

## Mérések hibája – pontosság, reprodukálhatóság és torzítás

A kémiai mérések és számítások során számos adat felhasználásával jutunk a végeredményhez. Gyakori eset, hogy egyszerű mérési eredményekből a köztük fennálló összefüggés felhasználásával új mennyiségekre következtetünk.

A magyar kémiai szaknyelvben gyakran találkozunk a **pontos, pontosság** fogalmával, amelynek jelentése igen különböző lehet. Pl.:

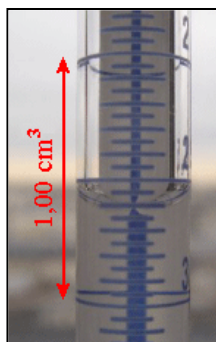
- A mérési adatokat a megfelelő **pontossággal** kell felírni! – **megfelelő számú értékes jeggyel**
- A táramérleg 2 tizedesjegy **pontossággal** mér. – **érzékenysége  $\pm 0,01$  g**
- Piknométeres eljárással a sűrűséget  $\pm 0,1$  % **pontossággal** lehet meghatározni. – **0,1 % bizonytalansággal, relatív hibával**
- XY párhuzamos méréseit nagy **pontosság** jellemzi. – **kis szórás, jó reprodukálhatóság**
- YZ a minta koncentrációját nagy **pontossággal** határozta meg. – **kis torzítással, a valós értéknek megfelelően**

### A mérőeszközök megválasztása

A mérőeszközöket, műszereket jellemezhetjük azok **leolvasási pontosságával**. A leolvasás pontosságát a leírt szám adatok „értékes jegyeinek” számával juttatjuk kifejezésre.

Pl. a tömeg mérésére különböző mérleget használhatunk: a táramérleg tized grammok vagy század grammok leolvasását teszi lehetővé, míg az analitikai mérlegen 1 mg vagy 0,1 mg pontossággal lehet a tömeget meghatározni.

Hasonlóképpen a mérőhenger beosztása legtöbbször 0,1 – 0,5 – 1 cm<sup>3</sup> megállapítását biztosítja, míg a buretta 0,02 – 0,05 cm<sup>3</sup> leolvasását is lehetővé teszi.



Minden adatot a **leolvasás** (észlelés) lehetőségének megfelelően kell felírni – **annyi számjeggyel, hogy az utolsó előtti számjegy még biztos legyen**. Az utolsó felírt számjegy bizonytalan, azaz értéke néhány egységgel megváltozhat a mérés megismétlésekor.

Ezért a burettáról leolvasott 29,60 cm<sup>3</sup> térfogatot helyesen 29,60-nak és **nem 29,6 cm<sup>3</sup>**-nek jegyezzük le!

A mérésekhez mindig a célnak megfelelő leolvasási pontosságú (érzékenységű) eszközöket használjuk! Felesleges nagy érzékenységű analitikai mérleget használunk például akkor, ha valamilyen reagens-oldatot készítünk, amit aztán mérőhengerrel adunk a vizsgálandó anyaghoz. Viszont a mennyiségi meghatározások bemérését a lehető legkörültekintőbben kell elvégezni.

**Példa:** Három üvegyöngy tömege pontosan 0,100 g. Táramérlegen a legkisebb, még megkülönböztethető tömeg 0,01 g, analitikai mérlegen viszont 0,1 mg = 0,0001 g. Amennyiben táramérlegen mérünk, akkor 0,10  $\pm$  0,01 g formában adhatjuk meg az eredményt, míg analitikai mérlegen mérve 0,1000  $\pm$  0,0001 g alakban. Ez azt jelenti, hogy legrosszabb esetben 0,09 g-ot vagy 0,11 g-ot mérünk a táramérlegen (vagyis  $\pm 10$  % a relatív hiba), illetve 0,0999 g-ot vagy 0,1001 g-ot az analitikai mérlegen (ahol csak  $\pm 0,1$  % a relatív hiba).

