Hibaterjedési elemzés
(Measurement uncertainty)

EURACHEM/CITAC Guide

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement
3rd edition, 2012

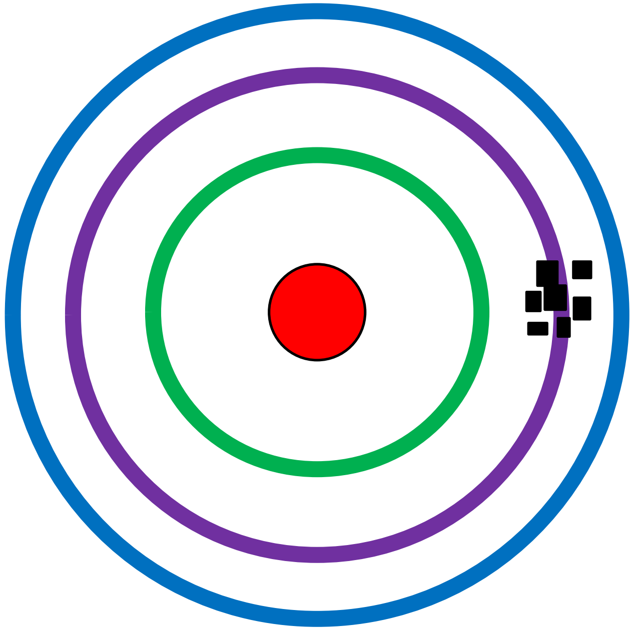
http://www.measurementuncertainty.org
https://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf

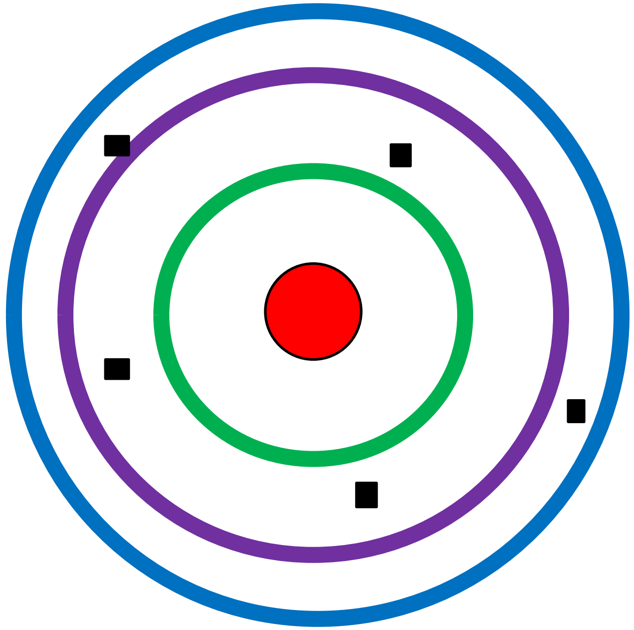
A hibaterjedési törvény

Az x_1 , x_2 , ..., x_r független változókban elkövetett δ_1, δ_2 , δ_r hibák hogyan befolyásolják a számított változó (függvény) értékét?

$$F = F\left(x_1,\ x_2,\ x_3,\ \ldots,\ x_r\right)$$

Pl. $V = xyz$ $\qquad c_m = \dfrac{A_m c_{std}}{A_{std}}$





$$F = F\left(x_1,\ x_2,\ x_3,\ \ldots,\ x_r\right)$$

Taylor-sorba fejtve az $F^0 = F\left(x_1^0, x_2^0, \ldots, x_r^0\right)$ igazi érték körül:

$$F = F^0 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)\left(x_1 - x_1^0\right) + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)\left(x_2 - x_2^0\right) + \ \ldots \ + \left(\frac{\partial F}{\partial x_r}\right)\left(x_r - x_r^0\right) +$$

$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1^2}\right)\left(x_1 - x_1^0\right)^2 + \ldots + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1 x_2}\right)\left(x_1 - x_1^0\right)\left(x_2 - x_2^0\right) + \ \ldots$$

A $\delta_j = x_j - x_j^0$ hibák kicsinyek, négyzeteik különösen

$$\delta_F \approx \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)\delta_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)\delta_2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_3}\right)\delta_3 + \ldots + \left(\frac{\partial F}{\partial x_r}\right)\delta_r$$

Ha a méréskor elkövetett hibák nagyságát pontosan ismernénk, korrekcióba vehetnénk őket.

$|\delta|$ fölső határa becsülhető

± kompenzáció?

pesszimista becslés (worst case)

“reasonable”

$$\delta_F \approx \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)^2 \delta_1^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)^2 \delta_2^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_3}\right)^2 \delta_3^2 + \ldots + \left(\frac{\partial F}{\partial x_r}\right)^2 \delta_r^2}$$

A véletlen hiba valószínűségi változó

Várható érték: $E(\delta_j) = 0$

Variancia: $Var(\delta_j) = E\left[\left(\delta_j - E(\delta_j)\right)^2\right] = E(\delta_j{}^2)$

Jelölés: σ_j^2

Oké, de itt a jobb oldalon összeg van…

Hogy vagytok?

A java még hátra van…

Valószínűségi változók összegének varianciája általánosan (többtagú összegnél is hasonlóan):

$$Var(X+Y) = Var(X) + Var(Y) + 2Cov(X,Y)$$

Ha már itt vagyunk: $Var(X-Y)$-nál mi a helyzet?

$$Cov(X,Y) = E[(X-E(X))\cdot(Y-E(Y))] = E(X\cdot Y) - E(X)\cdot E(Y)$$

Ha a két valószínűségi változó független: $Cov(X,Y) = 0$

Térjünk vissza a véletlen hibákhoz!

