

НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ

Химията е количествена наука и една от основните нейни задачи е определяне на стойностите на химичните величини. Важна особеност на разглежданите величини е техният случаен характер. Най-често изследваните в химията случайни величини /СВ/ са непрекъснати и нормално /Гаусово/ разпределени (плътността на разпределение, отразяваща честотата на поява на значенията на СВ, се описва от Гаусова функция и има формата на симетрична камбана). Характерно за непрекъснати СВ е, че тяхната истинска стойност е непознаваема за изследователя, тя не може да бъде определена експериментално, но може да бъде оценена статистически. В случая на нормално разпределена СВ като адекватна оценка за истинската стойност може да се посочи средноаритметичната стойност на набор от експериментално определени значения на СВ:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \text{ където}$$

x_i – експериментално определени значения на СВ

N – брой на експерименталните наблюдения

Средната стойност \bar{x} представлява точкова оценка, защото не носи информация за големината на интервала от стойности, който с определена статистическа сигурност съдържа истинската стойност на СВ. Такава интервална оценка представлява доверителният интервал (ДИ):

$$\bar{x} \pm \frac{t_{(f, \alpha)} \cdot s}{\sqrt{N}}, \text{ където}$$

s – стандартно отклонение на експерименталните наблюдения, $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$

N – брой на експерименталните наблюдения

$t_{(f, \alpha)}$ – коефициент на Стюдънт при статистическа сигурност $P = 1 - \alpha$ и брой на степените свобода $f = N - 1$

Измерванията на значенията на СВ могат да бъдат реализирани при условия на експериментална повторяемост (при едни и същи условия на експеримента) или възпроизводимост (при променени условия на експеримента).

В аналитичната практика най-често ДИ се изчислява при условия на повторяемост. За получаването на по-коректна интервална оценка за стойността на СВ, би следвало доверителният интервал да се определи при условия на възпроизводимост (различни паралелни проби, различни колби, пипети, стандарти и т.н.), при което се отчита влиянието на различни фактори върху експериментално определяните значения на СВ. Следователно полученият по този начин ДИ може да се използва за оценка на неопределеността на аналитичните резултати, но:

1. В ДИ не се включва приноса на външни за лабораторията фактори
2. Оценява се само сумарната крайна неопределеност и не могат да се разграничат факторите с най-голямо или с незначително значение.
3. При разработване на нова процедура не могат да се “пренасят” вече получени данни (например пренасяне на неопределеност от колби).
4. Трябва да се извърши “огромна” експериментална работа.

През последните години съгласно ISO 17025 се изисква измерванията да бъдат предствени със съответната неопределеност (съгласно предписанията на ISO GUM 1993) като мярка за метрологичното качество на аналитичните резултати (измервания). Неопределеността е дефинирана като “параметър, асоцииран към резултата от измерване, характеризиращ дисперсията на стойностите, които могат да бъдат основателно приписани на измерваната величина”. Този параметър се представя като полуинтервал, (в плюс, минус) до приписаната стойност на величината:

Стойност \pm неопределеност (мерни единици)

Това е разумния интервал около резултата от измерване, за който се очаква, че обхваща голяма част от разпределението на стойностите, които биха могли да се припишат на измерваната величина. Разликата между традиционния ДИ и неопределеността се състои в това, че последната отчита влиянието на всички фактори (както вътрешни, така и външни за лабораторията) върху получения резултат. Трябва да се отбележи, че охарактеризирането на неопределеността отново е свързано с “огромна” експериментална и интелектуална работа, но при зададени условия, получената информация е преносима към следващи експерименти.

