Cyfry znaczące i zaokrąglanie

I. Cyfry znaczące.

Dokładność wyniku wpływa na sposób zapisu wartości i formę prezentacji końcowej. Ilość cyfr podawanych w wyniku nie jest dowolna ale zależy od błędu bezwzględnego wyznaczenia tej wielkości. W większości przypadków zapisana postać liczby powstaje w wyniku zaokrąglenia, tj. ograniczenia liczby cyfr z uwzględnieniem odrzucanej części liczby. Prowadzi to interpretacji zamieszczenia cyfry na określonym miejscu dziesiętnym.

Cyframi **znaczącymi** (**pewnymi**) nazywamy wszystkie cyfry przybliżonej liczby, z wyjątkiem zer położonych na lewo od pierwszej różnej od zera cyfry. Cyfry znaczące określają stopień przybliżenia.

Przykład 1.

Zapis 34,5 (liczba cyfr znaczących $N = 3$) oznacza, że błąd bezwzględny wyznaczenia liczby jest mniejszy lub równy 0,05.

Jeśli postać liczby powstała w rezultacie czysto mechanicznego odrzucenia końcowych cyfr to wówczas liczba z N cyframi znaczącymi ma błąd około 1 na N – tym miejscu. Tak więc zapis 34,5 ($N = 3$) oznacza, że błąd jest rzędu 0,1 a zapis 34 oznacza, że błąd jest rzędu 1.

0,00345 – 3 cyfry znaczące; 3450 – 4 cyfry znaczące; 34,5004 – 6 cyfr znaczących.

W odniesieniu do cyfr znaczących stosujemy następującą terminologię:

1. Skrajna lewa, niezerowa cyfra znacząca nosi nazwę *najbardziej znaczącej cyfry* liczby (np. 2030,50)
2. Skrajna prawa, niezerowa cyfra (w części – dziesiętne) to – *najmniej znacząca cyfra* liczby (np. 2030,**5**).
3. Jeśli w zapisie nie występuje przecinek dziesiętny, to najmniej znaczącą cyfrą jest skrajna prawa cyfra (także zero), np. 2030.
4. Ilość cyfr zawartych pomiędzy najmniej i najbardziej znaczącą określa liczbę cyfr znaczących liczby. Np. w liczbie 2030 są cztery cyfry znaczące.

Przykład 2

Zgodnie z regułami np. liczba 420 ma trzy cyfry znaczące. Jeśli z wartości błędu wynika, że ostatnie 0 nie jest cyfrą pewną (tzn. błąd jest większy od 0,5) to nie wykazujemy jej stosując formę zapisu naukowego (scientific notation): $4{,}2 \cdot 10^2$. W tym zapisie wszystkie cyfry pierwszego członu traktowane są jako znaczące. (np. w zapisie $340 \cdot 10^{-2}$ są trzy cyfry znaczące a błąd mniejszy od 0,005).

Z kolei, zapis 20,0 jest poprawny gdy błąd bezwzględny jest mniejszy lub równy 0,05, mimo, że liczba cyfr znaczących wynosi 1.

Podczas zapisu liczby należy zwracać szczególną uwagę na liczbę zer mogących sugerować większą dokładność niż faktycznie istniejąca.

Błąd graniczny (niepewność graniczna) – połowa ostatniej nie napisanej cyfry znaczącej.

Przeważnie mamy do czynienia z liczbami przybliżonymi o znanym stopniu przybliżenia:

$$(X_0 - \Delta x) < X < (X_0 + \Delta x)$$

gdzie

X_0 – znane przybliżenie; X – liczba przybliżona; Δx – błąd graniczny (niepewność graniczna).

Umieszczenie cyfry na najmniej znaczącym miejscu oznacza, że błąd bezwzględny wyznaczonej liczby jest mniejszy lub równy połowie rzędu tego miejsca.

Z formy zapisu (liczby cyfr znaczących) powstałej w rezultacie zaokrąglania wartości można oszacować wartość wynikającego zeń błędu bezwzględnego.

Błąd względny można obliczyć na podstawie jego definicji korzystając z podanej liczby i wartości maksymalnej błędu bezwzględnego. Ta ostatnia wynika z interpretacji liczby cyfr znaczących w zaokrąglanej liczbie. Zilustrujemy to przykładem:

Przykład 3
Liczbę, po zaokrągleniu zapisano w postaci 67,2. Oszacować maksymalny błąd bezwzględny tej wartości.

Podane w liczbie 67,2 trzy cyfry znaczące oznaczają, że maksymalny błąd bezwzględny wynosi 0,05.

