

تعیین کمی عدم قطعیت در اندازه‌گیری تجزیه‌ای

ویرایش سوم - ۲۰۱۲

Eurachem



تعیین کمی عدم قطعیت در اندازه‌گیری تجزیه‌ای

ویرایش سوم - ۲۰۱۲

Editors

S L R Ellison (LGC, UK)

A Williams (UK)

Composition of the Working Group*

EURACHEM members

A Williams *Chairman UK*

S Ellison *Secretary LGC, Teddington, UK*

R Bettencourt da

Silva

University of Lisbon, Portugal

W Bremser *BAM, Germany*

A Brzyski *Eurachem Poland*

P Fodor *Corvinus University of Budapest, Hungary*

R Kaarls *Netherlands Measurement Institute, The Netherlands*

R Kaus *Eurachem Germany*

B Magnusson *SP, Sweden*

E Amico di Meane *Italy*

P Robouch *IRMM, EU*

M Rösslein *EMPA St. Gallen, Switzerland*

A van der Veen *Netherlands Measurement Institute, The Netherlands*

M Walsh *Eurachem IRE*

W Wegscheider *Montanuniversitaet, Leoben, Austria*

R Wood *Food Standards Agency, UK*

P Yolci Omeroglu *Istanbul Technical University, Turkey*

قردانی

این سند، عمدتاً توسط گروه کاری مشترک EURACHEM/CITAC، با ترکیب نفرات مندرج در ستون سمت راست، تولید شده است. ویراستاران تشکر خود را از تمامی این افراد، سازمان‌ها و دیگر اشخاصی که با پیشنهادات، توصیه‌ها و کمک‌های خود سهمی در این مجموعه داشته‌اند اعلام می‌دارند.

«سیستم اندازه‌گیری ملی بریتانیا» نیز تا اندازه‌ای در تولید این راهنما نقش داشته است.

ترجمه به فارسی: محمد رحمانی

E-mail: momohumer@yahoo.com

ترجمه این اثر به معلم علم و اخلاق، دکتر سید مهدی گلایی تقدیم می‌شود.

مرجع CITAC:

این راهنما، راهنمای شماره ۴ CITAC است.

CITAC Representatives

A Squirrell *ILAC*

I Kuselman *National Physical Laboratory of Israel*

A Fajgelj *IAEA Vienna*

Eurolab Representatives

M Golze *BAM, Germany*

*Attending meetings or corresponding in the period 2009-2011

فهرست مطالب

۱.....	مقدمه مترجم.....
۴.....	مقدمه ویرایش سوم.....
۶.....	۱. محدوده مورد مطالعه و زمینه کاربردی.....
۷.....	۲. عدم قطعیت.....
۷.....	۱.۲. تعریف عدم قطعیت.....
۷.....	۲.۲. منابع عدم قطعیت.....
۷.....	۳.۲. مولفه‌های عدم قطعیت.....
۸.....	۴.۲. خطا و عدم قطعیت.....
۹.....	۵.۲. تعریف VIM3 از عدم قطعیت.....
۱۰.....	۳. اندازه‌گیری تجزیه‌ای و عدم قطعیت.....
۱۰.....	۱.۳. صحت‌گذاری متد.....
۱۱.....	۲.۳. راهنمای اجرای مطالعات آزمایشگاهی عملکرد متد.....
۱۲.....	۳.۳. قابلیت ردیابی.....
۱۳.....	۴. فرایند تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری.....
۱۵.....	۵. گام ۱. ویژگی اندازه‌ده.....
۱۷.....	۶. گام ۲. شناسایی منابع عدم قطعیت.....
۱۹.....	۷. گام ۳. تعیین کمی عدم قطعیت.....
۱۹.....	۱.۷. مقدمه.....
۱۹.....	۲.۷. روش تخمین عدم قطعیت.....
۲۰.....	۳.۷. ارتباط با مطالعات پیشین.....
۲۰.....	۴.۷. تخمین عدم قطعیت با کمی سازی مولفه‌های مجزا.....
۲۰.....	۵.۷. مواد مرجع گواهی‌دار کاملاً مناسب.....
۲۰.....	۶.۷. تخمین عدم قطعیت با استفاده از توسعه متد مشترک پیشین و داده‌های مطالعه صحت‌گذاری.....
۲۱.....	۷.۷. تخمین عدم قطعیت با استفاده از مطالعات صحت‌گذاری و توسعه درون سازمانی.....
۲۴.....	۸.۷. استفاده از داده‌های آزمون مهارت.....
۲۵.....	۹.۷. تخمین عدم قطعیت برای متدهای تجربی.....
۲۵.....	۱۰.۷. تخمین عدم قطعیت برای متدهای ویژه.....
۲۶.....	۱۱.۷. تعیین کمی مولفه‌های مجزا.....
۲۶.....	۱۲.۷. تخمین آزمایشی سهم‌های منفرد عدم قطعیت.....
۲۶.....	۱۳.۷. تخمین بر پایه دیگر نتایج یا داده‌ها.....
۲۷.....	۱۴.۷. مدل‌سازی از اصول تئوری.....
۲۷.....	۱۵.۷. تخمین بر اساس قضاوت.....
۲۸.....	۱۶.۷. معنادار بودن بایاس.....

۳۰.....	۸. گام ۴. محاسبه عدم قطعیت مرکب.....
۳۰.....	۱.۸. عدم قطعیت‌های استاندارد.....
۳۰.....	۲.۸. عدم قطعیت استاندارد مرکب.....
۳۲.....	۳.۸. عدم قطعیت بسط یافته.....
۳۴.....	۹. گزارش عدم قطعیت.....
۳۴.....	۱.۹. عمومی.....
۳۴.....	۲.۹. اطلاعات لازم.....
۳۴.....	۳.۹. گزارش عدم قطعیت استاندارد.....
۳۴.....	۴.۹. گزارش عدم قطعیت بسط یافته.....
۳۵.....	۵.۹. بیان عددی نتایج.....
۳۵.....	۶.۹. بازه‌های نامتقارن.....
۳۵.....	۷.۹. انطباق در برابر حدود.....
۳۷.....	پیوست A: مثال‌ها.....
۳۹.....	مثال A1: تهیه یک استاندارد کالیبراسیون.....
۴۵.....	مثال A2: استانداردسازی محلول هیدروکسید سدیم.....
۵۵.....	مثال A3: تیتراسیون اسید - باز.....
۶۴.....	مثال A4: تخمین عدم قطعیت از مطالعات صحت‌گذاری درون سازمانی؛ تعیین آفت‌کش‌های ارگانوفسفر در نان.....
۷۶.....	مثال A5: تعیین کادمیوم آزاد شده از ظروف سرامیکی به کمک طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS).....
۸۵.....	مثال A6: تعیین فیبر خام در خوراک دام.....
	مثال A7: تعیین مقدار سرب در آب با استفاده از رقیق‌سازی ایزوتوپی دوپل و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای کوپل شده القایی.....
۹۳.....	
۱۰۰.....	پیوست B: تعاریف.....
۱۰۳.....	پیوست C. عدم قطعیت‌ها در پروسه‌های آنالیزی.....
۱۰۴.....	پیوست D. آنالیز منابع عدم قطعیت.....
۱۰۶.....	پیوست E. روش‌های آماری مفید.....
۱۰۶.....	E.1 توابع توزیع.....
۱۰۸.....	E.2 متد صفحه گسترده برای محاسبه عدم قطعیت.....
۱۱۰.....	E.3 تخمین عدم قطعیت با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو.....
۱۱۷.....	E.4 عدم قطعیت‌های ناشی از کالیبراسیون کمترین مربعات خطی.....
۱۱۹.....	E.5 مستندسازی عدم قطعیت وابسته به مقدار آنالیت.....
۱۲۳.....	پیوست F. عدم قطعیت اندازه‌گیری در حد تشخیص / حد تعیین.....
۱۲۸.....	پیوست G: منابع متداول و مقادیر عدم قطعیت.....
۱۳۴.....	پیوست H. کتاب‌نامه.....

بسمه تعالی

«و ما قدروا الله حق قدره.» (زمر/۶۷)

«وقتی شما بتوانید آنچه را که در موردش صحبت می‌کنید، اندازه‌گیری کرده و آن را با عدد و رقم بیان کنید، موضوع صحبت خود را درک می‌کنید، در غیر این صورت دانش شما ناچیز بوده و رضایت‌بخش نیست.»
(لرد کلونین)

همه ما، چه بخواهیم چه نخواهیم، با اندازه‌گیری سروکار داریم. بسیاری از تصمیم‌های مهم ما بر اساس اندازه‌گیری اتخاذ می‌شوند. اندازه‌گیری‌ها در تضمین کیفیت پروسه‌های ساخت و تولید، در تست دوپینگ ورزشکاران، در GPSها، ساخت سلاح‌های مدرن، تشخیص بیماری‌ها و بسیاری موارد دیگر نقش اصلی و محوری را بازی می‌کنند. طبق آمار سال ۱۹۹۸، تنها برای اندازه‌گیری‌های شیمیایی جهت تشخیص پزشکی، حدود ۳/۱ میلیارد دلار آمریکا در ایالات متحده و اتحادیه اروپا هزینه شد. از سوی دیگر علم امروز بشر به جایی رسیده که برای کشف پدیده‌های جدید، به اندازه‌گیری‌های هر چه دقیق‌تر نیاز است.

تجارت جهانی باز هم بیشتر به اندازه‌گیری‌ها وابسته است. مثلاً مقدار نفتی که توسط کشتی‌های نفت‌کش از جنوب ایران و دمای حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد، به کشورهای اروپایی صادر می‌شود را در نظر بگیرید. اصول اندازه‌گیری آن دقیقاً شبیه ایستگاه‌های پمپ بنزین است که مقدار فلو را برای تعیین حجم اندازه‌گیری می‌کنند. نفت‌کش‌های عظیم‌الجثه پیشرفته می‌توانند تا ۴۵۰۰۰۰ تن نفت را حمل کنند. اگر اندازه‌گیری فلو انحراف ۱٪ داشته باشد، مقدار نفت حمل شده با این تانکر می‌تواند تا ۴۵۰۰ تن تغییر یابد! اگر قیمت هر بشکه نفت را ۱۰۰ دلار فرض کنیم، یک تن نفت حدود ۷۳۵ دلار ارزش خواهد داشت. (یک تن نفت حدود ۷/۳۳ بشکه است). بنابراین انحراف در قیمت نفت بر اثر اندازه‌گیری ناکارآمد می‌تواند حدود $\frac{3}{3} \approx 733 \times 4500$ میلیون دلار آمریکا شود. بدین ترتیب خریدار در واقع تقریباً حدود ۳ میلیون دلار کمتر یا بیشتر بابت نفت خریداری شده پرداخت خواهد کرد!

