MINISTERIE VAN LANDBOUW

BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK

RIJKSCENTRUM VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK - GENT

RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ - OOSTENDE

Directeur : P. HOVART

# FOUTEN

## III. De substitutieweging

W. DESCHACHT

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij (C.L.O. Gent)

Publicatie nr. 165.

CENTRUM LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK
C.L.O.
GENT

MINISTERIE VAN LANDBOUW

BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK

RIJKSCENTRUM VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK - GENT

RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ - OOSTENDE

Directeur : P. HOVART

# FOUTEN

## III. De substitutieweging

W. DESCHACHT

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij (C.L.O. Gent)

Publicatie nr. 165.

D/1980/0889/4

## 1. Inleiding.

De substitutieweging is een techniek die vóór 1946 veelvuldig bij preciese massabepalingen werd aangewend. Sedertdien geraakte ze op de achtergrond en dit dankzij de verschijning in dat jaar van de eerste substitutiebalansen (7). Deze techniek kan evenwel met behulp van deze instrumenten zo goed als voorheen worden toegepast. Hierbij wordt op de balans een tarra, de weegrecipient, en een referentiegewicht geplaatst, de balans wordt ontgrendeld en de aflezing wordt verricht. De balans wordt vergrendeld en het referentiegewicht wordt door een adequate hoeveelheid van het af te wegen materiaal vervangen. In principe wordt de balans hierbij als een nulpuntsindikator aangewend, zodat een nauwkeurige afregeling van het nulpunt en van de spanwijdte van de optische schaal overbodig zijn. In de praktijk zou het evenwel zeer veel tijd vergen om het referentiegewicht exakt door het af te wegen materiaal te vervangen. Weliswaar is het in sommige gevallen mogelijk om de volgorde te wijzigen, maar dan is het niet mogelijk om met behulp van referentiegewichten de eerste aflezing beter te benaderen dan tot op 1. 0 mg na. Er valt derhalve altijd met een kleine bijdrage herkomstig uit de stand van de optische schaal rekening te houden.

In vergelijking tot de direkte en de verschilweging biedt een substitutieweging het voordeel dat er geen invloed van de nietlineaire response op de belasting te vrezen valt.

Zoals een verschilweging bestaat deze techniek derhalve uit 4 operaties, met name de nulpuntafregeling, de instelling van de spanwijdte van de optische schaal, de eerste en de tweede aflezing. Vermits reeds de verschilweging kon geinterpreteerd worden als een massabepaling ten aanzien van een schijnbaar nulpunt, kan dit a priori worden voorop gezet voor de substitutietechniek. De bijdrage tot de variabiliteit van de massabepaling tengevolge van de variabiliteit waarmede de beide grenswaarden in de afregeling van de optische schaal worden ingesteld zal dan ook verwaarloosd mogen worden en, voor de kleinere massa's althans, kan op grond van de analyse van de experimenten op de direkte en op de verschilweging een standaardafwijking van de orde van grootte van 0.1 mg worden verwacht (4, 5).

De substitutieweging vereist echter het gebruik van een stel hoogwaardige referentiegewichten. Niet alleen vergt dit een behoorlijke uitgave, maar de variabiliteit tussen de verschillende gewichtenverzamelingen zullen een bijkomende bijdrage tot de algemene standaardafwijking opleveren, zij zullen met andere woorden bijdragen tot de verlaging van de akkuraatheid.

## 2. Materiaal.

De experimenten werden met behulp van vier Sauter balansen verricht. Deze hadden een maximaal weegbereik van 200 g. Ze waren uitgerust met een optische schaal waarvan de spanwijdte 0.1 g beliep. Al deze weeginstrumenten waren minstens sedert 15 jaar in gebruik.

Uit een gewichtendoos met gewichten die tot de M1-nauwkeurigheidsklasse behoorden werden, voor de duur van het experiment, de volgende gewichten afgezonderd :

1 x 100 g, 1 x 50 g, 1 x 10 g, 1 x 5 g, 1 x 1 g en 1 x 0.1 g.

Uit een gewichtendoos met geijkte gewichten (Prolabo nr 33.303) werden de volgende gewichten bij het uitvoeren van de substitutietechniek aangewend :

0.99990 g, 5.00000 g, 9.99995 g en 49.99999 g.

## 3. De proefvoorwaarden en de resultaten.

Teneinde de variabiliteit van de laboratoriumvoorwaarden voldoende in de waarnemingen te laten doorspelen, werden de wegingen op iedere balans over meerdere weken gespreid. Nu eens werd in de loop van de voor-, dan weer in de namiddag gemeten. De spanwijdte van de optische schaal werd ingeregeld met behulp van het balanseigen gewicht van 0.1 g. De daartoe gevolgde werkwijze werd voorheen beschreven (4). Alle aflezingen op de optische schaal gebeurden na een wachttijd van ruim 30 sekonden.

Na het afregelen van de balans werd tot de eigenlijke proef overgegaan. Daartoe werd eerst het nulpunt van de balans gekontroleerd en eventueel bijgeregeld, een Ml-gewicht werd als tarra op de balans geplaatst, hieraan werd een ijkgewicht toegevoegd en de balans werd ontgrendeld om het totale gewicht te bepalen. Zij dit de aflezing $X_1$. Vervolgens werd de balans gesloten, het ijkgewicht werd door de nominale tegenhanger uit de Ml-reeks vervangen, de balans werd geopend en de nieuwe aanduiding werd genoteerd. Zij dit de aflezing $X_2$, dan volgt de werkelijke waarde voor het Ml-gewicht uit de betrekking :

$$Ml = X_2 - X_1 + \text{ijkgewicht} \qquad [1]$$

De onderzochte kombinaties "tarra + ijkgewicht" zijn in tabel 1 samengevat. Met iedere kombinatie werden op elke balans 10 waarnemingen verricht. Hieruit werd de gemiddelde waarde en de standaardafwijking berekend. Alle waarnemingen werden door één analyst verricht.

