

Γ. Ζαχαριάδης • Σ. Γηρούση • Α. Βουλγαρόπουλος

ΕΛΕΓΧΟΣ
ΚΑΙ ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ
ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑ
ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΟΜΕΤΡΙΑΣ

Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει την υπογραφή των συγγραφέων

ISBN 978-960-456-355-5

© Copyright: Γ. Ζαχαριάδης, Στ. Γηρούση, Α. Βουλγαρόπουλος, Εκδόσεις ΖΗΤΗ,
Θεσσαλονίκη, 2013

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.

Φωτοστοιχειοθεσία

Εκτύπωση
Βιβλιοδεσία

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαίας
Τ.Θ. 4171 • Περαία Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19
Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229 • e-mail: info@ziti.gr



www.ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ - ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΗ:

Αρμενοπούλου 27, 546 35 Θεσσαλονίκη
Τηλ.: 2310.203.720, Fax: 2310.211.305 • e-mail: sales@ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΑΘΗΝΩΝ - ΠΩΛΗΣΗ ΛΙΑΝΙΚΗ-ΧΟΝΔΡΙΚΗ

Χαριλάου Τρικούπη 22, 106 79 Αθήνα
Τηλ.-Fax: 210.3816.650 • e-mail: athina@ziti.gr

ΣΤΟΑ ΤΟΥ ΒΙΒΛΙΟΥ - ΕΝΩΣΗ ΕΚΔΟΤΩΝ ΒΙΒΛΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ:

Πεσμαζόγλου 5, 105 64 Αθήνα • Τηλ.-Fax: 210.3211.097

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ: www.ziti.gr

*Αφιερώνεται
στο συνάδελφο Γιώanni Στράτη
για την πομπυική συμβολή του
στη Χημική Ανάλυση*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στις προκλήσεις της εποχής μας για βιώσιμη ανάπτυξη καθώς και στην απαίτηση για καλύτερη ποιότητα και τυποποίηση στα υλικά, προϊόντα και υπηρεσίες που βελτιώνουν την καθημερινότητα του ανθρώπου ο Έλεγχος Ποιότητας αποκτά ιδιαίτερα μεγάλη σημασία στις διαδικασίες παραγωγής και αξιολόγησης. Στα πλαίσια αυτό, το βιβλίο αυτό απευθύνεται στους φοιτητές Χημείας αλλά και σε κάθε επιστήμονα που ασχολείται με τον Έλεγχο Ποιότητας. Η ύλη του βιβλίου αναπτύσσεται διεξοδικά και, όπου χρειάζεται, δίνονται παραδείγματα και ασκήσεις, για την καλύτερη κατανόηση των μεθόδων και των τεχνικών που περιγράφονται.

Στα πρώτα κεφάλαια παρουσιάζονται οι απαραίτητες έννοιες της Χημειομετρίας που αφορούν τους τύπους των πειραματικών σφαλμάτων κατά τη χημική ανάλυση και τις απλές στατιστικές παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των αποτελεσμάτων. Ακολουθούν κεφάλαια, που περιγράφουν στατιστικές δοκιμασίες σημαντικότητας καθώς και έννοιες εκτιμητικής στατιστικής. Η ανάλυση συσχέτισης, η ανάλυση παλινδρόμησης καθώς και η ανάλυση διακύμανσης παρουσιάζονται με στόχο την εφαρμογή τους στην επεξεργασία αποτελεσμάτων χημικής ανάλυσης. Με βάση όλες αυτές τις στατιστικές έννοιες και μεθόδους, αναπτύσσονται τελικά τα βασικά χαρακτηριστικά επίδοσης μιας αναλυτικής μεθοδολογίας όπως η ακρίβεια, η ευαισθησία, τα όρια ανίχνευσης και προσδιορισμού κλπ.

Στη συνέχεια αναπτύσσονται ειδικότερα οι έννοιες του εθνικού συστήματος ποιότητας καθώς και οι στόχοι της μετρολογίας και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της στις χημικές μετρήσεις, τα υλικά αναφοράς, οι χημικοί διακριβωτές καθώς και η έννοια της αβεβαιότητας των μετρήσεων.

Στο κεφάλαιο που αφορά τον έλεγχο και τη διασφάλιση ποιότητας αναπτύσσονται τα θέματα που αφορούν τη δειγματοληψία, τις μετρήσεις και τη διαχείριση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης με τη βοήθεια των διαγραμμάτων ελέγχου. Σε επόμενο κεφάλαιο αναπτύσσονται τα θέματα της καλής εργαστηριακής πρακτικής πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την ανάλυση καθώς και οι μελέ-

τες συνεργασίας, τα σχήματα και τα προβλήματα πιστοποίησης σε εργαστηριακό επίπεδο. Επίσης παρουσιάζονται σε άλλο κεφάλαιο τα συστήματα και τα εγχειρίδια ποιότητας, το κόστος και τα οφέλη από την εφαρμογή ενός συστήματος ποιότητας, καθώς και οι επιθεωρήσεις και η ανασκόπηση του συστήματος ποιότητας και οι υπευθυνότητες του προσωπικού για την ποιότητα. Τέλος αναπτύσσονται διεξοδικά οι ενέργειες που απαιτούνται για την πραγματοποίηση της διαπίστευσης του εργαστηρίου.

Φυσικά λόγω της τριπλής στόχευσης του βιβλίου, δεν είναι δυνατό να περιγραφούν αναλυτικά όλες οι τεχνικές του Ελέγχου Ποιότητας, ούτε προφανώς και να αναπτυχθούν λεπτομερώς όλες οι υπάρχουσες Χημειομετρικές τεχνικές ή όλα τα διεθνή πρότυπα. Αντίθετα το σύγγραμμα αποβλέπει στο να δώσει το έναυσμα και τον προβληματισμό προς τις κατευθύνσεις αυτές αλλά και ορισμένες απαραίτητες εισαγωγικές γνώσεις σε όσους διδάσκονται τον έλεγχο ποιότητας ή ασχολούνται επαγγελματικά με αυτόν.

Όπως σε κάθε πρώτη έκδοση, είναι φυσικό και στο βιβλίο αυτό να υπάρχουν πολλές ασάφειες, παραλείψεις και λάθη. Οι συγγραφείς, έχοντας επίγνωση του γεγονότος αυτού, θα είναι ευγνώμονες για κάθε είδους καλόπιστη κριτική και παρατηρήσεις από τους αναγνώστες του βιβλίου, ώστε η επόμενη έκδοση να είναι απαλλαγμένη, όσο το δυνατόν, από τέτοιου είδους ατέλειες.