A kérdés:

$$Var(\delta_j + \delta_k) = Var(\delta_j) + Var(\delta_k) + 2Cov(\delta_j, \delta_k)$$

$$Cov(\delta_j, \delta_k) = E\left[(\delta_j - E(\delta_k)) \cdot (\delta_k - E(\delta_k))\right]$$

Mivel $E(\delta_j) = 0$ és $E(\delta_k) = 0$

$$Cov(\delta_j, \delta_k) = E\left[(\delta_j - 0) \cdot (\delta_k - 0)\right]$$

Ha a véletlen hibák függetlenek: $Cov(\delta_j, \delta_k) = 0$

Így: $$Var(\delta_j + \delta_k) = Var(\delta_j) + Var(\delta_k)$$

Többtagú összegre: $$Var\left(\sum_{j=1}^{n} \delta_j\right) = \sum_{j=1}^{n} Var(\delta_j)$$

Tehát:

$$\sigma_F^2 \approx \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right)^2 \sigma_{x_j}^2$$

Ha csak szorzás-osztás van a képletben: $$\frac{\sigma_F^2}{F^2} \approx \sum_{j=1}^{r} \frac{\sigma_{x_j}^2}{x_j^2}$$

$$V = xyz$$

$$\frac{\sigma_V^2}{V^2} = \frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2} + \frac{\sigma_z^2}{z^2}$$

$$c_m = \frac{A_m c_{std}}{A_{std}}$$

$$\frac{\sigma_{c_m}^2}{c_m^2} = \frac{\sigma_{A_m}^2}{A_m^2} + \frac{\sigma_{c_{std}}^2}{c_{std}^2} + \frac{\sigma_{A_{std}}^2}{A_{std}^2}$$

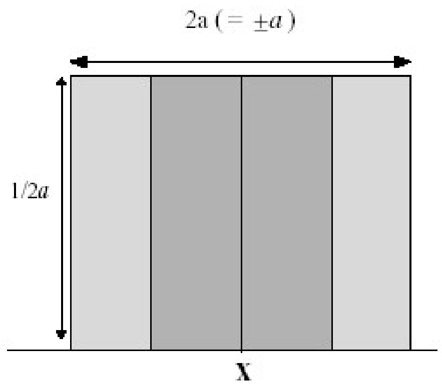
Honnan vegyük σ értékét?

Type A: ismételt mérések szórása
Type B: másképp

deklarált (pl. műszerkönyv)
leolvashatóság (jól szerkesztett műszernél)
eloszlás alapján
…

