

# Mõõtetulemuste jälgitavus

Keemiliste mõõtmiste tulemuste jälgitavus:

Traceability in Chemical Measurement. Eurachem/CITAC, 2003. (Tasuta saadaval: <http://www.eurachem.org/>)

10.12.2014

1

## Keemiliste mõõtetulemuste kvaliteet

- Valideeritud meetodikad
- Tulemuste määramatus hinnatud
- Tulemused on jälgitavad
- Nendest kolmest komponendist on praegusel ajal kahtlemata jälgitavus kõige halvemini mõistetud
- Neljas, mida veel tuleks mainida:
  - Mõõtevõime demonstreerimine laboritevaheliste võrdlusmõõtmiste kaudu

10.12.2014

2

## Jälgitavus

- **Jälgitavus** on mõõtetulemuse või etaloni väärtuse omadus, mis võimaldab neid seostada sobiva **lähtesuurusega** (tavaliselt riigi- või rahvusvahelise etaloniga) katkematu **võrdlusteahela kaudu**, kusjuures ahela kõikidel lülidel on teadaolev **määramatus**
- Sellist ahelat nimetatakse ka **seoseahelaks** ehk **jälgitavusahelaks**

Definitsioonid: VIM 3 (<http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html>)

Eesti keeles: EVS 758:2009 METROLOOGIA. Terminid ja määratlused

10.12.2014

3

## Korrektne kõneviis

- Jälgitavus **on**
  - mõõtetulemuse või
  - etaloni väärtuse või
  - referentsmaterjali väärtuse
- omadus
- Jälgitavus **ei ole**
  - mõõtmise või
  - meetodika või
  - asutuse
- omadus

**Väärtused on jälgitavad väärtusteni!**

10.12.2014

4

## Jälgitavus füüsikaliste mõõtmiste juures

- Jälgitavusahela **alguspunktiks** (lähtepunktiks) füüsikaliste suuruste juures on rahvusvaheline etalon: SI ühiku primaarrealisatsioon
- Ühel juhul (mass) on see füüsikaline objekt, enamasti aga fundamentaal- ja looduslike konstantide kombinatsioon
- Ahela lülideks on (võrdlus)mõõtmised
- Määramatuse hindamine füüsikaliste mõõtmiste juures on hästi juurdunud

10.12.2014

5

## Füüsiline ahela algus: Mass

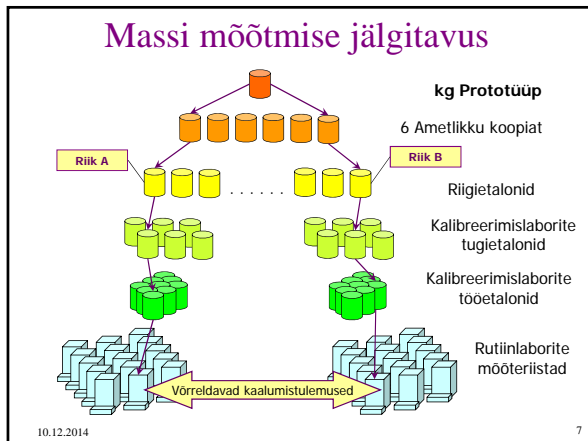
- Plaatina-Iriidiumi sulamist kilogrammi primaaretalon (prototüüp)
- Selle kõrval on endine meetri etalon, mis oli enne 1960 samuti füüsikaline keha

Pilt: BIPM,  
<http://www.bipm.fr/>

10.12.2014

2





### Kalibreerimine

- **Kalibreerimine** on menetlus, mis teatud tingimustel esmalt määrab kindlaks seose etalonide abil esitatud suuruse väärtuste ja mõõtemääramatuste ning vastavate näitude ja mõõtemääramatuste vahel, ning seejärel kasutab seda infot seose fikseerimiseks, et näidu alusel saada lõplik mõõtetulemus
- Kalibreerimine on jälgitavuse saavutamisel (eriti füüsikas) olulisim tegevus

EVS 758:2009 METROLOOGIA. Terminid ja määratlused

10.12.2014 8

### Näide: pH-meetri kalibreerimine

- pH-meetrit kalibreeritakse standardpuhverlahustega
- Võib teha kahte moodi:
- Variant 1, ilma seadimiseta:
  - Mõõta millivoltides (või ka pH ühikutes) kõigi standardpuhverlahuste näidud
  - Koostada kalibreerimisgraafik
- Variant 2, koos seadimisega:
  - Kasutada pH meetri tarkvaras olevat programmi, mis mõõdab kõigi standardpuhverlahuste näidud ja justeerib pH meetri näitama otse pH-d
    - Kalibreerimisgraafik asub "pH meetri sees"

