

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

Лекция 10 Неопределенность результатов анализа

лектор: Образовский Е. Г.

11 ноября 2018 г.

Результаты количественного химического анализа в ГОСТ Р ИСО 5725 характеризуются **погрешностью**, имеющей случайную и систематическую составляющие. В настоящее время широко распространен другой способ описания, основанный на понятии **неопределенность** – параметра, связанного с результатом измерения, который характеризует дисперсию значений, которые могли быть приписаны измеряемой величине.

При использовании понятия **погрешность** отсчет доверительного интервала должен был бы вестись от истинного значения μ , которое неизвестно, а ведется от среднего значения \bar{X} – наилучшей оценки μ . Поэтому представляется более оправданным использования понятия **неопределенность**, поскольку в определении рассчитываемых параметров имеют дело только с измеряемыми значениями.

В приведенном выше определении термина **неопределенность** под параметром, ее характеризующим, как правило понимается стандартное отклонение (или кратное ему число) или ширина доверительного интервала. Следует подчеркнуть, что неопределенность измерения вовсе не означает сомнение в достоверности результата, а наоборот подчеркивает, что знание неопределенности увеличивает степень достоверности результата анализа.

Источники неопределенности

Наиболее типичные источники неопределенности:

Источники неопределенности

Наиболее типичные источники неопределенности:

- пробоотбор

Наиболее типичные источники неопределенности:

- **пробоотбор**

В процессе пробоотбора случайные различия между пробами, вносимые загрязнения или потери определяемого компонента, изменение агрегатного состояния и другие эффекты вносят вклад в неопределенность конечного результата.

Наиболее типичные источники неопределенности:

- **пробоотбор**

В процессе пробоотбора случайные различия между пробами, вносимые загрязнения или потери определяемого компонента, изменение агрегатного состояния и другие эффекты вносят вклад в неопределенность конечного результата.

- **условия хранения**

Наиболее типичные источники неопределенности:

- **пробоотбор**

В процессе пробоотбора случайные различия между пробами, вносимые загрязнения или потери определяемого компонента, изменение агрегатного состояния и другие эффекты вносят вклад в неопределенность конечного результата.

- **условия хранения**

При хранении в течение длительного периода времени до момента выполнения анализа возможно изменение состояния образца (например, изменение влажности), что является источником неопределенности.

Наиболее типичные источники неопределенности:

- **пробоотбор**

В процессе пробоотбора случайные различия между пробами, вносимые загрязнения или потери определяемого компонента, изменение агрегатного состояния и другие эффекты вносят вклад в неопределенность конечного результата.

- **условия хранения**

При хранении в течение длительного периода времени до момента выполнения анализа возможно изменение состояния образца (например, изменение влажности), что является источником неопределенности.

- **аппаратурные эффекты**

Наиболее типичные источники неопределенности:

- **пробоотбор**

В процессе пробоотбора случайные различия между пробами, вносимые загрязнения или потери определяемого компонента, изменение агрегатного состояния и другие эффекты вносят вклад в неопределенность конечного результата.

- **условия хранения**

При хранении в течение длительного периода времени до момента выполнения анализа возможно изменение состояния образца (например, изменение влажности), что является источником неопределенности.

- **аппаратурные эффекты**

Эффекты связанные, например, с пределами точности аналитических весов, изменениями характеристик регистрирующей аппаратуры из-за перегрузок и т. д.

Источники неопределенности

- чистота реактивов

- чистота реактивов

Оценки степени чистоты реактивов не является точной, поэтому является источником неопределенности.

Источники неопределенности

- чистота реактивов

Оценки степени чистоты реактивов не является точной, поэтому является источником неопределенности.

- предполагаемая стехиометрия

Источники неопределенности

- **чистота реактивов**

Оценки степени чистоты реактивов не является точной, поэтому является источником неопределенности.

- **предполагаемая стехиометрия**

Если данная методика определения предполагает определенную стехиометрию, то необходимо учитывать возможные отклонения ожидаемой стехиометрии, наличие побочных реакций, соосаждение и т. д.

Источники неопределенности

- чистота реактивов

Оценки степени чистоты реактивов не является точной, поэтому является источником неопределенности.

- предполагаемая стехиометрия

Если данная методика определения предполагает определенную стехиометрию, то необходимо учитывать возможные отклонения ожидаемой стехиометрии, наличие побочных реакций, соосаждение и т. д.

- условия измерений

Источники неопределенности

- **чистота реактивов**

Оценки степени чистоты реактивов не является точной, поэтому является источником неопределенности.

- **предполагаемая стехиометрия**

Если данная методика определения предполагает определенную стехиометрию, то необходимо учитывать возможные отклонения ожидаемой стехиометрии, наличие побочных реакций, соосаждение и т. д.