Σε όσους βοήθησαν για την έκδοση αυτού του βιβλίου, και ιδιαίτερα στο προσωπικό του εκδοτικού οίκου «ΖΗΤΗ» της Θεσσαλονίκης, εκφράζουμε τις ευχαριστίες μας για την προσπάθειά τους, ώστε να προκύψει αυτή η καλαίσθητη έκδοση του βιβλίου.

Οι συγγραφείς

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1

Προέλευση και τύποι σφαλμάτων

1.1 Ταξινόμηση των σφαλμάτων της χημικής ανάλυσης	17
1.2 Προσδιορίσιμα ή συστηματικά σφάλματα	18
1.2.1 Προέλευση συστηματικών σφαλμάτων	19
1.2.2 Τύποι συστηματικών σφαλμάτων	21
1.2.3 Εντοπισμός και διόρθωση συστηματικών σφαλμάτων	22
1.3 Μη προσδιορίσιμα ή τυχαία σφάλματα	25
1.3.1 Προέλευση των τυχαίων σφαλμάτων	25

Κεφάλαιο 2

Περιγραφική στατιστική αποτελεσμάτων

2.1 Εισαγωγή	27
2.1.1 Στόχοι της στατιστικής	27
2.1.2 Στατιστική επεξεργασία δεδομένων	27
2.1.3 Εφαρμογές της στατιστικής στην χημική ανάλυση	29
2.2 Κανονική κατανομή	30
2.2.1 Ιδιότητες καμπύλης κατανομής κανονικού σφάλματος ή κατανομής Gauss	30
2.2.2 Εξισώσεις της κατανομής Gauss	33
2.3 Μέτρα κεντρικής τάσης και διασποράς	38
2.3.1 Μέση και διάμεση τιμή	38
2.3.2 Απόκλιση. Τυπική απόκλιση. Διακύμανση.	41
2.4 Στατιστικές παράμετροι σε μικρό αριθμό δεδομένων	44
2.4.1 Αβεβαιότητα στον υπολογισμό του σ	44

2.4.2	Προσεγγιστικός υπολογισμός της τυπικής απόκλισης s από το εύρος R	46
2.5	Λυμένα προβλήματα	47
2.6	Προβλήματα για λύση	49

Κεφάλαιο 3

Εκτιμητική στατιστική

3.1	Εκτιμητική στατιστική	51
3.1.1	Διάστημα εμπιστοσύνης	51
3.1.2	Μέθοδοι λήψης καλής προσέγγισης του σ	52
3.1.3	Διάστημα εμπιστοσύνης όταν το s είναι καλή προσέγγιση του σ	54
3.1.4	Όρια εμπιστοσύνης όταν το σ είναι άγνωστο	56
3.1.5	Όρια εμπιστοσύνης της τυπικής απόκλισης και της διακύμανσης	59
3.2	Δοκιμασία υπόθεσης	61
3.2.1	Σφάλματα τύπου I και τύπου II	62
3.2.2	Σύγκριση πειραματικής μέσης τιμής με πραγματική τιμή	65
3.2.3	Σύγκριση δύο πειραματικών μέσων τιμών από ανεξάρτητες σειρές μετρήσεων και τυπικές αποκλίσεις που δεν διαφέρουν σημαντικά	68
3.2.4	Σύγκριση δύο πειραματικών μέσων τιμών από ανεξάρτητες σειρές μετρήσεων με άνισες τυπικές αποκλίσεις (δοκιμασία t)	74
3.2.5	Σύγκριση δύο πειραματικών μέσων τιμών από δύο εξαρτημένες σειρές μετρήσεων (δοκιμασία t κατά ζεύγη)	76
3.3	Σύγκριση τυπικών αποκλίσεων (δοκιμασία F)	80
3.4	Κριτήρια απόρριψης τιμών	84
3.4.1	Κριτήριο Dixon (Q)	84
3.4.2	Κριτήριο Grubbs	88
3.5	Κριτήριο απόρριψης διακύμανσης ή τυπικής απόκλισης Cochran (C)	90
3.6	Λυμένα προβλήματα	92
3.7	Προβλήματα για λύση	93

Κεφάλαιο 4

Διάδοση υπολογιστικών σφαλμάτων - Σημαντικά ψηφία

4.1	Διάδοση και συσσώρευση συστηματικών σφαλμάτων	101
-----	---	-----

4.1.1	Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε άθροισμα ή διαφορά	101
4.1.2	Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε γινόμενο ή πηλίκο	102
4.2	Διάδοση και συσσώρευση τυχαίων σφαλμάτων	104
4.2.1	Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε άθροισμα ή διαφορά	104
4.2.2	Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε γινόμενο ή πηλίκο	105
4.2.3	Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε εκθετικούς υπολογισμούς	107
4.2.4	Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε λογαριθμικούς και αντιλογαριθμικούς υπολογισμούς	109
4.3	Στρογγυλοποίηση	111
4.3.1	Κανόνες στρογγυλοποίησης αριθμών	111
4.4	Σημαντικά ψηφία	113
4.4.1	Κανόνες γραφής και υπολογισμού σημαντικών ψηφίων	114
4.5	Προβλήματα για λύση	118

Κεφάλαιο 5

Προχωρημένη στατιστική ανάλυση

5.1	Ανάλυση συσχέτισης	121
5.2	Ανάλυση διακύμανσης	125
5.3	Ανάλυση παλινδρόμησης	135
5.4	Στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων και βελτιστοποίηση μεθόδου	145
5.4.1	Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός	145
5.4.2	Κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός	147
5.5	Προβλήματα για λύση	149

Κεφάλαιο 6

Επίδοση και επικύρωση μεθόδων χημικής ανάλυσης

6.1	Χαρακτηριστικά επίδοσης αναλυτικής μεθόδου	153
6.2	Κριτήρια επίδοσης και επικύρωση αναλυτικών μεθόδων	158
6.3	Σύγκριση αναλυτικών μεθόδων με την μέθοδο της ανάλυσης παλινδρόμησης	162