### A mérések pontossága függ az eszközök pontosságától

Az esetek túlnyomó többségében a kísérlet végeredménye több mennyiség függvénye, amelyek gyakran nem mérhetők egyenlő pontossággal. **A végeredmény nem lehet annál pontosabb, mint amit a legkevésbé pontosan mérhető adat megszab.**



**Példa:** Határozzuk meg a szén-tetraklorid sűrűségét ( $\rho = 1,595 \text{ g/cm}^3$  20 °C-on) oly módon, hogy mérjük a folyadék térfogatát ( $10,00 \text{ cm}^3$ ) és tömegét ( $15,9500 \text{ g}$ )! **Milyen pontosságú eredményt kapunk, ha különböző eszközöket használunk és az eszközök megbízhatóak?**

a. **Táramérleget és mérőhengert használunk.**

Ekkor a tömeget  $\pm 0,01 \text{ g}$ -ra, a térfogatot  $\pm 0,1 \text{ cm}^3$ -re tudjuk mérni. Vagyis kedvezőtlen esetben a sűrűség  $15,94 \text{ g} / 10,1 \text{ cm}^3 = 1,58 \text{ g/cm}^3$  vagy  $15,96 \text{ g} / 9,9 \text{ cm}^3 = 1,61 \text{ g/cm}^3$  lehet. Az eltérés a valós értéktől  $\pm 0,94 \%$ .

b. **Analitikai mérleget és mérőhengert használunk.**

Ekkor a tömeget  $\pm 0,0001 \text{ g}$ -ra, a térfogatot  $\pm 0,1 \text{ cm}^3$ -re tudjuk mérni. Vagyis kedvezőtlen esetben a sűrűség  $15,9499 \text{ g} / 10,1 \text{ cm}^3 = 1,58 \text{ g/cm}^3$  vagy  $15,9501 \text{ g} / 9,9 \text{ cm}^3 = 1,6 \text{ g/cm}^3$  lehet. Az eltérés nem változik  $\pm 0,94 \%$ .

c. **Táramérleget és pipettát használunk.**

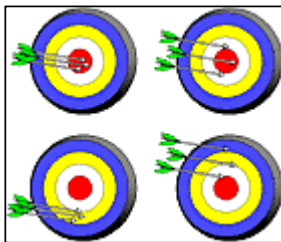
Ekkor a tömeget  $\pm 0,01 \text{ g}$ -ra, a térfogatot  $\pm 0,01 \text{ cm}^3$ -re tudjuk mérni. Vagyis a mért sűrűség  $15,94 \text{ g} / 10,01 \text{ cm}^3 = 1,592 \text{ g/cm}^3$  és  $15,96 \text{ g} / 9,99 \text{ cm}^3 = 1,60 \text{ g/cm}^3$  között lesz. Az eltérés számottevően csökkent,  $\pm 0,19 \%$ .

d. **Analitikai mérleget és pipettát használunk**

Ekkor a tömeget  $\pm 0,0001 \text{ g}$ -ra, a térfogatot  $\pm 0,01 \text{ cm}^3$ -re tudjuk mérni. Vagyis kedvezőtlen esetben a sűrűség  $15,9499 \text{ g} / 10,01 \text{ cm}^3 = 1,593 \text{ g/cm}^3$  vagy  $15,9501 \text{ g} / 9,99 \text{ cm}^3 = 1,60 \text{ g/cm}^3$  lehet. Az eltérés tovább csökkent,  $\pm 0,125 \%$ .