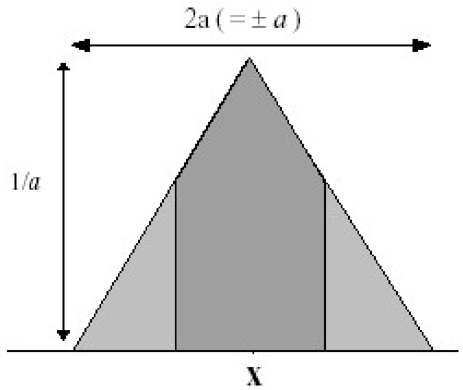
egyenletes eloszlásra

$$\sigma = \frac{a}{\sqrt{3}} = 0.577a$$



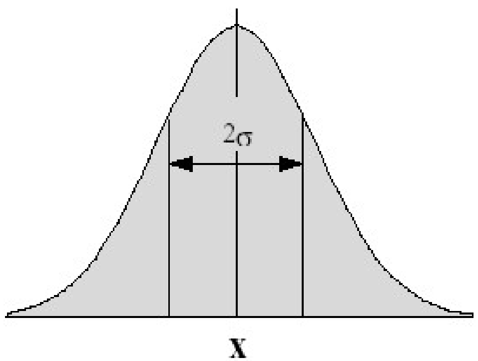
háromszögű eloszlásra

$$\sigma = \frac{a}{\sqrt{6}} = 0.408a$$

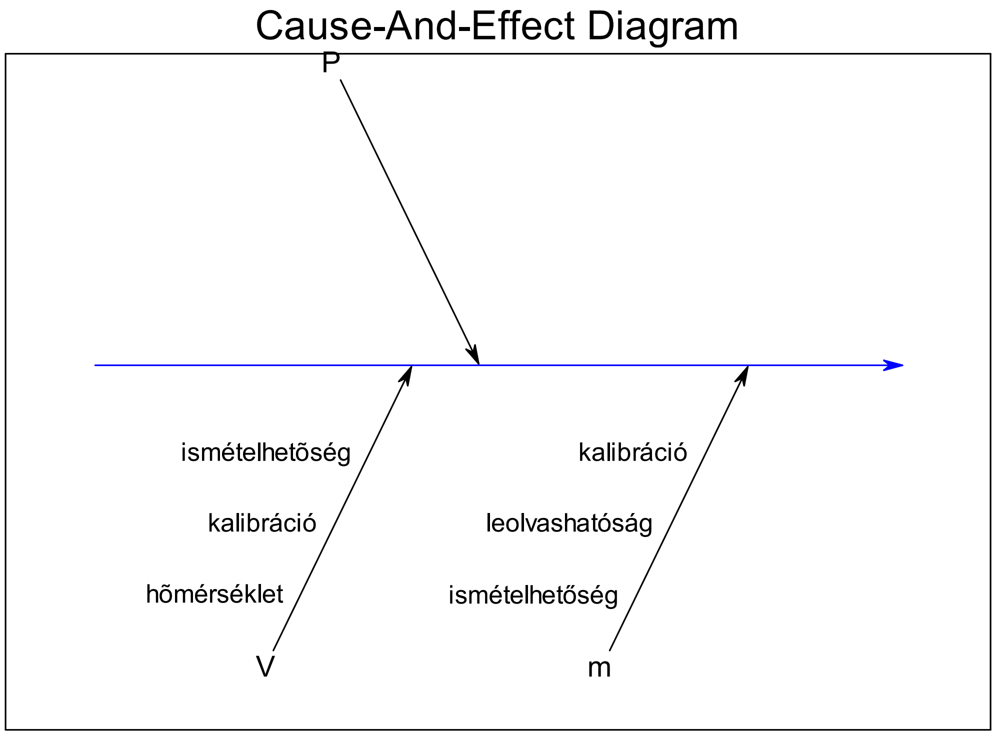


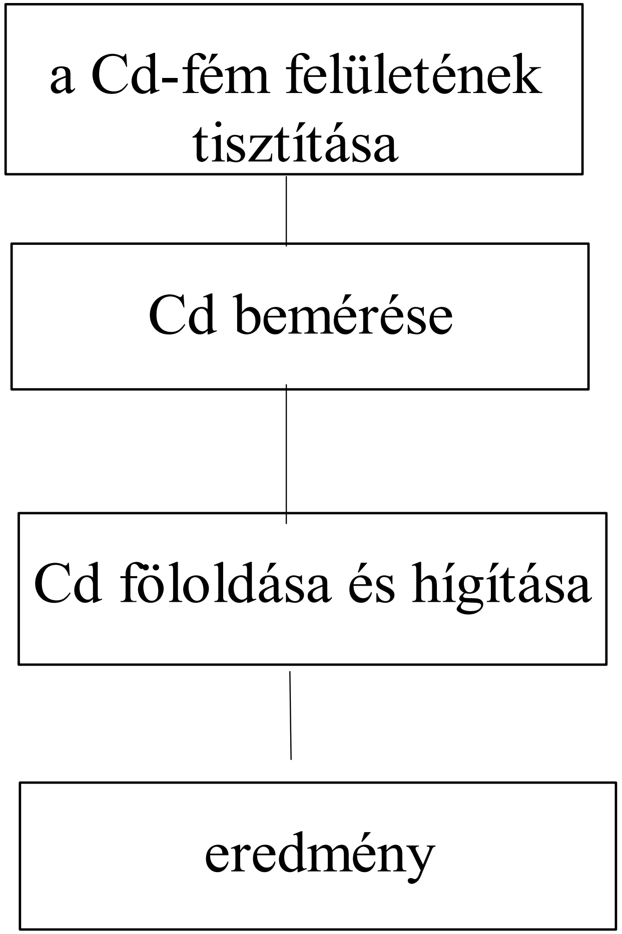
normális eloszlásra

$$\sigma = \frac{a}{\sqrt{9}} = 0.333a$$



1. példa
Fém kadmiumból készült atomabszorpciós standard oldat koncentrációjának hibája





$$c_{Cd}[mg/l] = \frac{1000[ml/l] \cdot m[mg] \cdot P}{V[ml]} \qquad \frac{\partial c_{Cd}}{\partial P} = \frac{c_{Cd}}{P}$$

$$\sigma_F^2 \approx \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right)^2 \sigma_{x_j}^2$$

$$\sigma_{c_{Cd}}^2 = \left(\frac{\partial c_{Cd}}{\partial P} \right)^2 \sigma_P^2 + \left(\frac{\partial c_{Cd}}{\partial m} \right)^2 \sigma_m^2 + \left(\frac{\partial c_{Cd}}{\partial V} \right)^2 \sigma_V^2$$

Ha csak szorzás-osztás van a képletben:

$$\frac{1}{c_{Cd}} \frac{\partial c_{Cd}}{\partial P} = \frac{1}{P} \qquad \frac{\sigma_{c_{Cd}}^2}{(c_{Cd})^2} = \frac{\sigma_P^2}{P^2} + \frac{\sigma_m^2}{m^2} + \frac{\sigma_V^2}{V^2}$$

$$\frac{\sigma^2_{c_{Cd}}}{(c_{Cd})^2} = \frac{\sigma^2_P}{P^2} + \frac{\sigma^2_m}{m^2} + \frac{\sigma^2_V}{V^2}$$

A hiba-komponensek nagyságának számszerűsítése

P (a Cd-fém tisztasága)

a beszállító szerint 99.99%±0.01%, azaz

0.9999±0.0001

egyéb információ híján egyenletes eloszlás

a=0.0001

$$\sigma_P = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 5.8 \cdot 10^{-5}$$

tömegmérés $m \approx 0.10028g$

a gyártó dokumentációja szerint

ismételhetőség

a digitális eszköz skálájának felbontóképessége (leolvasása)

