

NIEPEWNOŚĆ POMIARU ANALITYCZNEGO



Autorzy:

dr Katarzyna Madej

dr Andrzej Olech

dr Jolanta Kochana

PRZYKŁADY WYZNACZANIA NIEPEWNOŚCI

PLAN WYKŁADU

1. Wprowadzenie
2. Wielkości opisujące precyzję i dokładność pomiarów, definicja niepewności pomiaru
3. Rozkłady prawdopodobieństwa – r. Gaussa i r. prostokątny
4. Prawo przenoszenia (propagacji) niepewności
5. Dwie szczególne postaci prawa propagacji niepewności

PLAN WYKŁADU - cd

6. Przykłady obliczeń niepewności

- a. niepewność oznaczenia wagowego
- b. niepewność stężenia roztworu sporządzanego metodą wagową w kolbie miarowej
- c. niepewność wyznaczania pojemności naczyń miarowych oraz ich współmierności
- d. niepewność wyniku mianowania roztworu
- e. niepewność wyniku miareczkowania

7. Podsumowanie, wnioski

Prezentację opracowano w oparciu o następujące pozycje:

1. Barry N. Taylor and Chris E. Kuyatt – „Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results”, 1994 – <http://physics.nist.gov/Pubs/guidelines/TN1297/tn1297s.pdf>
2. Henryk Szydłowski – „Niepewności w pomiarach. Międzynarodowe standardy w praktyce”, UAM, Wydawnictwo Naukowe, Poznań 2001.
3. Ewa Bulska – „*Niepewność wyniku pomiaru*”, Analityka, nr 3, 2003.
4. Anna Kujawska, Paweł Fotowicz – „*Obliczanie niepewności metodą sumowania niezależnych zmiennych losowych*”, Analityka, nr 3, 2003.

WPROWADZENIE

1995 r. – uzgodnienie międzynarodowych norm dotyczących „niepewności w pomiarach”

ISO (International Organization for Standardization)

„Guide to Expression of Uncertainty in Measurement”

„Uncertainty of Measurement in Calibration”

„Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”

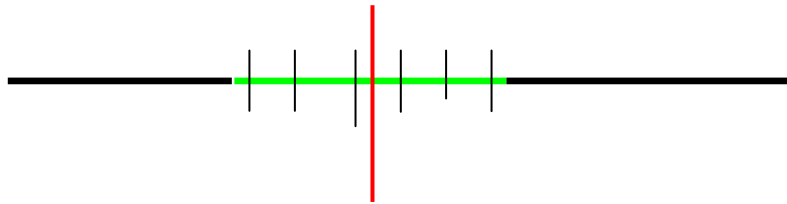
Powyższe dokumenty przetłumaczono w Głównym Urzędzie Miar.

Wielkości opisujące precyzję i dokładność pomiarów

- Niepewność przypadkowa → dawniej błąd przypadkowy
 - Niepewność systematyczna
 - Błąd systematyczny
- dawniej
błąd systematyczny
- Błąd grubo

Niepewność pomiaru $u(x)$ (uncertainty in measurement) -

jest to wielkość wyznaczająca przedział liczbowy, w którym wartość prawdziwa leży z określonym, dużym prawdopodobieństwem



Na $u(x)$ składa się:

- niepewność systematyczna (są to głównie niepewności kalibracji i rozdzielczości przyrządu pomiarowego)
- niepewność przypadkowa (miara rozrzutu wyników pomiaru)

Rozrzut wyników pomiaru może być wyrażony poprzez odchylenie standardowe $s(x)$.

Jeżeli zostało wykonanych n pomiarów: x_1, \dots, x_n wielkości x , to najprostszym sposobem ich scharakteryzowania jest obliczenie:

1. średniej arytmetycznej $x_{\acute{s}r}$
2. odchylenia standardowego pojedynczego pomiaru $s(x)$
3. odchylenia standardowego średniej $s(x_{\acute{s}r})$

$$\text{ad 1)} \quad x_{\acute{s}r} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\text{ad 2)} \quad s(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{\acute{s}r})^2}$$

