ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΥΓΡΑΣΙΑ ΧΑΡΤΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΑΝΤΗΡΙΟΥ

Αικ. Χρύσου[1] Μ. Στασινοπούλου[1] Ευγ. Λαμπή[1]
[1] Γ.Χ.Κ., Β΄ Χ.Υ. Αθηνών
e-mail: a.xrysou@gcsl.gr

Περίληψη

Προσδιορίζεται η διευρυμένη αβεβαιότητα (expanded uncertainty) $U_{expanded}$ της μέτρησης υπολογισμού της περιεκτικότητας σε υγρασία %κ.β. χαρτιών και χαρτονιών που αναλύθηκαν. Η διαδικασία μέτρησης περιλαμβάνει τον ποσοτικό προσδιορισμό της περιεχόμενης υγρασίας, με την μορφή νερού, ύστερα από ξήρανση των χαρτιών σε πυριαντήριο. Εφαρμόζεται για εύρος τιμών υγρασίας από 4,0%-6,0% κ.β. Περιεχόμενη υγρασία είναι η ποσότητα του νερού, σε ένα χαρτί ή χαρτόνι και θεωρείται ως ο λόγος της απώλειας μάζας ενός δοκιμίου όταν ξηραίνεται για 16 ώρες στους 105±2°C σε πυριαντήριο, ως προς τη μάζα του κατά την έναρξη της δοκιμής. Εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις %κ.β.

Η περιεκτικότητα σε υγρασία σε δείγμα χαρτιού υπολογίζεται από την σχέση:

$Y=\frac{(B-\Gamma)}{B}$ x 100 (1) όπου,

Β, η μάζα του δείγματος του χαρτιού πρίν την ξήρανση ή κατά την δειγματοληψία σε g,

Γ, η μάζα του δείγματος του χαρτιού, μέσα στον κλειστό περιέκτη, μετά την ξήρανση σε g.

Η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα δίνεται από την σχέση:

$RSD_{Ολ}=\sqrt{RSD_{rΜΕΘΟΔΟΥ}{}^2+\left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2}$ (2)

Το $RSD_{rΜΕΘΟΔΟΥ}$ (ενδοεργαστηριακή επαναληψιμότητα) λαμβάνεται από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Υπολογίζεται η Διευρυμένη Αβεβαιότητα U expanded για επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %, και με συντελεστή κάλυψης k=2, για τα τρία δείγματα χαρτιού που αναλύθηκαν. Uexpanded: $U = 2. RSD_{Ολ}$ (για επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %, k:2) (3)

Λέξεις-Κλειδιά: υγρασία, πυριαντήριο, χαρτιά, διευρυμένη αβεβαιότητα μέτρησης

Abstract

The expanded uncertainty $U_{expanded}$ of the tests done for the determination of the moisture content of a lot, of paper and board, is calculated. The tests are the quantitative determination of the moisture content, as content of water in paper and board, after oven drying at a temperature of (105±2)°C. The method is intended for a moisture content of 4,0%-6%w/w. The moisture content is the ratio of the loss of mass of a test piece, when

oven dried at a temperature of (105±2)ºC to its mass at the time of sampling. The moisture content is normally expressed as a percentage mass fraction. The moisture content Y (w_{H2O}) is expressed as a percentage mass fraction, according to equation:

$Y=\frac{(B-\Gamma)}{B}$ x 100 (1) where,

B, is the mass of the test piece, before oven drying, or at the time of sampling, in grams,

Γ, is the mass of the test piece, inside the glass container, after drying to constant mass, in grams

The combined standard uncertainty is expressed as:

$RSD_{TOTAL}=\sqrt{RSD_{rMETHOD}{}^2+\left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2}$ (2)

The $RSD_{rMETHOD}$ (repeatability coefficient of variation) is calculated as CV=s_r x100/mean. The expanded uncertainty, for each of the three different samples of paper, is calculated, for 95% confidence level, and coefficient k=2 according to equation:Uexpanded = 2. $RSD_{O\lambda}$ (3)

Keywords: moisture content, oven drying, paper and board, expanded uncertainty of the determination of the moisture content

1. Εισαγωγή

Η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού της περιεχόμενης υγρασίας, με την μορφή νερού, με ξήρανση σε πυριαντήριο, σε δείγματα χαρτιού και χαρτονιού εφαρμόζεται για εύρος τιμών υγρασίας από 4,0%-6,0% κ.β. Η διαδικασία είναι εφαρμόσιμη σε χαρτιά και χαρτόνια τα οποία δεν περιέχουν ικανές ποσότητες υλικών, άλλων από το νερό, που να είναι πτητικές στην θερμοκρασία των 105±2°C. Χρησιμοποιείται για παράδειγμα, στην περίπτωση δειγμάτων χαρτιού και χαρτονιού, τα οποία θα υποστούν χημικές και φυσικές δοκιμές στο εργαστήριο, και χρειάζεται να υπολογιστεί παράλληλα και το περιεχόμενο ξηρής μάζας τους.