a skála kalibrációja

brutto-tara

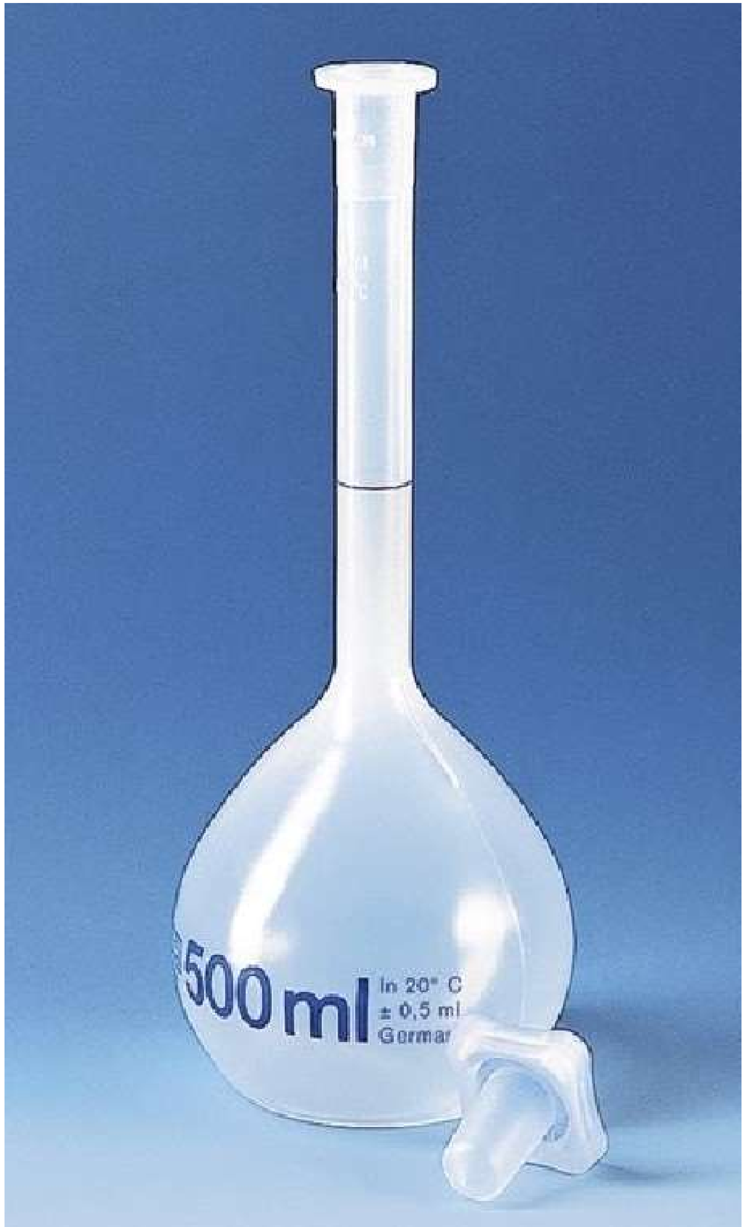
$$\sigma_m = 0.05\text{mg}$$

térfogat

a mérőlombik deklarált térfogatának hibája

a jelig töltés bizonytalansága

a kalibrációétól eltérő hőmérséklet


500 ml
In 20° C
± 0,5 ml


MBL
25
± 0.06
ml
B
ISO648
Ex 20°C
Made in U.K.

térfogat

a mérőlombik deklarált térfogatának hibája

a gyártó bizonylata szerint 100 ±0.1ml

a névleges érték közelében nagyobb valószínűséggel:

háromszög-eloszlás

$$\sigma = \frac{0.1\text{ml}}{\sqrt{6}} = 0.041\text{ml}$$

térfogat

a jelig töltés bizonytalansága (reprodukálhatóság)

10 ismétléssel s=0.02ml

térfogat

a kalibrációétól eltérő hőmérséklet 20 $\pm 4\,^{0}$C

a víz köbös hőtágulási együtthatója $2.1 \cdot 10^{-4}\ {}^{0}C^{-1}$
100ml-nél

$$a = 100 \cdot 4 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} = 0.084\text{ml} \qquad \sigma = \frac{0.084}{\sqrt{3}} = 0.0485\text{ml}$$

térfogat együtt

$$\sigma_V^2 = 0.041^2 + 0.02^2 + 0.0485^2 = 4.4 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ml}^2$$

$$\sigma_V = 0.067\,\mathrm{ml}$$

$$\frac{\sigma_{c_{Cd}}^2}{(c_{Cd})^2} = \frac{\sigma_P^2}{P^2} + \frac{\sigma_m^2}{m^2} + \frac{\sigma_V^2}{V^2}$$

$$\frac{\sigma_{c_{Cd}}^2}{c_{Cd}^2} = \frac{0.000058^2}{0.9999^2} + \left(\frac{0.05 \cdot 10^{-3}}{0.1}\right)^2 + \left(\frac{0.067}{100}\right)^2 = 6.9 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{\sigma_{c_{Cd}}}{c_{Cd}} = 8.4 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\sigma_{c_{Cd}}}{c_{Cd}} = 8.4 \cdot 10^{-4}$$

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} = \frac{1000 \cdot 0.1028 \cdot 0.9999}{100} = 1.0027\,\mathrm{g/l} = 1002.7\,\mathrm{mg/l}$$