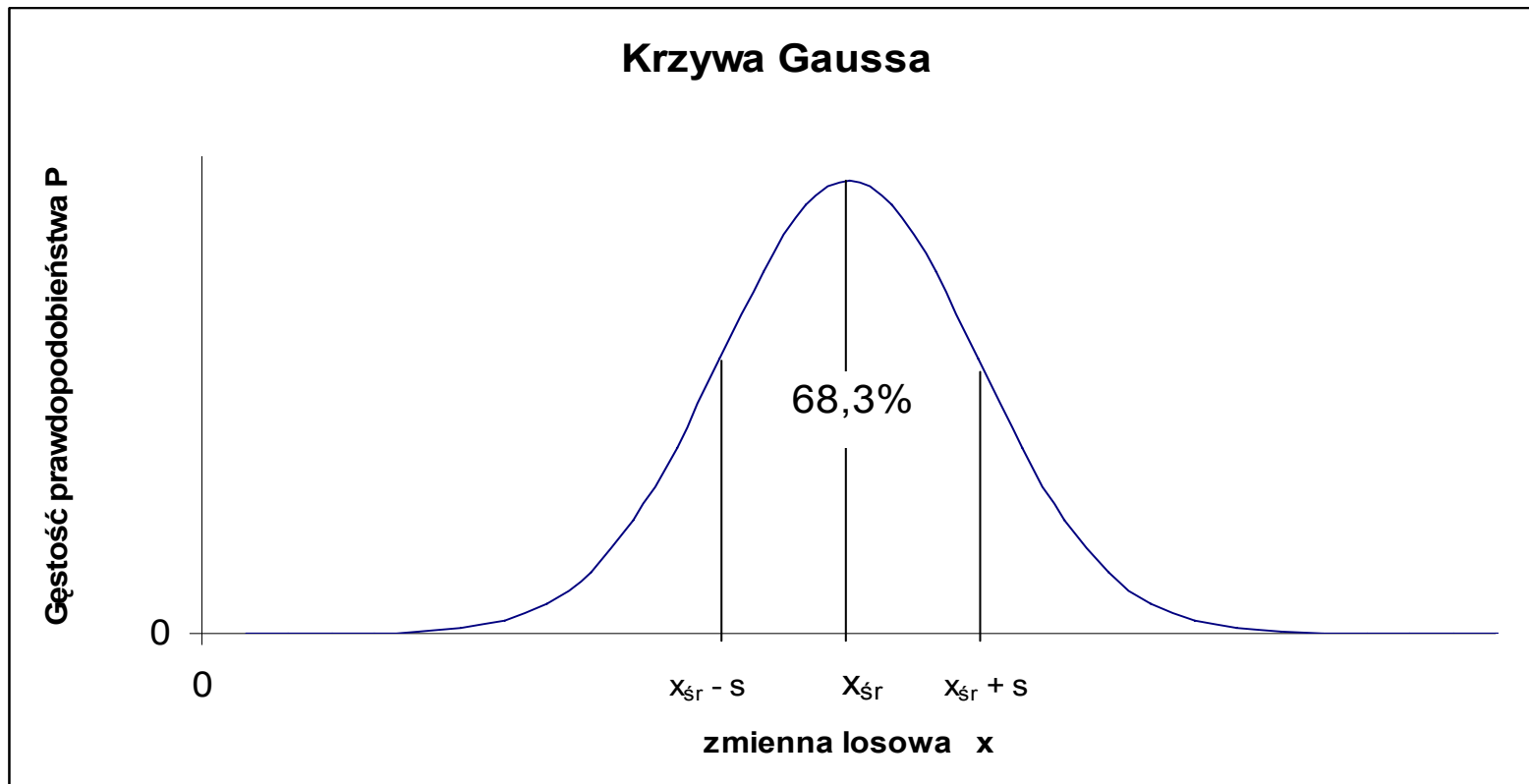
$$\text{ad 3)} \quad s(x_{\acute{s}r}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}$$

Rozkłady Gaussa i prostokątny – rozkłady prawdopodobieństwa

Rozkład prawdopodobieństwa zmiennej losowej x – funkcja przyporządkowująca wartościom zmiennej losowej x prawdopodobieństwo przyjęcia danej wartości przez tę zmienną

Rozkład Gaussa

- gdy mierzymy pewną wielkość x (zmienną losową) wiele razy, a otrzymane wyniki podlegają rozrzutowi statystycznemu, to ten rozrzut najczęściej dobrze opisuje funkcja Gaussa



- $\langle x_{\text{śr}} - s(x), x_{\text{śr}} + s(x) \rangle$ - przedział ufności, który zawiera 68,3% wszystkich wyników pomiarowych