## 4. Diskussie.

Bij het uitvoeren van dit soort weegoperaties wordt slechts één gewichtenkombinatie op de balans geschakeld. Dit houdt in dat dezelfde systematische fout op de balansgewichten voorhanden is bij de

Tabel 1 - Samenvatting van de resultaten bij de substitutieweging.

Het gemiddelde, $\bar{x}$ in g, en de standaardafwijking, s in mg, werden berekend op grond van 10 waarnemingen.

| Tarra (g) | Nominale waarde Ml-gewicht (g) | Balans | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | | II | | III | | IV | |
| | | $\bar{x}$ (g) | s (mg) | $\bar{x}$ (g) | s (mg) | $\bar{x}$ (g) | s (mg) | $\bar{x}$ (g) | s (mg) |
| 10 | 1 | 1.00149 | 0.088 | 1.00138 | 0.074 | 1.00144 | 0.107 | 1.00148 | 0.092 |
| 50 | 1 | 1.00141 | 0.058 | 1.00145 | 0.085 | 1.00149 | 0.099 | 1.00146 | 0.126 |
| | 5 | 5.00712 | 0.132 | 5.00716 | 0.070 | 5.00780 | 0.094 | 5.00720 | 0.067 |
| | 10 | 10.01102 | 0.082 | 10.01103 | 0.042 | 10.01107 | 0.103 | 10.01104 | 0.099 |
| 100 | 1 | 1.00154 | 0.105 | 1.00140 | 0.047 | 1.00146 | 0.107 | 1.00144 | 0.070 |
| | 5 | 5.00710 | 0.082 | 5.00709 | 0.120 | 5.00717 | 0.106 | 5.00723 | 0.067 |
| | 10 | 10.01097 | 0.042 | 10.01098 | 0.067 | 10.01113 | 0.123 | 10.01108 | 0.134 |
| | 50 | 50.00959 | 0.082 | 50.00980 | 0.099 | 50.00981 | 0.148 | 50.00980 | 0.191 |

waarneming van $X_1$ en $X_2$, zodat bij de bepaling van het werkelijke gewicht volgens de betrekking [1] deze fout verdwijnt. Men verwacht derhalve geen verschillen tussen de verschillende balansen noch tussen de verschillende weegbereiken op een gegeven balans, tenminste voor zover deze verschillen aan de balansgewichten toegeschreven worden.

Vermits het gewicht Ml met de nominale waarde van 1 g op drie verschillende weegbereiken van vier verschillende balansen 10 keer werd uitgewogen, kan op het geheel van die gegevens een variantieanalyse worden toegepast. De resultaten van dit onderzoek werden in tabel 2 samengevat.

Tabel 2 - Variantieanalyse op de gegevens met het Ml-gewicht van 1 g.

| Bron variantie | Kwadraatsom | Vrijheidsgraden | Gemiddelde kwadraatsom |
|---|---|---|---|
| Tussen meetbereiken | $4.8 \times 10^{-8}$ | 2 | $24.0 \times 10^{-9}$ |
| Tussen balansen | $7.36 \times 10^{-8}$ | 3 | $24.5 \times 10^{-9}$ |
| Interaktie | $12.64 \times 10^{-8}$ | 6 | $21.1 \times 10^{-9}$ |
| Tussen herhalingen | $90.0 \times 10^{-8}$ | 108 | $8.3 \times 10^{-9}$ |

Teneinde eventuele verschillen met zekerheid aan de verschillen tussen de gemiddelde waarden toe te kunnen schrijven, werd op de beschikbare resultaten eerst een Hartley-test (10) toegepast. De berekende waarde bleek 7.19 te bedragen. Voor 12 reeksen met ieder 9 vrijheidsgraden en met een $\alpha$-waarde van 0.05 beloopt de theoretische grenswaarde 10.7, zodat de $H_o$-hypothese niet wordt verworpen. In de veronderstelling dat in het model de balansen en de meetbereiken als een staal van alle mogelijke analytische balansen en alle mogelijke meetbereiken worden aanzien, kan aan de verschillende gemiddelde kwadraatsommen de volgende inhoud worden toegekend (3) :

| | | | |
|---|---|---|---|
| tussen de herhalingen | : | $s^2$ | [2] |
| interakties | : | $s^2 + ns_\lambda^2$ | [3] |
| tussen de balansen | : | $s^2 + ns^2 + nps_\eta^2$ | [4] |
| tussen de meetbereiken | : | $s^2 + ns^2 + nqs_\zeta^2$ | [5] |

Met behulp van de gegevens uit tabel 2 kan nu tot het toetsen van een aantal $H_o$-hypothesen worden overgegaan. De volgende resultaten komen dan uit de bus :

$H_o$-hypothese : $s_\lambda^2 = 0$

F = (21.1 : 8.3) = 2.528 met 6 en 108 vrijheidsgraden.

Vermits de F-waarde groter is dan de theoretische waarde met $\alpha = 0.01$ wordt de $H_o$-hypothese verworpen. Er bestaan derhalve wezenlijke interakties, zodat het resultaat van balans tot balans verschillend is, maar zowel de grote als de richting van het verschil is afhankelijk van het meetgebied waarin wordt gewerkt. Deze interakties worden gekenmerkt door een standaardafwijking s met de waarde van 0.036 mg.