- **условия измерений**

Источниками неопределенности могут быть, например, температурные эффекты, связанные с отличием рабочей температуры и температуры, при которой проводилась калибровка.

Источники неопределенности

- **чистота реактивов**

Оценки степени чистоты реактивов не является точной, поэтому является источником неопределенности.

- **предполагаемая стехиометрия**

Если данная методика определения предполагает определенную стехиометрию, то необходимо учитывать возможные отклонения ожидаемой стехиометрии, наличие побочных реакций, соосаждение и т. д.

- **условия измерений**

Источниками неопределенности могут быть, например, температурные эффекты, связанные с отличием рабочей температуры и температуры, при которой проводилась калибровка.

- **матричные влияния и стабильность пробы**

Источники неопределенности

- **чистота реактивов**

Оценки степени чистоты реактивов не является точной, поэтому является источником неопределенности.

- **предполагаемая стехиометрия**

Если данная методика определения предполагает определенную стехиометрию, то необходимо учитывать возможные отклонения ожидаемой стехиометрии, наличие побочных реакций, соосаждение и т. д.

- **условия измерений**

Источниками неопределенности могут быть, например, температурные эффекты, связанные с отличием рабочей температуры и температуры, при которой проводилась калибровка.

- **матричные влияния и стабильность пробы**

Состав матрицы может оказывать влияние, например, на степень извлечения определяемого компонента, или на величину измеряемого аналитического сигнала.

Источники неопределенности

- вычислительные эффекты

- **вычислительные эффекты**

Выбор неадекватной модели при градуировке, например, линейной модели при нелинейном отклике, приводит к неопределенности.

Источники неопределенности

- **вычислительные эффекты**
Выбор неадекватной модели при градуировке, например, линейной модели при нелинейном отклике, приводит к неопределенности.
- **поправка на холостую пробу**

Источники неопределенности

- **вычислительные эффекты**

Выбор неадекватной модели при градуировке, например, линейной модели при нелинейном отклике, приводит к неопределенности.

- **поправка на холостую пробу**

При определении малых концентраций заметным источником неопределенности является адекватная поправка на холостую пробу.

Источники неопределенности

- **вычислительные эффекты**
Выбор неадекватной модели при градуировке, например, линейной модели при нелинейном отклике, приводит к неопределенности.
- **поправка на холостую пробу**
При определении малых концентраций заметным источником неопределенности является адекватная поправка на холостую пробу.
- **влияние оператора**

Источники неопределенности

- **вычислительные эффекты**

Выбор неадекватной модели при градуировке, например, линейной модели при нелинейном отклике, приводит к неопределенности.

- **поправка на холостую пробу**

При определении малых концентраций заметным источником неопределенности является адекватная поправка на холостую пробу.

- **влияние оператора**

Источником неопределенности служит возможность регистрации завышенных или заниженных показаний измерительных приборов, различие в интерпретации методик анализа.

Источники неопределенности

- **вычислительные эффекты**
Выбор неадекватной модели при градуировке, например, линейной модели при нелинейном отклике, приводит к неопределенности.
- **поправка на холостую пробу**
При определении малых концентраций заметным источником неопределенности является адекватная поправка на холостую пробу.
- **влияние оператора**
Источником неопределенности служит возможность регистрации завышенных или заниженных показаний измерительных приборов, различие в интерпретации методик анализа.
- **случайные эффекты**

Источники неопределенности

- **вычислительные эффекты**
Выбор неадекватной модели при градуировке, например, линейной модели при нелинейном отклике, приводит к неопределенности.
- **поправка на холостую пробу**
При определении малых концентраций заметным источником неопределенности является адекватная поправка на холостую пробу.
- **влияние оператора**
Источником неопределенности служит возможность регистрации завышенных или заниженных показаний измерительных приборов, различие в интерпретации методик анализа.
- **случайные эффекты**
Возможные случайные эффекты всегда являются источниками неопределенности.

Процедура оценки неопределенности

Основным количественным выражением неопределенности измерений является стандартная неопределенность u .

Основным количественным выражением неопределенности измерений, при котором результат определяют через значения других величин, является суммарная стандартная неопределенность u_c . Используют также расширенную неопределенность $U_c = k u_c$, где k – коэффициент охвата. Концентрацию определяемого компонента представляют как

$$C = f(X_1, \dots, X_i, \dots, X_m),$$

где X_i – входные величины (непосредственно измеряемые или другие величины, влияющие на результат анализа). Оценку C вычисляют как функцию оценок входных величин x_i . Затем вычисляют стандартные неопределенности входных величин $u(x_i)$.

Различают два типа вычисления стандартной неопределенности.

Различают два типа вычисления стандартной неопределенности.