Zalecenia zapisywania błędu bezwzględnego (i niepewności pomiarowej):
Błąd bezwzględny powinien być zapisany z podaniem dwóch cyfr znaczących.
Zaokrąglając niepewności pomiarowe dokonujemy (prawie) zawsze zaokrąglenia w górę.

Przykład 4
Obliczony błąd bezwzględny wynosi 2,12. Po zaokrągleniu do 2 cyfr znaczących zapisujemy go jako: 2,2

Zalecenie zapisywania wyniku
Ostatnia cyfra znacząca ostatecznego wyniku powinna być na tym samym miejscu dziesiętnym co błąd bezwzględny.
W praktyce laboratoryjnej całkowicie wystarczające jest podawanie wyników końcowych poszukiwanych wartości w postaci z trzema cyframi znaczącymi.

Przykład 5
Dla wartości 321,67 oszacowany błąd bezwzględny wynosi 0,2. Przedstaw zapis ostateczny wyniku.
Ponieważ błąd bezwzględny 0,2 > 0,05 zatem w wyniku powinniśmy ograniczyć liczbę cyfr znaczących do pierwszej pozycji po przecinku Opuszczając ostatnią cyfrę dokonujemy zaokrąglenia. Ostatecznie poprawny zapis wyniku to 321,7 ± 0,2.
Przy błędzie wynoszącym 2 ten sam wynik powinien być zapisany jako 322 ± 2, a przy błędzie 20: 320 ± 20.
W przypadku liczby cyfry znaczących mniejsze lub równej 2, dla czytelności informacji często podaje się w zapisie dodatkową cyfrę.

Przykład 6
Określona wartość wynosi: 2,723 a błąd bezwzględny ±1. podaj zapis końcowy.
Poprawny zapis ostateczny to 2,7 ± 1,0 zamiast: 3 ± 1.
Z uwagi na zaokrąglanie, przy zapisywaniu i korzystaniu z wartości pośrednich, na których wykonywane są obliczenia prowadzące do ostatecznego wyniku należy zapisywać o jedną cyfrę znaczącą więcej niż podaje zasada ogólna. Dopiero przy ostatecznym zapisie wyniku redukujemy liczbę cyfr znaczących.
Zarówno wynik jak błąd (niepewność pomiaru) powinny być zapisywane w tej samej formie np.

Przykład 7.
Zapis: 456,676 m ± 0,05 m jest niepoprawny
Prawidłowy zapis to: (456,68 ± 0,05) m lub 456,68 m ± 0,05 m.
Zapisy: $689 \cdot 10^{-9}$ m ± 20 nm oraz $689 \cdot 10^{-9}$ m ± $200 \cdot 10^{-10}$ m są niepoprawne.
Prawidłowy zapis to: $(689 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ m.

Przy dużej ilości danych liczbowych oraz w obliczeniach pośrednich niewygodnie jest stosować dwuczęściowy zapis wartości (wartość ± błąd). Zamiast tego, w większości przypadków wystarczy używać jednoczłonowego zapisu, pamiętając o znaczeniu wykazanych cyfr znaczących (patrz podane wyżej reguły). I tak np. zapisując liczbę w postaci 234 mamy prawo uważać, że przedstawia ona wartość zawartą w granicach: 234 ± 0,5. Zapis 234,2 oznacza odpowiednio; 234,2 ± 0,05 a zapis $2,3 \cdot 10^2$ odpowiednio $(2,3 \pm 0,05) \cdot 10^2$.

Cyfry znaczące:
Zera dziesiętne tuż po przecinku ułamka dziesiętnego nie są miejscami znaczącymi jeżeli liczbą przed przecinkiem jest „0"!

Przykład zapisów wyników pomiarów:

245	(trzy cyfry znaczące)
0,0245	(trzy cyfry znaczące)
0,00205000	(sześć cyfr znaczących)
1	(jedna cyfra znacząca)
10	(dwie cyfry znaczące)
1,000	(cztery cyfry znaczące)

Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

1. Jeżeli pierwsza licząc od lewej z odrzucanych cyfr jest mniejsza od 5 to ostatnia pozostawiona cyfra nie ulega zmianie	14,24	→	14,2
2. Jeżeli pierwsza licząc od lewej z odrzucanych cyfr jest większa od 5 to ostatnią pozostawioną cyfrę zwiększa się o 1	36,48	→	36,5
3. Jeżeli pierwsza licząc od lewej z odrzucanych cyfr jest równa 5 ale występuje po niej przynajmniej jeszcze jedna cyfra różna od 0 wówczas ostatnią pozostawioną cyfrę zwiększa się o 1	1,05001	→	1,1
4. Jeżeli pierwsza licząc od lewej z odrzucanych cyfr jest równa 5 ale nie występują po niej inne cyfry niż 0 wówczas ostatnią pozostawioną cyfrę zapisuje się jako parzystą	1,35 23,250	→ →	1,4 23,2

II. Zaokrąglanie

Odrzucając, zgodnie z podanymi zaleceniami, cyfry w zapisie wyniku jednocześnie należy dokonać modyfikacji zaokrąglenia pozostającej liczby, tak by uwzględnić wartość odrzucanych cyfr.