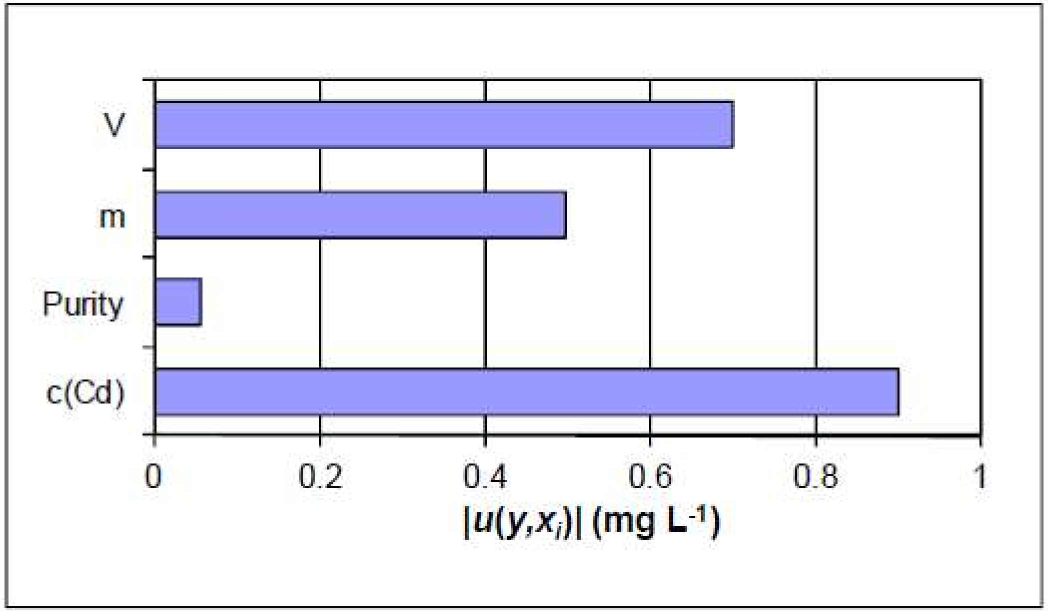
Combined standard uncertainty:

$$\sigma_{c_{Cd}} = 8.4 \cdot 10^{-4} \cdot 1002.7 = 0.84\,\mathrm{mg/l}$$

Expanded uncertainty (±): $\pm k \cdot \sigma_{c_{Cd}}$

intervallum, amiben a változó nagy valószínűséggel benne van

k mennyi legyen?


V
m
Purity
c(Cd)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
|u(y,xi)| (mg L-1)

2. példa
NaOH mérőoldat faktorozása kálium-hidrogén-ftaláttal (KHP)