- 1. Вычисление стандартной неопределенности по типу А – *и*д.

Различают два типа вычисления стандартной неопределенности.

- 1. Вычисление стандартной неопределенности по типу А – u_A .

Исходными данными являются результаты многократных измерений. Стандартную неопределенность единичного измерения u_{Ai} вычисляют по формуле

$$u_{Ai} = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum_{q=1}^{n_i} (x_{iq} - \bar{x}_i)^2}.$$

- 2. Вычисление стандартной неопределенности по типу В – *UB*.

- 2. Вычисление стандартной неопределенности по типу В – *u_B*. Исходными данными являются: данные предшествующих измерений величин, входящих в уравнение и сведения о виде функции распределения, данные основанные на опыте аналитика или знания о поведении и свойствах используемых материалов и аппаратуры, неопределенности констант и справочных данных, данные поверки, калибровки и т. д.

Процедура оценки неопределенности

Неопределенности этих данных представляют в виде границ отклонений $\pm b_i$ значения величины от ее оценки x_i . Как правило при этом постулируется равномерный закон распределения в указанных границах. Тогда стандартную неопределенность определяют по формуле

$$u_{B_i} = \frac{b_i}{\sqrt{3}}.$$

Суммарную стандартную неопределенность u_c вычисляют по формуле

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}.$$

При вычислении расширенной неопределенности как правило используют значение коэффициента охвата $k = 2$ для доверительной вероятности $P = 0.95$.

Схематически оценку неопределенности по типу B можно представить в виде последовательных этапов.

Схематически оценку неопределенности по типу B можно представить в виде последовательных этапов.

- Этап 1.

Схематически оценку неопределенности по типу B можно представить в виде последовательных этапов.

- **Этап 1.**

Описание измеряемой величины, в результате которого точно формулируются, что именно измеряется и каковы соотношения между измеряемой величиной и влияющими параметрами.

Схематически оценку неопределенности по типу B можно представить в виде последовательных этапов.

- Этап 1.

Описание измеряемой величины, в результате которого точно формулируются, что именно измеряется и каковы соотношения между измеряемой величиной и влияющими параметрами.

- Этап 2.

Схематически оценку неопределенности по типу B можно представить в виде последовательных этапов.

- **Этап 1.**

Описание измеряемой величины, в результате которого точно формулируются, что именно измеряется и каковы соотношения между измеряемой величиной и влияющими параметрами.

- **Этап 2.**

Выявление источников неопределенности, дающими вклад в неопределенность параметров, входящих соотношения для измеряемой величины на этапе 1.

Схематически оценку неопределенности по типу B можно представить в виде последовательных этапов.

- **Этап 1.**

Описание измеряемой величины, в результате которого точно формулируются, что именно измеряется и каковы соотношения между измеряемой величиной и влияющими параметрами.

- **Этап 2.**

Выявление источников неопределенности, дающими вклад в неопределенность параметров, входящих соотношения для измеряемой величины на этапе 1.

- Этап 3.

- Этап 3.

Количественное описание составляющих неопределенности, в результате определения или оценки значений неопределенности выявленных потенциальных источников.

- Этап 3.

Количественное описание составляющих неопределенности, в результате определения или оценки значений неопределенности выявленных потенциальных источников.

- Этап 4.

- **Этап 3.**

Количественное описание составляющих неопределенности, в результате определения или оценки значений неопределенности выявленных потенциальных источников.

- **Этап 4.**

Вычисление суммарной неопределенности, когда вклады отдельных источников оцениваются через стандартные отклонения и суммируются.

Пример оценки неопределенности

Рассмотрим в качестве примера оценку неопределенности для кислотно-основного титрования. Цель состоит в определении (стандартизации) молярной концентрации раствора соляной кислоты (HCl) относительно раствора гидроксида натрия ($NaOH$).

Раствор HCl титруют раствором $NaOH$, который в свою очередь стандартизован по кислому фталату калия (КФК). Этапы методики – взвешивание КФК – титрование КФК раствором $NaOH$ – взятие аликвоты раствора HCl – титрование HCl раствора $NaOH$ – результат.

Этап 1.

Измеряемой величиной является

$$C_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KФК} \cdot P_{KФК} \cdot V_{T_2}}{V_{T_1} \cdot M_{KФК} \cdot V_{HCl}} \quad [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}],$$

где 1000 – коэффициент пересчета миллилитров в литры,
 $m_{KФК}$ – масса КФК (0.3888 г), $P_{KФК}$ – степень чистоты КФК,
 V_{T_2} – объем $NaOH$, пошедший на титрование HCl (14.89 мл),
 V_{T_1} – объем $NaOH$, пошедший на титрование КФК (18.64 мл),
 $M_{KФК}$ – молярная масса КФК, V_{HCl} – аликвота HCl (15 мл),
взятая для титрования, C_{HCl} – молярная концентрация HCl .

