

VIZUELNO OCJENJIVANJE
INTENZITETA OBOJENOSTI OTOPINA
PRIMJENA ZA KOLORIMETRIJSKO ODREĐIVANJE
KONCENTRACIJE ATMOSFERSKIH ONEČIŠĆENJA

MIRKA FUGAŠ

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

(Primljeno 27. IV 1964.)

Ispitani su faktori koji utječu na tačnost vizuelnog ocjenjivanja obojenosti otopina u usporedbi s ograničenim brojem standarda. Utvrđeno je da na tačnost ocjenjivanja utječe: (1) raspored standarda, i (2) diferencijalna osjetljivost ocjenjivača, što treba prije praktične primjene te metode provjeriti testiranjem. Najpovoljniji je logaritamski raspored standarda. Za takav niz standarda relativna pogreška ocjenjivanja podjednaka je za cijelo područje koncentracija obuhvaćeno standardnom skalom.

UVOD

Pri određivanju koncentracije atmosferskih onečišćenja vrlo se često služimo kolorimetrijskim metodama. Radi brze orijentacije na terenu, naročito je povoljno ako možemo već kao apsorpciono sredstvo – kroz koje prosisavamo uzorak zraka – koristiti reagens koji daje obojeni produkt u kemijskoj reakciji sa supstancijom koju želimo odrediti. U tom slučaju obojeni se spoj postepeno stvara za vrijeme prosisavanja zraka, pa nam pojava boje direktno pokazuje kad smo sakupili dovoljno velik uzorak za analizu, i omogućuje da na samom mjestu ocijenimo koncentraciju usporedbom intenziteta nastalog obojenja s nizom standarda.

Ocjenjivanje koncentracije vizuelnim uspoređivanjem intenziteta obojenosti otopine najtačnije je ako se vrši u nekoliko ctapa (1). Uzorak se najprije uspoređi s nekoliko ekvidistantnih standarda, nazovimo ih: 2, 4, 6, 8 i 10. Pošto smo utvrdili da se uzorak nalazi, na primjer, negdje između standarda 4 i 6, pripremimo drugi, uže grupirani niz standarda unutar tog intervala, tj. 4,0, 4,5, 5,0, 5,5 i 6,0. Uspoređivanjem uzoraka s tim novim nizom utvrdili smo, na primjer, da se on nalazi između standarda 4,5 i 5,0. Sada pripremimo treći niz standarda 4,5, 4,6, 4,7,

4,8 4,9 i 5,0 i ocijenimo definitivno položaj uzorak. Ako je potrebno, možemo ići na još finiju skalu, ukoliko postoji mogućnost tako finog razlikovanja intenziteta obojenosti otopina.*

Ovakav postupak je predugačak, a često i tehnički neprovediv na terenu, pa većina autora kolorimetrijskih metoda za terenska određivanja atmosferskih onečišćenja daju samo jedan niz standarda s kojima se uzorci uspoređuju u svrhu ocjenjivanja koncentracije. Standardi su, u pravilu, jednakog kemijskog sastava kao i uzorci, no ako je nastali obojeni produkt nepostojan, mogu se koristiti izbaždareni permanentni standardi: stabilne otopine slične boje ali drugog kemijskog sastava, ili obojena stakla.

Broj standarda varira od 3 do 10. Izuzetno se u nekim postupcima daje samo jedan standard (2), pa treba uzimanje uzoraka prekinuti u času kad intenzitet obojenosti uzorka bude jednak standardu, a to je dosta teško ocijeniti.

Standardne skale su najčešće ekvidistantne s obzirom na koncentraciju. Dosta često je raspored standarda proizvoljan, bez nekog sistema, s tim da su standardi nižih intenziteta uže grupirani nego standardi viših intenziteta (3, 4).

Ni uz jednu metodu nije dano tumačenje zašto je baš takav raspored standarda odabran, nego je to rezultat empirije.

Tačnost vizuelnog ocjenjivanja intenziteta obojenosti u literaturi je vrlo rijetko navedena, a i onda samo orijentaciono, npr. »oko 20⁰/₀« (5) ili »maksimalna individualna pogreška za 5 ispitanika u ukupno 400 ocjenjivanja bila je 26⁰/₀, i to za koncentraciju 6,4 ppm« (0,34 μ g/10 ml) (određivanje koncentracije NO₂ usporedbom uzoraka sa 6 standarda: 5, 10, 20, 30, 40 i 50 ppm) (5).

Svrha ovog ispitivanja bila je ispitati: (1) kolika se pogreška može očekivati pri vizuelnom ocjenjivanju intenziteta obojenosti otopina na temelju usporedbe s ograničenim brojem standarda, i (2) kakav treba biti raspored standarda da bi se postigla maksimalna preciznost ocjenjivanja.

EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivanja su vršena za žutu boju koju daje amonijak s Nesslerovim reagensom i za ljubičastu boju koju daje dušikov dioksid sa Saltzmanovim reagensom. Uzorke i standarde sačinjavalo je po 10 ml obojene otopine u midget impingerima: standardiziranim cilindričnim staklenim posudicama promjera 20 mm, u kakve se najčešće hvataju uzorci atmosferskih onečišćenja na terenu.

* Prema Weberovu zakonu, čovjek može razlikovati dva podražaja različitog intenziteta, samo ako je omjer između dodatnog i osnovnog podražaja veći od neke vrijednosti koja je u širokim intenzitetnim granicama konstantna. Drugim riječima, što je jači intenzitet osnovnog podražaja to je potrebna apsolutno veća razlika, da bi je čovjek mogao zamijetiti.

I *Orientaciona ispitivanja*

Prethodna ispitivanja izvršena su na 10 uzoraka žute boje koncentracije amonijaka između 0,2 i 4,6 $\mu\text{g/ml}$. Standardi, s kojima je trebalo usporediti uzorke i na temelju usporedbe dati ocjenu, odabrani su proizvoljno, kao što se u praksi obično radi, sadržavali su 0,3, 0,6, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 $\mu\text{g NH}_3$ po 1 ml otopine, a bili su označeni rednim brojevima od 1 do 7.

Ocjenu je vršilo 12 ispitanika. Svaki je ispitanik dobio, slučajnim redoslijedom, svih 10 uzoraka pa ih je morao ocijeniti u usporedbi sa standardima. Ocjenu je trebalo dati na jednu desetinu intervala među standardima, tj.: 1,0, 1,1, 1,2, 1,3 itd.

Svim je uzorcima i standardima na kraju ispitivanja izmjerena ekstinkcija (E) na Beckmanovu DU spektralnom fotometru kod $\lambda = 440 \text{ m}\mu$.

Ispitivanja su pokazala: (1) da su ocjene usko grupirane oko prave vrijednosti ako je uzorak po intenzitetu obojenosti vrlo blizu nekog standarda, ako se, međutim, nalazi negdje između dva standarda, onda su ocjene razasute po cijelom intervalu između ta dva standarda; (2) da je kod viših koncentracija ($E > 500$) razlikovanje intenziteta obojenosti vrlo otežano. Ispitanici su, na primjer, tvrdili da između standarda 6 i 7 uopće ne vide razlike; (3) da postoje znatne individualne razlike među ispitanicima. Na slici 1a prikazani su rezultati najboljeg ispitanika, a na slici 1b jednog od lošijih ispitanika.