اندازه‌گیری‌ها همین‌طور نقش برجسته‌ای را در محافظت از سلامتی انسان ایفا می‌کنند. برای مثال، بررسی کیفیت آب آشامیدنی به شدت به اندازه‌گیری‌ها وابسته است. لوله‌های آب معمولاً از فولاد زنگ‌نزن ساخته می‌شوند و ممکن است بسته به نوع فرایند تولید که با گذشت زمان تغییر می‌کند، حاوی مقادیر مختلفی از سرب باشند. از آنجا که دوره نیمه‌عمر سرب در استخوان‌های انسان حدود ۲۰-۱۰ سال است، اهمیت تعیین سرب باز هم بیشتر مطرح می‌شود. بخاطر همین، لازم است مقدار سرب در آب آشامیدنی به طور پیوسته کنترل شود. دپارتمان محیط زیست آلمان مقدار ۲۵ میکروگرم بر لیتر سرب آب را به عنوان حد بالای میزان سرب تعریف می‌کند. اما حد ۲۵ میکروگرم بر لیتر سرب آب آشامیدنی دقیقاً چه معنایی دارد؟ چه وقتی باید در مورد کیفیت آب آشامیدنی نگران بود؟ آیا ما

می‌بایست تمام لوله‌های آب شهر و منزل قدیمی خود را فقط بخاطر اینکه یک اندازه‌گیری تک، مقداری بالاتر از حد معین را نشان می‌دهد، تعویض کنیم؟ آیا ما مجاز هستیم آنقدر اندازه‌گیری انجام دهیم تا یک نتیجه اندازه‌گیری، احتمالاً تصادفی، زیر حد واقع شود؟ و چطور می‌بایست یک چنین اندازه‌گیری‌های تکراری را تجزیه و تحلیل کنیم؟

سؤالات مشابهی هم در رابطه با ساخت محصولات با تکنولوژی بالا می‌تواند مطرح شود. برای مثال، دقت پروسه تولید نقش کلیدی در ماشین‌های مسابقه‌ای فرمول یک ایفا می‌کند. در اینجا با دور موتور ۲۰۰۰۰ دور بر دقیقه سروکار داریم.

تشخیص پزشکی نیز بر اساس نتایج اندازه‌گیری‌ها و همینطور نحوه درمان بر اساس این تشخیص طراحی می‌شود. یک نتیجه اندازه‌گیری با کیفیت ضعیف می‌تواند به تشخیص غلط منجر شود که آن هم به نوبه خود منجر به نحوه درمان غلط خواهد شد. از این رو اندازه‌گیری‌های با صحت ضعیف می‌توانند به تصمیم‌های غلط منجر شوند که حتی ممکن است حیات فرد را به خطر بیندازند.

مثال‌های ارائه شده در بالا نیاز به نتایج اندازه‌گیری با اطمینان بالا دارند، اما متأسفانه اطلاعات بدست آمده از اندازه‌گیری‌های خام، به ندرت می‌توانند کامل باشند. در واقع، یک سری از اندازه‌گیری‌ها با پارامتر یکسان ممکن است به مقادیری منجر شوند که دقیقاً مشابه مقادیر نتایج اندازه‌گیری شده قبلی نباشند. بنابراین یک نتیجه بدون ارائه میزان اطمینان‌پذیری نمی‌تواند منتشر و یا مورد مقایسه و بررسی قرار گیرد، زیرا هنوز یک نتیجه قلمداد نمی‌شود! از سوی دیگر نشان دادن برازش هدف یک نتیجه اندازه‌گیری با ارائه معیاری از اطمینان الزامی است. این، یعنی ارائه میزانی که انتظار می‌رود تا در آن محدوده، یک نتیجه بتواند بدون ملاحظه متدهای مورد استفاده، با نتایج دیگر مطابقت و هم‌خوانی داشته باشد. یک معیار مفید در این زمینه، ارائه عدم قطعیت اندازه‌گیری است که داده‌های خام ما را به داده‌های معنادار تبدیل می‌کند.

بدین ترتیب در ادامه جمله لرد کلونین می‌توان اضافه کرد که شما وقتی اندازه‌گیری را درک خواهید کرد که عدم قطعیت را بفهمید.

شاید بتوان تاریخ ۱۹۹۵ و انتشار GUM از سوی ISO را نقطه شروع رسمی برای محاسبه عدم قطعیت اندازه‌گیری کل برای هر گونه اندازه‌گیری آنالیزی فرض کرد که تا به امروز پیشرفت‌های زیادی به همراه داشته است.

این راهنما که در نوع خود در محاسبه کمی عدم قطعیت در آنالیزهای شیمیایی کم‌نظیر است، توسط اعضای برجسته گروه کاری یوراکم و سیتک، تدوین و در اختیار علاقمندان قرار گرفته است. هر چند که نسخه بهتر آن نسخه انگلیسی است، با این حال ترجمه ویرایش دوم آن به زبان‌های دیگر نیز وجود دارد. از آنجا که شرط پذیرش و انتشار مقالات علمی در آینده نه چندان دور، ذکر عدم قطعیت اندازه‌گیری می‌باشد؛ و از طرف دیگر جدی بودن بحث عدم قطعیت در محافل علمی؛ و همچنین احساس نیاز فارسی‌زبان‌ها جهت آشنایی با این مقوله، کار ترجمه این اثر انجام شد.

دقیق بودن واژه‌های مورد استفاده در علم اندازه‌شناسی کار ترجمه را سخت‌تر می‌کند و علی‌رغم کمبود واژه‌نامه‌های معتبر در این زمینه، سعی شده است تا آنجا که امکان دارد از معادل‌های مناسب استفاده شود. برای مثال واژه‌های "accuracy" و "trueness" را در نظر بگیرید که هر یک معنای آماری متفاوت و معینی دارند. (تعریف دقیق آنها در مراجع مربوطه آمده است). در این ترجمه، به ترتیب برای آنها از معادل‌های «صحت» و «درستی» استفاده شده است. این در حالی است که واژه "correctness" هم در زبان انگلیسی وجود دارد! همچنین واژه "spike" که در روش‌های افزایش استاندارد و روش‌های استخراج و بازیابی به کار رفته، در انگلیسی هم به صورت اسم و هم به شکل فعل آمده است و

برگرداندن آن به زبان فارسی سادگی و روانی متن را بر هم خواهد زد، لذا در این مورد خاص با توجه به معادل‌های به کار رفته دیگر در کتاب‌های ترجمه شده برای این واژه (همانند نمونه آلوده شده یا تقویت شده)، صرفاً جهت روان‌تر شدن ترجمه، بسته به مورد از معادل‌های «نشانه»، «نمونه نشان‌دار» و «نشانه‌گذاری» استفاده شده است. یا در مورد واژه “bias” که در آمار برای آن معادل «اریب، گرایش» را در نظر می‌گیرند؛ با توجه به مصطلح بودن این واژه بین اهل فن و روان‌تر شدن ترجمه، خود کلمه «بایاس» ترجیح داده شد. از سوی دیگر برای روانی ترجمه، نسخه‌های فرانسه و آلمانی ویرایش دوم راهنما نیز مدنظر قرار گرفت.

با این حال بی‌شک این ترجمه خالی از نقص نبوده و خوشحال می‌شوم تا انتقادات و نظرات خوانندگان نکته‌سنج را در این زمینه جویا شوم.

در پایان بر خود لازم می‌دانم تا از آقای پروفسور وکشاید، رئیس وقت یوراکم و نیز پروفسور هیبرت، از اعضای برجسته آیوپاک بخاطر راهنمایی‌های ایشان در زمینه انتقال مفاهیم اندازه‌شناسی در شیمی تجزیه تشکر ویژه خود را ابراز کنم. ایشان علی‌رغم مشغله بسیار، همواره پاسخگوی پرسش‌های اینجانب حین ترجمه بوده‌اند.

و من الله توفیق
محمد رحمانی

مقدمه ویرایش سوم

تصمیم‌های مهم زیادی بر اساس نتایج آنالیزهای کمی شیمیایی گرفته می‌شوند، برای مثال، نتایج به دست آمده می‌توانند در تخمین میزان بهره، بازبینی مواد در برابر ویژگی‌ها یا حدود قانونی ذکر شده یا تخمین ارزش مالی مورد استفاده قرار گیرند. هر وقت که قرار باشد تصمیم‌ها بر اساس نتایج آنالیز اتخاذ شوند، مهم است که تا حدی دلایل و نشانه‌هایی درباره کیفیت نتایج آزمایشگاهی در اختیار داشته باشیم، بدین معنی که تا چه حد می‌توان به نتایج مورد نظر با توجه به هدف مربوطه اعتماد داشت. استفاده‌کنندگان نتایج آنالیزهای شیمیایی و بخصوص آن زمینه‌هایی که با تجارت بین‌الملل سر و کار دارند، رفته رفته تحت فشار قرار می‌گیرند تا تلاش‌های تکراری خود برای رسیدن به نتایج غیرقابل اطمینان را حذف کنند. در همین راستا، اطمینان از داده‌های بدست آمده در خارج از سازمان استفاده‌کننده از نتایج، پیش‌شرط لازم برای تحقق این هدف است. در حال حاضر، در بعضی از بخش‌های مرتبط با شیمی تجزیه، نوعی الزام رسمی (اغلب قانونی) برای آزمایشگاه‌ها وجود دارد که می‌بایست اقدامات تضمین کیفیتی را که قادر به انجام آن هستند، در بخش خود وارد نمایند تا بتوانند داده‌های کیفیتی مورد نظر را فراهم و از درستی آنها اطمینان حاصل کنند. این اقدامات شامل: استفاده از روش‌های معتبر آنالیز، استفاده از روش‌های کنترل کیفیتی داخلی تعریف شده (Q.C)، مشارکت در برنامه‌های آزمون مهارت (PT)، تأییدیه‌های بر پایه ISO/IEC 17025 [H.1] و ایجاد روشی برای ردیابی نتایج اندازه‌گیری‌ها، می‌باشند.

تاکنون در شیمی تجزیه، تأکید بیشتر بر دقت نتایج بدست آمده از یک روش خاص مطرح بوده تا قابلیت ردیابی آن نتایج به یک استاندارد معین یا واحد SI، که این وضع منجر به استفاده از «متدهای رسمی» جهت پاسخ به الزامات تجاری و قانونی شده است. همان طور که یک الزام رسمی برای ثبت اطمینان نتایج وجود دارد، این نکته را هم نباید فراموش کرد که نتیجه یک اندازه‌گیری می‌بایست قابل ردیابی به رفرنس‌های معین، نظیر واحدهای SI یا مواد مرجع، (حتی موقع استفاده از یک روش تجربی یا روش عملیاتی تعریف شده) باشد. (بخش ۵.۴). راهنمای Eurachem/CITAC با عنوان «ردیابی اندازه‌گیری‌های شیمیایی» [H.9]، توضیح می‌دهد که چطور ردیابی اندازه‌گیری شیمیایی در روش‌های تعیین‌شده عملیاتی اجرا می‌شود.