Этапы 2,3.

Следует рассмотреть следующие источники неопределенности:

Этапы 2,3.

Следует рассмотреть следующие источники неопределенности:

- 1) масса КФК $m_{\text{КФК}}$

Этапы 2,3.

Следует рассмотреть следующие источники неопределенности:

- 1) масса КФК $m_{\text{КФК}}$

При взвешивании – калибровку и нелинейность.

Производитель весов дает значение $\pm 0,15$ мг для составляющей нелинейности. Это значение соответствует максимальной разности. Предполагая распределение прямоугольным, получаем стандартную неопределенность $0,15/\sqrt{3} = 0,087$ мг. Вклад нелинейности следует учитывать один раз при взвешивании тары, второй раз при взвешивании вещества с тарой, что приводит к неопределенности $u(m_{\text{КФК}}) = 0,12$ мг.

- 2) степень чистоты КФК $P_{\text{КФК}}$

- 2) степень чистоты КФК $P_{\text{КФК}}$

Степень чистоты приводится в сертификате поставщика в виде $100 \pm 0,05\%$. Принимая прямоугольное распределение, получаем стандартную неопределенность $P_{\text{КФК}} = 0,0005/\sqrt{3} = 0,00029$.

- 3) молярная масса КФК

- 3) молярная масса КФК

Атомные массы и их неопределенности для элементов, входящих в состав КФК приведены в таблице

Таблица

Элемент	Атомная масса	Данные по неопределенности	Стандартная неопределенность
С	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046
Н	1,00794	$\pm 0,00007$	0,000040
О	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017
К	39,0983	$\pm 0,0001$	0,000058

Пример оценки неопределенности

При вычислении стандартной неопределенности предполагается прямоугольное распределение. Молярная масса $M_{\text{КФК}}$ и ее неопределенность $u(M_{\text{КФК}})$ равны соответственно: $M_{\text{КФК}} = 8 \cdot 12,0107 + 5 \cdot 1,00794 + 4 \cdot 15,9994 + 39,0983 = 204,212 \text{ г/м}$;

$$\begin{aligned} u(M_{\text{КФК}}) &= \\ &= \sqrt{(8 \cdot 0,00046)^2 + (5 \cdot 0,00004)^2 + (4 \cdot 0,00017)^2 + (0,000058)^2} = \\ &= 0,0038 \text{ г/м} \end{aligned}$$

Пример оценки неопределенности

- 4) При измерении объема имеется три основных источника неопределенности:

Пример оценки неопределенности

- 4) При измерении объема имеется три основных источника неопределенности:
- калибровка

Пример оценки неопределенности

- 4) При измерении объема имеется три основных источника неопределенности:
- калибровка
При калибровке производитель указывает объем в виде $100 \pm 0,1$ мл при температуре $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пример оценки неопределенности

- 4) При измерении объема имеется три основных источника неопределенности:
- калибровка
При калибровке производитель указывает объем в виде $100 \pm 0,1$ мл при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$.
- сходимость
Сходимость можно определить экспериментально. Серия из 10 опытов по заполнению водой и взвешиванием сосуда дает относительное стандартное отклонение 0,008.

- 4) При измерении объема имеется три основных источника неопределенности:
 - калибровка
При калибровке производитель указывает объем в виде $100 \pm 0,1$ мл при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - сходимость
Сходимость можно определить экспериментально. Серия из 10 опытов по заполнению водой и взвешиванием сосуда дает относительное стандартное отклонение 0,008.
 - влияние температуры

Пример оценки неопределенности

- 4) При измерении объема имеется три основных источника неопределенности:

- калибровка

При калибровке производитель указывает объем в виде $100 \pm 0,1$ мл при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

- сходимость

Сходимость можно определить экспериментально. Серия из 10 опытов по заполнению водой и взвешиванием сосуда дает относительное стандартное отклонение 0,008.

- влияние температуры

Неопределенность, вызванную колебаниями температуры в пределах $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ можно вычислить, зная коэффициент объемного расширения воды $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, получая значение 0,007 мл.

Суммирование этих вкладов дает $u(V_{НСI})=0.011$ мл.

Этап 4.

Вычисление суммарной стандартной неопределенности.

Относительная стандартная неопределенность вычисляется по формуле

$$\frac{u(C_{HCl})}{C_{HCl}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{KФК})}{m_{KФК}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KФК})}{P_{KФК}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KФК})}{M_{KФК}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T1})}{V_{T1}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T2})}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{HCl})}{V_{HCl}}\right)^2 + u(\text{сход})^2} = 0.0018. \quad (1)$$