



Lahustunud hapniku sisalduse võrdlusmõõtmised amperomeetriliste mõõteseadmetega

Võrdlusmõõtmiste aruanne

06. aprill, 2004
Tartu

Tartu Ülikooli Katsekoda
Jakobi 2, Tartu 51014
Tel: +372-7 375 259
Fax: +372-7 375 264
e-mail: katsekoda@ut.ee
<http://www.ut.ee/katsekoda/>

Sisukord

| | |
|--|----|
| 1. Eessõna..... | 3 |
| 2. Võrdlusmõõtmiste eesmärk ja tingimused | 3 |
| 2.1 Eesmärk..... | 3 |
| 2.2 Mõõteseadmete kalibreerimine | 3 |
| 2.3 Võrdlusmõõtmiste tingimused | 3 |
| 3. Võrdlusmõõtmised küllastuskontsentratsioonil | 5 |
| 3.1 Mõõtesüsteemide lahustunud hapniku näitude erinevus referentsväärtusest graafikul temperatuuridel: 5 °C; 15 °C; 25 °C; 35 °C | 5 |
| 3.2 Mõõtesüsteemide temperatuurinäitude erinevus referentsväärtusest graafikul temperatuuridel: 5 °C; 15 °C; 25 °C; 35 °C | 5 |
| 3.3 Mõõtesüsteemide näidud ja referentsväärtused tabelis | 6 |
| 4. Tulemuste kooskõla hindamine..... | 6 |
| 5. Tulemuste kooskõla hindamine I meetodil | 7 |
| 5.1 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil I temperatuuril 5 °C..... | 9 |
| 5.2 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil I temperatuuril 15 °C..... | 9 |
| 5.3 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil I temperatuuril 25 °C..... | 10 |
| 5.4 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil I temperatuuril 35 °C..... | 10 |
| 6. Tulemuste kooskõla hindamine II meetodil | 11 |
| 6.1 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 5 °C | 15 |
| 6.2 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 15 °C | 15 |
| 6.3 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 25 °C | 16 |
| 6.4 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 35 °C | 16 |
| 6.5 Δt ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 5 °C | 17 |
| 6.6 Δt ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 15 °C..... | 17 |
| 6.7 Δt ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 25 °C..... | 18 |
| 6.8 Δt ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 35 °C..... | 18 |
| 7. Võrdlusmõõtmised ca 50% küllastuskontsentratsioonil | 19 |
| 8. Võrdlusmõõtmised 0 mg/l kontsentratsioonil | 20 |
| 9. Kokkuvõte | 21 |
| 10. Tänuavaldus | 21 |
| Lisa 1..... | 22 |
| Lisa 2..... | 23 |

1. Eessõna

2. märtsil 2004.a. toimusid Tartu Ülikooli Keemiahoones lahustunud hapniku võrdlusmõõtmised. Käesolev dokument annab ülevaate toimunud võrdlusmõõtmistest ja nende tulemustest.

2. Võrdlusmõõtmiste eesmärk ja tingimused

2.1 Eesmärk

Võrdlusmõõtmiste eesmärgiks oli osalevate laborite poolt tavaolukorrale lähedases olukorras sooritatud mõõtmiste tulemuste kooskõla hindamine.

2.2 Mõõteseadmete kalibreerimine

Võrdlusmõõtmiste eesmärgiks ei olnud saada parimaid võimalikke mõõtmistulemusi. Seepärast ei viidud läbi kalibreerimist kõigi jaoks samal ajahetkel vaid mõõtesüsteemide kalibreerimised olid laborid ise korraldanud vastavalt oma tavalisele tööruutmile (mõõteseadmete kalibreerimise tingimused ja aeg olid planeeritud vastavalt labori enda töö tavadele ja eeskirjadele). Laborite poolt läbi viidud kalibreerimiste aeg oli väga varieeruv. Kõige pikem oli aeg kalibreerimise ja võrdlusmõõtmise vahel 23,5 kuud. Kõige lühem aeg oli 2 päeva.

2.3 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. Lisaks mõõdeti ca 50% küllastuskontsentratsioonist (lämmastiku ja hapniku gaasi segu, milles viimast oli 10,5%) temperatuuril 25 °C ja hapnikuvabas keskkonnas kontsentratsioonil 0 mg/l (EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E))). Kontsentratsioone ja temperatuure varieeriti termostaadis U-10 (temperatuuristabiilsusega $\pm 0,02$ °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. 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

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

mudeli põhjal².

Võrdlusmõõtmised viidi läbi järgmistel tingimustel ja ajalises järjekorras:

**kell 10.32: 5 °C (õhurõhk 100120 Pa) - õhuga küllastamisel
lahustunud O₂ kontsentratsiooni referentsväärtus: (12,63 ± 0,10) mg/l³.**

**kell 11.13: 15 °C (õhurõhk 100060 Pa) - õhuga küllastamisel
lahustunud O₂ kontsentratsiooni referentsväärtus: (9,97 ± 0,10) mg/l.**

**kell 12.13: 25 °C (õhurõhk 99980 Pa) - õhuga küllastamisel
lahustunud O₂ kontsentratsiooni referentsväärtus: (8,17 ± 0,10) mg/l.**

**kell 12.53: 25 °C (õhurõhk 99880 Pa) - gaasiseguga küllastamisel
osalejate poolt saadud keskmine lahustunud O₂ sisaldus oli 3,83 mg/l⁴.**

**kell 14.04: 35 °C (õhurõhk 99770 Pa) - õhuga küllastamisel
lahustunud O₂ kontsentratsiooni referentsväärtus: (6,84 ± 0,10) mg/l.**

**kell 14.37: 22 (ruumi temp.) °C - Na₂SO₃ 1,8g ja CoCl₂·6H₂O 1,8 mg
lahustunud O₂ kontsentratsioon 0 mg/l⁵.**

Temperatuuri mõõtmiseks kasutati elavhõbetermomeetrit, mis oli võrreldud kolme elavhõbetermomeetriga Tartu Ülikooli Katskojas ning mille jaoks leiti parandid ja määramatused kõigil neljal võrdlusmõõtmiste temperatuuril (laiendmääramatused ± 0,21 °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 Pa⁶.

² Üksikasjalikud selgitused on toodud peatselt ilmuvas artiklis, vt märkus 10.

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 Kuna kasutatud gaasisegu (ligikaudse koostisega lämmastik : õhk 50:50) täpne koostis polnud teada, siis polnud võimalik ka referentsväärtust leida.

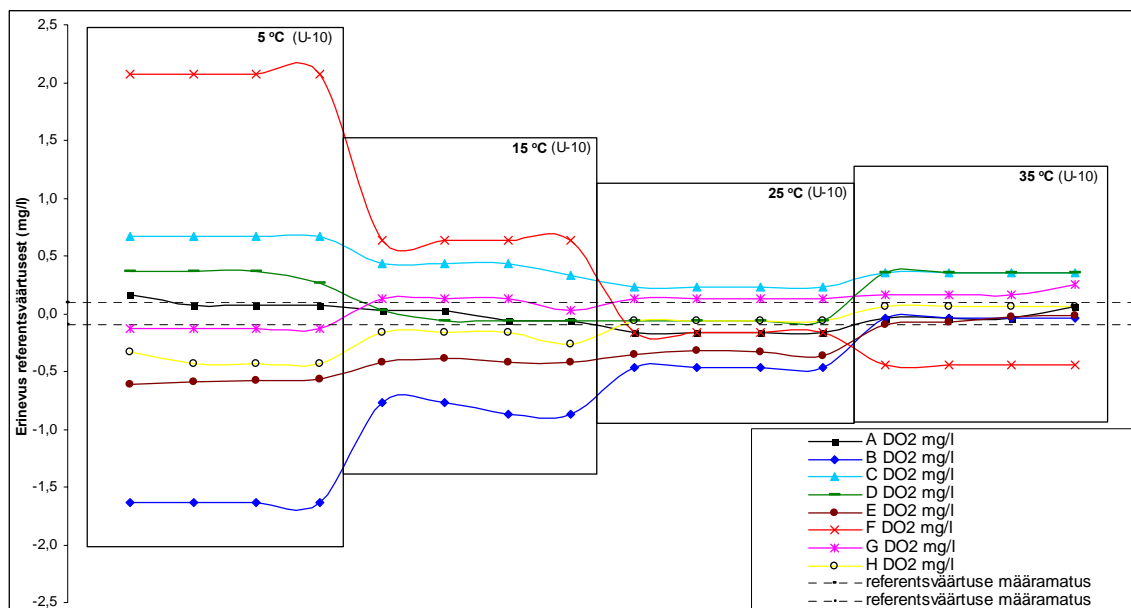
⁵ Mõõtmised viidi läbi 1,8 dm³ ruumalaga mõõtsilindris.