$H_o$-hypothese : $s_\eta^2 = 0$

Overeenkomstig de voorgaande vaststelling dient de F-waarde thans bepaald te worden met betrekking tot de interaktieterm.

F = (24.5 : 21.1) = 1.165 met 3 en 6 vrijheidsgraden.

Deze waarde overtreft de theoretische waarde met $\alpha = 0.05$ niet zodat de $H_o$-hypothese niet verworpen wordt. Binnen het kader van de begane proeffouten bestaat er derhalve geen wezenlijk verschil tussen de balansen.

$H_o$-hypothese : $s_\zeta^2 = 0$

Opnieuw wordt ten opzichte van de interaktieterm getest.

$F = (24 : 21.1) = 1.137$ met 2 en 6 vrijheidsgraden.

Deze waarde overtreft de theoretische waarde met $\alpha = 0.05$ niet zodat de $H_o$-hypothese niet verworpen, wordt en er derhalve geen wezenlijke verschillen tussen de diverse meetbereiken werden aangetoond.

De standaardafwijking op de herhalingen beloopt 0.091 mg.

Op grond van deze toetsen blijken de verwachtingen met betrekking tot de invloed van de wijze van wegen op de iliminatie van de systematische fouten ingelost te worden. Bij het bepalen van een kleine massa treden geen systematische verschillen op tussen de balansen of tussen de gewichtsniveau's die aan de verschillen tussen de gewichten waarmede de balansen zijn uitgerust toegeschreven kunnen worden. Het optreden van interakties wijst nochtans op het bestaan van andere fouten bronnen. Men zal zich herinneren dat een dergelijke hypothese werd voorop gezet, maar dat noch in de resultaten bekomen met de direkte weging, noch in de resultaten bekomen met de verschilweging hiervoor aanduidingen gevonden werden (4, 5). Vooraleer hierop evenwel dieper in te gaan worden de resultaten die bekomen werden met het Ml-gewicht van 5, respektievelijk van 10, g nader onderzocht. De betrokken variantieanalysen werden in tabel 3 en 4 weergegeven.

Opnieuw werd eerst de homogeniteit van de varianties in het geheel van de beschikbare gegevens met behulp van de Hartley-test onderzocht. Voor de gegevens die in tabel 3 behandeld worden, bleek de berekende waarde 9.878 te bedragen. De theoretische waarde voor 8 reeksen met ieder 9 vrijheidsgraden bedraagt 8.95 bij een $\alpha$-waarde van 0.05 en 13.9 bij een $\alpha$-waarde van 0.01. Er bestaat dan ook enige onzekerheid omtrent het al dan niet verwerpen van de $H_o$-hypothese. Wanneer ze weerhouden wordt, geeft de variantieanalyse aanleiding tot de gevens die in tabel 3 zijn opgenomen. De volgende $H_o$-hypothesen kunnen dan worden getest :

$H_o$-hypothese : $s_\lambda^2 = 0$

F = (8.4 : 9.0) = 0.9386 met 3 en 72 vrijheidsgraden.

Tabel 3 - Variantieanalyse voor de waarnemingen met het Ml-gewicht van 5.0 g.

| Bron variantie | Kwadraatsom | Vrijheidsgraden | Gemiddelde variantie |
|---|---|---|---|
| Tussen meetbereiken | $10.2 \times 10^{-9}$ | 1 | $10.2 \times 10^{-9}$ |
| Tussen balansen | $147.4 \times 10^{-9}$ | 3 | $49.1 \times 10^{-9}$ |
| Interakties | $25.3 \times 10^{-9}$ | 3 | $8.4 \times 10^{-9}$ |
| Tussen herhalingen | $651.0 \times 10^{-9}$ | 72 | $9.0 \times 10^{-9}$ |

Tabel 4 - Variantieanalyse voor de waarnemingen met het Ml-gewicht van 10.0 g.

| Bron variantie | Kwadraatsom | Vrijheidsgraden | Gemiddelde variantie |
|---|---|---|---|
| Tussen meetbereiken | $1.25 \times 10^{-8}$ | 1 | $1.25 \times 10^{-8}$ |
| Tussen balansen | $22.25 \times 10^{-8}$ | 3 | $7.42 \times 10^{-8}$ |
| Interakties | $4.85 \times 10^{-8}$ | 3 | $1.62 \times 10^{-8}$ |
| Tussen herhalingen | $61.6 \times 10^{-8}$ | 72 | $0.86 \times 10^{-8}$ |

Vermits de berekende F-waarde kleiner is dan 1.0, is er geen reden om de $H_o$-hypothese te verwerpen. Aan de stippen valt dat een te lage F-waarden zou kunnen wijzen op een slecht gepland onderzoek. De laagste grens van het betrouwbaarheidsinterval kan echter met behulp van een door Bennet en Franklin (1) beschreven techniek worden bepaald. Vermits de berekende F-waarde de grenswaarde bij $\alpha = 0.95$ niet overschrijdt dient het kleiner zijn dan de laagst mogelijke waarde, met name 1.0, als louter toevallig beschouwd te worden. De term met $s_{\lambda}^2$ valt derhalve weg in de uitdrukkingen [3], [4] en [5].

$H_o$-hypothese : $s_{\eta}^2 = 0$

In het licht van het hierboven geformuleerde besluit kan getoetst worden ten opzichte van de variantie binnen de herhalingen.

F = (49.1 : 9.0) = 5.819 met 3 en 72 vrijheidsgraden.

