



Lahustunud hapniku ja pH võrdlusmõõtmised 2005

Võrdlusmõõtmiste aruanne

21. märts, 2005
Tartu

Tartu Ülikooli Katsekoda

Tähe 4, Tartu 51010
Tel: +372-7 375 524
Fax: +372-7 375 264
e-mail: katsekoda@ut.ee
<http://www.ut.ee/katsekoda/>

Sisukord

1. Eessõna.....	3
2. LH ja pH võrdlusmõõtmiste eesmärk.....	3
3. LH võrdlusmõõtmised.....	3
3.1 Mõõteseadmete kalibreerimine	3
3.2 Võrdlusmõõtmiste tingimused	3
3.3 Võrdlusmõõtmised küllastuskontsentratsioonil	5
3.3.1 Mõõtesüsteemide lahustunud hapniku näitude erinevus referentsväärtusest: 5	
3.3.2 Mõõtesüsteemide temperatuuri näitude erinevus referentsväärtusest:	5
3.3.3 Mõõtesüsteemide näidud ja referentsväärtused tabelis.....	6
3.4 Tulemuste kooskõla hindamine.....	6
3.4.1 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 5 °C.....	8
3.4.2 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 15 °C.....	8
3.4.3 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 20 °C.....	9
3.4.4 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 25 °C.....	9
3.4.5 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 5,12 °C.....	10
3.4.6 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 15,07 °C	10
3.4.7 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 20,01 °C	11
3.4.8 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 25,04 °C	11
3.5 Võrdlusmõõtmised 0 mg/l kontsentratsioonil	12
4. pH võrdlusmõõtmised	13
4.1 Mõõteseadmete kalibreerimine	13
4.2 pH võrdlusmõõtmiste tingimused	13
4.3 Võrdlusmõõtmised erinevates keskkondades	14
4.3.1 Mõõtesüsteemide pH näitude erinevus referentsväärtusest	14
4.3.2 Mõõtesüsteemide näidud ja referentsväärtused tabelis.....	14
4.4 Tulemuste kooskõla hindamine.....	15
4.4.1 ΔpH ja määramatuse hinnangud sertifitseeritud puhvris pH = 4,00	16
4.4.2 ΔpH ja määramatuse hinnangud sertifitseeritud puhvris pH = 6,88	17
4.4.3 ΔpH ja määramatuse hinnangud destilleeritud vees	17
4.4.4 ΔpH ja määramatuse hinnangud Karula heitvees	18
4.4.5 ΔpH ja määramatuse hinnangud Coca-Cola light keskkonnas	18
5. Kokkuvõte.....	19
6. Tänuavaldus	19
7. Lisa 1	20
8. Lisa 2.....	21
9. Lisa 3.....	22

1. Eessõna

3. veebruaril 2004.a. toimusid Tartu Ülikooli Keemiahoones lahustunud hapniku (edaspidi nimetatud „LH“) ja pH võrdlusmõõtmised. Käesolev dokument annab ülevaate toimunud võrdlusmõõtmistest.

2. LH ja pH võrdlusmõõtmiste eesmärk

Võrdlusmõõtmiste eesmärgiks on mõõtmistulemuste ühtuse saavutamine Eesti Vabariigis. Teiseks eesmärgiks on võrdlusmõõtmiste valdkonnas osalejate ja võrdlusmõõtmiste korraldajate kompetentsi tõstmine.

3. LH võrdlusmõõtmised

Parim võimalik võrdlemine ja sellest tulenev kvaliteetne tulemuste hindamine saab toimuda ainult kõigi jaoks võrdses tingimustes. LH võrdlusmõõtmised toimusid ühes keskkonnas ühel ja samal ajahetkel (vt Lisa 1). LH võrdlusmõõtmistel oli seitse osalejat (edaspidi tähistustega: **B, D, E, F, G, H, J**).

3.1 Mõõteseadmete kalibreerimine

Mõõtmiste eesmärgiks ei olnud saada parimaid võimalikke mõõtmistulemusi vaid tulemusi, mis saavutatakse igapäevase rutiinse mõõtmise tingimustes. Seepärast ei viidud läbi kalibreerimist kõigi jaoks samal ajahetkel vaid mõõtesüsteemide kalibreerimised olid osalejad ise korraldanud vastavalt oma tavalisele tööritmle (mõõteseadmete kalibreerimise tingimused ja aeg olid planeeritud vastavalt osaleja enda töö tavadele ja eeskirjadele). Osalejate mõõteseadmete aeg viimasest kalibreerimisest oli väga varieeruv. Kõige pikem oli aeg kalibreerimise ja võrdlusmõõtmise vahel ligi kaks aastat. Kõige lühem aeg oli paar päeva.

3.2 Võrdlusmõõtmiste tingimused

Võrdlusmõõtmised viidi läbi erinevatel lahustunud hapniku kontsentratsioonidel ja erinevatel temperatuuridel. Tingimuste loomisel järgiti standardit EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E)). Võrdlusmõõtmised toimusid neljal küllastuskontsentratsioonil ja hapnikuvabas keskkonnas kontsentratsioonil 0 mg/l (EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E))). Kontsentratsioone ja temperatuure varieeriti termostaadis U-10 (temperatuuristabiilsusega $\pm 0,01$ °C), milles oli 3,9 dm³ (l) destilleeritud vett (vt Lisa 1). Õhk millega toimus destilleeritud vee küllastamine termostaadis, oli omakorda küllastatud veega (gaasifaasis)

vastavalt standardi tingimustele. Osalejate LH-andurid asusid segamistsentrist võrdsel kaugusel (ümber segaja tsentri ühel raadiusel). Küllastuskontsentratsioonide referentsväärtused arvutati standardis EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E)) toodud valemite ja tabelite abil. Referentsväärtuste määramatused on hinnatud vastavalt ISO juhendile¹ standardis EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E)) kasutatud mudeli põhjal². Võrdlusmõõtmised viidi läbi järgmistel tingimustel ja ajalisel järjekorras (kahel ajahetkel võetud tulemused):

kell 10.31 ja 10.41: 25,04 °C (õhurõhk 102550 Pa) - õhuga küllastamisel lahustunud O₂ kontsentratsiooni referentsväärtus: 8,36 ± 0,15 mg/l³.

kell 11.26 ja 11.34: 20,01 °C (õhurõhk 102680 Pa) - õhuga küllastamisel lahustunud O₂ kontsentratsiooni referentsväärtus: 9,22 ± 0,15 mg/l.

kell 12.22 ja 12.26: 15,07 °C (õhurõhk 102650 Pa) - õhuga küllastamisel lahustunud O₂ kontsentratsiooni referentsväärtus: 10,20 ± 0,15 mg/l.

kell 14.14 ja 14.17: 5,12 °C (õhurõhk 102750 Pa) - õhuga küllastamisel lahustunud O₂ kontsentratsiooni referentsväärtus: 12,91 ± 0,15 mg/l.

kell 15.16 ja 15.17: 22 °C (ruumi temp.) °C - Na₂SO₃ 1,8g ja CoCl₂·6H₂O 1,8 mg lahustunud O₂ kontsentratsioon 0 mg/l⁴.

Temperatuuri mõõtmiseks kasutati kalibreeritud digitaalset termomeetrit Chub-E4 (etalontermomeeter, mudel nr 1529, instrumendi seeria nr A44623, tootja Hart Scientific), millel oli kahe Pt1000 andurit, tähistused nr 0818 ja nr 0855. Viimati kalibreeritud 27. mai 2004.a. (kalibreerimise sertifikaadid nr 00025 ja 00026). Võrdlusmõõtmiste neljal temperatuuril on määramatuse hinnangud termostaadis vastavalt ± 0,05 °C). Õhurõhku mõõdeti aneroidbaromeetriga Bamm-1, Nr 8858 (toodetud 1974.a.) kalibreeritud Riigi Massietaloni laboris 2.02.2004.a. (protokoll nr M02-04) hinnatud parandi mõõtemääramatus ± 90 Pa⁵.

¹ ISO (1993) Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM IEC IFCC ISO IUPAC IUPAP OIML, ISO, Geneva

² Üksikasjalikud selgitused on toodud ilmunud artiklis (*Accred. Qual. Assur.* **2004**, 9, 340-348).

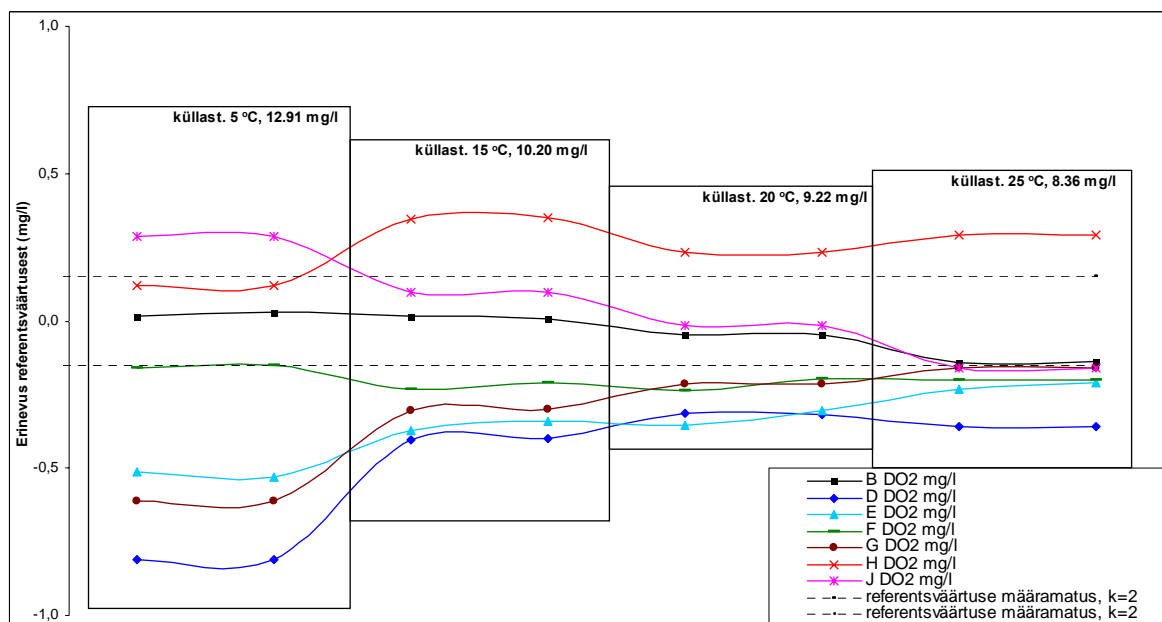
³ Siin ja edaspidi: kõik "±" märgiga esitatud määramatused tähistavad laiendmääramatust $k = 2$ tasemel [$U = k \cdot u_c (k = 2)$], kui ei ole sulgudes teisiti märgitud

⁴ Mõõtmised viidi läbi 1,8 dm³ ruumalaga mõõtsilindris.