Κεφάλαιο 7**Μετρολογία στη Χημεία**

7.1	Εισαγωγή	165
7.2	Εθνικό Σύστημα Ποιότητας	172
7.2.1	Ελληνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας (Ε.Ι.Μ.)	172
7.3	Στόχοι της Μετρολογίας στη Χημεία	177
7.4	Ανάγκες του τελικού χρήστη	178
7.4.1	Ποιοι είναι οι τελικοί χρήστες;	179
7.4.2	Ποια είναι η πραγματική κατάσταση για τους τελικούς χρήστες;	179
7.4.3	Ποιος έχει την ανάγκη της μετρολογίας και τι κάνει;	180
7.4.4	Ειδικές ανάγκες των τελικών χρηστών	181
7.4.5	Χημικές μετρήσεις για ελέγχους υλικών	181
7.4.6	Έλεγχος διαδικασιών βιομηχανικής παραγωγής	183
7.5	Διαφορές Μετρολογίας μεταξύ Φυσικών και Χημικών μετρήσεων	184
7.5.1	Βασικά στοιχεία της έννοιας της ιχνηλασιμότητας	184
7.5.2	Ιεραρχία των μεθόδων	187
7.5.3	Επείγοντα θέματα ιχνηλασιμότητας	189
7.6	Υλικά αναφοράς και διακριβωτές	189
7.6.1	Υλικό αναφοράς (Reference Material ή RM)	190
7.6.2	Πιστοποιημένο Υλικό Αναφοράς (Certified Reference Material ή CRM)	191
7.6.3	Χημικοί Διακριβωτές	191
7.6.4	Εξωτερική Διακριβώση	191
7.6.5	Εσωτερική Διακριβώση	192
7.7	Αβεβαιότητες	193

Κεφάλαιο 8**Έλεγχος και διασφάλιση ποιότητας**

8.1	Δειγματοληψία και χειρισμός δείγματος	197
8.1.1	Τύποι υλικών	197
8.1.2	Ορισμοί δειγμάτων	198
8.1.3	Τύποι δειγμάτων	198
8.1.4	Στρατηγικές δειγματοληψίας	199
8.1.5	Παράμετροι δειγματοληψίας	200

8.1.6	Αβεβαιότητα δειγματοληψίας	200
8.1.7	Αριθμός πρωτευόντων δειγμάτων	201
8.1.8	Σταθερότητα δείγματος	202
8.1.9	Διαχείριση δείγματος	202
8.1.10	Προεπεξεργασία δείγματος	203
8.1.11	Ειδικά δείγματα για τον έλεγχο ποιότητας	203
8.1.12	Χημικοί διακριβωτές και επιβαρύνσεις	205
8.2	Προετοιμασία για ανάλυση	205
8.2.1	Πού μπορούμε να βρούμε τις μεθόδους;	205
8.2.2	Κατηγορίες Μεθόδων Ιχνοανάλυσης	206
8.2.3	Επιλογή της αναλυτικής μεθόδου	207
8.3	Εκτέλεση μετρήσεων	217
8.4	Επικύρωση αναλυτικών μεθόδων	218
8.5	Διαχείριση και αναφορά αποτελεσμάτων ανάλυσης	219
8.6	Διαγράμματα ελέγχου	222
8.7	Αναφορά αποτελεσμάτων	227
8.8	Αβεβαιότητα μετρήσεων	228
8.8.1	Έκφραση Αβεβαιότητας Μέτρησης στη Διακριβωση	228
8.8.2	Αξιολόγηση της αβεβαιότητας μέτρησης εκτιμώμενων εισαγόμενων τιμών	230
8.8.3	Υπολογισμός της τυπικής αβεβαιότητας της εκτιμώμενης εξαγόμενης τιμής	231
8.8.4	Διευρυμένη αβεβαιότητα μέτρησης	232
8.9	Προέλευση αβεβαιότητας και υπολογισμός της	233
8.9.1	Προέλευση αβεβαιότητας	233
8.9.2	Υπολογισμός αβεβαιότητας	233
8.9.3	Συνδυασμένη αβεβαιότητα	238
8.9.4	Εφαρμογή της αβεβαιότητας στην πράξη	239
8.9.5	Βελτίωση της ποιότητας των αποτελεσμάτων	241

Κεφάλαιο 9

Παράγοντες κάλυψης που προκύπτουν
από τους αποτελεσματικούς βαθμούς ελευθερίας

9.1	Τρόπος υπολογισμού αβεβαιότητας τύπου A	245
9.2	Τρόπος υπολογισμού αβεβαιότητας τύπου B	246

Κεφάλαιο 10**Καλή εργαστηριακή πρακτική (GLP)**

10.1	Πριν αρχίσει η ανάλυση	251
10.2	Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης	253
10.3	Μετά την ανάλυση	254

Κεφάλαιο 11**Επικύρωση της ανταγωνιστικής θέσης του εργαστηρίου**

11.1	Μελέτες συνεργασίας και σχήματα πιστοποίησης	255
11.2	Σχήματα δοκιμών εργαστηριακής απόδοσης	256
11.2.1	Οργάνωση σχημάτων δοκιμών εργαστηριακής απόδοσης	257
11.2.2	Βαθμολογία δοκιμών εργαστηριακής απόδοσης	257
11.2.3	Καθορισμός της αληθούς τιμής A	258
11.2.4	Καθορισμός της τυπικής απόκλισης s	258
11.2.5	Μέτρηση του z	259
11.3	Διεργαστηριακά σχήματα και προβλήματα πιστοποίησης	259
11.4	Συμπεράσματα	260

Κεφάλαιο 12**Συστήματα ποιότητας**

12.1	Σύστημα ποιότητας και εγχειρίδιο ποιότητας	261
12.2	Κόστος και οφέλη από την εισαγωγή συστήματος ποιότητας	261
12.2.1	Τα οφέλη ενός συστήματος ποιότητας	262
12.2.2	Το κόστος ενός συστήματος ποιότητας	262
12.3	Επιθεωρήσεις και ανασκόπηση του συστήματος ποιότητας	263
12.3.1	Σημασία επιθεωρήσεων και ανασκοπήσεων συστημάτων ποιότητας	264
12.3.2	Εσωτερικές επιθεωρήσεις	265
12.3.3	Κάθετη επιθεώρηση	266
12.3.4	Ανασκόπηση του συστήματος ποιότητας	267
12.4	Υπευθυνότητες του προσωπικού για την ποιότητα	267
12.4.1	Ευθύνη της διεύθυνσης του εργαστηρίου για την ποιότητα	267
12.4.2	Ευθύνες του υπεύθυνου ποιότητας	268
12.4.3	Ευθύνη του προσωπικού	268

Κεφάλαιο 13**Διαπίστευση εργαστηρίου**

- 13.1 Η σημασία της διαπίστευσης271
- 13.2 Η Ευρωπαϊκή διάσταση της διαπίστευσης274
- 13.3 Η Διεθνής διάσταση της διαπίστευσης274