در نتیجه این الزامات، شیمیدان‌ها هم به سهم خود تحت فشار قرار گرفته‌اند تا کیفیت نتایج خود و بخصوص برازش نتایج بدست آمده برای هدف مربوطه را با ارائه یک میزان اطمینان روی نتایج نشان دهند. معمولاً در اینجا انتظار می‌رود تا بدون ملاحظه روش‌های آنالیزی مورد استفاده، میزانی را که یک نتیجه می‌تواند با نتایج دیگر مطابقت داشته باشد، به طور کمی نشان دهند. یک معیار مفید در این زمینه عدم قطعیت اندازه‌گیری می‌باشد.

هر چند از مدت‌ها پیش مفهوم عدم قطعیت اندازه‌گیری از سوی شیمیدان‌ها شناخته شده بود، با این حال تنها انتشار «راهنمای بیان عدم قطعیت اندازه‌گیری» (the GUM) [H.2]، توسط ISO و با همکاری IUPAC، ILAC، IFCC، IEC، BIPM و OIML بود که به طور رسمی قانون‌های عمومی را برای برآورد و بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری طیف وسیعی از اندازه‌گیری‌ها ارائه و به طور جدی این بحث را وارد اندازه‌گیری‌ها کرد. این سند (EURACHEM) نشان می‌دهد که چطور مفاهیم موجود در راهنمای ISO را می‌توان در اندازه‌گیری شیمیایی به کار برد. این مجموعه، ابتدا به معرفی مفهوم عدم قطعیت و سپس تفاوت آن از خطا می‌پردازد، بعد توضیحی از مراحل برآورد عدم قطعیت ارائه می‌دهد و در پایان به توصیف فرآیندهای معین با مثال‌های کار شده در پیوست A می‌پردازد.

برای تخمین عدم قطعیت، تجزیه‌گر می‌بایست به دقت مراقب تمام منابع احتمالی عدم قطعیت باشد. هر چند مطالعه‌ای از این دست، مستلزم تلاش طاقت‌فرسا و همه جانبه است، با این حال باید این نکته را بخاطر داشت که تلاش صرف شده در رابطه با موضوع مورد نظر، می‌بایست با طبیعت کار متناسب باشد. در عمل، مهمترین عوامل عدم قطعیت با یک مطالعه مقدماتی تشخیص داده می‌شوند. همانطور که مثال‌ها نشان خواهند داد، مقدار عددی بدست آمده عدم قطعیت مرکب، تقریباً به طور کامل تحت کنترل مشارکت‌کننده‌های اصلی و عمده منابع ایجادکننده عدم قطعیت هستند. تخمین مناسب عدم قطعیت را می‌توان با تمرکز بر بزرگ‌ترین منبع مشارکت‌کننده در ایجاد عدم قطعیت، انجام داد.

بعد، وقتی که عدم قطعیت یک متد ذکر شده در یک آزمایشگاه خاص یک بار تخمین زده شد، (یعنی یک روش اندازه‌گیری خاص)، می‌توان تخمین عدم قطعیت بدست آمده را به طور قابل اطمینان، برای نتایج بعدی بدست آمده توسط متد اجرایی در همان آزمایشگاه

به کار گرفت، البته به شرطی که بتوان این روش را با داده‌های کنترل کیفیت مرتبط توجیه کرد. از آن به بعد دیگر نیاز به کار اضافی نیست، مگر این که خود روش یا دستگاه مورد استفاده تغییر کرده باشد که در این صورت تخمین عدم قطعیت را می‌بایست به عنوان بخشی از فرایند صحت‌گذاری معمول دوباره بررسی کرد.

توسعه متد، شامل یک فرایند مشابه تخمین عدم قطعیت ناشی از هر منبع مجزا است، در اینجا هم منابع احتمالی عدم قطعیت بررسی و در صورت امکان، متد طوری تنظیم می‌شود که عدم قطعیت آن تا حد قابل قبولی کاهش یابد. (جایی که یک حد بالای عددی برای عدم قطعیت مشخص شده، سطح قابل قبول عدم قطعیت اندازه‌گیری «عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف» [H.7] نامیده می‌شود). سپس عملکرد متد، بر اساس دقت و درستی کمی‌سازی می‌شود. جهت اطمینان از این که عملکرد بدست آمده حین توسعه متد قادر به تحقق یک کاربرد خاص هست یا نه، صحت‌گذاری متد نیز باید انجام شود. در صورت نیاز ارقام مربوط به عملکرد نیز می‌بایست تنظیم شوند. در بعضی موارد، متد در معرض یک مطالعه مشترک قرار دارد و داده‌های عملکردی بیشتری بدست می‌آیند. مشارکت در برنامه‌های آزمون مهارت و اندازه‌گیری‌های کنترل کیفیتی داخلی عمدتاً این نکته را بازبینی می‌کنند که آیا عملکرد متد طی زمان حفظ می‌شود یا نه، از سوی دیگر این برنامه خود مولد اطلاعات اضافی نیز می‌باشد. تمام این فعالیت‌ها اطلاعاتی را فراهم می‌کنند که با تخمین عدم قطعیت مرتبط هستند. این راهنما یک نگرش واحد جهت استفاده از انواع مختلف اطلاعات در رابطه با تخمین عدم قطعیت را ارائه می‌کند.

اولین ویرایش راهنمای EURACHEM برای «تعیین کمی عدم قطعیت در اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای» [H.3] در سال ۱۹۹۵ و بر پایه راهنمای ISO منتشر شد. ویرایش دوم با همکاری CITAC [H.4] و در سایه تجربیات عملی تخمین عدم قطعیت در آزمایشگاه‌های شیمی و آگاهی بیشتر مبنی بر الزام ورود روش‌های تضمین کیفیت رسمی در سال ۲۰۰۰ منتشر شد. تأکید ویرایش دوم این بود که روش‌های ارائه شده توسط یک آزمایشگاه جهت تخمین عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری هم‌زمان می‌بایست با اقدامات تضمین کیفیتی موجود یک پارچه باشند. چرا که این اقدامات اغلب اطلاعات لازم جهت تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری را نیز فراهم می‌کنند.

ویرایش سوم جنبه‌های اصلی ویرایش دوم را در برداشته و بر آنها اطلاعات لازم بر پایه توسعه روش‌های تخمین عدم قطعیت و استفاده آنها از سال ۲۰۰۰ به بعد را نیز اضافه می‌کند. قسمت اطلاعات اضافی، راهنمای کاملتری را در رابطه با بیان عدم قطعیت نزدیک به صفر، راهنمای جدیدی در رابطه با استفاده از روش‌های مونت کارلو برای تخمین عدم قطعیت، و نیز راهنمای مناسبی در رابطه با استفاده از داده‌های آزمون مهارت و سرانجام راهنمای بهتری در رابطه با ارزیابی انطباق نتایج با عدم قطعیت اندازه‌گیری در اختیار خواننده قرار می‌دهد. بر این اساس، این راهنما در رابطه با استفاده از داده‌های مرتبط و معتبر در تخمین‌های عدم قطعیت، صراحتاً با اصول راهنمای رسمی ISO که در راهنمای ISO مربوط به بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری دیده می‌شود، به طور کامل مطابقت دارد [H.2]. این رویکرد با الزامات ISO/IEC 17025:2005 نیز مطابقت دارد.

ویرایش جدید، ویرایش ۱۹۹۵ راهنمای ایزو مبنی بر بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری را که مجدداً در سال ۲۰۰۸ انتشار یافته، به کار می‌گیرد [H.2]. بر این اساس واژه‌شناسی آن از GUM تبعیت می‌کند. واژه‌شناسی آماری آن هم از ISO 3534 بخش ۲ [H.8] تبعیت می‌کند. غیر از موارد ذکر شده بالا، واژه‌شناسی آن با واژگان بین‌المللی اصول اندازه‌شناسی و مفاهیم کلی و اصطلاحات مرتبط (VIM)، [H.7] معرفی شده و هر جا که اصطلاحات VIM و GUM به طور عمده متفاوت باشند، از واژه‌شناسی VIM در این متن بحث می‌شود. یک راهنمای اضافی مربوط به مفاهیم و تعاریف مورد استفاده از VIM به شکل یک راهنمای Eurachem با نام «واژه‌شناسی در اندازه‌گیری‌های آنالیزی مقدمه‌ای بر VIM3» [H.5] نیز منتشر شده است. سرانجام این که معمولاً مرسوم است که در مقادیر، کسر جرمی را به شکل درصد بیان کنند، در این صورت به یک نام‌گذاری فشرده نیاز خواهد بود، هر چند برای اهداف در نظر گرفته شده این راهنما کسر جرمی ذکر شده به شکل واحدهای g/100 بیان شده است.

نکته: مثال‌های کار شده در پیوست A آورده شده‌اند. فهرستی از تعاریفها در پیوست B آورده شده است. قرارداد پذیرفته‌شده تعریف واژگان چایی، این است که وقتی اولین بار کلمه‌ای به صورت پررنگ در متن بیاید، در یک گروه کنار آن به پیوست B ارجاع داده می‌شود. بیشتر تعاریفها از واژگان بین‌المللی اصطلاحات استاندارد عمومی و پایه در اندازه‌شناسی (VIM) [H.7]، راهنمای [H.2] و ISO 3534-2 (آمار - واژگان و نمادها، بخش ۲: آمار کاربردی) [H.8] اقتباس شده‌اند. پیوست C، ساختار کامل یک آنالیز شیمیایی منجر به یک نتیجه اندازه‌گیری را به صورت کلی نشان می‌دهد. پیوست D، روش عمومی برای شناسایی مولفه‌های عدم قطعیت، همین طور طراحی آزمایش‌های بیشتر مورد نیاز را توصیف می‌کند. پیوست E بعضی از عملیات‌های آماری مورد استفاده در تخمین عدم قطعیت در شیمی تجزیه، شامل روش صفحه گسترده اکسل و استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو را توصیف می‌کند. پیوست F، به بحث عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری نزدیک به حدود تشخیص می‌پردازد. پیوست G، فهرستی از منابع بسیار مرسوم عدم قطعیت و روش‌های تخمین مقدار عدم قطعیت‌ها را ارائه می‌کند. یک کتاب‌شناسی نیز در پیوست H آورده شده است.

۱. محدوده مورد مطالعه و زمینه کاربردی

- اطلاعات ناشی از توسعه و صحنه‌گذاری متد
- نتایج ناشی از روش‌های کنترل کیفیت داخلی تعریف شده در یک آزمایشگاه تک.
- نتایج به دست آمده از آزمایش‌های مشترک استفاده شده جهت صحنه‌گذاری متدهای آنالیز در تعداد زیادی از آزمایشگاه‌های صلاحیت‌دار.
- نتایج به دست آمده از برنامه‌های آزمون مهارت، جهت برآورد صلاحیت آنالیزی آزمایشگاه‌ها.