10.12.2014 9

**K: Milleks Jälgitavust vaja on?**  
**V: Mõõtetulemuste võrreldavuse jaoks!**

- Kahe mõõtmise tulemused on **võrreldavad** vaid siis, kui
  - mõõdetakse sama **mõõtesuurus**
  - tulemused on väljendatud **samades mõõtühikutes**
  - tulemused on jälgitavad **sama lähtesuuruseni**

10.12.2014 10

### Näide 1

- Mullas üldfosfori sisalduse ja taimedele omastatava fosfori sisalduse mõõtetulemused pole võrreldavad, sest **pole sama mõõtesuurus!**

10.12.2014 11

### Näide 2 (hüpoteetiline)

- Erinevad tootjad müüvad uriini automaatanalüsaatoreid
- Iga tootja müüb oma analüsaatorite kalibreerimise jaoks kalibraatoreid
- Iga kalibraator on valmistatud ja testitud vastava tootja laboris
- Eri tootjad ei ole oma kalibraatoreid võrrelnud
- Tulemus: Kui patsient on käinud haiglates, mille laboritel on erinevate tootjate uriinianalüsaatorid, siis analüüsitud tulemused ei ole võrreldavad, sest **pole jälgitavad sama lähtesuuruseni!**

10.12.2014 12



## Meetri jälgitavusahelal mitu alguspunkti (1)

- Kilogrammi prototüüp on üks ja ainus
- Meeter on seotud fundamentaalkonstandiga
- Seega ei ole ahelal ühte selget alguspunkti
- Seega meetri primaar-realisatsioon saab olla kuitahes palju
- Neid võrreldakse omavahel, et oleks tagatud nende kooskõlalisus
  - Nn *Key Comparison*-id
- Räägitakse jälgitavusest SI ühikuni
- Seda võib saada ükskõik millise primaar-realisatsiooni kaudu

10.12.2014

19

## Meetri jälgitavusahelal mitu alguspunkti (2)

- Meetri mõõtmiseks kasutatakse alati vältimatult sekundit
- Seega, iga pikkuse mõõtmine on jälgitav ka sekundini
- **Reeglina: Mingi suuruse mõõtmisel on vajalik jälgitavus ka mõnede muude suuruste osas!**

10.12.2014

20

## Lähtesuuruse valik

- Praegusel ajal peetakse soovitavaks, kus vähegi võimalik, kasutada lähtesuurusena SI ühikuid
- Sel juhul räägitakse **jälgitavusest SI ühikuteni**
- Kõigil juhtudel see pole võimalik:
  - Bensiini oktaaniarv
  - Kõvadus Mohs'i skaala järgi

10.12.2014

21

## Probleemid keemiliste analüüside ja mõõtmiste juures

Suurepärase artikkel: B. King *Accred. Qual. Assur.* (2000), 5: 429-436  
(huvi korral saadaval Ivo Leito käest)

10.12.2014

22

## Keemilised mõõtmised: probleemid

- Probleemid mõõtesuuruse defineerimisel
- Meetodikate piiratud selektiivsus, probleemid kvantiseerimisel
- Probleemid analüüdi eraldamisel proovist (ebapüsivus, lenduvus, adsorptsioon, ...)
  - *R* määramatus sageli suur
- Probleemid proovide võtmisel ja proovide esinduslikkuse tagamisel

10.12.2014

23

## Mõõtesuurus

- Keemilised mõõtmised on reeglina **ainehulga mõõtmised**
- Nad on seda ka siis, kui tulemus ei esitata mitte mol/l vaid mg/l vms
- **Oluline on vaid, et analüüt oleks konkreetne keemiline osake (või piiritletud grupp)**
- Iga aine hulk on sisuliselt erinev mõõtesuurus
- Seega meil pole sisuliselt mitte üks ainehulga ühik mool vaid palju erinevaid moole
- Ja konkreetse analüüdi määramisel tahame me mõõta just selle analüüdi ainehulka
- **Väga oluliseks küsimuseks kerkib selektiivsus!**

10.12.2014

24

## Jälgitavusahel keemiliste mõõtmiste juures

- Mis võiks olla ahela alguseks keemiliste mõõtmiste juures?