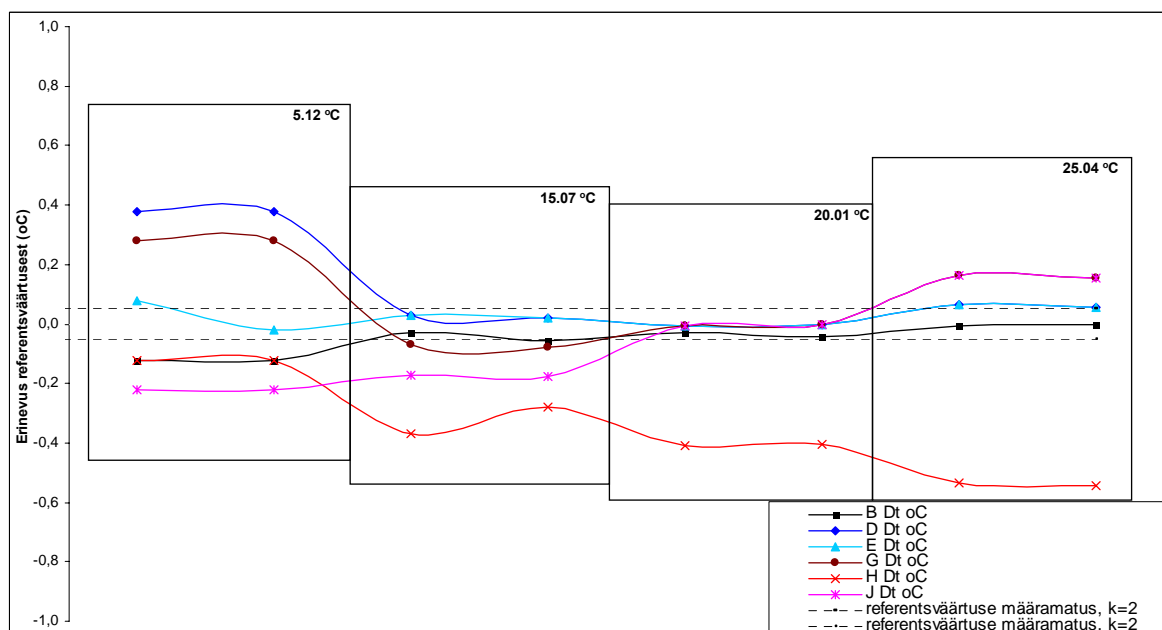
⁵ Selliselt hinnatud parandi määramatus on eeskätt seotud mõõteriista hüstereesiga ja ei võta arvesse lugemi võtmisest ja mõõteriista ajalisest stabiilsusest tulenevat täiendavat määramatust. Seetõttu on määramatuse arvutustes on veidi kõrgemat määramatuse hinnangut: ±120 Pa, mis võtab lisaks hüstereesile arvesse ka kahte ülejäänud komponenti.

3.3 Võrdlusmõõtmised küllastuskontsentratsioonil

3.3.1 Mõõtesüsteemide lahustunud hapniku näitude erinevus referentsväärtusest:



3.3.2 Mõõtesüsteemide temperatuuri näitude erinevus referentsväärtusest⁶:



⁶ (hinnatud referentsväärtuse määramatus $\pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ [esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$)])

3.3.3 Mõõtesüsteemide näidud ja referentsväärtused tabelis

Mõõtesüsteemide lahustunud hapniku ja temperatuuri näidud⁷ ja referentsväärtused neljal temperatuuril:

B		D		E		F		G		H		J		ref	ref
mg/l	°C	mg/l	°C	mg/l	°C	mg/l	mg/l	mg/l	°C	mg/l	°C	mg/l	°C	mg/l	°C
12,93	5,00	12,1	5,5	12,40	5,2	12,75	12,91	12,3	5,4	13,03	5,0	13,2	4,9	12,91	5,12
12,94	5,00	12,1	5,5	12,38	5,1	12,76	12,91	12,3	5,4	13,03	5,0	13,2	4,9	12,91	5,12
10,22	15,04	9,8	15,1	9,83	15,1	9,97	10,20	9,9	15,0	10,55	14,7	10,3	14,9	10,20	15,07
10,21	15,02	9,8	15,1	9,86	15,1	9,99	10,20	9,9	15,0	10,55	14,8	10,3	14,9	10,20	15,08
9,17	19,98	8,9	20,0	8,86	20,0	8,98	9,22	9,0	20,0	9,45	19,6	9,2	20,0	9,22	20,01
9,17	19,96	8,9	20,0	8,91	20,0	9,02	9,22	9,0	20,0	9,45	19,6	9,2	20,0	9,22	20,00
8,22	25,03	8,0	25,1	8,13	25,1	8,16	8,36	8,2	25,2	8,65	24,5	8,2	25,2	8,36	25,04
8,22	25,04	8,0	25,1	8,15	25,1	8,16	8,36	8,2	25,2	8,65	24,5	8,2	25,2	8,36	25,04

Võrdlusmõõtmistel osalenud seitsme mõõtesüsteemi lahustunud hapniku ja temperatuuri näitude standardhälbed erinevatel temperatuuridel ja kontsentratsioonidel on toodud järgmises tabelis:

temperatuur		O ₂ sisaldus		
ref	stand.h.	ref	stand.h.	suht. stand.h.
°C	°C	mg/l	mg/l	%
5,12	0,23	12,91	0,41	3,2
15,07	0,12	10,20	0,28	2,7
20,01	0,15	9,22	0,20	2,2
25,04	0,24	8,36	0,20	2,4

3.4 Tulemuste kooskõla hindamine

Selleks, et hinnata mõõtetulemuste kooskõla, on vajalik teada nende määramatusi.

Mõõtesüsteemide näitude määramatused olid hinnatud osalejate poolt.

Tähis	küllast. 5°C	küllast. 15°C	küllast. 20°C	küllast. 25°C	temp. 5°C	temp. 15°C	temp. 20°C	temp. 25°C
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	°C	°C	°C	°C
B	0,3	0,2	0,15	0,2	0,03	0,05	0,03	0,05
D	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
E	0,15	0,10	0,05	0,14	0,4	0,4	0,2	0,2
F	1,28	1,00	0,90	0,82	0,3	0,8	1,0	1,3
G	0,98	0,79	0,72	0,66	0,27	0,75	1,00	1,26
H	0,2	0,15	0,10	0,20	0,3	0,3	0,2	0,2
J	0,41	0,26	0,25	0,26	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabelis on määramatused toodud laiendmääramatusena $U=k \cdot u_c$ ($k=2$) tasemel.

⁷ Sõna "näit" on kasutusel järgmises tähenduses: kahel ajahetkel (ca 2 minutilise vahega) võetud üksinäitude aritmeetiline keskmine

Lähtuvalt teadaolevatest määramatuse väärtustest hinnati saadud tulemuste kooskõla normeeritud hälbe valemi abil⁸:

$$E_n = \frac{\bar{C}_{näit} - C_{referents}}{\sqrt{U_{näit}^2 + U_{referents}^2}};$$

$$E_n = \frac{\bar{t}_{näit} - t_{referents}}{\sqrt{U_{näit}^2 + U_{referents}^2}}$$

E_n väärtusi⁹ tõlgendatakse järgmiselt:

- a) $|E_n| \leq 1$: referentsväärtusega kooskõlas olev tulemus;
- b) $|E_n| > 1$: referentsväärtusega kooskõlas mitte olev tulemus

Järgnevas tabelis on mõõtesüsteemide hapniku sisalduse (mg/l) näitude $|E_n|$ väärtused neljal mõõdetud temperatuuril:

küllast.temp.	B	D	E	F	G	H	J
5 °C	0,07	3,25	2,46	0,12	0,62	0,55	0,66
15 °C	0,05	1,61	1,98	0,22	0,38	1,64	0,33
20 °C	0,22	1,26	2,09	0,24	0,29	1,30	0,05
25 °C	0,56	1,44	1,07	0,24	0,24	1,16	0,53

Nii skeemidel kui ka E_n arvutustes on referentsväärtuse määramatus: $U_{referents} = 0,15$ mg/l (vt ülalpool).