Οι φυσικές ιδιότητες του χαρτιού εξαρτώνται από το περιεχόμενό του σε υγρασία. Η περιεχόμενη υγρασία του χαρτιού, εξαρτάται από την υγρασία της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας. Κλιματισμός είναι μια διαδικασία που κατασκευάζει μια αναπαραγώγιμη ισορροπία ως προς το περιεχόμενο σε υγρασία ανάμεσα στο δείγμα του χαρτιού, και μία ατμόσφαιρα ορισμένης θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας Το χαρτί φέρεται σε ισορροπία με μια ατμόσφαιρα τυποποιημένης θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. Το περιεχόμενο σε υγρασία του χαρτιού σε ισορροπία με μια δεδομένη ατμόσφαιρα, ποικίλλει ανάλογα με το αν η ισορροπία πλησιάζεται με ρόφηση ή με εκρόφηση υγρασίας.

Σχετική υγρασία (relative humidity) είναι ο λόγος, εκφρασμένος ως ποσοστό, του πραγματικού περιεχόμενου σε νερό του αέρα, ως προς το περιεχόμενο σε νερό του αέρα που είναι κορεσμένος με ατμούς νερού, στην ίδια θερμοκρασία και πίεση.

2. Μεθοδολογία

Το δείγμα του χαρτιού ζυγίζεται, αρχικά, κατά την στιγμή της δειγματοληψίας του, με την περιεχόμενη υγρασία, και ξαναζυγίζεται μετά την ξήρανση του σε πυριαντήριο, στους 105°C±2°C, για 16 ώρες, μέχρι σταθερής μάζας. Το ποσοστό της υγρασίας του υπολογίζεται σταθμικά. Σταθερή μάζα είναι η τιμή της μάζας στην οποία φτάνει ένα δοκίμιο χαρτιού μετά από ξήρανση σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία μέχρι που η διαφορά ανάμεσα σε δύο διαδοχικές ζυγίσεις δεν ξεπερνάει το 0,1% της αρχικής μάζας του δοκιμίου του χαρτιού.

Για τον έλεγχο ποιότητας της μεθόδου στο εργαστήριο, το δείγμα του χαρτιού εσωτερικού ελέγχου ποιότητας υποβάλλεται σε ύγρανση με διαδικασία προεγκλιματισμού (Θ=23^{o}C±2 ^{o}C, 30%r.h.±5%r.h) και στη συνέχεια με διαδικασία κλιματισμού (Θ=23^{o}C±1^{o}C, 50%r.h.±2%r.h) σε ατμόσφαιρα ορισμένης θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας αντίστοιχα, και τελικά ακολουθεί ξήρανση του στο πυριαντήριο, στους 105°C±2°C, για 16 ώρες, μέχρι σταθερής μάζας ξανά.

2.1 Συσκευές και Βοηθητικά μέσα

Πυριαντήριο:

Το δείγμα του χαρτιού ή του χαρτονιού φέρεται εντός ενός πυριαντηρίου σε θερμοκρασία 105°C±2°C, για την απομάκρυνση της υγρασίας του (ISO 287/2009).

Το πυριαντήριο αυτό είναι ικανό να διατηρεί την θερμοκρασία του αέρα στους 105°C±2°C, και εξαερίζεται για να διατηρεί ομοιόμορφη την θερμοκρασία και για να εξάγει την υγρασία από τα δοκίμια του χαρτιού.

Περιέκτες γυάλινοι:

Τα υάλινα φιαλίδια ζύγισης, τα οποία έχουν αριθμηθεί, χρησιμοποιούνται για την μεταφορά και ζύγιση των δοκιμίων χαρτιού. Είναι χωρητικότητας 1-3g δείγματος περίπου, και τα δύο, διαμέτρου 85mm, ύψους 35mm, χωρητικότητας 80ml, και μέσα σε αυτά φέρονται τα δοκίμια του δείγματος του χαρτιού προς ανάλυση. Η μάζα των υάλινων φιαλιδίων ζύγισης, δεν μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της ξήρανσης, στους 105°C±2°C, για 16 ώρες και είναι σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα. Πριν τη ζύγιση τα γυάλινα φιαλίδια ζύγισης παραμένουν στον ξηραντήρα για 30-40 min. Τα υάλινα φιαλίδια ζύγισης μετά την χρήση τους, ξεπλένονται με απεσταγμένο νερό, και ξηραίνονται εντός του πυριαντηρίου στην θερμοκρασία των 105°C±2°C, για 24 ώρες. Στη συνέχεια τα υάλινα φιαλίδια ζύγισης φυλάσσονται σε ξηραντήρα, μέχρι να χρησιμοποιηθούν.

Ηλεκτρονικός Ζυγός:

Για τις ζυγίσεις χρησιμοποιείται ηλεκτρονικός ζυγός, Sartorius Basic^{plus}, AG Gőttingen Germany BP 221S, μεγίστου βάρους 220g, ακρίβειας 4 δεκαδικών ψηφίων, ακρίβεια στο 0,1mg, με κωδικό 13-Z4Δ-104. Ο ζυγός ελέγχεται και διακριβώνεται σύμφωνα με τυποποιημένη διαδικασία λειτουργείας του εργαστηρίου και τα στοιχεία διακρίβωσής του, και απόδοσης της ονομαστικής τιμής των βαρών, φυλάσσονται.

