# ΜΕΘΟΔΟΣ KRAGTEN: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΡΑΝ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ – ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ

**Δρ. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ Η. ΛΕΥΚΟΠΟΥΛΟΣ[1] και Δρ. ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ Γ. ΚΥΡΙΑΚΙΔΗΣ[1]**
**[1]ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ, ΒΙ.ΠΕ.Θ., ΟΙΚ. ΤΕΤΡ. 45, ΣΙΝΔΟΣ, Τ.Κ. 57022 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ**
**e-mail: dionisios.kiriakidis@eim.gr**

## Εισαγωγή

Η μέθοδος, γνωστή ως μέθοδος Kragten [ 1, 2 ], βασίζεται στην προσέγγιση των μερικών παραγώγων με πεπερασμένες διαφορές για τον υπολογισμό των συντελεστών ευαισθησίας στη σχέση υπολογισμού της αβεβαιότητας μέτρησης. Με βάση την προσέγγιση αυτή, η μέθοδος εισάγει έναν αριθμητικό τρόπο υπολογισμού της συνδυασμένης αβεβαιότητας μέτρησης. Η αριθμητική προσέγγιση αναιρεί την ανάγκη αναλυτικών προσδιορισμών των μερικών παραγώγων, γεγονός σημαντικό ιδιαίτερα στην περίπτωση περίπλοκων αριθμητικών μοντέλων.

Η μέθοδος Kragten είναι ευρύτατα γνωστή για την εφαρμογή της στις χημικές μετρήσεις. Με την εργασία αυτή, καθίσταται γνωστή η εφαρμογή της μεθόδου αυτής στο πεδίο της μετρολογίας των διακριβώσεων μετρητικού εξοπλισμού, ενώ παράλληλα τεκμηριώνεται η επάρκεια της μεθόδου να προσεγγίζει με ικανοποιητική ακρίβεια τη συνδυασμένη αβεβαιότητα της μέτρησης ακόμη και στην περίπτωση έντονα μη γραμμικών αριθμητικών μοντέλων.

## Συνοπτική περιγραφή της μεθόδου

Έστω ότι το αποτέλεσμα της μέτρησης ενός μεγέθους *Y* δίνεται από μία σχέση της μορφής $f(X_1, X_2, X_3,..., X_n)$, όπου: $X_1, X_2, X_3, \dots X_n$ είναι οι τιμές των *n* μεταβλητών $x_1, x_2, x_3, \dots x_n$, οι οποίες με τη σειρά τους συνεισφέρουν στη συνολική – συνδυασμένη αβεβαιότητα της μέτρησης $u_c$ που συνοδεύει την τιμή του αποτελέσματος *Y*. Κάθε τιμή $X_1, X_2, X_3, \dots X_n$ συνοδεύεται από μία αβεβαιότητα $u_1, u_2, u_3,..., u_n$, αντίστοιχα.

Ο υπολογισμός της συνδυασμένης αβεβαιότητας $u_c$ με χρήση της σχέσης που δίνει το αποτέλεσμα της μέτρησης $y = f(x_1, x_2, x_3,..., x_n)$ περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

Βήμα 1: Στα πλαίσια μίας μέτρησης, με βάση τις τιμές $X_1, X_2, X_3, \dots X_n$, οι οποίες αντιστοιχούν σε επιμέρους μετρήσεις ή/και δεδομένα, υπολογίζεται η τιμή του αποτελέσματος από τη σχέση ως $Y = f(X_1, X_2, X_3,..., X_n)$.

Βήμα 2: Ο υπολογισμός επαναλαμβάνεται *n* φορές, εισάγοντας ωστόσο στη σχέση κάθε φορά αντί της τιμής $X_i$, την τιμή $X_i + u_i$. Στην περίπτωση αυτή, το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι $Y_i = f(X_1, X_2,...X_i + u_i, X_{i+1},...., X_n)$.

Βήμα 3: Υπολογίζονται οι *n* διαφορές $(Y - Y_i)$.

<u>Βήμα 4:</u> Υπολογίζονται τα τετράγωνα των διαφορών αυτών $(Y-Y_i)^2$.