Mooli definitsiooni kaudu saadud elementide **aatommassid** ja **kaalumisandmed**

- Seega, gravimeetrilise mõõtmise tulemused on jälgitavad, kui
  - Kaalud on kalibreeritud
  - Metoodika on valideeritud
    - Sadeneb õige aine jne.
  - Tulemuse määramatus on hinnatud

10.12.2014

25

## Jälgitavusahel keemiliste mõõtmiste juures

- Enamik keemilisi mõõtmisi ei ole nii lihtsad kui gravimeetria
  - Sisaldavad seadmeid ja kalibreerimisi
  - Enamasti on vaja kalibreerimist tunnusainega
  - Proovide ettevalmistamist

10.12.2014

26

## Jälgitavuse saavutamine keemiliste mõõtmiste juures

10.12.2014

27

## Jälgitavuse saavutamine

- Esitame Eurachem/CITAC juhendis toodud lähenemise
- Jälgitavuse saavutamine toimub etapiviisiliselt
- Kui kõik need etapid on läbitud, siis on meil õigust väita, et meie mõõtetulemus on jälgitav valitud lähtesuuruseni
  - Mitte kõigi keemiliste mõõtmiste juures pole jälgitavus praegusel ajal korrektselt saavutatav

Traceability in Chemical Measurement. Eurachem/CITAC, 2003. (saadaval tasuta: <http://www.eurachem.ul.pt/>)

10.12.2014

28

## Jälgitavuse saavutamine: etapid

1. Mõõtesuuruse määratlemine
2. Metoodika valimine
  - Mõõteprotseduur
  - Matemaatiline mudel
3. **Valideerimine**: demonstreerimine, et
  - mõõtevõrand kirjeldab mõõteprotseduuri adekvaatselt
  - mõõtetingimused on adekvaatsed
4. Kõigi sisendsuuruste jälgitavuse saavutamine
  - etalonide ja **referentsmaterjalide** valimine
  - **kalibreerimine** neid kasutades
5. Mõõtetulemuse **määramatuse** hindamine

10.12.2014

29

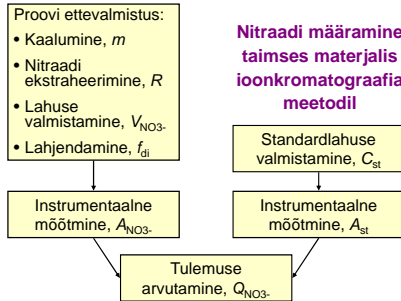
## 1. Mõõtesuuruse määratlemine

- Mõõtesuuruseks on **nitraadi üldhulk** taimses materjalis:  $Q_{NO_3^-}$  väljendatuna mg/g
- Sisuliselt on tegemist ainehulga määramisega
- Määrame üldkogust

10.12.2014

30

## 2. Metoodika valimine: Mõõteprotseduur



10.12.2014

31

## 2. Metoodika valimine: Matemaatiline mudel

- Mõõtmise matemaatiline mudel:

$$Q_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$

- Kui mõõtesuuruseks on nitraadi üldhulk, siis tuleb kasutada saagisega korrigeerimist!

10.12.2014

32

## 3. Valideerimine

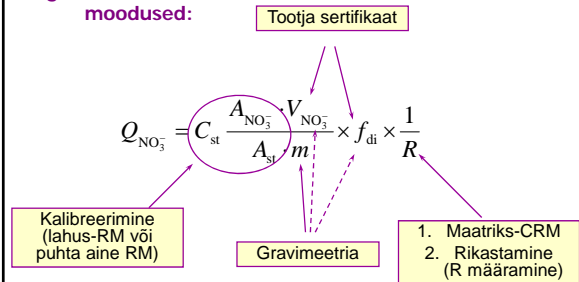
- Kas mudel kirjeldab mõõtmist adekvaatselt ja kas mõõtetingimused on adekvaatsed:
  - Kas kasutatav metoodika määrab kogu nitraadi hulka?
  - Kas võimalik analüüdi mittetäielik eraldamine proovist on arvesse võetud?
  - Kas miski segab analüüsi?
    - Kas esineb piikide kattumist?
    - Kas võime olla kindlad, et analüüdi piigiga kohakuti pole mõne segaja piiki?
  - Kasutusel on ühepunkti kalibratsioon. Seega on vaja selgitada
    - kas kalibreerimisgraafik on lineaarne
    - kas vabaliige on nullilähedane

10.12.2014

33

## 4. Kõigi sisendsuuruste jälgitavuse saavutamine

Jälgitavuse saavutamise moodsused:



10.12.2014

34

## 5. Mõõtetulemuse määramatuse hindamine

- Kui kõigi sisendsuuruste jaoks on jälgitavus saavutatud, siis on neil automaatselt olemas ka määramatused (vt jälgitavuse definitsioon!)
- Sellisel juhul on määramatuse hindamine ISO GUM meetodiga väga lihtne

10.12.2014

35

## Kokkuvõte

- Kui need toodud etapid on edukalt läbitud, siis võime väita, et mõõtetulemus on jälgitav selle ühikuni, milles ta on esitatud

10.12.2014

36