Järgnevas tabelis on mõõtesüsteemide temperatuuri (°C) näitude $|E_n|$ väärtused neljal mõõdetud temperatuuril:

temp.	B	D	E	F	G	H	J
5 °C	2,08	1,84	0,07	0,40	1,02	0,44	1,07
15 °C	0,63	0,12	0,06	0,09	0,10	1,07	0,85
20 °C	0,61	0,03	0,03	0,06	0,01	1,97	0,03
25 °C	0,07	0,29	0,29	0,05	0,13	2,62	0,78

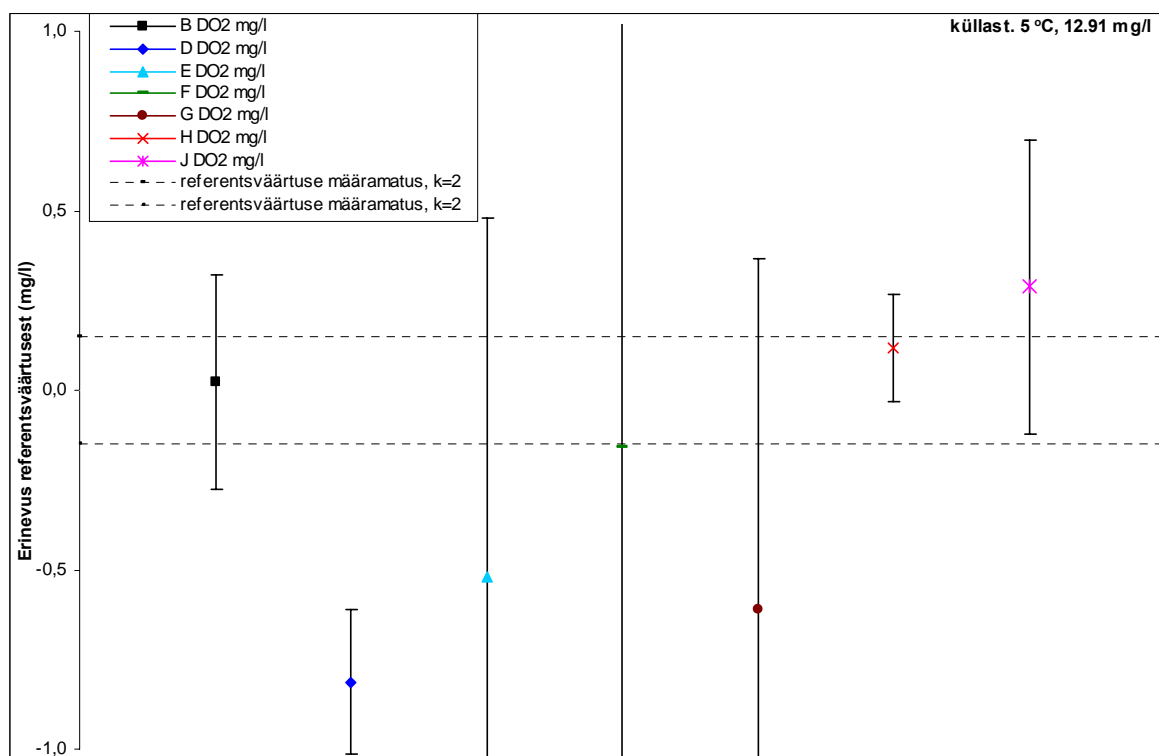
Referentstermomeetri määramatus on kõikidel skeemidel ja arvutustes: $U_{referents} = 0,05$ °C.

⁸ *referents* - standardi EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E)) tingimus te järgi loodud õhuga küllastatud keskkond kindlal temperatuuril ja rõhul

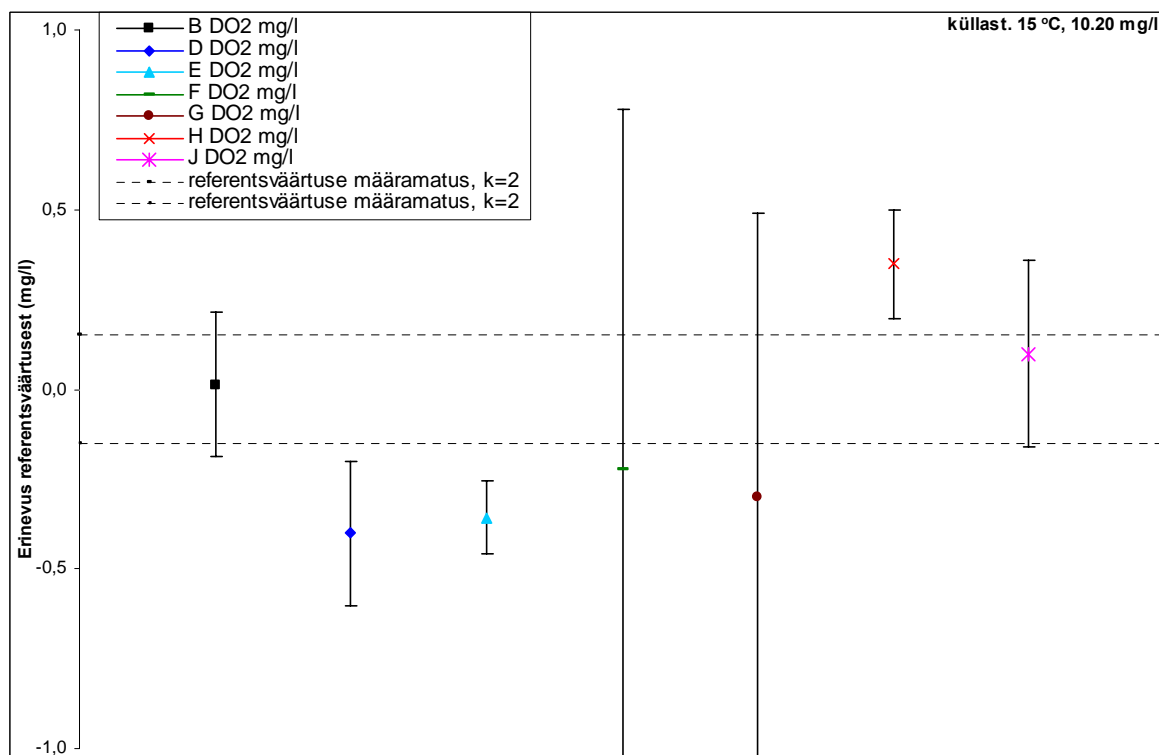
⁹ Kooskõla parameeter E_n sõltub vastavalt valemile oluliselt mõõtesüsteemi määramatuse hinnangust. Seega ei näita E_n absoluutne väärtus mõõtesüsteemi "headust" vaid mõõtesüsteemi poolt antud tulemuse ja referentsväärtuse vahelist kooskõla (või selle puudumist).

Alljärgnevalt vaatame referentsväärtuste ja mõõtesüsteemide hapniku sialduse (mg/l) näitude erinevuste ($\Delta C = \bar{C}_{näit} - C_{referents}$) graafikuid koos määramatuse hinnangutega.

