

MINISTERIE VAN LANDBOUW

BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK

RIJKSCENTRUM VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK - GENT

RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ - OOSTENDE

Directeur : P. HOVART

FOUTEN

I. De directe weging

W. DESCHACHT.



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

Publikatie nr. 158

MINISTERIE VAN LANDBOUW

BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK

RIJKSCENTRUM VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK - GENT

RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ - OOSTENDE

Directeur : P. HOVART

FOUTEN

I. De directe weging

W. DESCHACHT.

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

Publikatie nr. 158

D/1979/0889/4

1. Inleiding.

Sinds in 1946 de eerste praktische uitvoering van de balans volgens het substitutieprincipe op de markt verscheen (10), hebben deze enkel-schalige weeginstrumenten vrijwel overal de klassieke twee-pannen balansen verdrongen. In vergelijking met laatst genoemde hebben ze het grote voordeel van een konstante gevoeligheid over het gehele weegbereik te bezitten en worden de fouten tengevolge van een eventueel verschil in armlengte uitgeschakeld. Maar ook wanneer op een dergelijke balans een massa met het preciese gewicht van X g wordt geplaatst, wordt, zoals met alle balansen, gewoonlijk niet de waarde X , maar wel de waarde X' waargenomen. Dit verschil is een gevolg van :

1. Een systematische fout die haar oorsprong heeft in de totale fout op de geschakelde gewichten, in de onvolmaaktheden van de optische schaal en het verschil tussen de gemiddelde waarde van de densiteit van de lucht ter plaatse en de "normale" waarde op zeeniveau voor deze faktor ;

2. Een manipulatiefout die het gevolg is van een samenspel van tal van niet rigoureuze controleerbare factoren. In het ontstaan van deze fout, met een uitgesproken statistisch karakter, komen onder meer tussen :

- de waarnemingsfout ;
- de fout bij het afregelen van het nulpunt van de optische schaal ;
- de fout bij het afregelen van de spanwijdte van de optische schaal ;
- de fout waarmee de betrokken balans de aanduiding op de optische schaal reproduceert ;
- de fout veroorzaakt door de verschillen tussen de waterdampspanning "in" de oppervlakte van de weegmassa en de balans-atmosfeer ;
- de fout veroorzaakt door temperatuurverschillen tussen het te wegen voorwerp en de balansschaal ;

- de fout veroorzaakt door een temperatuursverandering gedurende het wegen ;
- de fout veroorzaakt door de verschillende hoeveelheden verplaatste lucht door voorwerpen met een gelijke massa, maar een verschillende densiteit ;
- de fout veroorzaakt door verschillen in de densiteit van de lucht.

Het is voor de hand liggend dat de reproduceerbaarheid van de resultaten, die bij het uitwegen van een welbepaalde testmassa met een gegeven balans bekomen worden, een gevolg is van de manipulatiefout. Deze verzameling van gegevens zal gekenmerkt worden door een gemiddelde waarde $\bar{m}$ en een standaardafwijking s_m . Hoe goed de waarde $\bar{m}$ met de werkelijke waarde van de testmassa overeenstemt, wordt mede door de systematische fout bepaald. Deze fout kan evenwel in twee stukken worden opgebroken, met name de aan de balans eigen fout en een "geografische" invloed. Laatst genoemde kan dan met behulp van daartoe geëigende formules worden geëlimineerd (3, 11, 22). In een verzameling van balansen zullen de balansfouten zich evenwel als een statistische grootte gedragen, zodat de resterende systematische fout een element is uit een populatie die gekenmerkt wordt door een gemiddelde nul en een standaardafwijking s_b . De accurateid kan dan worden begroot op basis van de lineaire combinatie van de variantie van de balansen en van de variantie van de wegingen. De maatstaf voor de accurateid of de algemene standaardafwijking s_o wordt dan met behulp van de volgende vergelijking bepaald :

$$s_o = \sqrt{s_b^2 + s_m^2} \quad [1]$$

In een onderzoek met 25 analytische balansen (1) werd een s_o -waarde van 0.44 mg gevonden. De auteurs verklaren vrij gelukkig te zijn met het gedrag van hun balansen, zonder evenwel deze uitslating nader te precizeren. Om tot een evaluatie van dit gegeven te komen, bleken slechts weinig literatuurgegevens beschikbaar te zijn. De bedenking kan echter worden gemaakt dat het met een dergelijke

waarde voor de standaardafwijking moeilijk wordt om de normaal vooropgezette waarden voor de absolute fout bij het wegen (4, 5, 7) te weerhouden. Een absolute fout van 0.5 mg wordt immers vooropgezet bij het afwegen van massa's van 50 g en meer. Met een standaardafwijking van 0.44 mg wordt deze waarde echter gemiddeld eens op de vier wegingen overschreden. Deze standaardafwijking was blijkbaar niet afhankelijk van het te bepalen gewicht, zodat de toestand nog veel slechter wordt met betrekking tot de absolute fout die voor kleinere gewichten wordt voorop gezet. Voor wegingen tot 20 g neemt men hiervoor een waarde van 0.2 mg aan, en deze grens wordt in 65 procent van de wegingen overtroffen.

Vermits op grond van de beschikbare literatuur geen kritische beoordeling van de absolute fouten of van de standaardafwijking mogelijk is, dient het probleem anders te worden benaderd. In dit verband kan worden gesteld dat de variantie van de substitutiebalansen een gevolg is van de lineaire combinatie van de variantie waarmee de gewichten worden geproduceerd en van de variantie van andere factoren. De volgende gevallen kunnen onderscheiden worden :

1. De variantie van de gewichten is significant groter dan de variantie die veroorzaakt wordt door de andere bronnen ;
2. de variantie van de gewichten is niet significant verschillend van de variantie die veroorzaakt wordt door de andere bronnen ;
3. de variantie van de gewichten is significant kleiner dan de variantie die veroorzaakt wordt door de andere bronnen.

De derde mogelijkheid mag als zeer onwaarschijnlijk worden bestempeld wanneer met de logaritmische evolutie van de kostprijs van de gewichten in functie van een toenemende nauwkeurigheid rekening wordt gehouden (17). Ongetwijfeld stelt het tweede geval een optimale toestand voor. In dit geval wordt de standaarddeviatie van de gewichten gelijk aan ongeveer 70 procent van de waarde van de standaard-

afwijking van de balans. In het eerste geval kan de standaardafwijking van de balans aan de standaardafwijking van de gewichten worden gelijk gesteld. Deze parameter speelt derhalve wel een belangrijke rol bij het beoordelen van de mogelijkheden waarmede een weging gebeurt. Helaas worden gewichten niet op grond van hun standaardafwijking in nauwkeurigheidsklassen ondergebracht. Zoals blijkt uit de gegevens die in tabel 1 werden samengebracht, gebeurt dit op basis van toleranties. Door de verschillende auteurs worden verschillende eisen gesteld aan de gewichten voor het analytisch laboratorium. De normen van Eckschlager (6) stemmen zeer goed overeen met de Fl-klasse uit de Belgische voorschriften (14), deze vermeld door Westland en Beamish (21) kruisen vrijwel doorheen de drie hoogste nauwkeurigheidsklassen van de Belgische indeling. Daarenboven worden toleranties aangewend om in een vergelijkend onderzoek de testmassa uit te meten tegenover een referentiemassa. In de Verenigde Staten wordt dit gedefinieerd als één enkele weging waarin :

Tolerantie $\geq$ systematische fout op de referentie vermeerderd met drie maal de standaardafwijking op het weegproces (17).