۴.۱. در سرتاسر این راهنما فرض بر این است که چه در اجرای اندازه‌گیری‌ها و چه در ارزیابی عملکرد روش اندازه‌گیری، اقدامات کنترلی و تضمین کیفیتی موثر جهت کسب اطمینان از اجرای صحیح فرایند اندازه‌گیری به شکل پایدار موجود و تحت کنترل می‌باشند. برای مثال، این اقدامات می‌توانند شامل، به کارگیری پرسنل با صلاحیت مناسب، نگهداری صحیح و کالیبراسیون تجهیزات و واکنشگرها، استفاده از استانداردهای مرجع مناسب، روش‌های اندازه‌گیری مستند و استفاده از استانداردهای باز بینی و چارت‌های کنترلی باشند. مرجع [H. 10] اطلاعات بیشتری در رابطه با روش‌های QA آنالیزی ارائه می‌دهد.

نکته: این پاراگراف به این نکته اشاره می‌کند که فرض بر این است تمام متدهای آنالیز در این راهنما از روش‌های کاملاً مستند به کار گرفته شده‌اند. تمام مراجع عمومی مربوط به روش‌های آنالیزی نیز به حضور یک چنین روش اجرایی اشاره می‌کنند. به شکل دقیق‌تر این که، عدم قطعیت اندازه‌گیری تنها می‌تواند برای نتایج یک چنین روشی و نه برای متد اندازه‌گیری عمومی‌تر [B. 7] به کار گرفته شود.

۱.۱. این راهنما، راهنمایی لازم در رابطه با تخمین و بیان عدم قطعیت در آنالیزهای شیمیایی کمی را بر پایه رویکرد به کار رفته در ISO، با عنوان «راهنمای بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری» [H. 2]، ارائه می‌کند. راهنما در تمام سطوح صحت و تمام زمینه‌ها - از آنالیزهای روتین گرفته تا تحقیقات پایه و متدهای تجربی و منطقی (بخش ۵-۵ را ببینید) قابل استفاده است. بعضی از زمینه‌های مشترکی که در آنها اندازه‌گیری‌های شیمیایی لازم بوده و اصول این راهنما ممکن است در مورد آنها بکار رود عبارتند از:

- کنترل کیفیت و تضمین کیفیت در صنایع تولیدی
- بررسی انطباق نظام‌مند
- بررسی استفاده از یک متد توافقی
- کالیبراسیون استانداردها و تجهیزات
- اندازه‌گیری‌های مرتبط با توسعه و گواهی مواد مرجع
- تحقیق و توسعه

۲.۱. توجه داشته باشید که ممکن است به راهنمای اضافی دیگری نیز در بعضی موارد نیاز باشد. بخصوص تعیین مقدار ماده مرجع با استفاده از متدهای توافقی، (شامل روش‌های اندازه‌گیری چند تایی) استفاده از تخمین‌های عدم قطعیت در گزارش‌های انطباق، همینطور استفاده از عدم قطعیت در مقادیر پایین در این راهنما گنجانده نشده و در این موارد نیاز به راهنمای اضافی دیگری می‌باشد. در این راهنما به عدم قطعیت‌های مرتبط با عملیات‌های نمونه‌برداری نیز صراحتاً اشاره نشده است، چرا که در راهنمای یوراکم با عنوان «عدم قطعیت اندازه‌گیری ناشی از نمونه برداری: راهنمایی بر متدها و نگرش‌ها» به طور کامل به این موضوع پرداخته شده است. [H.6]

۳.۱. از آنجا که اقدامات تضمین کیفیتی رسمی توسط آزمایشگاه‌ها و بخش‌های مختلف ارائه شده‌اند، این راهنما نشان می‌دهد که چطور می‌توان از موارد زیر برای تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری استفاده کرد.

- ارزیابی اثر منابع شناسایی شده عدم قطعیت روی نتیجه آنالیز برای یک متد تک، که به شکل یک روش اجرایی اندازه‌گیری معین [B. 6] در یک آزمایشگاه تک به کار می‌رود.

۲. عدم قطعیت

۱.۲. تعریف عدم قطعیت

۱.۱.۲. تعریف اصطلاح عدم قطعیت اندازه‌گیری در این پروتوکول و برگرفته از راهنمای حاضر جهت بیان عدم قطعیت اندازه‌گیری عبارت است از: [H. 2]

«یک پارامتر مرتبط با نتیجه اندازه‌گیری، که پراکندگی مقادیری را که می‌توانند به شکل منطقی به اندازه‌ده (کمیت اندازه‌گیری‌شونده) نسبت داده شوند را مشخص می‌کند.»

نکته ۱: پارامتر ممکن است برای مثال یک **انحراف استاندارد** [B. 20]. (یا مضربی از آن)، یا پهنای یک بازه اطمینان باشد.

نکته ۲: به طور کلی عدم قطعیت اندازه‌گیری از مولفه‌های زیادی ناشی می‌شود. بعضی از این مولفه‌ها را می‌توان از توزیع آماری نتایج یک سری اندازه‌گیری تخمین و از طریق انحراف استاندارد مشخص کرد. مولفه‌های دیگری هم که می‌توانند از طریق انحراف استاندارد مشخص شوند، از توزیع‌های احتمال فرضی بر پایه تجربه یا دیگر اطلاعات تخمین زده می‌شوند.

نکته ۳: فرض شده است که نتیجه اندازه‌گیری، بهترین تخمین از مقدار اندازه‌ده بوده و تمام مولفه‌های عدم قطعیت، شامل آن دسته از مولفه‌هایی که از اثرات سیستماتیک، نظیر مولفه‌های مرتبط با تصحیح‌ها و استانداردهای مرجع ناشی می‌شوند، نیز همگی در نحوه‌ی پراکندگی مقادیر مشارکت دارند.

پاراگراف‌های زیر، تعاریف مربوطه را بسط داده و آخرین تعریف VIM نیز در بخش ۲.۵ مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

۲.۱.۲. در بسیاری از آنالیزهای شیمیایی **کمیت اندازه‌گیری شونده (اندازه‌ده)** می‌تواند غلظت* یک آنالیت باشد [B. 4]. با این حال آنالیز شیمیایی برای اندازه‌گیری دیگر کمیت‌ها نظیر رنگ، pH و غیره نیز استفاده می‌شود، لذا اصطلاح کلی کمیت اندازه‌گیری شونده یا اندازه‌ده مورد استفاده قرار خواهد گرفت.

* در این راهنما، اصطلاح «غلظت» بدون ذکر واحد، می‌تواند برای هر کمیت خاص مثل، غلظت جرمی، غلظت مقداری، غلظت عددی یا غلظت حجمی به کار رود، مگر این که واحدهای مربوطه ذکر شوند. (برای مثال، غلظت ذکر شده mgL^{-1} به طور واضح یک غلظت جرمی می‌باشد). همچنین توجه داشته باشید که بسیاری از دیگر کمیت‌های مورد استفاده برای بیان ترکیب، مثل کسر جرمی، مقدار ماده و کسر مولی نیز می‌توانند به شکل مستقیم به غلظت ارتباط داده شوند.

۳.۱.۲. تعریف عدم قطعیت ارائه شده در بالا بر گستره‌ای از مقادیر تمرکز می‌کند که تجزیه‌گر اعتقاد دارد در آن محدوده، مقادیر می‌توانند به صورت منطقی به اندازه‌ده نسبت داده شوند.

۴.۱.۲. در استفاده عمومی، کلمه **عدم قطعیت** با مفهوم کلی شک و تردید هم‌معنی می‌باشد. در این راهنما، کلمه‌ی عدم قطعیت، بدون صفت‌ها، هم به یک پارامتر مرتبط با تعریف بالا و هم به دانش محدود در مورد یک مقدار خاص برمی‌گردد. مفهوم **عدم قطعیت اندازه‌گیری**، به شک و تردید در مورد اعتبار یک اندازه‌گیری اشاره ندارد و برعکس، دانش عدم قطعیت تلویحاً به افزایش اطمینان در اعتبار یک نتیجه اندازه‌گیری اشاره می‌کند.

۲.۲. منابع عدم قطعیت

۱.۲.۲. در عمل، عدم قطعیت یک نتیجه ممکن است ناشی از منابع احتمالی زیادی باشد، برای مثال تعریف ناقص اندازه‌ده، نمونه برداری، اثرات ماتریکس و تداخل‌ها، شرایط محیطی، عدم قطعیت‌های تجهیزات حجم سنجی و جرمی، مقادیر مرجع، تخمین‌ها و فرض‌های موجود در متد و روش کار اندازه‌گیری و تغییر تصادفی (توصیف کامل‌تر منابع عدم قطعیت در بخش ۶.۷ آمده است). از جمله منابع ایجاد عدم قطعیت می‌باشند.

۳.۲. مولفه‌های عدم قطعیت

۱.۳.۲. بعضی اوقات در تخمین عدم قطعیت کل، لازم است هر یک از منابع عدم قطعیت لحاظ شده و مقدار سهم آن در عدم قطعیت کل، به طور جداگانه مورد بررسی قرار گیرد. هر یک از سهم‌های جدا در عدم قطعیت به یک مولفه عدم قطعیت مربوط می‌شوند، و وقتی مقدار هر یک از آنها به شکل انحراف استاندارد بیان شود، با نام **عدم قطعیت استاندارد خوانده می‌شوند** [B. 10]. اگر همبستگی بین مولفه‌ها وجود داشته باشد، می‌بایست با تعیین کوواریانس آن را لحاظ کرد. با این حال، اغلب امکان تخمین اثر ترکیبی چندین مولفه وجود دارد. جایی که مشخص شود سهم مولفه‌های تخمین زده شده با یکدیگر همبستگی دارند، دیگر نیازی به انجام کار اضافی برای محاسبه همبستگی نبوده و بدین ترتیب تعداد مراحل کلی کاهش پیدا خواهند کرد.

۲.۳.۲. برای یک نتیجه اندازه‌گیری y ، عدم قطعیت کل، با اصطلاح عدم قطعیت استاندارد مرکب [B.11] مشخص شده و به صورت $u_c(y)$ نشان داده می‌شود که یک انحراف استاندارد تخمینی برابر با ریشه‌ی دوم مثبت واریانس کل بدست آمده با ترکیب تمام مولفه‌های عدم قطعیت می‌باشد. این عملیات را می‌توان با استفاده از قانون انتشار عدم قطعیت (بخش ۸ را ببینید) و یا با متدهای جایگزین (پیوست E دو متد عددی مفید را توضیح می‌دهد: یکی استفاده از صفحه گسترده اکسل و دیگری شبیه سازی مونت کارلو) انجام داد.

