

Määramatuse hindamine ISO GUM meetodil

17.09.2014

1

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

Eesti keeles: *Mõõtemääramatuse väljendamise juhend*. Inglise keelest tõlkinud Viktor Vabson. Riigi Metroloogiakeskus, Tartu, 1996.

17.09.2014

2

GUM Põhimõtted

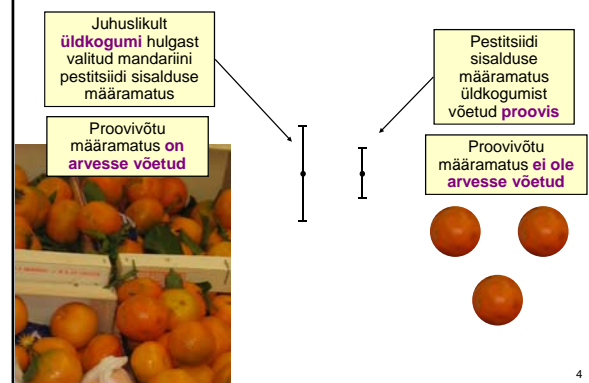
Selleks, et korrektselt määramatust hinnata:

- **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

17.09.2014

3

Üldkogum vs proov



4

GUM Põhimõtted

2. Mõõtemetoodika peab olema põhjalikult kirjeldatud

- Metoodika peab vastama mõõtesuuruse definitsioonile
- Metoodika peab olema valideeritud

17.09.2014

5

GUM Põhimõtted

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

- Kui on võimalik ja otstarbekas, siis süstemaatilised efektid korrigeeritakse

17.09.2014

6

GUM Põhimõtted

4. Määramatuse hindamine peab võtma arvesse kõik olulised määramatuse allikad

- Need allikad võivad olla:
 - Eksperimentaalselt määratud paralleelmõõtmiste abil: **A tüüpi**
 - Saadud kasutades muud infot (pikaajaline kogemus, eksperthinnangud, andmed kirjandusest, andmed tootjalt): **B tüüpi**
- Olenevalt määramatuse hindamise lähenemisviisist võib neid allikaid erineval moel grupeerida (ei pea tingimata kõiki eraldi hindama)

17.09.2014

7

ISO GUM meetod keemias

- **Eurachem ja CITAC** on välja töötanud juhendi sobivama interpretatsiooni rahuldamiseks **keemia valdkonna erisusi**
- ISO GUM meetod on
 - mudelipõhine
 - olemusse tungiv

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd ed.; Ellison, S. L. R.; Rösslein, M.; Williams, A., Eds.; EURACHEM/CITAC, 2000.

Available from the web: <http://www.eurachem.org/>

8

Etapid

• ISO 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

17.09.2014

9

Näide: Happe-aluse tiitrimine

- Vaatleme ISO GUM-i näite varal
- Tiitrimine on iseenesest üks lihtsamaid analüüsimeetodeid
 - kuid keeruline objekt/keeruline proovi ettevalmistus võib muuta selle küllalt keerukaks
- Mõõtmise protseduur on küll **lihtne**, kuid **määramatuse hindamise** ISO meetodil võib osutada siiski **komplitseerituks**

Näide saadaval:

http://tera.chem.ut.ee/~ivo/metro/Happelisus_U_naide.xls

10

Näide: Happe-aluse tiitrimine

- Tiitrimine on iseenesest üks lihtsamaid analüüsimeetodeid
 - 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
 - Analüüsiobjekti omadused
 - Proovi ettevalmistus

17.09.2014

11

1. Mõõtesuuruse määratlemine

- **Mõõtesuuruseks** on tehnilise tooraine üldhappelisus C_H väljendatuna H^+ mmol/g
- **Analüüdiks on kõikvõimalikud vees lahustuvad happed**, mis sisalduvad tooraines
 - Ja mis on piisavalt tugevad, et olla vesilahuses alusega tiitritavad
 - mis on vees tiitritavad (st piisavalt tugevad, pK_a alla 6)

