

## Mõõtmine ja Mõõtemääramatus

4.09.2014

1

## Mõõtmine

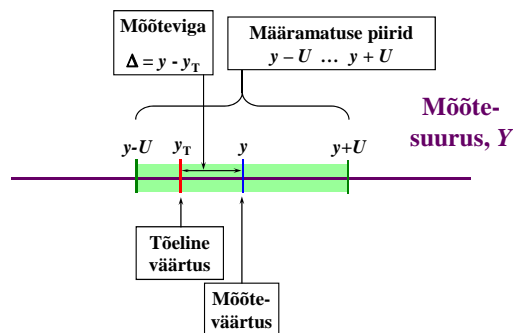
- **Mõõtmine** on eksperimentaalne menetlus, millega saadakse üks või mitu väärtust, mida saab põhjendatult omistada **suurusele** (**mõõtesuurusele**)
- Mõõtesuuruseks võib olla:
  - Mõne keha mass
  - Nikli protsendiline sisaldus teraseproovis
  - Kolesterooli sisaldus piimaproovis (mg/kg)
  - Plii sisaldus uuritavas joogivees ( $\mu\text{g/l}$ )

EVS 758:2009 Metroloogia. Terminid ja määratlused

4.09.2014

2

## Mõõteväärtus, -viga ja -määramatus



4.09.2014

3

## Määramatuse vahemik

- Määramatuse vahemik on alati seotud tõenäosusega: **Tõeline väärtus asub selles vahemikus teatava tõenäosusega**
- 100% tõenäosus on (peaaegu) alati võimatu
  - Ja kui tahta väga kõrget tõenäosust, läheb määramatuse vahemik nii laiaks, et mõõtmine kaotab mõtte
  - Määramatustega seotud väited on (peaaegu) alati tõenäosuslikud
- Tavalisimad tõenäosused:
  - **Standardmääramatus ( $u$ ): ca 68%**
  - **Laiendmääramatus  $k=2$  tasemel ( $U, k=2$ ): ca 95%**
    - Eeldades normaalajotust

4.09.2014

4

## 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%

EVS 758:2009 Metroloogia. Terminid ja määratlused

4.09.2014

5

## Mõõtemääramatus

- **Mõõtemääramatus (e. määramatus)** on olemasoleva info põhjal mõõtesuurusele omistatud suuruse väärtuste hajuvust iseloomustav mittenegatiivne parameeter
- **Määramatus ei tähenda valesti mõõtmist!**
  - Ka kõige korrektsematel ja täpsematel mõõtmistel on määramatus

EVS 758:2009 Metroloogia. Terminid ja määratlused

4.09.2014

6

## Eesmärgile vastavus

- Erinevat sorti mõõtmiste määramatused võivad olla erinevad kordades
  - Sulamite koostise korral on sageli oluline, et komponentide sisalduste määramisel suhtelised laiendmääramatused oleksid  $\pm 0.N \dots 1\%$
  - Saasteainete jälgede määramisel keerukates objektides võib suhteline laiendmääramatus näiteks  $\pm 50\%$  olla suurepärane tulemus
- Kõik sõltub analüüsi eesmärgist
- **Tulemus peab vastama eesmärgile** (*Fitness for Purpose*)

4.09.2014

7

## Eesmärgile vastavus: näide

- Plii lubatud piirsisaldus joogivees on  $10 \mu\text{g/l}$
- Labor sai joogivee proovi analüüsil tulemuseks  $(0.8 \pm 0.6) \mu\text{g/l}$  (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  $1.2 \pm 0.7 \mu\text{g/l}$ , siis **ei ole vastuvõetav**

4.09.2014

8

## Määramatuse hindamisel:

- **Üks olulisemaid asju on terve mõistus**
- Tuleb kasutada kogu mõeldavat infot, mis olemas on
- Mõnedel standardiseeritud testmetoodikatel on standardi poolt ette antud, milline on määramatus, kuid see saab olla eeskätt väga standardiseeritud meetodikate puhul.