Niepewność standardowa $u(\mathbf{x})$

$$u(\mathbf{x}) = s(\mathbf{x})$$

np. wyznaczanie pojemności kolby na 100 mL

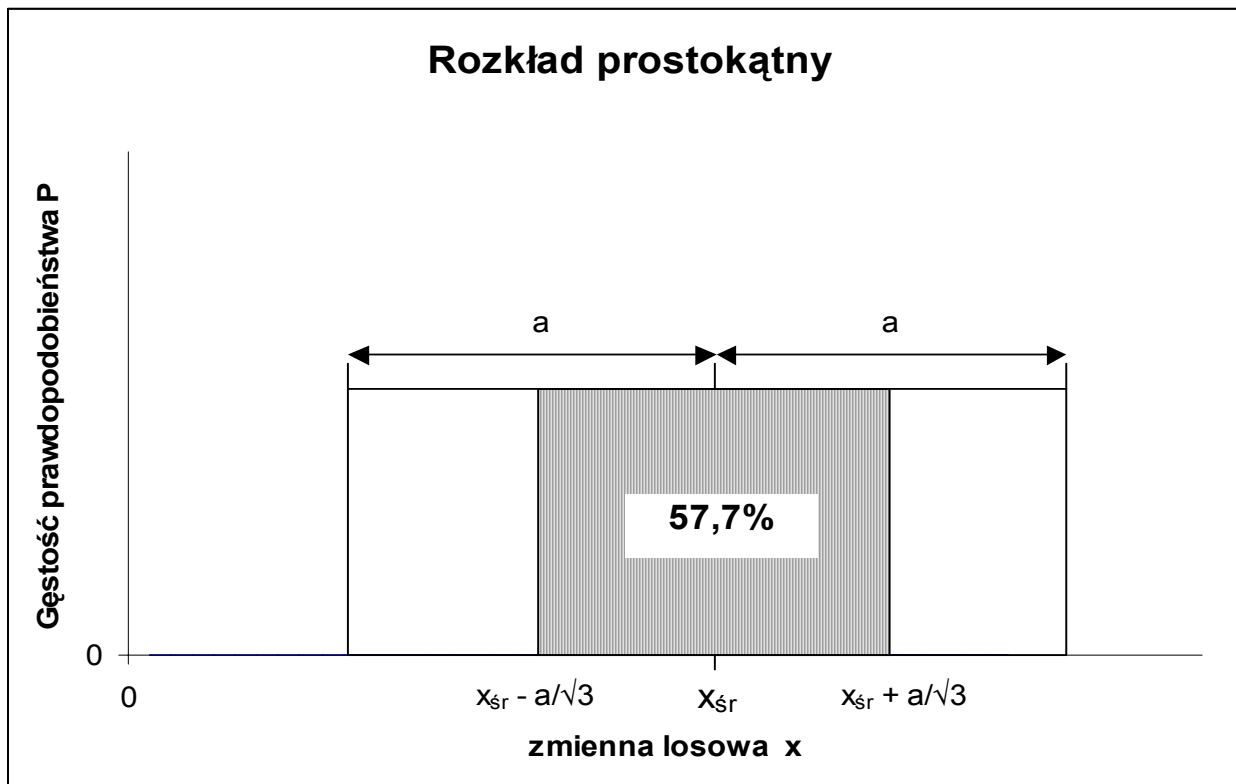
101,1 mL \pm 0,8 mL ($\pm s(\mathbf{x})$ odpowiada ok. 68 %)

\pm 1,6 mL ($\pm 2 s(\mathbf{x})$ odpowiada ok. 95 %)

\pm 2,4 mL ($\pm 3 s(\mathbf{x})$ odpowiada ok. 99,7 %)

Rozkład prostokątny (jednostajny)

- gdy nie występuje rozrzut statystyczny wyników, tzn. kolejne pomiary prowadzą do wyniku: $x = x_1 = x_2 = x_3 = x_{\text{śr}}$, to głównym przyczynkiem niepewności jest niepewność wzorcowania a (działka elementarna)
np. biureta $a = 0,1 \text{ mL}$, termometr lab. $a = 1^\circ\text{C}$, waga analit. $a = 0,1 \text{ mg}$



$\langle x_{\text{śr}} - a/\sqrt{3}, x_{\text{śr}} + a/\sqrt{3} \rangle$ - przedział ufności, który zawiera 57,7 %
wszystkich wyników pomiarowych ¹²

Niepewność standardowa $u(x)$

$$u(x) = s(x) = a/\sqrt{3}$$

np. pomiar objętości zużytego titranta w PK
miareczkowania, $a = 0,1$ mL

$$V = 18,75 \text{ mL} \pm 0,06 \text{ mL} \quad (\pm u(x) \text{ odpowiada tu ok. } 58\%)$$

Prawo przenoszenia (propagacji) niepewności

$$y = f(x_1, \dots, x_N)$$

gdzie: y – wielkość wyznaczana (pośrednio)

x_i ($i = 1 \dots N$) – wielkości mierzone bezpośrednio

Jeżeli y jest funkcją N zmiennych niezależnych x_i , to wariancja (s_y^2) funkcji y jest sumą wariancji (s_i^2) tych zmiennych pomnożonych przez wartości odpowiednich pochodnych cząstkowych, podniesione do kwadratu. Określa to prawo przenoszenia niepewności wyrażone wzorem:

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \right)^2 s_1^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_N} \right)^2 s_N^2$$

Jako miary wariancji s_i^2 przyjmujemy wartości $u^2(x_i)$ (gdzie $u(x_i)$ to niepewność pomiaru i -tej wielkości x_i), a obliczoną stąd wartość s_y nazywamy **złożoną niepewnością standardową $u_c(y)$**

W dwóch szczególnych przypadkach prawo propagacji niepewności przyjmuje prostszą postać:

A. Jeśli $y = x_1 + x_2$ lub $y = x_1 - x_2$, to

$$s_y^2 = s_1^2 + s_2^2 \text{ czyli } u_c(y) = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2)}$$

B. Jeśli $y = x_1 \cdot x_2$ lub $y = \frac{x_1}{x_2}$, to $\left(\frac{s_y}{y}\right)^2 = \left(\frac{s_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{s_2}{x_2}\right)^2$

czyli
$$u_c(y) = y \cdot \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2}$$

Stąd w drugim przypadku (B) wprowadza się pojęcie względnych niepewności standardowych.