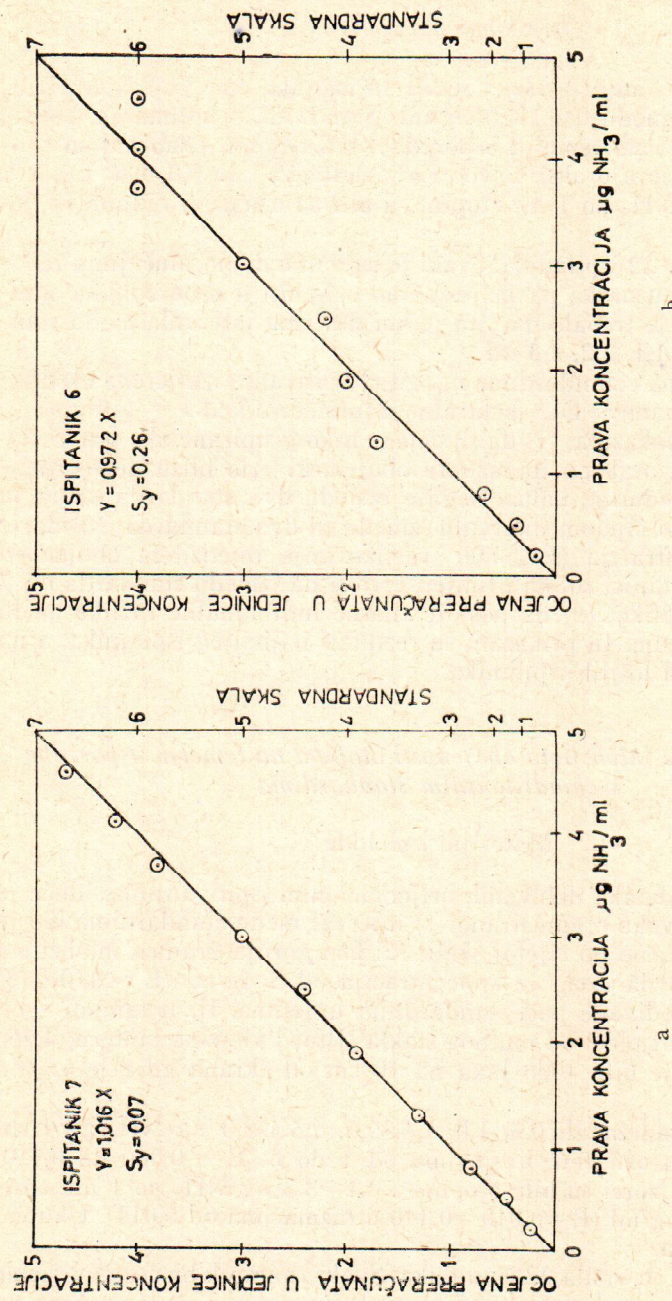
II *Ocjenjivanje intenziteta obojenosti otopina na temelju usporedbe s ekvidistantnim standardima*

Materijal i metode

Na temelju podataka dobivenih orijentacionim ispitivanjima, iduće je ispitivanje bilo ovako organizirano: 1) interval među standardima bio je 0,5 $\mu\text{g/ml}$, jednolično po cijeloj skali; (2) kao gornja granica intenziteta obojenosti standarda uzeta je koncentracija od 3 $\mu\text{g/ml}$ ($E \sim 410$); (3) otopine su uspoređivane pod standardnim uvjetima, tj. u tamnoj sobi, prema osvjetljenoj ploči od mutnog stakla (Ilford viewing lantern, Type 7). Osvjetljenje je bilo 4000 luxa na 10 cm od ekrana gdje je vršeno uspoređivanje.

Standardi su sadržavali 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 i 3,0 $\mu\text{g NH}_3$ po 1 ml otopine, a bili su označeni brojevima od 1 do 6 ($E = 0,060$ do 0,410, interval 0,070). Uzorci su bile otopine s 0,4 – 3,2 $\mu\text{g NH}_3$ po 1 ml u razmacima od 0,1 $\mu\text{g/ml}$ ($E = 0,040 - 0,440$ u razmacima od 0,014). Ukupno je bilo 29 uzoraka.

Uspoređivanje su vršila 22 ispitanika. Svaki ispitanik bio je za vrijeme uspoređivanja sam s eksperimentatorom. Prije početka mu je rečeno da će dobivati jedan po jedan uzorak; svaki uzorak mora usporediti sa stan-



Slika 1. Rezultati najboljeg (a) i jednog od lošijih (b) ispitanika pri ocjenjivanju koncentracije amonijaka uspoređivanjem intenziteta obojenosti 10 uzoraka sa nizom od 7 standarda

Fig. 1. The results of the best (a) and of one of the poor (b) observers in estimating the concentration of ammonia by comparing the colour intensity of samples with a series of 7 standards

standardima i dati ocjenu izraženu kao dvoznamenkasti broj s jednom decimalom, gdje cijeli broj odgovara broju standarda kojemu je uzorak jednak ili od kojega je tamniji, a desetina daje ocjenu položaja uzorka u intervalu između dva standarda. Ispitanik je bio upozoren da uzorci mogu biti jednaki standardima, ali i različiti, i to unutar intervala među standardima, pa čak i izvan, tj. manji od standarda 1 ili veći od standarda 6. Eksperimentator je dodavao ispitaniku jedan po jedan uzorak, nasumce odabran. Pred ispitanikom su stajali u stalku svi standardi jasno označeni brojevima. Ispitanik je prvo grubom usporedbom utvrdio koja su dva standarda po intenzitetu obojenosti najbliže uzorku, pa je zatim mogao ta dva standarda izvaditi iz stalka, držati ih u neposrednoj blizini uzorka i premještati dok ne stvori svoj sud. Redni brojevi uzoraka bili su napisani na stalku na mjestu gdje je pojedini uzorak stajao, a na samim uzorcima nije bilo nikakve oznake, kako bi se isključilo sugestivno djelovanje. Eksperimentator je vadio uvijek samo jedan uzorak iz stalka i nije uzimao idući dok prethodni nije stavio na mjesto, tako da nije moglo doći do zabune.

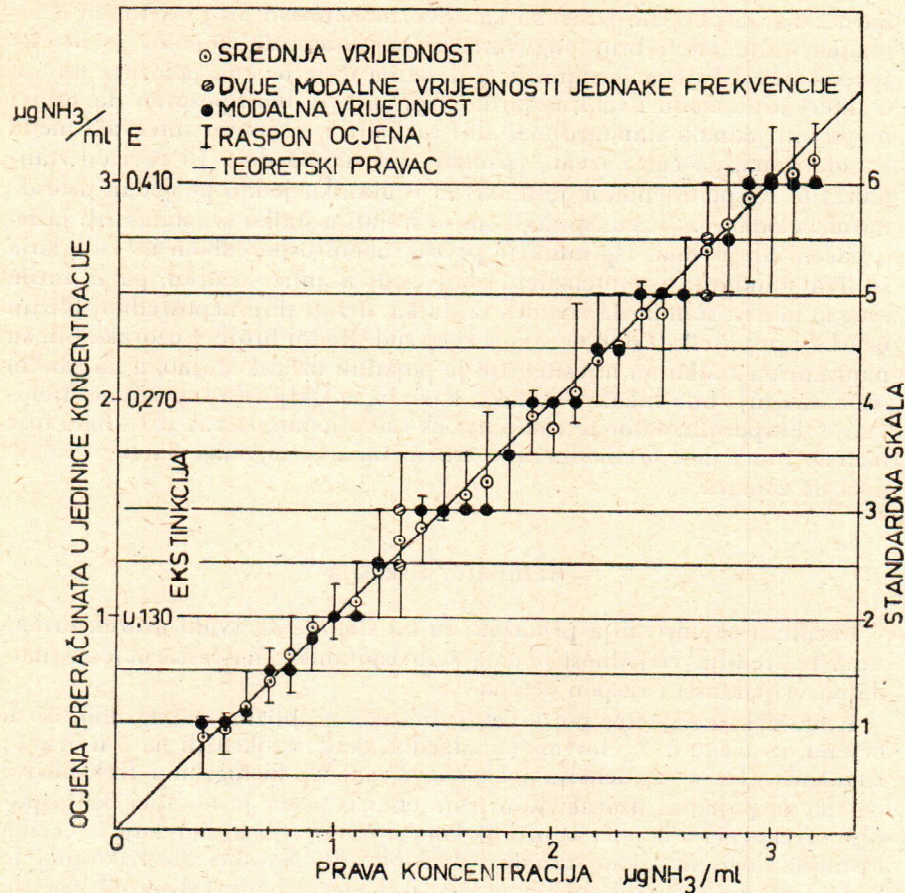
Rezultati i diskusija

Rezultati ocjenjivanja prikazani su na slici 2. Za svaki uzorak prikazana je srednja vrijednost ocjena svih ispitanika, najčešća ocjena (modalna vrijednost) i raspon ocjena.

