ПОГЛАВЉЕ 4: НЕСИГУРНОСТ

Већ је у ранијем тексту било говора о грешци и несигурности мерења. Ова два појма се често мешају, мада између њих постоји јасна разлика. Грешка је одступање вредности појединачног мерења или резултата од праве вредности. У реалности то је одступање вредности појединачног мерења од средње вредности мерења или од очекиване вредности, јер права вредност не може бити позната. Грешка има свој знак (позитивна или негативна вредност) и може се искористити за корекцију резултата мерења. Кориговањем резултата се не може добити тачна вредност, јер је и поступак одређивања грешке подложан грешкама. Вредност грешке се увек заокружује за једну цифру више када грешка има више од једне цифре.

Када нека лабораторија добије задатак да одредити концентрацију неке од супстанција у испитиваном материјалу, потребно је да наведе и величину случајних и систематских грешака које се том приликом јављају. Информација о начињеним грешкама се мора сумирати као један податак у виду опсега у коме се може очекивати права вредност одређиване концентрације. Ова вредност која треба бити дата са одређеном вероватноћом се назива несигурност мерења. Несигурност неког мерења $\left(X_i\right)$ или резултата $\left(R\right)$ дефинише област око средње или очекиване вредности у којој се може очекивати да се јаве резултати појединачних мерења, односно област у којој се очекује да буде права вредност мерене величине. Вредност за несигурност се заокружује на једну значајну цифру према правилима заокруживања бројева. Може се заокружити на две сигурне цифре када треба добијену несигурност користити у даљим прорачунима.

Пример 1.

$\left(27{,}1 \pm 0{,}2\right) mg$

Објашњење:

Вредност $27{,}1\,mg$ је средња или очекивана вредност серије мерења. $\pm 0{,}2\,mg$ не представља грешку, јер $27{,}1\,mg$ није појединача вредност мерења. $\pm 0{,}2\,mg$ је несигурност мерења. Цео запис $\left(27{,}1 \pm 0{,}2\right) mg$ је интервал поузданости, који показује да ће појединачне вредности мерења бити између $26{,}9\,mg$ и $27{,}3\,mg$. Након извршеног мерења, добијена је вредност $27{,}05\,mg$. Одступање од очекиване вредности је $27{,}1\,mg - 27{,}05\,mg = 0{,}05\,mg$. $0{,}05\,mg$ је апсолутна грешка нашег мерења. Максимална прецизност очитавања би могла бити $0{,}01\,mg$, с обзиром да очитавање измерене вредности има две децимале.

Несигурност је, у ствари, процена са одређеном вероватноћом колика би могла да буде максимална грешка која се може направити приликом мерења или рачунања. Вероватноћа је изражена преко параметра који се назива **ниво поузданости** и обележава се словом α или *P*, зависно од значења и начина записивања његове вредности. Ознака *P* показује колика је вероватноћа да у датом интервалу поузданости буде тачна вредност или вероватноћа да се у тој области појави следећи резултат мерења. Вредност за *P* уједно показује проценат измерених вредности који ће упасти у дати интервал вредности (интервал поузданости). Изражава се у процентима. Вредност α је децималан број. Показује који део вредности неће бити обухваћен задатим опсегом. Може се добити из *P* вредности преко релације:

$$\alpha = 1 - \frac{P}{100\%} \qquad (1)$$

Пример 2.

Из **примера 1** смо видели да несигурност за средњу вредост 27,1 mg износи $\pm 0,2\,mg$. Ако је ниво поузданости са којом је утврђена несигурност *P* = 95%. То значи да 95% резултата мерења улази у опсег између $26,9\,mg$ и $27,3\,mg$ или да је вероватноћа да се у том опсегу нађе тачна вредност 95%. Ниво поузданости се може изразити и преко α:

$$\alpha = 1 - \frac{P}{100\%} = 1 - \frac{95\%}{100\%} = 1 - 0,95 = 0,05$$

α показује да 5% вредности неће бити обухваћено наведеним интервалом поузданости, односно постоји 5% вероватноће да се тачна вредност не налази у интервалу поузданости $(27,1 \pm 0,2)\,mg$.