⁶ Selliselt hinnatud parandi määramatus on eeskätt seotud mõõteriista hüstereesiga ja ei võta arvesse lugemi võtmisest ja mõõteriista ajalisesest 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. Võrdlusmõõtmised küllastuskontsentratsioonil

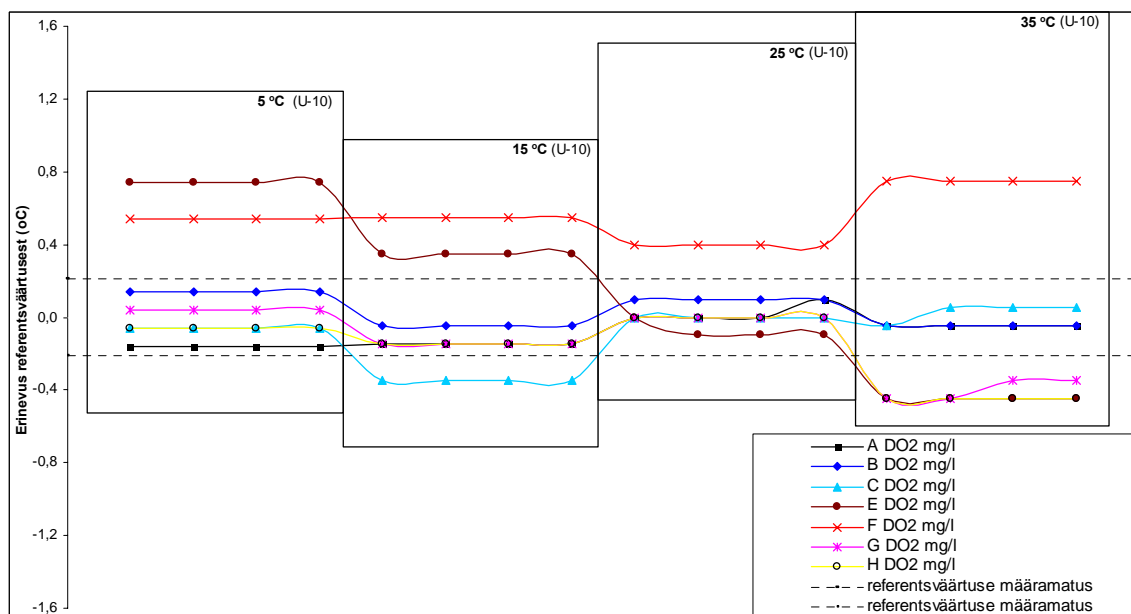
3.1 Mõõtesüsteemide lahustunud hapniku näitude erinevus

referentsväärtusest⁷ graafikul temperatuuridel: 5 °C; 15 °C; 25 °C; 35 °C



3.2 Mõõtesüsteemide temperatuurinäitude erinevus referentsväärtusest⁸

graafikul temperatuuridel: 5 °C; 15 °C; 25 °C; 35 °C



⁷ hinnatud referentsväärtuste määramatus on ümardatud neljal temperatuuril $\pm 0,10$ mg/l [esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$)]

⁸ (hinnatud referentsväärtuse määramatus $\pm 0,21$ °C [esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$)])

3.3 Mõõtesüsteemide näidud ja referentsväärtused tabelis

Mõõtesüsteemide lahustunud hapniku ja temperatuuri näidud⁹ neljal temperatuuril:

| A | | B | | C | | D | | E | | F | | G | | H | | ref | ref |
|-------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| mg/l | °C | mg/l | °C | mg/l | °C | mg/l | °C | mg/l | °C | mg/l | °C | mg/l | °C | mg/l | °C | mg/l | °C |
| 12,73 | 4,8 | 11,0 | 5,1 | 13,3 | 4,9 | 13,0 | - | 12,0 | 5,7 | 14,7 | 5,5 | 12,5 | 5,0 | 12,2 | 4,9 | 12,63 | 4,96 |
| 9,95 | 14,8 | 9,2 | 14,9 | 10,4 | 14,6 | 9,9 | - | 9,6 | 15,3 | 10,6 | 15,5 | 10,1 | 14,8 | 9,8 | 14,8 | 9,97 | 14,95 |
| 8,0 | 24,9 | 7,7 | 25,0 | 8,4 | 24,9 | 8,1 | - | 7,8 | 24,8 | 8,0 | 25,3 | 8,3 | 24,9 | 8,1 | 24,9 | 8,17 | 25,0 |
| 6,8 | 34,9 | 6,8 | 34,9 | 7,2 | 35,0 | 7,2 | - | 6,8 | 34,5 | 6,4 | 35,7 | 7,0 | 34,6 | 6,9 | 34,5 | 6,84 | 34,95 |

Võrdlusmõõtmistel osalenud kaheksa 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 std.h. |
| °C | °C | mg/l | mg/l | % |
| 4,96 | 0,34 | 12,63 | 1,07 | 8,5 |
| 14,95 | 0,32 | 9,97 | 0,45 | 4,5 |
| 25,00 | 0,16 | 8,17 | 0,23 | 2,8 |
| 34,95 | 0,42 | 6,84 | 0,26 | 3,8 |

4. Tulemuste kooskõla hindamine

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

Mõõtesüsteemide näitude määramatuse leidmiseks oli kaks võimalust:

I) hinnata määramatust konkreetsel mõõtesüsteemil vastavalt korraldaja poolt välja töötatud määramatuse arvutuseeskirjadele¹⁰;

II) lähtuda hinnangutes tootja poolt antud väärtustest¹¹.

Korraldajate poolt välja töötatud määramatuse arvutuseeskiri ei hinda määramatust adekvaatselt kui kalibreerimisest on möödunud enam kui kuu. Tulenevalt sellest oli võimalik hinnata võrdlusmõõtmiste rühmas nelja mõõtesüsteemi: D, F, G, H.

⁹ Sõna "näit" on kasutusel järgmises tähenduses: neljal ajahetkel (6 minuti jooksul) võetud üksiknäitude aritmeetiline keskmine

¹⁰ Lauri Jalukse; Ivo Leito; Toomas Tenno; Aleksei Maširin. Estimation of Uncertainty in Electrochemical Amperometric Measurement of Dissolved Oxygen Concentration. *Accreditation and Quality Assurance*, avaldamiseks vastu võetud, ilmub eeldatavasti 2004 aasta keskel.

¹¹ siinkohal hindas ühel juhtumil kasutaja oma süsteemi mõõtemääramatust ja teisel juhtumil oli määramatus hinnatud kalibreerimise läbi viinud asutuse poolt

5. Tulemuste kooskõla hindamine I meetodil

Kuna „Marvet“-tüüpi mõõtesüsteemid ei oma õhurõhukompensatsiooni, arvestati rõhu määramatuse komponent võrdseks ± 4000 Pa. Hinnanguna kasutati rõhu muutust Tartus ajavahemikul: 1. jaanuar 2004.a. kuni 1. märts 2004.a. Vastavalt mudelile hinnatud määramatused tabelites:

5 °C

| Seade | U^{12} mg/l | $\Delta(\text{mõõtm-kal}^{13})$ päev |
|-------|---------------|---|
| D | 0,79 | 20 |
| F | 0,68 | 2 |
| G | 0,77 | 15 |
| H | 0,87 | 30 |

15 °C

| Seade | U mg/l | $\Delta(\text{mõõtm-kal})$ päev |
|-------|----------|------------------------------------|
| D | 0,58 | 20 |
| F | 0,54 | 2 |
| G | 0,56 | 15 |
| H | 0,64 | 30 |

25 °C

| Seade | U mg/l | $\Delta(\text{mõõtm-kal})$ päev |
|-------|----------|------------------------------------|
| D | 0,48 | 20 |
| F | 0,44 | 2 |
| G | 0,46 | 15 |
| H | 0,52 | 30 |

35 °C

| Seade | U mg/l | $\Delta(\text{mõõtm-kal})$ päev |
|-------|----------|------------------------------------|
| D | 0,40 | 20 |
| F | 0,37 | 2 |
| G | 0,38 | 15 |
| H | 0,44 | 30 |

¹² [esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$)]

¹³ mõõtmise ja kalibreerimise vaheline aeg päevades

Lähtuvalt teadaolevatest määramatuse väärtustest hinnati ka kooskõla järgneva valemi abil¹⁴:

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

E_n väärtusi¹⁵ tõlgendatakse järgmiselt:

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

Järgnevas tabelis on nelja mõõtesüsteemi D, F, G, H: E_n väärtused neljal mõõdetud temperatuuril:

| temp | D | F | G | H |
|-------|------|------|------|------|
| 5 °C | 0,43 | 3,01 | 0,17 | 0,46 |
| 15 °C | 0,07 | 1,15 | 0,19 | 0,30 |
| 25 °C | 0,13 | 0,37 | 0,29 | 0,12 |
| 35 °C | 0,87 | 1,15 | 0,46 | 0,13 |

Nii skeemidel kui ka E_n arvutustes on referentsväärtuse määramatus: $U_{referents} = 0,1$ mg/l.

Järgnevalt esitatud graafikutel on y-teljel erinevus mõõtesüsteemi näidu ja referentsväärtuse vahel:

$$\Delta C = \bar{C}_{näit} - C_{referents}$$

Elavhõbetermomeetri määramatus on kõikidel skeemidel ja arvutustes: $U_{referents} = 0,21$ °C.