Като най-чести източници на неопределеност могат да се посочат:

- пробовзимане
- условия на съхранение на пробите
- използвана апаратура
- чистота на реагентите
- стехиометрия на реакцията
- условия на измерване
- матрични ефекти
- избор на калибрационен модел
- корекция по празна проба
- операторски умения
- случайни фактори

* * *

Важно е да бъде направено разграничение между понятията грешка и неопределеност. Грешката се дефинира като разликата между единично измерване и истинската стойност на измерваната величина. Следователно грешката представлява единична стойност. По принцип стойността на известна систематична грешка може да се използва за корекция на резултата. Не трябва да се забравя обаче, че грешката е идеализирано понятие и не може да се определи с абсолютна точност, тъй като истинската стойност на величината е непознаваема. От своя страна неопределеността има смисъл на интервал и не може да бъде използвана за корекция на резултата.

* * *

Обикновено определянето на стойността на дадена величина y се основава на функционална зависимост между тази величина и определен набор от експериментално определени или предварително известни фактори (x_i), наречени входящи величини:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1)$$

Например концентрацията на Fe във водна проба може да се определи чрез FAAS с помоща на уравнението $C_x = \frac{A_x \cdot C_{st}}{A_{st}}$, където:

A_{st} – абсорбционен сигнал на калибрационен стандарт

C_{st} – концентрация на калибрационният стандарт

A_x – абсорбционният сигнал на неизвестната проба

Според концепцията за неопределеността всеки един от факторите x_i ще има свой принос във формирането на общата неопределеност на величината y . Прието е тези съставни компоненти – $u(x_i)$ на общата неопределеност $U(y)$, да се обозначават като стандартни (средноквадратични) неопределености, които по своята същност имат смисъла на стандартни отклонения. Следователно за да бъде оценена общата неопределеност при измерването на величината y , първо трябва да бъдат определени стандартните неопределености на входящите величини x_i .

Стандартната неопределеност от своя страна се разделя на два вида: Тип А и Тип В.

Тип А се оценява непосредствено от аналитика чрез статистически анализ на серии от наблюдения при условия на повторяемост и нейната количествена стойност представлява стандартното отклонение на експериментално определяните величини x_i .

Част от променливите в уравнение (1) могат да бъдат фактори с “известна” стойност и зададена неопределеност (определена при предишни експерименти, чрез литературни данни, информация от производител). В този случай стандартна неопределеност се означава като Тип В и тя се оценява чрез методи, различни от статистическия анализ. Важно е да бъде посочено, че когато неопределеността Тип В не е представена под формата на стандартно отклонение, тя трябва да бъде конвертирана в такова значение. По-долу са посочени най-често срещаните случаи за такова преобразуване:

1. Представен е интервал ($\pm a$) без да е упомената статистическата сигурност, но може да се очаква, че всички стойности в този интервал са еднакво вероятни, т.е. допуска се, че СВ е правоъгълно (равномерно) разпределена. В този случай $u = \frac{a}{\sqrt{3}}$. Например ако в сертификата на

моноелементен стандартен разтвор е зададена концентрация $999 \pm 1 \text{ mg/L}$, то следва, че

$$u_{(st)} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 0,33 \text{ mg/L}.$$

2. Представен е интервал ($\pm a$) без да е упомената статистическата сигурност, но може да се очаква, че стойностите в средата на интервала са по-вероятни спрямо тези в неговите краища, т.е.

допуска се, че СВ е триъгълно разпределена. Тогава $u = \frac{a}{\sqrt{6}}$. Например, ако в сертификата на

мерителна колба е посочено максимално отклонение $\pm 0,2 \text{ ml}$ при запълването и до марката, следва

$$\text{че } u_{(V)} = \frac{a}{\sqrt{6}} = \frac{0,2}{\sqrt{6}} \approx 0,08 \text{ ml}.$$

Следващата стъпка при определянето на общата неопределеност е изчисляването на т.нар. **комбинирана неопределеност** на измерваната величина $y = u_c(y)$. Зависимостта между комбинираната неопределеност $u_c(y)$ и стандартните неопределености $u(x_i)$ се определя от закона за разпространение на грешките и има следния общ вид:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 \cdot u(x_i)^2 + \sum_{i,k=1}^n c_i \cdot c_k \cdot u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik}}, \text{ където} \quad (2)$$