Несигурност се може изразити преко стандардне девијације као стандардна несигурност (u) и проширена несигурности (U).

Стандардна несигурност мерења одговара стандардној девијацији средње вредности:

- за узорак: $u = \dfrac{s}{\sqrt{N}}$ (2)

- за популацију $u = \dfrac{\sigma}{\sqrt{N}}$. (3)

Стандардна несигурност обухвата опсег вредности у којој је вероватноћа налажења тачне вредности око 68,3%. За већину корисника ова вероватноћа је сувише ниска. Зато се за рад користи такозвана **проширена несигурност** (***expanded uncertainty***): $U = k \cdot u$. (4)

Вредност фактора k зависи од броја мерења, вероватноће (ниво поузданости) и да ли је у питању узорак или популација:

- за узорак ће бити $U = t_{N-1} \cdot u = \dfrac{t_{N-1} \cdot s}{\sqrt{N}}$ (5)

- а за популацију $U = z \cdot u = \dfrac{z \cdot \sigma}{\sqrt{N}}$. (6)

Несигурност наведена уз резултате извршених мерења је обично проширена несигурност за ниво поузданости од 95%. t вредности се момогу прочитати из **табеле *T*.3** за одговарајући ново поузданости и број степени слободе. z вредности су t вредности за бесконачан број мерења и одговарајући ниво поузданости (**табела *T*.3**). Постоји и посебна табела за z вредности **табела *T*.2.**

Пример 3.

Ако су дате следеће вредности: 10,09; 10,11; 10,09; 10,10 и 10,12; процените интервал у коме се може наћи тачна вредност мерења.

Поступак:

Прво треба одредити срењу вредност:

$$\overline{X} = \frac{10,09 + 10,11 + 10,09 + 10,10 + 10,12}{5} = \frac{50,51}{5} = 10,102$$

и стандардну девијацију: s = 0,01304. Стандардна девијација је резервисана за прецизност, зато није у реду да је користимо за несигурност мерења, ако већ знамо број извршених мерења. Стандардна несигурност је: $u = \dfrac{s}{\sqrt{N}} = \dfrac{0,013}{\sqrt{5}} = 0,00581$. Пошто је уобичајено да се рачуна несигурност са вероватноћом од 95%, израчунаћемо проширену несигурност за вероватноћу од 95% и број степени слободе 4: $U = t\left(0,05;4\right) \cdot u = 2,75 \cdot 0,00581 = 0,01598$.

Одговор: Тачна вредност мерења се може наћи у опсегу $\mu = 10,10 \pm 0,02$ са вероватноћом од 95%.

Несигурност мерења је последица одређених и неодређених грешака и не може се користити за корекцију грешака учињених приликом мерења.

Прецизност анализе, било да је приказана као стандардна девијација или опсег, се рачуна на основу експерименталних података и представља процену утицаја неодређене грешке на вредности мерења. Прецизност је последица неодређених грешака. Она је увек мања од несигурности.

Пример 4. У **табели 1** су прилказани резултати мерења запремине течности пипетном од 10 *ml* класе А. Толеранција за пипету класе А запремине од 10 *ml* је ±0,02 *ml* (**табела *T*.8**). Волуметријски судови класе А се могу користити без калибрације.

Табела 1. Резултати добијени одмеравањем запремине течности пипетом од 10 *ml* класе А.