Wykorzystujemy przy tym następujące reguły:

1) Jeśli pierwsza (z lewej) z odrzucanych cyfr jest większa od 5 lub jest równa 5 lecz występują po niej następne odrzucane cyfry, to stosujemy zaokrąglenie w górę (ostatnią z pozostających cyfr zwiększamy o 1).
2) Jeśli odrzucaną cyfrą jest 5 (i tylko jedna cyfra jest odrzucana lub po „5" są same zera) to ostatnią z pozostających cyfr zwiększamy o jeden kiedy jest ona nieparzysta, lub pozostawiamy bez zmian, kiedy jest ona parzysta.
3) Jeśli pierwsza (z lewej) z odrzucanych cyfr jest mniejsza od 5, to ostatnia z pozostających cyfr pozostaje bez zmian.

Przykład 8.

$123{,}4567 \approx 123{,}46$; $123{,}4546 \approx 123{,}45$; $1233{,}654501 \approx 1233{,}655$; $123{,}5001 \approx 124$;
$123{,}5000 \approx 124$; $1233{,}6545 \approx 1233{,}654$; $1233{,}6535 \approx 1233{,}654$;

II.2. Działania na liczbach przybliżonych.

W przypadku pomiarów pośrednich zapisane zgodnie z podanymi wyżej regułami wartości liczbowe używane są do dalszych obliczeń, które generują nowe liczby o zmienionej postaci. Przed przedstawieniem wyników takich obliczeń ponownie należy określić liczbę cyfr znaczących. Stosujemy wówczas następujące zasady oparte na regułach przenoszenia błędów:

1. W przypadku dodawania lub odejmowania w wyniku pozostawiamy liczbę cyfr znaczących równą liczbie cyfr znaczących najmniej dokładnego składnika operacji (najmniejszą liczbę cyfr znaczących).
2. Ilość cyfr znaczących w ilorazie (w iloczynie) równa się ilości cyfr znaczących w tym jego czynniku, który zawiera najmniej cyfr znaczących.
3. W przypadku odwrotności liczby (o liczbie cyfr >2) ilość cyfr znaczących maleje o 1.
4. Przy dodawaniu, odejmowaniu i mnożeniu liczby przybliżonej z udziałem liczby dokładnej w wyniku podajemy taką ilość cyfr znaczących, jaką ma liczba przybliżona.
5. W przypadku pierwiastkowania liczby przybliżonej można przyjąć, że liczba cyfr pierwiastka jest równa liczbie cyfr liczby podpierwiastkowej (wskazówka praktyczna).
6. W przypadku logarytmowania liczby przybliżonej liczba cyfr znaczących pozostaje bez zmian

Wskazówka praktyczna. Pamiętajmy o zdrowo-rozsądkowej zasadzie: *dokładność analizowanego wyniku nie może rosnąć w rezultacie dokonywanych przekształceń i obliczeń*!

Podczas obliczania wyników pośrednich należy przyjmować zawsze o jedną liczbę znaczącą więcej niż wskazują powyższe zasady.

Jeżeli dane wyjściowe można brać z dowolną dokładnością, wówczas aby otrzymać wynik o *k* cyfrach, należy brać dane z taką ilością cyfr, które zgodnie z regułami 1-6 dają w wyniku *k* + 1 cyfr.

Przykład 9

a) $32{,}658 + 11{,}23 + 4{,}71 = 48{,}598 = 48{,}6$ $11 + 0{,}11 - 0{,}0011 = 11{,}1089$ zapis prawidłowy 11
$9{,}01 + 21{,}5 + 12{,}456 = 42{,}9661$ zapis prawidłowy 43,0

b) $123{,}45 \cdot 12{,}3456 = 1524{,}06$; $9{,}32 \cdot 111 \cdot 0{,}038 = 39{,}31176 = 39$; $12{,}345^2 = 152{,}399$;

Reguły Bradis-Kryłowa – ogólne zasady stosowane w metrologii określające zasady zaokrąglania liczb oraz działań na liczbach przybliżonych[1].