Näide saadaval:

http://tera.chem.ut.ee/~ivo/metro/Happelisus_U_naide.xls

17.09.2014

12

1. Mõõtesuuruse määratlemine

Proovi ettevalmistamine

- Tooraine proov:

 - kaalutakse
 - peenestatakse
 - segatakse veega
 - kuumutatakse
 - filtreeritakse
 - filter pestakse veega

Määramine

- filtraati tiitritakse teadaoleva kontsentratsiooniga KOH lahusega

Kommentaari:
Lõpp-punkti määramine on visuaalse indikaatoriga suhteliselt ebatäpne (värvuse muutus laias vahemikus)

17.09.2014 13

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

17.09.2014 14

2. Mudel

• Mudel on järgmine:

$$C_H = \frac{V_t \times C_t}{m_{\text{proov}} \times R} \quad (1)$$

- C_t : titrandi (KOH) lahuse kontsentratsioon (mmol/ml)
- V_t : tiitrimiseks kulunud titrandi lahuse ruumala (ml)
- m_{proov} : analüüsiks võetud proovi mass (g)
- R : meetodika saagis (ühikuta)

Võtab arvesse proovi ettevalmistusega tekkinud kaod ja määramatuse

17.09.2014 15

3, 4. Määramatuse allikate identifitseerimine, vajadusel mudeli modifitseerimine

- Tavaliselt tuleneb enamuse 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**.

17.09.2014 16

Etapp 3 - Määramatuse allikad

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

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

Neid määramatuse allikaid võtab arvesse saagise R määramatus

Reaktsiooni ebatäielikkus nõrkade hapete korral väljendub ujuvas lõpp-punktis

17.09.2014

Etapp 3 – Määramatuse allikad

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

V_t kaudu arvesse võetud

m_{proov} määramatus

C_t määramatus

Mõõtesuuruse definitsiooni tõttu pole probleemiks

V_t kaudu arvesse võetud

Käesoleval juhul puuduvad

17.09.2014

Määramatuse allikad: C_t

- Titrandi kontsentratsioon
 - Titrant on valmistatud fiksaanalist, kontsentratsiooni määramatuse saab fiksaanali valmistaja/tootja sertifikaadi andmetest
 - Rohkem määramatuse allikaid siin ei ole

17.09.2014 19

Määramatuse allikad: V_t

- Tiitrimiseks kulunud titrandi ruumala
 - Büreti kalibreerimise määramatus
 - Büretist lahuse lisamise korduvuse määramatus
 - Temperatuuriefektist põhjustatud määramatus
 - Lõpp-punkti leidmise määramatus
 - Tuleneb sellest, et lõpp-punkt (st indikaatori värvimuutuse hetk) ei pruugi täpselt kokku langeda ekvivalentpunktiga
 - Lõpp-punkt on halvasti detekteeritav

$$u_c(V_t) = \sqrt{u(V_t, kal)^2 + u(V_t, kord)^2 + u(V_t, temp)^2 + u(V_t, lõpp)^2}$$

17.09.2014 20

Määramatuse allikad: m_{proov}

- Analüüsiks võetud proovi mass
 - Kaalu triiv
 - Kaalumise korduvus
 - peab arvesse võtma ka igasuguseid "häireid" ja "jamasid" (siin tuleb sisse see terve mõistus!) või siis peavad need olema eraldi arvestatud
 - Digitaalse näidu ümardamise määramatus
 - Elektrostaatilised häired, kui neid on

$$u_c(m_{\text{proov}}) = \sqrt{u(m_{\text{proov}}, triiv)^2 + u(m_{\text{proov}}, kord)^2 + u(m_{\text{proov}}, näit)^2 + u(m_{\text{proov}}, es)^2}$$

- Kõrgema tasemega mõõtmistel ka
 - õhu üleslükkejõu efekt
 - kaalu kalibratsioonifunktsiooni mittelineaarsuse määramatus