**A mérések során tehát az eredmény lehetséges pontosságát a legnagyobb relatív hibával terhelt adat fogja meghatározni.**

### A mérések hibái – precizitás és torzítás



Minden mérési adat több-kevesebb hibával terhelt, ami azt jelenti, hogy egy adott kísérletet többször egymás után megismételve – a mért eredmények kisebb-nagyobb mértékben eltérnek egymástól, ún. *szóródást* mutatnak. Méréseink tehát mindig hibásak, és *eredményeink megítélése szempontjából rendkívül fontos a mérési hiba nagyságának, és típusának ismerete.*

Az Európai Közösségek Bizottsága a **96/23/EK** tanácsi irányelvekben rögzítette az analitikai módszerek elvégzése és az eredmények értelmezése terén használatos fogalmakat. Ezek alapján:

- a **precizitás**, vagy pontosság (**precision**) a mérési eredményeknek az átlagérték körüli ingadozását kifejező mértékszám (önálló vizsgálati eredmények közelségét mutatja meg). A pontosság növelhető a párhuzamosan elvégzett mérések számával.
- a **torzítás**, helyesség vagy egzaktság (**accuracy**) a mérési eredmények átlagának valamilyen módon rögzített referenciaértéktől, valós értéktől való eltérése. A torzítás közvetlenül nem ismerhető fel a mérési eredményekből, és nem csökkenthető a vizsgálatok számának növelésével.

Az *ismételhetőség* azt mutatja meg, hogy ugyanazt a vizsgálati mintát, ugyanaz a személy, azonos körülmények esetén más alkalommal milyen pontossággal tudja megmérni. A *reprodukálhatóság* pedig azt fejezi ki, hogy ugyanazt a vizsgálati mintát, azonos körülmények között más személy milyen precizitással méri meg.

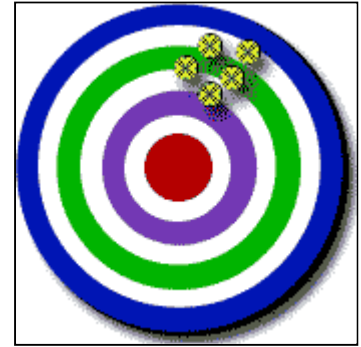
A **hibaforrások** közül a mérőeszközök tökéletlenségét, a kísérleti körülmények kismértékű változását (objektív hibák), és az érzékszerveink hibáját, a **kísérletet végző személlyel kapcsolatos szubjektív tényezőket kell kiemelni**. Az igen durva hibáktól eltekintve (mint pl. az eszközök helytelen használata, az eszköz/mérőműszer hibás leolvasása, vagy az adatok téves feljegyzése) a hibákat két nagy csoportba oszthatjuk:

1. **Szisztematikus hibát** okozhat a készülékek és eszközök pontatlansága, a kísérleti körülmények helytelen megválasztása, az eredmények helytelen értékelése. Ezek egy méréssorozatban *minden*

*eredményt azonos mértékben és irányban befolyásolnak* (torzítanak), ezért nehéz ezeket a hibaforrásokat felfedezni. A valódi érték és a mért adatok átlagának eltérése adja a **mérés torzítását**.

**Ha a torzítás nagy, akkor nagy pontosság esetén is jelentős lehet az eltérés a valódi értéktől (referencia mintától, irodalmi adattól).**

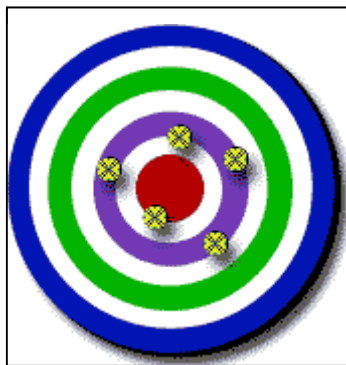
A **hallgatói gyakorlati munkában torzítást okoz** pl., hogy a térfogatmérő eszközeik (mérőlombik, buretta, pipetta) nincsenek kalibrálva. Azonban itt kell megjegyezni, hogy szisztematikus (rendszeres) hibaként jelenhet meg sok esetben a műveletek helytelen kivitelezése is (pl. törzsoldat készítésekor az oldott anyag egy részét nem mossa be a lombikba, vagy a meniszkuszt rendszeresen hibásan állítja be).