Ξηραντήρας

Ο ξηραντήρας είναι εφοδιασμένος με ξηραντικό υλικό, χλωριούχο ασβέστιο ($CaCl_2$), και διάτρητη πλάκα από πορσελάνη, και χρησιμοποιείται για την μεταφορά και φύλαξη των υάλινων φιαλιδίων ζύγισης που περιέχουν τα δοκίμια των χαρτιών που εξετάζονται.

Χρησιμοποιούνται πάντα πλαστικά γάντια μιας χρήσης, για το χειρισμό των δοκιμίων των χαρτιών.

Χρησιμοποιείται ακόμη θάλαμος υγρομετρικός, ελεγχόμενων συνθηκών θερμοκρασίας και υγρασίας, όπου εγκλιματίζονται τα δείγματα του χαρτιού ελέγχου ποιότητας. Ο θάλαμος μπορεί να αναπτύξει και να διατηρήσει θερμοκρασία 23°C±1°C και υγρασία 50%r.h ±2%r.h. και διακριβώνεται ετήσια.

Μέσα στο θάλαμο υπάρχει και ψηφιακό θερμοϋγρόμετρο, (διακριβωμένο ως προς τη θερμοκρασία), ανεξάρτητο του συστήματος ελέγχου των κλιματιστικών συνθηκών του υγρομετρικού θαλάμου, όπου εγκλιματίζονται τα δείγματα των χαρτιών ελέγχου ποιότητας.

Είναι σε συνεχή λειτουργία μέσα στον θάλαμο, και βοηθά στον καλύτερο έλεγχο των συνθηκών κλιματισμού του θαλάμου.

2.2 Δειγματοληψία-Προετοιμασία των δοκιμίων- Διαδικασία

Η διαδικασία υπολογισμού του ποσοστού της περιεχόμενης υγρασίας σε ένα δείγμα χαρτιού διενεργείται εις διπλούν. Φορώντας τα πλαστικά γάντια βγάζουμε τους γυάλινους περιέκτες από τον ξηραντήρα όπου φυλλάσονται, και τους ζυγίζουμε με ακρίβεια 0,1mg και τους κρατάμε κλειστούς. Πατάμε TARA, και μηδενίζουμε την ένδειξη του ζυγού. Φέρουμε τα δύο δοκίμια ελέγχου του δείγματος χαρτιού, σε 2 ξεχωριστά κενά αριθμημένα φιαλίδια ζύγισης, τα οποία έχουν προηγουμένως προζυγισθεί με ακρίβεια 0,1mg, σε ηλεκτρονικό ζυγό ακρίβειας 4 δεκαδικών ψηφίων. Παίρνουμε για το κάθε φιαλίδιο ζύγισης και μια μέτρηση.

Τα ζυγισμένα δοκίμια του χαρτιού καθένα των 1-3g, με τα προζυγισμένα φιαλίδια ζύγισης τους τοποθετούνται για 16 ώρες, σε πυριαντήριο όπου επικρατεί θερμοκρασία 105°C±2°C (ISO 638, 2008).

Μετά την πάροδο των 16 ωρών, τα ξηρά δοκίμια χαρτιού μέσα στα φιαλίδια ζύγισης τους, αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου, μέσα σε ξηραντήρα, για (30-40)min.

Τελικά ζυγίζουμε τα δύο κλειστά φιαλίδια ζύγισης με τα ξηρά δοκίμια του χαρτιού με ακρίβεια 0,1mg.

΄Οσον αφορά τα ξηρά δοκίμια του δείγματος χαρτιού ελέγχου ποιότητας (Quality Control) αυτά προεγκλιματίζονται, σε ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας 23^0Cκαι 30%r.h., για 24 ώρες,στον υγρομετρικό θάλαμο. Τα δοκίμια του δείγματος χάρτου ελέγχου ποιότητας είναι έτσι απλωμένα ώστε να είναι εκτεθειμένη καλύτερα η επιφάνειά τους στην ατμόσφαιρα εγκλιματισμού του υγρομετρικού θαλάμου. Γίνεται στη συνέχεια κλιματισμός των δοκιμίων αυτών σε ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας 23^0C και 50%r.h., για 8 ώρες, μέσα στον υγρομετρικό θάλαμο (ISO 187, 1990).

΄Οταν ολοκληρωθεί η ύγρανση, προσεκτικά, μετακινούμε τα κλειστά φιαλίδια ζύγισης με τα δοκίμια του χαρτιού, στο ζυγό. Ζυγίζουμε τα δύο κλειστά φιαλίδια ζύγισης με τα δοκίμια του χαρτιού με ακρίβεια 0,1mg.

Ακολουθεί η μεταφορά των δοκιμίων ελέγχου με τα φιαλίδια ζύγισης για 16 ώρες, σε πυριαντήριο, όπου επικρατεί θερμοκρασία 105°C±2°C (ISO 287, 2009).

Στη συνέχεια τα ξηρά δοκίμια χαρτιού μέσα στα φιαλίδια ζύγισης αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου, μέσα σε ξηραντήρα, για (30-40)min.

Τέλος ζυγίζουμε τα δύο κλειστά φιαλίδια ζύγισης με τα ξηρά δοκίμια του χαρτιού με ακρίβεια 0,1mg.