Ispitanici su najčešće poistovetili uzorak s najbližim standardom ili su ocjenu, izraženu u dijelovima standardne skale, zaokružili na 5 u drugoj znamenici. Ta se tendencija još jasnije vidi na histogramu frekvencija ocjena za pojedini uzorak. Kao primjer prikazana je na slici 3a raspodjela frekvencija ocjena za uzorak koncentracije $1,9 \mu\text{g/ml}$, koji je većina ispitanika ocijenila kao standard 4 ($2 \mu\text{g/ml}$). Na slici 3b prikazana je raspodjela frekvencija ocjena za uzorak koncentracije $1,8 \mu\text{g/ml}$, koji je većina ispitanika ocijenila – izraženo u dijelovima standardne skale – kao 3,5, tj. smjestila ga je tačno na polovinu intervala između standarda 3 i 4, što odgovara koncentraciji od $1,75 \mu\text{g/ml}$.

Iako je apsolutna pogreška ocjenjivanja općenito rasla s intenzitetom obojenosti, kao što se moglo očekivati s obzirom na Weberov zakon, relativna pogreška ocjenjivanja nije bila konstantna nego je padala prema visokim koncentracijama. Na slici 4. prikazan je odnos koeficijenta varijacije i koncentracije za područje ispitivanja.* Uzrok tome je vjerojatno činjenica da su ispitanici zaokruživali ocjene, pa budući da je standardna skala s kojom su uspoređivali uzorke bila ekvidistantna, to su pogreške u odnosu na male koncentracije bile relativno velike.

* Iako kod raspodjela koje nisu normalne nije opravdano upotrebljavati koeficijent varijacije za interpretaciju rezultata, u ovom slučaju on je upotrebljen samo za ilustraciju promjene raspršenja rezultata s koncentracijom.

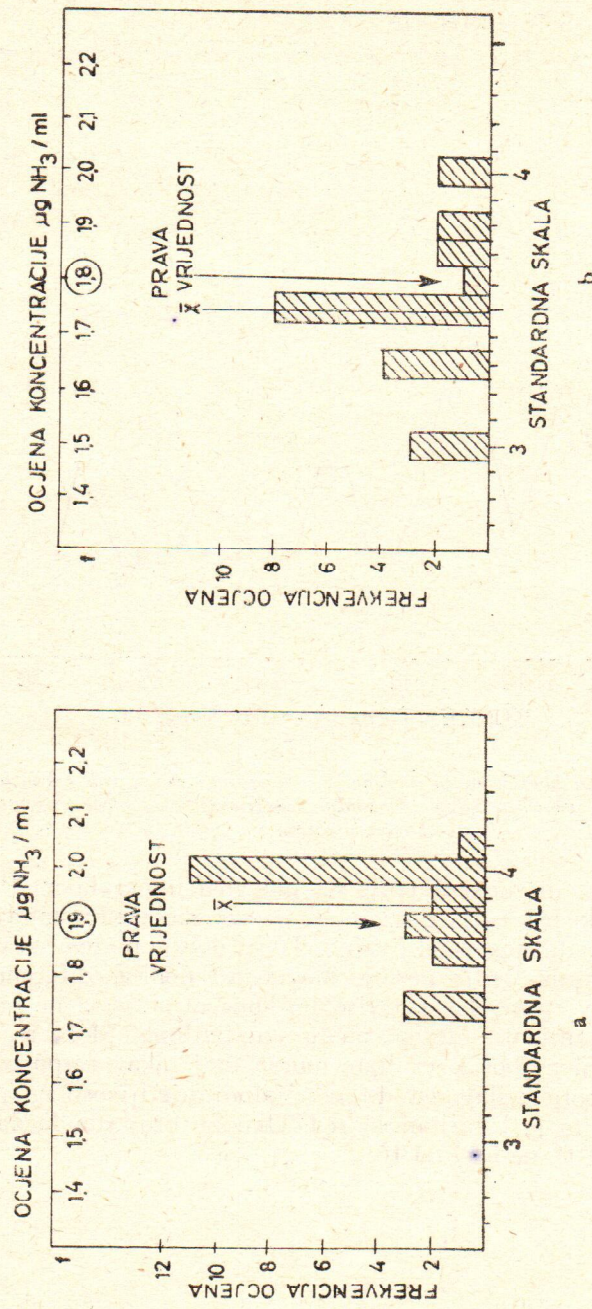


Slika 2. Rezultati 22 ispitanika pri ocjenjivanju koncentracije amonijaka u 29 uzoraka uspoređivanjem intenziteta obojenosti s ekvidistantnim nizom od 6 standarda

Fig. 2. Ammonia concentration estimates of 29 samples made by 22 observers by comparing the colour intensity with a series of 6 standards

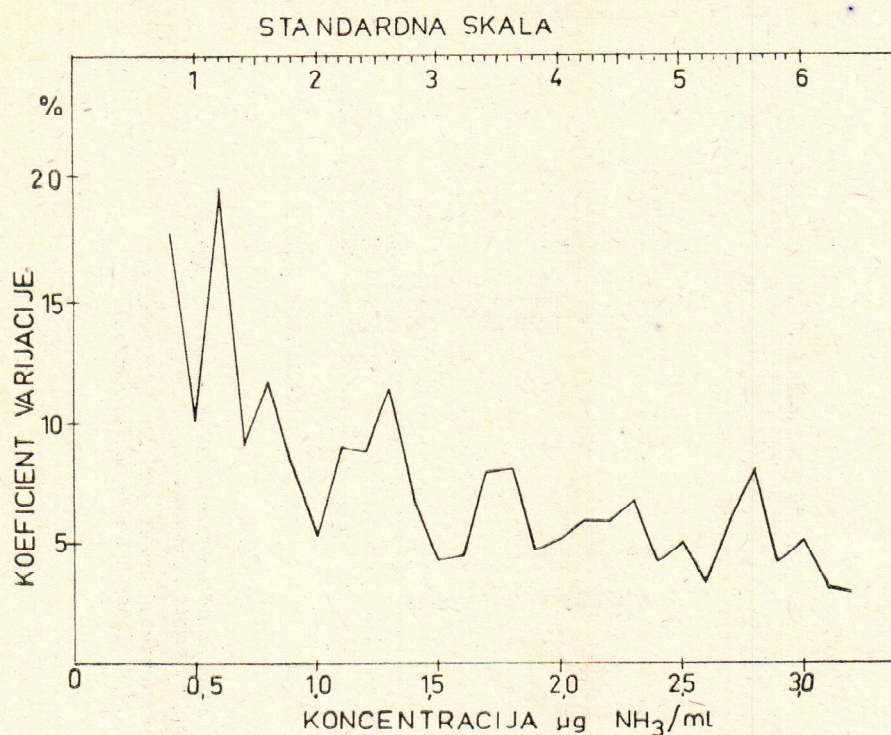
Budući da na terenu ne procjenjujemo koncentraciju uzorka na temelju srednje ocjene grupe ocjenjivača nego na temelju pojedine ocjene jednog ocjenjivača, modalna vrijednost bolje reprezentira očekivanu ocjenu negoli aritmetička sredina.