Esitatud graafikutel on y-teljel erinevus mõõtesüsteemi temperatuuri näidu ja referentsväärtuse vahel:

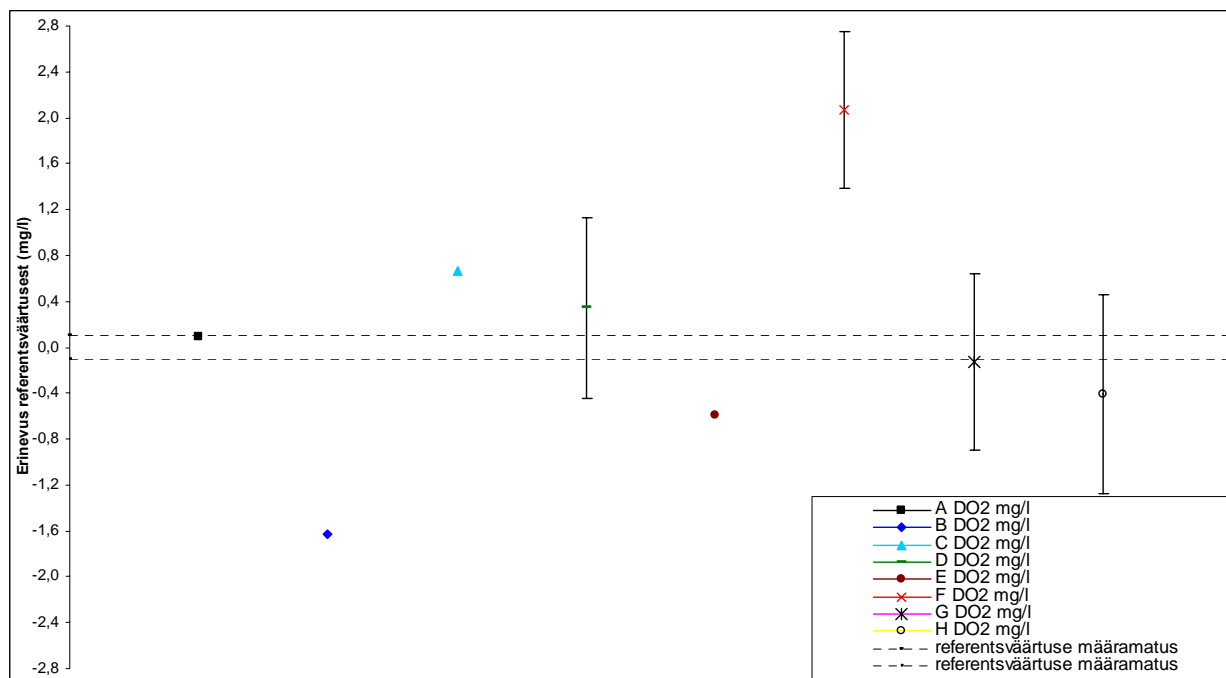
$$\Delta t = \bar{t}_{näit} - t_{referents}$$

Alljärgnevalt vaatame referentsväärtuste ja mõõtesüsteemide näitude erinevuste graafikuid koos määramatuse hinnangutega vastavalt meetodile I.

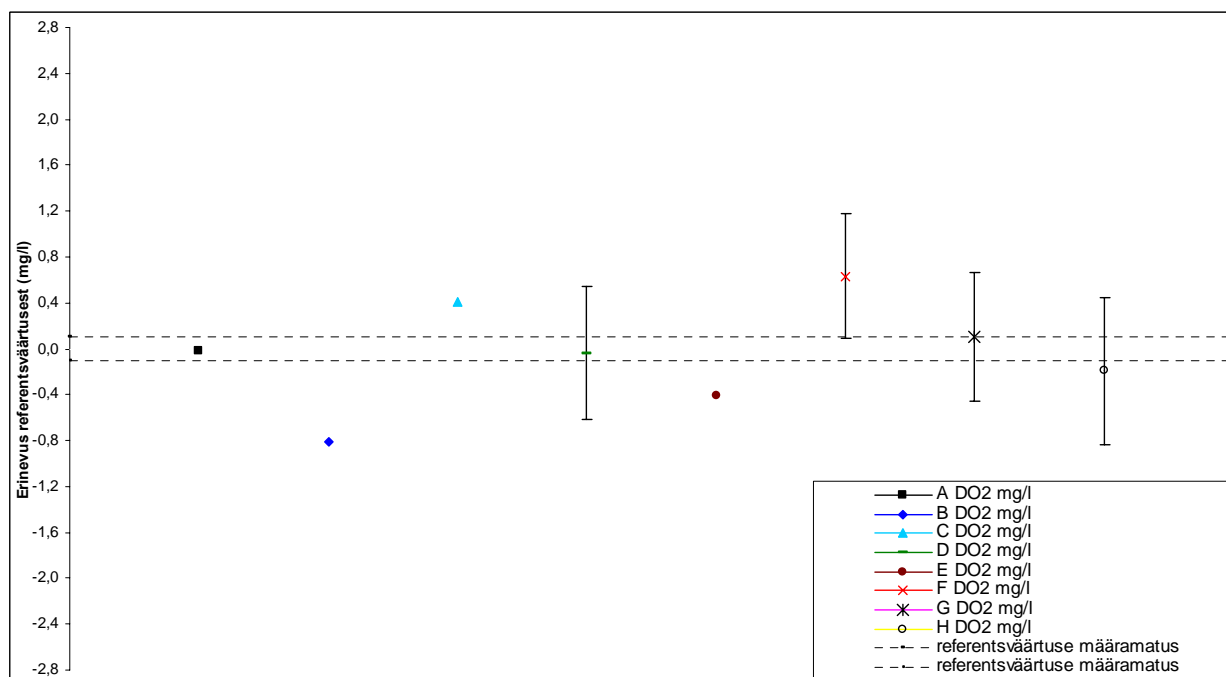
¹⁴ *referents* - standardi EVS-EN 25814 (ISO 5814:1990(E)) tingimus te järgi loodud õhuga küllastatud keskkond kindlal temperatuuril ja rõhul

¹⁵ 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).

5.1 ΔC ja määramatuse hinnangud¹⁶ meetodil I temperatuuril 5 °C¹⁷



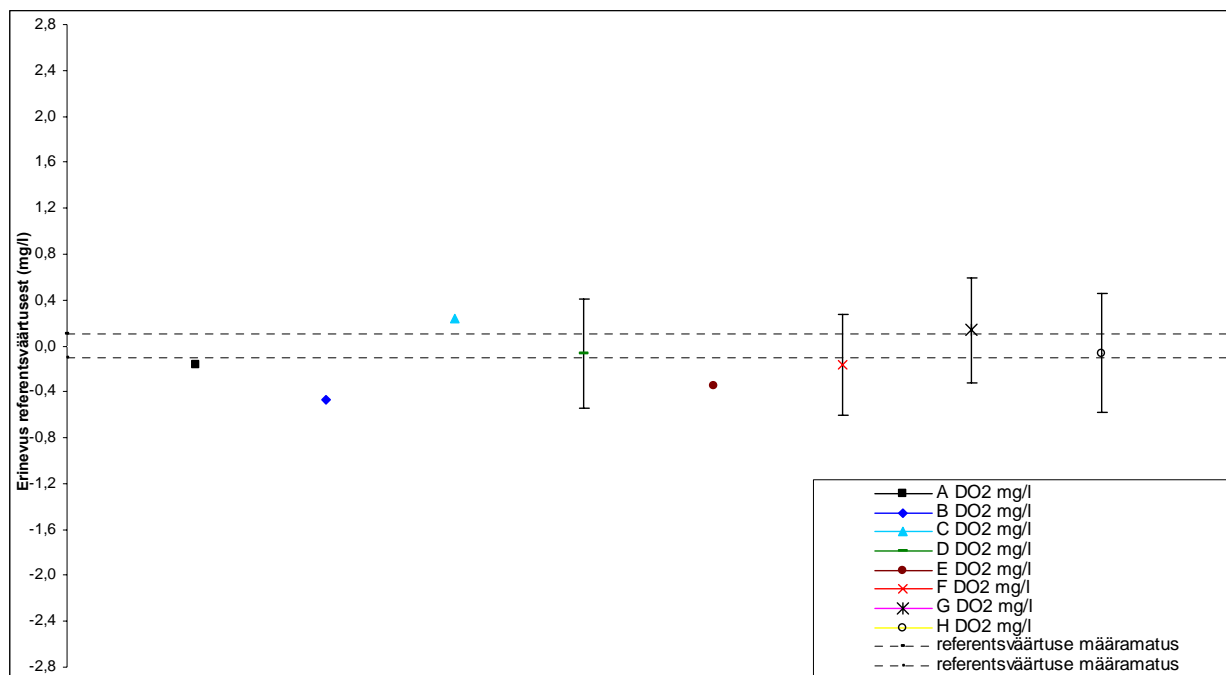
5.2 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil I temperatuuril 15 °C