Są to:

**względna niepewność standardowa $u(x_i)/x_i$
(relative standard uncertainty) –**
niepewność wyniku zmiennej x_i podzielona przez wartość x_i

**względna złożona niepewność standardowa $u_c(y)/y$
(relative combined standard uncertainty) –**
niepewność wyniku pomiaru pośredniego y podzielona przez wartość y

Wynik końcowy

$$\text{Wynik} = y \pm u_c(y) \quad (P = 68\%)$$

Częściej wynik końcowy podaje się z prawdopodobieństwem (P) większym, np. $P = 95\%$ lub $P = 99\%$

$$\text{Wynik końcowy} = y \pm U(y)$$

gdzie: **$U(y)$** – niepewność rozszerzona (expanded uncertainty)

$$U(y) = k \cdot u_c(y); \quad k - \text{współczynnik rozszerzenia} \\ \text{(coverage factor)}$$

$$k = 2 \quad \text{dla} \quad P = 95\%$$

$$k = 3 \quad \text{dla} \quad P = 99\%$$

Przykłady obliczania niepewności wyniku dla konkretnych przypadków pomiarów

1. Niepewność oznaczenia wagowego substancji

✓ **I etap:** ważenie pustego tygla

II etap: operacje analityczne (rozcieńczanie, strącanie, sączenie, prażenie lub suszenie osadu)

✓ **III etap:** ważenie tygla z osadem

$$m_{\text{pierw}} = a \cdot m_{\text{osadu}} = a (m_{\text{tygla z os}} - m_{\text{tygla}})$$

a – mnożnik analityczny = $z \cdot M_{\text{pierw}} / M_{\text{związku}}$

np. $a = 0,5885$ (dla oznaczania Ba w postaci siarczanu)

Pomiar masy na wadze analitycznej:

Na wynik pomiaru masy wpływają:

- niepewność wskazania wagi dla danej masy (można zaniedbać dla wag pracujących pod stałym obciążeniem)
- rozdzielczość wskazania wagi (0,1 mg)
- rozrzut wskazań wagi (0,2 mg)

Po przeliczeniu na niepewności standardowe:

$$u_1(m) = 0,1 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0,058 \text{ mg (rozkład prostokątny)}$$

$$u_2(m) = 0,2 \text{ mg (rozkład normalny)}$$

Złożona niepewność standardowa dla m_{pierw} :

$$u_c(m_{\text{pierw}}) = \sqrt{\left(\frac{\partial m_{\text{pierw}}}{\partial m_{\text{osadu}}}\right)^2 \cdot u^2(m_{\text{osadu}})} = a \cdot u(m_{\text{osadu}})$$

Niepewność standardowa dla $m_{\text{osadu}} = m_{\text{tygla z os}} - m_{\text{tygla}}$

$$u(m_{\text{osadu}}) = \sqrt{u^2(m_{\text{tygla z os}}) + u^2(m_{\text{tygla}})}$$

Niepewność standardowa wazień:

$$u(m_{\text{tygla z os}}) = u(m_{\text{tygla}}) = \sqrt{0,058^2 + 0,2^2} = 0,21 \text{ mg}$$

$$u(m_{\text{osadu}}) = \sqrt{0,21^2 + 0,21^2} = 0,29 \text{ mg}$$

Złożona niepewność standardowa dla m_{Ba} :

$$u_c(m_{\text{Ba}}) = 0,5885 \cdot 0,29 \text{ mg} = 0,17 \text{ mg} = 0,00017 \text{ g} \quad (P = 68\%)$$

gdy np. masa osadu = 0,3738 g

$$m_{\text{Ba}} = a \cdot m_{\text{osadu}} = 0,5885 \cdot 0,3738 \text{ g} = 0,21998 \text{ g} \approx 0,2200 \text{ g}$$

Zazwyczaj podając ostateczny wynik przyjmujemy wyższą wartość prawdopodobieństwa P , np. $P = 95\%$, i wówczas obliczamy **niepewność rozszerzoną $U(y)$:**

$$U(y) = k \cdot u_c(y) \quad (\mathbf{k \text{ nazywamy współczynnikiem rozszerzenia})$$

W przypadku oznaczenia Ba:

$$U(m_{\text{Ba}}) = k \cdot u_c(m_{\text{Ba}}) = 2 \cdot 0,00017 \text{ g} = 0,00034 \text{ g}$$

($k = 2$ dla $P = 95\%$)

$$\underline{\underline{m_{\text{Ba}} = (0,2200 \pm 0,0003) \text{ g}}}$$

2. Niepewność wyznaczania stężenia roztworu sporządzanego metodą wagową

- ✓ **I etap:** ważenie pustego naczynia wagowego

- ✓ **II etap:** ważenie naczynia wagowego z odważką substancji

- III etap:** przeniesienie ilościowej odważki do kolby miarowej, rozpuszczenie w wodzie

- ✓ **IV etap:** dopełnienie kolby miarowej wodą do kreski i wymieszanie

$$c = \frac{m \cdot p}{M \cdot V_R}$$

gdzie: m – masa odważki substancji

p – stopień czystości tej substancji (zakładamy $p = 1$)

M – masa molowa związku (np. dla KBrO_3 równa 167,000 g/mol)
(niepewność $u(M)$ jest do pominięcia)