$u(x_i), u(x_k)$ – стандартни неопределености на входящите величини x_i и x_k ;

c_i – коефициент на чувствителност, който отразява каква е промяната в стойността на величината y при промяна на x_i ($c_i = \frac{dy}{dx_i}$);

$r_{i,k}$ – коефициент на корелация между входящите величини x_i и x_k , като $i \neq k$

Втората сума в уравнението отразява случая, когато между някои от входящите фактори x съществува корелационна зависимост. При условие, че всички параметри x_i са независими помежду си ($r_{i,k} = 0$), то уравнението придобива следния опростен вид:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 \cdot u(x_i)^2} \quad (3)$$

1. Когато функцията съдържа само операции на събиране или изваждане (напр. $y = x_1 + x_2 - x_3$), тогава:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n u(x_i)^2} = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2 + \dots + u(x_n)^2}$$

2. Когато функцията съдържа само операции на умножение или деление (напр. $y = \frac{x_1 \cdot x_2}{x_3}$),

тогава:

$$\frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u(x_i)}{x_i} \right)^2} = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{u(x_n)}{x_n} \right)^2}$$

Последната стъпка в анализа на неопределеността се състои в умножаване на $u_c(y)$ с определен фактор на покриване k , при което се получава т.нар. **разширена неопределеност** – $U(y)$ ($U(y) = k \cdot u_c(y)$). $U(y)$ представлява полуинтервалът, който се представя с аналитичния резултат. Изборът на фактор на покриване k е определящ за статистическата сигурност, с която истинската стойност на измерваната величина се съдържа в полученият интервал.

Най-често измерваната величина y се разглежда като нормално разпределена, при което:

на $k = 2$ съответства статистическа сигурност - 95%

на $k = 3$ съответства статистическа сигурност - 99.7%

Крайният аналитичен резултат се представя:

“резултат” = $(y \pm U(y))$ (единици), като изрично се посочва стойността на k (напр. $k=2$)

Създаване на бюджет на неопределеността

Прието е анализът и оценката на неопределеността да се наричат “бюджет” на неопределеността. При създаването на “бюджет” на неопределеността могат да се разграничат следните стъпки:

1. Дефиниране на измерваната величина (measurand) – конкретната величина, която е обект на измерване.

2. Описание на моделното уравнение – представяне на количествената зависимост между измерваната величина и факторите, от които зависи: $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Входните величини (x_i) могат да бъдат параметри, чиито стойности и неопределеност са директно определени в конкретното измерване (Тип А, статистически анализ на серия от наблюдения) или (Тип В) фактори привнесени към измерването от външни източници.

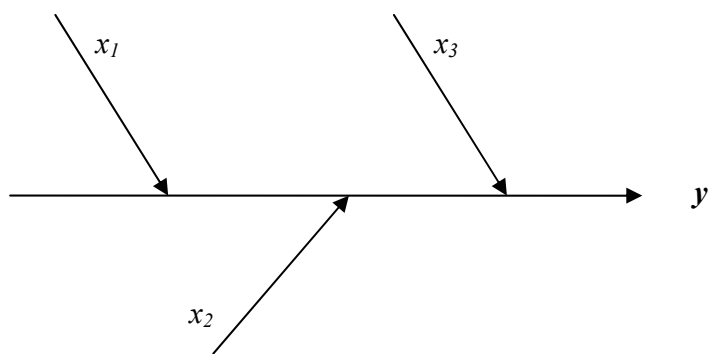
Където е възможно в математичния модел трябва да бъдат включени корекции за известни систематични грешки.

3. Идентифициране на възможните източници на неопределеност – създаване на подробен списък с възможните източници, внасящи неопределеност в крайния резултат. На тази стъпка се препоръчва създаването на графични структури (причинно-следствени диаграми), които чрез дървовидна структура илюстрират източниците на неопределеност. С тях може да се осигури изчерпателност при изброяване на източниците на неопределеност, както и да се избегнат дублиращи се източници.