Als de ultieme gebruiker van het weeginstrument heeft de chemicus evenwel niet de minste notitie noch van de systematische fout van de referentie die door de producent werd gebruikt bij de controle van het stel gewichten waarmede zijn balans werd uitgerust, noch van de reproduceerbaarheid van de daarbij betrokken weegoperatie. Over het geheel van alle analytische balansen heen zal de systematische fout ongetwijfeld de gemiddelde waarde van nul aannemen, maar moet de tolerantie dan worden aangezien bijvoorbeeld als een 99 procent betrouwbaarheidsinterval ? Een dergelijke benadering leidt gemakkelijk tot een te hoge dunk van de gebruiksnauwkeurigheid van een instrument, een fout die kennelijk vrij veel door de eigenlijke gebruiker wordt begaan (23). Lark et al (9) vertrekken van een andere definitie van de tolerantie. Zij beschouwen de tolerantiewaarden als de grenzen van

Tabel 1 - Toleranties in mg voor gewichten uit diverse nauwkeurigheidsklassen.

Bron	België			Eckschlager	Verenigde Staten	
Nominale waarde (in g)	E1	E2	F1		M	S
100.0	0.05	0.15	0.5	0.5	0.5	0.25
50.0	0.03	0.10	0.3	0.3	0.25	0.12
20.0	0.025	0.08	0.25	0.2	0.10	0.074
10.0	0.020	0.06	0.20	0.15	0.05	0.074
5.0	0.015	0.05	0.15	0.15	0.034	0.054
2.0	0.012	0.04	0.12	0.10	0.034	0.054
1.0	0.010	0.03	0.10	0.10	0.034	0.054
0.5	0.008	0.025	0.08	0.05	0.0054	0.025
0.2	0.006	0.020	0.06	0.05	0.0054	0.025
0.1	0.005	0.015	0.05	0.05	0.0054	0.025

een rechthoekige verdeling, zodat met behulp van de volgende vergelijking (18)

$$s = \sqrt{\frac{(2 \times \text{tolerantiegrens})^2}{12}} \quad [2]$$

de opgegeven waarden in een standaardafwijking kunnen omgerekend worden.

Deze, op een eerste zicht grove, benadering verdient vanuit het standpunt van de chemicus wel de nodige aandacht. De gewichten die in de balans worden gemonteerd werden immers gecontroleerd ten opzichte van een standaard in het bezit van de producent, deze referentie werd zelf gecontroleerd ten opzichte van de primaire standaard die voorhanden is in de metrologische dienst van het land waarin de produktieeenheid gevestigd is en uiteindelijk werd ook deze standaard vergeleken aan de referentie in Parijs. Gans deze lijn door spelen de wetten van de foutenvoortplanting en de ruwe benadering zou dan een tegengewicht vormen voor het geheel van de begane fouten. Voor de in tabel 1 vermelde gewichten werden de standaardafwijkingen met behulp van vergelijking [2] berekend en overeenkomstig de foutenvoortplantingswetten (8) werden deze gekombineerd voor een maximaal gewicht van 199 g. In de optiek dat de standaarddeviatie voor de gewichten gelijk is aan de standaardafwijking die door andere oorzaken ontstaat werd tenslotte de standaarddeviatie van de balans bepaald. Al deze gegevens werden in tabel 2 samengevat.

Tabel 2 - De berekende standaardafwijking op de gewichten en op de balansen in functie van de nauwkeurigheidsklassen.

Klasse	E1	E2	F1
$s_{\text{gewichten}}$ (199 g)	0.041 mg	0.130 mg	0.41 mg
s_{balansen}	0.058 mg	0.184 mg	0.58 mg

Het is duidelijk dat een analytische balans uitgerust moet zijn met gewichten die beter zijn dan de F1-klasse en derhalve beter zijn dan de eisen die door Eckschlager ten aanzien van de analytische gewichten werden geformuleerd. In deze omstandigheden overtreft de fout op de balans immers de experimenteel gevonden waarde van de standaardafwijking op de weging. In een Mettler publikatie (15) wordt voorop gezet dat de "nauwkeurigheid" voor elke gewichtenkombinatie kleiner of gelijk is aan 0.18 mg. Er wordt echter geen toelichting verstrekt in verband met de term "nauwkeurigheid". Anderzijds kon op grond van de gegevens die in een Sartorius mededeling werden gevonden (16) een standaardafwijking op de balans van 0.15 mg worden berekend. Deze gegevens wijzen duidelijk in de richting van E2-klasse gewichten.

Wordt dit gegeven samen met de experimenteel bepaalde s_0 -waarde in vergelijking [1] ingevoerd, dan volgt hieruit voor de manipulatiefout een waarde van 0.40 mg. Ook in dit geval werd een slechte overeenkomst gevonden met de voorgestelde waarden voor de absolute fouten, vermits de waarde van 0.5 mg in 21 en de waarde van 0.2 mg in 62 procent van de wegingen op een gegeven balans zullen overtroffen worden.

Het is duidelijk dat het niet mogelijk is om op grond van de literatuurgegevens de fout op een weging eenduidig te bepalen. Er werd dan ook beslist onder normale laboratoriumomstandigheden een reeks waarnemingen te verrichten met het oogmerk een idee te verkrijgen over enkele van de voornaamste balanskarakteristieken zoals (10) :

1. de reproduceerbaarheid van de weegoperatie ;
2. de variabiliteit van de balansen ;
3. de lineariteit van dit type toestel ;

en van enkele van de hiervoor geciteerde fouten de waarde te kunnen evalueren. Ofschoon scheikundigen normalerwijze een massa met behulp van een verschil- of een substitutieweging bepalen, handelt deze

bijdrage uitsluitend over het direct afleiden van de massa op grond van een weging.

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 instrumenten waren minstens sedert 15 jaar in gebruik.

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

1 x 0.1 g, 1 x 1.0 g, 1 x 5.0 g, 1 x 10.0 g, 1 x 20.0 g,
1 x 50.0 g en 1 x 100.0 g.

Uit een tweede gewichtendoos met gewichten met een E2-klasse nauwkeurigheid (Prolabo nr 33.303) werden de volgende gewichten aangewend :

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

Een reeks waarnemingen werd door 4 verschillende analisten verricht. Twee hiervan konden als ervaren en twee konden als onervaren worden betiteld.

3. Proefvoorwaarden en 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 loop van de namiddag gemeten. Ook werd de volgorde waarin de diverse balansen werden gebruikt van dag tot dag gewijzigd. De vier waarnemers gebruikten dezelfde balans, maar ieder

starte op een ander moment en hun waarnemingen werden over een ruim tijdsinterval gespreid.