V_R – objętość roztworu

$$c = f(m, V_R)$$

Niepewność standardowa ważenia dla m_{odw} :

$$u(m_{\text{odw}}) = \sqrt{u^2(m_{\text{nacz+odw}}) + u^2(m_{\text{nacz}})} = 0,29 \text{ mg}$$

Pomiar objętości roztworu V_R :

Na objętość sporządzanego roztworu mogą mieć wpływ:

- niepewność kalibracji kolby

(dla kolby $0,5 \text{ dm}^3 \pm 0,5 \text{ cm}^3$, dla kolby $1 \text{ dm}^3 \pm 0,8 \text{ cm}^3$)

- poprawka temperaturowa dla szkła ($0,052 \text{ cm}^3$; dla $\Delta T = \pm 4^\circ\text{C}$)

- niepewność dopełniania kolby do kreski

(dla kolby $0,5 \text{ dm}^3 \pm 0,35 \text{ cm}^3$, dla kolby $1 \text{ dm}^3 \pm 0,5 \text{ cm}^3$)

- poprawka temperaturowa dla roztworu ($0,4 \text{ cm}^3$; dla $\Delta T = \pm 4^\circ\text{C}$)

Po przeliczeniu na niepewności standardowe:

$$u_1(V) = 0,5 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,289 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_2(V) = 0,052 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,030 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_3(V) = 0,35 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,202 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_4(V) = 0,4 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,231 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

Niepewność standardowa dla V_R :

$$u(V_R) = \sqrt{u_1^2(V) + u_3^2(V) + u_4^2(V)} = \sqrt{0,289^2 + 0,202^2 + 0,231^2} = 0,42 \text{ cm}^3$$

$$c = \frac{m_{\text{KBrO}_3}}{M \cdot V_R}, \quad M = 167,000 \text{ g/mol}$$

Złożona niepewność standardowa c_{KBrO_3} :

$$u_c(c_{\text{KBrO}_3}) = c_{\text{KBrO}_3} \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{KBrO}_3})}{m_{\text{KBrO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_R)}{V_R}\right)^2}$$

Dla $m_{\text{KBrO}_3} = 1,3900 \text{ g}$ mamy $c_{\text{KBrO}_3} = 0,016647 \text{ mol/dm}^3$

stąd:

$$u_c(c_{\text{KBrO}_3}) = 0,016647 \sqrt{\left(\frac{2,9 \cdot 10^{-4}}{1,39}\right)^2 + \left(\frac{0,42}{500}\right)^2} =$$

$$0,016647 \sqrt{(2,1 \cdot 10^{-4})^2 + (8,4 \cdot 10^{-4})^2} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Niepewność rozszerzona dla c_{KBrO_3} :

$$U(c_{\text{KBrO}_3}) = k \cdot u_c(c_{\text{KBrO}_3})$$

$$\text{dla } P = 95\% \quad k = 2$$

$$U(c_{\text{KBrO}_3}) = 2 \cdot 0,000014 \text{ mol/dm}^3 = 0,00003 \text{ mol/dm}^3$$

$$\underline{\underline{C_{\text{KBrO}_3} = (0,01665 \pm 0,00003) \text{ mol/dm}^3}}$$

3. Niepewność wyznaczania pojemności naczyń miarowych

❖ Niepewność wyznaczania pojemności kolby miarowej na 100 mL

I etap: kilkakrotne (np. 6 razy) zważenie czystej, pustej i suchej kolby

II etap: pomiar (np. 8 razy) masy kolby napełnianej do kreski wodą destylowaną o znanej temperaturze

Z pomiarów obliczamy:

- $m_{K,śr}$
- masy wody wypełniającej kolbę $m_{W_i} = m_{K+W_i} - m_{K,śr}$

W przypadku zmiennej temperatury w czasie pomiarów, m_{W_i} przeliczamy na objętości wody V_{W_i} , tj.

$$V_{W_i} = \frac{m_{W_i}}{\rho'(T_i)} = m_{W_i} \cdot \frac{1}{\rho'(T_i)} = m_{W_i} \cdot \frac{1000}{1000 - \sum \Delta m(T_i)}$$

Złożona niepewność standardowa objętości wody wypełniającej kolbę $V_{wi,śr} = V_K$:

$$u_c(V_K) = V_K \cdot \sqrt{\left(\frac{u(m_w)}{m_w}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho'(T))}{\rho'(T)}\right)^2}$$

Niepewność standardowa masy wody wypełniającej kolbę

m_w :

$$u(m_W) = \sqrt{u^2(m_{K,śr}) + u^2(m_{K+W,śr})}$$

Pomiar masy na wadze technicznej

Na pomiar masy na wadze technicznej wpływają:

- niepewność kalibracji wagi (0,02 g)
- rozdzielczość wskazań wagi (0,01 g)
- rozrzut wskazań wagi (obliczamy z powtórzeń pomiarów, czyli $s(x_{sr})$ dla m_K oraz dla V_{wi})