Wyniki pomiarów i obliczeń wyrażone liczbami przybliżonymi powinny być tak obliczane i zapisywane aby charakteryzowały rząd wielkości liczby i jej dokładność. Na przykład, jeżeli obliczono długość odcinka:

- z błędem nie przekraczającym 1 m prawidłowym zapisem jest 1614 m
- z błędem nie przekraczającym 0,1 m prawidłowym zapisem jest 1613,8 m
- z błędem nie przekraczającym 0,01 m prawidłowym zapisem jest 1613,83 m

Cyfry znaczące i zera występujące na końcu liczby powinny mieć znaczenie dwojakie – wskazywać rząd wielkości liczby oraz jej dokładność.

Działania na liczbach przybliżonych

- Przy dodawaniu lub odejmowaniu liczb wynik końcowy powinien mieć tyle cyfr po przecinku, ile ma liczba o najmniejszej dokładności, np.:

  12,6 + 7,83 = 20,4
  128,54 – 45,7 = 82,8

- Przy mnożeniu lub dzieleniu liczb wynik końcowy powinien mieć tyle cyfr znaczących, ile ma liczba o najmniejszej liczbie cyfr znaczących, np.:

$24,43 \times 17,357 = 424,0$
$0,0054 : 7 = 0,0008$.

- Przy podnoszeniu liczby do potęgi (głównie przy podnoszeniu do kwadratu lub sześcianu) wynik końcowy powinien mieć tyle cyfr znaczących, ile ma liczba potęgowana, np.:

  $26,83^3 = 19310$.

- Przy wyciąganiu pierwiastka z liczby (głównie pierwiastka drugiego lub trzeciego stopnia) wynik końcowy powinien mieć tyle cyfr znaczących, ile ma liczba pierwiastkowana, np.:

  $\sqrt{39,34} = 6,272$.

- Liczby będące wynikami pośrednimi zapisujemy, uwzględniając dodatkowo kolejną cyfrę, pomimo powyższych reguł. W końcowym rozwiązaniu dodatkową cyfrę opuszczamy lub zapisujemy mniejszą czcionką.
- Jeżeli niektóre dane zawierają więcej znaków dziesiętnych lub liczb znaczących niż pozostałe dane w działaniach (dodawanie, odejmowanie, mnożenie, dzielenie, potęgowanie, pierwiastkowanie), wówczas zaokrąglamy je zachowując o jedną cyfrę więcej niż wynika z pierwszych czterech reguł.

Jeżeli chcemy uzyskać wynik końcowy o k cyfrach, to do obliczeń należy brać dane z taką liczbą cyfr, które zgodnie z powyższymi regułami w końcowym rozwiązaniu dadzą $k+1$ cyfr.

Prawo propagacji błędu (niepewności pomiarowej)

The general propagation of error model that applies exactly to all linear models $z = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ and approximately to nonlinear models (provided the relative standard deviations of the measured variables are less than about 15%) is:

$$\sigma_z^2 \approx (\partial z/\partial x_1)^2\sigma_1^2 + (\partial z/\partial x_2)^2\sigma_2^2 + \cdots + (\partial z/\partial x_n)^2\sigma_n^2$$

where the partial derivatives are evaluated at the expected value (or average) of the x_i. This assumes that there is no correlation between the x's. We shall look at this and some related ideas in Chapter 49.

Linear Combinations of Variables

The variance of a sum or difference of *independent* quantities is equal to the sum of the variances. The measured quantities, which are subject to random measurement errors, are a, b, c,...:

$$y = a + b + c + \cdots$$

$$\sigma_y^2 = \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2 + \cdots$$

$$\sigma_y = \sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2 + \cdots}$$

The signs do not matter. Thus, $y = a - b - c - \cdots$ also has $\sigma_y^2 = \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2 + \cdots$

Przykład 1

In a titration, the initial reading on the burette is 3.51 mL and the final reading is 15.67 mL both with standard deviation of 0.02 mL. The volume of titrant used is $V = 15.67 - 3.51 = 12.16$ mL. The variance of the difference between the two burette readings is the sum of the variances of each reading. The standard deviation of titrant volume is:

$$\sigma_V = \sqrt{(0.02)^2 + (0.02)^2} = 0.03$$

The standard deviation for the final result is larger than the standard deviations of the individual burette readings, although the volume is calculated as the difference, but it is less than the sum of the standard deviations.

