

ISO GUM määramatus keemias

18.09.2013

1

ISO GUM olemuslikud piirangud

- Annab häid tulemusi vaid valideeritud meetodikatega
- Põhimõtteliselt eeldab, et süstemaatilised efektid võetakse kõik arvesse ja korrigeeritakse
 - Tavaelus pole alati praktiline nii teha: sageli on praktilisem neid arvata määramatuse koosseisu
- Kui meetodika on valideeritud teatud omadustega maatriksite jaoks, siis selliste maatriksitega tuleb meetodikat ka kasutada
- Lohakusvead jäävad arvestusest välja!

Oht määramatust alahinnata!

18.09.2013

2

Küllalt lihtsad asjad on...

- ... Kaalumine
- ... Mõõtnõude (pipetid, mõõtkolvid, büretid) ruumalad
- ... UV-Vis neeldumise väärtused

Nende juures annab ISO GUM üldiselt häid tulemusi!

Kuid ...

18.09.2013

3

Kaalumine ...

- “Tavaline” määramatus kaalumisel 0.0001g lahutusega kaaluga on 0.0003 .. 0.0005 g ($k = 2$)
 - Põhilised allikad: korduvus, triiv, kaalu kalibratsioonifunktsiooni mittelineaarsus
- See kehtib vaid “hästi-käituvate” objektide korral!
- **Ei Kehti**, kui:
 - Kaalutakse hügrokoopseid aineid
 - Kui on elektrostaatilisi häireid
 - Kui aine või mõni tema osa on lenduv
 - Esineb mõni muu ebastabiilse näidu põhjus

Sellisel juhul võib määramatus olla kergesti ca 10 korda kõrgem!

18.09.2013

Näide: Niiskusesisaldus

- Mudel:

$$Q_{\text{vesi}} = \frac{m_{\text{proov}} - m_{\text{proov_peale_kuumutamist}}}{m_{\text{proov}}} \times 100\%$$

- Asendades tavaliste kaalude andmetega:
- $Q_{\text{vesi}} = (12.500 \pm 0.013) \% (k = 2)$

18.09.2013

5

Näide: Niiskusesisaldus

- Kui lisaks kaalu parameetritele püüame arvesse võtta:
 - Proovi ebahomogeensust (tehes paralleelselt erinevatest proovi osadest)
 - Võimalikku ebapiisavat kuivatust (kuivatades mõnel korral kauem)
- Siis, kasutades realistlikumaid andmeid, saame:
- $Q_{\text{vesi}} = (12.50 \pm 0.88) \% (k = 2)$

18.09.2013

6

Näide: Niiskusesisaldus

Erinevus 0.013% ja 0.88% vahel on umbes 70 korda!

Kaalust endast tulenevad määramatuse allikad on peaaegu tähtsusetud!

18.09.2013

7

Pipeteerimine ...

- Põhilised määramatuse allikad: korduvus, kalibreerimise määramatus, temperatuuriefekt
- “Ideaalne” pipeteerimise määramatus kalibreeritud Mohr’i pipetiga on ca 0.1 % ($k = 2$, norm.) ruumalast
- See kehtib, kui:
 - Pipett on puhas (seintele ei jää lahuse tilku)
 - Pipeteeritakse hoolikalt
 - Pipeteeritakse lahust, mille omadused on sarnased kalibreerimisel kasutatud lahuse omadustele

18.09.2013

8

Pipeteerimine ...

- See **ei kehti**, kui:
 - Pipeti seintele jäävad vedeliku tilgad
 - Pipeteerimine töö ajal on vähem hoolikas, kui pipeti kalibreerimisel või korduvuse määramisel
 - Vedelik, mida pipeteeritakse on tunduvalt erinev sellest, millega kalibreeriti (nt vesi vs. õli)

Sellistel juhtudel võib määramatus olla palju kordi suurem!

18.09.2013

Spektrofotomeetriline neelduvus

- Spektrofotomeetrite mõõtmiste füüsikalised alused on väga hästi teada
- Põhilised **füüsikalised** määramatuse allikad on:
 - Näidu korduvus
 - Spektrofotomeetri parameetrite triiv päeva jooksul
 - Hälbimine Lambert-Beer-i seadusest
 - Viimase komakoha ümardamine

18.09.2013

10

Neelduvus

- Keemiliste mõõtmiste juures on täiendavad **keemilised** määramatuse allikad:
 - Kõrgendatud neelduvus, põhjustatud segavate ainete poolt
 - Segava aine mõju reaktsioonile fotomeetrisel reagentiga
 - Mõõtmises kasutatava kompleksi piiratud stabiilsus
 - Hõljum lahuses
- **Need keemilised efektid võivad olla füüsikalistest kaugelt suuremad!**
- **Kui neid efekte ei saa meetodika modifitseerimisega kõrvaldada, tuleb nad määramatuse juures arvesse võtta**

Sooväli, L. et al *Accred. Qual. Assur.* (2006), 11: 246-255

11

Näide: Nitriti määramine vastavalt standardile ISO 6777:1984

- Standard ütleb:
 - Peale reagentide segamist “*the color develops during 20 min and the measurement should be carried out during 2 h*”
- Keerukates proovides (nt reovesi) võib neelduvuse langus 2 h jooksul olla kuni 10-15%
 - Sellest 4-6% toimub selle 2h perioodi esimese 20 min jooksul
- **Mitte ükski spektrofotomeetrist põhjustatud määramatuse allikas ei saa ligilähedalegi!**

Sooväli, L. et al *Accred. Qual. Assur.* (2006), 11: 246-255

12

Proovi ettevalmistamine

- Suur probleem ISO GUM meetodi puhul
- Väga halvasti modelleeritav
- Väga raske omistada kvantitatiivseid määramatuse hinnanguid
- Proovi ettevalmistamise määramatus võetakse enamasti arvesse **Saagise R** määramatuse kaudu
- **R** määramatuse leidmine ei ole lihtne

18.09.2013

13

ISO GUM meetodi eduka kasutamise eeldused

- **Metoodika käitumine peab olema piisavalt hästi teada, et oleks võimalik koostada adekvaatne matemaatiline mudel**

– Mudel peab olema võimeline võtma arvesse kõiki olulisi mõjureid

$$Q_{\text{analüüdi_sisaldus_proovis}} = \frac{A_{\text{proov}} - b_0}{b_1} \times L \times \left(\frac{1}{R}\right)$$

18.09.2013

14

ISO GUM meetodi eduka kasutamise eeldused

- **Metoodika peab olema valideeritud**
 - Võimaldab veenduda, et
 - mudel on adekvaatne
 - eksperimentitingimused on adekvaatsed
- Valideerimine peab olema tehtud samadel tingimustel kui metoodika kasutamine!

18.09.2013

15

ISO GUM meetodi eduka kasutamise eeldused

- **Tuleb teha määramatuse komponentide määramiseks eksperimente**
- See tuleb teha sama hoolsusega, kui igapäevane töö, mitte hoolsamini!
- Sageli saab kasutada valideerimise ja igapäevase kvaliteedikontrolli andmeid

18.09.2013

16

Määramatuse alahindamine ei ole ISO GUM meetodi olemuslik omadus

Kõik sõltub sellest, kuidas ISO GUM rakendada

Korrektne rakendamine võib olla väga töömahukas

Seetõttu on välja töötatud alternatiivseid lähenemisi

18.09.2013

17