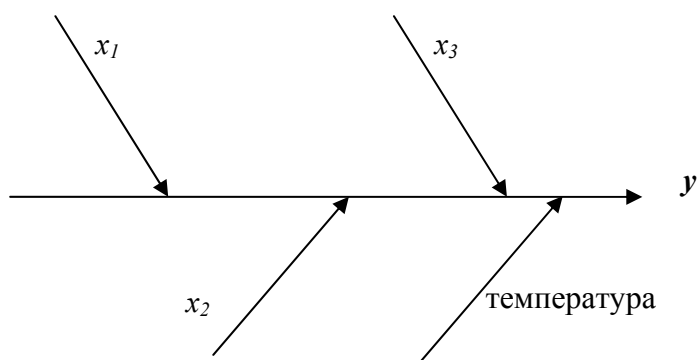
При създаването на причинно-следствени диаграми са заложили следните принципи:

- параметрите и факторите в моделното уравнение формират основните клонове в

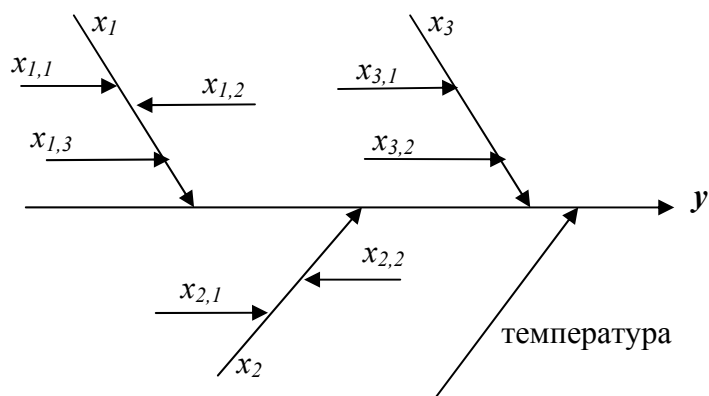
диаграмата. Например, ако $y = \frac{x_1 \cdot x_2}{x_3}$



- отчитат се допълнителни фактори, които цялостно биха влияли върху неопределеността (напр. фактори от околната среда или матрични ефекти)



за всеки основен клон от диаграмата се отчитат подфакторите, които оказват влияние върху него:



- при наличие на възможност – опростяване на получената диаграма

След завършването на причинно-следствените диаграми е подходящо повторно отнасяне към моделното уравнение и включване в него на допълнителни членове (напр. температура), отчитащи влиянието на допълнителните фактори.

4. Оценяване на всички входящи величини (Тип А или Тип В).
5. Оценяване на стандартната неопределеност $u(x_i)$ за всяка от входящите величини – преди комбиниране всички допринасящи към неопределеността компоненти трябва да бъдат изразени/превърнати в размерност на стандартна неопределеност (стандартно отклонение).
6. Изчисляване на стойността на измерваната величина на базата на моделното уравнение.
7. Изчисляване на комбинираната стандартна неопределеност на резултата $u_c(y)$.
8. Изчисляване на разширената стандартна неопределеност.

9. Анализ на преносния индекс в неопределеността – отчитане на източниците, имащи най-голямо значение във формирането на общата неопределеност и търсене на способности за подобряване на процедурата.

10. Документиране на всички стъпки в отчет.

NB! Предложената схема не може да замени критичното мислене – отхвърляне на източниците, внасящи несъществена неопределеност.

Важно е да се отбележи, че бюджетът на неопределеността се създава за конкретна аналитична процедура при строго дефинирани условия на експеримента (аналит в посочен вид проба, концентрационен диапазон). Следователно при стриктно изпълнение на разработената процедура не е необходима индивидуална оценка за всеки получен резултат. На отделните резултати се приписва установената неопределеност при разработването на процедурата.

* * *

Кто пример за създаване на “бюджет” на неопределеност нека разгледаме приготвяне на стандартен разтвор на Cd ($\approx 1000 \text{ mg/L}$) чрез разтваряне на метал с висока чистота с азотна киселина. Въпреки че примерът не представлява цялостно аналитично измерване, използването на стандартни разтвори е част от почти всички практически определения.