De spanwijdte van de optische schaal werd ingeregeld met behulp van het balansgewicht van 0.1 g. Daartoe werd het M1-gewicht van 0.1 g op de schaal geplaatst, het gewicht 0.1 g werd op de balans geschakeld, de balans werd ontgrendeld en het nulpunt werd afgeregeld. De balans werd vergrendeld, het M1-gewicht werd verwijderd, de balans werd opnieuw ontgrendeld en de spanwijdte van de optische schaal werd eventueel bijgeregeld. Alle aflezingen gebeurden na een wachttijd van ruim 30 seconden.

Er dient opgemerkt te worden, dat de hier te behandelen waarnemingen een onderdeel vormden van een ruimer opgevat plan waarin ook de verschil- en substitutieweging betrokken waren. In het totaal stonden drie reeksen gegevens ter beschikking van de studie van de direkte weegmethode. Op grond van de gegevens die in tabel 3 en 4 vervat zijn, kon de reproduceerbaarheid en de variabiliteit tussen de balansen worden bestudeerd. Ze werden bekomen door één enkele waarnemer een aflezing op iedere massa x balans combinatie op 10 verschillende dagen te laten verrichten. De individuele gegevens werden samengevat door hun gemiddelde waarde en hun standaardafwijking te berekenen. De gegevens uit tabel 3 werden ook nog aangewend bij de studie van de lineariteit van de balansen.

In tabel 5 werden de gegevens samengevat die moeten toelaten de invloed van de waarnemer te begroten. Daartoe werd door iedere waarnemer met een welbepaalde balans op 10 verschillende dagen een massabepaling met behulp van een gegeven reeks M1-gewichten uitgevoerd. Opnieuw werd per waarnemer en per testgewicht de gemiddelde waarde en de standaardafwijking berekend.

Tabel 3 - Directe massabepaling op een analytische balans.

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)
20.01049		0.16	20.01041	0.21	20.01065	0.22	20.01065	0.28
50.00976		0.14	50.00995	0.13	50.01028	0.24	50.01009	0.14
70.02014		0.24	70.02045	0.20	70.02096	0.26	70.02083	0.24
100.01727		0.11	100.01789	0.15	100.01791	0.15	100.01805	0.20
120.02771		0.19	120.02837	0.25	120.02854	0.28	120.02867	0.25
150.02677		0.20	150.02769	0.28	150.02805	0.28	150.02792	0.22
170.03711		0.15	170.03818	0.27	170.03853	0.25	170.03878	0.25

Tabel 4 - Ggevens over de reproduceerbaarheid tussen de balansen.

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)
11.01089	0.110	11.01082	0.187	11.01113	0.142	11.01103	0.095
11.01249	0.129	11.01231	0.238	11.01269	0.191	11.01261	0.166
51.00959	0.160	51.00952	0.103	51.01005	0.217	51.00979	0.120
51.01108	0.175	51.01107	0.106	51.01164	0.237	51.01140	0.254
55.00959	0.185	55.00917	0.106	55.00994	0.126	55.00968	0.114
55.01671	0.197	55.01633	0.134	55.01714	0.178	55.01693	0.157
60.00950	0.156	60.00932	0.114	60.01001	0.145	60.00977	0.116
60.02057	0.157	60.02040	0.115	60.02113	0.157	60.02097	0.082
101.01718	0.079	101.01749	0.088	101.01775	0.143	101.01770	0.141
101.01882	0.155	101.01898	0.092	101.01932	0.220	101.01927	0.125
105.01711	0.110	105.01721	0.088	105.01759	0.129	105.01766	0.107
105.02421	0.110	105.02434	0.097	105.02476	0.171	105.02487	0.134
110.01713	0.106	110.01743	0.082	110.01762	0.155	110.01775	0.071
110.02815	0.108	110.02846	0.084	110.02879	0.152	110.02888	0.181
150.01715	0.172	150.01732	0.140	150.01770	0.133	150.01770	0.082
150.02677	0.250	150.02713	0.106	150.02752	0.215	150.02754	0.165

Tabel 5 - Directe weging op een analytische balans - Invloed Analyst.

Waarnemer I		II		III		IV	
$\bar{x}$ (g)	s (mg)	$\bar{x}$ (g)	s (mg)	$\bar{x}$ (g)	s (mg)	$\bar{x}$ (g)	s (mg)
20.01049	0.16	20.01067	0.13	20.01048	0.18	20.01048	0.19
50.00976	0.14	50.00984	0.08	50.00957	0.30	50.00961	0.25
70.02014	0.24	70.02011	0.06	70.01982	0.27	70.01978	0.31
100.01727	0.11	100.01756	0.05	100.01728	0.27	100.01721	0.35
120.02771	0.19	120.02793	0.10	120.02749	0.38	120.02744	0.49
150.02677	0.20	150.02705	0.10	150.02645	0.49	150.02650	0.33
170.03712	0.15	170.03746	0.17	170.03679	0.50	170.03683	0.61

4. Diskussie.

De homogeniteit van de varianties die berekend werd op grond van de diverse reeksen waarnemingen in de tabellen 3 en 4 werd met behulp van de Cochran-test (21) onderzocht. De berekende waarde bedraagt 0.0285 en daar de theoretische waarde voor 92 reeksen met ieder 9 vrijheidsgraden 0.03915 belooft voor een α -waarde van 0.05 wordt de H_0 -hypothese met betrekking tot de varianties niet verworpen. Dit houdt niet alleen in dat over het geheel een gekombineerde standaardafwijking mag berekend worden, maar ook dat bij het uitvoeren van een variantie-analyse wezenlijke verschillen in de varianties aan wezenlijke verschillen van gemiddelden mogen toegeschreven worden. Aan te stippen valt dat een zelfde testgewicht van 150 g éénmaal in tabel 3 en éénmaal in tabel 4 vermeld wordt. Een van beide reeksen werd niet aangewend bij het berekenen van de variantieanalyse. De resultaten van deze analyse werden in tabel 6 weergegeven.

Uitgaande van de veronderstelling dat de gebruikte testmassa's en de gebezigde balansen een staal zijn van alle mogelijk te bepalen gewichten en van alle mogelijk te gebruiken balansen kan aan de gemiddelde kwadraatsommen de volgende betekenis worden toegeschreven (2) :

herhalingen :	s^2	[3]
interakties :	$s^2 + ns_{\lambda}^2$	[4]
balansen :	$s^2 + ns_{\lambda}^2 + nps_{\eta}^2$	[5]
gewichten :	$s^2 + ns_{\lambda}^2 + nqs_{\xi}^2$	[6]

In deze uitdrukkingen is de betekenis van s^2 wel voldoende duidelijk, s_{λ}^2 is de variantie van de interakties tussen de balansen met de gewichten, s_{η}^2 de variantie tussen de balansen, s_{ξ}^2 de variantie tussen de gewichten, n het aantal herhalingen (10), p het aantal verschillende gewichten (22) en q het aantal verschillende balansen (4).

Tabel 6 - Variantieanalyse berekend op grond van de gegevens vermeld in tabel 3 en 4.