A **torzítást** a mérések átlagának ( $x_{\text{átlag}}$ ) a valós értéktől ( $x_{\text{valós}}$ ) való eltérése jellemzi. Számszerű adatát a mérés során akkor lehet meghatározni, ha ismert a valós érték (referencia, vagy irodalmi adat). Az abszolútérték százalékában relatív hibaként szokták kifejezni (accuracy %):

$$a (\%) = 100 \cdot \frac{|x_{\text{valós}} - x_{\text{átlag}}|}{x_{\text{valós}}}$$

2. **Véletlen hibák** a véletlen megfigyelési és leolvasási hibákból, az objektív és szubjektív kísérleti feltételek kismértékű, ellenőrizhetetlen ingadozásából, egyes műveletek helytelen kivitelezéséből származnak. Ezek **szabják meg a vizsgálat pontosságát**, hogy a mérési eredmények mennyire térnek el a középértéktől (*milyen a mérés szórása*), valamint **az eredmény megismételhetőségét és reprodukálhatóságát**. A **véletlen hibák nagysága több párhuzamos mérés elvégzésével csökkenthető**, mivel a számtani átlagban a hibák kompenzálják egymást.

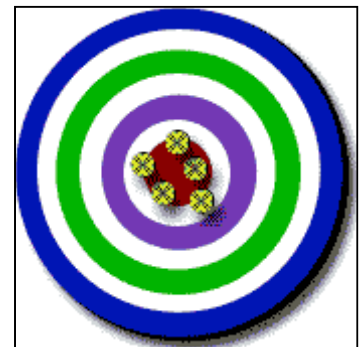


**Kis pontosság esetén az egyes eredmények jelentős az eltérést mutatnak az átlagtól.**

Ahhoz, hogy a mérni kívánt mennyiséget megbízhatóan megállapíthassuk – **több párhuzamos mérést kell végezni** és ezekből

a mért mennyiség legvalószínűbb értékét kiszámítani.

A **pontosság** mértékének megállapítására a **szórás (s) számítását** alkalmazzuk, amellyel a mért adatoknak az átlagtól való eltérését jellemezzük. Az egyes mérési eredmények átlagtól való eltérésének négyzetösszegét osztjuk a mérések számával, majd négyzetgyököt vonunk.



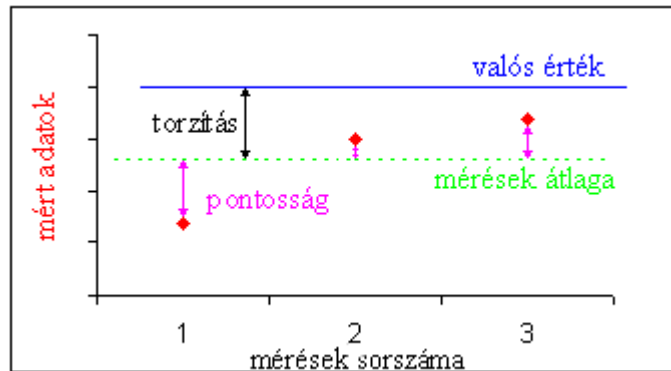
$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Ennek **lépései** a következők:

1. átlag kiszámítása
2. az egyes adatok átlagtól való eltérésének kiszámítása
3. az eltérések négyzetre emelése, majd ezek összeadása
4. a négyzetek átlagának megállapítása
5. az átlag négyzetgyökének kiszámítása

A pontosságot az átlag  $\pm$ szórás alakban adhatjuk meg ( $\Delta = x_{\text{átlag}} \pm s$ ), vagy a mérés százalékos relatív hibájaként ( $\delta \% = 100 \cdot s / x_{\text{átlag}}$ ).