1. Az eljárás áttekintése

KHP bemérése

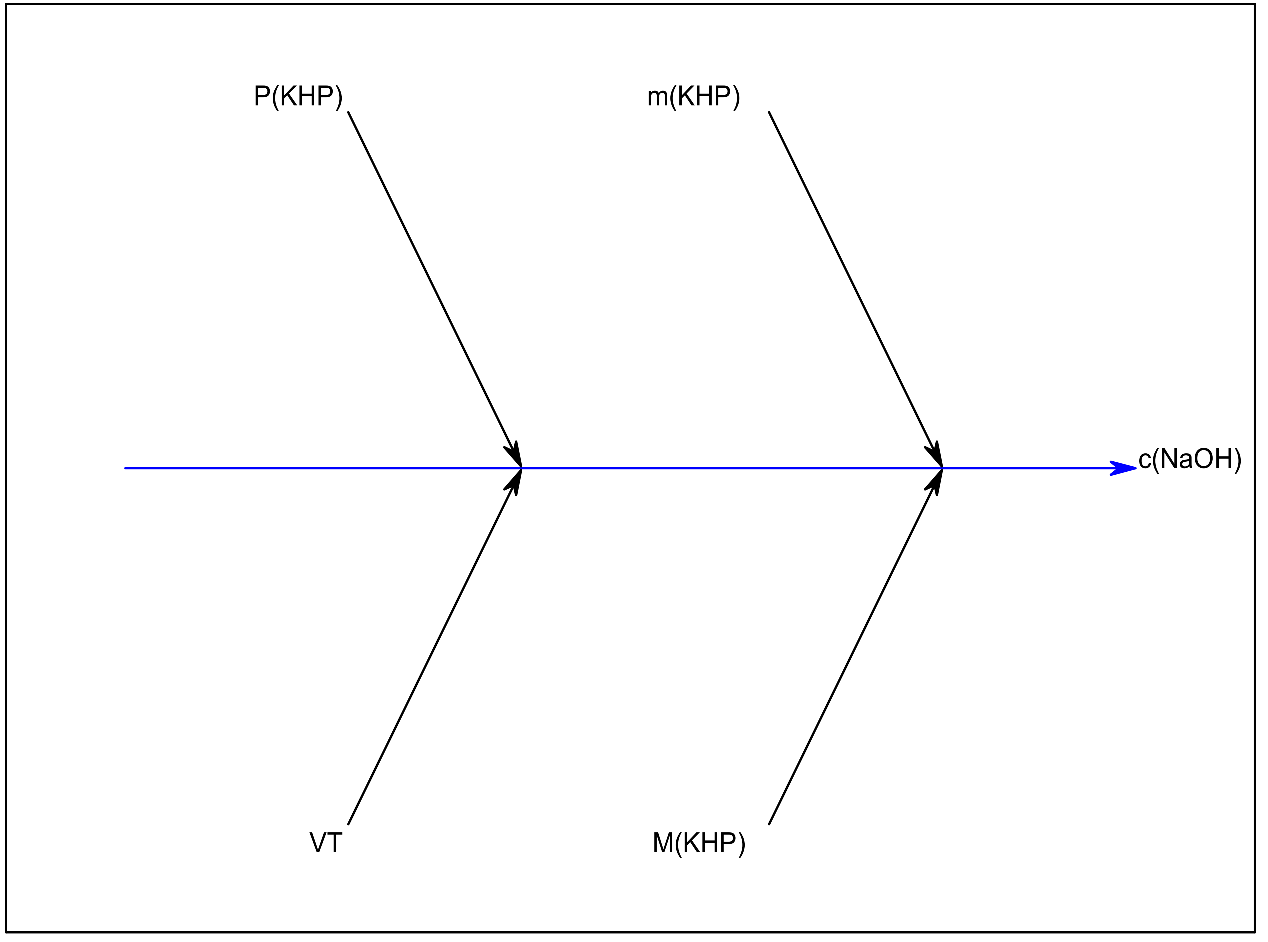
NaOH oldat készítése

titrálás

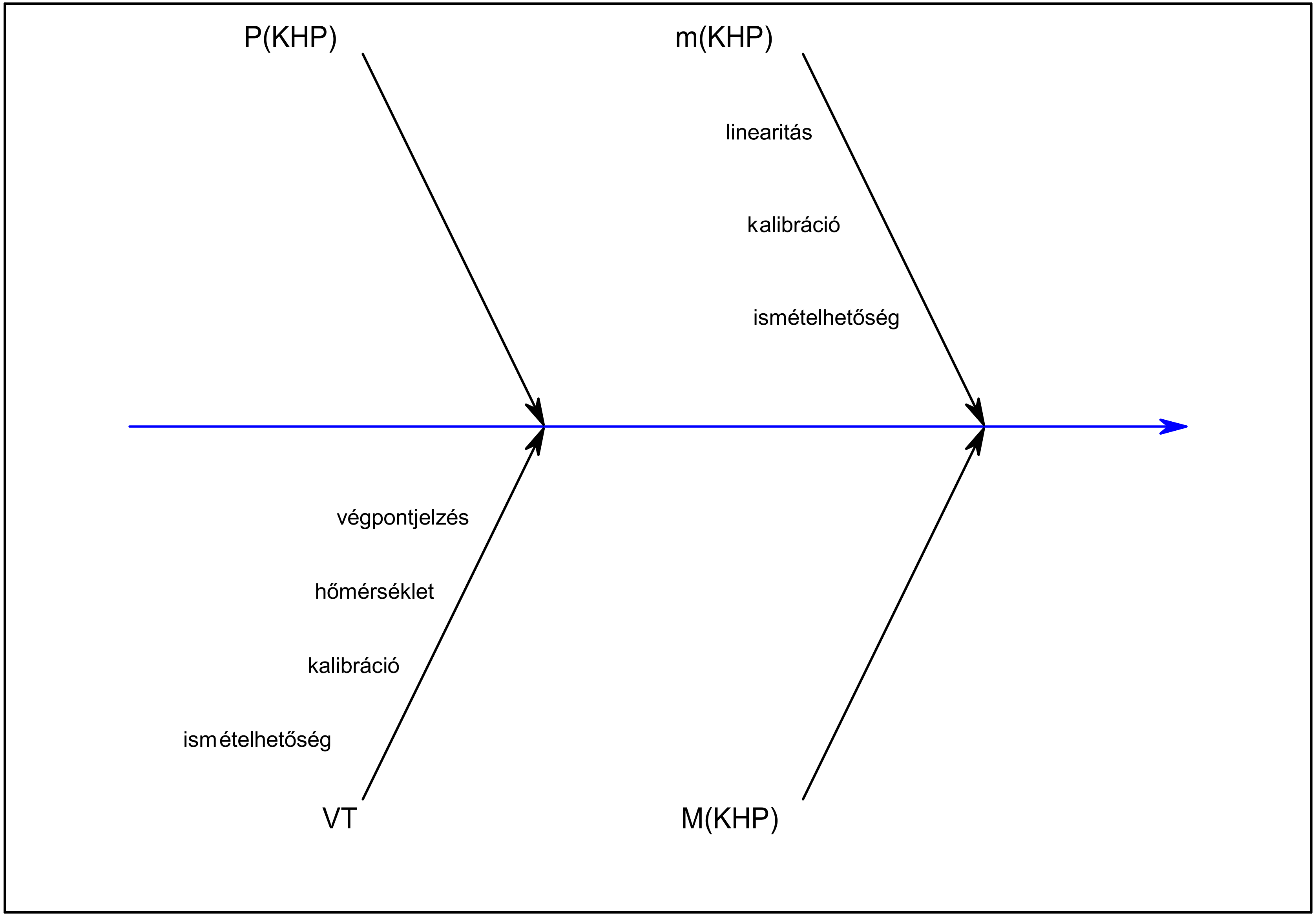
számolás

$$c_{NaOH}[\mathrm{mol/l}] = \frac{1000[\mathrm{ml/l}] \cdot m_{KHP}[\mathrm{g}] \cdot P_{KHP}[\mathrm{g/g}]}{M_{KHP}[\mathrm{g/mol}] \cdot V_T[\mathrm{ml}]}$$

2. Ishikawa diagram



Cause-And-Effect Diagram



3. A hiba-komponensek számszerűsítése

ismételhetőség: validálás szerint 0.05% $\frac{\sigma}{x} = 0.0005$

KHP tömege

egy tömegmérés

deklarált hiba ±0.15mg $\sigma = \frac{0.15\text{mg}}{\sqrt{3}} = 0.09\text{mg}$

$$m_{KHP} = m_{brutto} - m_{tara} = 60.5450 - 60.1562 = 0.3888$$

$$\sigma^2_{m_{KHP}} = 2 \cdot 0.09^2 = 0.0162\text{mg}^2$$

$$\sigma_{m_{KHP}} = \sqrt{2 \cdot 0.09^2} = 0.13\text{mg}$$

KHP tisztasága

$$P_{KHP} = 1.0000 \pm 0.0005$$

$$\sigma_P = \frac{\sigma_P}{P} = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029$$

$$\sigma_P^2 = \left(\frac{\sigma_P}{P}\right) = 8.41 \cdot 10^{-10}$$

KHP moltömege

elem	atomtömeg	deklarált bizonytalanság	$\sigma = a/\sqrt{3}$
C	12.0107	±0.0008	0.00046
H	1.00794	±0.00007	0.000040
O	15.9994	±0.0003	0.00017
K	39.0983	±0.0001	0.000058