Καθ' όλη τη διάρκεια της ξήρανσης των δοκιμίων χάρτου, σε όλα τα στάδια που περιγράφονται παραπάνω, δεν επιτρέπεται να ανοίγεται η πόρτα του πυριαντηρίου για εισαγωγή άλλων δειγμάτων χαρτιού.

3. Έκφραση των Αποτελεσμάτων

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν σε τρία είδη χαρτιού, χαρτί υγείας (γενικότερα μαλακά χαρτιά), χαρτόνι μπριστόλ, και χαρτί φωτοτυπικό Α4, καλύπτει τις ανάγκες του εργαστηρίου, όπου ελήφθησαν τα αποτελέσματα, έτσι ώστε τα αναλυτικά αυτά αποτελέσματα να έχουν επαρκή ακρίβεια για το σκοπό που προορίζονται (fitness for purpose). Ακόμη η επίτευξη της ακρίβειας αυτής αποδεικνύεται σε διαρκή βάση, με την εφαρμογή του σχήματος ελέγχου ποιότητας, που εφαρμόζεται σε συστηματική βάση στο εργαστήριο. Γενικά, για την επικύρωση των ποσοτικών μεθόδων χρησιμοποιείται στην βιβλιογραφία ο όρος "πακέτο επικύρωσης", (validation package), που

περιλαμβάνει την εκτίμηση της πιστότητας (precision) της μεθόδου, τον προσδιορισμό του ορίου ποσοτικού προσδιορισμού, και την εκτίμηση της διευρυμένης αβεβαιότητας των αναλυτικών αποτελεσμάτων. Μία έκφραση της πιστότητας αποτελεί και η επαναληψιμότητα της μεθόδου. Μέτρα εκτίμησης της ενδοεργαστηριακής επαναληψιμότητας (σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% και δεχόμενοι κανονική κατανομή) αποτελούν (i)η τυπική απόκλιση υπό συνθήκες επαναληψιμότητας, (ii)το όριο επαναληψιμότητας, (iii)ο συντελεστής διακύμανσης υπό συνθήκες επαναληψιμότητας.
Επιλέχτηκαν συνολικά στο εργαστήριο, τρία (3) δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή των στοιχείων επικύρωσης. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από το εμπόριο, ή για το δείγμα ελέγχου ποιότητας (Q.C.), δείγματα τα οποία είχαν δειγματιστεί και αναλυθεί πρόσφατα. Τα δείγματα αυτά δειγματίστηκαν σύμφωνα με το (ISO 186, 2002).
Τα δείγματα αυτά ήταν τα παρακάτω:

- Το χαρτί υγείας (γενικότερα μαλακά χαρτιά)
- Το χαρτόνι μπριστόλ
- Το χαρτί φωτοτυπικό Α4

Τα παραπάνω δείγματα επιλέχτηκαν γιατί αντιστοιχούν σε τρία επίπεδα περιεκτικότητας σε υγρασία %κ.β.: υψηλό - μεσαίο- χαμηλό.
Η επαναληψιμότητα, υπολογίστηκε στο εργαστήριο σε τρία επίπεδα περιεχομένου υγρασίας %κ.β.**:** υψηλό - μεσαίο- χαμηλό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα χαρτί υγείας, χαρτόνι μπριστόλ, και χαρτί φωτοτυπικό Α4. Τα τρία δείγματα αναλύθηκαν (2 προσδιορισμοί για κάθε ανάλυση) από τον ίδιο αναλυτή και προσδιορίστηκε η μέση τιμή, η τυπική απόκλιση, η σχετική τυπική απόκλιση και το όριο επαναληψιμότητας.
Οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν είναι:
Για τη μέση τιμή :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \quad (1)$$

Για την Τυπική Απόκλιση :

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \quad (2)$$

Για το ΄Οριο Επαναληψιμότητας:

$$r = 2{,}8 * S_r \quad (3)$$

Για την Σχετική Τυπική Απόκλιση υπό συνθήκες επαναληψιμότητας:

$$RSD_r = \frac{100 * S_r}{\bar{x}} \quad (4)$$

όπου $\bar{x}$ η μέση τιμή των 6 μετρήσεων για το δείγμα χαρτόνι μπριστόλ, ή αντίστοιχα των 21 μετρήσεων για το δείγμα χαρτί φωτοτυπικό Α4, ή των 10 μετρήσεων για το δείγμα χαρτί υγείας.
x_i το ποσοστό υγρασίας κάθε επανάληψης
n= αριθμός επαναλήψεων
Συνοπτικά τα αποτελέσματα για την επαναληψιμότητα δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 1:

Πίνακας 1: Αποτελέσματα μετρήσεων για την επαναληψιμότητα (περιεκτικότητα σε υγρασία % κ.β.):