<u>Βήμα 5:</u> Υπολογίζεται η συνδυασμένη αβεβαιότητα της μέτρησης από τη σχέση:

$$u_c = \sqrt{\sum (Y-Y_i)^2} = \sqrt{(Y-Y_1)^2 + (Y-Y_2)^2 + \ldots + (Y-Y_i)^2 + \ldots + (Y-Y_n)^2}$$

Οι ανωτέρω υπολογισμοί μπορούν να πραγματοποιηθούν εύκολα και πρακτικά με τη χρήση ενός φύλλου-πίνακα σε μορφή excel, όπως ενδεικτικά αποτυπώνεται παρακάτω για συνάρτηση τριών μεταβλητών..

| | **A** | **B** | **C** | **D** | **E** |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | | | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ |
| **2** | | Τιμές | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ |
| **3** | | Αβεβαιότητα | $u_1$ | $u_2$ | $u_3$ |
| **4** | $x_1$ | $X_1$ | $X_1+u_1$ | $X_1$ | $X_1$ |
| **5** | $x_2$ | $X_2$ | $X_2$ | $X_2+u_2$ | $X_2$ |
| **6** | $x_3$ | $X_3$ | $X_3$ | $X_3$ | $X_3+u_3$ |
| **10** | $f(x_1,x_2,x_3)$ | $f(X_1,X_2,X_3)=Y$ | $f(X_1+u_1,X_2,X_3)=Y_1$ | $f(X_1,X_2+u_2,X_3)=Y_2$ | $f(X_1,X_2,X_3+u_3)=Y_3$ |
| **11** | $(Y-Y_i)$ | | $(Y-Y_1)$ | $(Y-Y_2)$ | $(Y-Y_3)$ |
| **12** | $(Y-Y_i)^2$ | | $(Y-Y_1)^2$ | $(Y-Y_2)^2$ | $(Y-Y_3)^2$ |
| **13** | $u_c$ | $=\sqrt{\sum (Y-Y_i)^2}$ | | | |

Στον πιο πάνω πίνακα, η εισαγωγή των δεδομένων πραγματοποιείται στα σκιασμένα κελιά του φύλλου. Οι υπολογισμοί εκτελούνται ως εξής:

- Στα κελιά της γραμμής 10, δηλ. B10, C10, D10, E10 γίνονται οι υπολογισμοί της συνάρτησης $f$.
- Στα κελιά της γραμμής 11, γίνονται οι υπολογισμοί των διαφορών: B10–C10, B10–D10, B10–E10.
- Στα κελιά της γραμμής 12 υπολογίζονται τα τετράγωνα των διαφορών της γραμμής 11.
- Στο κελί B13 υπολογίζεται η τιμή της τελικής συνδυασμένης αβεβαιότητας

Από τον τρόπο υπολογισμών στον ανωτέρω πίνακα, προκύπτει ότι κάθε όρος $(Y - Y_i)$ αντιστοιχεί στον όρο $\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) \cdot u_i$, όπου η διαταραχή $\Delta x_i$ λαμβάνεται ίση με την αντίστοιχη αβεβαιότητα $u_i$. Η προσέγγιση αυτή μπορεί να είναι αξιόπιστη εφόσον εν γένει η διαταραχή $\Delta x_i \to 0$ ή ανεξαρτήτως μεγέθους διαταραχής, εφόσον η συνάρτηση $f$ είναι γραμμική.

**Εφαρμογή της μεθόδου**

Για την εφαρμογή της μεθόδου Kragten με το φύλλο αριθμητικού υπολογισμού της συνδυασμένης αβεβαιότητας χρησιμοποιούνται τρία παραδείγματα.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά τον υπολογισμό της συνδυασμένης αβεβαιότητας κατά τη συγκριτική διακρίβωση ενός υδραργυρικού θερμομέτρου [ 3 ].