Βιβλιογραφία275**Χρήσιμα στατιστιστικά, μαθηματικά****και χημειομετρικά λογισμικά278**

Κεφάλαιο 1

Προέλευση και τύποι σφαλμάτων

1.1 Ταξινόμηση των σφαλμάτων της χημικής ανάλυσης

Κατά την εφαρμογή μιάς μεθόδου χημικής ή φυσικοχημικής ανάλυσης, είναι απαραίτητο να γίνονται μετρήσεις διαφόρων μεγεθών. Κάθε φυσική μέτρηση υπόκειται σ' ένα βαθμό αβεβαιότητας, που στην καλύτερη περίπτωση η αβεβαιότητα αυτή μπορεί να ελαττωθεί σε ένα αποδεκτό επίπεδο ή τουλάχιστον να εκτιμηθεί ώστε να είναι γνωστή. Ο προσδιορισμός του μεγέθους της αβεβαιότητας συχνά είναι ένα δύσκολο έργο που απαιτεί από μέρους του ερευνητή πρόσθετη προσπάθεια, ευστροφία και σωστή κρίση. Ακόμη, είναι ένα έργο που δεν μπορεί να παραλειφθεί, γιατί μια ανάλυση χωρίς έκφραση της αβεβαιότητας είναι περιορισμένης αξιοπιστίας. Παρόλα αυτά, ένα αποτέλεσμα που ενδέχεται να μην είναι πολύ ακριβές μπορεί να είναι αξιοσημείωτης σημασίας, με την προϋπόθεση ότι τα όρια πιθανού σφάλματος που το επηρεάζουν μπορούν να τεθούν με μεγάλο βαθμό βεβαιότητας. Δυστυχώς, δεν υπάρχει απλός, γενικά εφαρμόσιμος τρόπος με τον οποίο η ποιότητα ενός πειραματικού αποτελέσματος μπορεί να εκτιμηθεί με απόλυτη βεβαιότητα. Συνεπώς, δεν είναι ασυνήθιστο φαινόμενο για έναν χημικό να καταβάλει τόση προσπάθεια για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων του όση απαιτείται για τη συλλογή τους. Αυτή η προσπάθεια μπορεί να περιλαμβάνει μελέτη της βιβλιογραφίας για να ωφεληθεί από την εμπειρία των άλλων, ρύθμιση των οργάνων, πρόσθετα πειράματα ειδικά σχεδιασμένα για να οδηγήσουν στην εύρεση πιθανών σφαλμάτων, καθώς και στατιστική ανάλυση των δεδομένων. Θα πρέπει να αναγνωρισθεί, όμως, πως κανένα από τα μέτρα που παίρνονται δεν είναι αλάθητο. Σε τελική ανάλυση, ο χημικός μπορεί να κάνει μόνο εκτίμηση για την πιθανότητα της ακρίβειας μιας μέτρησης.

Μεταξύ της ακρίβειας μιας αναλυτικής μέτρησης και του χρόνου, καθώς και της προσπάθειας που καταβάλλεται για τη λήψη της, υπάρχει ανάλογη συσχέτιση. Δεκαπλάσια αύξηση της αξιοπιστίας μπορεί να απαιτεί ώρες, μέρες ή ακόμη και εβδομάδες πρόσθετης εργασίας. Ως πρώτο στάδιο, επομένως, ένας έμπειρος χημικός καθορίζει το πόσο αξιόπιστα πρέπει να είναι τα αποτελέσματα μιας ανάλυσης, μια και αυτό το ζήτημα θα καθορίσει και το ποσό του χρόνου και της προσπάθειας που πρέπει να επενδυθεί στην ανάλυση. Προσεκτική σκέψη κατά την έναρξη μιας έρευνας, συχνά, παρέχει σημαντική οικονομία σε χρόνο και προσπάθεια.

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν οι κατηγορίες των σφαλμάτων που συναντώνται στις αναλύσεις, τις μεθόδους αναγνώρισής τους και τις τεχνικές του υπολογισμού και παρουσίασης του μεγέθους των.

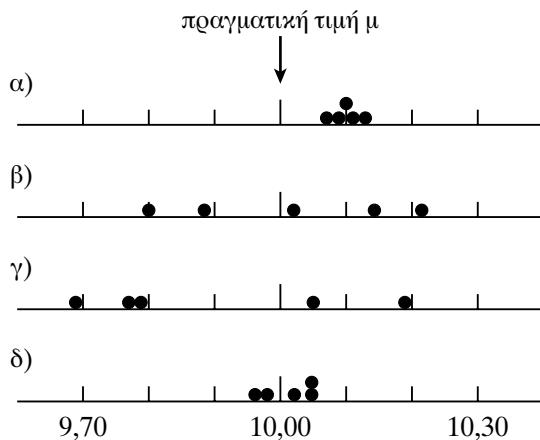
Οι αβεβαιότητες που παρουσιάζονται στη χημική ανάλυση, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με την προέλευσή τους. Προσδιορίσιμα ή συστηματικά σφάλματα (*systematic errors*) είναι εκείνα που έχουν μια ορισμένη τιμή που είναι δυνατό (κατ' αρχή, αν όχι στην πράξη) να μετρηθεί και να υπολογισθεί. Τα μη προσδιορίσιμα ή τυχαία σφάλματα (*random errors*) δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν θετικά και δεν έχουν μια καθορισμένη μετρήσιμη τιμή, αλλά κυμαίνονται κατά τυχαίο τρόπο. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί και η τρίτη κατηγορία, τα μεγάλα σφάλματα (*gross errors*) τα οποία εύκολα επισημαίνονται.

1.2 Προσδιορίσιμα ή συστηματικά σφάλματα

Η διασπορά των δεδομένων γύρω από τις μέσες τιμές, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2.1, είναι άμεσο αποτέλεσμα των μη προσδιορίσιμων ή τυχαίων σφαλμάτων που θα περιγραφούν στην παράγραφο 1.3. Η διαφορά, όμως, μεταξύ των μέσων και των πραγματικών τιμών είναι αποτέλεσμα ενός ή περισσότερων προσδιορίσιμων σφαλμάτων.

Δεν είναι δυνατό να αναφερθούν όλες οι δυνατές πηγές προσδιορίσιμων σφαλμάτων. Είναι όμως δυνατό να αναγνωρισθεί ότι έχουν την προέλευσή τους σε προσωπικά σφάλματα του αναλυτή, σε ενόργανα σφάλματα των συσκευών μέτρησης, σε σφάλματα της μεθόδου ανάλυσης ή σε οποιοδήποτε συνδυασμό αυτών.