Bron variantie	Kwadraatsom	Vrijheidsgraden	Gemiddelde Kwadraatsom
Gewichten	4.883×10^{-2}	21	2.325×10^{-2}
Balansen	4.836×10^{-5}	3	1.612×10^{-5}
Interakties	1.958×10^{-5}	63	3.108×10^{-7}
Herhalingen	2.215×10^{-5}	792	2.800×10^{-8}

Op grond van de in tabel 6 vermelde gegevens kunnen dan de volgende H_0 -hypothesen worden getoetst.

$$H_0\text{-hypothese} : s_{\lambda}^2 = 0$$

$F = 11.113$ met 63 en 792 vrijheidsgraden.

De theoretische F -waarde bij $\alpha = 0.01$ wordt ruim overtroffen, zodat de H_0 -hypothese verworpen wordt. Er zijn derhalve interakties.

$$H_0\text{-hypothese} : s_{\eta}^2 = 0$$

Op grond van het hierboven vermelde resultaat dient niet ten opzichte van s^2 maar wel ten opzichte van de interaktieterm te worden getoetst. De test levert dan de volgende F -waarde op :

$F = 51.86$ met 3 en 63 vrijheidsgraden.

Opnieuw wordt de theoretische F -waarde bij $\alpha = 0.01$ overtroffen, zodat ook hier tot het verwerpen van de H_0 -hypothese mag worden besloten.

De variantie tussen de gebruikte testmassa's speelt geen rol. A priori kon worden beweerd dat wezenlijke verschillen bestonden.

De standaardafwijking tussen de herhalingen bedraagt 0.167 mg.

De varianties die in tabel 5 opgenomen zijn werden eveneens met behulp van een Cochran-test op hun homogeniteit onderzocht. De berekende waarde bedroeg 0.1514. De theoretische waarde voor 28 reeksen met ieder 9 vrijheidsgraden bij een α -waarde van 0.05 belooft 0.1025 en bij een α -waarde van 0.01 0.1171. De H_0 -hypothese wordt derhalve verworpen. Het is dan ook niet mogelijk om wezenlijke verschillen die bij een variantieanalyse aan het licht komen zonder meer als verschillen tussen gemiddelden te interpreteren.

Een inspectie van de gegevens in tabel 5 wekt het vermoeden dat "ervaren" waarnemers een betere reproduceerbaarheid vertonen dan "onervaren". Toegepast op de gegevens van waarnemer I en II levert de Cochran-test een waarde op van 0.1974. Voor 14 reeksen met ieder 9 vrijheidsgraden wordt de theoretische waarde bij $\alpha = 0.05$ wel, maar deze bij $\alpha = 0.01$ niet overtroffen. Een combineren is derhalve niet zonder meer uitgesloten en levert een standaardafwijking van 0.144 mg op. Deze waarde is vergelijkbaar aan de standaardafwijking berekend op grond van de gegevens die in tabel 3 en 4 zijn weergegeven. Voor de waarnemers III en IV levert de Cochran-test een waarde van 0.1792 op. De theoretische waarde voor 14 reeksen met ieder 9 vrijheidsgraden bij een α van 0.05 wordt niet overtroffen en de gekombineerde standaardafwijking bedraagt 0.385 mg.

Is het niet mogelijk om een variantieanalyse aan te wenden, dan kunnen de gemiddelde waarden die door iedere analyst werden bekomen, beschouwd worden als een beste informatie voor de gegeven waarnemer. De variantie over de reeksgemiddelden kan derhalve worden bepaald. De algemene gemiddelden en de standaardafwijkingen zijn in tabel 7 weergegeven.

Tabel 7 - Algemeen gemiddelde waarden en de standaardafwijking over de reeksgemiddelden uit tabel 5.

Gemiddelde in g	Standaardafwijking in mg
20.010530	0.093
50.009695	0.127
70.019987	0.162
100.017330	0.156
120.027643	0.225
150.026693	0.277
170.037048	0.310

Bij de inspectie van die gegevens zou men geneigd zijn een verband tussen de standaardafwijking en de gewogen massa voorop te zetten. De Hartley-test (19) levert echter een waarde op van 11.087. De theoretische waarde voor 7 reeksen met ieder 3 vrijheidsgraden bij een

α -waarde van 0.05 wordt niet overtroffen, zodat de H_0 -hypothese betreffende de varianties niet wordt verworpen. Over het geheel van de reeksen wordt een gekombineerde standaardafwijking van 0.207 mg gevonden. Daar iedere gemiddelde waarde berekend werd uit een reeks van 10 waarnemingen is de gekombineerde variantie opgebouwd uit de lineaire combinatie van de variantie tussen de analysten en een correctieterm voor de bijdrage van de variantie op de waarnemingen zelf.

Uit de relatie

$$0.207^2 = s_{\text{analyst}}^2 + \frac{s_{\text{herhalingen}}^2}{10}$$

volgt voor s_{analyst} een waarde van 0.20 mg indien uitsluitend ervaren en van 0.17 mg indien uitsluitend onervaren waarnemers in het experiment zouden betrokken geworden zijn.

Het feit dat binnen het kader van de proeffouten de standaardafwijkingen in het onderzochte meetinterval tot een enkele waarde mogen gekombineerd worden, is nog geen bewijs dat de duidelijke trend die