Przykład 2

Example: suppose you measure the height H of a door and get 2.00 ± 0.03 m. This means that $H = 2.00$ m and $\delta H = 0.03$ m. The door has a knob which is a height $h = 0.88 \pm 0.04$ m from the bottom of the door. Then the distance from the doorknob to the top of the door is $Q = H - h = 1.12$ m. What is the uncertainty in Q? Using equation (3),

$$\begin{aligned}
\delta Q &= \sqrt{(\delta H)^2 + (\delta h)^2} && (4)\\
&= \sqrt{(0.03\ \mathrm{m})^2 + (0.04\ \mathrm{m})^2} && (5)\\
&= \sqrt{0.0009\ \mathrm{m}^2 + 0.0016\ \mathrm{m}^2} && (6)\\
&= \sqrt{0.0025\ \mathrm{m}^2} = 0.05\ \mathrm{m}. && (7)
\end{aligned}$$

So $Q = 1.12 \pm 0.05$ m.

Przykład 3

Consider the addition and subtraction of the following numbers:

$$(65.06 \pm 0.07) + (16.13 \pm 0.01) - (22.68 \pm 0.02) = 58.51\ (\pm ?)$$

The uncertainties listed represent the random or indeterminate errors associated with each number, expressed as standard deviations of the numbers. The maximum error of the summation, expressed as a standard deviation, would be ± 0.10; that is, it could be either $+0.10$ or -0.10 if all uncertainties happened to have the same sign. The minimum uncertainty would be 0.00 if all combined by chance to cancel. Both of these extremes are not highly likely, and statistically the uncertainty will fall somewhere in between. For addition and subtraction, *absolute uncertainties* are additive. The most probable error is represented by the square root of the sum of the *absolute variances*. That is, the absolute variance of the answer is the sum of the individual variances. For $a = b + c - d$,

$$s_a^2 = s_b^2 + s_c^2 + s_d^2 \tag{3.5}$$

$$s_a = \sqrt{s_b^2 + s_c^2 + s_d^2} \tag{3.6}$$

In the above example,

$$\begin{aligned} s_a &= \sqrt{(\pm 0.07)^2 + (\pm 0.01)^2 + (\pm 0.02)^2} \\ &= \sqrt{(49 \times 10^{-4}) + (1 \times 10^{-4}) + (4 \times 10^{-4})} \\ &= \sqrt{54 \times 10^{-4}} = \pm 7.3 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

So the answer is 58.51 ± 0.07. The number ± 0.07 represents the absolute uncertainty. If we wish to express it as a relative uncertainty, this would be

$$\frac{\pm 0.07}{58.51} \times 100\% = \pm 0.1_2\%$$

Przykład 4

You have received three shipments of Monazite sand of equal weight that contain traces of europium. Analysis of the three ores provided europium concentrations of 397.8 ± 0.4, 253.6 ± 0.3, and 368.0 ± 0.3 ppm, respectively. What is the average europium content of the ores and what are the absolute and relative uncertainties?

Solution

$$\bar{x} = \frac{(397.8 \pm 0.4) + (253.6 \pm 0.3) + (368.0 \pm 0.3)}{3}$$

The uncertainty in the summation is

$$\begin{aligned} s_a &= \sqrt{(\pm 0.4)^2 + (\pm 0.3)^2 + (\pm 0.3)^2} \\ &= \sqrt{0.16 + 0.09 + 0.09} \\ &= \sqrt{0.34} = \pm 0.58 \text{ ppm Eu} \end{aligned}$$

Hence, the absolute uncertainty is

$$\bar{x} = \frac{1019.4}{3} \pm \frac{0.6 \text{ ppm}}{3} = 339.8 \pm 0.2 \text{ ppm Eu}$$

Note that since there is no uncertainty in the divisor 3, the *relative* uncertainty in the europium content is

$$\frac{0.2 \text{ ppm Eu}}{339.8 \text{ ppm Eu}} = 6 \times 10^{-4} \quad \text{or} \quad 0.06\%$$

2.11.2 Multiplicative expressions

If y is calculated from an expression of the type:

$$y = kab/cd \tag{2.12}$$

(where a, b, c and d are independent measured quantities and k is a constant) then there is a relationship between the squares of the *relative* standard deviations:

$$\frac{\sigma_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_d}{d}\right)^2} \tag{2.13}$$

Przykład 1

The quantum yield of fluorescence, ϕ, is calculated from the expression:

$$\phi = I_f/kclI_0\varepsilon$$

where the quantities involved are defined below, with an estimate of their relative standard deviations in brackets:

I_0 = incident light intensity (0.5%)
I_f = fluorescence intensity (2%)
ε = molar absorptivity (1%)
c = concentration (0.2%)
l = path-length (0.2%)
k is an instrument constant.