17.09.2014 21

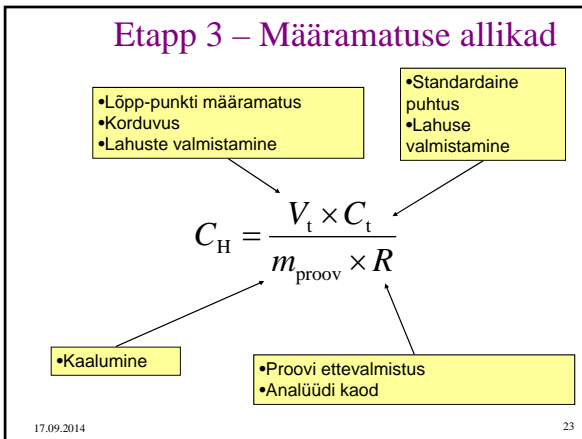
Määramatuse allikad: R

- Saagis
 - Kõik võimalikud analüüdi kaod, mis tekivad analüüsi käigus
 - Samas võib happeid ka juurde tekkida (oksidatsioon, hüdrolyüs)
- Siin kasutame saagise määramatuse leidmisel mõnevõrra lihtsustatud käsitlust:

$$u_c(R) = R \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{Ref}})}{C_{\text{Ref}}}\right)^2 + \left(\frac{s(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{min}})}{f_{\text{min}}}\right)^2 + \left(\frac{s(V_t)}{V_t}\right)^2}$$

Barwick, V. J.; Ellison S. L. R. *Evaluating Uncertainties Associated with Recovery, VAM Project 3.2.2 Evaluating Confidence in Analytical measurement, part (d), LGC Teddington, 1998*

17.09.2014 22



Millised on olulise mõjuga määramatuse allikad?

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

17.09.2014 24

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

- $C_t = 0.1000$ mmol/ml
- $V_t = 4.52$ ml
- $m_{\text{proov}} = 7.7219$ g
- $R = 0.98$

$$C_H = 0.0596 \text{ mmol/g}$$

17.09.2014

25

6. Määramatuse komponentide hindamine

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

17.09.2014

26

6. Määramatuse komponentide hindamine

$$u_c(C_t) = 0.00029 \text{ mmol/ml}$$

$$u_c(V_t) = \sqrt{\frac{0.03^2}{3} + 0.006^2 + \frac{0.0038^2}{3} + \frac{0.15^2}{3}} = 0.089 \text{ ml}$$

$$u_c(m_{\text{proov}}) = \sqrt{0^2 + 0.0001^2 + \frac{0.00005^2}{3} + \frac{0.0005^2}{3}} = 0.0003 \text{ g}$$

$$u_c(R) = 0.9829 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.0005}{0.0482}\right)^2 + \left(\frac{0.0266}{0.9829}\right)^2 + \left(\frac{0.006}{4.52}\right)^2} = 0.0285$$

17.09.2014

27

7. Väljundsuuruse liitstandardmääramatuse arvutamine

- Üldjuhul:

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

- Siis:

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

17.09.2014

28

7. Väljundsuuruse C_H standardmääramatuse 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:

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

17.09.2014

29

7. Väljundsuuruse standardmääramatuse arvutamine

- Meie juhtumil:

$$C_H = \frac{V_t \times C_t}{m_{\text{proov}} \times R}$$

- Liitstandardmääramatuse arvutame:

$$u_c(C_H) = C_H \cdot \sqrt{\left(\frac{u(V_t)}{V_t}\right)^2 + \left(\frac{u(C_t)}{C_t}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{proov}})}{m_{\text{proov}}}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2}$$

17.09.2014

30

7. Väljundsuuruse liitstandardmääramatuse arvutamine

- Saame:

$$u_c(C_H) = 0.5955 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.089}{4.52}\right)^2 + \left(\frac{0.00029}{0.1000}\right)^2 + \left(\frac{0.00031}{7.7219}\right)^2 + \left(\frac{0.285}{0.983}\right)^2}$$

$$u_c(C_H) = 0.0021 \text{ mmol/g}$$

31

8. Tulemuse esitamine

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

$$U = u_c \times k$$
- Normaalojotuse korral:
 - $k = 2$ usaldusnivoo ca 95%
 - $k = 3$ usaldusnivoo ca 99%

32

8. Tulemuse esitamine

- Esitades tulemuse laiendmääramatusega $k=2$ tasemel, saame:
- $C_H = (0.0596 \pm 0.0042) \text{ mmol/g}, k = 2$
- Normaalojotuse korral vastab $k = 2$ tasemele usaldusnivoo 95%
- Siin ei maksa eeldada normaaljaotust, sest **on vaid kaks domineerivat komponenti!**

33

Kuidas saada kattetõenäosust 95%?