A mérési hibák **grafikusan is ábrázolhatók**. Az x-tengelyen a mérések sorszámát, az y-tengelyen pedig a mérendő mennyiséget tüntetjük fel. Az egyes mérések adatait a koordináta rendszerben pontokkal jelöljük, a mérések átlagát pl. szaggatott és a valós értéket pedig pl. folytonos vonallal.



**Példa:** Egy táramérlegen háromszor lemérték egy 3,500 gramm tömegű vasdarabot. A mérési eredmények rendre: 3,37 g, 3,45 g, 3,47 g

A **pontosság** számításához először képezzük a mérések **középpértékét**:  $x_{\text{átlag}} = 3,43 \text{ g}$

Az egyes mérések eltérése a középpértéktől: - 0,06 g, + 0,02 g, + 0,04 g

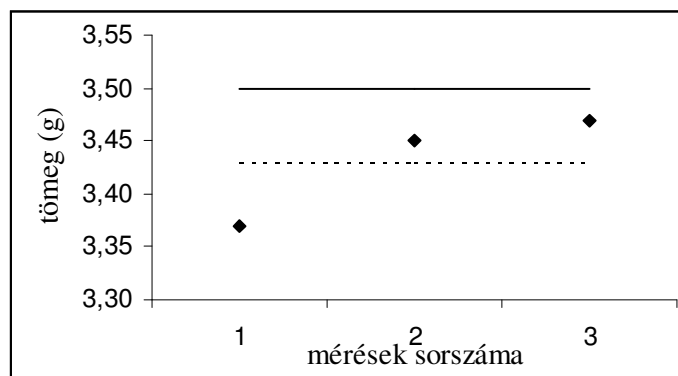
A szórás:  $[(0,0036 + 0,0004 + 0,0016)/3]^{1/2} = (0,0056/3)^{1/2} = \sqrt{0,00187} = 0,0432$

a mérés pontossága  $\Delta = 3,43 \pm 0,0432 \text{ g}$  vagy  $\delta\% = 100 \cdot 0,0432/3,43 = 1,26 \%$

A **torzítás** számításához a valós érték (3,500 g) és a mérések átlaga (3,43 g) ismerete szükséges.

A százalékos hiba értéke:  $a\% = 100 \cdot (3,50 \text{ g} - 3,43 \text{ g}) / 3,50 \text{ g} = 2,00 \%$

Ábrázoljuk grafikonon a mérés adatait!



A különböző meghatározási módszerek elvárható pontossága jelentősen különbözik. Az egyszerű tömeg- és térfogatmérésen alapuló eljárások esetén a 0,1 – 0,3 % bizonytalanság engedhető meg.

Ezek alapján ez a mérleg jelentősen torzít (hitelesíteni, kalibrálni szükséges), és a mérést végző személy is jelentős hibával (nagy szórással) dolgozott.

### A „párhuzamos mérés” szükségessége

A **hallgatói gyakorlatban** gyakran felmerül annak kérdése, hogy miért nem elég egyetlen mérést végezni, hiszen az első mérést is körültekintően végezte el. Ez a hozzáállás helytelenül arra csábíthatja a hallgatót, hogy a további méréseket „imitálja” és az első eredményhez hasonló adatokat gyártson. Jelentősebb eltérés tapasztalása esetén pedig pl. az eszközökben, vagy a színátcsapás érzékelésében keresi az okot, nem a saját pontatlan munkájában.

Minden mérést csak bizonyos véletlen hibával lehet megvalósítani, és rendszerint egyenlő eséllyel mérünk a legvalószínűbb értéknél nagyobb, illetve kisebb értékeket, így **egyetlen mérés csak becslésre ad lehetőséget**. Ha megbízható eredményt kívánunk elérni, **több, úgynevezett párhuzamos mérést kell végezni**.

**A mérnöki/kutatói hozzáállás megköveteli**, hogy az *első* mérést a tájékozódás céljából végezzük el, a *másodikat* a pontos eredmény érdekében, a *harmadikat* pedig az előzőek megerősítése végett. Ha az előírat ennél több mérés elvégzését írja elő, kötelező továbbiakat is teljesíteni. Vagy, ha jelentős eltérést tapasztalunk a mérési adatokban, nem tiltott *negyedik* és *ötödik* mérés sem!