Το μοντέλο μέτρησης $f$ εκφράζει τη διόρθωση $\Delta T$ η οποία προστίθεται στην ένδειξη του υπό διακρίβωση θερμομέτρου, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta T = T_{ref}\left(R / R_{wtp}\right) - T_x + \delta T_{calibration} + \delta T_{drift} + \delta T_{bridge} + \delta T_{stability} + \delta T_{\mathrm{hom}\,ogeneity} - \delta T_{reading}$$
$$-\delta T_{short\ \ term\ \ stability} - \delta T_{stem} - \delta T_{pressure}$$

Οι όροι της ανωτέρω σχέσης περιγράφονται ως εξής:

- $T_{ref}$ είναι ο μέσος όρος των ενδείξεων θερμοκρασίας του θερμομέτρου αναφοράς
- $T_x$ είναι ο μέσος όρος των ενδείξεων θερμοκρασίας του υπό διακρίβωση θερμομέτρου
- $\delta T_{calibration}$ είναι η διόρθωση εξαιτίας της διακρίβωσης του θερμομέτρου αναφοράς.
- $\delta T_{drift}$ είναι η διόρθωση εξαιτίας πιθανής ολίσθησης του θερμομέτρου αναφοράς από την τελευταία διακρίβωση
- $\delta T_{bridge}$ είναι η διόρθωση εξαιτίας της διακρίβωσης, της πιθανής ολίσθησης και της αναλυτικής ικανότητας της γέφυρας μέτρησης αντίστασης θερμομέτρων
- $\delta T_{stability}$ είναι η διόρθωση εξαιτίας της χρονικής σταθερότητας του λουτρού διακρίβωσης
- $\delta T_{\mathrm{hom}\,ogeneity}$ είναι η διόρθωση εξαιτίας της ομοιομορφίας του λουτρού διακρίβωσης
- $\delta T_{reading}$ είναι η διόρθωση εξαιτίας της αναγνωσιμότητας του υπό διακρίβωση θερμομέτρου
- $\delta T_{short\ \ term\ \ stability}$ είναι η διόρθωση εξαιτίας της βραχυπρόθεσμης σταθερότητας του υπό διακρίβωση θερμομέτρου στο σημείο του πάγου.
- $\delta T_{stem}$ είναι η διόρθωση εξαιτίας της εξέχουσας στήλης του υπό διακρίβωση θερμομέτρου.
- $\delta T_{pressure}$ είναι η διόρθωση εξαιτίας της μεταβολής της ατμοσφαιρικής πίεσης

Στο παράδειγμά μας, ζητείται να υπολογιστεί η συνδυασμένη αβεβαιότητα μέτρησης κατά τη διακρίβωση ενός υδραργυρικού θερμομέτρου στο σημείο θερμοκρασίας των 50 $^{o}$C.

Το ισοζύγιο αβεβαιότητας για τον υπολογισμό της συνδυασμένης αβεβαιότητας δίνει τα παρακάτω αποτελέσματα:

Συνδυασμένη αβεβαιότητα, $u_c = 0{,}009\ ^{o}\mathrm{C}$

Διευρυμένη αβεβαιότητα, $U = 0{,}02\ ^{o}\mathrm{C}$

| Μεταβλητή (Xi) | Τιμή xi | Αβεβαιότητα (standard uncertainty) | Κατανομή | Συντελεστής Ευαισθησίας | Συμβολή αβεβαιότητας ui |
|---|---|---|---|---|---|
| X1 = Tref | 50,072 | 0,001 | κανονική | 1 | 0,001 |
| X2 = Tx | 50,07 | 0,0007 | κανονική | 1 | 0,001 |
| X3 = δT calibration | 0 | 0,0025 | κανονική | 1 | 0,0025 |
| X4 = δT drift | 0 | 0,0006 | ορθογωνική | 1 | 0,0006 |
| X5 = δT bridge | 0 | 0,15 | κανονική | 10 | 0,0015 |
| X6 = δT stability | 0 | 0,0058 | κανονική | 1 | 0,0058 |
| X7 = ΔT homogeneity | 0 | 0,0058 | κανονική | 1 | 0,0058 |
| X8 = ΔT reading | 0 | 0,0012 | ορθογωνική | -1 | -0,0012 |
| X9 = ΔT short term stab | 0 | 0 | ορθογωνική | -1 | 0 |
| X10 = δT stem | 0 | 0,0012 | ορθογωνική | -1 | -0,0012 |
| X11 = δT pressure | 0 | -0,0012 | ορθογωνική | -1 | -0,0012 |