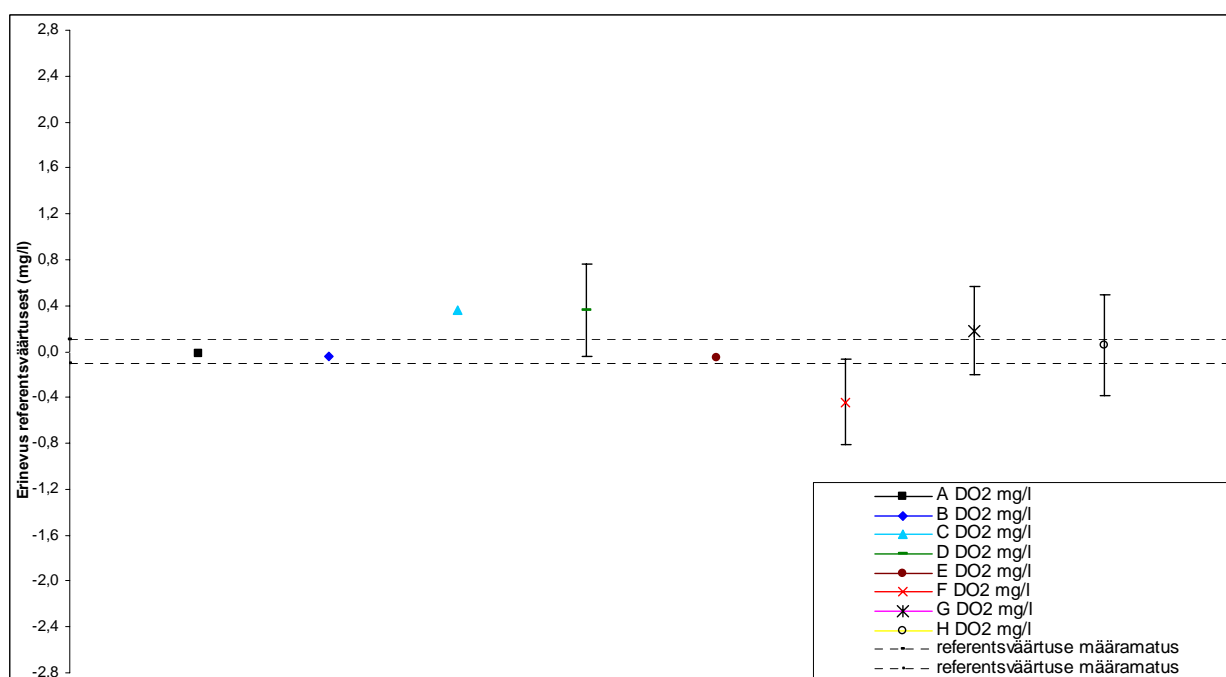
¹⁶ graafikutel on määramatused esitatud $U=k \cdot u_c$ ($k=2$)

¹⁷ BODetectori tähistusega "D" mõõtmisvahemik on 15 - 25 °C. Seega on mõõtmised sellel süsteemil 5 °C juures lisa informatsiooniks ja ei ole võrdlusandmetena aktsepteeritavad.

5.3 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil I temperatuuril 25 °C



5.4 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil I temperatuuril 35 °C¹⁸



¹⁸ Elke Sensori hapnikumõõtesüsteemid Marvet Junior (andur HELOX) mõõtmisvahemik on temperatuuridel: 1 - 30 °C ja ja BODetectori mõõtmisvahemik 15 - 25 °C. Seega on mõõtmised nendel süsteemidel 35 °C juures lisa informatsiooniks ja ei ole võrdlusandmetena aktsepteeritavad.

6. Tulemuste kooskõla hindamine II meetodil

Enamasti hindab mõõtesüsteemi kasutaja määramatust just tootja poolt antud seadme kasutusjuhendis oleva informatsiooni alusel. Seega on meetodi II järgi kooskõla hindamine väga huvipakkuv. Siinkohal hindas ühel juhtumil kasutaja ise mõõtesüsteemi näidu mõõtemääramatust, mis on suurt tunnustust vääriv. Teisel juhtumil oli määramatus hinnatud kalibreerimise läbi viinud asutuse poolt. „Marvet“-tüüpi mõõtesüsteemidel arvestati määramatuseks lahustunud hapniku kontsentratsiooni mõõtmisel $\pm 2\%$ (ristkülikjaotus¹⁹). ja temperatuuri puhul $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ristkülikjaotus, edaspidi rj) ja digitaalse näidu ümardamisest tingitud määramatus $\pm 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rj).

"Marvet"-tüüpi mõõtesüsteemide (A, B, C, G, H) tootja poolt hinnatud

määramatused:

5 °C

| | | | |
|------------|------------------------|------------|----------|
| \pm (rj) | $C_{\text{referents}}$ | \pm mg/l | U mg/l |
| 2% | 12,63 | 0,253 | 0,292 |

| | | |
|------------|------------------------|-------|
| \pm (rj) | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,206 | 4,96 | 0,238 |

15 °C

| | | | |
|------------|------------------------|------------|----------|
| \pm (rj) | $C_{\text{referents}}$ | \pm mg/l | U mg/l |
| 2% | 9,97 | 0,199 | 0,230 |

| | | |
|------------|------------------------|-------|
| \pm (rj) | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,206 | 14,95 | 0,238 |

25 °C

| | | | |
|------------|------------------------|------------|----------|
| \pm (rj) | $C_{\text{referents}}$ | \pm mg/l | U mg/l |
| 2% | 8,17 | 0,163 | 0,189 |

| | | |
|------------|------------------------|-------|
| \pm (rj) | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,206 | 25,00 | 0,238 |

¹⁹ Siin ja allpool oleme olukorras, kus määramatus on seadme dokumentatsioonis esitatud kujul " $\pm a$ " ning jaotuse kohta informatsiooni antud ei ole, eeldanud riskkülikjaotust.

35 °C²⁰

| | | | |
|------------|------------------------|--------------------|------------------|
| $\pm (rj)$ | $C_{\text{referents}}$ | $\pm \text{ mg/l}$ | $U \text{ mg/l}$ |
| 2% | 6,84 | 0,137 | 0,158 |

| | | |
|------------|------------------------|-------|
| $\pm (rj)$ | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,206 | 34,95 | 0,238 |

WTW mõõtesüsteemil (E) arvestati lahustunud hapniku kontsentratsiooni määramatuseks ka olenevalt temperatuurist (vastavalt kasutusjuhendile):

5 °C

| | | | |
|------------|------------------------|--------------------|------------------|
| $\pm (rj)$ | $C_{\text{referents}}$ | $\pm \text{ mg/l}$ | $U \text{ mg/l}$ |
| 2,0% | 12,63 | 0,253 | 0,292 |

| | | |
|------------|------------------------|-------|
| $\pm (rj)$ | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,112 | 4,96 | 0,129 |

15 °C

| | | | |
|------------|------------------------|--------------------|------------------|
| $\pm (rj)$ | $C_{\text{referents}}$ | $\pm \text{ mg/l}$ | $U \text{ mg/l}$ |
| 1,5% | 9,97 | 0,150 | 0,173 |

| | | |
|------------|------------------------|-------|
| $\pm (rj)$ | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,112 | 14,95 | 0,129 |

25 °C

| | | | |
|------------|------------------------|--------------------|------------------|
| $\pm (rj)$ | $C_{\text{referents}}$ | $\pm \text{ mg/l}$ | $U \text{ mg/l}$ |
| 1% | 8,17 | 0,082 | 0,094 |

| | | |
|------------|------------------------|-------|
| $\pm (rj)$ | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,112 | 25,00 | 0,129 |

35 °C

| | | | |
|------------|------------------------|--------------------|------------------|
| $\pm (rj)$ | $C_{\text{referents}}$ | $\pm \text{ mg/l}$ | $U \text{ mg/l}$ |
| 1,5% | 6,84 | 0,103 | 0,119 |

| | | |
|------------|------------------------|-------|
| $\pm (rj)$ | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,112 | 34,95 | 0,129 |

²⁰ Elke Sensori hapnikumõõtesüsteemid Marvet Junior (andur HELOX) mõõtmisvahemik on temperatuuridel: 1 - 30 °C. Seega on mõõtmised nendel süsteemidel 35 °C juures lisa informatsiooniks ja ei ole võrdlusandmetena aktsepteeritavad.

BODetector mõõtesüsteemi arvestati määramatuseks lahustunud hapniku kontsentratsiooni mõõtmisel $\pm 0,2$ mg/l (U , $k=2$). ja temperatuuri puhul $\pm 0,2$ °C (t_j) ja digitaalse näidu ümardamisest tingitud määramatus $\pm 0,05$ °C (t_j).

BODetector mõõtesüsteemil (D) on määramatus hinnatud kalibreerimis-dokumentatsiooni alusel:

5 °C

| | |
|----------|------------------------|
| U mg/l | $C_{\text{referents}}$ |
| 0,2 | 12,63 |

| | | |
|-------------|------------------------|-------|
| $\pm (t_j)$ | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,206 | 4,96 | 0,238 |

15 °C

| | |
|----------|------------------------|
| U mg/l | $C_{\text{referents}}$ |
| 0,2 | 9,97 |

| | | |
|-------------|------------------------|-------|
| $\pm (t_j)$ | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,206 | 14,95 | 0,238 |

25 °C

| | |
|----------|------------------------|
| U mg/l | $C_{\text{referents}}$ |
| 0,2 | 8,17 |

| | | |
|-------------|------------------------|-------|
| $\pm (t_j)$ | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,206 | 25,00 | 0,238 |

35 °C²¹

| | |
|----------|------------------------|
| U mg/l | $C_{\text{referents}}$ |
| 0,2 | 6,84 |

| | | |
|-------------|------------------------|-------|
| $\pm (t_j)$ | $t_{\text{referents}}$ | UC |
| 0,206 | 34,95 | 0,238 |

²¹ BODetectori mõõtmisvahemik on 15 - 25 °C. Seega on mõõtmised nendel süsteemidel 5 °C ja 35 °C juures lisa informatsiooniks ja ei ole võrdlusandmetena aktsepteeritavad.