ΥΓΡΑΣΙΑ %κ.β.	ΔΕΙΓΜΑ χαρτί υγείας (μαλακά χαρτιά)	ΔΕΙΓΜΑ χαρτόνι μπριστόλ	ΔΕΙΓΜΑ Φωτοτυπικό χαρτί Α4	ΤΙΜΕΣ που δίνει το ISO 287/2009 για τα μαλακά χαρτιά	ΤΙΜΕΣ που δίνει το ISO 287/2009 για το χαρτόνι	ΤΙΜΕΣ που δίνει το ISO 287/2009 για το φωτοτυπικό χαρτί
Περιεκτικότητα σε υγρασία Μέση τιμή, %κ.β.	5,95	4,55	4,27	6,13	5,21	5,56
Τυπ.Απόκλιση, Sr, %κ.β.	0,43	0,08	0,34	0,13	0,22	0,05
΄Οριο Επαναληψιμότητας, r % κ.β.	1,21	0,23	0,96	0,37	0,60	0,15
Σχετική Τυπική Απόκλιση, RSDr,%	7,29%	1,82%	7,99%	2,1%	4,2%	0,97%

Η Αβεβαιότητα της μέτρησης περιεκτικότητας σε υγρασία υπολογίστηκε όπως φαίνεται παρακάτω.

Η περιεκτικότητα σε υγρασία στο δείγμα υπολογίζεται γενικά από την σχέση:

$Y=\frac{(B-\Gamma)}{B}$ x 100 (5) όπου

Β, η μάζα του δείγματος του χαρτιού πρίν την ξήρανση ή κατά την δειγματοληψία σε g,

Γ, η μάζα του δείγματος του χαρτιού, μέσα στον κλειστό περιέκτη, μετά την ξήρανση σε g

Τότε η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα δίνεται από την σχέση:

$RSD_{O\lambda}=\sqrt{RSD_{rME\Theta O\Delta OY}{}^2+\left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2}$ (6)

Η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα (combined standard uncertainty) είναι η τυπική αβεβαιότητα αποτελέσματος μέτρησης όταν αυτό το αποτέλεσμα προκύπτει από τις τιμές ενός συνόλου άλλων ποσοτήτων, και ισοδυναμεί με τη θετική τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των διακυμάνσεων, των επιμέρους ποσοτήτων. Αυτή η εκτίμηση της αβεβαιότητας μέσω της στατιστικής ανάλυσης μιας σειράς παρατηρήσεων ορίζεται ως τύπου Α εκτίμηση της αβεβαιότητας (Taylor B.N. et al. 1994). Παρόλο που η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα χρησιμοποιείται για να εκφράζει την αβεβαιότητα σε πολλά αποτελέσματα μετρήσεων, εκείνο που συχνά απαιτείται είναι ένα μέτρο της αβεβαιότητας που ορίζει ένα διάστημα γύρω από το μετρούμενο αποτέλεσμα, εντός του οποίου η τιμή της μετρούμενης ποσότητας, πιστεύεται ότι βρίσκεται για συγκεκριμένο επίπεδο εμπιστοσύνης. Το μέτρο της αβεβαιότητας που προορίζεται να πληρεί αυτή την απαίτηση ονομάζεται διευρυμένη αβεβαιότητα, συμβολίζεται με το σύμβολο U, και λαμβάνεται με πολλαπλασιασμό της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας επί ένα παράγοντα κάλυψης που συμβολίζεται με το k. ΄Ετσι γενικά είναι $U=ku_c(y)$, όπου y είναι το αποτέλεσμα της μετρήσεως και $u_c(y)$ η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα του. Τότε ισχύει $y-U \leq Y \leq y+U$,

όπου Y η μετρούμενη ποσότητα, εδώ η περιεχόμενη υγρασία, και συνήθως γράφουμε Y=y±U. Ο συντελεστής k επιλέγεται ανάλογα με το επιθυμητό επίπεδο εμπιστοσύνης, και κυμαίνεται σε εύρος από 2 έως 3. Όταν εφαρμόζεται η κανονική κατανομή, και η u_c έχει αμελητέα αβεβαιότητα τότε η $U=2u_c$, (δηλαδή k=2), ορίζει ένα διάστημα που έχει επίπεδο εμπιστοσύνης κατά προσέγγιση 95%, και όταν η $U=3u_c$ (δηλαδή k=3), τότε ορίζει ένα διάστημα με επίπεδο εμπιστοσύνης μεγαλύτερο από 99%.

Το $RSD_{rΜΕΘΟΔΟΥ}$ (ενδοεργαστηριακή επαναληψιμότητα) λαμβάνεται στην παρούσα εργασία, από τα στοιχεία επικύρωσης της μεθόδου προσδιορισμού της υγρασίας με τη μέθοδο του πυριαντηρίου, για κάθε ένα είδος από τα τρία δείγματα χαρτιού που εξετάζονται.

Η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα πολλαπλασιάζεται με τον συντελεστή συσχέτισης k, για να προκύψει η εκτεταμένη αβεβαιότητα U.

Η Διευρυμένη αβεβαιότητα - U expanded είναι:

Uexpanded: $U = 2.\ RSD_{Ολ}$ (7) (για επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %, και συντελεστή κάλυψης k:2)

Ο ανωτέρω τύπος (7) εφαρμόζεται για τα αποτελέσματα των μετρήσεων και για τα τρία είδη χαρτιού, σε φύλλο του excel, και προκύπτουν οι αντίστοιχες Uexpanded .