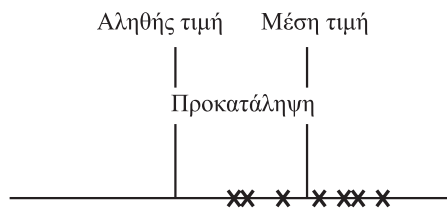
Γενικά, τα συστηματικά σφάλματα είναι μονόσημα, δηλαδή είναι ή θετικά ή αρνητικά. Επομένως όταν ένα αποτέλεσμα εκφράζεται π.χ. ως 3,65(+0,07) ή ως 0,176 (-0,001) αυτό σημαίνει ότι πρόκειται για μονότονα και μονόσημα συστηματικά σφάλματα.



Σχήμα 1.2.1: Διάφορες περιπτώσεις κατανομής πειραματικών τιμών σε σχέση με τη μέση τιμή και την πραγματική τιμή ενός δείγματος.

1.2.1 Προέλευση συστηματικών σφαλμάτων

α) Προσωπικά σφάλματα. Αυτά τα σφάλματα είναι το αποτέλεσμα της άγνοιας, απροσεξίας, προκατάληψης και των φυσικών περιορισμών του αναλυτή. Π.χ. μπορεί να προκύπτουν από τη χρήση μιας ακατάλληλης τεχνικής μεταφοράς του δείγματος, από το ότι δεν έχουν ληφθεί υπόψη οι διορθώσεις θερμοκρασίας για τη συσκευή μέτρησης, από υπερβολική ή ελλιπή πλύση ενός ιζήματος ή από μετάθεση αριθμών κατά την καταγραφή μιας πειραματικής μέτρησης. Ένα συχνό προσωπικό σφάλμα που οφείλεται σε φυσικό περιορισμό παρατηρείται σε πρόσωπα με μερική αχρωματοψία που έχουν μεγάλη δυσκολία στο να διακρίνουν μεταβολές χρώματος που είναι σημαντικές σε μία ανάλυση. Μια άλλη σημαντική πηγή σφάλματος, που πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα, είναι η προσωπική προδιάθεση ή προκατάληψη. Υπάρχει μια φυσική τάση του αναλυτή να διαβάζει τις ενδείξεις μιας κλίμακας προς μία κατεύθυνση που βελτιώνει την επαναληψιμότητα σε μια σειρά αποτελεσμάτων ή που αναγκάζει τα αποτελέσματα να βρίσκονται πιο κοντά σε μία προκατειλημμένη πραγματική τιμή μέτρησης. Προσδιορίσιμα σφάλματα αυτής της κατηγορίας μπορούν να αποφευχθούν με αναγνώριση αυτής της κοινής ανθρώπινης αδυναμίας και με συνειδητή χρησιμοποίηση αντικειμενικότητας κατά τις παρατηρήσεις.



Σχήμα 1.2.2: Αληθής τιμή, μετρούμενη τιμή και προκατάληψη (αμφιβολία)

β) Ενόργανα σφάλματα. Τα ενόργανα σφάλματα αποδίδονται σε ατέλειες των οργάνων με τα οποία εργάζεται ο αναλυτής ή στην επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων στα όργανα. Π.χ. ογκομετρικά όργανα όπως προχοΐδες, σιφώνια και ογκομετρικές φιάλες παρέχουν όγκους ελαφρά διαφορετικούς από αυτούς που δείχνουν οι διαβαθμίσεις, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες που διαφέρουν σημαντικά από τις θερμοκρασίες στις οποίες έχουν βαθμονομηθεί. Βαθμονόμηση στην κατάλληλη θερμοκρασία προφανώς θα εξαλείψει αυτή την κατηγορία σφάλματος.

γ) Σφάλματα μεθόδου. Προσδιορίσιμα σφάλματα συχνά εισάγονται από τη μη ιδανική χημική συμπεριφορά των αντιδραστηρίων και των αντιδράσεων στις οποίες στηρίζεται η ανάλυση. Τέτοιες πηγές, μη ιδανικότητας περιλαμβάνουν τη βραδύτητα μερικών αντιδράσεων, τη μη συμπλήρωση άλλων, την αστάθεια μερικών ενώσεων, τη μη εκλεκτικότητα των περισσότερων αντιδραστηρίων και την πιθανή παρουσία πλευρικών αντιδράσεων που παρεμποδίζουν τη διαδικασία της μέτρησης. Π.χ. στη σταθμική ανάλυση ο χημικός αντιμετωπίζει το πρόβλημα του διαχωρισμού του στοιχείου που πρόκειται να προσδιορισθεί ως στερεού με τη μεγαλύτερη δυνατή καθαρότητα. Αν αποτύχει να το εκπλύνει αρκετά, το ιζήμα θα περιέχει προσμίξεις και θα δώσει πλασματικά μεγαλύτερο βάρος. Εξάλλου, υπερβολική έκπλυση για την απομάκρυνση αυτών των προσμίξεων μπορεί να προκαλέσει την απώλεια ποσοτήτων ικανών να ζυγισθούν εξαιτίας της διαλυτότητας του ιζήματος. Στην περίπτωση αυτή θα προκύψει αρνητικό προσδιορίσιμο σφάλμα. Και στις δύο περιπτώσεις η ακρίβεια της μεθόδου περιορίζεται από το σφάλμα της μεθόδου που σχετίζεται με την ανάλυση.

Ένα σφάλμα μεθόδου που συχνά παρουσιάζεται στην ογκομετρική ανάλυση οφείλεται στον όγκο του αντιδραστηρίου, σε περίσσεια του θεωρητικού, που καταναλώνεται για να αλλάξει χρώμα ο δείκτης και που δηλώνει το τέλος της αντίδρασης (τελικό σημείο). Ως συνέπεια, η ακρίβεια του προσδιορισμού περιορίζεται από το ίδιο το φαινόμενο που κάνει δυνατό τον προσδιορισμό.