Väga sageli valitaksegi määramatuse hindamise meetod selle järgi, mis info on olemas

4.09.2014

9

## Määramatuse allikad

- Määramatuse korrektse hindamise puhul tuleb kaaluda kõiki võimalikke **määramatuse allikaid**
  - **Võime näha ära, millised on meetodika juures põhilised määramatuse allikad, on analüütilise keemiku üks olulisemaid kompetentsuse kriteeriumeid**
- Kvantitatiivselt arvesse võtta tuleb neid määramatuse allikaid, millel on märgatav kaal

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd ed.; Ellison, S. L. R.; Williams, A., Eds.; EURACHEM/CITAC, 2012.

Saadaval veebist: <http://www.eurachem.org/>

10

## Juhuslikud ja süstemaatilised efektid

- Kui teha kordusmõõtmisi, siis
  - mõned määramatuse allikad mõjutavad erinevate üksikmõõtmiste tulemusi **erineval määral ja eri suunas**
    - Need allikad kirjeldavad **juhuslikke efekte**
  - mõned määramatuse allikad mõjutavad erinevate üksikmõõtmiste tulemusi **samal määral ja samas suunas**
    - Need allikad kirjeldavad **süstemaatilisi efekte**

4.09.2014

11

## Juhuslikud ja süstemaatilised efektid

- Määramatuse allikal võib ka samaaegselt olla nii juhuslik kui ka süstemaatiline komponent
- Üle pika aja tulemusi kogudes võivad osad süstemaatilised efektid muutuda juhuslikeks

4.09.2014

12

## Proovivõtmine

Määramatuse allikad

- **Proovi mitte-esinduslikkus**
  - Võib olla tõsine probleem, kui analüüsitakse näiteks
    - Mulda
    - Puuvilju
    - Muda
    - Pooltahkeid kütuseid
    - Looduslikku vett
  - Üldiselt ei ole suur probleem, kui analüüsitakse
    - Joogivett
    - Homogeenseid vedelikke
- Proovivõtmise määramatus võetakse tulemuse juures arvesse vaid siis, kui tulemus esitatakse kogu analüüsiobjekti kohta
  - Kui tulemus esitatakse proovi kohta, siis ei võeta

4.09.2014 13

## Proovi ettevalmistus

Määramatuse allikad

- **Proovi ebahomogeensus**
  - Sama olukord, mis proovi mitte-esinduslikkusega
- **Analüüdi mittetäielik eraldamine proovist**
  - Eriti probleemne, kui
    - Tuleb määrata madalaid sisaldusi
    - Analüüdi omadused on maatriksi omadustega sarnased
  - Näide: Pestitsiidide määramine puuviljades

Keeruline maatriks – mida see tähendab?

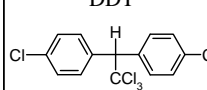
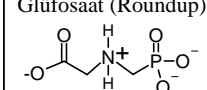
**Proovi ettevalmistus on sageli olulisim määramatuse allikas, aga sageli väga raskesti hinnatav**

4.09.2014 14

## Pestitsiidide näide

Määramatuse allikad

- Pestitsiidide määramine puuviljades

Analüüt	logP	Ekstraktsioon	Tulemus?
 DDT	>5	Mittepolaarsed lahustid (CHCl <sub>3</sub> , eeter, ...), C <sub>18</sub> SPE	Mõistlikud saagised
 Glüfosfaat (Roundup)	<0	Ekstraktsioon veega, SAX SPE	Madalad saagised

4.09.2014 15

## Ehk on küsimus lihtsalt saagise arvväärtuses?

Määramatuse allikad

- **Küsimus:** OK, Madal saagis. Aga me saame ju saagise määrata ja saagisega korrigeerida. Seega, ehk ei olegi määramatus lõppkokkuvõttes palju suurem?
- **Vastus:** Reeglina, mida madalam saagis, seda halvem proovi ettevalmistuse reprodutseeritavus
  - St, kõrge on ka saagise määramatus
  - Seega, ka saagisega korrigeerides saadakse ikka kõrge määramatus