Πίνακας 2: Οι διευρυμένες αβεβαιότητας των μετρήσεων, του περιεχομένου της υγρασίας για τα τρία είδη χαρτιού που εξετάζονται

Διευρυμένη Αβεβαιότητα	ΔΕΙΓΜΑ Χαρτί υγείας	ΔΕΙΓΜΑ Χαρτόνι μπριστόλ	ΔΕΙΓΜΑ Φωτοτυπικό χαρτί Α4
για επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %	14,58%	3,64%	15,98%

Πολλαπλασιάζοντας τώρα την μέση τιμή υγρασίας επί την διευρυμένη αβεβαιότητα της μέτρησης, προκύπτει ότι η τιμή αβεβαιότητας υγρασίας, για το φωτοτυπικό χαρτί είναι 4,27x15,98%=0,68% δηλαδή με τη στρογγυλοποίηση τελικά αναμενόμενη τιμή υγρασίας (4,3±0,7)% (για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%). Ομοίως για το χαρτί υγείας είναι 5,95x14,58%=0,87% δηλαδή με τη στρογγυλοποίηση τελικά αναμενόμενη τιμή υγρασίας (6,0±0,9)%. Τέλος, για το χαρτόνι μπριστόλ η τιμή αβεβαιότητας υγρασίας είναι 4,55x3,64%=0,17%, δηλαδή με τη στρογγυλοποίηση τελικά αναμενόμενη τιμή υγρασίας (expected value) (4,6±0,2)% (για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%).

Για το δείγμα εσωτερικού ελέγχου ποιότητας χρησιμοποιούμε πάλι φωτοτυπικό χαρτί Α4, που ανήκει στα χαρτιά των οποίων μετράμε την περιεκτικότητά τους σε υγρασία συχνότερα στο εργαστήριο.

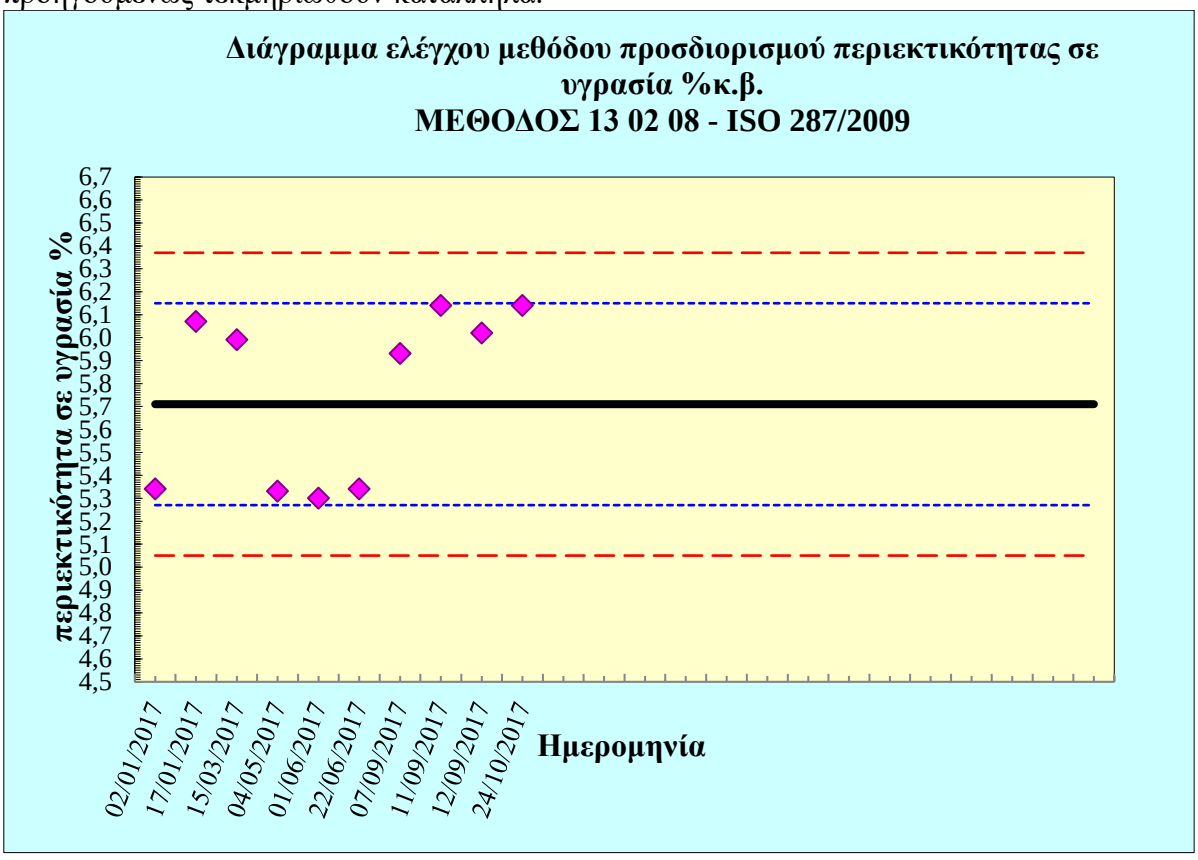
Για τη χάραξη του διαγράμματος ελέγχου ποιότητας (Control chart) στο εργαστήριο έγιναν 12 ανεξάρτητες αναλύσεις περιεκτικότητας σε υγρασία δειγμάτων του Q.C. δείγματος φωτοαντιγραφικού χαρτιού (εις διπλούν). Τα δείγματα αυτά δειγματίστηκαν σύμφωνα με το (ISO 186, 2002).