3.4.1 ΔC ja määramatuse hinnangud¹⁰ temperatuuril 5 °C

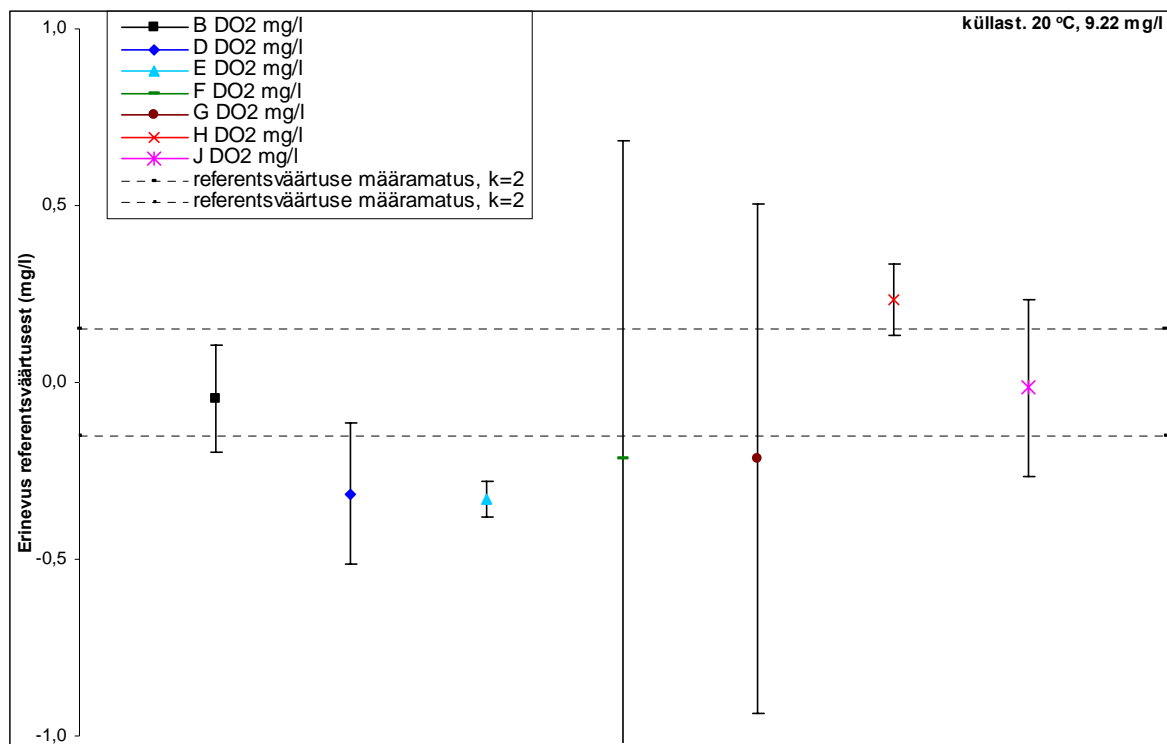


3.4.2 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 15 °C

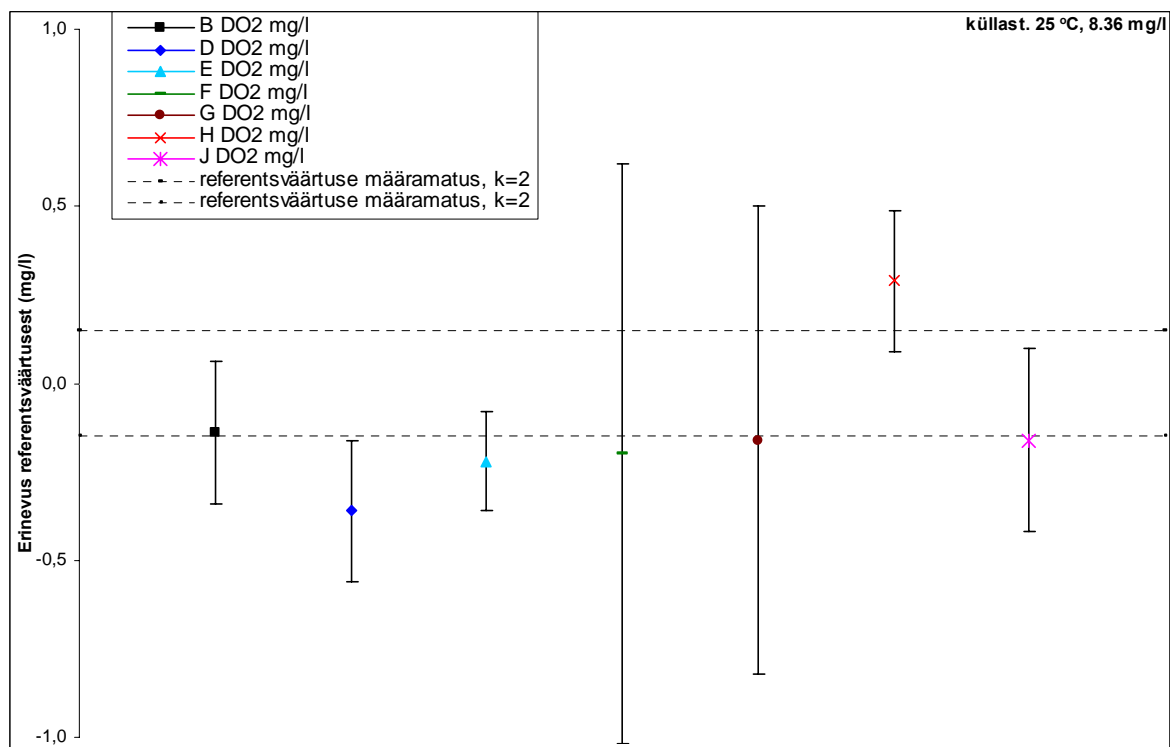


¹⁰ graafikutel on määramatused esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$). Osaleja F määramatuse hinnangu väärtus ületas korraldajate poolt valitud y-telje laiuse ($U_F=1,28$ mg/l)

3.4.3 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 20 °C

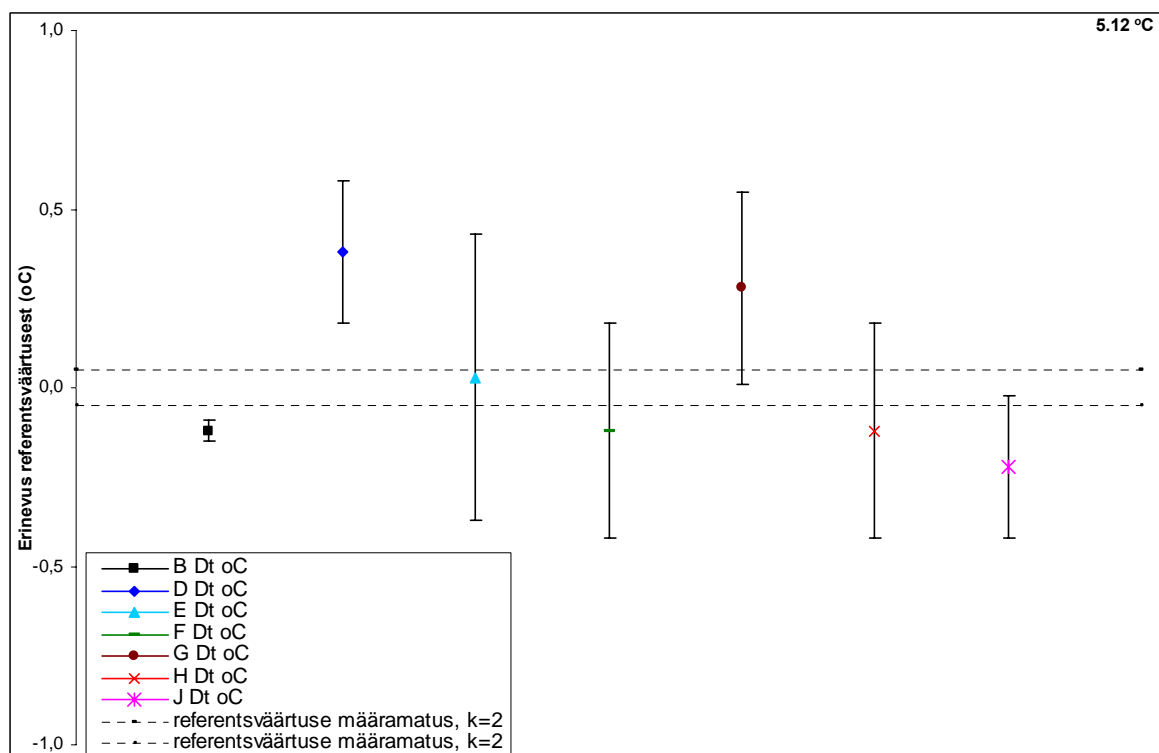


3.4.4 ΔC ja määramatuse hinnangud temperatuuril 25 °C

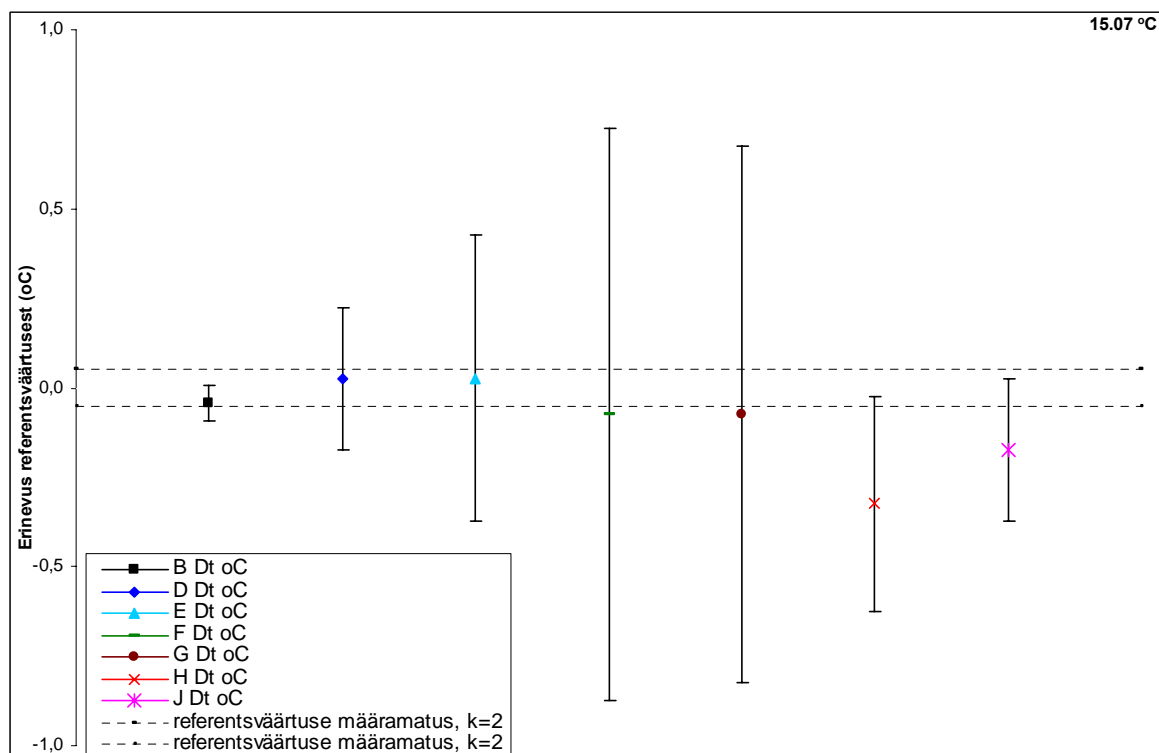


Alljärgnevalt vaatame referentsväärtuste ja mõõtesüsteemide temperatuuri (°C) näitude erinevuste ($\Delta t = \bar{t}_{näit} - t_{refernts}$) graafikuid koos määramatuse hinnangutega.

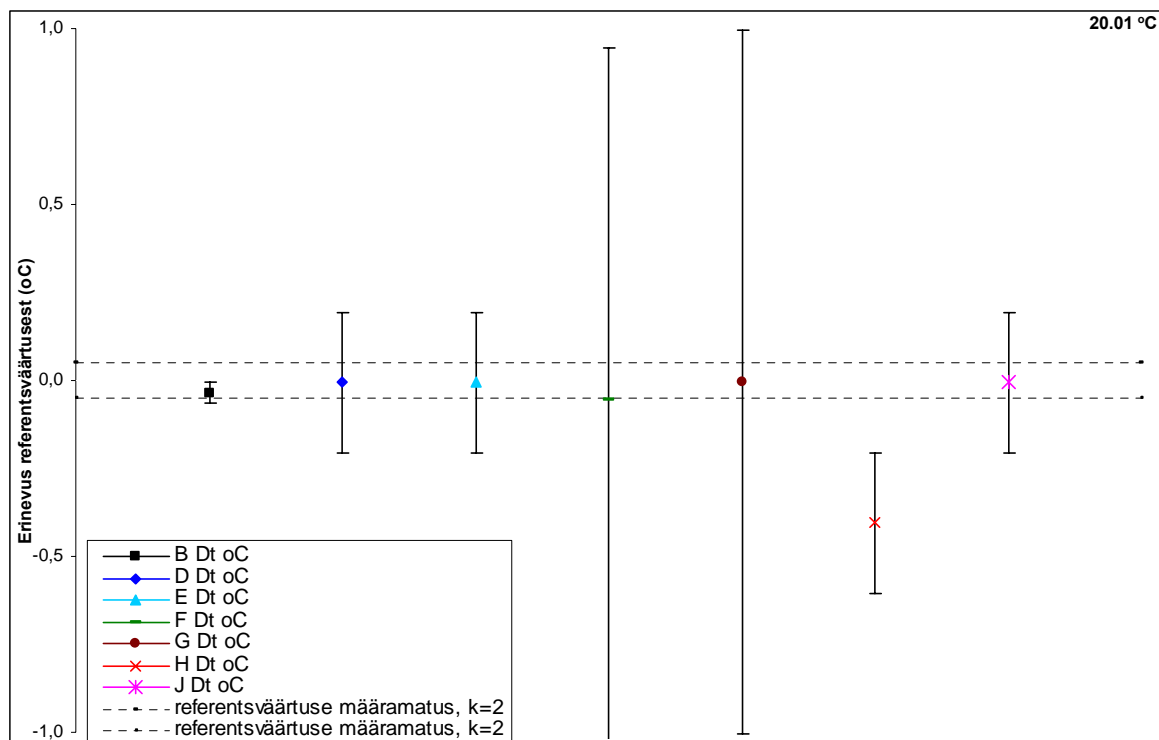
3.4.5 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 5,12 °C