۳.۳.۲. برای بیشتر اهداف در شیمی تجزیه می‌بایست از عدم قطعیت بسط یافته، [B.12] U استفاده شود. عدم قطعیت بسط یافته بازه‌ای را ارائه می‌دهد که مقدار اندازه‌دهی با سطح اطمینان بالاتر در آن قرار می‌گیرد. U با ضرب $u_c(y)$ ، عدم قطعیت مرکب در یک فاکتور پوشش، k ، [B.13] بدست می‌آید. انتخاب فاکتور بر اساس سطح اطمینان مورد نظر می‌باشد. برای سطح اطمینان تقریبی ۹۵٪، مقدار عددی k معمولاً ۲ است.

نکته: فاکتور پوشش k می‌بایست همیشه بیان شود؛ بدین ترتیب، عدم قطعیت استاندارد مرکب کمیت اندازه‌گیری شده می‌تواند برای استفاده در محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب دیگر نتایج اندازه‌گیری که ممکن است به آن کمیت وابسته باشند، مجدداً بدست آید.

۴.۲. خطا و عدم قطعیت

۱.۴.۲. تشخیص تفاوت بین خطا و عدم قطعیت مهم است. خطا [B.16] به شکل اختلاف بین یک نتیجه تک و مقدار واقعی تعریف می‌شود. [B.2]. در عمل، خطای اندازه‌گیری مشاهده شده، اختلاف بین مقدار مشاهده شده و مقدار مرجع می‌باشد. بدین ترتیب، خطا - چه تئوری، چه مشاهده شده - یک مقدار تک است. در اصل، مقدار خطای معین می‌تواند به صورت یک تصحیح برای نتیجه به کار گرفته شود.

نکته: خطا یک مفهوم ایده‌آل است و امکان شناخت دقیق خطاها وجود ندارد.

۲.۴.۲. در حالی که، عدم قطعیت شکل یک گستره یا بازه را به خود گرفته و چنانچه برای یک روش آنالیزی و نوع نمونه معین تخمین زده شود، می‌تواند برای تمام تعیین‌های دیگر نیز توضیح داده شود. عموماً نمی‌توان از عدم قطعیت برای تصحیح یک نتیجه اندازه‌گیری استفاده کرد.

۳.۴.۲. برای این که باز هم بیشتر این تفاوت را نشان دهیم، می‌توان گفت که نتیجه یک آنالیز پس از تصحیح آن ممکن است این شانس را داشته باشد که بسیار نزدیک به اندازه‌دهی قرار گرفته و در نتیجه خطای قابل چشم‌پوشی در آن وجود داشته باشد، در حالی که، خیلی ساده عدم قطعیت آن آنالیز ممکن است همچنان بزرگ باشد. علت آن می‌تواند این باشد که تجزیه‌گر هنوز در مورد میزان نزدیکی آن نتیجه به مقدار اندازه‌دهی اطمینان بالایی ندارد.

۴.۴.۲. عدم قطعیت نتیجه اندازه‌گیری هرگز نمی‌بایست به عنوان خود خطا و یا خطای باقیمانده پس از تصحیح تفسیر شود.

۵.۴.۲. یک خطا عمدتاً دارای دو مولفه است؛ یکی مولفه تصادفی و دیگری مولفه سیستماتیک.

۶.۴.۲. خطای تصادفی [B.17]، نوعاً از تغییرات غیرقابل پیش‌بینی کمیت‌های تأثیرگذار [B.3] ناشی می‌شوند. این اثرات تصادفی منجر به تغییرات در مشاهدات تکراری اندازه‌دهی می‌شوند. خطای تصادفی یک نتیجه آنالیز را نمی‌توان جبران کرد، با این حال با افزایش تعداد مشاهدات می‌توان مقدار آن را کم کرد.

نکته ۱: انحراف استاندارد آزمایشی میانگین حسابی [B.19] یا معدل یک سری از مشاهدات، خطای تصادفی میانگین نمی‌باشد، با این حال در بعضی از انتشارات با موضوع عدم قطعیت به آن اشاره می‌شود. میانگین حسابی در واقع مقدار عدم قطعیت میانگین ناشی از چند اثر تصادفی می‌باشد. مقدار دقیق خطای تصادفی موجود در میانگین را که از این اثرات ناشی می‌شوند، نمی‌توان شناسایی کرد.

۷.۴.۲. خطای سیستماتیک [B.12] به عنوان یک مولفه خطا تعریف می‌شود که در جریان تعدادی آنالیز بر روی کمیت اندازه‌گیری شونده یکسان، ثابت باقی مانده و یا به شکل قابل پیش‌بینی تغییر می‌کند. خطای سیستماتیک مستقل از تعداد اندازه‌گیری‌های انجام شده بوده و در نتیجه نمی‌توان آن را با افزایش تعداد آنالیزها تحت شرایط اندازه‌گیری یکسان، کاهش داد.

۸.۴.۲. خطاهای سیستماتیک ثابت، مثل ناتوانی در لحاظ کردن یک بلانک واکنشگر در آزمون و یا نادرستی‌های موجود در کالیبراسیون ابزاری چند نقطه‌ای که برای سطح معینی از مقدار اندازه‌گیری ثابت هستند و ممکن است با سطح مقدار اندازه‌گیری تغییر کنند.

۱۴.۴.۲. در عدم قطعیت‌های تخمین زده شده در این راهنما، احتمال بروز خطاهای ساختگی یا درشت لحاظ نشده‌اند.

۵.۲. تعریف VIM3 از عدم قطعیت

۱.۵.۲. VIM، تجدید نظر شده [H.7]، تعریف عدم قطعیت اندازه‌گیری را بدین شکل ارائه می‌کند:

«پارامتر نامنفی مشخص‌کننده پراکندگی مقادیر کمی که بر اساس اطلاعات مورد استفاده به یک اندازه‌دهنده نسبت داده می‌شود.»

نکته ۱: عدم قطعیت اندازه‌گیری، شامل مولفه‌های ناشی از اثرات سیستماتیک، نظیر مولفه‌های مرتبط با تصحیحات و مقادیر کمی اسمی استانداردهای اندازه‌گیری و عدم قطعیت تعریف شده می‌باشد. بعضی اوقات، اثرات سیستماتیک تخمینی تصحیح نشده و بجای آن مولفه‌های عدم قطعیت اندازه‌گیری مرتبط ضمیمه می‌شوند.

نکته ۲: پارامتر، برای مثال می‌تواند یک انحراف استاندارد (یا مضرب خاصی از آن) باشد که عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد نامیده شده و یا نیمه‌پهنای یک بازه با احتمال پوشش بیان شده باشد.

نکته ۳: به طور کلی عدم قطعیت اندازه‌گیری از مولفه‌های زیادی تشکیل می‌شود. بعضی از این مولفه‌ها را می‌توان با تخمین تیپ A عدم قطعیت اندازه‌گیری و از توزیع آماری مقادیر کمی برگرفته از چند سری اندازه‌گیری تخمین زد، که می‌توانند با انحراف استانداردها مشخص شوند. مولفه‌های دیگر که ممکن است با تخمین تیپ B عدم قطعیت اندازه‌گیری تخمین زده شوند، می‌توانند با انحراف استانداردها و توابع دانسیته احتمال بر پایه تجربه یا دیگر اطلاعات مشخص شوند.

نکته ۴: به طور کلی برای مجموعه‌ای از اطلاعات، فرض این است که عدم قطعیت اندازه‌گیری با یک مقدار کمی بیان شده مرتبط و به اندازه‌دهنده نسبت داده می‌شود. اصلاح این مقدار منجر به اصلاح عدم قطعیت مرتبط خواهد شد.

۲.۵.۲. تنوع تعریف به لحاظ محتوا تأثیری بر معنا و مفهوم اهداف اندازه‌گیری‌های آنالیزی ندارد. با این حال نکته ۱، این امکان را اضافه می‌کند که واژگان اضافی دیگری هم ممکن است برای محاسبه اثرات سیستماتیک تصحیح نشده در بودجه عدم قطعیت لحاظ شوند. فصل ۷، جزئیات بیشتری در رابطه با نحوه‌ی برخورد با عدم قطعیت‌های مرتبط با اثرات سیستماتیک ارائه می‌دهد.

۹.۴.۲. اثراتی که حین یک سری از آنالیزها به شکل سیستماتیک در مقادیرشان تغییر می‌کنند، برای مثال اثرات ناشی از کنترل نامناسب شرایط آزمایشگاهی منجر به خطاهای سیستماتیکی می‌شوند که ثابت نیستند.

مثال‌ها

۱. یک افزایش تدریجی در دمای یک سری نمونه حین یک آنالیز شیمیایی می‌تواند منجر به تغییرات پیش رونده در نتایج شود.

۲. حسگرها و پروب‌هایی که اثرات ماند را طی مقیاس زمانی واکنش نشان می‌دهند نیز می‌توانند خطاهای سیستماتیک نا ثابت تولید کنند.

۱۰.۴.۲. نتیجه یک اندازه‌گیری می‌بایست برای تمام اثرات سیستماتیک مهم شناخته شده تصحیح شود.

نکته: سیستم‌ها و ابزارهای اندازه‌گیری اغلب با استفاده از استانداردها و مواد مرجع جهت تصحیح اثرات سیستماتیک تنظیم یا کالیبره می‌شوند. لذا عدم قطعیت‌های مرتبط با این استانداردها و مواد، همینطور عدم قطعیت‌های تصحیح نیز می‌بایست لحاظ شوند.

۱۱.۴.۲. نوع دیگر خطا، خطای ساختگی یا درشت است. خطاهای از این دست، اندازه‌گیری را از اعتبار ساقط کرده و نوعاً از بی‌توجهی انسان یا عملکرد نادرست ابزار ناشی می‌شوند. جابجایی رقم‌ها حین ثبت داده‌ها، وجود حباب هوا در سل اسپکتروفتومتر، یا آلودگی اقلام آزمون، مثال‌های متداول از این نوع خطا می‌باشند.

۱۲.۴.۲. نتیجه اندازه‌گیری‌هایی که در آنها این نوع خطاها تشخیص داده شده باشند می‌بایست رد شده و هیچ تلاشی هم مبنی بر لحاظ کردن این خطاها در آنالیز آماری نمی‌بایست انجام گیرد. با این حال، خطاهایی نظیر جابجایی ارقام را می‌توان به طور دقیق تصحیح کرد، بخصوص زمانی که این جابجایی در ارقام اصلی اتفاق افتاده باشند.