Deze waarde overtreft de theoretische waarde met $\alpha = 0.01$ zodat de $H_o$-hypothese wordt verworpen. Binnen de reproduceerbaarheid van de wegingen is het verschil tussen de balansen niet verklaarbaar. Dit verschil wordt gekarakteriseerd door een standaardafwijking $s_{\eta}$ met de waarde van 0.045 mg. Spijtig genoeg werden slechts twee tarra waarden bij deze experimenten aangewend. Het is dan ook niet uitgesloten dat het verdwijnen van de interaktieterm en het optreden van systematische verschillen tussen de balansen een gevolg zijn van deze proefopstelling.

$H_o$-hypothese : $s_{\zeta}^2 = 0$

Opnieuw wordt ten opzichte van de variantie binnen de herhalingen getest.

F = (10.2 : 9.0) = 1.133 met 1 en 72 vrijheidsgraden

De berekende F-waarde is kleiner dan de theoretische waarde met $\alpha = 0.05$ zodat er geen aanleiding is tot het verwerpen van de $H_o$-hypothese.

De reproduceerbaarheid tussen de herhalingen wordt gekenmerkt door een standaardafwijking met de waarde van 0.095 mg.

De gegevens die verzameld werden met behulp van het testgewicht van 10 g leiden tot precies dezelfde konklusies. Allereerst blijkt dat de Hartley-test een waarde van 10.179 oplevert, zodat enige onzekerheid met betrekking tot het verwerpen van de $H_o$-hypothese bestaat. Wordt de $H_o$-hypothese niet verworpen, dan geven de resultaten aanleiding tot de variantieanalyse die in tabel 4 werd weergegeven. Op grond van deze gegevens kunnen dan de volgende $H_o$-hypothesen worden onderzocht :

$$H_o\text{-hypothese} : s_\lambda^2 = 0$$

$$F = (16.2 : 8.6) = 1.890 \text{ met 3 en 72 vrijheidsgraden.}$$

Daar de berekende F-waarde de theoretische waarde bij $\alpha = 0.05$ niet overschrijdt, is er geen reden tot het verwerpen van de $H_o$-hypothese. De termen met $s_\lambda^2$ in de uitdrukkingen [3] , [4] en [5] mogen derhalve verwaarloosd worden. Er zijn geen wezenlijke interakties aan het licht gekomen.

$$H_o\text{-hypothese} : s_\eta^2 = 0$$

In het kader van het hierboven geformuleerde besluit wordt getest met behulp van de variantie tussen de herhalingen.

$$F = (74.2 : 8.6) = 8.669 \text{ met 3 en 72 vrijheidsgraden.}$$

De berekende F-waarde overtreft de theoretische waarde bij $\alpha = 0.01$, zodat de $H_o$-hypothese wordt verworpen. Tussen de balansen zijn de verschillen derhalve groter dan op grond van de reproduceerbaarheid kan worden verklaard. Deze variabiliteit wordt gekenmerkt door de standaardafwijking $s_\eta$ met een waarde van 0.061 mg.

$$H_o\text{-hypothese} : s_\zeta^2 = 0$$

Er wordt opnieuw ten opzichte van de variantie tussen de herhalingen getest.

$$F = (12.5 : 8.6) = 1.461 \text{ met 1 en 72 vrijheidsgraden.}$$

De berekende F-waarde overtreft de theoretische waarde met $\alpha = 0.05$ niet, zodat de $H_o$-hypothese niet wordt verworpen. De verschillen tussen de "gewichtsniveau's" zijn derhalve binnen de grenzen van de reproduceerbaarheid aanvaardbaar.

De waarde van de standaardafwijking tussen de herhalingen bedraagt 0.093 mg.

Rest nog de reeks waarnemingen met het M1-gewicht van 50 g. Hierop werd een variantieanalyse met één rangschikkingskriterium uitgevoerd. De resultaten werden in tabel 5 weergegeven.

Tabel 5 - Variantieanalyse voor de waarnemingen met het M1-gewicht van 50 g.

| Bron variantie | Kwadraatsom | Vrijheidsgraden | Gemiddelde variantie |
|---|---|---|---|
| Tussen balansen | $3.42 \times 10^{-7}$ | 3 | $11.4 \times 10^{-8}$ |
| Tussen herhalingen | $6.74 \times 10^{-7}$ | 36 | $1.88 \times 10^{-8}$ |

De Hartley-test werd op de beschikbare resultaten uitgevoerd en leverde een waarde op van 5.43. Dit is kleiner dan de theoretische waarde voor vier reeksen met ieder negen vrijheidsgraden en een $\alpha$-waarde van 0.05. Er bestaat derhalve geen twijfel ten aanzien van het feit dat eventuele verschillen die door de variantieanalyse aan het licht worden gebracht aan wezenlijke verschillen tussen de balansen moeten toegeschreven worden. Met behulp van de informatie vervat in tabel 5 kan dan de volgende $H_o$-hypothese worden getest :

$$H_o\text{-hypothese} : s^2 = 0$$

$$F = (11.4 : 1.88) = 6.089 \text{ met 3 en 36 vrijheidsgraden.}$$

Daar de berekende F-waarde de theoretische waarde met $\alpha = 0.01$ overtreft, wordt de $H_o$-hypothese verworpen. Het staat buiten kijf dat de verschillen tussen de balansen binnen het kader van de proeffouten kunnen verklaard worden. De variabiliteit tussen de balansen wordt gekenmerkt door een standaardafwijking van 0.098 mg.

De standaardafwijking tussen de herhalingen blijkt een waarde van 0.137 mg te vertonen.