Ακόμη μια κατηγορία σφάλματος μεθόδου είναι αυτό που παρουσιάζεται κατά τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου με τη μέθοδο Kjeldahl σε οργανικές ενώσεις. Ο προσδιορισμός βασίζεται στην οξείδωση του δείγματος με πυκνό θειικό οξύ. Το

άζωτο κανονικά μετατρέπεται σε θειικό αμμώνιο. Ενώσεις που περιέχουν πυριδινικό δακτύλιο, όπως το νικοτινικό οξύ, μπορεί να μην καταστρέφονται πλήρως κάτω απ' αυτές τις συνθήκες ανάλυσης. Το αρνητικό σφάλμα που προκύπτει, κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται σ' αυτή την αντίσταση οξειδωσης.

Σφάλματα που ενυπάρχουν σε μία μέθοδο είναι πιθανώς τα πιο σοβαρά από τα προσδιορίσιμα σφάλματα, μια και το πιο πιθανό είναι να παραμείνουν αταυτοποιήτα.

1.2.2 Τύποι συστηματικών σφαλμάτων

Τα προσδιορίσιμα ή συστηματικά σφάλματα γενικά εμπίπτουν σε μία από τις δύο κατηγορίες, είτε είναι σταθερά είτε αναλογικά.

α) Σταθερά σφάλματα: Για μια συγκεκριμένη ανάλυση, ένα σταθερό σφάλμα γίνεται πιο σοβαρό όσο το μέγεθος της ποσότητας που μετριέται γίνεται μικρότερο. Το πρόβλημα αυτό γίνεται καλύτερα κατανοητό με παρακολούθηση των απωλειών εξαιτίας της διαλυτότητας κατά την έκπλυση ενός ιζήματος.

Παράδειγμα:

Ας υποθεθεί πως οι οδηγίες της μεθοδολογίας συνιστούν έκπλυση του ιζήματος με 200 mL απιονισμένου νερού και ότι 0,50 mg ιζήματος χάνεται με διάλυση στον όγκο αυτό του νερού έκπλυσης. Αν πρόκειται για 500 mg ιζήματος, το σχετικό σφάλμα που οφείλεται σε απώλεια εξαιτίας της διαλυτότητας θα είναι: $(0,50 \times 100/500) = -0,1\%$. Απώλεια της ίδιας ποσότητας από 50 mg ιζήματος θα έχει ως αποτέλεσμα σχετικό σφάλμα $-1,0\%$.

Η ποσότητα του αντιδραστηρίου που απαιτείται για να επιφέρει αλλαγή του χρώματος του δείκτη σε μία τιτλομετρική ανάλυση είναι ένα άλλο παράδειγμα σταθερού σφάλματος. Αυτός ο όγκος, συνήθως μικρός, παραμένει ο ίδιος, άσχετα από το συνολικό όγκο του αντιδραστηρίου που καταναλώνεται. Το σχετικό σφάλμα θα είναι, επίσης, πιο σοβαρό καθώς ελαττώνεται ο συνολικός όγκος. Προφανώς, ένας τρόπος ελαχιστοποίησης της επίδρασης του σταθερού σφάλματος είναι η χρησιμοποίηση τόσο μεγάλου δείγματος, όσο επιτρέπει η μέθοδος που θα ακολουθηθεί.

β) Αναλογικά σφάλματα: Προσμίξεις στο δείγμα που παρεμποδίζουν στον προσδιορισμό, αν δεν απαλειφθούν με κάποιον τρόπο, θα προκαλέσουν αναλογικό σφάλμα. Π.χ. μία μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση του χαλκού περιλαμβάνει την αντίδραση του ιόντος του χαλκού (II) με το ιωδιούχο κάλιο, και στη συνέχεια μέτρηση της ποσότητας του ιωδίου που παράγεται κατά την αντίδραση. Ο σίδηρος (III), αν συνυπάρχει, θα ελευθερώσει επίσης ιώδιο από το ιωδιούχο κάλιο. Εκτός και αν ληφθούν μέτρα για την αποφυγή αυτής της παρεμπόδισης, η ανάλυση θα δίνει λαν-

θασμένα υψηλά αποτελέσματα για την εκατοστιαία περιεκτικότητα σε χαλκό, αφού το ιώδιο που ελευθερώνεται θα είναι ένα μέτρο του αθροίσματος του χαλκού και του σιδήρου στο δείγμα. Το μέγεθος του σφάλματος αυτού καθορίζεται από το κλάσμα της πρόσμιξης του σιδήρου και θα παράγει το ίδιο σχετικό αποτέλεσμα, άσχετα από το μέγεθος του δείγματος που έχει ληφθεί για ανάλυση. Αν, π.χ., το μέγεθος του δείγματος διπλασιασθεί, η ποσότητα του ιωδίου που θα ελευθερωθεί από το χαλκό και την πρόσμιξη του σιδήρου, επίσης, θα διπλασιασθεί. Ενώ, το απόλυτο σφάλμα επίσης θα υποστεί διπλάσια αύξηση, το σχετικό σφάλμα θα παραμείνει αμετάβλητο.

Τα προσδιορίσιμα σφάλματα συχνά είναι μεγάλα. Ο εντοπισμός τους είναι δύσκολος, γιατί δεν υπάρχει μια μοναδική διαδικασία που θα δώσει αλάθητη πληροφορία για την παρουσία ή την απουσία των αβεβαιοτήτων αυτού του είδους.

1.2.3 Εντοπισμός και διόρθωση συστηματικών σφαλμάτων

Τα προσωπικά σφάλματα μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με προσοχή και αυτοέλεγχο. Έτσι, οι περισσότεροι επιστήμονες συνηθίζουν να επανελέγχουν πάντα την ανάγνωση του οργάνου, τις σημειώσεις τους και τους υπολογισμούς τους. Σφάλματα που οφείλονται σε κάποια αναπηρία συνήθως μπορούν να αποφευχθούν με κατάλληλη επιλογή της μεθόδου, με την προϋπόθεση βέβαια πως αναγνωρίζεται η αναπηρία.

Ενόργανα σφάλματα συνήθως εντοπίζονται και διορθώνονται με διαδικασίες ρύθμισης και βαθμονόμησης των οργάνων. Πράγματι, είναι απαραίτητη η περιοδική ρύθμιση των οργάνων, γιατί η συμπεριφορά των περισσότερων οργάνων μεταβάλλεται με το χρόνο εξαιτίας φθοράς, διάβρωσης ή κακής χρήσης.