4.09.2014 16

## Proovi ettevalmistus

- Analüüdi lagunemine

Määramatuse allikad

Analüüdi tüüp	Laguneb?	Kuidas?
Elemendid	Ei	-
Lihtsad ioonid	Mõned jah	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : redutseerub; NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> : oksüdeerub; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : oksüdeerub, mikroobne lagunemine
Alkaanid, areenid, tavalised karboksüülhapped, PAH-id, Klorosüvisvesinikud, ...	Üldiselt ei	Oksüdeerumine, hürdolüüs, mõnel juhul mikroobid
Alkeenid, amiinid, askorbiinhape, ...	Jah	Oksüdeerumine
Toitained, bioaktiivsed ühendid	Jah	Mikroobid

- Analüüdi lagunemine on seda probleemsem, mida madalam on selle sisaldus!

4.09.2014 17

## Proovi ettevalmistus

Määramatuse allikad

- **Derivatiseerimise-komplekseerimise reaktsioon ei kulge lõpuni**
  - Võib olla väga oluline
    - Fotomeetrias
      - Nitrit, fosfaat, ...
    - Vedelik-kromatograafias
      - Nt Fluoretsents- või MS-detektori jaoks
      - Aminohapped, amiinid, ...
    - Gaasikromatograafia
      - Et tõsta lenduvust
      - Näiteks hüdroksü-, karboksü- ja amino-ühendid

4.09.2014 18

## Proovi ettevalmistus

Määramatuse allikad

- **Saastumine** võib olla probleemiks, kui
  - Määratakse madalaid sisaldusi ja
  - Analüüt on levinud aine

Analüüt	Analüüsi-näited	Vastuabinõud
Levinud elemendid: Si, Al, Fe, Na, Ca, ...	Puhaste ainete, pooljuhtide jne puhtus	Klaasi ei kasutata (kvarts või plastmass), "Cleanroom"-id
Vesi	Kõrge puhtusega lahustid, kuivad materjalid	Õhutihedad ühendused, kuivatustorud, eriparatuur
Õhu komponendid: O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , ...	Kõrge puhtusega gaasid, kõrge puhtusega vesi	Eriparatuur, "online"-mõõtmised
Biogeensed ained (aminohapped, amiinid, ...)	Bioanalüüs	Laminaarkapid

4.09.2014 19

## Proovi ettevalmistus

Määramatuse allikad

- **Analüüdi lendumine**
  - Võib olla probleemiks
    - Lenduvate orgaaniliste ühendite (*volatile organic compounds*, VOCs) määramisel
    - Mõned elemendid (B, S, Se, ... samuti Zn, Fe ...)
  - Enamasti oluline just jälgede määramisel
- **Analüüdi adsorbeerumine**
  - Anumate seintel
    - Kõrge polaarsusega ühendid
    - Elemendid: Hg
  - Enamasti jälgede määramisel

4.09.2014 20

## Vedelike mahu mõõtmine

Määramatuse allikad

- Mõõtnõude täpsus on küllaltki kõrge
- Mõõtnõudest tulenev määramatus on oluline põhiliselt sellistel juhtudel:
  - Täppis-analüüs
    - Standardlahuste valmistamine ja nende kontsentratsiooni määramine, nt tiitrimise jaoks
    - Sulamite jt materjalide koostise määramine
  - Töö väikeste ruumaladega
    - Mõni kuni mõnisada mikrolitrit
    - Automaatpipetid ja täppis-süstlad on paremad kui tavalised klaasnõud
    - Sageli on kaalumise mõttekam kui mahumõõtmine
  - Lenduvad lahustid

4.09.2014 21

## Mahumõõtmine

Määramatuse allikad

- Põhilised määramatuse allikad mahu mõõtmisel:
  - **Mõõtnõu kalibreerimise määramatus**
  - **Korduvus**
  - **Temperatuuriefektist põhjustatud määramatus**
  - **Rakenduse-spetsiifilised määramatuse allikad**
    - Süstemaatiline efekt lõpp-punkti määramisel
    - Probleemid meniski nägemisega (tumede lahuste korral)
    - ...