۱۳.۴.۲. خطاهای ساختگی همیشه قابل مشاهده نیستند و جایی که تعداد کافی از اندازه‌گیری‌های تکراری در دسترس باشد، معمولاً برای باز بینی حضور اعضای مشکوک در مجموعه داده‌ها بهتر است یک آزمون رد داده پرت (انحرافی) به کار گرفته شود. هر نتیجه مثبت بدست آمده از این آزمون می‌بایست با احتیاط تفسیر شود و هر جا که امکان داشته باشد، برای تأیید، بهتر است به پدیدآورنده آن ارجاع داده شود. معمولاً رد یک مقدار صرفاً بر اساس دلایل آماری محض عاقلانه نیست.

۳. اندازه‌گیری تجزیه‌ای و عدم قطعیت

۱.۱.۳. صحه‌گذاری متد

۱.۱.۳.۱. در عمل، برازش هدف متدهای آنالیزی به کار رفته در آزمایش روتین، اغلب بر اساس مطالعات صحه‌گذاری متد ارزیابی می‌شوند. [H.11]. این مطالعات، داده‌هایی در رابطه با عملکرد کلی و فاکتورهای تأثیرگذار منفرد تولید می‌کنند که می‌توانند برای تخمین عدم قطعیت مرتبط با نتایج متد، در استفاده معمول به کار گرفته شوند.

۲.۱.۳. مطالعات صحه‌گذاری متد، متکی بر تعیین پارامترهای عملکردی کل متد می‌باشند. این پارامترها حین توسعه متد و مطالعه بین آزمایشگاهی یا از طریق پروتوکول‌های صحه‌گذاری درون سازمانی (که در ادامه توضیح داده خواهند شد) بدست می‌آیند.

منابع مجزای خطا یا عدم قطعیت، نوعاً هنگامی بررسی می‌شوند که در مقایسه با اندازه‌های دقت کل متد مورد استفاده قابل توجه و معنادار باشند. تأکید، عمدتاً بر شناسایی و حذف (بجای تصحیح) اثرات عمده می‌باشد. انجام این کار منجر به وضعیتی می‌شود که در آن اکثر عوامل تأثیر گذار معنادار و بالقوه شناسایی شده و پس از بازبینی و مقایسه اهمیت آن با دقت کل متد، ناچیز بودن آنها در پایان نشان داده می‌شود. تحت این شرایط، داده‌های در دسترس تجزیه‌گرها عمدتاً شامل ارقام عملکردی کل همراه با دلایلی مبنی بر بی‌معنا بودن بعضی از اثرات و نیز معنادار بودن اثرات باقیمانده خواهد بود.

۳.۱.۳. مطالعات صحه‌گذاری برای متدهای آنالیزی کمی، نوعاً بخشی و یا تمام پارامترهای زیر را تعیین می‌کند:

دقت: [B.1]. معیارهای دقت اصلی، شامل انحراف استاندارد تکرارپذیری، s_r ، انحراف استاندارد تجدیدپذیری s_R (ISO 3534-1) و دقت میانی (که بعضی اوقات با s_{zi} نشان داده می‌شود، i در اینجا به تعداد فاکتورهای تغییر یافته اشاره دارد) می‌باشد. (ISO 5725-3:1994). تکرارپذیری s_r نشان دهنده تغییر مشاهده شده درون یک آزمایشگاه، طی مدت زمان کوتاه و استفاده از یک اپراتور، یک ابزار و... می‌باشد. s_r را می‌توان درون یک آزمایشگاه یا با مطالعه بین آزمایشگاهی تخمین زد. انحراف استاندارد تجدیدپذیری بین آزمایشگاهی s_R برای یک متد خاص را تنها می‌توان به شکل مستقیم و از مطالعه بین آزمایشگاهی بدست آورد، این پارامتر، تغییرپذیری بدست آمده را وقتی آزمایشگاه‌های مختلف یک نمونه یکسان

را آنالیز می‌کنند، نشان می‌دهد. دقت میانی به تغییر در نتایج مشاهده شده اشاره می‌کند که طی آن یک یا چند فاکتور نظیر زمان، تجهیزات و اپراتور درون یک آزمایشگاه تغییر می‌کنند. در این شرایط ارقام مختلفی بسته به این که کدام فاکتورها ثابت نگاه داشته شوند، بدست می‌آیند. تخمین‌های دقت میانی اغلب موارد از مطالعات درون آزمایشگاهی تعیین می‌شوند، هر چند از روش‌های مطالعه‌ی بین آزمایشگاهی نیز انجام این کار امکان پذیر می‌باشد. دقت مشاهده شده‌ی یک روش آنالیزی بدست آمده، چه از طریق ترکیب واریانس‌های جدا و چه با مطالعه‌ی متد کامل عملیاتی، در واقع مولفه اصلی عدم قطعیت کل می‌باشد.

بایاس (آریبی): بایاس یک روش آنالیزی معمولاً از طریق مطالعه‌ی مواد مرجع مرتبط یا مطالعات نشانه‌گذاری* تعیین می‌شود. تعیین بایاس کل نسبت به مقادیر مرجع مناسب در ایجاد مسیر قابلیت ردیابی [B.9] برای استانداردهای شناخته شده‌ی رسمی مهم می‌باشد. (بخش ۳.۲ را ببینید). بایاس را می‌توان به صورت بازیابی آنالیزی (مقدار مشاهده شده تقسیم بر مقدار مورد انتظار) بیان کرد. می‌بایست ناچیز بودن بایاس نشان داده شده و یا تصحیح شود. هر چند در هر حالت عدم قطعیت مرتبط با تعیین بایاس به صورت یک مولفه‌ی عدم قطعیت کل باقی خواهد ماند.

خطی بودن: یک خاصیت مهم متدها بوده که برای اندازه‌گیری در محدوده‌ای از غلظت‌ها استفاده می‌شود. خطی بودن پاسخ به استانداردهای خالص و نمونه‌های واقعی را می‌توان تعیین کرد. خطی بودن معمولاً به صورت کمی بیان نمی‌شود بلکه با بازرسی یا استفاده از آزمون‌های معنادار برای حالت‌های غیر خطی مورد بازبینی قرار می‌گیرد.

غیر خطی بودن با معنا معمولاً با استفاده از توابع کالیبراسیون غیر خطی، تصحیح و یا با انتخاب گستره عملیاتی محدود حذف می‌شود. هر گونه انحراف باقی مانده از وضعیت خطی معمولاً تخمین‌های دقت کل در محدوده‌ی غلظت‌های مختلف را توضیح داده و یا نشان‌دهنده عدم قطعیت مرتبط با کالیبراسیون می‌باشد. (پیوست E:3)

حد تشخیص: حین صحه‌گذاری متد، حد تشخیص معمولاً تنها برای ایجاد حد پایین گستره‌ی عملیاتی یک متد تعیین

* spiking studies برای مثال وارد کردن ترکیب هدف (spike) درون ماتریکس معین و بررسی امکان بازیابی و مقدار بازیابی آن.

۳.۲.۳. در همین راستا، تغییر نماینده بدین معنی می‌باشد که یک پارامتر تأثیرگذار می‌بایست شکلی از توزیع مقادیر را به خود بگیرد که مناسب با عدم قطعیت پارامتر مورد نظر باشد. برای پارامترهای پیوسته، این وضع می‌تواند گستره مجاز یا عدم قطعیت بیان شده باشد، و برای فاکتورهای ناپیوسته نظیر ماتریکس نمونه، این گستره با انواع تیپ‌های مجاز یا مشاهده‌شده در استفاده نرمال مطابقت دارد. توجه کنید که بحث نمایندگی نه تنها گستره مقادیر بلکه توزیع آنها را نیز در بر می‌گیرد.

۴.۲.۳. در انتخاب فاکتورهایی برای تغییر، اطمینان از اینکه آیا اثرات بزرگ‌تر در حال تغییر می‌باشند یا نه، مهم است. برای مثال، جایی که تغییر هر روزه (شاید برآمده از اثرات کالیبراسیون باشد) در مقایسه با تکرارپذیری جز ذاتی فرایند باشد، انجام دو آزمایش در پنج روز در مقایسه با پنج آزمایش در دو روز تخمین بهتری از دقت میانی را در اختیار ما قرار می‌دهد. ده آزمایش تک در هر روز به شرطی که کنترل کافی وجود داشته باشد، حتی باز هم به نتایج بهتری منتهی خواهد شد. هر چند این کار هیچ گونه اطلاعات اضافی در رابطه با تکرارپذیری درون روز در اختیار ما قرار نخواهد داد.

۵.۲.۳. معمولاً بررسی داده‌های بدست آمده از انتخاب تصادفی نسبت به تغییر سیستماتیک ساده‌تر است. برای مثال، آزمایش‌های انجام شده در زمان‌های تصادفی و در یک دوره کافی از لحاظ زمانی معمولاً نماینده‌ی بهتری از اثرات دمای محیط خواهند بود، در حالی که آزمایش‌های انجام شده سیستماتیک در فاصله‌های زمانی درون ۲۴ ساعت ممکن است بخاطر تغییر نظام‌مند دمای محیط حین روز کاری در معرض بایاس قرار بگیرند. در روش آزمایش اول، تنها تخمین انحراف استاندارد کل کافی است، در حالی که در مورد دوم، تخمین تغییر سیستماتیک دمای محیط نیز پس از تنظیم و لحاظ کردن توزیع دماهای واقعی لازم می‌باشد. بنابراین، تغییر تصادفی اثر کمتری دارد. تعداد کمی از مطالعات سیستماتیک می‌توانند به سرعت اندازه یک اثر را تعیین کنند، و حداقل به انجام ۳۰ آزمایش برای ایجاد یک سهم عدم قطعیت برای بهبود ۲۰ درصدی صحت نسبی نیاز می‌باشد. بنابراین، هر جا که امکان داشته باشد، اغلب ترجیح داده می‌شود تا تعداد کمی از اثرات عمده به طور سیستماتیک بررسی شوند.

۶.۲.۳. جایی که فاکتورها شناخته شده و یا مشکوک به برهم کنش هستند، می‌بایست اثر برهم کنش در آنجا لحاظ شده باشد. برای رسیدن به این هدف، یا باید انتخاب تصادفی از سطوح مختلف پارامترهای تأثیرگذار بر یکدیگر را انجام داد و

می‌شود. با این حال عدم قطعیت‌های نزدیک حد تشخیص ممکن است مستلزم بررسی محتاطانه و روش برخورد ویژه باشند. (پیوست F) هر چند حد تشخیص تعیین شده ارتباط مستقیمی با تخمین عدم قطعیت ندارد.

استواری یا استحکام: در بسیاری از توسعه‌های متد یا پروتوکل‌های صحت‌گذاری باید حساسیت به پارامترهای خاصی به طور مستقیم مورد بررسی قرار گیرند. این کار معمولاً با انجام یک «آزمون استواری» اولیه انجام می‌شود، که طی آن اثر تغییرات یک یا تعداد بیشتری پارامتر مشاهده می‌شود. اگر تغییرات با معنا باشند (در مقایسه با دقت آزمون استواری) به مطالعه دقیق‌تری برای اندازه‌گیری اندازه‌ی اثر نیاز بوده و دیگر آن که فاصله عملیاتی مجاز نیز باید به طور مناسب انتخاب شود. بنابراین داده‌های آزمون استواری می‌توانند اطلاعاتی در رابطه با اثر پارامترهای مهم در اختیار بگذارند.