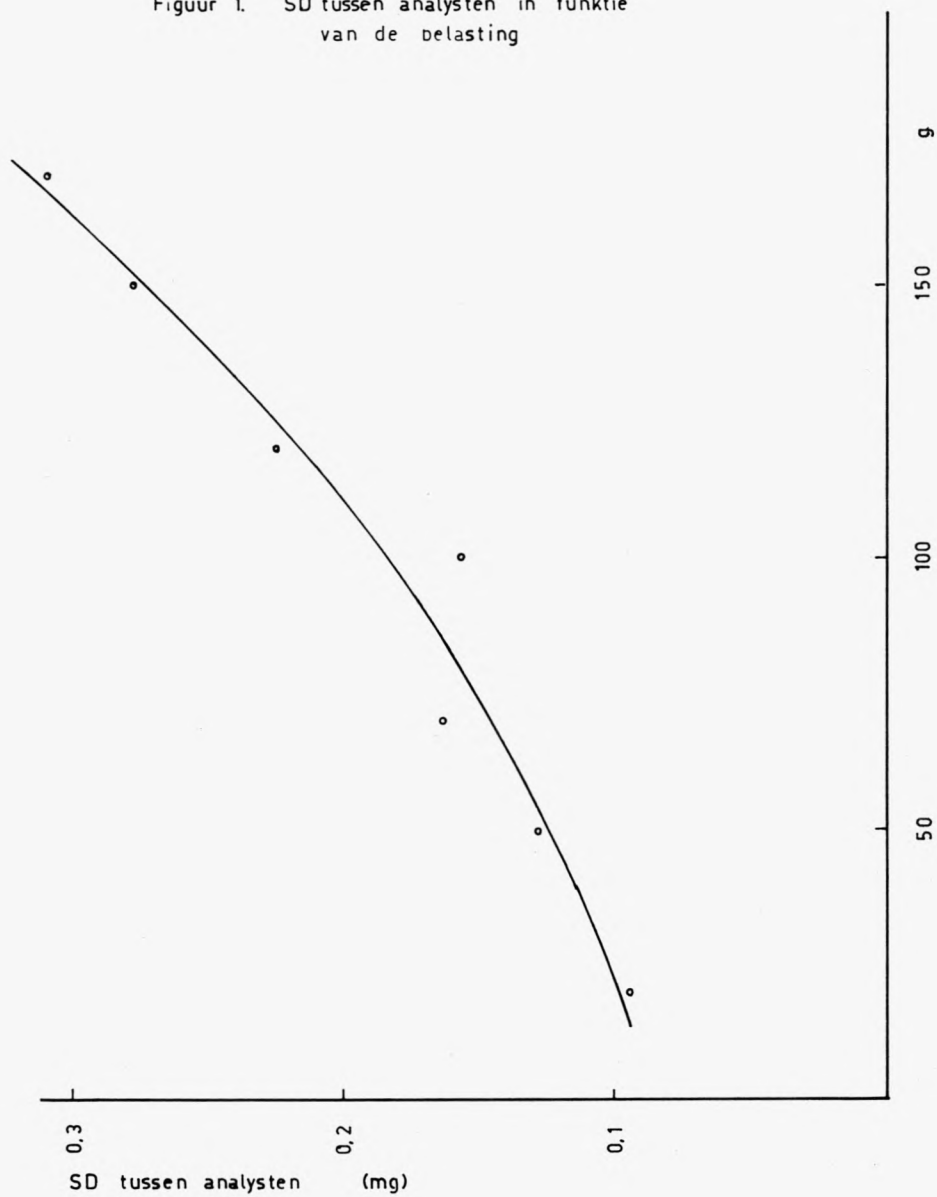
de gegevens uit tabel 7 bezitten niet met een realiteit zou overeenstemmen. Het is derhalve niet uitgesloten dat bij de interpretatie van gegevens van deze relatie tussen de variabiliteit van de waarnemers en de afgewogen massa gebruik moet gemaakt worden. Door de experimentele punten werd het volgende, exponentiële verband gevonden:

$$SD(mg) = 0.08343e^{0.00783 \cdot \text{gewicht in g}}$$

De determinatiecoëfficiënt voor deze relatie bedraagt 0.9599, zodat in het onderzochte meetgebied het model redelijk goed de variabiliteit van de afhankelijk veranderlijke beschrijft. Dit is trouwens duidelijk op grond van de grafische voorstelling in figuur 1.

De in tabel 3 vermelde gegevens laten verder toe om de lineariteit van de balansen te testen. Inderdaad niet alleen de massa's van 20, 50 en 100 g werden gewogen, maar ook de diverse combinaties werden simultaan bepaald. Vermits de som opgebouwd wordt uit 2 of 3 waarnemingen, mag worden aangenomen dat deze waarde een grotere variantie zal vertonen dan het overeenkomstige simultaan bepaalde gewicht. De som kan nu als de afhankelijk, de simultaan bepaalde massa als de onafhankelijk veranderlijke worden beschouwd (24). Met uitzondering van de gegevens die betrekking hadden op de tweede balans werd op grond van de 40 paren x_i - y_i gegevens de best aangepaste rechte doorheen de experimentele waarden berekend. Vermoedelijk ten gevolge van afrondingsfouten lukte die niet bij het onderzoek van de gegevens van balans II. Hier werden de berekeningen dan met behulp van de gemiddelde $\bar{x}_i$ en $\bar{y}_i$ waarden uitgevoerd. De berekende waarden voor het intercept, de standaardafwijking op het intercept, de gradient en de standaardafwijking op de gradient werden in tabel 8 weergegeven.

Figuur 1. SD tussen analysten in functie van de belasting



Tabel 8 - De lineaire reaktie van de diverse balansen op de belasting.

Balans	Intercept	Standaardaf- wijk. int.	Gradient	Standaardaf- wijk. grad.
I	- 0.000164	0.001568	1.000003	0.000012
II	- 0.000256	0.003946	1.000002	0.000030
III	- 0.000159	0.000905	1.000003	0.000068
IV	- 0.000354	0.001568	1.000003	0.000012

Indien er geen afwijkingen ten aanzien van de lineariteit optreden, kan van een dergelijk verband worden gezegd, dat de theoretische waarde van het intercept nul en van de gradient een is. De gevonden afwijkingen kunnen dan met behulp van een t-test worden onderzocht. Vermits in al de gevallen de standaardafwijkingen groter zijn dan het verschil tussen de gevonden en de theoretische waarde, kan gezegd worden dat de balansen binnen het kader van de proeffouten lineair op een belasting reageren. Deze konklusie houdt evenwel niet in dat de geringe verschillen inzake het lineaire antwoord geen invloed zouden hebben op de verschillen tussen de balansen.

Deze verschillen worden gekenmerkt door een standaardafwijking van 0.27 mg. Daar dit gegeven bekomen werd op grond van een onderzoek van een klein staal werd de Bessel-korrektie (12) toegepast om de populatiestandaardafwijking te begroten. De waarde van deze parameter bedraagt 0.31 mg. Binnen het kader van de voorhanden zijnde waarnemingen kan de variantie tussen de balansen aangezien worden als opgebouwd uit de lineaire combinatie van de variabiliteit tussen de gewichten waarmede de balansen zijn uitgerust, de variabiliteit toe te schrijven aan de andere balansfactoren, de interaktieterm en een eventuele bijdrage veroorzaakt door het verschil in lineair antwoord op de belasting. Deze gegevens zijn bekend (interaktie) of kunnen berekend worden (variabiliteit van de gewichten, variabiliteit van de andere balans-

faktoren). Voor een testmassa van bijvoorbeeld 100 g volgt dan uit de betrekking :

$$0.31^2 = 0.1^2 + 0.1^2 + 0.17^2 + s_{nl}^2$$

voor de standaardafwijking tengevolge van de verschillen in lineariteit, s_{nl} , een waarde van 0.22 mg. Zo een waarde moet echter beschouwd worden als een soort gemiddelde. Het is hogelijk onwaarschijnlijk dat een bijdrage tot de variabiliteit tussen de balansen als een gevolg van verschillen in het lineair reageren op de belasting onafhankelijk van deze belasting zou zijn. Een zelfde vraag rijst overigens ook met betrekking tot de interactieterm. De gekombineerde waarde voor beide termen kan wel achterhaald worden. De gemiddelde waarden uit tabel 3 kunnen immers beschouwd worden als het beste wat een gegeven balans bij een gegeven belasting kan opleveren als resultaat. Een standaardafwijking berekend met behulp van die gemiddelden zal dan, na korrektie voor de bijdrage door de variabiliteit van de waarnemingen, een beeld geven van de verschillen tussen de balansen bij de diverse belastingen. Deze gegevens werden in tabel 9 samengebracht. Op de berekende standaardafwijking tussen de balansen werd tenslotte de Bessel-korrektie toegepast voor het bepalen van de populatiestandaardafwijking. Dit gegeven is weergegeven in de laatste kolom van de tabel.