Iz rezultata se vidi da su ispitanici bili najčešće skloni poistovetiti uzorak s najbližim standardom ili ga smjestiti tačno na polovicu intervala između dva standarda. Prema tome iz empirijske granice, unutar kojih se može očekivati da se nalazi prava vrijednost, ocjena $\pm 1/2$ intervala među standardima. Nije, naime, vjerojatno da će ispitanik još više precijeniti ili potcijeniti uzorak nego što mu to omogućuje identifikacija s naj-



Slika 3. Frekvencije ocjena za uzorke amonijaka koncentracije 1,9 µg/ml (a) i 1,8 µg/ml (b) u odnosu na položaj standarda

Fig. 3. Frequency of concentration estimates of samples with 1.9 µg. NH₃/ml. (a) respectively 1.8 µg. NH₃/ml. (b) in relation to the position of standards



Slika 4. Odnos između koeficijenata varijacije ocjena za neki uzorak i koncentracije
 Fig. 4. The relationship between variation coefficient of sample estimate and concentration

bližim standardom ili zaokruživanje na polovicu intervala među standardima. Teoretski bi se dakle suzivanjem razmaka među standardima morala postići veća tačnost ocjenjivanja. To se, doista, može očekivati pri nižim koncentracijama gdje postoji mogućnost dobrog diferenciranja malih razlika u svjetlini, dok pri visokim koncentracijama ne bi imalo mnogo smisla smanjivati interval među standardima. Može se, dakle, pretpostaviti da bi najbolje rezultate morao dati takav raspored standarda koji je najbolje prilagođen diferencijalnoj osjetljivosti za svjetline određene boje, a to je logaritamski red. Ukupan broj standarda ne bi smio biti prevelik, tj. ne veći od 10.

III Ocjenjivanje intenziteta obojenosti otopina sa tri standardna niza različita rasporeda

Materijal i metode

Pokusi sa crvenom azobojom, koju daje dušikov dioksid sa Saltzmanovim reagensom, bili su tako organizirani da bi provjerili zaključke na temelju dosadašnjih rezultata.

20 uzoraka od 0,4 do 4,2 $\mu\text{g NO}_2$ po 10 ml otopine (E: 0,044–0,458) u razmaku od 0,2 $\mu\text{g NO}_2/10$ ml (E: 0,022) uspoređivali su ispitanici u toku 3 uzastopna radna dana sa 3 različita niza standarda. Prvog dana uzorke su uspoređivali sa standardnim nizom A: 5 standarda u jednakim razmacima, koncentracije 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 $\mu\text{g NO}_2/10$ ml (razmak izražen u E: 0,109); drugog dana sa standardnim nizom B: 8 standarda u jednakim ali užim razmacima, koncentracije 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 i 4,0 $\mu\text{g}/10$ ml (razmak u E: 0,0545) i trećeg dana sa standardnim nizom C: 8 standarda koncentracije 0,35, 0,5, 0,7, 1,0, 1,4, 2,0, 2,8 i 4,0 $\mu\text{g NO}_2/10$ ml (E: 0,058–0,436), tj. u logaritamskom redu opće formule: $\log x_n = \log x_1 + a(n - 1)$. U konkretnom slučaju x_1 bio je 0,35, a a 0,15.

Ocjenjivanje su vršili ispitanici srednjoškolske ili akademske naobrazbe. Ostali uvjeti ispitivanja bili su isti kao i prije.

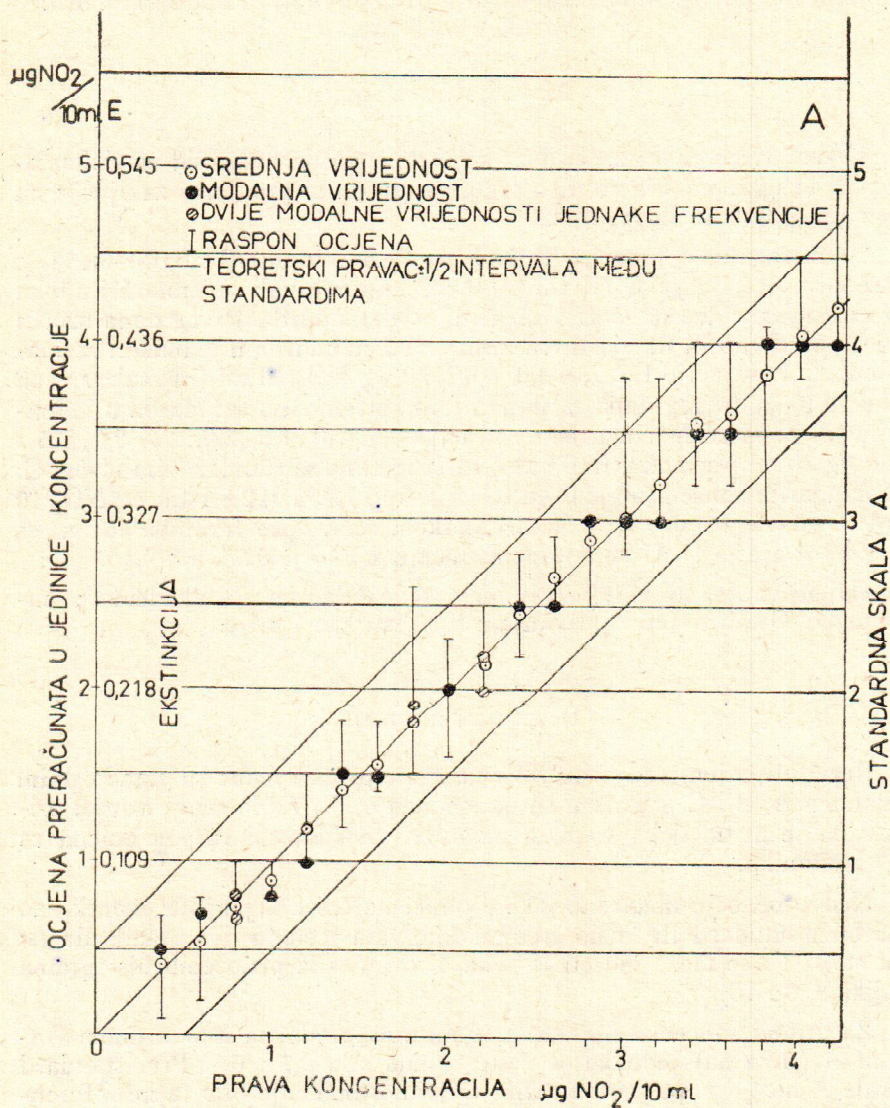
Rezultati i diskusija

Rezultati ocjenjivanja uzoraka na temelju usporedbe sa standardnim skalama A, B i C prikazani su na slikama 5, 6 i 7. Za svaki uzorak prikazana je aritmetička sredina, modalna vrijednost i raspon ocjena za 17 ispitanika.

Nedvojbeno je dokazano da ispitanici najčešće ocjenjuju uzorak kao najbliži standard ili tačno sredinu intervala između dva standarda (st ili $st_{1/2}$). To se može vidjeti iz slika 5, 6 i 7, i iz priloženih histograma (slike 8, 9 i 10).