From equation (2.13), the relative standard deviation of ϕ is given by:

$$\mathrm{RSD} = \sqrt{2^2 + 0.2^2 + 0.2^2 + 0.5^2 + 1^2} = 2.3\%$$

Przykład 2

Example: a bird flies a distance $d = 120 \pm 3$ m during a time $t = 20.0 \pm 1.2$ s. The average speed of the bird is $v = d/t = 6$ m/s. What is the uncertainty of v?

$$\begin{aligned}
\frac{\delta v}{v} &= \sqrt{\left(\frac{\delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\delta t}{t}\right)^2} && (14)\\
&= \sqrt{\left(\frac{3\ \mathrm{m}}{120\ \mathrm{m}}\right)^2 + \left(\frac{1.2\ \mathrm{s}}{20.0\ \mathrm{s}}\right)^2} && (15)\\
&= \sqrt{(2.5\%)^2 + (6\%)^2} && (16)\\
&= \sqrt{0.000625 + 0.0036} = 6.5\%. && (17)\\
\delta v &= v(6.5\%) && (18)\\
&= (6\ \mathrm{m/s})(6.5\%) && (19)\\
&= 0.39\ \mathrm{m/s}. && (20)
\end{aligned}$$

Przykład 3

The sludge age of an activated sludge process is calculated from $\theta = \frac{X_a V}{Q_w X_w}$, where X_a is mixed-liquor suspended solids (mg/L), V is aeration basin volume, Q_w is waste sludge flow (mgd), and X_w is waste activated sludge suspended solids concentration (mg/L). Assume V = 10 million gallons is known, and the relative standard deviations for the other variables are 4% for X_a, 5% for X_w, and 2% for Q_w. The relative standard deviation of sludge age is:

$$\frac{\sigma_\theta}{\theta} = \sqrt{4^2 + 5^2 + 2^2} = \sqrt{45} = 6.7\%$$

The RSD of the final result is not so much different than the largest RSD used to calculate it. This is mainly a consequence of squaring the RSDs.

Przykład 4

Consider the following operation:

$$\frac{(13.67 \pm 0.02)\,(120.4 \pm 0.2)}{4.623 \pm 0.006} = 356.0\ (\pm ?)$$

Here, the *relative uncertainties* are additive, and the most probable error is represented by the square root of the sum of the relative variances. That is, the relative variance of the answer is the sum of the individual relative variances.

For $a = bc/d$,

$$\boxed{(s_a^2)_{\text{rel}} = (s_b^2)_{\text{rel}} + (s_c^2)_{\text{rel}} + (s_d^2)_{\text{rel}}} \qquad (3.7)$$

$$\boxed{(s_a)_{\text{rel}} = \sqrt{(s_b^2)_{\text{rel}} + (s_c^2)_{\text{rel}} + (s_d^2)_{\text{rel}}}} \qquad (3.8)$$

In the above example,

$$(s_b)_{\text{rel}} = \frac{\pm 0.02}{13.67} = \pm 0.0015$$

$$(s_c)_{\text{rel}} = \frac{\pm 0.2}{120.4} = \pm 0.0017$$

$$(s_d)_{\text{rel}} = \frac{\pm 0.006}{4.623} = \pm 0.0013$$

$$\begin{aligned}(s_a)_{\text{rel}} &= \sqrt{(\pm 0.0015)^2 + (\pm 0.0017)^2 + (\pm 0.0013)^2} \\ &= \sqrt{(2.2 \times 10^{-6}) + (2.9 \times 10^{-6}) + (1.7 \times 10^{-6})} \\ &= \sqrt{(6.8 \times 10^{-6})} = \pm 2.6 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

The absolute uncertainty is given by

$$\begin{aligned}s_a &= a \times (s_a)_{\text{rel}} \\ &= 356.0 \times (\pm 2.6 \times 10^{-3}) = \pm 0.93\end{aligned}$$

So the answer is 356.0 ± 0.9.

Przykład 5

Calculate the uncertainty in the number of millimoles of chloride contained in 250.0 mL of a sample when three equal aliquots of 25.00 mL are titrated with silver nitrate with the following results: 36.78, 36.82, and 36.75 mL. The molarity of the $AgNO_3$ solution is $0.1167 \pm 0.0002\,M$.