گزینش‌پذیری: گزینش‌پذیری به میزانی که یک روش به طور منحصر به فرد به آنالیت پاسخ می‌دهد، مرتبط می‌باشد. مطالعات گزینش‌پذیری نوعی، اثرات احتمالی مداخله‌گرها را معمولاً با افزودن یک مداخله‌گر احتمالی همزمان به نمونه بلانک و نمونه تقویت شده و مشاهده پاسخ، مورد مطالعه قرار می‌دهند. از آنجا که در این مطالعات، تغییرات در پاسخ را به شکل مستقیم اندازه می‌گیرند، لذا امکان استفاده از داده‌ها برای تخمین عدم قطعیت مرتبط با تداخل‌های احتمالی، البته با علم بر گستره غلظت‌های مداخله‌گرها وجود خواهد داشت.

۲.۳. راهنمای اجرای مطالعات آزمایشگاهی عملکرد متد

۱.۲.۳. طرح مبسوط و نحوه اجرای صحت‌گذاری و مطالعات عملکردی متد به طور گسترده در دیگر منابع بررسی شده‌اند [H. 11]. در اینجا تنها توضیح اصول اولیه‌ای که ارتباط یک مطالعه کاربردی برای تخمین عدم قطعیت را نشان می‌دهند، ارائه خواهد شد.

۲.۲.۳. نمایندگی ضروری است. بدین معنی که، مطالعات تا آنجا که امکان دارند می‌بایست طوری انجام شوند که یک بررسی واقعی از تعداد و گستره اثرات عملکردها حین استفاده نرمال از روش را نشان داده و از سوی دیگر گستره‌های غلظت و انواع نمونه درون محدوده‌ی مورد نظر متد را نیز شامل شوند. برای مثال جایی که یک عامل به صورت نماینده در جریان یک آزمایش دقت تغییر کرده باشد، اثرات آن عامل به طور مستقیم در واریانس مشاهده شده آشکار شده و دیگر نیازی به مطالعه بیشتر نیست، مگر این که بهینه‌سازی بیشتر متد مدنظر باشد.

یا با طراحی سیستماتیک محتاطانه جهت کسب اطلاعات کوواریانس و واریانس وارد عمل شد.

۷.۲.۳. در اجرای مطالعات بایاس کل، مهم است که مواد و مقادیر مرجع با مواد تحت آزمون روتین مرتبط باشند.

۸.۲.۳. هر گونه مطالعه انجام شده جهت بررسی و آزمون معنا دار بودن یک اثر می‌بایست قبل از این که عملاً با معنا شوند از قدرت کافی برای تشخیص چنین اثرهایی برخوردار باشند.

۳.۳.۳. قابلیت ردیابی

۱.۳.۳. مهم است که بتوانیم نتایج آزمایشگاه‌های مختلف یا نتایج آزمایشگاه یکسان در زمان‌های مختلف را با اطمینان مقایسه کنیم. این امر با اطمینان از این که تمام آزمایشگاه‌ها از مقیاس اندازه‌گیری یکسان و یا به عبارت دیگر از نقاط مرجع یکسانی استفاده می‌کنند، عملی می‌باشد. در بسیاری از موارد، انجام این کار با ایجاد یک زنجیره از کالیبراسیون‌هایی که منتهی به استانداردهای اولیه ملی یا بین‌المللی می‌شوند عملی می‌شود. هر چند به طور ایده آل (و برای یکپارچگی طولانی مدت) سیستم واحدهای بین‌المللی اندازه‌گیری (SI) پیشنهاد می‌شود.

مثال آشنا، مورد ترازوهای آنالیز می‌باشد، در اینجا هر ترازو با استفاده از جرم‌های مرجع که خود آنها از سوی استانداردهای ملی باز بینی شده و آنها هم به نوبه خود با استانداردهای بین‌المللی بازبینی شده‌اند، ردیابی شده تا این که به کیلوگرم مرجع اولیه برسیم. این زنجیره کامل از مقایسه‌ها به یک مقدار مرجع شناخته شده‌ای منتهی می‌شوند که قابلیت ردیابی به یک نقطه مرجع مشترک را امکان‌پذیر ساخته و این اطمینان را بوجود می‌آورد که اپراتورهای مختلف در حال استفاده از واحدهای یکسان اندازه‌گیری هستند. در اندازه‌گیری روتین، انسجام اندازه‌گیری‌های بین یک آزمایشگاه (یا زمان‌های مختلف) و آزمایشگاه دیگر به کمک ایجاد یک سیستم قابلیت ردیابی برای تمام اندازه‌گیری‌های میانی مرتبط امکان‌پذیر بوده و از آن برای بدست آوردن یا کنترل یک نتیجه اندازه‌گیری استفاده می‌شود. بنابراین قابلیت ردیابی در تمام شاخه‌های اندازه‌گیری مفهوم مهمی می‌باشد.

۲.۳.۳. قابلیت ردیابی به شکل رسمی زیر تعریف می‌شود [H. 7]:

خاصیت یک نتیجه اندازه‌گیری که به موجب آن نتیجه می‌تواند از طریق یک زنجیره به هم پیوسته مستند از کالیبراسیون‌ها، که هر یک به نوبه خود در عدم قطعیت اندازه‌گیری سهمی دارند، به یک مقدار مرجع مرتبط شود.

چون توافق بین آزمایشگاه‌ها تا حدی بخاطر عدم قطعیت‌هایی که خود آزمایشگاه‌ها در زنجیره قابلیت ردیابی باعث می‌شوند، معمولاً محدود می‌باشد، لذا نوعی مرجع عدم قطعیت هم بوجود می‌آید و بدین ترتیب قابلیت ردیابی ارتباط تنگاتنگی با عدم قطعیت خواهد داشت. قابلیت ردیابی، ابزاری برای قرار دادن تمام اندازه‌گیری‌های مرتبط بر روی یک مقیاس اندازه‌گیری منسجم را فراهم می‌کند، در حالی که عدم قطعیت «قدرت» این اتصال‌ها در زنجیره و توافق مورد انتظار در اندازه‌گیری‌های مشابه بین آزمایشگاهی را مشخص می‌کند.

۳.۳.۳. به طور کلی عدم قطعیت روی یک نتیجه که قابل ردیابی به یک مرجع خاص باشد، عدم قطعیت آن مرجع همراه با عدم قطعیت اندازه‌گیری نسبت به آن مرجع خواهد بود.

۴.۳.۳. راهنمای یوراکم/سیتک با نام «قابلیت ردیابی در اندازه‌گیری‌های شیمیایی» [H. 9] فعالیت‌های ضروری در ایجاد یک سیستم قابلیت ردیابی را به شکل زیر شناسایی می‌کند:

(i) تعیین ویژگی اندازه‌دهه، محدوده اندازه‌گیری‌ها و عدم قطعیت مورد نیاز.

(ii) انتخاب یک متد مناسب تخمین مقدار، یعنی یک روش کار اندازه‌گیری با محاسبات مربوطه - و معادله - و شرایط اندازه‌گیری.

(iii) صحت‌گذاری و نشان دادن این که محاسبه و شرایط اندازه‌گیری دربرگیرنده تمامی «کمیت‌های تأثیرگذار» می‌هستند که به طور معنادار نتیجه را تحت تأثیر قرار می‌دهند، همینطور نشان دادن مقدار نسبت داده شده به یک استاندارد.

(iv) شناسایی اهمیت نسبی هر کمیت تأثیر گذار.

(v) انتخاب و به کار گیری استانداردهای مرجع مناسب.

(vi) تخمین عدم قطعیت.

این فعالیت‌ها با جزئیات بیشتر در راهنمای مربوطه [H. 9] مورد بحث و بررسی قرار گرفته و بیش از این در اینجا بحث نخواهد شد. با این حال نکته قابل توجه این است که بسیاری از این فعالیت‌ها برای تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری نیز ضروری می‌باشند، چرا که در اینجا هم روش کار معتبر و شناخته شده برای اندازه‌گیری، تعریف دقیق اندازه‌دهه و اطلاعات مربوط به استانداردهای کالیبراسیون استفاده شده (شامل عدم قطعیت‌های مرتبط) از ضروریات می‌باشند.

۴. فرایند تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری

گام ۳: تعیین کمی مولفه‌های عدم قطعیت

اندازه مولفه عدم قطعیت مرتبط با هر منبع احتمالی عدم قطعیت شناسایی شده را تخمین بزنید. اغلب، امکان تخمین یا تعیین یک سهم تک برای عدم قطعیت مرتبط با تعداد زیادی منابع جدا از هم، با استفاده از داده‌های مطالعات صحنه‌گذاری و داده‌های QC و غیره وجود دارد. استفاده از یک چنین داده‌هایی، کار لازم برای تخمین عدم قطعیت را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد، و چون در انجام این کار از داده‌های آزمایشگاهی واقعی استفاده می‌شود، لذا می‌تواند به تخمین‌های قابل اعتماد از عدم قطعیت نیز بینجامد. این رویکرد در بخش ۷ توضیح داده می‌شود. همچنین مهم است این نکته را در نظر بگیریم که آیا داده‌های موجود، توضیح کافی در مورد تمام منابع عدم قطعیت را ارائه می‌دهند یا نه، نکته دیگر آن که بعضی وقت‌ها برای کسب اطمینان از این که آیا تمام منابع عدم قطعیت لحاظ شده‌اند یا نه به آزمایش‌ها و مطالعات اضافی دیگری نیاز خواهیم داشت.

گام ۴: محاسبه عدم قطعیت مرکب

اطلاعات بدست آمده از گام ۳، چه مرتبط با منابع تک یا مرتبط با اثرات ترکیبی چندین منبع باشند، در هر حالت شامل تعدادی از مولفه‌های با مقدار معین و سهم در عدم قطعیت کل خواهند بود. مقدار هر یک از سهم‌ها می‌بایست به شکل انحراف استاندارد بیان و سپس بر اساس قوانین خاصی با یکدیگر ترکیب شده تا منجر به عدم قطعیت استاندارد مرکب شوند. برای رسیدن به عدم قطعیت بسط یافته، فاکتور پوشش مناسب نیز می‌بایست اعمال شود.

شکل ۱ فرایند را به شکل شماتیک نشان می‌دهد.

۲.۴. بخش‌های بعدی راهنمایی‌های لازم برای اجرای تمام مراحل بالا را ارائه داده و نشان می‌دهند که چطور یک روش اجرایی، بسته به اطلاعات موجود در مورد اثر ترکیبی چندین منبع عدم قطعیت می‌تواند به شکل ساده بیان شود.