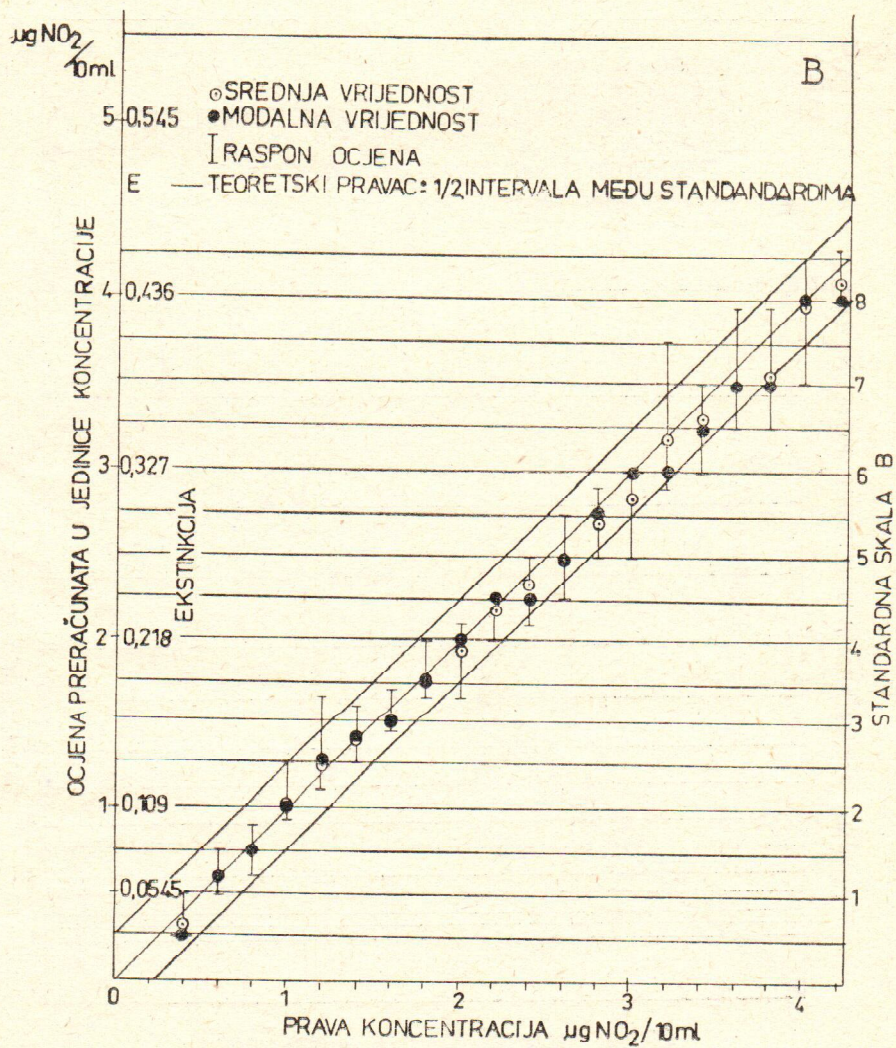
Za uzorak koncentracije 0,8 $\mu\text{g}/10$ ml u usporedbi sa standardnom skalom A (slika 8a) jednako su česte ocjene bile 0,7 i 0,8. Prvi standard skale A bio je 1, pa prema nižim vrijednostima nije bilo tačke referencije. Za isti uzorak u usporedbi sa skalom B (slika 8b) modalna je vrijednost bila 1,5 (0,75 $\mu\text{g}/10$ ml), dakle tačno na polovini intervala između standarda 1 i 2. U usporedbi sa skalom C (slika 8c) modalna vrijednost je bila 3 (0,7 $\mu\text{g}/10$ ml), dakle identična sa jednim od standarda.

Za uzorak koncentracije 2,0 $\mu\text{g}/10$ ml imale su sve tri standardne skale po jedan standard te vrijednosti i sve tri modalne vrijednosti padaju u istu tačku (slika 9a, b i c).



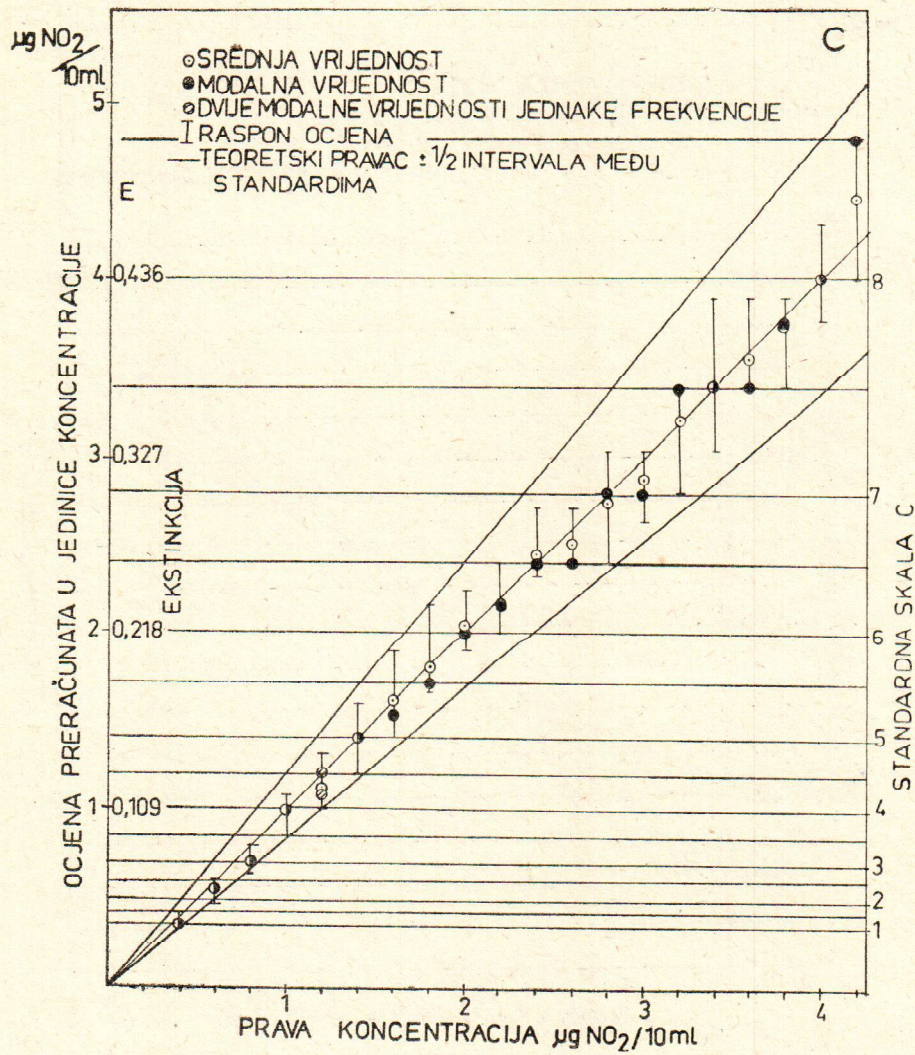
Slika 5. Rezultati 17 ispitanika pri ocjenjivanju koncentracije NO_2 u 20 uzoraka usporedivanjem intenziteta obojenosti s ekvidistantnim nizom od 5 standarda (skala A)

Fig. 5. NO_2 concentration estimates of 20 samples made by 17 observers by comparing the colour intensity with a series of 5 equidistant standards (series A)