Solution

The mean volume is

$$\frac{36.78 + 36.82 + 36.75}{3} = 36.78 \text{ mL}$$

The standard deviation is

x_i	$x_i - \overline{x}$	$(x_i - \overline{x})^2$
36.78	0.00	0.0000
36.82	0.04	0.0016
36.75	0.03	0.0009
		$\sum$ 0.0025

$$s = \sqrt{\frac{0.0025}{3-1}} = 0.035 \qquad \text{Mean volume} = 36.78 \pm 0.04 \text{ mL}$$

$$\text{mmol Cl}^- \text{ titrated} = (0.1167 \pm 0.0002 \text{ mmol/mL})(36.78 \pm 0.04 \text{ mL}) = 4.292\ (\pm ?)$$

$$(s_b)_{\text{rel}} = \frac{\pm 0.0002}{0.1167} = \pm 0.0017$$

$$(s_c)_{\text{rel}} = \frac{\pm 0.035}{36.78} = \pm 0.00095$$

$$\begin{aligned}(s_a)_{\text{rel}} &= \sqrt{(\pm 0.0017)^2 + (\pm 0.00095)^2} \\ &= \sqrt{(2.9 \times 10^{-6}) + (0.90 \times 10^{-6})} \\ &= \sqrt{3.8 \times 10^{-6}} \\ &= \pm 1.9 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

The absolute uncertainty in the millimoles of Cl^- is

$$4.292 \times (\pm 0.0019) = \pm 0.0082 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Cl}^- \text{ in 25 mL} = 4.292 \pm 0.0082 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Cl}^- \text{ in 250 mL} = 10(4.292 \pm 0.0082) = 42.92 \pm 0.08 \text{ mmol}$$

Przykład 6

You have received three shipments of iron ore of the following weights: 2852, 1578, and 1877 lb. There is an uncertainty in the weights of ±5 lb. Analysis of the ores gives 36.28 ± 0.04%, 22.68 ± 0.03%, and 49.23 ± 0.06%, respectively. You are to pay $300 per ton of iron. What should you pay for these three shipments and what is the uncertainty in the payment?

Solution

We need to calculate the weight of iron in each shipment, with the uncertainties, and then add these together to obtain the total weight of iron and the uncertainty in this. The relative uncertainties in the weights are

$$\frac{\pm 5}{2852} = \pm 0.0017 \qquad \frac{\pm 5}{1578} = \pm 0.0032 \qquad \frac{\pm 5}{1877} = \pm 0.0027$$

The relative uncertainties in the analyses are

$$\frac{\pm 0.04}{36.28} = \pm 0.0011 \qquad \frac{\pm 0.03}{22.68} = \pm 0.0013 \qquad \frac{\pm 0.06}{49.23} = \pm 0.0012$$

The weights of iron in the shipments are

$$\frac{(2852 \pm 5 \text{ lb})(36.28 \pm 0.04\%)}{100} = 1034.7(\pm ?) \text{ lb Fe}$$

We calculate the relative standard deviation of the multiplication product as before:

$$(s_a)_{\text{rel}} = \sqrt{(\pm 0.0017)^2 + (\pm 0.0011)^2} = \pm 0.0020$$

$$s_a = 1034.7 \times (\pm 0.0020) = \pm 2.1 \text{ lb}$$

$$\text{lb Fe} = 1034.7 \pm 2.1 \text{ in the first shipment}$$

(We will carry an additional figure throughout.)

$$\frac{(1578 \pm 5 \text{ lb})(22.68 \pm 0.03\%)}{100} = 357.89\ (\pm ?) \text{ lb Fe}$$

$$(s_a)_{\text{rel}} = \sqrt{(\pm 0.0027)^2 + (\pm 0.0012)^2} = \pm 0.0030$$

$$s_a = 924.05 \times (\pm 0.0030) = \pm 2.8 \text{ lb}$$

$$\text{lb Fe} = 924.0 \pm 2.8 \text{ lb in the third shipment}$$

$$\text{Total Fe} = (1034.7 \pm 2.1 \text{ lb}) + (357.9 \pm 1.2 \text{ lb}) + (924.0 \pm 2.8 \text{ lb})$$
$$= 2316.6\ (\pm ?) \text{ lb}$$

Here we use absolute uncertainties:

$$s_a = \sqrt{(\pm 2.1)^2 + (\pm 1.2)^2 + (\pm 2.8)^2} = \pm 3.7 \text{ lb}$$

$$\text{Total Fe} = 2317 \pm 4 \text{ lb}$$

A price of \$300/ton is the same as \$ 0.15/lb since 1 ton = 2000 lbs.

$$\text{Price} = (2316.6 \pm 3.7 \text{ lb})(\$0.15/\text{lb}) = \$347.49 \pm 0.56$$

Hence, you should pay \$347.50 ± 0.60.