Р. бр. мерења	**Запремина (*ml*)**	**Апсолутна грешка (*ml*)**	**Р. бр. мерења**	**Запремина (*ml*)**	**Апсолутна грешка (*ml*)**
1.	10,002	0,002	6.	9,983	0,017
2.	9,993	0,007	7.	9,991	0,009
3.	9,984	0,016	8.	9,990	0,010
4.	9,996	0,004	9.	9,988	0,012
5.	9,989	0,011	10.	9,999	0,001

Објашњење:

Дакле, очекује се да се пипетом одмери 10,000 *ml* течности. Одступање појединачне вредности мерења од очекиване вредности од 10,000 *ml* је грешка мерења и њена вредност је у **табели 1** дата као апсолутна грешка. Приликом првог покушаја одмерена је запремина од 10,002 *ml*. Апсолутна грешка мерења је 0,002 *ml*. Несигурност пипете је ±0,02 *ml*, јер је то максимално могуће одступање према спецификацији произвођача. Најбоља процена запремине пипете је 10,00 *mL* ± 0,02 *mL*, односно вредност мерене запремине ће се наћи у области од 9,98 *mL* до 10,02 *mL*. Средња вредност измерене запремине након 10 мерења је 9,992 *mL*. Процену прецизности мерења можемо одредити помоћу стандардне девијације, која износи 0,006 *mL*. Ако прихватимо запремину од 9,992 *mL* као бољу процену стварне запремине пипете, онда се стандардна девијација мерења може искористити за израчунавање апсолутне несигурности мерења. Узећемо *t* вредност за број степени слободе $N-1=9$ и вероватноћу од 95% (ниво поузданости).

$$U = \pm \frac{t_9 \cdot s}{\sqrt{10}} = \pm \frac{2,26 \cdot 0,006}{\sqrt{10}}\, ml = \pm 0,00429\, ml$$

Повећање броја мерења снижава несигурност. Тачна вредност запремине пипете се налази у области 9,992 *mL* ± 0,004 *mL*.

Поред апсолутних несигурности (u, U), постоје и релативне несигурности које се обично изражавају у процентима: $U_{rel} = \frac{U_{abs}}{\overline{X}} \cdot 100\%$.

ПРОПАГАЦИЈА НЕСИГУРНОСТИ

У пракси је уобичајено да се врше узастопна мерења или користи одговарајућа формула за добијање нове вредности из постојећих податак. Том приликом је потребно израчунати несигурност добијеног резултата.

Укупна апсолутна несигурност израчунате вредности (R) се добија по формули:

$$dR = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial R}{\partial X_i}\cdot dX_i\right)^2} \qquad \textbf{или} \qquad u(R) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial R}{\partial X_i}\cdot u(X_i)\right)^2} \qquad \textbf{(1)}$$

X_i су све величине које фигуришу у изразу за израчунавање крајњег резултата R. N је укупан број величина које фигуришу у изразу за величину R. dR је диференцијал реузлтата и представља несигурност резултата $u(R)$. dX_i је диференцијал поједниначне величине која фигурише у изразу за израчунавање резултата. Уместо dX_i се користи ознака за несигурности те величине $u(X_i)$. Уместо збира парцијалних диференцијала узети су квадрати парцијалних диференцијала како би се спречило одузимање појединачних несигурности, али и непотребно преувеличавање вредности укупне несигурности преко вештачког претварања знака за одузимање у знак за сабирање испред парцијалних диференцијала. Укупна несигурност $(dR, u(R))$ зависи од несигурности појединачних величина $(dX_i, u(X_i))$, математичких операција и броја величина у изразу за физичку величину за коју се одређује укупну несигурност. Укупна несигурност добијене помоћу **једначине 1** за један број рачунских операција је приказан у **табели 2**. Врло често се крајњи резултат добија применом разилчитих рачунскиг операција, због чега је сигурније извести израз за укупну несигурност помоћу **једначине 1** него комбиновати једначине за несигурности појединачних операција из **табеле 2**.

У формулама у којима фигурише сабирање, одузимање, множење константом или логаритмовање одговарајућих величина узима се у обзир апсолутна несигурност. На пример:

$R = A + B$

$$dR = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial A}\cdot dA\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial B}\cdot dB\right)^2} = \sqrt{(dA)^2 + (dB)^2}$$

$$u(R) = \sqrt{(u(A))^2 + (u(B))^2}$$

За вежбу извести све једначине за несигурност појединачних рачунских операција из табеле 2.