Mõõtesüsteemil F arvestati määramatuseks lahustunud hapniku kontsentratsiooni mõõtmisel $\pm 0,3$ mg/l (rj). ja temperatuuri puhul $\pm 0,3$ °C (rj).

Mõõtesüsteemil F on määramatus hinnatud kasutaja poolsete arvutuste ja hinnangutega:

5 °C

| \pm (rj) | $C_{\text{referents}}$ | U mg/l |
|------------|------------------------|----------|
| 0,3 | 12,63 | 0,346 |

| \pm (rj) | $t_{\text{referents}}$ | UC |
|------------|------------------------|-------|
| 0,3 | 4,96 | 0,346 |

15 °C

| \pm (rj) | $C_{\text{referents}}$ | U mg/l |
|------------|------------------------|----------|
| 0,3 | 9,97 | 0,346 |

| \pm (rj) | $t_{\text{referents}}$ | UC |
|------------|------------------------|-------|
| 0,3 | 14,95 | 0,346 |

25 °C

| \pm (rj) | $C_{\text{referents}}$ | U mg/l |
|------------|------------------------|----------|
| 0,3 | 8,17 | 0,346 |

| \pm (rj) | $t_{\text{referents}}$ | UC |
|------------|------------------------|-------|
| 0,3 | 25,00 | 0,346 |

35 °C

| \pm (rj) | $C_{\text{referents}}$ | U mg/l |
|------------|------------------------|----------|
| 0,3 | 6,84 | 0,346 |

| \pm (rj) | $t_{\text{referents}}$ | UC |
|------------|------------------------|-------|
| 0,3 | 34,95 | 0,346 |

Lähtuvalt ülaltoodud määramatuse hinnangutest arvutati kooskõla. Kooskõla arvutamiseks kasutati järgmist valemit:

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

E_n väärtusi tõlgendatakse järgmiselt:

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

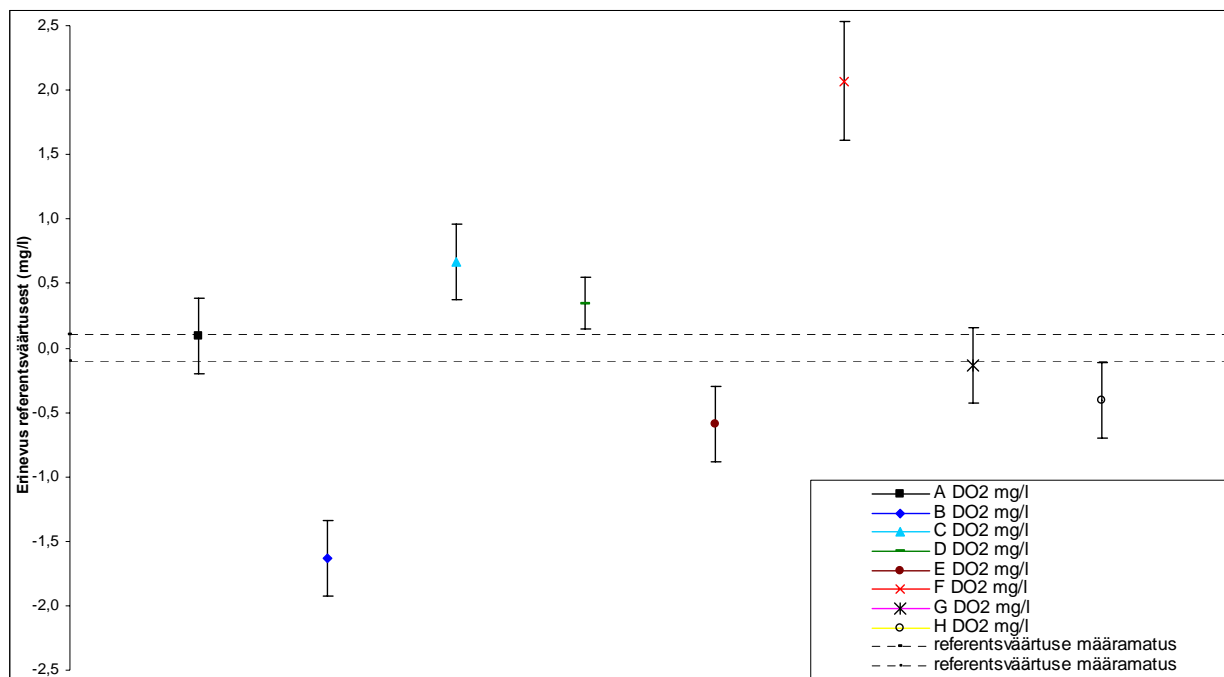
Järgnevas tabelis on E_n väärtused kõigil neljal mõõdetud temperatuuril ja referents–

väärtustel:

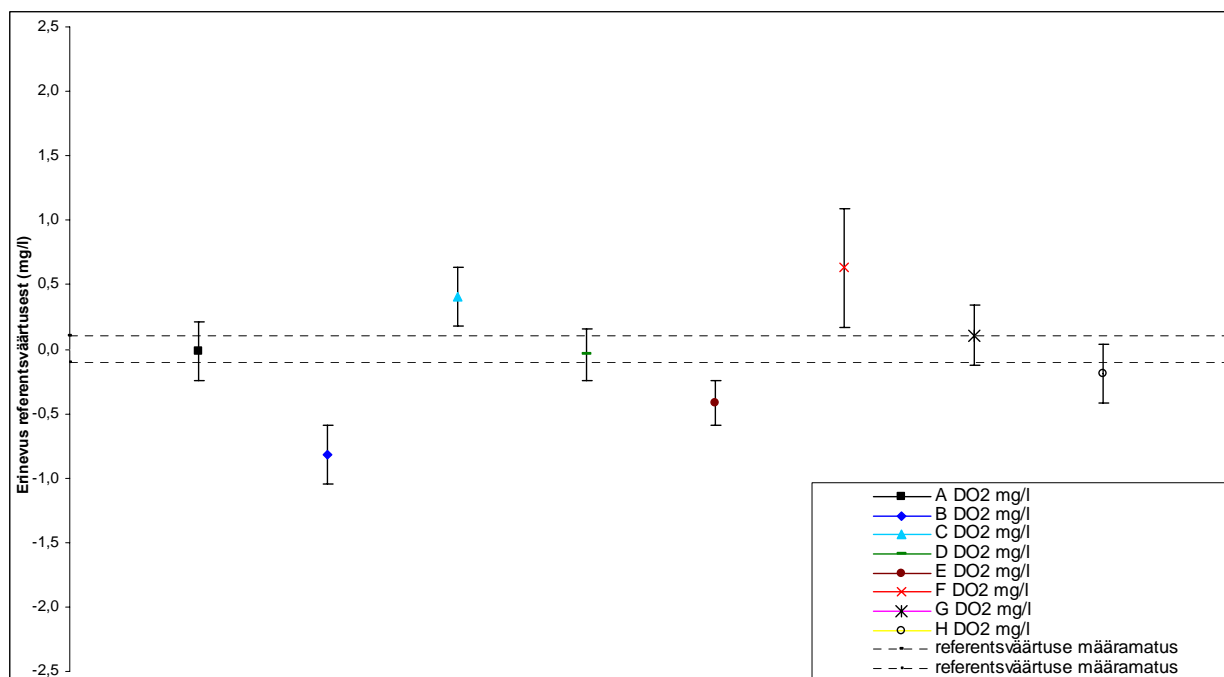
| temp | A | B | C | D | E | F | G | H | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 5 °C | 0,30 | 0,50 | 5,29 | 0,44 | 2,17 | 0,19 | 1,54 | - | 1,91 | 3,00 | 4,38 | 1,34 | 0,43 | 0,13 | 1,32 | 0,19 |
| 15 °C | 0,07 | 0,47 | 3,25 | 0,16 | 1,63 | 1,10 | 0,19 | - | 2,08 | 1,42 | 1,34 | 1,36 | 0,43 | 0,47 | 0,76 | 0,47 |
| 25 °C | 0,77 | 0,08 | 2,18 | 0,31 | 1,10 | 0,00 | 0,29 | - | 2,51 | 0,30 | 0,46 | 0,99 | 0,63 | 0,00 | 0,31 | 0,00 |
| 35 °C | 0,09 | 0,15 | 0,23 | 0,15 | 1,91 | 0,08 | 1,60 | - | 0,34 | 1,82 | 1,23 | 1,86 | 0,98 | 1,25 | 0,31 | 1,41 |

Alljärgnevalt on esitatud referentsväärtuste ja mõõtesüsteemide näitude erinevuste graafikud koos määramatuse hinnangutega vastavalt meetodile II.