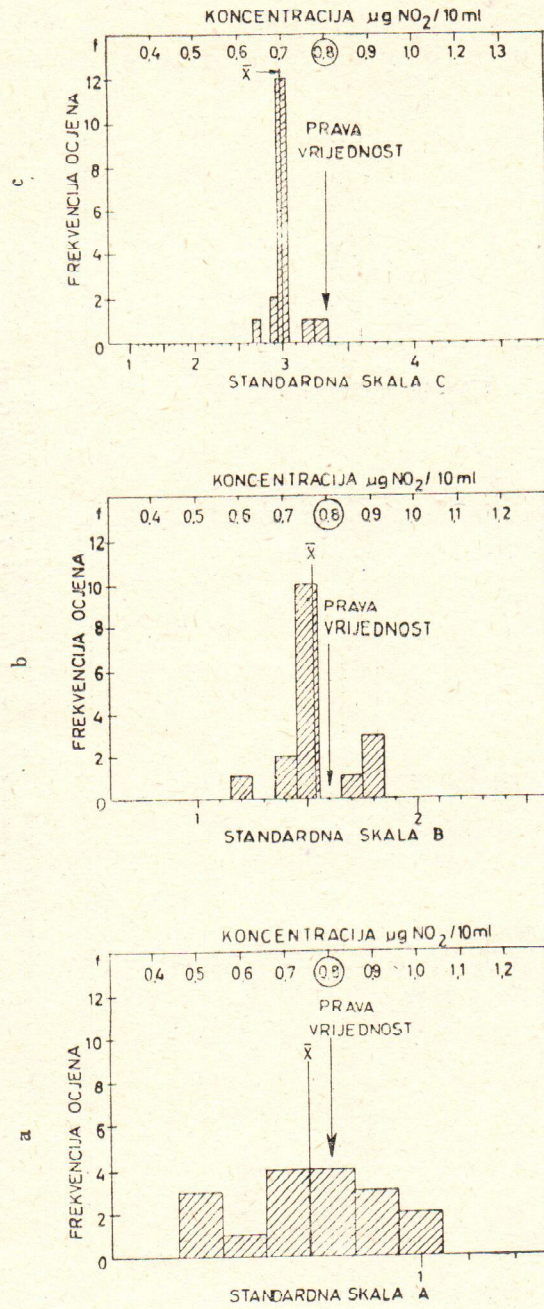
Slika 6. Rezultati 17 ispitanika pri ocjenjivanju koncentracije NO_2 u 20 uzoraka uspoređivanjem intenziteta obojenosti s ekvidistantnim nizom od 8 standarda (skala B)

Fig. 6. NO_2 concentration estimates of 20 samples made by 17 observers by comparing the colour intensity with a series of 8 equidistant standards (series B)

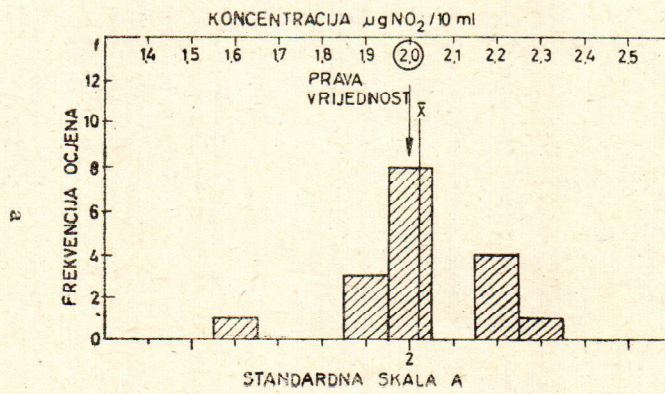
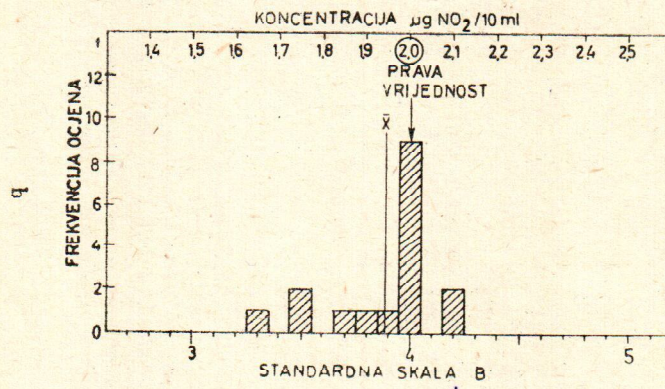
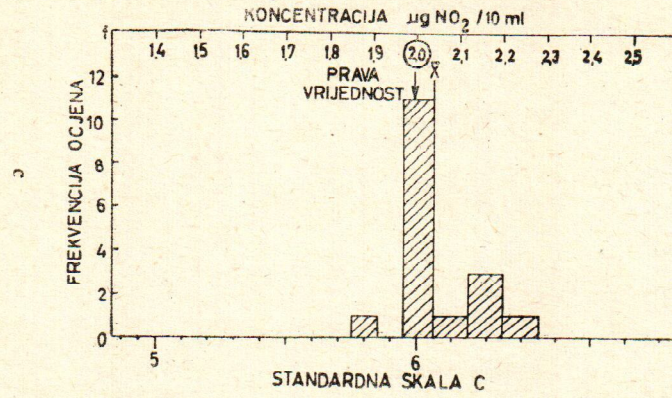


Slika 7. Rezultati 17 ispitnika pri ocjenjivanju koncentracije NO_2 u 20 uzoraka uspoređivanjem intenziteta obojenosti s logaritamskim nizom od 8 standarda (skala C)

Fig. 7. NO_2 concentration estimates of 20 samples made by 17 observers by comparing the colour intensity with logarithmic series of 8 standards (series C)

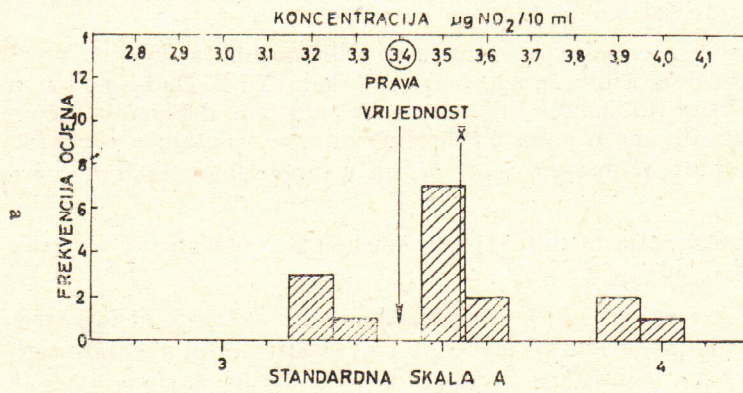
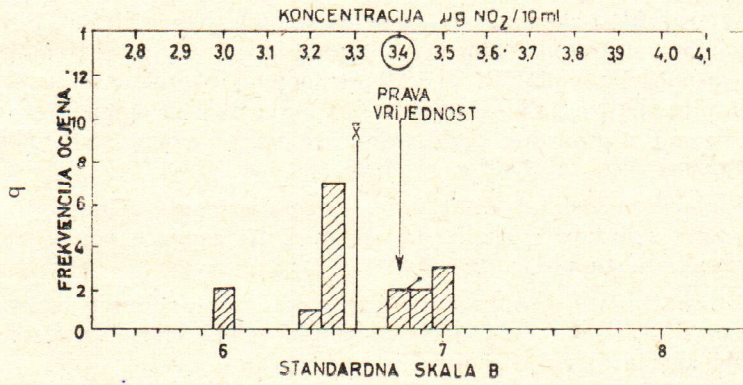
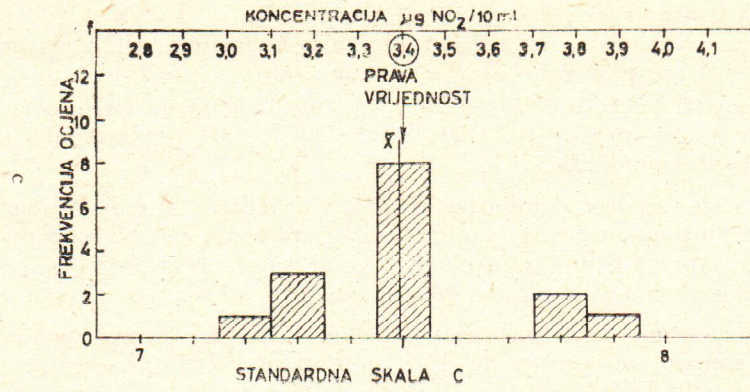


Slika 8. Frekvencija ocjena za uzorak koncentracije 0,8 µg. NO₂/10 ml u odnosu na položaj standarda u skali A (a), skali B (b) i skali C (c)
 Fig. 8. Frequency of concentration estimates of the sample with 0.8 µg. NO₂/10 ml. in relation to the position of standards in the series A (a), B (b) and C (c)



Slika 9. Frekvencija ocjena za uzorak koncentracije $2.0 \mu\text{g NO}_2 / 10 \text{ ml}$ u odnosu na položaj standarda u skali A (a), skali B (b) i skali C (c)

Fig. 9. Frequency of concentration estimates of the sample with $2.0 \mu\text{g NO}_2 / 10 \text{ ml}$ in relation to the position of standards in the series A (a), B (b) and C (c)



Slika 10. Frekvencija ocjena za uzorak koncentracije $3.4 \mu\text{g NO}_2/10\text{ ml}$ u odnosu na položaj standarda u skali A (a), skali B (b) i skali C (c).
 Fig. 10. Frequency of concentration estimates of the sample with $3.4 \mu\text{g NO}_2/10\text{ ml}$ in relation to the position of standards in the series A (a), B (b) and C (c).