Аналитичната процедура включва следните стъпки:

1. претегляне на метала (металът се претегля непосредствено в мерителна колба от 100 ml и масата му се отчита чрез разликата: $m_{\text{метал}} = m_{\text{колба+метал}} - m_{\text{колба}}$). Претеглената маса е 0,1000 g.
2. разтваряне и разреждане – металът (100,0 mg) се разтваря с 3 ml к. HNO_3 в мерителната колба и колбата се долива до марката с дестилирана вода.

Измерваната величина е концентрацията на Cd в стандартния разтвор, а съответното моделно уравнение:

$$C_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V}, \text{ където}$$

C_{Cd} – конц. на стандартния разтвор, mg/L

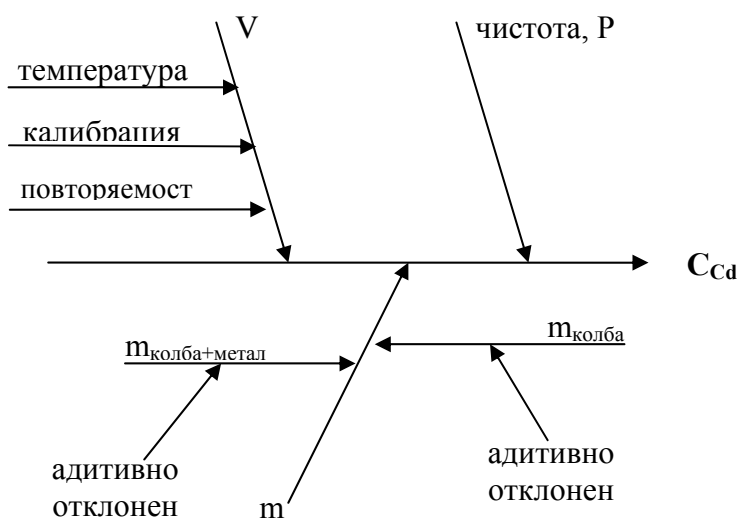
1000 – фактор на превръщане от [ml] в [L]

m – маса на чистия метал, mg

P – чистота на метала, зададена като масова част

V – обем на разтвора, ml

Източниците на неопределеност могат да се представят със следната причинно-следствена диаграма:



За масата (m) и чистотата (P) може да се приеме, че са величини, внасящи неопределеност Тип В, а крайният обем на разтвора (V) трябва да се разглежда като комбинация от Тип А и Тип В.

Оценяване на стандартните неопределености:

1. Чистота, P

В сертификата от производителя за Cd е посочен клас на чистота (зададен в масови части) $0,9999 \pm 0,0001$. Тъй като няма допълнителна информация за дадения интервал, стандартната неопределеност $u(P)$ се изчислява:

$$u(P) = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058 \text{ (допуска се правоъгълно разпределение)}$$

2. Маса, m

В сертификата на везната е посочено максимално отклонение при теглене $\pm 0,2 \text{ mg}$. Аналогично на горния случай следва, че приносът на везната към неопределеността на масата ще бъде $\frac{0,2}{\sqrt{3}} \approx 0,12 \text{ mg}$, но тази стойност трябва да се вземе под внимание два пъти, понеже са реализирани две измервания:

$$u(m) = \sqrt{2 \cdot (0,12)^2} \approx 0,17 \text{ mg}$$

Важно е да се отбележи, че ако съществува адитивна грешка при теглене с везната, то тя ще се самоунищожи, тъй като масата се определя чрез разлика!