4.09.2014 22

## Kaalumine

Määramatuse allikad

- Kaasaegsed elektroonsed kaalud on väga täpsed
- Kui
  - Kaalutakse korrektsete töövõtetega tehniliselt korras kaaluga ainekogust massiga vähemalt mõnisada mg (jutt on 4-kohalisest kaalust)
- siis
  - Kaalumise määramatus enamasti ei ole domineerivate määramatuse allikate hulgas

**Seda ei tohi mõista üleskutsena lohakalt kaaluda!**  
**Kaalumise määramatus pole probleemiks ainult siis, kui kaalumise on tehtud korrektselt!**

4.09.2014 23

## Kaalumine

Määramatuse allikad

- Kaalumise kui määramatuse allikas muutub oluliseks, kui
  - Kaalutakse väikesi masse (300 mg ja alla)
  - Proovides on lenduvaid või hügrokoopseid komponente
  - Proovid on väga kuivad ja tekivad elektrostaatilisid häired
- Määramatuse allikad kaalumisel:
  - **Korduvus**
  - **Ümardamine**
  - **Kalibreerimine**
  - **Mittelineaarsus**
  - **Elektrostaatilisid häired, muu ebastabiilsus**

4.09.2014 24

## Kalibreerimine

Määramatuse allikad

- Suurem jagu analüüsimeetodeid eeldab analüüdiga kalibreerimist
- Määramatuse allikad:
  - Lahuste valmistamine (kaalumine, mahumõõtmine)
  - Lisandid standardainetes
  - Aparaaadi näitude määramatused
  - Aparaaadi omadused võivad muutuda kalibreerimise ja mõõtmise vaheajal (aparaadi triiv)
- Need allikad on sageli meetodi-spetsiifilised
  - Enamasti piisavalt olulised, et neid arvesse võtta, aga üldiselt mitte domineerivad

4.09.2014

25

## Mõõtmine ise

Määramatuse allikad

- Ebapiisav selektiivsus
  - Sageli üks olulisemaid määramatuse allikaid
  - Kaht tüüpi efektid:
    - 1. Segav aine käitub analüüdiga sarnaselt
      - Saadakse kõrgendatud tulemused
    - 2. Segav aine häirib meetodika mõnda etappi
      - Näiteks fotomeetrias kompleksi moodustumist
      - Olenevalt olukorras saadakse kõrgendatud või alandatud tulemused
  - See on suuresti valideerimise küsimus, kuid sageli on raske saavutada seda, et segaja täielikult puuduks
    - Siis tuleb võimalikku segamist määramatuses arvestada
  - Väga raske kvantiseerida

4.09.2014

26

## Määramatuse allikad

Määramatuse allikad

- Näidu korduvus
  - Alati olemas, meetodispetsiifiline
- (Mõõteseadme omaduste triiv)
  - Võib arvesse võtta kas mõõtmise või kalibreerimise juures
- Mäluefektid
  - Analüüt eelmisest proovist panustab järgmise proovi analüütilisse signaali
  - Väga meetodispetsiifiline
    - Paljude meetodite jaoks olematu
  - Väga raske kvantiseerida

4.09.2014

27

## Määramatuse allikad

Määramatuse allikad

- Kõiki neid allikaid tuleb kaaluda
- Neid millel on mõju, tuleb kvantitatiivselt hinnata

See on sageli kõige raskem asi keemilisel analüüsil!

4.09.2014

28

## Määramatuse allikate arvestamine

- Määramatuse allikad ei pea olema tingimata kõik individuaalselt arvestatud
  - Võivad olla arvesse võetud üldisemate parameetrite kaudu
  - On väga oluline osata näha, milliseid määramatuse allikaid millised parameetrid arvesse võtavad
- Näide:
  - Laborisisene pikaajaline korratavus võtab arvesse kõiki korduvuse liike, erinevatel päevadel tehtud standardlahuste varieeruvust jne

4.09.2014

29