Nem függetlenek!

elem	atomtömeg	M	σ
C_8	8*12.0107	96.0856	0.00368
H_5	5*1.00794	5.0397	0.00020
O_4	4*15.9994	63.9976	0.00068
K	1*39.0983	39.0983	0.000058

$$M_{KHP} = 8\cdot 12.0107 + 5\cdot 1.00794 + 4\cdot 15.9994 + 39.0983 = 204.2212 \text{g/mol}$$

$$\sigma_M^2 = (8\cdot 0.00046)^2 + (5\cdot 0.0004)^2 + (4\cdot 0.0017)^2 + (0.000058)^2 =$$

$$= 1.444\cdot 10^{-5}$$

$$\sigma_M = \sqrt{1.444\cdot 10^{-5}} = 0.0038 \text{g/mol}$$

A NaOH oldat fogyása (V_T)

20 ml-es bürettára ±0.03ml

$$\sigma_V = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012 \text{ ml}$$

Hőmérséklet

±3^{0}C (95% konf. int.)
hőtágulási együttható a vízre: $2.1 \cdot 10^{-4}\ {}^0C^{-1}$

19 ml fogyást feltételezve:

$$\sigma_V = \frac{19\left[\text{ml}\right] \cdot 2.1 \cdot 10^{-4}\left[{}^0C^{-1}\right] \cdot 3\left[{}^0C\right]}{1.96} = 0.006 \text{ ml}$$

A végpont-észlelés rendszeres hibája elhanyagolható a körülmények (Ar védőgáz) miatt

$$\sigma_{V_T}^2 = 0.012^2 + 0.006^2 = 1.8 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{ml}^2$$

$$\sigma_{V_T} = 0.013\,\mathrm{ml}$$

$$c_{NaOH}\left[\mathrm{mol}/\mathrm{l}\right] = \frac{1000\left[\mathrm{ml}/\mathrm{l}\right] \cdot m_{KHP}\left[\mathrm{g}\right] \cdot P_{KHP}\left[\mathrm{g}/\mathrm{g}\right]}{M_{KHP}\left[\mathrm{g}/\mathrm{mol}\right] \cdot V_T\left[\mathrm{ml}\right]}$$

$$c_{NaOH}[\mathrm{mol/l}] = \frac{1000[\mathrm{ml/l}] \cdot m_{KHP}[\mathrm{g}] \cdot P_{KHP}[\mathrm{g/g}]}{M_{KHP}[\mathrm{g/mol}] \cdot V_T[\mathrm{ml}]} =$$

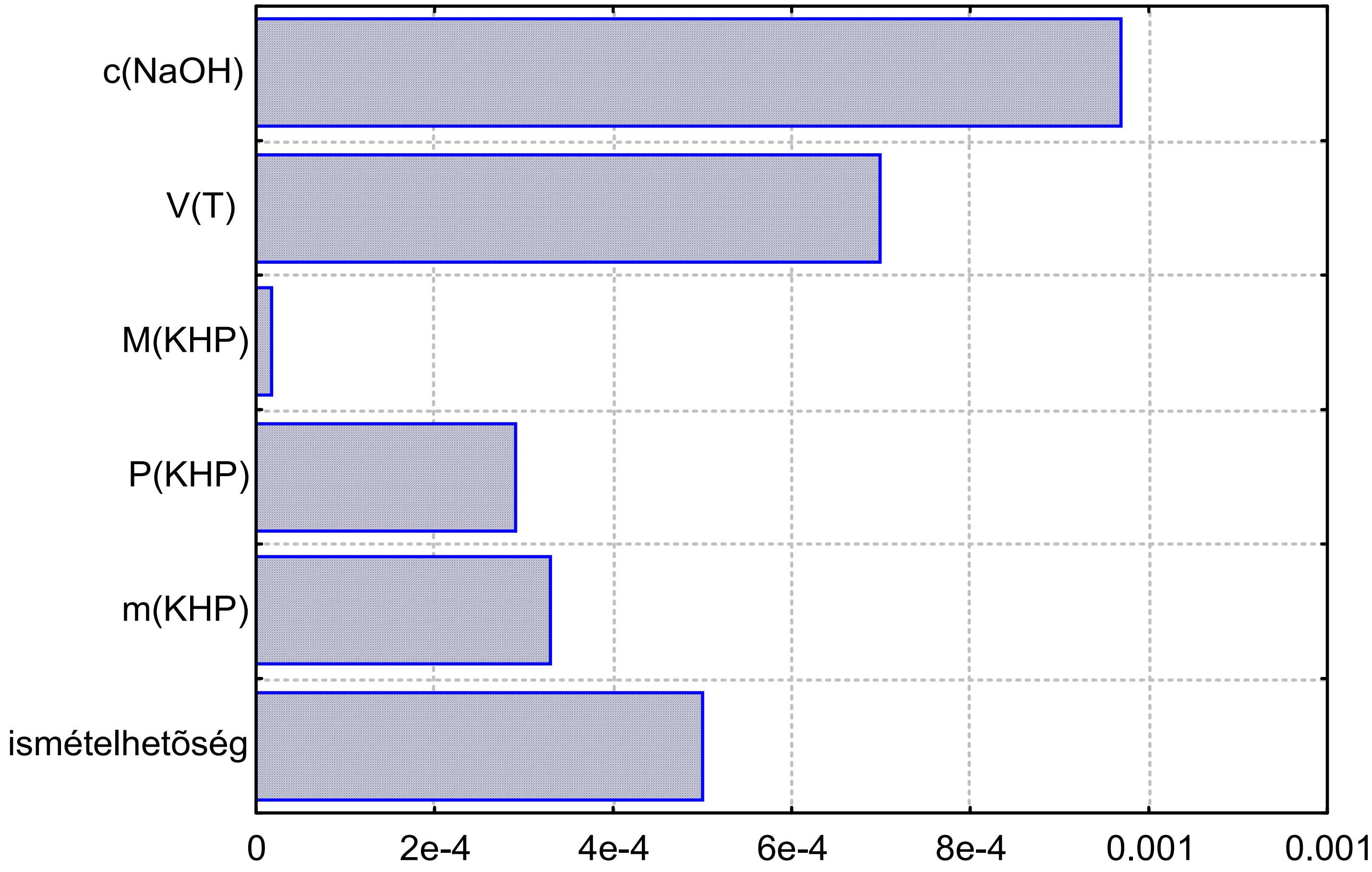
$$= \frac{1000 \cdot 0.3888 \cdot 1.0}{204.2212 \cdot 18.64} = 0.10214 \ \mathrm{mol/l}$$