Η εφαρμογή της μεθόδου Kragten με τη χρήση υπολογιστικού φύλλου excel έχει την κάτωθι μορφή και αποτελέσματα :

| | | X1 | X2 | X3 | X4 | X5 | X6 | X7 | X8 | X9 | X10 | X11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Τιμές | 50,0720 | 50,0700 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| | Αβεβαιότητα | 0,0010 | 0,0007 | 0,0025 | 0,0006 | 0,0015 | 0,0058 | 0,0058 | 0,0012 | 0,0000 | 0,0012 | 0,0012 |
| X1 | 50,0720 | **50,0730** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| X2 | 50,0730 | 0,0000 | **50,0740** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| X3 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | **0,0025** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| X4 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | **0,0006** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| X5 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | **0,0015** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| X6 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | **0,0058** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| X7 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | **0,0058** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| X8 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | **0,0012** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| X9 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | **0,0000** | 0,0000 | 0,0000 |
| X10 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | **0,0012** | 0,0000 |
| X11 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | **0,0012** |
| f(X1,X2. | -0,0010 | 0,0000 | -0,0020 | 0,0015 | -0,0004 | 0,0005 | 0,0048 | 0,0048 | -0,0022 | -0,0010 | -0,0022 | -0,0022 |
| (Y-Yi) | | -0,0010 | 0,0010 | -0,0025 | -0,0006 | -0,0015 | -0,0058 | -0,0058 | 0,0012 | 0,0000 | 0,0012 | 0,0012 |
| $(Y\text{-}Yi)^2$ | | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |

uc 0,00908075

Όπως φαίνεται από το ανωτέρω υπολογιστικό φύλλο το αποτέλεσμα της συνδυασμένης αβεβαιότητας συμπίπτει με αυτό που προκύπτει από το συμβατικό ισοζύγιο αβεβαιότητας. Η σύμπτωση αυτή δεν εκπλήσσει δεδομένου ότι η συνάρτηση που περιγράφει το μοντέλο μέτρησης είναι γραμμική.

Σε ένα δεύτερο παράδειγμα, εξετάζεται ένα πρόβλημα αραίωσης ενός διαλύματος συγκέντρωσης $C_0$ (=10 g/l), με αβεβαιότητα $U(C_0) = 0{,}01$ g/l, με χρήση :

- Ενός ογκομετρικού κυλίνδρου όγκου $V_0$ (=100 ml) και αβεβαιότητας $U(V_0) = 0{,}8$ ml για τη λήψη 100 ml διαλύματος.
- Ενός δευτέρου ογκομετρικού κυλίνδρου όγκου $V_1$ (=100 ml) και αβεβαιότητας $U(V_1) = 0{,}6$ ml για τη λήψη 100 ml απεσταγμένου νερού.

Γίνεται ανάμιξη των δύο λήψεων με σκοπό τη δημιουργία ενός αραιού διαλύματος με συγκέντρωση $C_f$, η οποία αναμένεται να είναι $C_0/2$ (= 5 g/l).

Ζητείται ο υπολογισμός της αβεβαιότητας της συγκέντρωσης $C_f$ του τελικού διαλύματος.

Η εξίσωση μέτρησης στο ανωτέρω πρόβλημα είναι:

$$C_f = C_0 \times \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

Η αναλυτική λύση δίνει ως αποτέλεσμα συνδυασμένης αβεβαιότητας:

$$u_c = 0{,}1275 \text{ ml}$$

Η μέθοδος Kragten εφαρμόζεται σύμφωνα με το κάτωθι υπολογιστικό φύλλο:

| | | X1(Co) | X2(Vo) | X3(V1) |
|---|---|---|---|---|
| | Τιμές | 10 | 100 | 100 |
| | Αβεβαιότητα | 0,005 | 0,4 | 0,3 |
| X1(Co) | 10 | 10,005 | 10 | 10 |
| X2(Vo) | 100 | 100 | 100,4 | 100 |
| X3(V1) | 100 | 100 | 100 | 100,3 |
| f(X1,X2,X3) | 5 | 5,0025 | 5,00998004 | 4,992511233 |
| (Y-Yi) | | 0,0025 | 0,00998004 | -0,007488767 |
| $(Y\text{-}Yi)^2$ | | 6,25E-06 | 9,96012E-05 | 5,60816E-05 |
| uc | 0,01273 | | | |

Όπως φαίνεται, προκύπτει πολύ ικανοποιητική προσέγγιση, τάξης 0,2%, της αναλυτικής με την αριθμητική λύση.