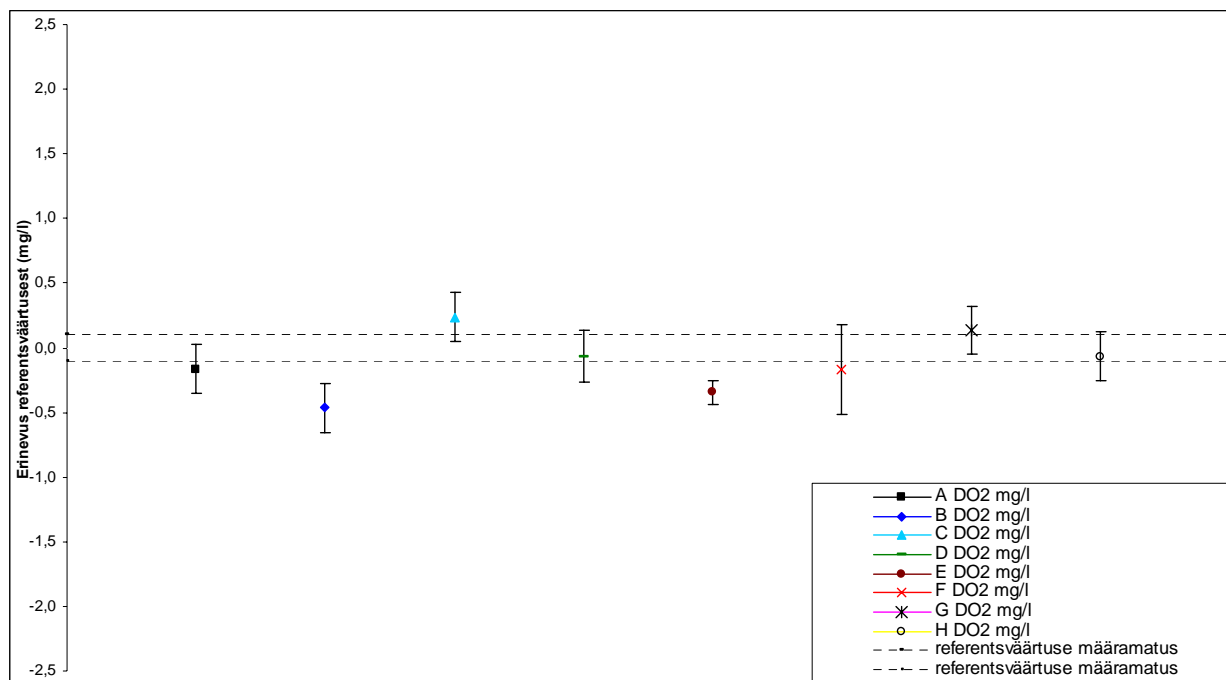
6.1 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 5 °C



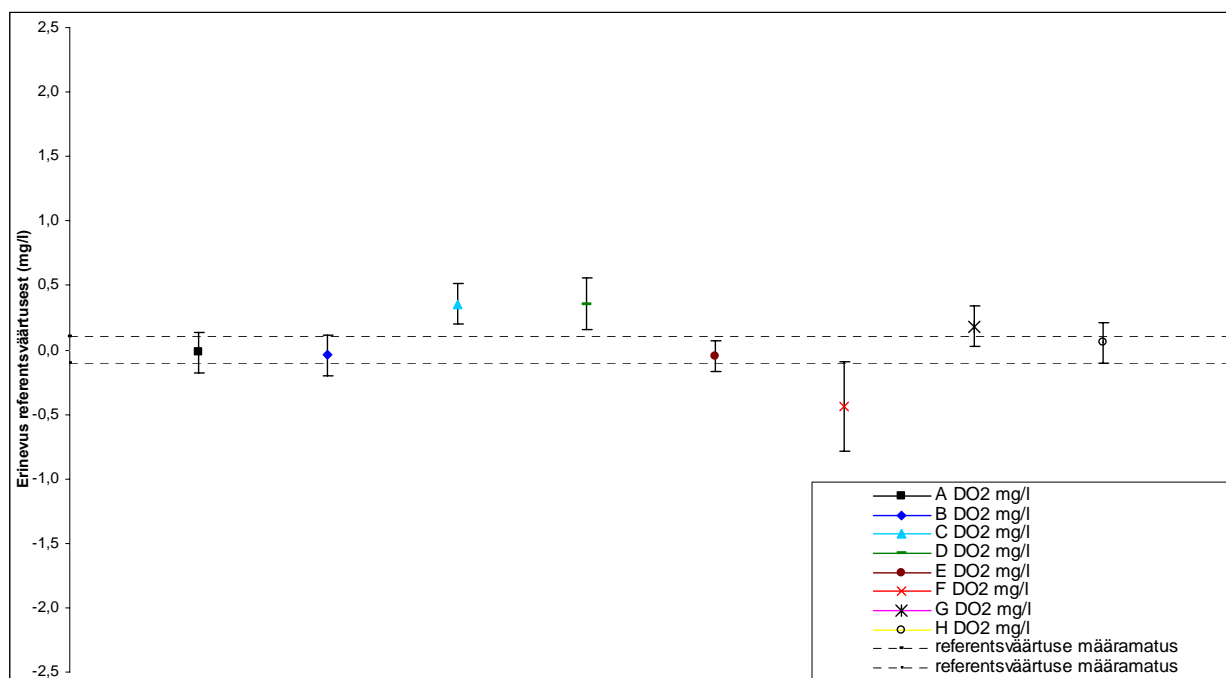
6.2 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 15 °C



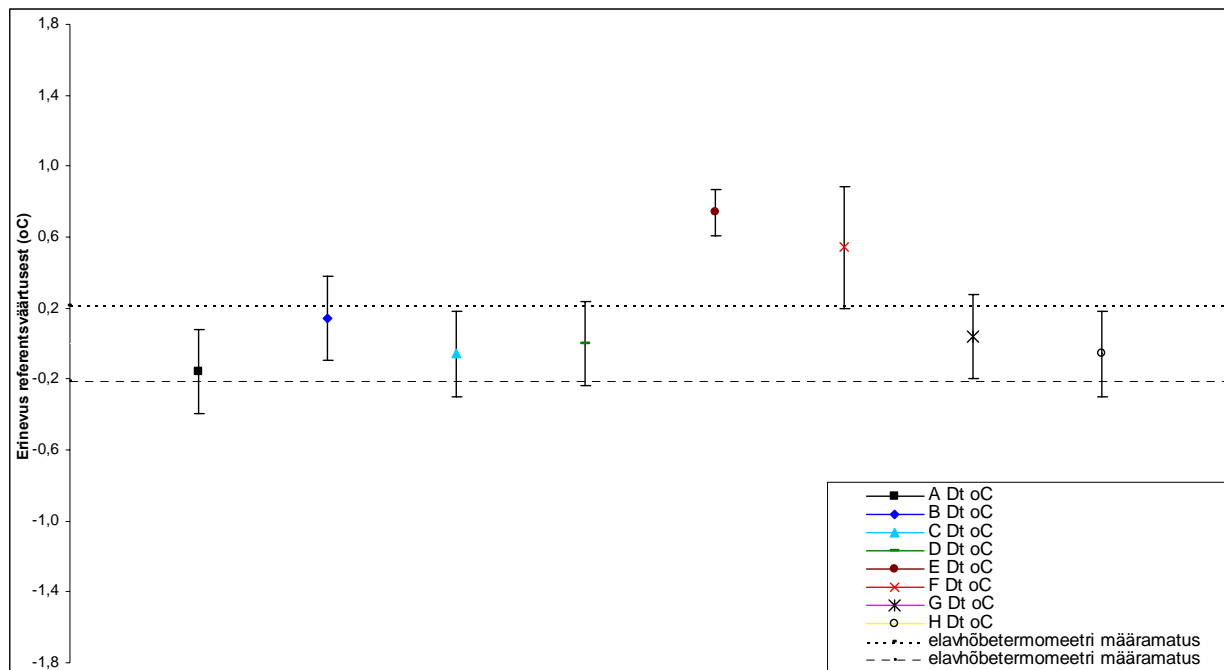
6.3 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 25 °C



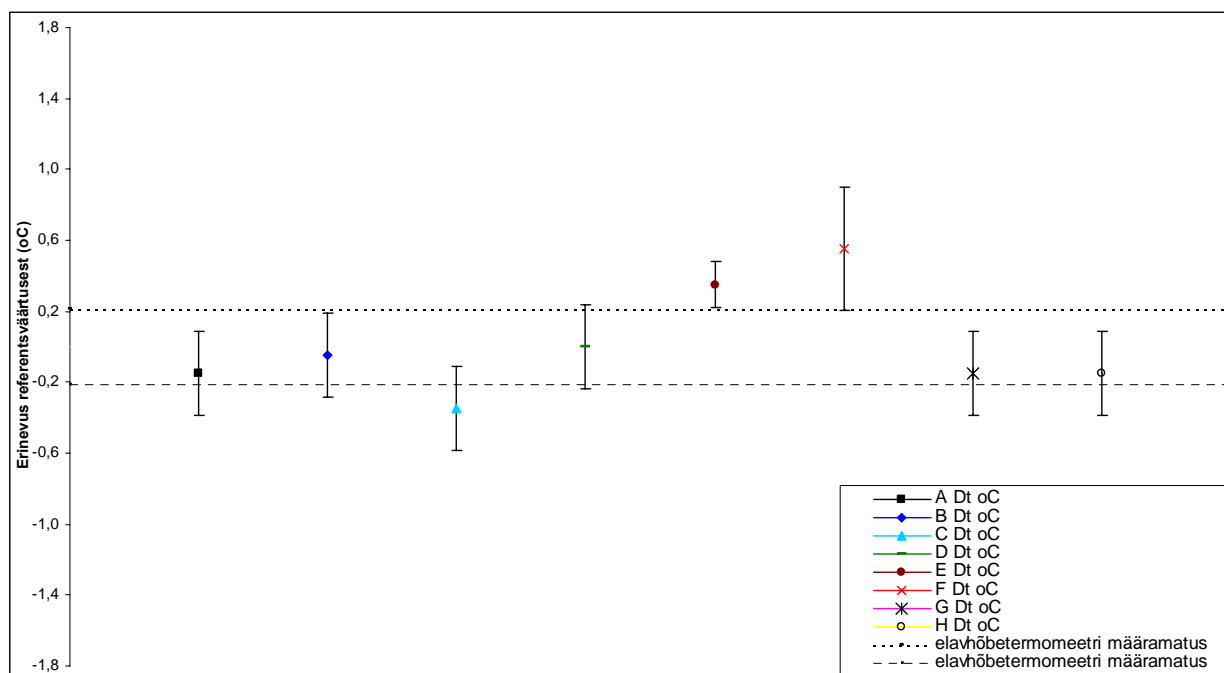
6.4 ΔC ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 35 °C