Za uzorak koncentracije $3,4 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ u usporedbi sa skalom A (slika 10a) modalna vrijednost je bila 3,5, dakle na polovini intervala između standarda 3 i 4; u usporedbi sa skalom B (slika 10b) 6,5 ($3,25 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$), dakle na polovici između standarda 6 i 7 (druga ocjena po frekvenciji bila je 7), a sa skalom C (slika 10c) 7,5 ($3,4 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$), dakle polovica intervala između standarda 7 i 8.

Bez obzira na raspored standarda, modalna vrijednost se u najvećem broju slučajeva podudarala sa standardom ili sredinom intervala među standardima, i to uz primjenu skale A i C za 15 od 20 uzoraka, a uz primjenu skale B za 18 od ukupno 20 uzoraka.

Ako simplificiramo problem i pretpostavimo da je za svaku od mogućih ocjena jednaka vjerojatnost da će je ispitanik upotrijebiti kao ocjenu nekog uzorka – budući da su uzorci bili jednolično raspoređeni po cijelom području standardne skale – onda se u svakih 10 mogućih ocjena nalazi po jedna koja odgovara standardu i po jedna na polovici intervala, pa će vjerojatnost da modalna vrijednost bude baš st ili $st_{1/2}$ biti 1 : 4. Ako se ova pretpostavka uzme kao baza za određivanje očekivanih frekvencija raspodjele modalnih vrijednosti ocjena uzoraka, onda je sklonost ispitanika da uzorke poistovećuju sa standardom ili ocjene, izražene u jedinicama standardne skale, zaokruže na polovicu, statistički značajna na razini većoj od 99,9% ($\chi^2 : 144$).

Skala C imala je nedostatak da se samo 9 uzoraka moglo tačno ocijeniti u dijelovima standardne skale, dok su najbolje moguće ocjene za ostalih 11 uzoraka odstupale za 0,95–1,82%.

Sa druge strane, svih 9 uzoraka koji su se mogli tačno ocijeniti odgovarali su tačno ili st ili $st_{1/2}$, tako da je postojala velika vjerojatnost da će ih ispitanici doista tačno ocijeniti.

Primjenom skala A i B moglo se je doduše svih 20 uzoraka ocijeniti tačno u jedinicama standardne skale, ali su samo 4 uzorka odgovarala tačno standardu (ni jedan $st_{1/2}$).

Ove činjenice otežavaju direktnu usporedbu rezultata dobivenih primjenom skale C sa rezultatima uz primjenu skala A i B. Da bismo barem po jednom kriteriju izjednačili vrijednost rezultata dobivenih raznim skalama, tretirali smo u onim postupcima gdje se uzimaju u obzir frekvencije rezultata, najbolje moguće ocjene u usporedbi sa skalom C, kao tačne ocjene.

Analiza frekvencija tačnih ili najboljih mogućih ocjena za sve ispitanike dana je na tablici 1.

Iz tablice se vidi da, iako je standardnom skalom C dobiveno najviše tačnih (ili najboljih mogućih) ocjena, odnos realiziranih i ukupno mogućih tačnih ocjena jednakih st ili $st_{1/2}$ za sve standardne skale podjednak. Realizacija ostalih tačnih ocjena bila je najlošija za skalu B; to se čini

Tablica 1

Standardna skala	Broj tačnih ocjena jednakih st ili st ^{1/2}			Ostale tačne (ili najbolje moguće) ocjene		
	ukupno moguće	realizirano		ukupno moguće	realizirano	
		brojčano	%		brojčano	%
A	68	35	51,5	272	41	17,3
B	68	36	53,0	272	27	9,9
C	153	80	52,3	187	37	19,7

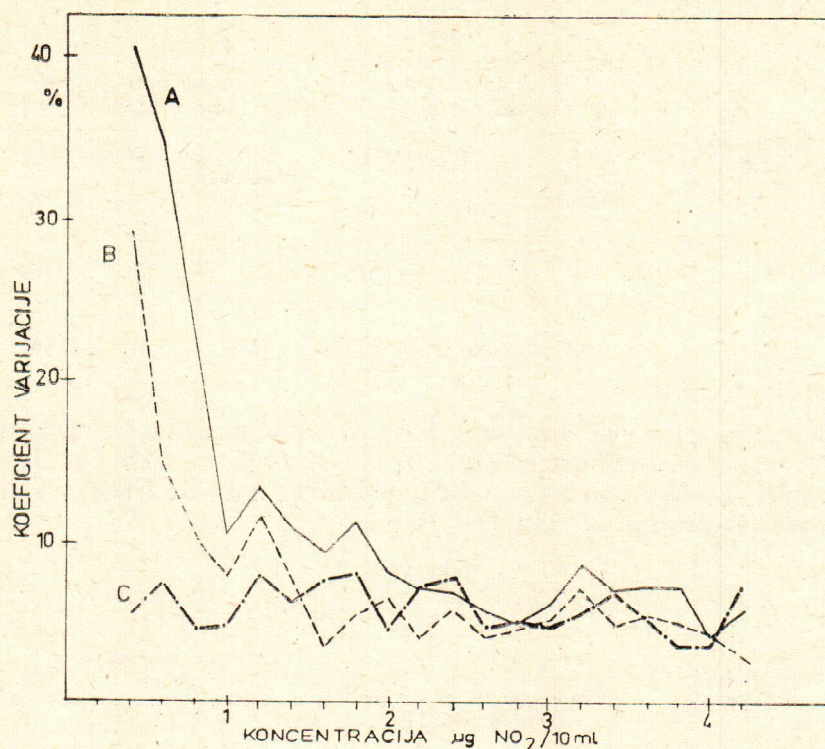
čudno, jer se pri uspoređivanju uzoraka sa uže grupiranim standardima očekivala veća tačnost ocjenjivanja. Iz tablice 2 vidi se, međutim, da su ispitanici uz uže grupirane standarde pokazivali još više izraženu sklonost poistovećivanju uzoraka sa st ili st^{1/2}.

Tablica 2

Standardna skala	Ocjene jednake st ili st ^{1/2}		
	Teoretski moguće tačne ocjene	realizirano bez obzira na tačnost	
		ukupno	%
A	68	150	220
B	68	218	320

No s druge strane, baš zbog toga što su standardi bili usko grupirani, apsolutna pogreška ocjenjivanja koja je pri tom učinjena nije bila velika, tako da je srednja pogreška pri ocjenjivanju sa skalom B manja negoli sa skalom A, koja je imala jednaki broj mogućih, ali veći broj realiziranih šansa za tačne ocjene od skale B. Time je opravdana pretpostavka da će uže grupirani standardi smanjiti u cjelini pogreške ocjenjivanja.