Σε ένα τρίτο παράδειγμα, χρησιμοποιείται ένα φανταστικό μοντέλο μέτρησης, το οποίο περιγράφεται από την παρακάτω, μη γραμμική σχέση:

$$F(x_1, x_2) = x_1^6 + \frac{1}{x_2} + x_1 \cdot x_2 + x_1$$

Η εφαρμογή του μοντέλου αυτού εξετάζεται στην περιοχή τιμών:

$X_1 = 5$ με αβεβαιότητα $u_1 = 0{,}025$

$X_2 = 100$ με αβεβαιότητα $u_2 = 0{,}5$

Η αναλυτική λύση που αντιστοιχεί στη συνδυασμένη αβεβαιότητα είναι:

$$u_c = 471{,}28$$

Η εφαρμογή της μεθόδου Kragten παρέχει ως αριθμητική λύση :

$$u_c = 477{,}10$$

Το αποτέλεσμα της αριθμητικής λύσης διαφέρει από την αντίστοιχη αναλυτική, λιγότερο από 1,25%.

*Η μέθοδος Kragten εφαρμόστηκε σε σειρά πραγματικών προβλημάτων των φυσικών και μηχανικών μεγεθών, με μαθηματικά μοντέλα μέτρησης τα οποία επιδεικνύουν έντονα μη γραμμική συμπεριφορά. Σε όλα τα παραδείγματα τα οποία εξετάστηκαν, η απόκλιση των τιμών της συνδυασμένης αβεβαιότητας μέτρησης, όπως αυτή υπολογίζεται με τις δύο μεθόδους (αριθμητική της μεθόδου Kragten και αναλυτική ενός συμβατικού ισοζυγίου αβεβαιοτήτων), δεν υπερέβαινε το 5%. Η απόκλιση αυτή δεν θεωρείται στατιστικά σημαντική, λαμβάνοντας ιδιαίτερα υπόψη ότι η κλασσική έκφραση του νόμου διάδοσης των αβεβαιοτήτων, η οποία χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της συνδυασμένης αβεβαιότητας μέτρησης, μέσω μερικών παραγώγων, είναι ούτως ή άλλως προσεγγιστική, δεδομένου ότι λαμβάνει υπόψη αποκλειστικά όρους πρώτης τάξης.*

**Σύνοψη**

Στην παρούσα εργασία γίνεται μια ανασκόπηση της μεθόδου γνωστής ως Kragten, η οποία κάνει χρήση των πεπερασμένων διαφορών για την αριθμητική προσέγγιση των μερικών παραγωγών που αντιστοιχούν στους συντελεστές ευαισθησίας της σχέσης υπολογισμού της αβεβαιότητας μέτρησης. Επιπλέον, εξετάζεται η δυνατότητα εφαρμογής της στον υπολογισμό της συνδυασμένης αβεβαιότητας μέτρησης σε μετρήσεις διακρίβωσης εξοπλισμού, ως εναλλακτική λύση αυτής των γνωστών ισοζυγίων αβεβαιότητας. Από τα παραδείγματα τα οποία παρουσιάζονται και άλλα τα οποία εξετάστηκαν σε ρεαλιστικά προβλήματα μετρήσεων κυρίως του χώρου των φυσικών και μηχανικών μεγεθών, προκύπτει ότι η μέθοδος Kragten μπορεί να αποτελέσει ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο, το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί με ικανοποιητική ασφάλεια ακόμη και σε περιπτώσεις σύνθετων, μη γραμμικών μοντέλων μέτρησης, στα οποία ο αναλυτικός υπολογισμός των μερικών παραγώγων είναι επίπονος.

**Βιβλιογραφία**


[1] Kragten, J., Calculating Standard Deviations and Confidence Intervals with a Universally Applicable Spreadsheet Technique, Analyst, **119** (1994), 2161-2165.

[2] EURACHEM/ CITAC Guide : Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd edition, 2000.

[3] Αναγνώστου Μ. και Κοκκίνη Ε., Διακρίβωση Θερμομέτρων Υγρού σε Γυαλί, διαδικασία του Εθνικού Εργαστηρίου Θερμοκρασίας του Ελληνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας, έκδοση 1-Σεπτ.2004.