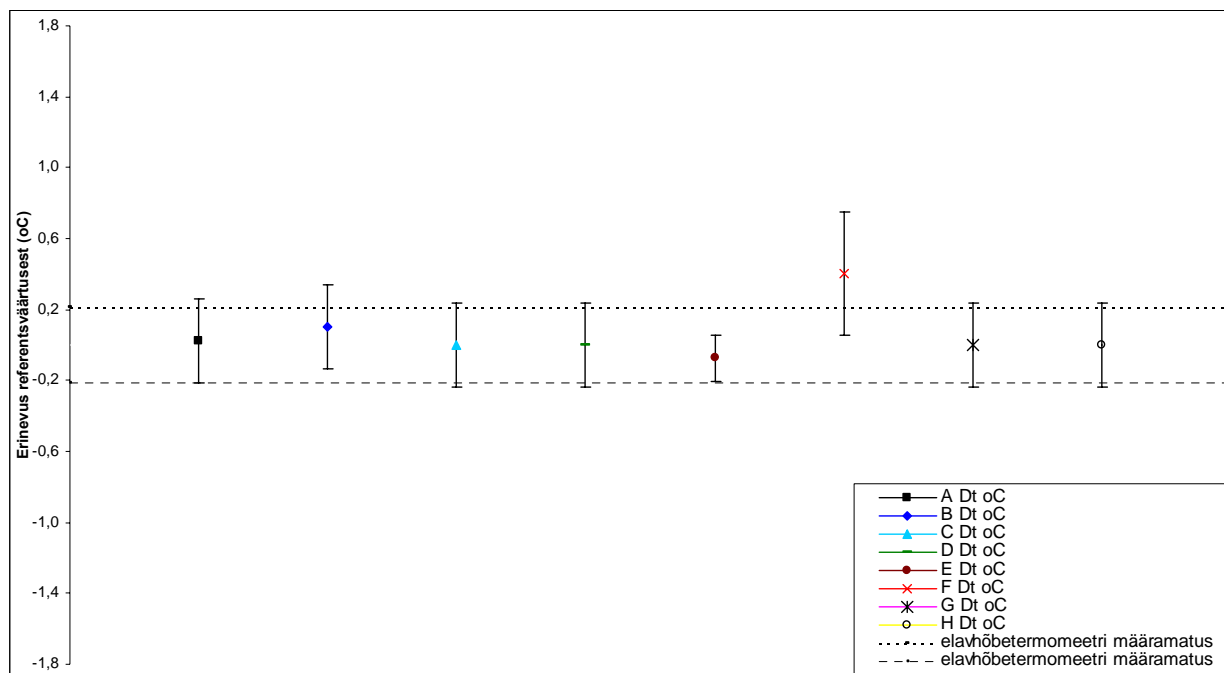
6.5 Δt ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 5 °C



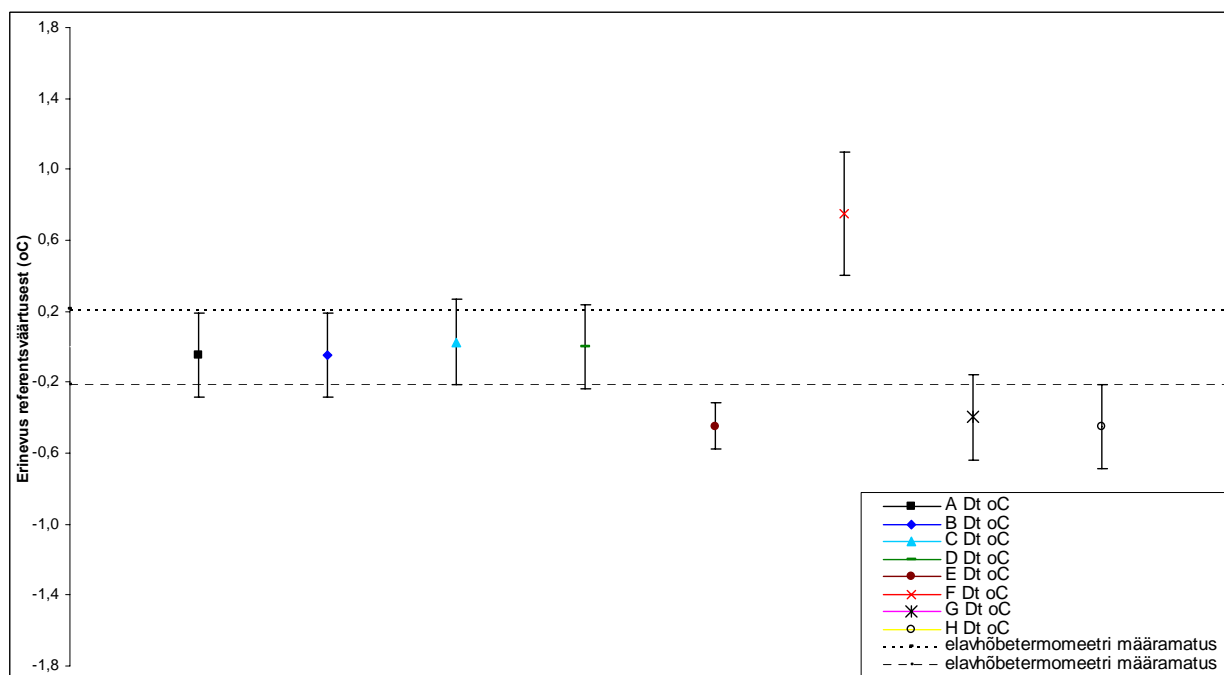
6.6 Δt ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 15 °C



6.7 Δt ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 25 °C



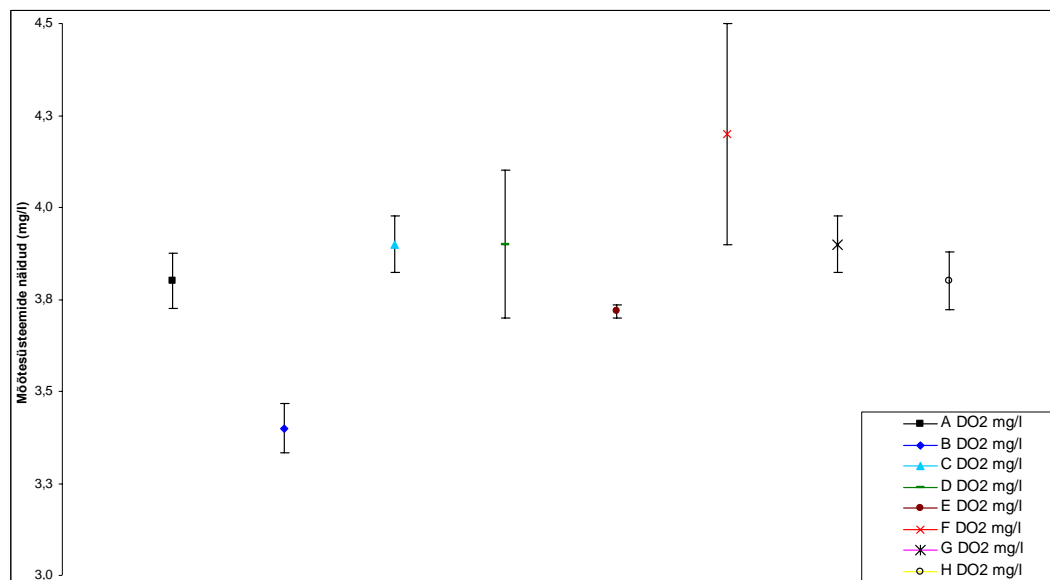
6.8 Δt ja määramatuse hinnangud meetodil II temperatuuril 35 °C²²



²² Elke Sensori hapnikumõõtesüsteemid Marvet Junior (andur HELOX) mõõtmisvahemik on temperatuuridel: 1 - 30 °C. Seega on mõõtmised nendel süsteemidel 35 °C juures lisa informatsiooniks ja ei ole võrdlusandmetena aktsepteeritavad.