$$\frac{\sigma_c}{c} = \sqrt{0.0005^2 + 0.00033^2 + 0.00029^2 + 0.000019^2 + 0.0007^2} =$$

$$= \sqrt{9.33 \cdot 10^{-7}} = 0.00097$$

	érték	σ	σ/x
ismételhetőség	1.0	0.0005	0.0005
m_{KHP}	0.3888g	0.00013	0.00033
P_{KHP}	1.0	0.00029	0.00029
M_{KHP}	204.2212	0.0038	0.000019
V_T	18.64	0.013	0.0007

$$\sigma_c = c_{NaOH} \cdot \frac{\sigma_c}{c_{NaOH}} = 0.10214 \cdot 0.00097 = 0.00010 \text{mol/l}$$



3. példa
HCl mérőoldat faktorozása NaOH mérőoldattal, amit kálium-hidrogén-ftaláttal (KHP) faktoroztak

KHP bemérése

titrálás NaOH-dal

HCl minta vétele

HCl minta titrálása NaOH-dal

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCL}} \left[\mathrm{mol/l}\right]$$

ismételhetőség: validálás szerint 0.1% $\frac{\sigma}{x} = 0.001$

KHP tömegének és tisztaságának

NaOH titrálás

hibája az előző példa szerint

A NaOH oldat fogyása a HCl minta titrálásakor(V_T)

20 ml-es bürettára ±0.03ml $\sigma_V = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012\text{ml}$

Hőmérséklet

a kalibrációétól eltérő hőmérséklet 20 ±4^{0}C
hőtágulási együttható a vízre: $2.1 \cdot 10^{-4}\ {}^0\text{C}^{-1}$

15 ml fogyást feltételezve:

$$\sigma_V = 15[\text{ml}] \cdot 2.1 \cdot 10^{-4}\left[{}^0\text{C}^{-1}\right] \cdot 4\left[{}^0\text{C}\right] / \sqrt{3} = 0.007\text{ml}$$

A végpont-észlelés hibája elhanyagolható a körülmények (Ar védőgáz) miatt

$$\sigma_{V_T}^2 = 0.012^2 + 0.007^2 = 1.93 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{ml}^2$$

$$\sigma_{V_T} = 0.014\,\mathrm{ml}$$

A HCl térfogati beméréséenek hibája

15±0.02 ml pipetta $\quad \sigma = \dfrac{0.02}{\sqrt{6}} = 0.008\,\mathrm{ml}$

hőmérséklet 20±4^{0}C $\quad \sigma = \dfrac{15 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{\sqrt{3}} = 0.007\,\mathrm{ml}$

$$\sigma_{V_{HCl}} = \sqrt{0.008^2 + 0.007^2} = 0.011\,\mathrm{ml}$$

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCL}} [\text{mol/l}]$$

V_{T1} a KHP NaOH-fogyása
V_{T2} a HCl minta NaOH-fogyása

	x	σ	σ/x
ismételhetőség	1.0	0.001	0.001
m_{KHP}	0.3888g	0.00013	0.00033
P_{KHP}	1.0	0.00029	0.00029
M_{KHP}	204.2212	0.0038	0.000019
V_{T1}	18.64	0.013	0.0007
V_{T2}	14.89	0.014	0.00094
V_{HCl}	15	0.011	0.00073
c_{HCL}	0.101	0.00018	0.0018

$$\frac{\sigma_{c_{HCl}}}{c_{HCl}} = \sqrt{0.001^2 + 0.00033^2 + 0.00029^2 + 0.000019^2 + 0.0007^2 + 0.00094^2} =$$

$$= 0.0018$$

$$\sigma_{c_{HCl}} = 0.0018 \cdot 0.1013 \approx 0.00018\,\text{mol/l}$$