Po przeliczeniu na niepewności standardowe:

$$u_1(m) = 0,02 \text{ g} / \sqrt{3} = 0,012 \text{ g} \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_2(m) = 0,01 \text{ g} / \sqrt{3} = 0,006 \text{ g} \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_3(m) = 0,03 \text{ g} \text{ (rozkład normalny)} = s(m_{Ksr})$$

$$u_4(m) = 0,10 \text{ g} \text{ (rozkład normalny)} = s(m_{Wsr}) = s(V_{wi, sr}) \cdot 1,00 \text{ g/cm}^3$$

Niepewność standardowa masy wody wypełniającej kolbę m_w :

$$u(m_w) = \sqrt{0,012^2 + 0,006^2 + 0,03^2 + 0,012^2 + 0,006^2 + 0,10^2} = 0,106 \text{ g}$$

Niepewność odczytywania gęstości (zawierającej poprawki) z tablic $\rho'(T)$

związana z niepewnością pomiaru temperatury termometrem ($\pm 1^\circ\text{C}$)

$$u(\rho'(T)) = (2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3) / \sqrt{3} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

Gdy wyznaczone przez nas wielkości wynoszą przykładowo:

$$V_K = 99,823 \text{ cm}^3 \quad . \text{ Ponieważ } \rho' \approx 1,00 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{stad } \text{średnie } m_w = V_K \cdot 1,00 \text{ g/mL} = 99,823 \text{ mL} \cdot 1,00 \text{ g/mL} = 99,8 \text{ g}$$

$$\rho' (24^\circ\text{C}) = 0,9973 \text{ g/cm}^3$$

Złożona niepewność standardowa V_K :

$$\begin{aligned} u_c(V_K) &= 99,823 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,106}{99,8}\right)^2 + \left(\frac{1,15 \cdot 10^{-4}}{0,9973}\right)^2} = \\ &= 99,823 \cdot \sqrt{(1,06 \cdot 10^{-3})^2 + (2,01 \cdot 10^{-4})^2} = 0,108 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{V_K = (99,82 \pm 0,11) \text{ cm}^3}}$$

❖ Niepewność wyznaczania pojemności pipety na 25 mL

I etap: pomiar masy pustej (może być mokra) kolby na 100 mL

II etap: pomiar masy (np. 8 razy) kolby z kolejno dodawanymi porcjami wody destylowanej, spuszczanymi z pipety

❖ Niepewność wyznaczania pojemności pipety na 25 mL

Z pomiarów obliczamy:

- masy porcji wody wylanych z pipety m_{Wi} ,
 m_{Wi} przeliczamy na objętości wody V_{Wi} , tj.

$$V_{Wi} = \frac{m_{Wi}}{\rho'(T_i)} = m_{Wi} \cdot \frac{1}{\rho'(T_i)} = m_{Wi} \cdot \frac{1000}{1000 - \sum \Delta m(T_i)}$$

- Obliczamy np. $V_{w,śr} = V_p = 24,923$ mL oraz $s(V_{w,śr})$

Złożona niepewność standardowa objętości wody

wypełniającej pipetę V_p :

$$u_c(V_p) = V_p \cdot \sqrt{\left(\frac{u(m_W)}{m_W}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho'(T))}{\rho'(T)}\right)^2}$$

Niepewność standardowa masy wody wypełniającej pipetę $u(m_w)$

$u_1(m)$, $u_2(m)$ – są takie same jak w przypadku wyznaczania pojemności kolby

$$u_3(m) = s(m_{W\acute{s}r})$$

Ponieważ gęstość wody $\approx 1,00 \text{ g/cm}^3$, to możemy przyjąć, że:

jeśli np. $s(V_{W,\acute{s}r}) = 0,044 \text{ cm}^3$, to $s(m_{W\acute{s}r}) = 0,044 \text{ cm}^3 \cdot 1,00 \text{ g/cm}^3 = 0,044 \text{ g}$

i podobnie $m_w = V_p \cdot 1,00 \text{ g/cm}^3 = 24,9 \text{ g}$

$$u(m_w) = \sqrt{2 \cdot u_1^2(m) + 2 \cdot u_2^2(m) + u_3^2(m)} = \sqrt{2 \cdot 0,012^2 + 2 \cdot 0,006^2 + 0,044^2} = 0,048 \text{ g}$$

$$u_c(V_p) = 24,923 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,048}{24,9}\right)^2 + \left(\frac{1,15 \cdot 10^{-4}}{0,9973}\right)^2} = 24,923 \cdot \sqrt{(1,93 \cdot 10^{-3})^2 + (1,15 \cdot 10^{-4})^2}$$
$$= 0,048 \text{ cm}^3$$

$$\underline{\underline{V_p = (24,92 \pm 0,05) \text{ cm}^3}}$$

❖ Niepewność wyznaczania współczynnika współmierności kolby i pipety

$$W = V_K / V_p \quad \text{np.} \quad W = 99,823 / 24,923 = 4,00526$$

Złożona niepewność standardowa wartości współczynnika W

$$u_c(W) = W \cdot \sqrt{\left(\frac{u(V_{K,śr})}{V_{K,śr}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{p,śr})}{V_{p,śr}}\right)^2}$$

$$u_c(W) = 4,00526 \sqrt{\left(\frac{0,11}{99,82}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{24,92}\right)^2} = 4,00526 \sqrt{(1,10 \cdot 10^{-3})^2 + (2,01 \cdot 10^{-3})^2}$$

$$= 0,0092$$

$$\underline{\underline{W = 4,005 \pm 0,009}}$$

4. Niepewność wyniku mianowania

✓ **I etap:** sporządzenie odważki substancji wzorcowej

II etap: przeniesienie ilościowe odważki do kolby stożkowej, rozpuszczenie w wodzie destylowanej i dodanie wskaźnika