7.Võrdlusmõõtmised ca 50% küllastuskontsentratsioonil

Termostaadis U-10 küllastati destilleeritud vett gaasi seguga, milles oli 10,5% hapniku ja 89,5% lämmastikku temperatuuril 25 °C. Tulemused on esitatud koos määramatustega²³ graafikul ja tabelis:



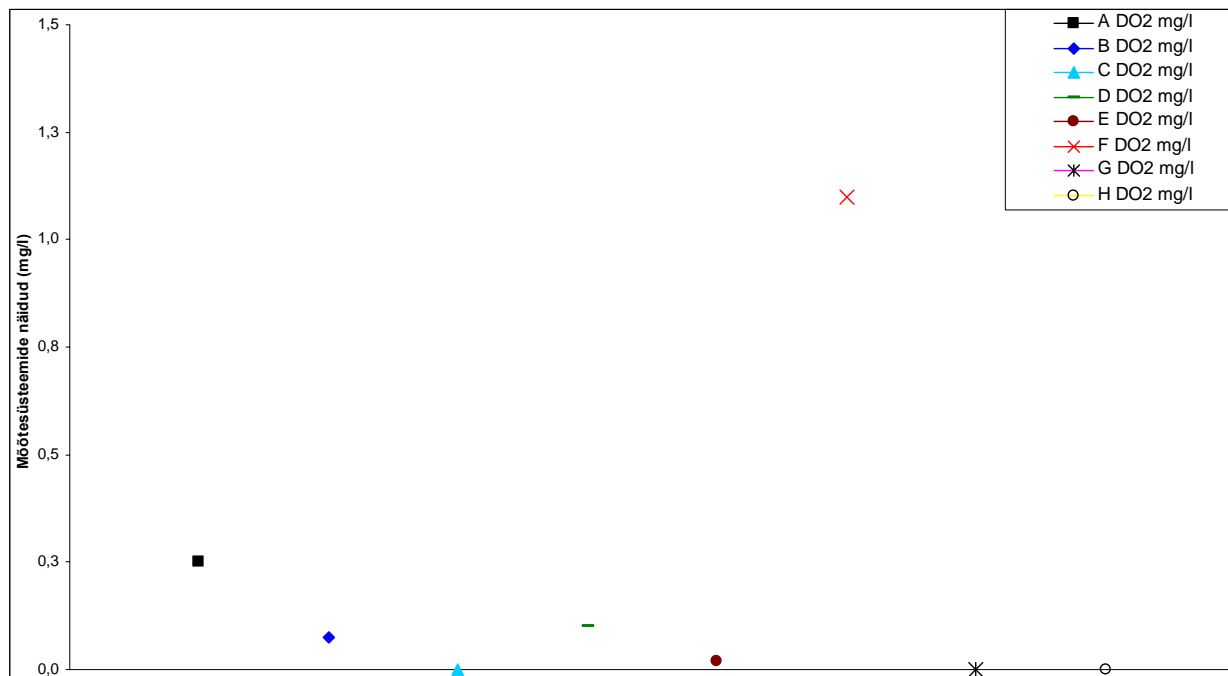
| A | B | C | D | E | F | G | H |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| 3,8 | 3,4 | 3,9 | 3,9 | 3,7 | 4,2 | 3,9 | 3,8 |

Mõõtesüsteemide lahustunud hapniku kontsentratsiooni näitude standarhälve on 0,22 mg/l ja kõigi keskmine 3,83 mg/l;

²³ määramatused on arvatatud meetodil II

8. Võrdlusmõõtmised 0 mg/l kontsentratsioonil

Võrdlusmõõtmiste hapnikuvaba keskkond loodi vastavalt standardis EVS-EN 25814 toodud tingimustele. 0-vool vähendab mõõtmistulemuse usaldusväärsust madalamatel kontsentratsioonidel²⁴. Allpool on toodud andmed graafikul ja tabelis:



| A | B | C | D | E | F | G | H |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| 0,3 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,02 | 1,1 | 0,0 | 0,0 |

Mõõtesüsteemide näitude standarhälve oli 0,38 mg/l.

²⁴ Tugeva 0-voolu olemasolul tuleks andur vahetada

9. Kokkuvõte

2. märtsil 2004.a. toimunud lahustunud hapniku võrdlusmõõtmine oli esmakordne nii korraldajatele kui ka üritusest osavõtnutele. Kindlasti on sellisel kujul toimuv võrdlusmõõtmine vajalik laboritele, tootjatele ja teadusasutustele vajaliku metrooloogilise informatsiooni allikana. Üritusest osavõtnud laborid said loodetavasti olulist informatsiooni lahustunud hapniku mõõtmise määramatuse kohta. Käesolev võrdlusmõõtmiste aruanne peaks andma informatsiooni ka osalenu mõõteseadme tehnilise seisundi kohta. Toimunud võrdlusmõõtmistel leidis kinnitust, et sarnase korraldusega toimuv üritus võiks saada igaaastaseks traditsiooniks. Kindlasti ootame osavõtnutelt lisaks uusi ideid ja ettepanekuid.

10. Tänuavaldus

Suurimad tänud abi ja heade nõuannete eest võrdlusmõõtmiste edukal läbiviimisel Hr **Viktor Vabsonile** (AS Metrosert, Etaloniteenuste divisjon) ja Dr **Viljar Pihlile** (Tartu Ülikool, Keemilise füüsika instituut).

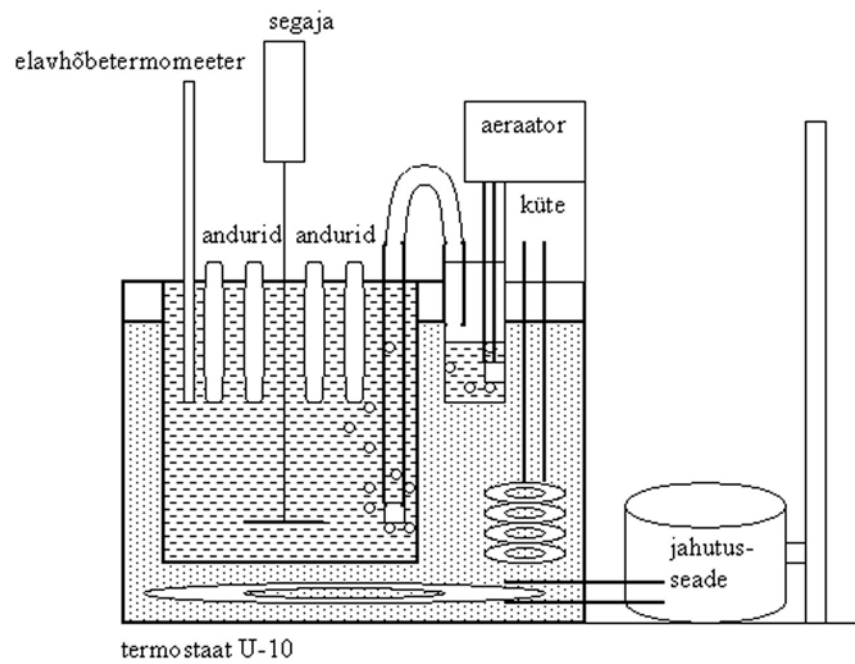
Aruande koostasid:

Lauri Jalukse (McS) Võrdlusmõõtmiste peakorraldaja

Ivo Leito (PhD) Katsekoja direktor

Lisa 1

Võrdlusmõõtmised toimused peamiselt järgmises seadmes



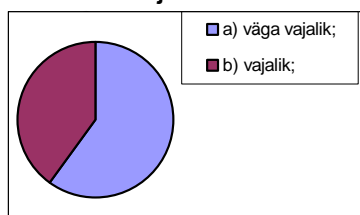
Lisa 2

Küsimustiku vastuste kokkuvõte

Osalejatel paluti täita anonüümne küsimustik alljärgnevate küsimustega:

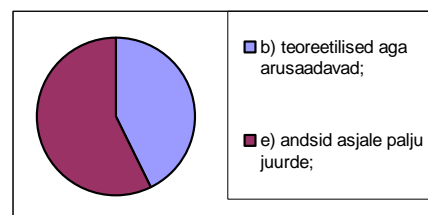
1. Kuidas hindate toimunud võrdluspõõtmiste vajalikkust?

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



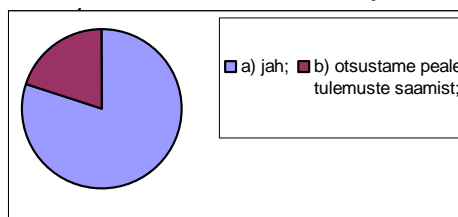
2. Hinnang ettekannetele põõtmiste vahel: (vajadusel märkige mitu varianti)

- 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 võrdluspõõtmiste raames toimunud ettekanded ja arutelud andsid Teile uut informatsiooni ja kas seda infot saate rakendada ka oma põõtmistulemuste parendamiseks?

- a) jah;
- b) otsustame peale tulemuste saamist;



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

Kui jah, siis kui sageli võiks neid korraldada?

- a) üks kuni kaks korda aastas;
- b) üks kord aastas;
- c) üks kord aastas või harvem;
- d) ei tea;



5. Millised muud võrdluspõõtmised Teile veel huvi pakuksid?

- a) joogivee maitse, lõhn hägusus;
- b) heitvee pH;
- c) anorgaaniliste kahjulike ainete sisaldus atmosfääris;