Табела 2: Укупне несигурности за одговарајуће функције.

Р. број	Функција	Несигурност резултата
1.	$R = k \cdot A$	$u(R) = k \cdot u(A)$
2.	$R = A + B$	$u(R) = \sqrt{u^2(A) + u^2(B)}$
3.	$R = A - B$	$u(R) = \sqrt{u^2(A) + u^2(B)}$
4.	$R = A \cdot B$	$\frac{u(R)}{R} = \sqrt{\left[\frac{u(A)}{A}\right]^2 + \left[\frac{u(B)}{B}\right]^2}$
5.	$R = \frac{A}{B}$	$\frac{u(R)}{R} = \sqrt{\left[\frac{u(A)}{A}\right]^2 + \left[\frac{u(B)}{B}\right]^2}$
6.	$R = \ln(A)$	$u(R) = \frac{u(A)}{A}$
7.	$R = \log(A)$	$u(R) = 0,4343 \cdot \frac{u(A)}{A}$
8.	$R = e^A$	$\frac{u(R)}{R} = u(A)$
9.	$R = 10^A$	$\frac{u(R)}{R} = 2,303 \cdot u(A)$
10.	$R = A^k$	$\frac{u(R)}{R} = k \cdot \frac{u(A)}{A}$

k је константа; *R*, *A* и *B* су променљиве величине.

У формулама у којима фигурише множење, дељење, степена функција или експоненцијална функција узима се у обзир релативна несигурност. На пример:

$$R = A \times B$$

$$dR = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial A} \cdot dA\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial B} \cdot dB\right)^2} = \sqrt{(B \cdot dA)^2 + (A \cdot dB)^2}$$

На крају целу једначину треба поделити са R.

$$\frac{dR}{R} = \sqrt{\frac{(B \cdot dA)^2}{(A \cdot B)^2} + \frac{(A \cdot dB)^2}{(A \cdot B)^2}}$$

$$\frac{u(R)}{R}=\sqrt{\left(\frac{u(A)}{A}\right)^2+\left(\frac{u(B)}{B}\right)^2}$$

Овакав поступак за одређивање укупне несигурности се назива пропагација несигурности.

Примена пропагације несигурности:

- Израчунавање очекиване несигурности за дату величину и проверевање да ли је мерење у оквирима статистичке грешке или је последица систематске грешке.
- Проналажење најпогоднијег начина за побољшавање (смањење) несигурности неке анализе. Тражи се величина или поступак који највише утичу на укупну несигурност резултата.
- Помаже у процени која од доступних процедура је најоптималнија преко најмање укупне несигурности.

Пример 5

Нађите обим круга и његову несигурност, ако је полупречник $r = (3{,}0 \pm 0{,}2)\ cm$.

Поступак:

$O = 2 \cdot r \cdot \pi = 18{,}84954$ cm

Овде су константе 2 и π део формуле за израчунавање обима, због чега су део квадрата парцијалног диференцијала.

$$\sqrt{(dO)^2}=\sqrt{\left(\frac{\partial O}{\partial r}\cdot dr\right)^2}=\sqrt{(2\cdot\pi\cdot dr)^2}$$

$$u(O)=\sqrt{4\cdot\pi^2\cdot u(r)^2}=\sqrt{4\cdot 3{,}14159^2\cdot 0{,}2^2}=1{,}2566\,cm$$

<u>Одговор</u>: $O = (19 \pm 1)\ cm$

Пример 6

Веза између измереног сигнала и концентрације аналита је дата изразом:

$$R = k\cdot C_A + R_{blank}$$

Израчунајте апсолутне и релативне несигурности за концентрацију аналита, ако је

$R = 24{,}37 \pm 0{,}02$, $R_{blank} = 0{,}96 \pm 0{,}02$ и $k = 0{,}186 \pm 0{,}003\ ppm^{-1}$

Поступак:

1. начин: Примена **једначине 1** за пропагацију несигурности.

$$C_A = \frac{R - R_{blank}}{k} = \frac{24,37 - 0,96}{0,186} = 125,8602\ ppm$$

$$dC_A = \sqrt{\left(\frac{\partial C_A}{\partial k}\cdot dk\right)^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial R}\cdot dR\right)^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial R_{blank}}\cdot dR_{blank}\right)^2}$$

$$dC_A = \sqrt{\left(-\frac{R - R_{blank}}{k^2}\cdot u(k)\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{k}\right)^2 + \left(-\frac{u(R_{blank})}{k}\right)^2}$$

$$dC_A = \sqrt{\left(-\frac{24,37 - 0,96}{0,186^2}\cdot 0,003\right)^2 + \left(\frac{0,02}{0,186}\right)^2 + \left(-\frac{0,02}{0,186}\right)^2} = 2,036\ ppm$$

<u>Одговор</u>: $C_A = (126 \pm 2)\ ppm$

2. начин: Примена **једначине 1** за пропагацију несигурности.

Комбиноваћемо формуле за несигурност одузимања и дељења из **табеле 2** и то редоследом којим се и примењују рачунске операције. Прво иде несигурност одузимања:

$$u(R - R_{blank}) = \sqrt{u^2(R) + u^2(R_{blank})} = \sqrt{0,02^2 + 0,02^2} = 0,028$$

Чувамо једну цифру више за несигурност ради даљег рачуна.

$$\frac{u(C_A)}{C_A} = \sqrt{\left[\frac{u(R - R_{blank})}{R - R_{blank}}\right]^2 + \left[\frac{u(k)}{k}\right]^2} = \sqrt{\left(\frac{0,028}{24,37 - 0,96}\right)^2 + \left(\frac{0,003}{0,186}\right)^2} = 1,617\cdot 10^{-2}$$

$$u(C_A) = C_A \cdot 1,617\cdot 10^{-2} = 125,86\ ppm \cdot 1,617\cdot 10^{-2} = 2,036\ ppm$$

Пример 7

На који начин можемо унапредити одређивање концентрације аналита из **задатка 2** тако да апсолутна несигурност буде само ±1 *ppm*.

Поступак:

Релативна несигурност је показатељ која вредност је најлошијег квалитета, тј. чија несигурност највише утиче на несигурност концентрације.

Релативна несигурност одређивања концентрације је:

$$\frac{u(C_A)}{C_A}\cdot 100\% = \frac{2\ ppm}{126\ ppm}\cdot 100\% = 1,6\%$$

Релативна несигурност сигнала коригованог за сигнал позадине је:

$$\frac{u\left(R-R_{blank}\right)}{R-R_{blank}}\cdot 100\% = \frac{0,028}{23,41}\cdot 100\% = 0,12\%$$

Релативна несигурност осетљивости k је:

$$\frac{u\left(k\right)}{k}\cdot 100\% = \frac{0,003}{0,186}\cdot 100\% = 1,6\%$$

Поређењем релативних несигурности, јасно је да осетљивост одређује несигурност целе анализе, тј. релативна несигурност осетљивости једнака је релативној несигурности концентрације. Да би се смањила несигурност мора се побољшати осетљивост. Пажљивије мерење сигнала неће побољшати укупну несигурност.

$$\frac{u_1\left(k\right)}{k}\cdot 100\% = \frac{u_1\left(C_A\right)}{C_A}\cdot 100\%$$

$$\frac{u_1\left(k\right)}{0,186\ ppm^{-1}}\cdot 100\% = \frac{1\ ppm}{126\ ppm}\cdot 100\%$$

$$u_1\left(k\right) = \frac{1\ ppm}{126\ ppm}\cdot 0,186\ ppm^{-1} = 0,0015\ ppm^{-1}$$

Одговор: Да би се апсолутна несигурност одређивања концентрације смањила на 1 *ppm*, неопходно је смањити апсолутну несигурност осетљивости на 0,0015 ppm^{-1}.