✓ **III etap:** zmiareczkowanie roztworu substancji wzorcowej roztworem mianowanym

**Etapy I-III muszą być powtórzone minimum 3 razy !
(zmiareczkowanie przynajmniej 3-ech odważek)**

$$C_{NaOH} = \frac{m_{odw} \cdot 1000}{V_{NaOH} \cdot 204,22}$$

$$C_{NaOH} = f(m_{odw}, V_{NaOH})$$

W celu obliczenia **złożonej niepewności standardowej** C_{NaOH} liczymy oddzielnie **niepewność systematyczną (a)** oraz **niepewność przypadkową (b)**

(a) na **standardową niepewność systematyczną** składają się te udziały niepewności ważenia i miareczkowania, które mają charakter systematyczny, czyli $u(m)_{syst}$ i $u(v)_{syst}$

$$u(m)_{syst} = \left(\frac{0,1mg}{\sqrt{3}} \right)^2 = 0,058mg$$

Ponieważ dla każdej odważki należy wykonać dwa ważenia (puste naczynie wagowe i naczynie z odważką), to mamy:

$$u(m_{odw})_{syst} = \sqrt{2 \cdot 0,058^2} = \sqrt{2} \cdot 0,058mg = 0,082mg$$

Pomiar objętości titranta (roztwór NaOH)

Na pomiar objętości titranta mają wpływ:

- niepewność kalibracji biurety (dla biurety o poj. 50 cm³ wynosi 0,1
- niepewność kropli (wyznaczona objętość kropli, średnio 0,05 mL)
- niepewność odczytu (0,05 mL)
- poprawka temperaturowa objętości szkła (do 0,005 mL dla ± 4°C)

Po przeliczeniu na niepewności standardowe:

$$u_1(V) = 0,1 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,058 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_2(V) = 0,05 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,029 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_3(V) = 0,05 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,029 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_4(V) = 0,005 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,003 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$\begin{aligned} u(v)_{\text{sys}} &= \sqrt{u_1^2(v) + u_2^2(v) + u_3^2(v)} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{0,1\text{ml}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,05\text{ml}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,05\text{ml}}{\sqrt{3}}\right)^2} = \\ &= \sqrt{(0,058)^2 + 2 \cdot (0,029)^2} = 0,071 \text{ ml} \end{aligned}$$

Czyli:

$$\begin{aligned}u(c_i)_{syst} &= c_{\acute{s}r} \sqrt{\left(\frac{0,082 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,5 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{0,071 \text{ ml}}{25 \text{ ml}}\right)^2} = \\&= 0,1 \cdot \sqrt{(0,00016)^2 + (0,0028)^2} = 0,1 \cdot 0,0028 = \\&= 0,00028 \text{ mol} / \text{ dm}^3\end{aligned}$$

gdzie przyjmujemy, że: 0,5g –średnia masa odważki
wodoroftalanu potasu
25ml –średnia objętość titranta zużyta w
miareczkowaniach

(b) **standardową niepewność przypadkową** dla $c_{\text{śr}}$ otrzymamy jako odchylenie standardowe średniej z serii wyników c_i :

$$u(c_{\text{śr}})_{\text{przyp}} = s(c_{\text{śr}})$$

np. przyjmujemy, że $s(c_{\text{śr}}) = 0,00044 \text{ mol/dm}^3$

Stąd **złożona niepewność standardowa $u(c_{\text{śr}})$ wynosi:**

$$\begin{aligned} u_c(c_{\text{śr}}) &= \sqrt{u^2(c_i)_{\text{syst}} + u^2(c_{\text{śr}})_{\text{przyp}}} = \\ &= \sqrt{(0,00028 \text{ mol} / \text{dm}^3)^2 + (0,00044 \text{ mol} / \text{dm}^3)^2} = 0,00052 \text{ mol} / \text{dm}^3 \end{aligned}$$

Niepewność rozszerzona dla c_{NaOH} :

$$U(c_{\text{NaOH}}) = k \cdot u_c(c_{\text{NaOH}})$$

$$\text{dla } P = 95\% \quad k = 2$$

$$U(c_{\text{NaOH}}) = 2 \cdot 0,00052 \text{ mol/dm}^3 = 0,00104 \text{ mol/dm}^3$$

$$\underline{c_{\text{NaOH}}} = \underline{(0,1013 \pm 0,0010) \text{ mol/dm}^3}$$