Op grond van de beschikbare gegevens is het thans mogelijk enkele meer algemeen geldende konklusies te formuleren. In de eerste plaats kan de homogeniteit van de standaardafwijking tussen de herhalingen worden onderzocht over het geheel van de bepaalde massa's. Dit gebeurde met behulp van de Bartlett test (2). Vermits slechts de gewichten 1, 5, 10 en 50 g in de experimenten voorhanden zijn, steunt de berekende chi-kwadraat waarde op 3 vrijheidsgraden. De berekende waarde beloopt 11.775 en overtreft de grenswaarde bij $\alpha = 0.01$, zodat de $H_o$-hypothese in verband met de homogeniteit van de varianties verworpen wordt. Uit de inspektie van de beschikbare gegevens volgt al direkt dat hiervoor de reeks van het Ml-gewicht met de nominale waarde van 50 g verantwoordelijk is. Na het elimineren van dit materiaal wordt de homogeniteit van de varianties in de overblijvende reeksen gegevens niet meer betwist. Bij het bepalen van de kleinere massa's verloopt het weegproces met een standaardafwijking tussen de herhalingen die de waarde van 0.093 mg bezit en op 252 vrijheidsgraden steunt. Deze waarde verschilt niet van de standaardafwijking tussen de herhalingen die bij het bepalen van kleine massa's middels de verschilweging werd gevonden (5). Een F-test levert een berekende waarde van 1.044 op met 252 en 153 vrijheidsgraden, terwijl de theoretische waarde 1.273 bedraagt bij een $\alpha$-waarde van 0.05. Op grond echter van de relatie tussen de standaardafwijking en de belasting bij de verschilweging volgt dat een dergelijke hoge reproduceerbaarheid beperkt is tot massabepalingen die hoogstens 1.0 g bedragen. Door gebruik te maken van de substitutiemethode wordt deze zone uitgebreid naar de grotere massa's toe en dit met een faktor van minstens 10. Massa's van 50 g worden met een iets minder gunstige reproduceerbaarheid gewogen, maar deze situatie kan bij gebruik van grote tarra's ook in de verschilweging worden benaderd. De standaardafwijkingen bedragen 0.137 mg met 36 vrijheidsgraden bij de substitutiemethode en 0.16 mg met 108 vrijheidsgraden bij de verschilweging. Een F-test levert de waarde op van 1.364 en deze berekende waarde overtreft de grenswaarde bij $\alpha = 0.05$ niet.

De reproduceerbaarheid tussen de herhalingen kan beschouwd worden als zijnde het resultaat van een nulpuntinstelling, een afregeling van de optische schaal, een fout op de eerste en een fout op de tweede aflezing. Wordt de redenering gevolgd die ook gebezigd werd bij het onderzoek van de resultaten die met de verschilweging werden bekomen, dan worden de beide eerste fouten als systematisch aanzien voor een gegeven weging en dan heffen ze elkander op in het eigenlijke weegproces. Indien nu gemeend wordt dat de beide resterende fouten opgebouwd worden uit een instrumentele reproduceerbaarheid en een afleesreproduceerbaarheid en dat, bij het onderzoek van kleine massa's, aan beide faktoren een zelfde gewicht kan worden toegekend, dan volgt uit de relatie :

$$0.093^2 = 4x^2$$

voor x de waarde van nagenoeg 0.05 mg. Deze waarde voor de hoogste intrumentele reproduceerbaarheid en voor de afleesreproduceerbaarheid stemt uiteraard overeen met de gegevens die bekomen werden met de verschilweging, zodat terecht mag worden beweerd dat de informatie die bekomen werd op grond van de direkte massabepaling zowel de hoogste instrumentele reproduceerbaarheid, als de afleesreproduceerbaarheid onderschatte.

Wanneer wordt aangenomen dat de afleesreproduceerbaarheid onafhankelijk is van de belasting, dan volgt uit de betrekking

$$0.137^2 = 2x^2 + 2(0.05)^2$$

voor de instrumentele reproduceerbaarheid bij het wegen van een massa van 50 g een waarde van 0.12 mg. De instrumentele reproduceerbaarheid schijnt derhalve niet volledig onafhankelijk te zijn van de af te wegen massa. Het aantal beschikbare resultaten is echter niet voldoende om een relatie tussen beide gegevens op te stellen. Wel kan nog gewezen worden op het feit dat een dergelijke instrumentele standaardafwijking bij de verschilwegingen reeds aan het licht kwam wanneer massa's van 20 g werden onderzocht.

De gegevens brengen ook een variabiliteit tussen de balansen aan het licht en overeenkomstig de theorie van de substitutieweging kan deze variabiliteit niet aan verschillen in de gebruikte gewichten worden toegeschreven. Als afgezien wordt van de resultaten die in tabel 2 zijn vermeld, waar overigens geen verschillen tussen de balansen maar wel een interaktieterm optreedt, dan vindt men op grond van gegevens die in tabel 3, 4 en 5 werden behandeld de volgende standaardafwijkingen die de variabiliteit tussen de balansen beschrijven :

| | | |
|---|---|---|
| Ml-gewicht van 5 g | s = 0.045 mg | 3VG |
| Ml-gewicht van 10 g | s = 0.061 mg | 3VG |
| Ml-gewicht van 50 g | s = 0.098 mg | 3VG |