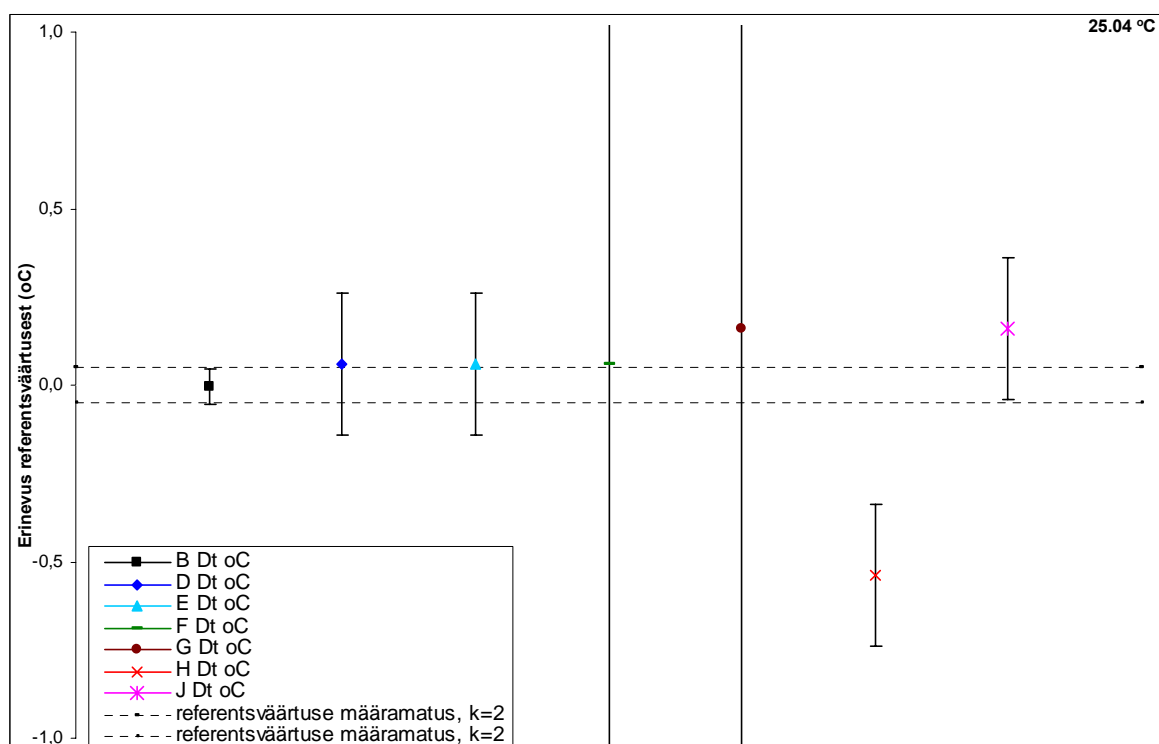
3.4.6 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 15,07 °C



3.4.7 Δt ja määramatuse hinnangud temperatuuril 20,01 °C



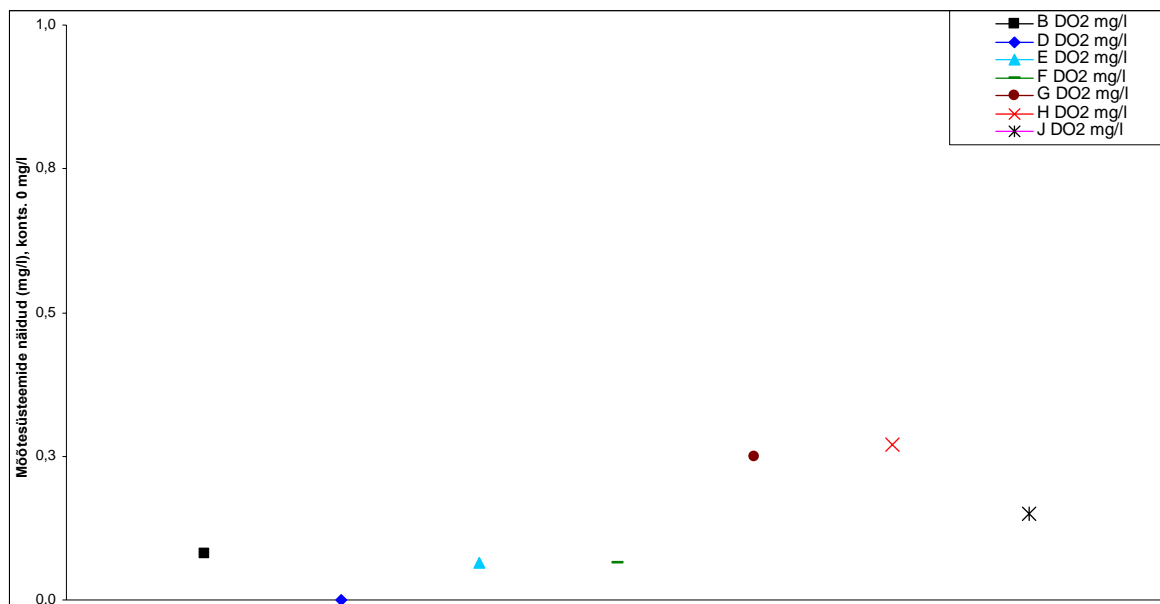
3.4.8 Δt ja määramatuse hinnangud¹¹ temperatuuril 25,04 °C



¹¹ graafikutel on määramatused esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$). Osalejate F ja G määramatuse hinnangu väärtused ületasid korraldajate poolt valitud y-telje laiuse ($U_F=1,3$ °C ja $U_G=1,26$ °C)

3.5 Võrdlusmõõtmised 0 mg/l kontsentratsioonil

Võrdlusmõõtmiste lahustunud hapnikuvaba keskkond loodi vastavalt standardis EVS-EN 25814 toodud tingimustel. 0-vool vähendab mõõtmistulemuse usaldusväärsust madalamatel kontsentratsioonidel¹². Allpool on toodud andmed graafikul ja tabelis:



tingimused	B	D	E	F	G	H	J
mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
0	0,08	0,0	0,07	0,07	0,3	0,27	0,2

Mõõtesüsteemide näitude standarhälve oli 0,1 mg/l.

¹² Suure (ca üle 0,4 - 0,5 mg/l) 0-voolu olemasolul tuleks andur vahetada

4. pH võrdlusmõõtmised

Parim võimalik võrdlemine ja sellest tulenev kvaliteetne tulemuste hindamine saab toimuda ainult kõigi jaoks võrdses tingimustes. pH võrdlusmõõtmised toimusid ühes keskkonnas ühel ja samal ajahetkel (vt Lisa 2). pH võrdlusmõõtmistel oli seitse osalejat (edaspidi tähistustega: **A, D, E, F, G, I, J**).

4.1 Mõõteseadmete kalibreerimine

pH-meetrite kalibreerimised korraldasid osalejad ise vastavalt oma tavalisele tööruumile (mõõteseadmete kalibreerimise tingimused ja aeg olid planeeritud vastavalt osaleja enda töö tavadele ja eeskirjadele) ning võrdlusmõõtmise korraldajad sellesse ei sekkunud. Erinevad osalejad olid kalibreerimised teinud erinevatel aegadel. Kõige pikem ajavahemik kalibreerimise ja võrdlusmõõtmise vahel ligi kaks aastat, kõige lühem mõni tund.

4.2 pH võrdlusmõõtmiste tingimused

Mõõtmised toimusid klaasilindris mahuga 0,5 dm³ (L). Silindri põhjas asus magnetsegaja ja pH-andurid asusid segajast võrdsel kaugusel (ümbes segaja tsentri ühel raadiusel).

Klaasilinder asus termostaadis Heto OBM 18, mille temperatuuri kontrollis kontrolleri HetoHWT 100 (temperatuuristabiilsusega $\pm 0,05$ °C, seadme sekeem vt Lisa 2).

Võrdlusmõõtmised viidi läbi viies erinevas keskkonnas temperatuuril ca 20 °C:

pH võrdlusmõõtmiste alusdokumendiks on „MEASUREMENT OF pH. DEFINITION, STANDARDS, AND PROCEDURES“ 2002 IUPAC, *Pure and Applied Chemistry* 74, 2169–2200. Referentsväärtuste määramatused (puhvrites 4,00 ja 6,88) on hinnatud vastavalt ISO juhendile¹³ ja sertifitseeritud puhvrite dokumentatsiooni alusel.

pH võrdlusmõõtmised viidi läbi järgmistel tingimustel ja ajalises järjekorras:

kell 10.56: 19,8 °C – destilleeritud vees; osalejate seadmete pH näitude keskmine 5,29 standardhälve 0,42.

kell 11.46: 19,8 °C – sertifitseeritud referentspuhvis (Merck KgaA, lot.nr.A436665) 4,00 \pm 0,02; osalejate seadmete pH näitude keskmine 4,01 standardhälve 0,10.

kell 12.46: 19,8 °C – sertifitseeritud referentspuhvis (Merck KgaA, lot.nr.OC351021) 6,88 \pm 0,01; osalejate seadmete pH näitude keskmine 6,90 standardhälve 0,08.

kell 14.00: 19,8 °C – Karula heitvesi; osalejate seadmete pH näitude keskmine 7,62 standardhälve 0,10.