Κατασκευάστηκε ένα $\bar{x}$ -διάγραμμα ελέγχου ποιότητας, ένα διάγραμμα ορθογωνίων αξόνων, όπου ο κατακόρυφος άξονας παριστάνει την περιεκτικότητα σε υγρασία του φωτοτυπικού χαρτιού, ενώ ο οριζόντιος άξονας απλώς καθορίζει τις ημερομηνίες εκτέλεσης της ανάλυσης (Σχήμα 1). Στον κατακόρυφο άξονα και από το στοιχείο που αντιστοιχεί στη μέση τιμή $\bar{x}$, φέρεται μια πλήρης οριζόντια γραμμή. Εκατέρωθεν της οριζόντιας αυτής κεντρικής γραμμής του $\bar{x}$, φέρονται στικτές οριζόντιες γραμμές που αντιστοιχούν σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% και 99%. Για λόγους πρακτικότητας και με την βεβαιότητα ότι

τα 12 δείγματα ελέγχου ποιότητας έχουν μετρηθεί για τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης s, θεωρούμε ότι τα επίπεδα εμπιστοσύνης 95% και 99% απέχουν από τη μέση τιμή αντίστοιχα όσο ορίζουν οι τιμές του ±2s και του ±3s.
Το διάγραμμα αυτό βασίζεται στα στατιστικά χαρακτηριστικά των τυχαίων διακυμάνσεων και τα δεδομένα του περιγράφονται από την τυχαία κατανομή (Kumar C.S. et al, 2017).

Το διάγραμμα $\bar{x}$ χρησιμοποιείται στο εργαστήριο ως ελεγκτικός μηχανισμός για το αν η αναλυτική διαδικασία του υπολογισμού της περιεχομένης υγρασίας σε χαρτιά, βρίσκεται συνεχώς υπό στατιστικό έλεγχο, δηλαδή αν τα αποτελέσματα που παράγονται στο εργαστήριο βρίσκονται συνεχώς εντός των προκαθορισμένων ορίων αποδοχής, δηλαδή εντός των ορίων προειδοποίησης για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, δηλαδή απέχουν από τη μέση τιμή όσο ορίζουν οι τιμές του ±2s.
Τα όρια ελέγχου αυτά που βασίζονται στην επίδοση της μεθόδου, λέγονται στατιστικά όρια ελέγχου. Τα όρια αυτά γενικότερα μπορεί να προκύπτουν από την απαίτηση της μεθόδου όχι μόνο για την επαναληψιμότητα όπως στην παρούσα εργασία, αλλά και για την αναπαραγωγιμότητα ή και για την αβεβαιότητα.

Παρακάτω στο Σχήμα 1 φαίνεται ένα σχετικά πρόσφατο $\bar{x}$-διάγραμμα εσωτερικού ελέγχου ποιότητας για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε υγρασία, και η τεχνική αυτή του εσωτερικού ελέγχου ποιότητας, αποτελεί μια προσέγγιση του εργαστηρίου, μεταξύ πολλών άλλων δυνατών προσεγγίσεων που μπορούν να εφαρμόζονται στο εργαστήριο αφού προηγουμένως τεκμηριωθούν κατάλληλα.



Σχήμα 1: $\bar{x}$-διάγραμμα ελέγχου ποιότητας για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε υγρασία χαρτιών με τη μέθοδο του πυριαντηρίου

Πίνακας 3: Αποτελέσματα μετρήσεων για την επαναληψιμότητα, της περιεκτικότητας σε υγρασία δείγματος φωτοαντιγραφικού χαρτιού Α4, για τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας.

Προβλεπόμενα από το ISO 287/2009

Εκτίμηση ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας	Μέση Τιμή Υγρασίας	5,71%κ.β.	5,56%κ.β.
	S_R	0,22	0,05
	R_L $R_{L\%}$	0,62 10,8%	0,15
	RSD_R	3,8%	0,97%

Υπολογίζεται η αβεβαιότητα της μέτρησης της υγρασίας του δείγματος ελέγχου ποιότητας φωτοτυπικό χαρτί Α4, χρησιμοποιώντας ένα excel φύλλο, και είναι $U_{expanded}$=7,60% για επίπεδο εμπιστοσύνης 95% και συντελεστή κάλυψης k=2. Πολλαπλασιάζοντας πάλι την μέση τιμή υγρασίας 5,71%κ.β. επί την εκτεταμένη αβεβαιότητα της μέτρησης, προκύπτει ότι η τιμή αβεβαιότητας της υγρασίας, για το φωτοτυπικό χαρτί Α4, εσωτερικού ελέγχου ποιότητας, είναι 5,71x7,60%=0,43%, δηλαδή με τη στρογγυλοποίηση τελικά αναμενόμενη τιμή (expected value) (Χαραλαμπίδης Χ.Α., 1991), υγρασίας (5,7±0,4)%κ.β. (για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) για το φωτοτυπικό χαρτί ελέγχου ποιότητας.