Het aantal vrijheidsgraden is in iedere reeks beperkt tot 3 vermits in het onderzoek slechts 4 balansen betrokken werden. Met behulp van een door Natrella (8) beschreven techniek kan nu worden onderzocht of deze standaardafwijkingen herkomstig kunnen zijn uit een populatie die gekenmerkt zou worden door een standaardafwijking die in waarde gelijk is aan de standaardafwijking op de geschakelde gewichten. Daartoe wordt rond de experimentele waarde het 95 % betrouwbaarheidsinterval berekend en de berekende standaardafwijkingen voor de geschakelde gewichten valt al dan niet in dit interval. Deze berekening vertrekt uiteraard van de tabellen met de toleranties (9) en steunt op de hypothese van Lark et al (6) met betrekking tot de relatie tussen een tolerantie en de standaardafwijking. De bekomen gegevens werden in tabel 6 weergegeven en het is zonder meer duidelijk dat in geen enkel geval een aanleiding wordt gevonden tot het betwisten van deze mogelijkheid. Weliswaar kan op grond van een Hartley-test tot een kombinatie van de experimenteel gevonden waarden worden overgegaan, men vindt dan een waarde van 0.064 mg voor de gekombineerde standaardafwijking tussen de balansen, maar momenteel wordt de voorkeur gegeven aan het optreden van andere, niet gespecifieerde bronnen van variabiliteit. Deze bronnen verhogen dan ook de variantie tussen de balansen wanneer met een andere weegtechniek wordt gewerkt en zouden qua grote gerelieerd zijn aan de geschakelde gewichten. In dergelijke omstandigheden wordt de variabiliteit tussen de balansen gekenmerkt door een standaardafwijking waarvan de waarde gelijk is aan 1.4 maal de standaardafwijking op de geschakelde gewichten.

Tabel 6 - Onderzoek van de hypothese dat de variantie herkomstig uit de "andere bronnen" qua grote gelijk is aan de variantie van de gewichten.

| Ml-gewicht in g | Geschakelde gewicht | Grenzen 95 % laagste | Interval hoogste | s gewicht mg |
|---|---|---|---|---|
| 50 | 150 | 0.051 mg | 0.312 mg | 0.104 |
| 10 | 110 | 0.032 mg | 0.194 mg | 0.093 |
| | 60 | | | 0.067 |
| 5 | 105 | 0.023 mg | 0.143 mg | 0.091 |
| | 55 | | | 0.065 |

Als de beschikbare experimentele waarden voor de standaardafwijkingen tussen de balansen uitgezet worden tegenover het logaritme van de afgewogen massa's, dan blijkt tussen beide gegevens een lineair verband te bestaan. Dit verband, dat grafisch weergegeven werd in figuur 1, beantwoord aan de vergelijking :

$$\text{standaardafwijking} = 0.00798 + 0.05299\ (\log \text{gewicht in g})$$

De standaardafwijking wordt gegeven in mg en de determinatiekoëfficient bedraagt 1.0000, zodat het model uitstekend de variatie van de afhankelijk veranderlijke in funktie van de onafhankelijk veranderlijke beschrijft. Extrapoleert men tot de massa van 1.0 g dan volgt uit deze relatie een standaardafwijking tussen de balansen van 0.008 mg. Een dergelijke kleine waarde zal uiteraard niet aan bod kunnen komen wanneer slechts een beperkt aantal waarnemingen met een relatief grote standaardafwijking worden verricht. Anderzijds volgt uit deze relatie dat een interaktieterm met een kleine waarde al spoedig zal verdwijnen tengevolge van de toenemende systematische verschillen tussen de balansen.

Rest tenslotte nog het probleem van de algemene standaardafwijking. Dit zou duidelijk een maatstaf kunnen zijn voor de akkuraatheid waarmede "een" gewicht op "een" laboratorium kan worden bepaald. De algemene standaarddeviatie, $s_o$, ontstaat uit de lineaire kombinatie van de variantie tussen de balansen, tussen de herhalingen, tussen de waarnemers en tussen de gebezigde referentiegewichten, met andere woorden uit de relatie :

$$s_o = \sqrt{s_{af}^2 + s_h^2 + s_{anal}^2 + s_{ref}^2}$$

Dat in deze uitdrukking een variantie tussen de waarnemers, $s_{anal}^2$, voorkomt volgt uiteraard uit de gegevens die bij de verschilweging aan het licht kwamen. Een oppositieweging schakelde immers niet volledig het verschil tussen de waarnemers uit, en er is geen reden