Пример 9

Који од следећих начина је најбољи за одмеравање 100,0 ml течности:

А) употребом пипета од V_{50} = 50 ml два пута

Б) употребом пипете од V_{25} = 25 ml четири пута

В) употребом пипете од V_{10} = 10 ml осам пута

Набољи начин је онај који нам даје најмању укупну несигурност.

Логично би било да мањи број пута поновљено одмеравање даје мању укупну несигурност. Међутим, укупна несигурност зависи и од несигурности суда којим вршимо одмеравање.

У питању је сабирање запремина, за шта је најпогоднија апсолутна несигурност.

А) $V_{100} = 2\cdot V_{50} = V_{50} + V_{50}$

Број два није део појединачне формуле као што је то случај у **задатку 2**. Двојка означава да се два пута примењује иста формула, зато двојка не подпада под квадрат парцијалног диференцијала, већ представља број индентичних парцијалних диференцијала.

$$dV_{100} = \sqrt{\left(dV_{50}\right)^2 + \left(dV_{50}\right)^2} = \sqrt{2\cdot\left(dV_{50}\right)^2} = \sqrt{2\cdot\left(0,05\,ml\right)^2} = 0,07071\,ml$$

Б) $V_{100} = 4 \cdot V_{25}$

За четворку важи исто што и за двојку из начина под А

$$dV_{100} = \sqrt{4 \cdot \left(dV_{25}\right)^2} = \sqrt{4 \cdot \left(0,03\,ml\right)^2} = 0,06\,ml$$

В) $dV_{100} = \sqrt{10 \cdot \left(dV_{10}\right)^2} = \sqrt{10 \cdot \left(0,02\,ml\right)^2} = 0,06325\,ml$

Одговор: Најбољи је начин под Б, јер даје најмању укупну несигурност.

Пример 10

Раствор концентрације $C_{0,01}$ = 0,01 M може се припремити из основног раствора концентрације $C_{0,1}$ = 0,1 M комбиновањем различиих волуметријских судова.

Комбинација 1 – разблаживање у једном кораку

Разблаживање основног раствора 10 пута уз помоћ пипете од V_{10} = 10 ml и нормалног суда од V_{100} = 100 ml.

Комбинација 2 – разблаживање у једном кораку

Разблаживање основног раствора 10 пута уз помоћ пипете од V_{25} = 25 ml и нормалног суда од V_{250} = 250 ml.

Комбинација 3 – разблаживање у два корака

Прво се 0,1 M раствор разблажи помоћу пипете од V_{50} = 50 ml и нормалног суда од V_{100} = 100 ml до концентрације C_x. Приликом другог разблаживања раствор C_x се разблажи до раствора концентрације $C_{0,01}$ помоћу пипета од V_{10} = 10 ml и нормалног суда од V_{50} = 50 ml.

Поступак:

Комбинација 1

Једначина за добијање концентрације $C_{0,01}$ помоћу комбинације 1 је:

$$C_{0,01} \cdot V_{100} = C_{0,1} \cdot V_{10}$$

$$C_{0,01} = \frac{C_{0,1} \cdot V_{10}}{V_{100}}$$

Релативна несигурност је $\dfrac{u\left(C_{0,01}\right)}{C_{0,01}} = \sqrt{\left(\dfrac{u\left(V_{10}\right)}{V_{10}}\right)^2 + \left(\dfrac{u\left(V_{100}\right)}{V_{100}}\right)^2} = \sqrt{\left(\dfrac{0,02}{10}\right)^2 + \left(\dfrac{0,08}{100}\right)^2} = 0,002154$

Пошто се користи основни раствор, сматрати да његова концентраија нема несигурност.