Srednja pogreška svih ispitanika pri usporedbi uzoraka sa skalom A je statistički značajno veća negoli pri usporedbi sa skalom B ($t = 2,89$, $P < 0,02$) i sa skalom C ($t = 3,63$, $P < 0,01$). Između rezultata dobivenih skalom B i C ne postoji značajna razlika u srednjoj apsolutnoj pogrešci, ali se primjenom logaritamske skale C znatno smanjuje raspršenje rezultata za niske koncentracije, tako da koeficijent varijacije koji pri usporedbi uzoraka s ekvidistantnim standardima naglo raste prema niskim koncentracijama, varira oko istog nivoa za logaritamsku skalu (slika 11).



Slika 11. Odnos između koeficijenta varijacije ocjena za neki uzorak i koncentracije za ekvidistantne standardne skale A, B i logaritamsku skalu C

Fig. 11. The relationship between the variation coefficient of a sample estimate and concentration for the equidistant series of standards A and B, and the logarithmic series C

Pretpostavka da su rezultati raspršeni oko pravih vrijednosti unutar granica $\pm 1/2$ intervala među standardima pokazala se ispravnom za skalu A i C (slika 5 i 7). Kod skale B je raspršenje ipak bilo nešto veće (8,5% rezultata pada izvan granica $\pm 0,25 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$). To pokazuje da se pri daljem jednoličnom suzivanju razmaka među standardima po cijeloj skali više ne bi mogle primijeniti ove empirijske granice pouzdanosti.

Sami su ispitanici imali utisak da njihove ocjene uzoraka u usporedbi sa skalom B pri višim intenzitetima obojenosti nisu bile tačne, jer su ih »usko« grupirani standardi u tom području koncentracija zbunjivali i otežavali im odluku zbog »prevelike sličnosti« u intenzitetu obojenosti zadnja 3 standarda. U području niskih koncentracija bili su im standardi ekvidistantnih skala »prerijetko« postavljeni, pa im nisu dali dovoljno oslonca za ocjenjivanje. Subjektivno su za ispitanike ekvidistantne skale A i B bile skale sa sve manjim razmacima, dok im je logaritamska skala

C davala utisak ekvidistantne skale. Ispitanici su bili zadovoljni sa skalom C, jer su imali utisak da mogu jednako dobro usporediti obojenost otopina u području svih intenziteta.

Prema svemu iznesenom, logaritamski je raspored standarda najpovoljniji za ocjenjivanje koncentracije atmosferskih onečišćenja na temelju uspoređivanja intenziteta obojenosti uzoraka sa standardima, jer omogućuje maksimalno iskorištenje mogućnosti čovjeka da razlikuje različite svjetline neke boje.

S obzirom na individualne razlike u sposobnosti procjenjivanja intenziteta obojenosti otopina, poželjno je izvršiti selekciju osoba koje će određivati koncentracije atmosferskih onečišćenja na temelju vizuelnog uspoređivanja uzoraka s nizom standarda. Analiziramo li relativne pogreške* svih ispitanika za sve uzorke primjenom standardne skale C, dobivamo podatke koji nam mogu poslužiti kao smjernice pri izboru tih osoba. Srednja relativna pogreška svih ispitanika za sve uzorke u usporedbi sa standardnom skalom C je 5,45%, a pogreške veće od 15% učinilo je 7 ispitanika ukupno 11 puta. Postavimo li zahtjev da osoba kojoj će biti povjeren posao vizuelnog ocjenjivanja intenziteta obojenosti uzoraka, ne bi smjela biti lošija od prosjeka 17 ispitanika koji su sudjelovali u opisanom ispitivanjima, onda pri testiranju kandidata sa 20 uzoraka u usporedbi sa standardnom skalom C, kao u opisanom pokusu, zadovoljavaju oni kandidati kojih srednja relativna pogreška ocjenjivanja nije veća od 5,5%, a ni jedna pojedina ocjena ne odstupa od prave vrijednosti za više od 15%. Ako je izbor ograničen, onda je minimalni kriterij da ni jedna ocjena kandidata ne pada izvan granica $\pm \frac{1}{2}$ intervala među standardima oko prave vrijednosti.

ZAKLJUČAK

1. Najpovoljniji raspored standarda za ocjenjivanje obojenosti otopina vizuelnim uspoređivanjem je logaritamski, jer je prilagođen diferencijalnoj osjetljivosti za svjetline određene boje. Uz takav raspored standarda relativna tačnost ocjenjivanja podjednaka je za cijelo područje koncentracija obuhvaćeno standardnom skalom.

2. Poželjno je izvršiti selekciju osoba koje će izvršiti vizuelno uspoređivanje intenziteta obojenosti otopina u svrhu određivanja koncentracije atmosferskih onečišćenja, testiranjem uz definirane uvjete. Pri uspoređivanju 20 uzoraka sa standardnom skalom C, kao u opisanom pokusu,

* Kako je postojala izrazita sklonost ispitanika da uzorke identificiraju sa standardima ili ih smještaju tačno na polovicu intervala između dva standarda, nije bilo opravdano primijeniti uobičajene statističke postupke izračunavanja regresijskog pravca i granica pouzdanosti.

naročito zadovoljavaju oni kandidati kojih srednja relativna pogreška ocjenjivanja nije veća od 5,5%, a nemaju ni jedne pogreške veće od 15%. U najmanju ruku treba isključiti one kandidate čije ocjene odstupaju od pravih vrijednosti za više od $\pm 1/2$ intervala među standardima.

Literatura

1. Kolthoff, I. M., Sandell, E. B.: Textbook of Quantitative and Inorganic Analysis, III. Ed., MacMillan, New York 1952, str. 620.
2. Department of Scientific and Industrial Research, Methods for Detection of Toxic Gases in Industry, H. M. Stationery Office, London, Leaflet No. 4 i 5.
3. Strafford, N., Strouts, C. R. N., Stubbings, W. V.: The Determination of Toxic Substances in Air, Heffer, Cambridge, 1956.
4. Alekseeva, M. W., Andronov, B. E., Gurvic, S. S., Žitkova, A. C.: Opređenje vrednih vešestv v vozduhe proizvodstvenih pomeščenij, Goshimizdat, Moskva 1954.
5. Zurlo, N., Metrico, L.: Med. Lav., 51 (1960) 273.
6. Patty, F. A., Petty, G. M.: J. Ind. Hyg. Tox., 25 (1943) 361.

Summary

VISUAL ESTIMATION OF COLOUR INTENSITY

Application in colorimetric determination of the concentration of air contaminants

Factors were investigated influencing the accuracy of visual estimation of colour intensity of solutions, made by comparison with a limited number of standards. Investigations were carried out with the yellow coloured product of ammonia with Nessler's reagent and for the magenta coloured product of NO_2 with Saltzman's reagent.

Preliminary investigations have shown that: (1) the observers were not able to distinguish colour intensities if the optical density of the examined solution was greater than about 0,5, (2) there were marked differences among observers as to the ability of judging colour intensity, (3) most observers were inclined to identify the sample with a standard or to place it just in the middle between two standards, (4) in consequence of (3) relative errors for low concentrations were rather high.

On the basis of these results and taking into account Weber's law stating that the minimal noticeable difference between two stimuli and the basic stimulus are in a constant ratio over a wide range of intensities, the assumption was made that a logarithmic sequence of standards might prove best for practical visual colorimetry. Therefore, a logarithmic series of standards was prepared and compared with two different equidistant series.

Enabling the observer to make the best use of his ability to differentiate colour intensities, the logarithmic sequence of standards proved the best for this purpose. In addition, with the logarithmic series the relative error of estimation was of the same order over the whole range of concentrations covered by standards.

It is advisable to test candidates before using them as observers for visual colorimetry. With the logarithmic series performed, good observers are those making an average relative error below 5.5% and no error of individual estimation above 15%. The observers making estimates deviating from the theoretical value for more than $\pm 1/2$ the interval between standards, should be excluded.

*Institute for Medical Research,
incorporating the Institute of
Industrial Hygiene, Zagreb*

*Received for publication
April 27, 1964*