De relatie tussen de standaardafwijking tussen de balansen en de belasting wordt door een exponentiële functie weergegeven. Voor de gegevens die betrekking hebben op het staal vindt men :

$$SD(mg) = 0.09848e^{0.01202 \cdot \text{gewicht in g}}$$

en voor de populatiestandaardafwijking

$$SD(mg) = 0.11396e^{0.01201 \cdot \text{gewicht in g}}$$

Tabel 9 - De standaardafwijking tussen de balansen berekend aan de hand van de gegevens uit tabel 3.

Gewichtsniveau g	Standaarddeviatie in mg	
	Staal	Populatie
20	0.107	0.124
50	0.213	0.246
70	0.369	0.426
100	0.343	0.396
120	0.423	0.488
150	0.575	0.665
170	0.734	0.848

In beide gevallen werd de best aangepaste relatie berekend na het elimineren van de gegevens bekomen bij het punt 70 g. Beide relaties vertonen een determinatiecoëfficiënt van 0.976. De experimentele punten en de berekende relatie werden in figuur 2 voorgesteld. Het leidt geen twijfel dat de variabiliteit van de afhankelijk veranderlijke goed wordt weergegeven door het model.

Aan de hand van deze gegevens en met behulp van de relatie :

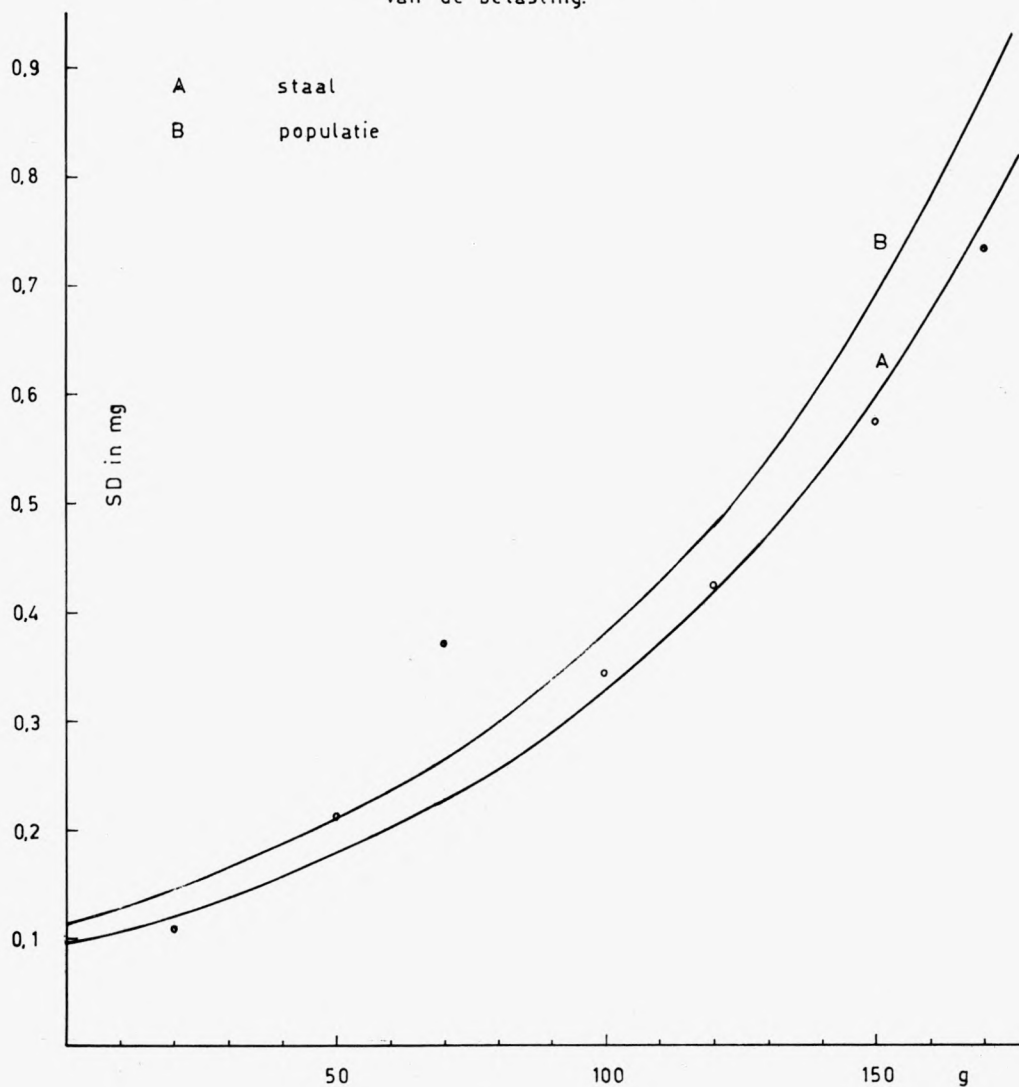
$$s_{\text{tussen balansen}}^2 = s_{\text{gew}}^2 + s_{\text{af}}^2 + s_{\text{gf}}^2$$

kan nu de waarde voor de gekombineerde faktor, dit is de bijdrage door de interactie en door het niet lineaire antwoord, worden bepaald. De evolutie van de s_{gf} voor de populatie in functie van de belasting wordt beschreven door de volgende relatie :