Комбинација 2

Једначина за добијање концентрације $C_{0,01}$ помоћу комбинације 2 је:

$C_{0,01} \cdot V_{250} = C_{0,1} \cdot V_{25}$

$$C_{0,01} = \frac{C_{0,1} \cdot V_{25}}{V_{250}}$$

Релативна несигурност је $\frac{u\left(C_{0,01}\right)}{C_{0,01}} = \sqrt{\left(\frac{u\left(V_{25}\right)}{V_{25}}\right)^2 + \left(\frac{u\left(V_{250}\right)}{V_{250}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,03}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{250}\right)^2} = 0,001292$

Приликом првог разблаживања добија се раствор концентрације:

$C_x \cdot V_{100} = C_{0,1} \cdot V_{50}$

$$C_x = \frac{C_{0,1} \cdot V_{50}}{V_{100}} = 0,05M = C_{0,05} \qquad \textbf{(2)}$$

Укупна релативна несигурност је

$$\frac{u\left(C_{0,05}\right)}{C_{0,05}} = \sqrt{\left(\frac{u\left(V_{50}\right)}{V_{50}}\right)^2 + \left(\frac{u\left(V_{100}\right)}{V_{100}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,05}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{100}\right)^2} = 0,001281$$

Једначина приликом другог разблаживања је:

$C_{0,01} \cdot V_{50} = C_{0,05} \cdot V_{10}$

$$C_{0,01} = \frac{C_{0,05} \cdot V_{10}}{V_{50}} \qquad \textbf{(3)}$$

$$\frac{u\left(C_{0,01}\right)}{C_{0,01}} = \sqrt{\left(\frac{u\left(V_{50}\right)}{V_{50}}\right)^2 + \left(\frac{u\left(V_{10}\right)}{V_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u\left(C_{0,05}\right)}{C_{0,05}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,05}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2 + \left(0,001281\right)^2} = 0,002577$$

Треба водити рачуна да је вредност 0,001281 релативна несигурност направљена приликом припреме раствора концентрације $C_{0,05}$. Члан $\left(\frac{SC_{0,05}}{C_{0,05}}\right)^2$ у формули за рачунање релативне несигурности за концентрацију $C_{0,01}$ има вредност 0,001281, а не $\left(\frac{0,001281}{0,05}\right)^2$.

Релативна несигурност се може израчунати и директно тако што се у једначину **(3)** убаци једначина **(2)** и добије се израз:

$$C_{0,01} = \frac{V_{10}}{V_{50}} \cdot \frac{C_{0,1} \cdot V_{50}}{V_{100}} \qquad \textbf{(4)}$$

У изразу **(3)** се не смеју пократити запремине V_{50} , јер се морају урачунати грешке које се праве приликом одмеравања ове запрамине оба пута.

$$\frac{SC_{0,01}}{C_{0,01}} = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{SV_{50}}{V_{50}}\right)^2 + \left(\frac{SV_{10}}{V_{10}}\right)^2 + \left(\frac{SV_{100}}{V_{100}}\right)^2} = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{0,05}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{100}\right)^2} = 0,0025768$$

<u>Одговор</u>: Комбинација 2 даје најмању укупну несигурност.

Пример 11

Ако је pH раствора 3,72 са апсолутном несигурношћу од ±0,03, колика је вредност конценрације водоничних јона и њена апсолутна несигурност?

Поступак:

Моларна концентрација H^+ јона је:

$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,72} = 1,91 \cdot 10^{-4}\ M$

Вредност заокружујемо на две сигурне цифре, јер pH вредност раствора има две децимале.

На основу **табеле 2** релативна несигурност $[H^+]$:

$$\frac{u\left[H^+\right]}{\left[H^+\right]} = 2,303 \cdot u_A = 2,303 \cdot 0,03 = 0,069$$

Апсолутна несигурност је:

$$u\left[H^+\right] = 0,069 \cdot \left[H^+\right] = 1,3 \cdot 10^{-5} M$$

<u>Одговор</u>: $\left[H^+\right] = \left(1,9 \pm 0,1\right) \cdot 10^{-4}\ M$

<u>Користан линк:</u> https://sisu.ut.ee/measurement/uncertainty