- Welch-Satterthwaite meetod:

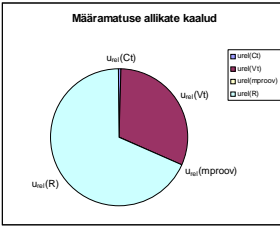
$$df_{eff} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{Kaal_i^2(y)}{df_i}}$$

Väljundsuuruse efektiivsete vabadusastmete arv Sisendsuuruse i määramatuse panus (kaal)
 Sisendsuuruse i vabadusastmete arv

- $C_H = (0.0596 \pm 0.0051) \text{ mmol/g}$ – 95% usaldusnivoo

Määramatuse allikate kaalud ja nende leidmine

$$\% (x_j) = \frac{\left(\frac{\partial Y}{\partial X_j} u(x_j)\right)^2}{\sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} u(x_i)\right)^2} \cdot 100\%$$

$$Kaal(V_1) = \frac{\left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2}{\left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(C_1)}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{proov})}{m_{proov}}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2}$$


35

9. Tulemusest järelduste tegemine

- Väga oluline etapp analüüsimeetodika optimeerimise seisukohalt
- Meie näites domineerivad:
 - Saagise määramatus
 - Lõpp-punkti leidmise määramatus

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

36

Suhteline määramatus

- ± 0.0051 mmol/g on nn **absoluutne määramatus**
 - Täpsemalt: absoluutne laiendmääramatus
- Suhteline määramatus on absoluutse määramatuse ja mõõteväärtuse jagatis
 - Ühikuta
 - Võib olla esitatud protsentides
- Käesolevas näites on **suhteline laiendmääramatus**
 $0.0051 / 0.0596 = 0.09$
 - Ehk 9%

17.09.2014

37

Määramatus adekvaatne?

- Tüütramise kui meetodi (lihtsa koostisega selged lahused) suhteline laiendmääramatus on üldiselt 1% ümber
- Käesoleval juhul tuleneb kordades kõrgem määramatus eeskätt proovi omadustest ja ettevalmistusest

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

17.09.2014

38

Kui suur määramatus on vastuvõetav?

Määramatuse hindamise eesmärgiks on

teha otsuseid

mõõtetulemuste põhjal

Määramatus on vastuvõetav, kui tulemus on piisavalt täpne otsuse tegemiseks

17.09.2014

39

ISO GUM meetodi eelised ja puudused

- Eelised:
 - Lähenemine on sisuline ja **füüsikaliselt korrektne**
 - **Võimaldab saada määramatuse koondtabeli** (*uncertainty budget*), kust on näha, millised on põhilised määramatuse allikad ja kui palju nad lõpptulemuse määramatust mõjutavad. See tabel on võimsaks vahendiks mõõtmismeetodi optimeerimisel ja mõõtmiste kavandamisel
 - ISO meetod on füüsikaliselt korrektselt **ühendatav jälgitavuse saavutamiseks**

17.09.2014

40

ISO Meetodi eelised ja puudused

- Puudused:
 - Meetod annab häid tulemusi vaid siis, kui kõik olulisemad määramatuse allikad on leitud ja neile vastavad komponendid adekvaatselt hinnatud. Vastasel korral meetod **kaldub andma allahinnatud määramatuse hinnanguid**
 - Nõuab enamasti meetodi toimimispõhimõtte kohta küllalt palju sisulist informatsiooni (nt lisamõõtmiste läbiviimist erinevates tingimustes)

17.09.2014

41