A kísérleti körülmények ellenőrizhetetlen ingadozásai, valamint a véletlen megfigyelési, leolvasási hibák összessége szabja meg az eredmény pontosságát. E hibák csökkentése végett célszerű a vizsgálatot többször megismételni, majd a mérési eredmények számtani középértékével számolni. *A mérések értékelése ugyanis nem az eredmény szórása alapján történik*, hanem a torzítás mértéke szerint.

**Példa:** Két hallgató egy-egy alumínium-darab sűrűségét azonos eszközökkel három kísérletben mérte meg. Hasonlítsuk össze X. és Z. mérését, ha mérési adataik rendre:

	1	2	3	átlag	pontosság	torzítás
X:	2,43 g/cm <sup>3</sup>	2,84 g/cm <sup>3</sup>	2,82 g/cm <sup>3</sup>	2,70 g/cm <sup>3</sup>	6,99 %	0 %
Z:	2,71 g/cm <sup>3</sup>	2,67 g/cm <sup>3</sup>	2,71 g/cm <sup>3</sup>	2,70 g/cm <sup>3</sup>	0,71 %	0 %

Ilyen nagyfokú eltérés X. mérésének pontosságában (6,99 %) azt valószínűsíti, hogy helytelen volt a mérési adatok leolvasása.

Ha csak egy-egy mérést végez mindkét hallgató, akkor X. mérése esetén a torzítás is jelentős lesz, míg Z. mérése viszonylag pontosnak mondható. A mérések kivitelezésekor azonban legtöbbször nem ismert a valós érték, így nem lehet tudni, hogy mennyire megbízható az adott mérés – ezért szükséges több párhuzamost mérni, és nem az első eredményre támaszkodni.

A további mérési adatok azt sugallják, hogy X. első mérése eleve rossz és hajlamosíthat arra, hogy csak a másik két eredményt vegye figyelembe. Így is hamis végeredményhez jut, mert ekkor nagy lesz a torzítás (4,81 %). Ilyen nagy mérési különbségek esetén célszerű további mérésekkel meggyőződni a valószínű értékről.

### A szisztematikus hiba

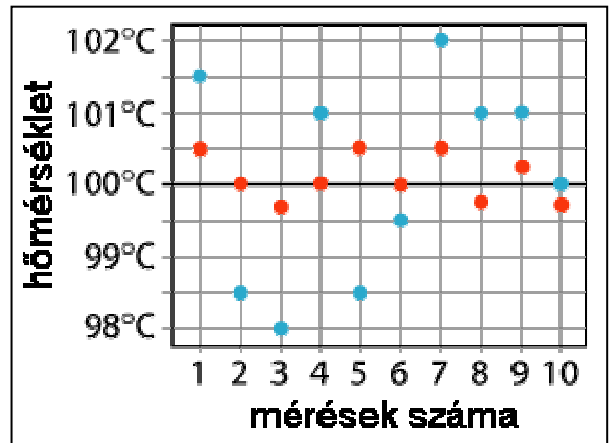
Gyuri lakásában egy hideg téli napon meghibásodott a radiátor és érezhetően hűvös volt a szobában. Gyuri megítélése szerint kb. 10-13 °C lehetett. Előszedte nemrég vásárolt új hőmérőjét és megmérte a szobában a hőfokot: 25,0 °C-ot mutatott. Tudta, hogy ez nem lehetséges, ezért megrázogatta és újra mért. Majd megint és megint. Ugyanis mindig 25 és 26 °C közötti értéket mutatott a hőmérő: 25,0; 25,9; 25,5; 25,7 °C. A hőmérő következetesen közel azonos értékeket mutatott. Mondhatjuk, hogy az eszköz *pontos*, mert *jó a mérés ismételhetősége*, de *nem hiteles*, mert *jelentősen torzított* adatot mutat. Gyuri mérgesen elrobogott az üzletbe és vett egy újabbat, ami a következő értékeket mutatta: 9,7; 12,3; 11,8; 10,3 °C. Vagyis ez *hitelesebb*, hiszen a *valós értékkel jobban egyező* mérési eredményt adott. Viszont *kevésbé pontos*, mint az előző, mert a *mérési adatok nagyon szórnak*. A mérési átlagot 11,0 °C-nak találta. Ezért Gyuri felhívta ismerősét, Gézát, aki egy hitelesített hőmérővel újabb adatsort mért: 11,1; 10,8; 11,0; 11,1 °C. Ez a hőmérő *pontos* és *hiteles*, vagyis jó a mérés ismételhetősége és reprodukálhatósága, és a valós értéknek megfelelő adatokat mér. Géza elkérte barátjától a nagy torzítású hőmérőt és bekalibrálta jeges vízben, ahol 0,0 °C helyett 14,3; 14,7; 14,6 és 14,4 °C-ot mért. Vagyis a valós értéktől 14,5 °C-kal tért el a mérési adat, ez volt a hibája.