5. Niepewność wyniku miareczkowania

I etap: ilościowe przeniesienie próbki do kolby na 100ml, dopełnienie kolby wodą do kreski i wymieszanie

II etap: pobranie do miareczkowania porcji roztworu kwasu solnego za pomocą pipety na 25 ml, przeniesienie tej porcji do kolby stożkowej i dodanie wskaźnika

✓ **III etap:** zmiareczkowanie roztworu kwasu solnego zmianowanym wodorotlenkiem sodu

$$m_{HCl} = \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot 36,461 \cdot W}{1000}$$

$$m = f(V_{NaOH}, c_{NaOH}, W)$$

Pomiar objętości titranta (roztwór NaOH)

Na pomiar objętości titranta mają wpływ:

- niepewność kalibracji biurety (dla biurety o poj. 50 cm³ wynosi 0,1 mL)
- niepewność kropli (wyznaczona objętość kropli, średnio 0,05 mL)
- niepewność odczytu (0,05 mL)
- poprawka temperaturowa objętości szkła (do 0,005 mL dla ± 4°C)
- rozrzut wyników miareczkowania (należy wyznaczyć, np. z trzech miareczkowań; **uwaga!** - może wyjść przypadkowo równy zero)

Po przeliczeniu na niepewności standardowe:

$$u_1(V) = 0,1 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,058 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_2(V) = 0,05 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,029 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_3(V) = 0,05 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,029 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_4(V) = 0,005 \text{ cm}^3 / \sqrt{3} = 0,003 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład prostokątny)}$$

$$u_5(V) = 0,044 \text{ cm}^3 \text{ (rozkład normalny) – wartość przykładowa } s(V_{NaOH, \text{sr}})$$

Niepewność standardowa dla V_{NaOH} :

$$\begin{aligned}u(V_{\text{NaOH}}) &= \sqrt{u_1^2(V) + u_2^2(V) + u_3^2(V) + u_5^2(V)} = \\ &= \sqrt{(5,8 \cdot 10^{-2})^2 + 2 \cdot (2,9 \cdot 10^{-2})^2 + (4,4 \cdot 10^{-2})^2} = 0,084 \text{ mL}\end{aligned}$$

Przyjmując, że $c_{\text{NaOH}} = (0,1022 \pm 0,0004) \text{ mol/dm}^3$, $V_{\text{NaOH},\text{śr}} = 18,617 \text{ mL}$
i $W = 3,987 \pm 0,005$ (współmierność kolby i pipety)
oraz gdy $m_{\text{HCl}} = (18,617 \cdot 0,1022 \cdot 36,461 \cdot 3,987) / 1000 = 0,27659 \text{ g}$

Złożona niepewność standardowa dla m_{HCl} :

$$\begin{aligned}u_c(m_{\text{HCl}}) &= m_{\text{HCl}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{śr}})}{V_{\text{śr}}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_{\text{NaOH}})}{c_{\text{NaOH}}}\right)^2 + \left(\frac{u(W)}{W}\right)^2} = \\ &= 0,2766 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,084}{18,617}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{0,1022}\right)^2 + \left(\frac{0,005}{3,987}\right)^2} = \\ &= 0,2766 \cdot \sqrt{(4,5 \cdot 10^{-3})^2 + (3,9 \cdot 10^{-3})^2 + (1,25 \cdot 10^{-3})^2} = 0,0017 \text{ g}\end{aligned}$$

Niepewność rozszerzona dla m_{HCl} :

$$U(m_{\text{HCl}}) = k \cdot u_c(m_{\text{HCl}})$$

$$\text{dla } P = 95\% \quad k = 2$$

$$U(m_{\text{HCl}}) = 2 \cdot 0,0017 \text{ g} = 0,0034 \text{ g}$$

$$\underline{\underline{m_{\text{HCL}} = (0,2766 \pm 0,0034) \text{ g}}}$$

PODSUMOWANIE, WNIOSKI

1. Każdy wynik pomiaru powinien być podawany wraz z jego niepewnością wyznaczenia.

„Wartość pomiaru bez określenia wartości niepewności nie ma żadnej wartości”

WYNIK KOŃCOWY = WYNIK \pm NIEPEWNOŚĆ (niepewność rozszerzona U)

$$U(y) = k \cdot u_c(y) \quad (\text{np. } k \approx 2 \text{ dla } P = 95\%)$$

2. Wynik końcowy podaje się zwykle do tego miejsca po przecinku, od którego wynik pomiaru jest obarczony niepewnością. Gdy wartość niepewności pomiaru zaczyna się od cyfry 1, 2 albo 3, to zostawia się dodatkowo kolejną cyfrę zarówno w wyniku pomiaru jak i w wartości niepewności.

Przykład: $m_{\text{HCl}} = (0,242 \pm 0,006) \text{ g}$
ale $m_{\text{HCl}} = (0,2423 \pm 0,0034) \text{ g}$

3. Przy obliczaniu niepewności wypadkowej na wynik końcowy nie mają praktycznie wpływu te z niepewności składowych, które są o rząd lub więcej (czyli 10 lub więcej razy) mniejsze od największej z niepewności składowych i stąd można je pomijać w rachunkach.