



¹⁶ graafikutel on määramatused esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$)

4.4.3 Δ pH ja määramatuse hinnangud sertifitseeritud puhverlahuses pH = 4,004.4.4 Δ pH ja määramatuse hinnangud sertifitseeritud puhverlahuses pH = 6,99

4.4.5 Δ pH ja määramatuse hinnangud heitvees4.4.6 Δ pH ja määramatuse hinnangud allikavees

4.4.7 Δ pH ja määramatuse hinnangud sertifitseeritud puhverlahuses pH = 10,00

5. Kokkuvõte

LH ja pH mõõtmisi viiakse läbi paljudes laboratooriumites ning sageli ollakse veendunud nende mõõtmiste lihtsuses. Tegelikuses on aga keskkonna LH ja pH väärtused füüsikaliste ja keemiliste protsesside tõttu ajas muutuvad. Niisamuti muutuvad ajas mõõteseadme tehnilised parameetrid. Erilist tähelepanu tuleks pöörata LH elektrokeemilisele analüsaatoritele, millel on palju määramatuse allikaid ja seadmete tehnilised parameetrid võivad ajas muutuda kiiresti (nt katoodi elektrokeemilise aktiivsuse langemine, sisemise elektrolüüdi lahuse koostise muutumine, membraani vananemine, anoodi ammendumine jt). LH ja pH mõõtmistulemuste kvaliteedi tagamisel on esmaseks nõudeks mõõteseadme tehniline korrasolek. Lisaks peab mõõteseadet õigesti kasutama, hooldama, regulaarselt kontrollima, kalibreerima ja osalema võrdlusmõõtmistel.

Käesolevast aruandest selgub, et referentsväärtusega mitte kooskõlas olevaid tulemusi (hinnatuna E_n väärtusega) LH, temperatuuri ja pH mõõtmistel oli ühtekokku 28%. Nendest 13% oli LH mõõtmisel, 4% temperatuuri mõõtmisel ja 11% pH mõõtmisel.

6. Tänuavaldus

Suurimad tänud abi ja heade nõuannete eest võrdlusmõõtmiste edukal läbiviimisel Hr **Viktor Vabsonile** (AS Metrosert, Etaloniteenuste divisjon), Dr **Viljar Pihlile** (Tartu Ülikool, Keemilise füüsika instituut), MSc **Eve Koortile** (Tartu Ülikool, Keemilise füüsika instituut) ja Dr **Olev Saksale** (Tartu Ülikooli Katsekoda).

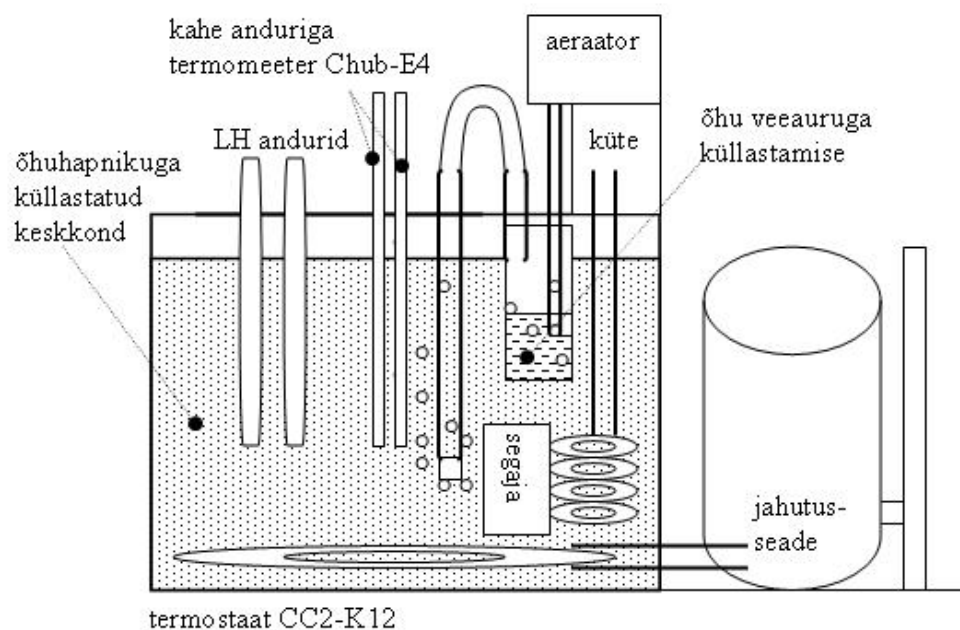
Aruande koostasid:

Lauri Jalukse (McS) võrdlusmõõtmiste peakorraldaja

Ivo Leito (PhD) TÜ Professor

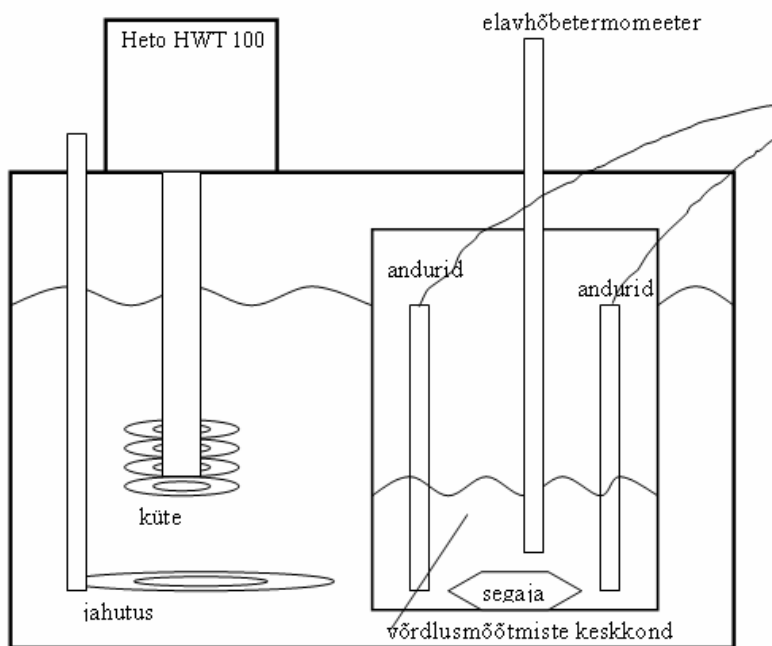
7.Lisa 1

LH võrdlusmõõtmised toimusid peamiselt järgmises seadmes



8.Lisa 2

pH võrdlusmõõtmised toimusid järgmises seadmes



termostaat Heto OBM 18