3. Обем, V

Върху стандартната неопределеност на обема на разтвора оказват влияние 3 СУМИРАЩИ СЕ фактора:

- *калибрация*, зададена от производителя: $100 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ при 20°C

$$\frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,04 \text{ ml} \text{ (приема се триъгълно разпределение)}$$

- *температура* – според сертификата на производителя колбата е калибрирана при 20°C . Въпреки това напълно нормално е температурата в лабораторията да варира в някакви граници – например $20 \pm 4^\circ\text{C}$. Неопределеността, която възниква в резултат от температурната вариация може да бъде определена с помощта на коефициента на обемно разширение. Обемното разширение на стъклото е значително по-малко от това на течностите, затова обикновено се отчита само това на течностите в мерителния съд. Коефициентът на обемно разширение на водата е $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, което води до промяна на обема в интервала:

$$\pm (100 \cdot 4 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}) = \pm 0,084 \text{ ml}$$

↑ Обем на колбата, ml
↓ Вариация на температурата, $^\circ\text{C}$

Стандартната неопределеност от вариацията на температурата ще бъде равна на:

$$\frac{0,084}{\sqrt{3}} = 0,05 \text{ ml} \text{ (допуска се правоъгълно разпределение)}$$

- *повторяемост* – може да се оцени чрез определяне на стандартното отклонение на серия от наблюдения, при които колбата се запълва до марката с дестилирана вода и на везна се отчита реалният обем (приема се, че плътността на водата е $1,00 \text{ g/ml}$).

Нека по този начин е определено $s = 0,03 \text{ ml}$.

Следователно стандартната неопределеност на обема може да се определи:

$$u(V) = \sqrt{0,04^2 + 0,05^2 + 0,03^2} = \sqrt{0,0016 + 0,0025 + 0,0009} = \sqrt{0,005} = 0,07 \text{ ml}$$

Определяне на комбинирана неопределеност

Съгласно моделното уравнение може да бъде определена стойността на C_{Cd} :

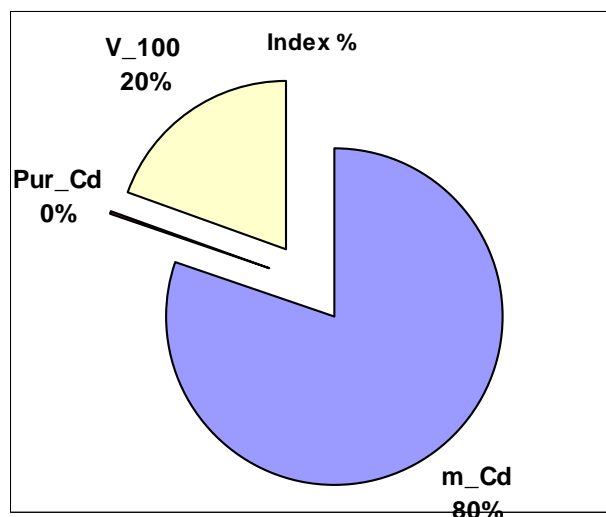
$$C_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} = \frac{1000 \cdot 100 \cdot 0,9999}{100} = 999,9 \text{ mg / L}$$

Съответната комбинирана неопределеност може да се изчисли:

$$\frac{u_c(C_{Cd})}{C_{Cd}} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

Следователно:

$$\begin{aligned} u_c(C_{Cd}) &= 999,9 \sqrt{\left(\frac{0,000058}{0,9999}\right)^2 + \left(\frac{0,17}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{100}\right)^2} = 999,9 \sqrt{0,000058^2 + 0,0017^2 + 0,0007^2} = \\ &= 999,9 \sqrt{3,36 \cdot 10^{-9} + 2,89 \cdot 10^{-6} + 4,90 \cdot 10^{-7}} = 999,9 \sqrt{3,38 \cdot 10^{-6}} = 999,9 \cdot 0,0018 = 1,8 \text{ mg / L} \end{aligned}$$



Разширена неопределеност

Разширената неопределеност може да се определи при умножение на $u_c(C_{Cd})$ с фактор на покриване 2 (съответстващ на ~95% статистическа сигурност):

$$U = 2 \cdot u_c(C_{Cd}) = 2 \cdot 1,8 = 3,6 \text{ mg/L}$$

Следователно концентрацията на стандартния разтвор и съответната неопределеност могат да бъдат представени:

$$(999,9 \pm 3,6) \text{ mg/L, при } k = 2$$