Τα σφάλματα μεθόδου είναι ιδιαίτερα δύσκολο να εντοπισθούν. Ακόμη, η αντιστάθμιση των επιδράσεών τους είναι συχνά δύσκολη. Ο εντοπισμός συστηματικών σφαλμάτων αυτής της κατηγορίας μπορεί να απαιτήσει μία ή περισσότερες από τις παρακάτω διαδικασίες:

1) Ανάλυση προτύπων δειγμάτων: Μια μέθοδος μπορεί να δοκιμασθεί για προσδιορίσιμα σφάλματα με ανάλυση συνθετικών δειγμάτων, των οποίων η σύσταση είναι γνωστή και πολύ κοντά στη σύσταση του υλικού το οποίο πρόκειται να αναλυθεί. Μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί στην παρασκευή αυτών των προτύπων, για να διασφαλισθεί ότι η συγκέντρωση του συστατικού που πρόκειται να προσδιορισθεί είναι γνωστή με μεγάλο βαθμό βεβαιότητας. Δυστυχώς, η παρασκευή δείγματος του οποίου η σύσταση πραγματικά ομοιάζει με τη σύσταση μιας πολύπλοκης φυσικής ουσίας, είναι συχνά δύσκολη αν όχι ακατόρθωτη. Πρόσθετα, το πρόβλημα συνδυάζεται με την απαίτηση, η ακριβής συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου συστατικού να είναι γνωστή ως αποτέλεσμα της μεθόδου παρασκευής. Τα προβλήματα αυτά είναι

συχνά τόσο εντυπωσιακά, ώστε να αποτρέπουν τη χρήση αυτής της προσέγγισης. Το εθνικό γραφείο προτύπων ουσιών NIST των Η.Π.Α. (National Institute of Standards and Technology) και το Ινστιτούτο Πιστοποιημένων Υλικών Αναφοράς (IRMM) της Ευρωπαϊκής Ένωσης στο Βέλγιο έχουν διαθέσιμες για πώληση ουσίες που έχουν αναλυθεί προσεκτικά για ένα ή περισσότερα συστατικά. Αυτά είναι χρήσιμα για τον έλεγχο της ακρίβειας μιας αναλυτικής μεθόδου.

2) Ανεξάρτητη ανάλυση με κάποια πρότυπη μέθοδο: Σε περίπτωση που δεν υπάρχουν διαθέσιμα δείγματα γνωστής καθαρότητας, είναι μεγάλης αξίας η παράλληλη ανάλυση του δείγματος με μία μέθοδο καθιερωμένης αξιοπιστίας, που είναι ανεξάρτητη από τη μέθοδο που ερευνάται. Γενικά, η ανεξάρτητη μέθοδος δεν πρέπει να ομοιάζει με τη μέθοδο που μελετάται, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα, ότι κάποιος κοινός παράγοντας του δείγματος θα έχει το ίδιο αποτέλεσμα και στις δύο μεθόδους.

3) Λευκός προσδιορισμός: Σταθερά σφάλματα που επηρεάζουν τις φυσικές μετρήσεις μπορούν συχνά να εκτιμηθούν με λευκό προσδιορισμό κατά τον οποίο εκτελούνται όλα τα στάδια ανάλυσης χωρίς την παρουσία του δείγματος. Το αποτέλεσμα εφαρμόζεται στη συνέχεια ως διόρθωση της πραγματικής μέτρησης. Λευκοί προσδιορισμοί έχουν ιδιαίτερη αξία στην αποκάλυψη σφαλμάτων που οφείλονται στην εισαγωγή προσμίξεων, που προκαλούν παρεμποδίσεις, από τα αντιδραστήρια και τα σκεύη που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση.

4) Μεταβολή του μεγέθους του δείγματος: Η παρουσία σταθερού σφάλματος αποκλύπτεται με χρησιμοποίηση διαφορετικού μεγέθους δειγμάτων για την ανάλυση ενός ιδιαίτερου υλικού. Π.χ. τα υποθετικά αποτελέσματα του πίνακα 1.2.1 αναφέρονται σε διαφορετικού μεγέθους δείγματα ενός κράματος, που περιέχει ακριβώς 20,000 % άργυρο. Σε κάθε μία από τις αναλύσεις αυτές ένα σταθερό σφάλμα περίπου 2,0 mg προκαλεί χαμηλές τιμές εκατοστιαίας περιεκτικότητας αργύρου. Η επίδραση αυτού του σφάλματος γίνεται μικρότερη, καθώς το μέγεθος του δείγματος αυξάνε-

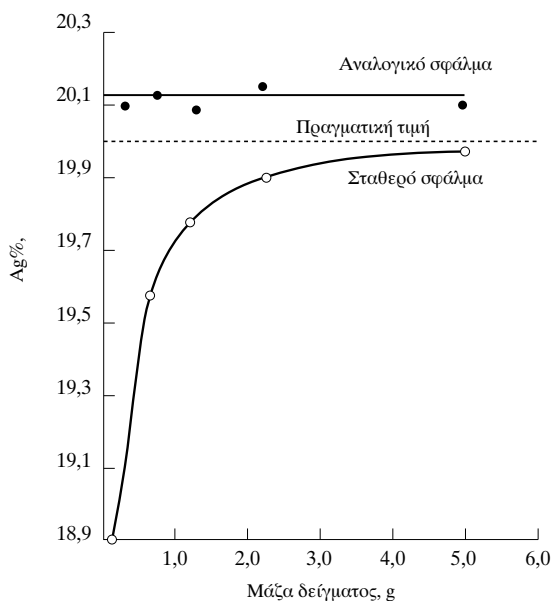
Πίνακας 1.2.1: Επίδραση σταθερού σφάλματος περίπου 2 mg στην ανάλυση κράματος αργύρου

Μάζα δείγματος σε g	Μάζα αργύρου που βρέθηκε σε g	Άργυρος που βρέθηκε %
0,2000	0,0378	18,90
0,5000	0,0979	19,58
1,0000	0,1981	19,81
2,0000	0,3982	19,91
5,0000	0,9980	19,96

ται. Πράγματι τα δεδομένα φαίνεται να πλησιάζουν μια σταθερή τιμή στα μεγαλύτερου μεγέθους δείγματα, όπως μπορεί να παρατηρηθεί και στο σχήμα 1.2.3.

Αντίθετα, η μεταβολή του μεγέθους του δείγματος δεν είναι αποτελεσματική για τον εντοπισμό αναλογικού σφάλματος. Το σχήμα 1.2.3 δείχνει τα αποτελέσματα από την ανάλυση διαφόρων δειγμάτων του ίδιου κράματος με μία μέθοδο που ενέχει ένα αναλογικό σφάλμα περίπου 5 ‰ (τα αποτελέσματα αυτά επίσης εμφανίζονται και στον πίνακα 1.2.2). Το σχεδιάγραμμα είναι μια ευθεία γραμμή. Σαφώς, χωρίς τη γνώση της πραγματικής εκατοστιαίας περιεκτικότητας του κράματος σε άργυρο, η ύπαρξη ενός τέτοιου σφάλματος θα ήταν αδύνατο να παρατηρηθεί.