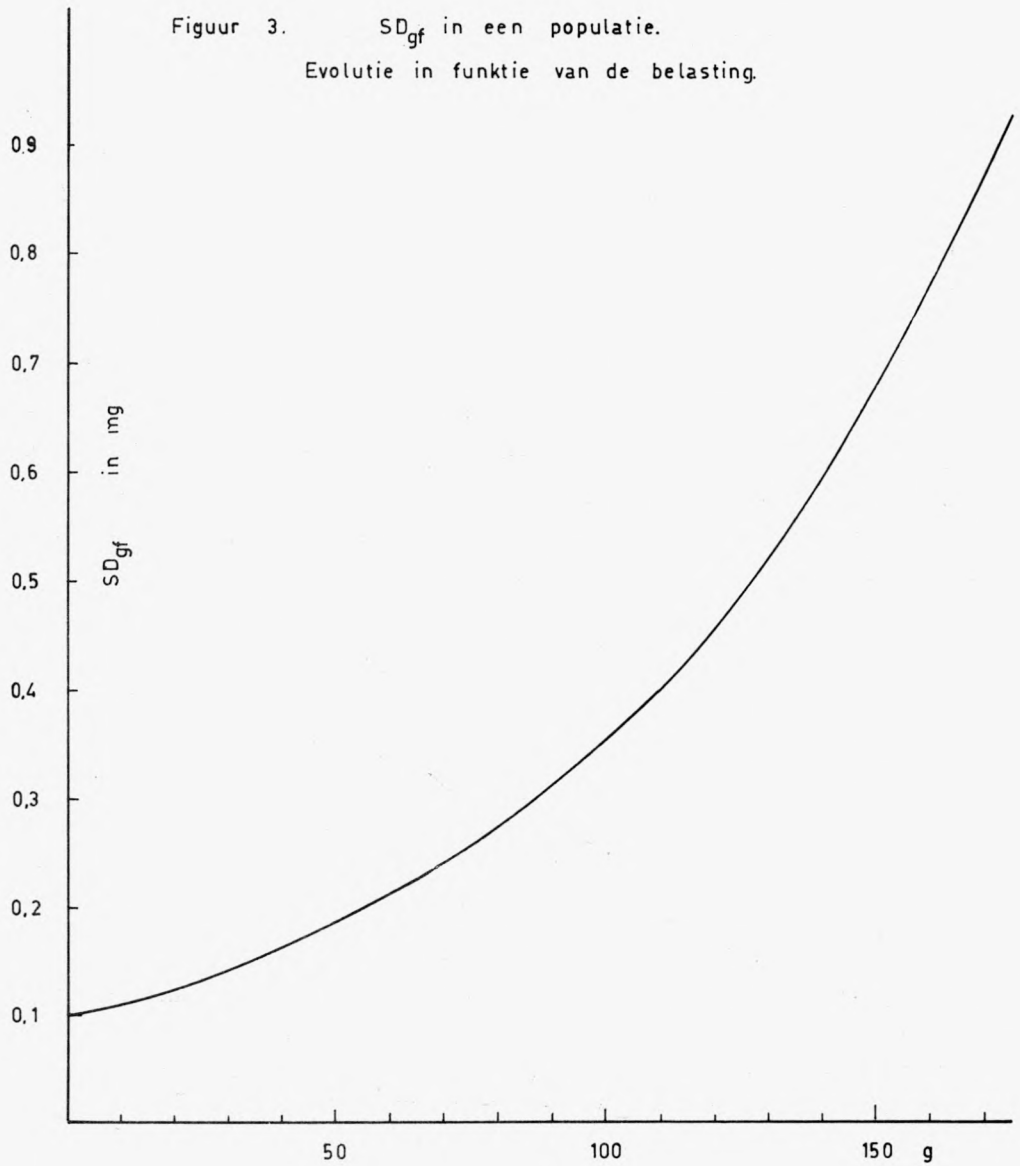
$$s_{\text{gf}} = 0.09561e^{0.01298 \cdot \text{gewicht in g}}$$

De grafische voorstelling van deze functie vindt men in figuur 3.

Figuur 2. SD tussen de balansen in functie van de belasting.



Figuur 3. SD_{gf} in een populatie.
Evolutie in functie van de belasting.



Indien de basisgegevens die in tabel 9 werden verzameld met behulp van een Hartley-test (19) worden onderzocht, dan volgt hieruit dat over het gehele meetgebied een gekombineerde standaardafwijking mag berekend worden. Deze parameter berekend voor het staal vertoont de waarde van 0.44 mg. Een F-test leert dan dat er geen wezenlijk verschil bestaat tussen de standaardafwijking bekomen op grond van de variantieanalyses, 0.27 mg, en de standaardafwijking bekomen op grond van de tweede benadering, zijnde 0.44 mg.

Aan de hand van de thans beschikbare gegevens moet het mogelijk zijn de resultaten van een controleexperiment, zoals beschreven door Anderson en Woodall (1), te interpreteren. De algemene variabiliteit wordt immers opgebouwd met behulp van de herhalingsvariantie, vermits slechts één meting gebeurde van een gegeven massa door een analyst met een gegeven balans, met de variantie tussen de balansen, tussen de waarnemers, met de bijdrage herkomstig uit de interaktieterm en uit de niet lineaire response van de diverse instrumenten. Aan te stippen valt dat :

- a) op de hiervoor vermelde gegevens die betrekking hebben op de de variantie tussen de analysten de Bessel-korrektie dient toegepast te worden ;
- b) de variantie tussen de balansen uiteen valt in een variantie op de gewichten, een variantie van de andere balansfactoren en de gekombineerde faktor.

De gevonden en de berekende standaardafwijkingen voor de proeven van Anderson en Woodall zijn in tabel 10 weergegeven.

De gekombineerde experimentele waarde van de standaardafwijking bedraagt 0.44 mg en steunt op 24 vrijheidsgraden. De berekende waarde over het betrokken meetinterval kan als een norm worden beschouwd. Met behulp van een door Natrella (13) beschreven techniek kan rond de experimentele waarde een betrouwbaarheidsinterval berekend worden. Indien de norm niet buiten de grenzen valt is er geen reden tot het vooropzetten van een verschil in variabiliteit. De gekombineerde waarde

Tabel 10 - De experimentele en de berekende waarde van de standaardafwijking in een controleexperiment (1).

Testmassa in g	Standaardafwijking in mg	
	Experimenten	Berekend
14	0.43	0.24
30	0.37	0.27
56	0.35	0.32
100	0.54	0.46

voor de berekende standaardafwijkingen beloopt 0.33 mg en valt buiten het 95 % betrouwbaarheidsinterval. De normwaarde ligt nog wel binnen het 99 % interval, zodat enige twijfel bestaat over het al dan niet gelijk zijn van de variabiliteit in de experimenten aan de berekende waarde. Twee van de onderzochte balansen bleken evenwel afwijkende resultaten op te leveren en waren dringend aan een grondige afregeling toe. Hun resultaten zullen ongetwijfeld de experimentele waarden beïnvloed hebben, zodat gemeend wordt dat de beschikbare gegevens een vrij goed inzicht in het ontstaan van de variabiliteit tussen de balansen toelaten.

Een enkele term is nog toegankelijk voor een verder opbreken in zijn samenstellende componenten. Een directe weging is het resultaat van drie operaties met name het instellen van het nulpunt van de balans, het afregelen van de spanwijdte van de optische schaal en het aflezen van het gewicht. In een eerste benadering kan men voorop stellen dat deze drie gebeurtenissen op een gelijke wijze bijdragen tot het ontstaan van de variabiliteit tussen de herhalingen. Ieder van deze operaties is evenwel een combinatie van twee zaken : enerzijds een aanduiding door het instrument en anderzijds een waarnemen van deze aanduiding. Indien nu ook aan deze beide feiten een zelfde gewicht wordt toegekend bij het tot stand komen van de variabiliteit in het afregelen van het nulpunt, van de optische schaal en van de aflezing, dan volgt hieruit een "instrumentele" standaardafwijking van 0.07 mg en een "waarnemingsstandaardafwijking" van 0.07 mg.

Ofschoon de herhalingsreproduceerbaarheid over het gehele proef-interval tot een enkele waarde mag gekombineerd worden, leert het aandachtig onderzoek van de gegevens dat telkens de gewichten "20 g" op de balans geschakeld worden dit in een merkwaardig hoge waarde voor de standaardafwijking op de herhaling resulteert. Op grond van de gegevens die in tabel 3 verzameld werden voor de massa's 20, 70, 120 en 170 g kan men een gekombineerde standaardafwijking van 0.23 mg berekenen. Deze waarde steunt op 144 vrijheidsgraden. Voor het schakelen van de gewichten "50 g" zoals bij het onderzoek van de testmassa's 50 en 150 g leveren de gegevens die in tabel 3 en 4 voorhanden zijn een gekombineerde standaardafwijking op van 0.19 mg. Ook deze waarde steunt op 144 vrijheidsgraden, zodat beide waarden gemakkelijk in een F-test kunnen betrokken worden. De grenswaarde bij $\alpha = 0.01$ wordt overtroffen, zodat er geen twijfel bestaat inzake het verschil tussen de reproduceerbaarheid voor de beide meetgebieden. De beschikbare gegevens laten evenwel geen nauwkeuriger onderzoek toe.