4.Συμπεράσματα – Πρόταση

Γενικά υπάρχει η απροσδιοριστία στις καταστάσεις της πραγματικής ζωής, και όταν το αποτέλεσμα ενός ειδικού γεγονότος είναι μη προβλέψιμο, αρχικά, οδηγεί σε αβεβαιότητα. (Sampath S. et al, 2016). Έχει και πρόσφατα εισαχθεί μια θεωρία αβεβαιότητας, η οποία αναπτύχθηκε κατά τα επόμενα χρόνια. Υπάρχουν ακόμη διάφορες μέθοδοι για την εκτίμηση των αγνώστων παραμέτρων των κατανομών πιθανότητας. Είναι η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων, η μέθοδος των ορμών, και η μέθοδος της μέγιστης ομοιότητας, μεταξύ πολλών άλλων. Η στατιστική της αβεβαιότητας αναφέρεται στη μεθοδολογία που χρησιμοποιείται για να συλλέγονται και να ερμηνεύονται τα πειραματικά δεδομένα των

ειδικών, από τη θεωρία της αβεβαιότητας. Για να μπορέσουν να μοντελοποιήσουν τους βαθμούς πεποίθησης (belief degrees) με τρόπο λογικό, εισήγαγαν τη θεωρία αβεβαιότητας η οποία χρησιμοποιήθηκε στην επιστήμη και στη μηχανική (Liu B., 2016). Ένα αβέβαιο στοιχείο είναι μια μετρούμενη συνάρτηση από ένα διάστημα αβεβαιότητας, έως την συλλογή ορισμένων αντικειμένων. Ως ένα νέο υποθέμα του αβέβαιου στοιχείου εισάγεται και η θεώρηση του αβέβαιου πίνακα δηλαδή μια μετρούμενη συνάρτηση από ένα αβέβαιο διάστημα, έως τη συλλογή των πραγματικών πινάκων. Η αβεβαιότητα είναι συνήθης σε όλα τα προβλήματα της πραγματικής ζωής, όπως για παράδειγμα η απροσδιοριστία (fuzziness) και η τυχαιότητα (randomness) (Garai T. et al, 2017). Η αναμενόμενη τιμή μιας απροσδιόριστης (fuzzy) μεταβλητής προτάθηκε χρησιμοποιώντας την θεωρία πιθανότητας, και εισήχθη η χρήση του τελεστή της αναμενόμενης τιμής, και το ονομαζόμενο μοντέλο της αναμενόμενης τιμής. Ακόμη ως γνωστό, η κανονική κατανομή ως η βάση πολλών στατιστικών εργασιών, όπως και εδώ, χαίρει μια μοναδική θέση στη θεωρία της πιθανότητας. Είναι ένα εργαλείο για την ανάλυση και επεξήγηση των δεδομένων (Kumar C.S. et al, 2017). Σε πολλές όμως πρακτικές εφαρμογές παρατηρήθηκε ότι ομάδες δεδομένων της πραγματικής ζωής δεν είναι συμμετρικές. Εμφανίζουν κύρτωση (skewness) είτε από τα αριστερά ή από τα δεξιά, συνεπώς δεν συμβαδίζουν με την κανονική κατανομή. Έτσι το 1985 εισήχθη μια νέα τάξη κατανομής η ονομαζόμενη κυρτή (skew) κανονική κατανομή, που περιλαμβάνει την κανονική κατανομή ως ειδική περίπτωση.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το αποτέλεσμα μιας μέτρησης γενικότερα σήμερα, είναι μόνο μια προσέγγιση ή μία εκτίμηση της τιμής της συγκεκριμένης ποσότητας που μετράται, και έτσι το τελικό αποτέλεσμα είναι ολοκληρωμένο μόνο όταν συνοδεύεται από μία ποσοτική έκφραση της αβεβαιότητάς του.

5. Βιβλιογραφία

1. Χαραλαμπίδης Χ.Α., "Θεωρία Πιθανοτήτων και Εφαρμογές", Τεύχη 1,2, 1991, Εκδόσεις ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ, Αθήνα
2. ISO/FDIS 287 "*Paper and board-Determination of moisture content of a lot-Oven-drying method*", 2009
3. ISO 638 "*Paper, board and pulps – Determination of dry matter content-Oven-drying method*", 2008
4. ISO 186 "*Paper and board-Sampling to determine average quqlity*", 2002
5. ISO 187 "*Paper, board and pulps- Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples*", 1990
6. Garai T., Chakrabotry D., Roy T. K., "*Expected value of Exponential Fuzzy number and its application to multi-item deterministic inventory model for deteriorating items*" Journal of Uncertainty Analysis and Applications, 5:8, p.p.1-17, 2017
7. Kumar C. S. and Anila G.V., "*On some aspects of a generalized asymmetric normal distribution*", Statistica, n.3, p.p. 161-179, 2017
8. Liu B., "*Some preliminary results about uncertain matrix*", Journal of Uncertainty Analysis and Applications 4:11, 2016.
9. Sampath S. and K. Anjana, "*Percentile matching estimation of uncertainty distribution*", Journal of Uncertainty Analysis and Applications 4:6, 2016.
10. Taylor B.N. and Kuyatt C.E., "*Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*", NIST Technical Note 1297, p.p. 1-20, 1994, Washington.