### A véletlen hiba

Két diák azonos hőmérőt használt a forrásban lévő víz hőmérsékletének méréséhez. Mindketten 10-10 párhuzamos vizsgálatot végeztek, azonos körülmények között. Vagyis mérési adataik eltérése csak a szubjektív véletlen hibákból ered. A mért adatok táblázatosan:

°C	101,5	98,5	98,0	101,0	98,5	99,5	102,0	101,0	101,0	100,0
°C	100,5	100,0	99,7	100,0	100,5	100,0	100,5	99,8	100,3	99,7

A **mérések átlaga** mind a két esetben megegyezik, **100,1 °C**. Így a mérés torzítása azonos a két vizsgálati sorozatban, de a pontosság jelentősen eltérő. Mérési eredményüket az alábbi grafikonon tüntettük fel. A grafikonon is megmutatkozik, hogy a piros mérési pontok szórása jóval kisebb, mint a kék adatoké. Vagyis az egyéni *véletlen hibák* adják a mért adatok különbözőségét. A véletlen hibákat az egyes adatoknak az átlagtól való eltérése is mutatja:  $100,1 \pm 1,34 \text{ °C}$  és  $100,1 \pm 0,31 \text{ °C}$  így az eredményt 3, illetve 4 értékes jeggyel lehet megadni:  $1,00 \cdot 10^2 \text{ °C}$  és  $1,001 \cdot 10^2 \text{ °C}$



### Feladatok

- Egy diák az alumínium sűrűségét mérése során  $2,85 \text{ g/cm}^3$ -nek találta. Összevetve a valós adattal ( $2,699 \text{ g/cm}^3$ ) mekkora a mérés torzítása? **(5,59 %)**
- Fizikai-kémia laborgyakorlaton egy hallgató a víz fajhőjét határozta meg, és  $4,29 \text{ J/g °C}$  értéket állapított meg. Táblázatból kikereste a hivatalos adatot:  $4,18 \text{ J/g °C}$ . Mekkora volt a mérés torzítása? **(2,63 %)**
- Hány %-os pontossággal jellemezhetjük az alábbi hőmérsékletmérési adatsort?  
101,8; 98,7; 98,0; 101,3; 98,9; 99,2; 102,0; 101,1; 101,5; 100,7 °C. **(1,32 %)**
- Egy kalcium tartalmú (15,70 tömeg%) vegyület elemzésekor egy hallgató a következő mérési eredményeket kapta. Ca-tartalom tömeg%-ban: 14,92; 14,91; 14,88; 14,91; 14,89. Milyen pontosság és milyen torzítás jellemzi munkáját? **(0,10 % és 5,03 %)**