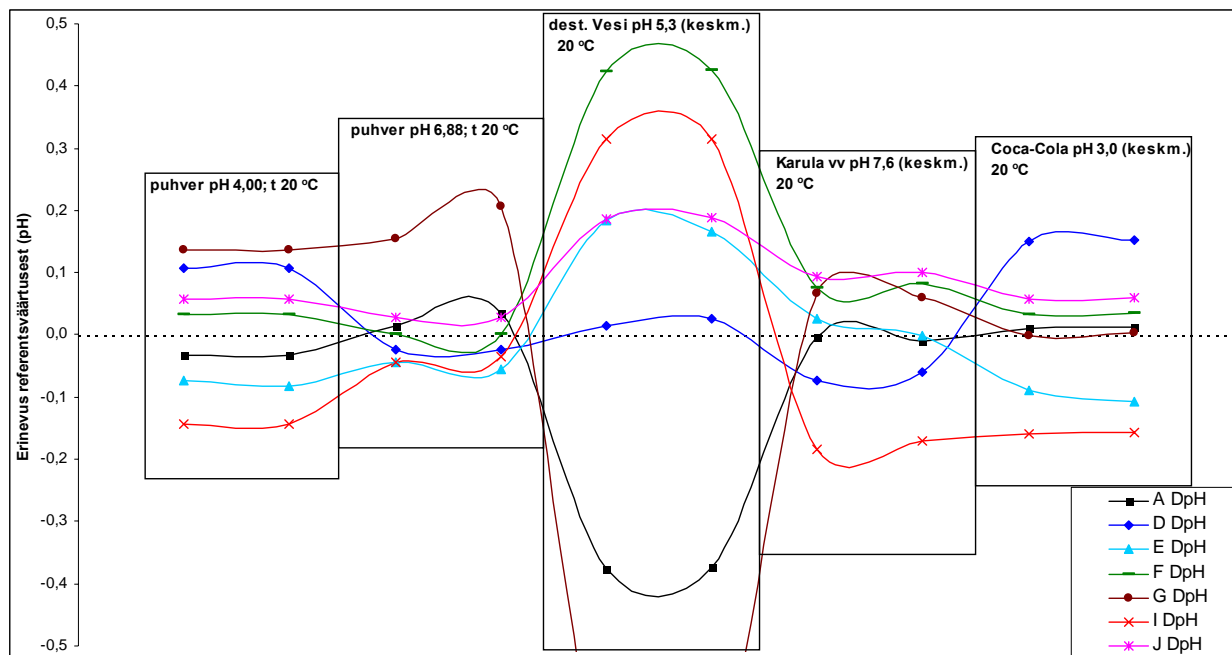
kell 15.11: 19,8 °C – Coca-Cola light; osalejate seadmete pH näitude keskmine 3,04 standardhälve 0,10.

¹³ ISO (1993) Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM IEC IFCC ISO IUPAC IUPAP OIML, ISO, Geneva

Temperatuuri mõõtmiseks kasutati elavhõbe termomeetrit nr. 1925 tähistus „T3“ (kalibreeritud etalonseadme Chub-E4 suhtes, vt lk 4). Võrdlusmõõtmiste temperatuuridel on määramatuse hinnang vastavalt $\pm 0,03$ °C, koos temperatuuri ebastabiilsuse komponendiga on termostaadis temperatuuri määramatus hinnatud $\pm 0,06$ °C).

4.3 Võrdlusmõõtmised erinevates keskkondades

4.3.1 Mõõtesüsteemide pH näitude erinevus referentsväärtusest¹⁴



4.3.2 Mõõtesüsteemide näidud ja referentsväärtused tabelis

pH-meetrite näidud ja referentsväärtus¹⁵:

A	D	E	F	G	I	J	ref
pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
3,97	4,11	3,93	4,036	4,14	3,86	4,060	4,00
6,91	6,86	6,84	6,885	7,07	6,85	6,912	6,88
4,91	5,31	5,46	5,709	4,54	5,60	5,472	5,29
7,61	7,55	7,63	7,696	7,68	7,44	7,714	7,62
3,05	3,19	2,94	3,073	3,04	2,88	3,097	3,04

¹⁴ kahes sertifitseeritud puhvis on referentsväärtus hinnatud sõltumatult, kolmes teises keskkonnas (destilleeritud vees, Karula heitvees ja Coca-Cola light keskkonnas) on referentsväärtus hinnatud osaljate aritmeiline keskmisega

¹⁵ Sõna "näit" on kasutusel järgmises tähenduses: kahel ajahetkel (ca 2 minutilise vahega) võetud üksiknäitude aritmeiline keskmine

Võrdlusmõõtmistel osalenud seitsme mõõtesüsteemi pH näitude standardhälbed erinevates keskkondades on toodud järgmises tabelis:

ref	keskm.	stand.h.	%stand.h
pH	pH	pH	pH
4,00	4,01	0,10	2,5
6,88	6,90	0,08	1,1
5,29	5,29	0,42	7,9
7,62	7,62	0,10	1,3
3,04	3,04	0,10	3,4

4.4 Tulemuste kooskõla hindamine

Selleks, et hinnata mõõtetulemuste kooskõla, on vajalik teada nende määramatusi.

Mõõtesüsteemide näitude määramatused olid hinnatud osaleja poolt.

Tähis	pH 4	pH 6,88	dest.vesi	reovesi	Coca-Cola
A	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
D	0,06	0,05	0,05	0,06	0,07
E	0,03	0,05	0,04	0,06	0,02
F	0,07	0,05	0,05	0,06	0,08
G	0,04	0,06	0,04	0,07	0,03
I	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
J	0,07	0,05	0,06	0,50	0,07

Tabelis on määramatused toodud laiendmääramatusena $U=k \cdot u_c$ ($k=2$) tasemel.

Lähtuvalt määramatuse väärtustest hinnati kooskõla kahes sertifitseeritud referentspuhvrivis normeeritud hälbe valemi abil:

$$E_n = \frac{\overline{pH}_{näit} - pH_{referents}}{\sqrt{U_{näit}^2 + U_{referents}^2}}$$

Kolmes ülejäänud võrdlusmõõtmiste keskkonnas kasutati konsensusväärtusena osalejate tulemuste aritmeetilist keskmist:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

ja konsensusväärtuse määramatus hinnati aritmeetilise keskmise standardhällbena:

$$s_{x_i} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \overline{X})^2} \text{ ja } U_{\overline{X}} = 2 \cdot \frac{s_{x_i}}{\sqrt{n}}$$

Kooskõla arvutati kolmes võrdlusmõõtmiste keskkonnas (destilleeritud vees, Karula heitvees ja Coca-Cola light) normeeritud hälbe valemi abil:

$$E_n = \frac{\overline{pH}_{näit} - pH_{referents}}{\sqrt{U_{näit}^2 + U_{\overline{X}}^2}}$$

Niisiis on referentsväärtused ja määramatused hinnatud kahel meetodil:

ref ja keskm.	U, k=2	
puhver, ref	4,00	0,02
Puhver, ref	6,88	0,01
dest. Vesi, keskm.	5,29	0,31
Karula vv, keskm.	7,62	0,07
Coca-Cola light, keskm.	3,04	0,08

E_n väärtusi¹⁶ tõlgendatakse järgmiselt:

a) $|E_n| \leq 1$: referentsväärtusega kooskõlas olev tulemus;

b) $|E_n| > 1$: referentsväärtusega kooskõlas mitte olev tulemus

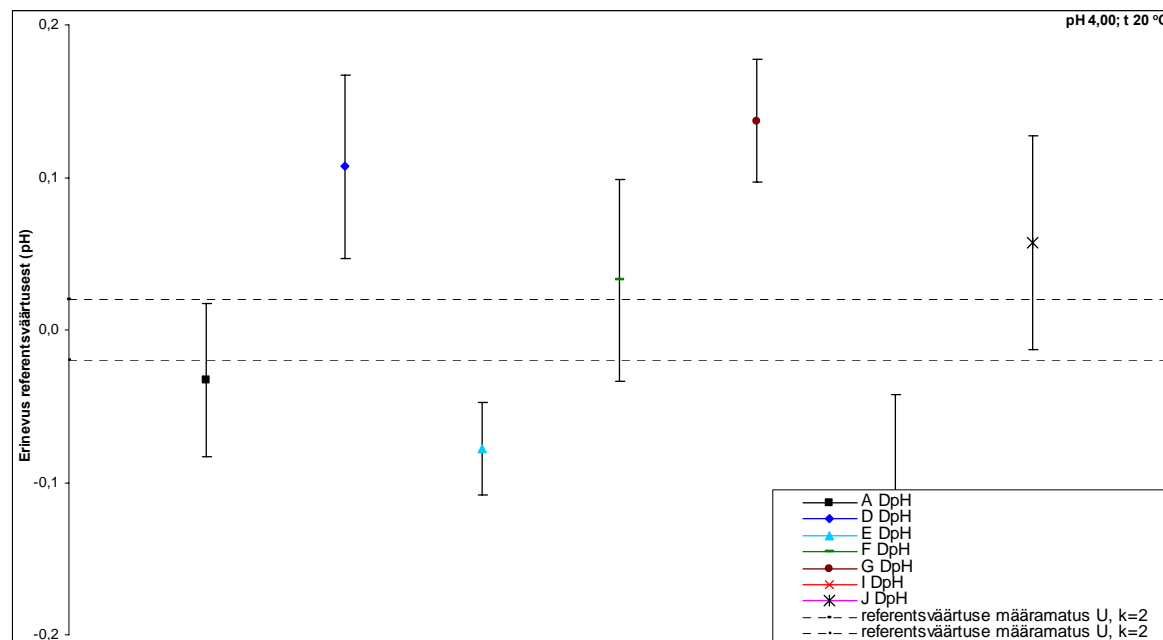
Järgnevas tabelis on pH-meetrite näitude $|E_n|$ väärtused viies mõõdetud keskkonnas:

ref ja keskm.	A	D	E	F	G	I	J
puhver 4,00	0,6	1,7	2,2	0,5	3,1	1,4	0,8
puhver 6,88	0,5	0,5	1,0	0,0	2,9	0,4	0,5
dest. vesi ¹⁷ 5,29	1,2	0,1	0,6	1,3	2,3	1,0	0,6
Karula vv 7,62	0,1	0,7	0,1	0,9	0,6	1,4	0,2
Coca-Cola 3,04	0,1	1,5	1,2	0,3	0,0	1,3	0,6