Przykład 7

You determine the acetic acid (HOAc) content of vinegar by titrating with a standard (known concentration) solution of sodium hydroxide to a phenolphthalein end point. An approximately 5-mL sample of vinegar is weighed on an analytical balance in a weighing bottle (the increase in weight represents the weight of the sample) and is found to be 5.0268 g. The uncertainty in making a single weighing is ±0.2 mg. The sodium hydroxide must be accurately standardized (its concentration determined) by titrating known weights of high-purity potassium acid phthalate, and three such titrations give molarities of 0.1167, 0.1163, and 0.1164 *M*. A volume of 36.78 mL of sodium hydroxide is used to titrate the sample. The uncertainty in reading the buret is ±0.02 mL. What is the percent acetic acid in the vinegar? Include the standard deviation of the final result.

Solution

Two weighings are required to obtain the weight of the sample: that of the empty weighing bottle and that of the bottle plus sample. Each has an uncertainty of ±0.2 mg, and so the uncertainty of the net sample weight (the difference of the two weights) is

$$s_{\text{wt}} = \sqrt{(\pm 0.2)^2 + (\pm 0.2)^2} = \pm 0.3 \text{ mg}$$

The mean of the molarity of the sodium hydroxide is 0.1165 *M*, and its standard deviation is ±0.0002 *M*. Similarly, two buret readings (initial and final) are required to obtain the volume of base delivered, and the total uncertainty is

$$s_{\text{vol}} = \sqrt{(\pm 0.02)^2 + (\pm 0.02)^2} = \pm 0.03 \text{ mL}$$

The moles of acetic acid are equal to the moles of sodium hydroxide used to titrate it, so the amount of acetic acid in mmol is

$$\text{mmol HOAc} = (0.1165 \pm 0.0002)\text{mmol mL}^{-1}(36.78 \pm 0.03)\text{mL}$$
$$= 4.284_9\ (\pm ?)\ \text{mmol}$$

As before, we calculate the relative standard deviation of the product as the root mean sum of squares of the individual relative standard deviations:

$$(s_{product})_{\text{rel}} = \sqrt{[(\pm 0.0002/0.1165)^2 + (\pm 0.03/36.78)^2]} = \pm 0.0019$$

Multiplying by 4.285, we obtain the standard deviation s:

$$s = \pm 4.285 \times 0.0019 = 0.0081$$

4.285 ± 0.0081 mmol acetic acid is converted to mg HOAc by multiplying by the formula weight of 60.05 mg/mmol (we assume that there is no significant uncertainty in the formula weight), to obtain $257.3_1 \pm 0.49$ mg HOAc.

To calculate the % acetic acid content, we must divide by the sample weight, 5026.8 ± 0.3 mg:

$$\%\text{HOAc} = 257.3_1 \pm 0.49 \text{ mg}/5026.8 \pm 0.3 \text{ mg} \times 100\% = 5.119\ (\pm?)\ \%\text{acetic acid}$$

Once again we calculate via the relative standard deviation:

$$(s_{product})_{\text{rel}} = \sqrt{[(\pm 0.49/257.3)^2 + (\pm 0.3/5026.8)^2]} = \pm 0.0019$$

Multiplying by 5.119, we obtain the standard deviation to be 0.01, the final answer thus being 5.12 ± 0.01 wt% acetic acid.

3 Raising to a Power

If n is an exact number and $Q = x^n$, then

$$\delta Q = |n| x^{n-1} \delta x, \tag{21}$$

or equivalently,

$$\boxed{\frac{\delta Q}{|Q|} = |n| \frac{\delta x}{|x|}} \tag{22}$$

The second form is probably easier to remember: the fractional (or percent) uncertainty gets multiplied by $|n|$ when you raise x to the nth power.

There is a very important special case here, namely $n = -1$. In this case the rule says that the percent uncertainty is unchanged if you take the reciprocal of a quantity. (This, incidentally, is why multiplication and division are treated exactly the same way in section 2 above.)

Example: the period of an oscillation is measured to be $T = 0.20 \pm 0.01$ s. Thus the frequency is $f = 1/T = 5$ Hz. What is the uncertainty in f? Answer: the percent uncertainty in T was $0.01/0.20 = 5\%$. Thus the percent uncertainty in f is also 5%, which means that $\delta f = 0.25$ Hz. So $f = 5.0 \pm 0.3$ Hz (after rounding).