5. Besluiten.

Het onderzoek van de direkte weging met behulp van vier verschillende analytische balansen en met vier waarnemers leidde tot de volgende besluiten :

1. De reproduceerbaarheid is in hoge mate afhankelijk van de ervaring van de waarnemer ;
2. Ervaren waarnemers bepalen massa's met een standaardafwijking van 0.17 mg ;
3. Deze herhalingsfout kan beschouwd worden als het gevolg van de instrumentele en de afleesreproduceerbaarheid ;
4. De onderzochte balansen vertonen een instrumentele reproduceerbaarheid van 0.07 mg ;

5. De ervaren waarnemer blijkt een balansindikatie af te lezen met een reproduceerbaarheid van 0.07 mg ;
6. De herhalingsreproduceerbaarheid wordt beïnvloed door het geschakelde gewicht, maar de relatie is niet eenvoudig ;
7. De verschillen tussen ervaren waarnemers worden gekarakteriseerd door een standaardafwijking van 0.22 mg ;
8. Deze gekombineerde standaardafwijking tussen de waarnemers lijkt wel een soort gemiddelde te zijn over de onderzochte meetintervallen ;
9. In functie van het testgewicht bleek de standaardafwijking tussen de waarnemers te veranderen overeenkomstig de vergelijking :

$$SD(mg) = 0.08343e^{0.00783(\text{gewicht in g})}$$

10. De balansen worden gekenmerkt door een variabiliteit waarvoor een standaardafwijking van 0.31 mg geldt ;
11. Deze gekombineerde standaardafwijking tussen de balansen lijkt opnieuw een soorte gemiddelde waarde te zijn geldende voor het onderzochte meetinterval ;
12. De standaardafwijking tussen de balansen verandert in functie van de belasting overeenkomstig de vergelijking :

$$SD(mg) = 0.11396e^{0.01201(\text{gewicht in g})}$$

13. Binnen het kader van de proeffouten bleken de balansen lineair op een belasting te reageren ;
14. Tussen de balansen treden nochtans kleine verschillen op in de wijze waarop ze reageren. Hierdoor wordt de variabiliteit tussen de balansen vergroot en deze bijkomende faktor wordt gekenmerkt door een standaardafwijking van 0.22 mg ;

15. De hierboven geciteerde faktor is evenwel massa gebonden. Het is niet uitgesloten dat bij de interpretatie van bijvoorbeeld de verschilweging met dit feit rekening dient gehouden te worden ;

16. Tussen de balansen en de belasting treedt een interactie op. Deze term wordt gekarakteriseerd door een standaardafwijking van 0.17 mg ;

17. Het is niet duidelijk of deze interactieterm afhankelijk is van de belasting ;

18. De gekombineerde waarde van de interactieterm en van de niet exakte lineaire response op de belasting blijkt in hoge mate van de belasting afhankelijk te zijn. Deze gekombineerde faktor vertoont ten opzichte van de belasting de volgende relatie :

$$SD(mg) = 0.09561e^{0.01298(\text{gewicht in g})}$$

19. Met behulp van de hypothese dat de balansgewichten tot de nauwkeurigheidsklasse E2 behoren en de hypothese dat de toleranties de grenzen van een rechthoekige verdeling zijn enerzijds en de hierboven bepaalde relaties voor diverse termen anderzijds is het mogelijk om experimentele resultaten te interpreteren ;

20. Er werden evenwel geen indikaties gevonden met betrekking tot de hypothese waarin de gelijkwaardigheid van de bijdrage tot de variabiliteit tussen de balansen van de variabiliteit van de gewichten en de variabiliteit veroorzaakt door de andere balansfactoren werd voorop gezet.

6. Literatuur.

1. Anderson, D. H., N. B. Woodall - Anal. Chem. (1976)48, 1821.
2. Bennet, C. A., N. L. Franklin - Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry. (1954) pg 372, J. Wiley & Sons, New York.
3. Cantwell, F. F., B. Kratochvil, W.E. Harris - Anal. Chem. (1978)50, 1010.
4. Doerfel, K. - Z. Anal. Chem. (1957)157, 13.
5. Doerfel, K. - Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen. (1965) pg 8-9, Springer-Verlag, Berlin.
6. Eckschlager, K. - Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis. Sec. Ed. (1969) pg 25, Van Nostrand Reinhold Company, London.
7. Ibidem, pg 27.
8. Ku, H. H. - Notes on the Use of Propagation of Error Formulas. in "Precision Measurement and Calibration". (1969) pg 331-263, Ed. H. H. Ku, National Bureau of Standards, Washington, D. C.
9. Lark, P. D., B. R. Craven, R. C. L. Bowordth - The Handling of Chemical Data. (1968) pg 128, Pergamomg Press, Oxford.
10. Leonard, R. O. - Anal. Chem. (1976)48, 879A.
11. Macurdy, L. B. - Measurement of Mass. in "Treatise of Analytical Chemistry". (1967) Part I, Vol 7, pg 4261, Ed. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, E. S. Sandell, Interscience Publ., New York.
12. Moroney, M. J. - Facts from Figures. Third Ed. (1964) pg 226, Penguin books Ltd, Harmondswirth, England.
13. Natrella, M. G. - Experimental Statistics (1963) pg 3-1/3-12, NBS Handbook 91, National Bureau of Standards, Washington, D. C..
14. NN. - Koninklijk Besluit betreffende de gewichten van 1 milligram tot 50 kilogram - Belgisch Staatsblad (1976) pg 16106-16122.

15. NN. - Mettler Analytische Balans H80.
16. NN. - Sartorius Waagen.
17. Pontius, P. E., J. M. Cameron - Realistic Uncertainties and the Mass Measurement Process. In "Precision Measurement and Calibration" (1969) pg 2-1, Ed. H. H. Ku, National Bureau of Standards, Washington D. C.
18. Sachs, L. - Statistische Auswertungsmethoden. Zweite Auflage (1969) pg 83, Springer-Verlag, Berlin.
19. Ibidem, pg 481.
20. Ibidem, pg 482.
21. Westland, A. D., F. E. Beamish - Tolerances for Analytical weights. In "Handbook of Analytical Chemistry". (1963) pg 3-30, Ed. L. Meites, Mc Graw-Hill Comp., New York.
22. Winward, M. R., E. M. Woolley, E. A. Butler - Anal. Chem. (1977)49, 2126.
23. Youden, W. J. - Uncertainties in Calibration. In "Precision measurement and Calibration". (1969) pg 63-133, Ed. H. H. Ku, National Bureau of Standards, Washington D. C.
24. Youden, W. J. - Statistical Methods for Chemists. (1959) pg 42, John Wiley & Sons, Inc., New York.

September 1979.