Alljärgnevalt vaatame referentsväärtuste ja mõõtesüsteemide pH näitude erinevuste graafikuid koos määramatuse hinnangutega erinevates võrdlusmõõtmiste keskkondades. pH erinevus graafikutel on arvutatud järgneva valemi abil:

$$\Delta pH = \overline{pH}_{näit} - pH_{referents}$$

4.4.1 ΔpH ja määramatuse hinnangud¹⁸ sertifitseeritud puhvris pH = 4,00

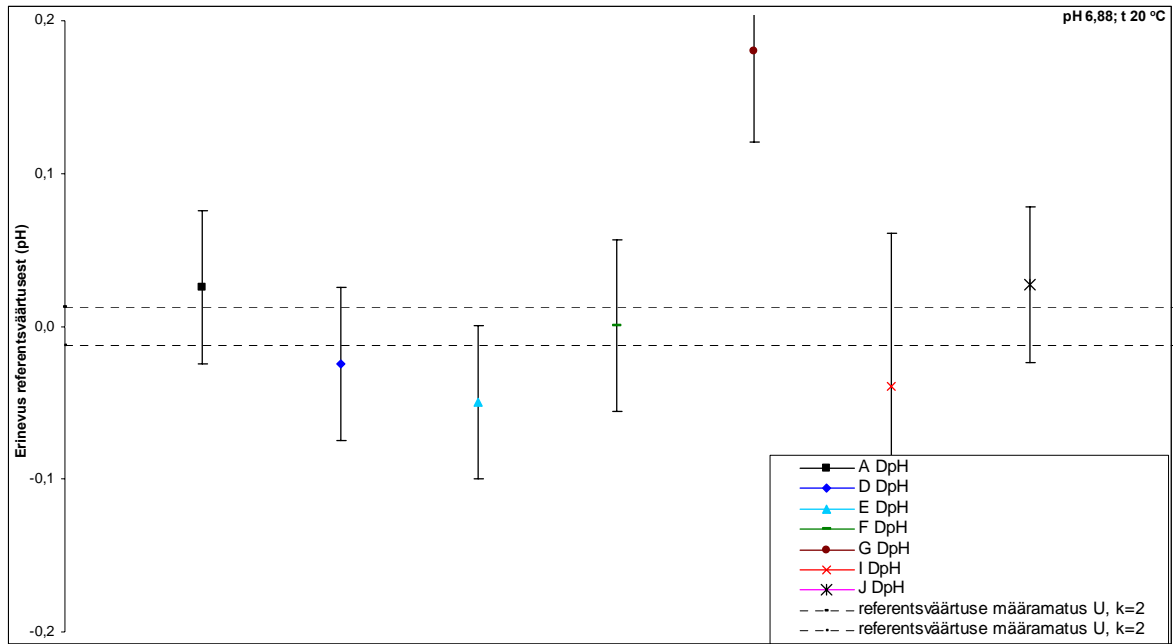


¹⁶ Kooskõla parameeter E_n sõltub vastavalt valemile oluliselt mõõtesüsteemi määramatuse hinnangust. Seega ei näita E_n absoluutne väärtus mõõtesüsteemi "headust" vaid mõõtesüsteemi poolt antud tulemuse ja referentsväärtuse vahelist kooskõla (või selle puudumist).

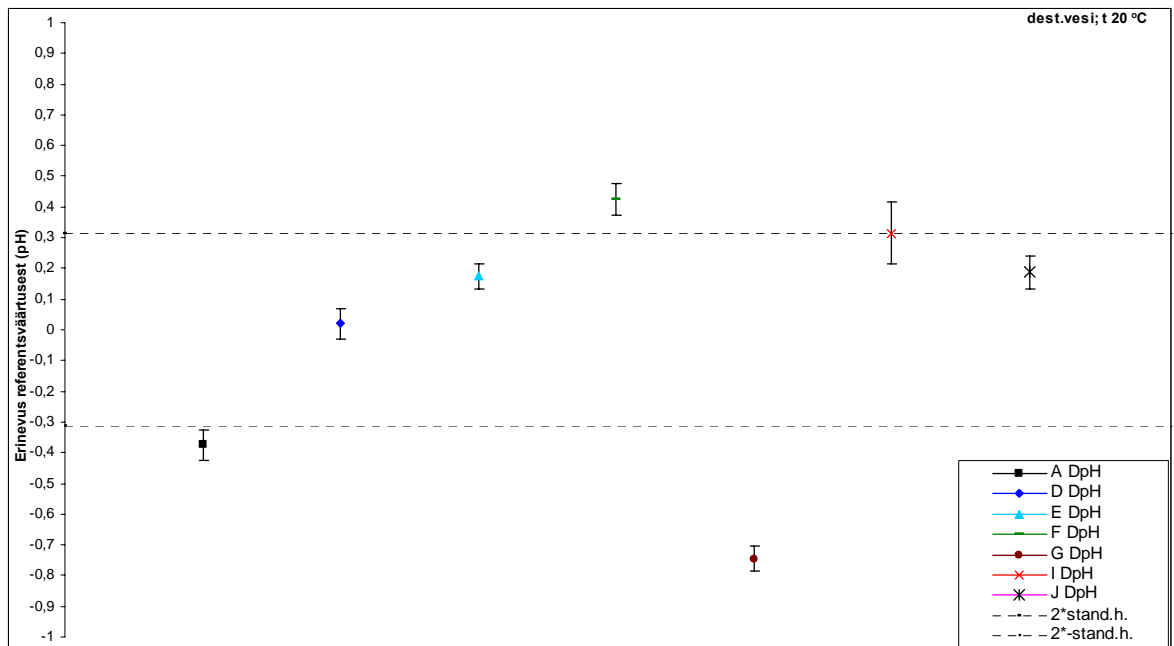
¹⁷ Destilleeritud vees toimunud võrdlusmõõtmised viidi läbi selleks, et hinnata elektroodide mõõtmise võimet madala ioontugevusega lahuses (siiski ei saa mõõtmise tulemusi nii madala ioontugevusega keskkonnas lugeda nii usaldusväärseks, et hinnata osaleja mõõtevõimet)

¹⁸ graafikutel on määramatused esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$)

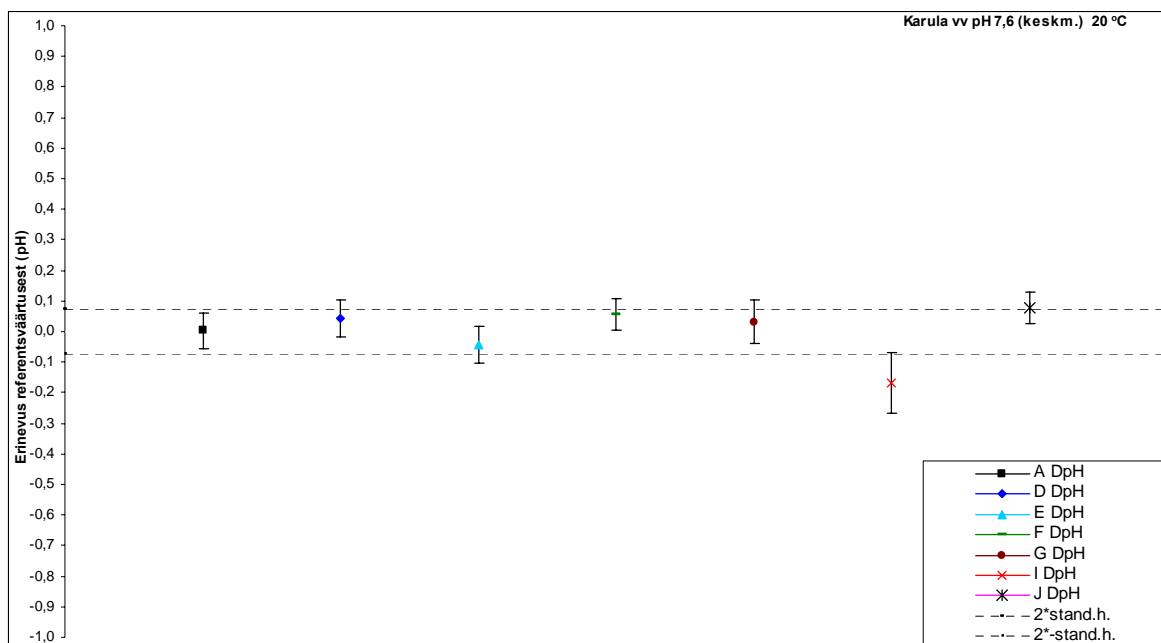
4.4.2 Δ pH ja määramatuse hinnangud sertifitseeritud puhvris pH = 6,88



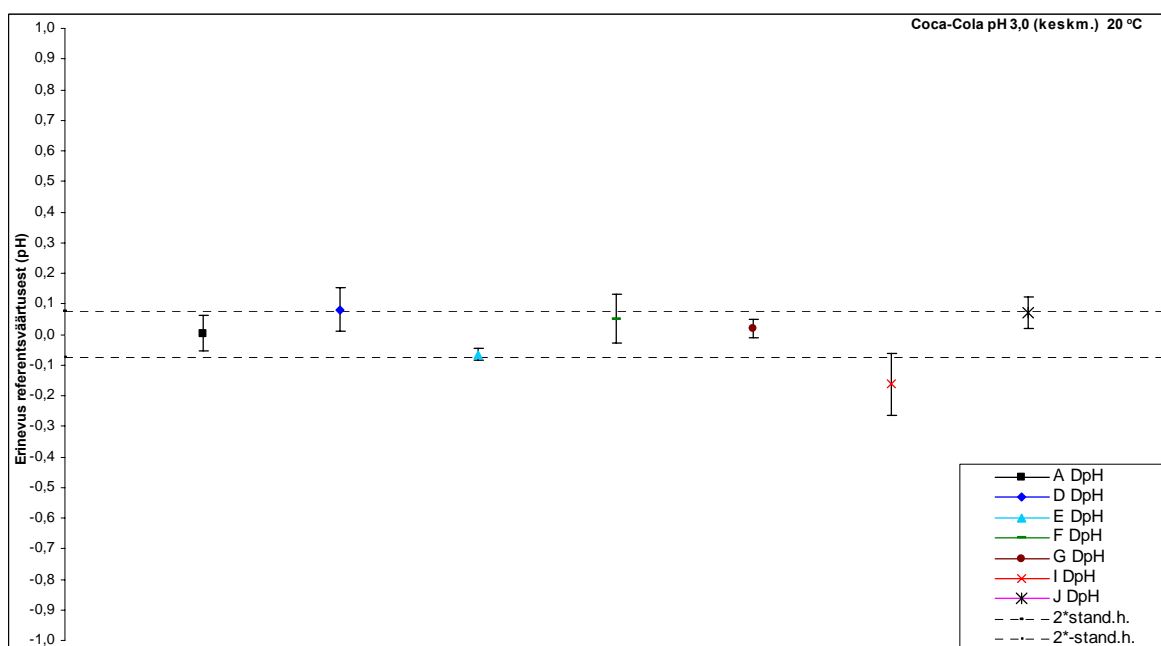
4.4.3 Δ pH ja määramatuse hinnangud destilleeritud vees