Σχήμα 1.2.3:
Επίδραση σταθερών και αναλογικών σφαλμάτων στα αποτελέσματα ανάλυσης αργύρου.



Πίνακας 1.2.2: Επίδραση ενός αναλογικού σφάλματος 5‰ στην ανάλυση ενός κράματος αργύρου

Μάζα δείγματος σε g	Μάζα αργύρου που βρέθηκε σε g	Άργυρος που βρέθηκε %
0,2000	0,0402	20,10
0,5000	0,1006	20,12
1,0000	0,2009	20,09
2,0000	0,4021	20,11
5,0000	1,0051	20,10

1.3 Μη προσδιορίσιμα ή τυχαία σφάλματα

1.3.1 Προέλευση των τυχαίων σφαλμάτων

Όπως υποδηλώνει και το όνομά του, το μη προσδιορίσιμο σφάλμα προέρχεται από αβεβαιότητες σε μια μέτρηση που είναι άγνωστες και δεν μπορούν να ελεγχθούν από το χημικό. Το αποτέλεσμα αυτών των αβεβαιοτήτων είναι η παραγωγή μιας διασποράς των αποτελεσμάτων για επαναλαμβανόμενες μετρήσεις, όπως αυτές που δόθηκαν στο σχήμα 1.2.1, για τέσσερις σειρές δεδομένων.

Γενικά, τα τυχαία σφάλματα είναι αμφίσημα, δηλαδή μπορεί να είναι και θετικά και αρνητικά. Όταν η αβεβαιότητα ενός αποτελέσματος εκφράζεται ως π.χ. 1,09 ($\pm 0,02$) ή 164 (± 3), αυτό σημαίνει ότι πρόκειται για αμφίσημα τυχαία σφάλματα.

Ο πίνακας 1.3.1 παρουσιάζει το αποτέλεσμα τυχαίου σφάλματος στη σχετικά απλή διαδικασία της βαθμονόμησης ενός σιφώνιου. Η διαδικασία περιλαμβάνει προσδιορισμό της μάζας του νερού (στο πλησιέστερο χιλιοστόγραμμα) που παρέχεται από το σιφώνιο. Η θερμοκρασία του νερού πρέπει να μετρηθεί για να καθοριστεί η πυκνότητά του. Η πειραματική μάζα μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί σε όγκο που έχει παρασχεθεί από το σιφώνιο.

Πίνακας 1.3.1: Μετρήσεις βαθμονόμησης σιφώνιου 10 mL

Δοκιμή	Όγκος νερού, mL	Δοκιμή	Όγκος νερού, mL	Δοκιμή	Όγκος νερού, mL
1	9,990	9	9,988	17	9,978
2	9,986	10	9,976	18	9,980
3	9,973	11	9,980	19	9,976
4	9,983	12	9,973	20	9,986
5	9,980	13	9,970 ^β	21	9,986
6	9,988	14	9,980	22	9,983
7	9,993 ^α	15	9,980	23	9,978
8	9,970 ^β	16	9,986	24	9,988

Μέσος όγκος: $9,9816 \approx 9,982$ mL

Εύρος = $9,993 - 9,970 = 0,023$ mL

^α Μέγιστη τιμή

Μέση απόκλιση = $0,0054$ mL

Τυπική απόκλιση = $\pm 0,0065$ mL

^β Ελάχιστη τιμή

Τα δεδομένα του πίνακα 1.3.1 είναι τυπικά εκείνων που μπορεί να ληφθούν από έναν έμπειρο και ικανό τεχνικό με χρησιμοποίηση ενός διακριβωμένου ανα-

λυτικού ζυγού με ευαισθησία 1 mg (που αντιστοιχεί περίπου στα 0,001 mL), κάνοντας κάθε προσπάθεια να εντοπισθούν και να εξαλειφθούν τα προσδιορίσιμα σφάλματα. Ακόμη και έτσι, η μέση απόκλιση (βλέπε κεφ. 4) των 24 μετρήσεων είναι 0,0054 mL, και το εύρος είναι 0,023 mL. Αυτή η διασπορά μεταξύ των δεδομένων είναι συνέπεια του μη προσδιορίσιμου σφάλματος.

Μεταβολές μεταξύ επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, όπως αυτές του πίνακα 1.3.1, μπορούν να αιτιολογηθούν υποθέτοντας ότι κάθε μέτρηση επηρεάζεται από πλήθος μικρών και μεμονωμένων μη ανιχνευσίμων αβεβαιοτήτων που προκαλούνται από μη ελεγχόμενες μεταβλητές κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Το αθροιστικό αποτέλεσμα τέτοιων αβεβαιοτήτων θα είναι επίσης μεταβλητό. Συνήθως, τείνουν να ακυρώσουν η μία την άλλη και έτσι το τελικό τους αποτέλεσμα εμφανίζεται ελάχιστο. Μερικές φορές, όμως, μπορούν να δράσουν αθροιστικά για να δώσουν ένα σχετικά μεγάλο θετικό ή αρνητικό σφάλμα. Πηγές αβεβαιοτήτων στη βαθμονόμηση ενός σιφωνίου μπορεί να οφείλονται στο επίπεδο του υδραργύρου στο θερμομέτρο και στη θέση ενός δείκτη σε σχέση με την αριθμητική κλίμακα ενός ζυγού. Άλλες πηγές αβεβαιοτήτων περιλαμβάνουν μεταβολή στο χρόνο εκροής του υγρού, στη γωνία του σιφωνίου καθώς εκρέει το υγρό και στη μεταβολή της θερμοκρασίας, ως αποτέλεσμα του τρόπου με τον οποίο χειριζόμαστε το σιφώνιο. Αναμφίβολα υπάρχουν πολλές άλλες αβεβαιότητες εκτός από αυτές που αναφέρθηκαν. Αν και δεν είμαστε σε θέση να εντοπίσουμε την επίδραση κάθε μιας απ' αυτές τις αβεβαιότητες, το αθροιστικό τους αποτέλεσμα είναι ένα προσδιορίσιμο σφάλμα, που είναι η αιτία της διασποράς των δεδομένων γύρω από τη μέση τιμή.