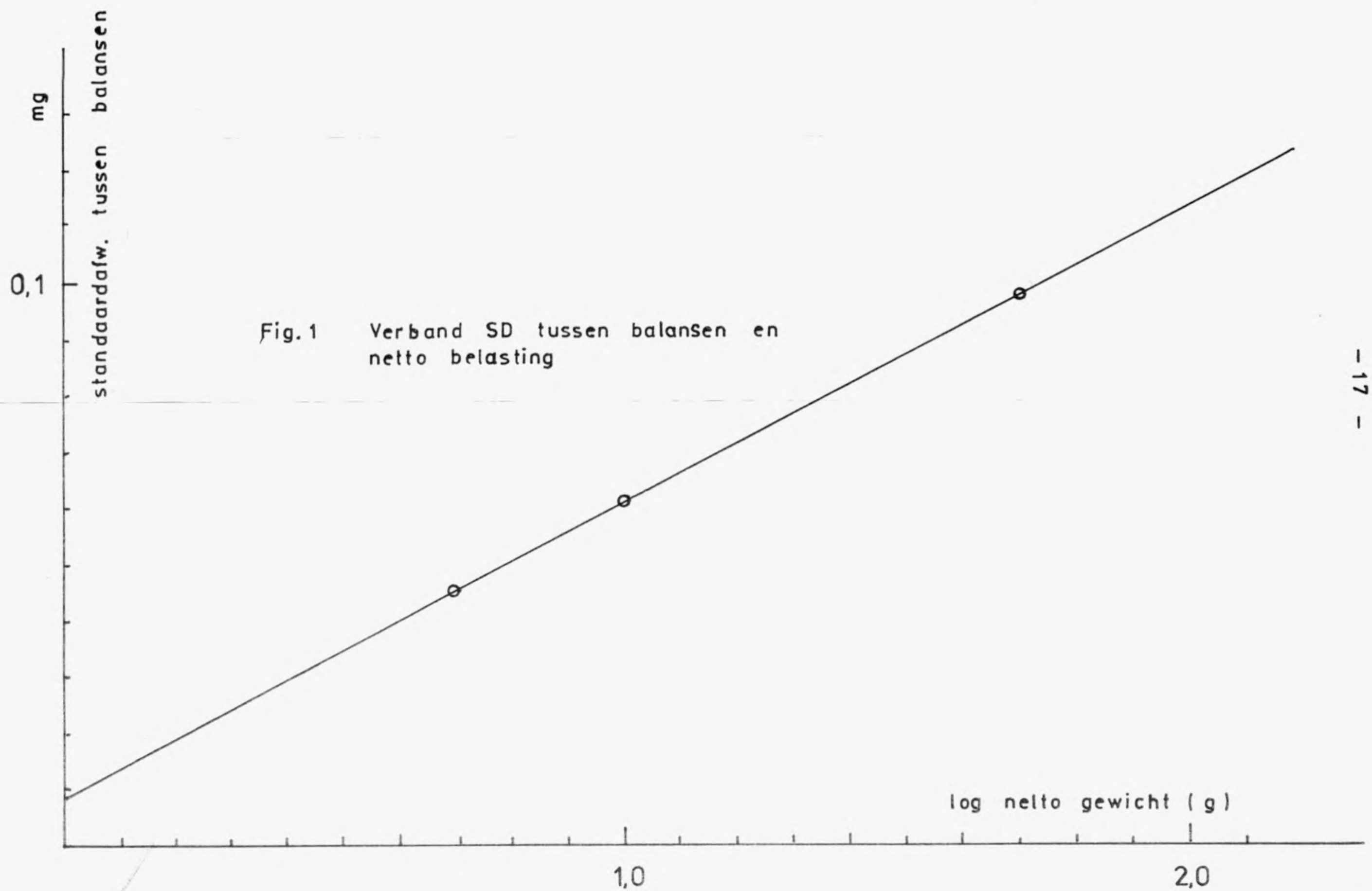


Fig. 1 Verband SD tussen balansen en netto belasting

omdat dit bij de substitutietechniek dan wel het geval zou zijn. Het is verder duidelijk dat referentiegewichten die tot een lagere nauwkeurigheidsklasse behoren door de toenemende waarde van $s^2_{ref}$ de akkuraatheid ongunstig zullen beinvloeden. Ook de tarra zal een uitgesproken invloed kunnen hebben op de akkuraatheid. In de substitutieweging zal een grote tarra een grotere waarde van de geschakelde gewichten voor gevolg hebben en de waarde van de standaardafwijking voor de andere bronnen, $s_{af}$, zal hierdoor groter worden. Tenslotte volgt nog uit deze vergelijking dat de invloed van de tarra kleiner zal zijn naarmate de nauwkeurigheidsklasse van de referentiegewichten lager is.

De berekening van de $s_{af}$ en de $s_{ref}$ kan gebeuren aan de hand van de lineaire kombinaties tussen de varianties van de samenstellende gewichten en deze waarden kunnen met behulp van de benadering van Lark et al (6) uit de tolerantiewaarde (9) worden bekomen. Deze benadering is ongetwijfeld de beste, maar een meer eenvoudige oplossing dringt zich bij het gebruik van deze betrekking op. Uit de inspektie van de tabellen met de toleranties (9) volgt, dat binnen een gegeven nauwkeurigheidsklasse de waarde van de tolerantiegrenzen verdubbelt wanneer overgestapt wordt op een 10 maal groter gewicht en dat voor een gegeven gewicht de tolerantie 10 maal groter wordt wanneer van een gegeven nauwkeurigheidsklasse overgestapt wordt op een nauwkeurigheidsklasse die twee kolommen meer naar rechts verschoven ligt. De tabel suggereert derhalve zowel in vertikale als in horizontale zin het bestaan van logaritmische relaties. In feite mag geen kontinue relatie tussen het logaritme van de tolerantie of van de daaruit berekende standaarddeviatie worden vooropgezet. Immers het ijkgewicht wordt met welbepaalde stappen opgebouwd. Normalerwijze wordt hierbij het kleinst mogelijke aantal gewichten gebruikt. De standaardafwijking op 0.9 g wordt derhalve met behulp van de standaardafwijking op het 0.5 g en 2 maal de standaardafwijking op het 0.2 g gewicht opgebouwd. De bekomen waarde is groter dan de standaardafwijking van de eerste stap van de volgende dekade. In het weegbereik tot

100 g vertonen de kombinaties van 0.9, 9.9 en 99.9 g dan ook de grootste standaardafwijkingen. Tussen deze punten kan een relatie verwacht worden van de aard

$$\log s = a + b \log \text{gewicht}$$

Deze betrekking beschrijft dan een soort grenswaarde van de standaard-afwijking, grenswaarde die voor een gegeven nauwkeurigheidsklasse hier en daar geëvenaard maar nooit overschreden wordt. De berekende a en b waarden werden in tabel 7 samengebracht.