4.4.4 Δ pH ja määramatuse hinnangud Karula heitvees



4.4.5 Δ pH ja määramatuse hinnangud Coca-Cola light keskkonnas



5. Kokkuvõte

3. veebruaril 2005. a. toimunud lahustunud hapniku võrdlusmõõtmised toimusid teist korda. pH võrdlusmõõtmiste läbiviimine oli korraldajatele kui ka üritusest osavõtnutele esmakordne. Kindlasti on sellisel kujul toimuv võrdlusmõõtmine vajalik laboritele, tootjatele ja teadusasutustele vajaliku metrooloogilise informatsiooni allikana. Üritusest osavõtnud laborid said loodetavasti olulist informatsiooni lahustunud hapniku ja pH mõõtmiste kohta. Käesolev võrdlusmõõtmiste aruanne peaks andma informatsiooni ka osalenu mõõteseadme tehnilise seisundi kohta. Võrdlusmõõtmistel osalenud kinnitasid enamjaolt, et sarnase korraldusega toimuv üritus võiks toimuda igal aastal. Kindlasti ootame osavõtnud laboritelt ja tootjatelt lisaks uusi ideid ja ettepanekuid.

6. Tänuavaldus

Suurimad tänud abi ja heade nõuannete eest võrdlusmõõtmiste edukal läbiviimisel Hr **Viktor Vabsonile** (AS Metrosert, Etaloniteenuste divisjon), Dr **Viljar Pihlile** (Tartu Ülikool, Keemilise füüsika instituut), MSc **Eve Koorti`le** (Tartu Ülikool, Keemilise füüsika instituut) ja **Hr Olev Saksa`le** (Tartu Ülikooli Katsekoda).

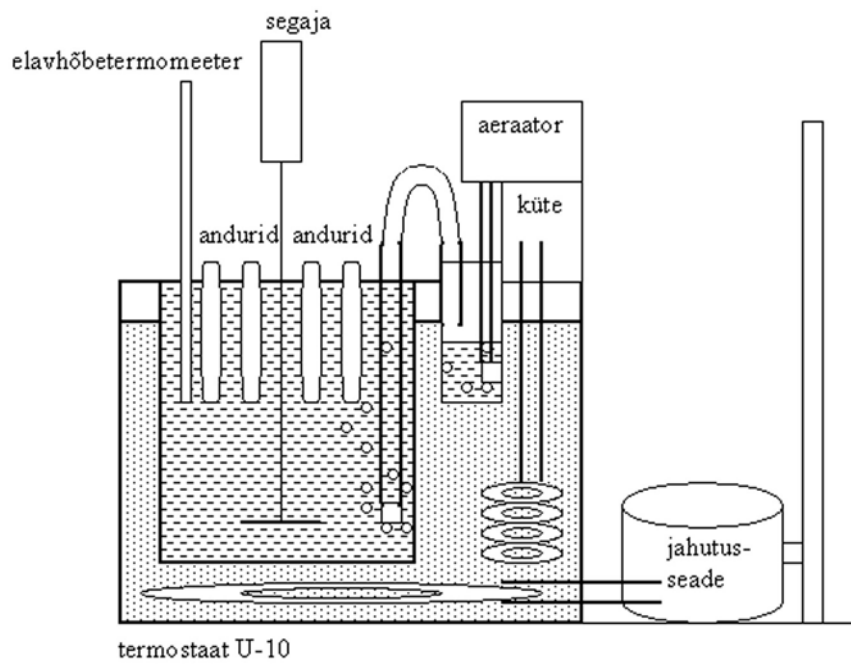
Aruande koostasid:

Lauri Jalukse (McS) Võrdlusmõõtmiste peakorraldaja

Ivo Leito (PhD) TÜ Professor

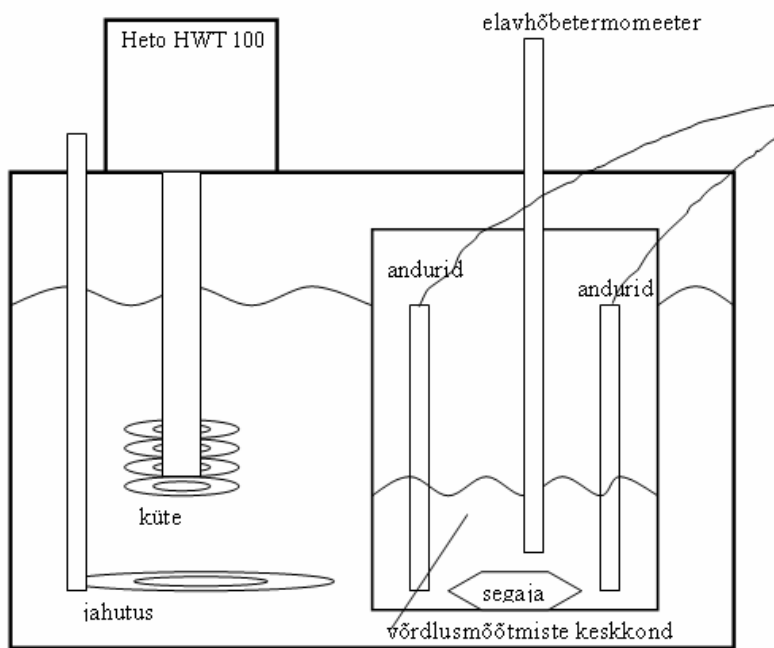
7.Lisa 1

LH võrdlusmõõtmised toimuvad peamiselt järgmises seadmes



8.Lisa 2

pH võrdlusmõõtmised toimused järgmises seadmes



termostaat Heto OBM 18

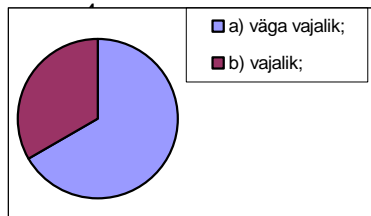
9.Lisa 3

Küsimustiku vastuste kokkuvõte¹⁹

Kuidas jäädid rahule võrdlusmõõtmiste päeva korraldusega:
(täideti kuus küsitluse lehte)

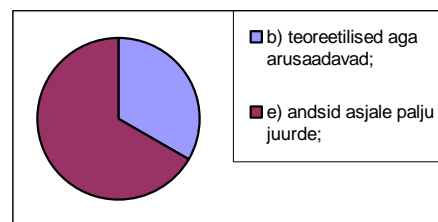
1. Kuidas hindate toimunud võrdlusmõõtmiste vajalikkust?

- a) väga vajalik;
- b) vajalik;
- c) mitte vajalik;
- d) veel mõni variant?



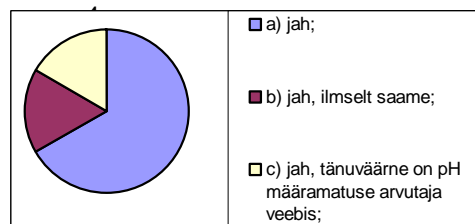
2. Hinnang ettekannetele mõõtmiste vahel: (vajadusel märkige mitu varianti)

- a) liiga teoreetilised;
- b) teoreetilised aga arusaadavad;
- c) arusaadavad, kuid Teile ei pakkunud teemad huvi
- d) ei saa üldse aru, milleks neid vaja oli;
- e) andsid asjale palju juurde;
- f) ettekanded võiksid kindlasti olla, aga teistmoodi (mismoodi?)
- g) veel mõni variant?



3. Kas võrdlusmõõtmiste raames toimunud ettekanded ja arutelud andsid Teile uut informatsiooni ja kas seda infot saate rakendada ka oma mõõtmistulemuste parendamiseks?

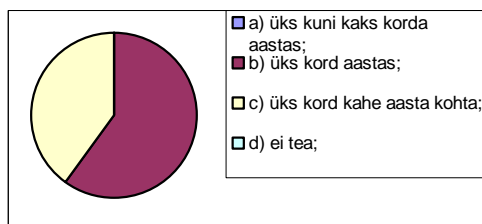
- a) jah;
- b) jah, ilmselt saame;
- c) jah, tänuväärne on pH määramatuse arvutaja veebis;



4. Kas loete oluliseks, et taolised võrdlusmõõtmised muutuksid regulaarseteks?

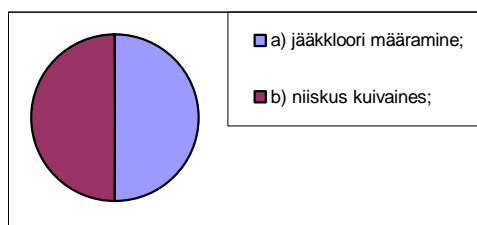
Kui jah, siis kui sageli võiks neid korraldada?

- a) üks kuni kaks korda aastas;
- b) üks kord aastas;
- c) üks kord kahe aasta kohta;
- d) ei tea;



5. Millised muud võrdlusmõõtmised Teile veel huvi pakuksid?

- a) jääkkloori määramine;
- b) niiskus kuivaines;



¹⁹ Osalejatel paluti täita anonüümne küsimustik Korraldajatele laekus tagasi kuus vastatud eksemplari.