Tabel 7 - De berekende waarden voor de konstanten a en b uit de betrekking : log s = a + b log gew.

| Nauwkeurigheidsklasse | a | b |
|---|---|---|
| E1 | - 2.15609 | 0.32125 |
| E2 | - 1.66759 | 0.33814 |
| F1 | - 1.15548 | 0.32112 |
| F2 | - 0.64265 | 0.32331 |
| M1 | - 0.15547 | 0.32112 |
| Gemiddelde | - 1.15545 | 0.32449 |
| Gemiddelde verschil a | 0.50016 | |

Er dient nochtans te worden aangestipt dat binnen iedere nauwkeurigheidsklasse slechts 3 paar gegevens beschikbaar waren. Daarenboven zullen de tolerantiewaarden ongetwijfeld een afrondings-fout bevatten. Als beste schatting van de gradient werd dan ook de gemiddelde waarde uit de individuele b-waarden berekend. Het probleem is uiteraard moeilijker in verband met het intercept. Allereerst werd op grond van de gevonden a-waarden een gemiddelde berekend en dit werd als de beste schatting voor het beginpunt van de schaal weerhouden. Daarnaast werd het gemiddelde verschil tussen de intercepten van de twee opeenvolgende nauwkeurigheidsklassen bepaald en de verschillende a-waarden werden bekomen door 2 of 1 maal dit gemiddelde verschil bij de oorsprong van de schaal op te tellen of af te trekken. De beste schattingen voor de a en de b-waarden werden in tabel 8 weergegeven.

Tabel 8 - De beste schatting voor de konstanten a en b uit de betrekking: log s = a + b log gew.

| Nauwkeurigheidsklasse | a | b |
|---|---|---|
| E1 | - 2.15577 | 0.32449 |
| E2 | - 1.65561 | 0.32449 |
| F1 | - 1.15545 | 0.32449 |
| F2 | - 0.65529 | 0.32449 |
| M1 | - 0.15513 | 0.32449 |

## 5. Besluiten.

Het onderzoek van de substitutietechniek met behulp van vier balansen leidde tot de volgende besluiten :

1. De reproduceerbaarheid is zeer hoog. Ze evenaart de kleinste schaalverdeling die met behulp van de nonius kan worden afgelezen vermits de variabiliteit van de herhalingen met een gegeven balans en een gegeven stel referentiegewichten gekenmerkt wordt door een standaardafwijking van 0.093 mg ;

2. In de substitutieweging wordt de reproduceerbaarheid van de bepaling niet door de massa van de tarra beinvloed ;

3. De reproduceerbaarheid op de herhalingen wordt slechts in geringe mate beinvloed door de af te wegen massa. Voor een redelijk breed meetgebied kan worden voorop gezet dat de reproduceerbaarheid middels een instrumentele en een afleesreproduceerbaarheid van 0.05 mg wordt verklaard ;

4. Bij groter wordende netto massa's loopt de instrumentele fout op, maar dit gebeurt kennelijk langzamer dan bij de verschilweging;

5. Door het aanwenden van de substitutietechniek worden de systematische fouten op de balansgewichten opgeheven, maar de weging is niet volledig vrij van andere, kleine afwijkingen. De variabiliteit tussen de balansen mag derhalve niet zonder meer aan nul worden gelijkgesteld. In het onderzochte meetgebied wordt ze door een gekombineerde standaardafwijking van 0.063 mg gekenmerkt ;

6. Op grond van de beschikbare resultaten werd de $H_o$-hypothese betreffende de gelijkheid van de standaardafwijking ten gevolge van de systematische fouten op de balansgewichten en de standaardafwijking herkomstig uit de andere bronnen niet verworpen, zodat bij de verschilweging of de direkte wegingen de standaardafwijking op de balansen minstens gelijk wordt aan 1.4 maal de standaardafwijking op de gewichten;

7. De standaardafwijking herkomstig uit de andere bronnen vertoonde een experimenteel verband met de netto massa die bepaald werd. Deze relatie wordt beschreven door de volgende betrekking :

$$SD(mg) = 0.00798 + 0.05299(\log \text{ gewicht in g})$$

8. De algemene standaardafwijking kan een maatstaf worden genoemd voor de hoogste akkuraatheid waarmede een massa met behulp van een analytische balans kan worden bepaald. In de substitutietechniek ontstaat ze door de lineaire kombinatie van de variantie herkomstig uit de andere bronnen, van de variantie op de herhalingen, van de variantie tussen de analysten en van de variantie tussen de referentiegewichten ;

9. De akkuraatheid zal derhalve ongunstig worden beïnvloed door het aanwenden van een zware tarra vermits hierdoor de variantie herkomstig uit de andere bronnen wordt vergroot ;

10. De akkuraatheid is in hoge mate afhankelijk van de nauwkeurigheidsklasse van de referentiegewichten ;

11. De invloed van de tarra op de akkuraatheid wordt kleiner naarmate de nauwkeurigheidsklasse van de referentiegewichten lager wordt.

## 6. Literatuur.

1. Bennet, C. A., N. L. Franklin - Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry. (1954) pg 109, John Wiley & Sons, New York.
2. Ibidem, pg 197.
3. Ibidem, pg 372.
4. Deschacht, W. - Fouten I. De direkte weging. Mededel. RVZ (1979) in druk.
5. Deschacht, W. - Fouten II. De verschilweging. Mededel. RVZ (1979) in druk.
6. Lark, P. D., B. R. Craven, R. C. L. Bosworth - The Handling of Chemical Data. (1968) pg 128, Pergamon Press, Oxford.
7. Leonard, R. O. - Anal. Chem. (1976) 48, 879A.
8. Natrella, M. G. - Experimental Statistics. (1963) pg 4/1, National Bureau of Standards, Washington D. C.
9. NN - Koninklijk Besluit betreffende de gewichten van 1 milligram tot 50 kilogram - Belgisch Staatsblad 18 december 1976, 16106-16122.
10. Sachs, L. - Statistische Auswertungsmethoden - Zweite Auflage. (1969) pg 481, Springer-Verlag, Berlin.

SEPTEMBER 1980.

C.L.O. Offset - Repro - Fotografie   Public Relations