۱.۴. تخمین عدم قطعیت در اصل ساده می‌باشد. پاراگراف‌هایی که در ادامه می‌آیند کارهای لازم جهت رسیدن به تخمین عدم قطعیت مرتبط با نتیجه اندازه‌گیری را به طور خلاصه توضیح می‌دهند. بخش‌های بعدی نیز راهنمایی‌های اضافی و کاربردی در شرایط مختلف را توضیح می‌دهند، این راهنمایی‌ها عمدتاً شامل چگونگی استفاده از داده‌های بدست آمده درون سازمانی و مطالعات صحنه‌گذاری متد مشترک، داده‌های QC، داده‌های بدست آمده از آزمون مهارت (PT) و استفاده از اصول انتشار عدم قطعیت نرمال می‌باشند. مراحل انجام شده به ترتیب زیر می‌باشند:

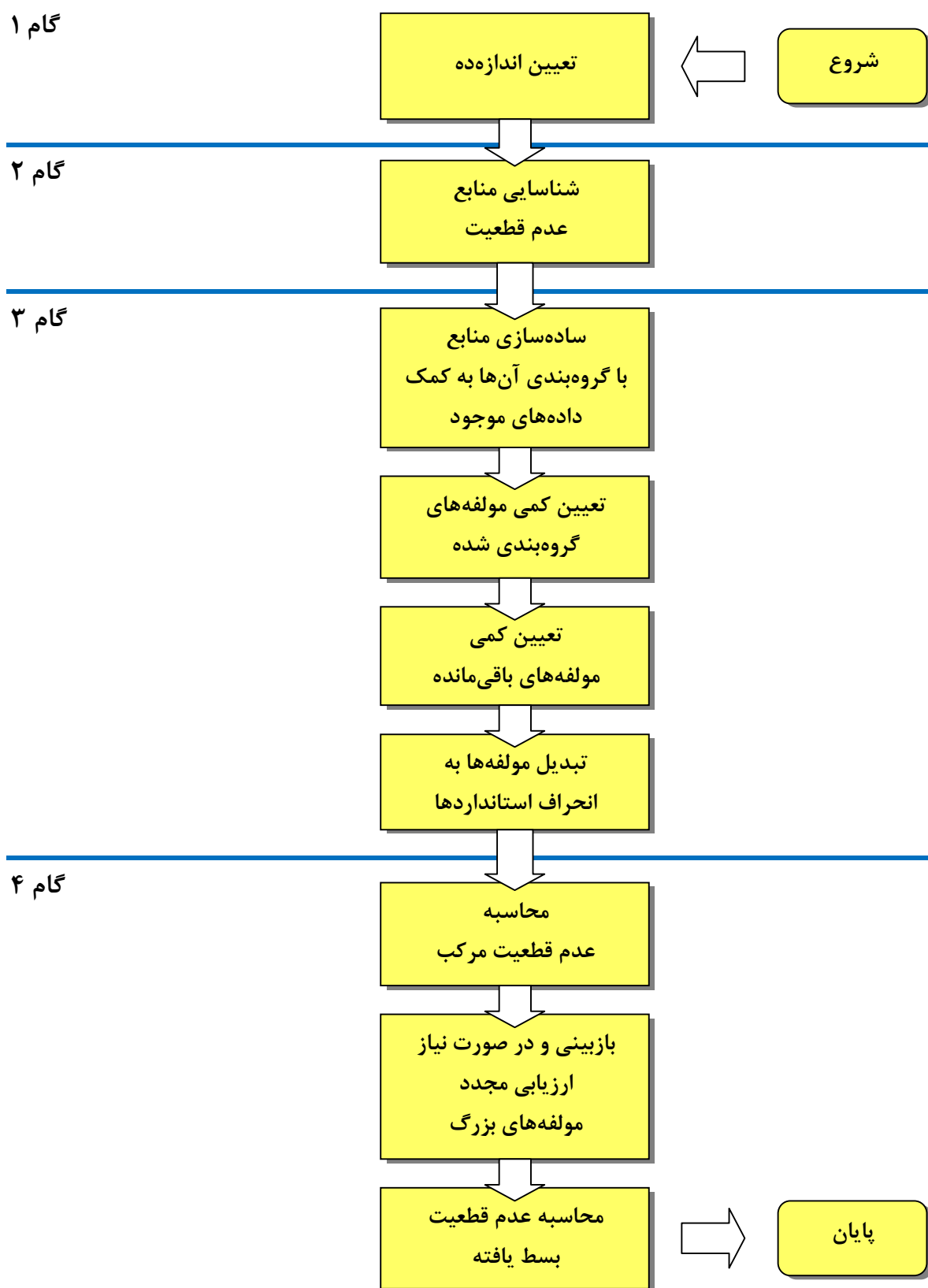
گام ۱: تعیین اندازه‌ده

یک توضیح روشن از آنچه که قرار است اندازه‌گیری شود را بنویسید. این توضیح می‌تواند شامل ارتباط بین کمیت اندازه‌ده و آن دسته از کمیت‌های ورودی (برای مثال، کمیت‌های اندازه‌گیری شونده، ثوابت، مقادیر استاندارد کالیبراسیون و غیره) باشند که اندازه‌ده به آنها وابسته است. هر جا که امکان داشته باشد، تصحیح‌های لازم برای اثرات سیستماتیک شناخته شده را هم لحاظ کنید. اطلاعات مربوط به مشخصات می‌بایست در روش اجرایی استاندارد (SOP) و یا دیگر تعریف‌های متد مرتبط ارائه شده باشند.

گام ۲: تعیین منابع عدم قطعیت

منابع احتمالی عدم قطعیت را فهرست کنید. این کار شناسایی منابعی است که می‌توانند در عدم قطعیت روی پارامترهای موجود در رابطه‌ی تعیین شده گام ۱ مشارکت داشته باشند. هر چند منابع دیگری هم ممکن است وجود داشته باشند و در صورت نیاز حتی می‌بایست منابع احتمالی عدم قطعیت ناشی از فرض‌های شیمیایی را نیز لحاظ کرد. یک روش عمومی برای ساخت یک فهرست نظام‌مند و سازمان‌بندی شده در پیوست D آورده شده است.

شکل ۱: فرایند تخمین عدم قطعیت



۵. گام ۱. ویژگی اندازه‌ده

ماده‌ی اصلی گرفته شوند، اثرات نمونه‌برداری مهم بوده و اغلب بزرگتر از عدم قطعیت مرتبط با اندازه‌گیری یک آیتم آزمون در آزمایشگاه می‌باشند. اگر نمونه‌برداری بخشی از روش اجرایی مورد استفاده در رسیدن به نتیجه اندازه‌گیری بوده باشد، تخمین عدم قطعیت‌های مرتبط با روش اجرایی نمونه‌برداری هم می‌بایست لحاظ شوند. این موضوع با جزئیات کامل در مرجع [H.6] آورده شده است.

۴.۵. در اندازه‌گیری‌های آنالیزی، تشخیص بین اندازه‌گیری‌هایی که به قصد تولید نتایج طراحی شده و مستقل از متد مورد استفاده هستند و آن دسته از اندازه‌گیری‌هایی که بدین منظور طراحی نشده‌اند، بسیار مهم می‌باشد. مورد دوم اغلب بر متدهای تجربی یا متدهای معین عملیاتی اشاره می‌کند. مثال‌های زیر می‌توانند به روشن‌تر شدن این موضوع کمک کنند.

مثال‌ها:

۱. در متدهای مورد استفاده برای محاسبه مقدار نیکل موجود در یک آلیاژ معمولاً انتظار می‌رود که نتایج یکسان با واحدهای یکسان بدست آیند، که به شکل کسر جرمی یا کسر مولی (مقداری) بیان می‌شوند. در اصل، هر گونه اثرات سیستماتیک ناشی از بایاس متد یا ماتریکس مستلزم تصحیح می‌باشند، هر چند معمول این است که از کوچک بودن یک چنین اثراتی اطمینان داشته و آنها را نادیده می‌گیریم. از این رو در نتایج گزارش شده به غیر از اطلاعات مربوطه، دیگر نیازی به ذکر متد خاص مورد استفاده نیست. در این جا با متد تجربی سر و کار نداریم.

۲. محاسبه مربوط به مقدار «چربی قابل استخراج» بسته به شرایط استخراج خاص به طور قابل ملاحظه متفاوت می‌باشند. از آنجا که چربی قابل استخراج کاملاً به انتخاب شرایط بستگی دارد، متد مورد استفاده تجربی است. در اینجا به کارگیری تصحیح برای بایاس که جزء ذاتی متد می‌باشد بی‌معنی است. چرا که در اینجا کمیت اندازه‌گیری شونده از طریق متد مورد استفاده تعریف می‌شود. نتایج معمولاً با ارجاع به یک متد گزارش می‌شوند که هیچ گونه تصحیح حقیقی بایاس روی آنها اعمال نشده است. در اینجا با متد تجربی سر و کار داریم.

۳. در شرایطی که تغییرات در سوبسترا یا ماتریکس، اثرات غیر قابل پیش‌بینی بزرگی دارند، اغلب یک روش اجرایی مدون و آن هم تنها با هدف رسیدن به مقایسه‌پذیری نتایج بین آزمایشگاه‌های اندازه‌گیر همان ماده توسعه می‌یابد. این روش اجرایی ممکن است به عنوان یک متد استاندارد محلی، ملی یا بین‌المللی جهت موارد تجاری یا دیگر تصمیم‌گیری‌ها و بدون تمایل خاص جهت رسیدن به یک

۱.۵. در تخمین عدم قطعیت، «تعیین ویژگی اندازه‌ده» مستلزم ارائه تعریف روشن و واضح از آنچه که قرار است اندازه‌گیری شود و همینطور بیان کمی مقدار اندازه‌ده با پارامترهای وابسته به آن، می‌باشد. این پارامترها ممکن است اندازه‌ده‌های دیگر مثل کمیت‌هایی که به طور مستقیم اندازه‌گیری نشده و یا حتی ثوابت، باشند. تمام این اطلاعات می‌بایست در روش اجرایی استاندارد (SOP) موجود باشند.

۲.۵. برای اکثر اندازه‌گیری‌های آنالیزی، یک تعریف خوب از کمیت اندازه‌گیری شونده می‌تواند شامل موارد زیر باشد. الف) نوع خاص کمیتی که می‌بایست اندازه‌گیری شود، معمولاً غلظت یا کسر جرمی یک آنالیت.

ب) آیتم یا ماده‌ای که قرار است آنالیز شود و در صورت نیاز اطلاعات اضافی در مورد محل اندازه‌گیری آیتم آزمایشی. مثلاً، «سرب در خون بیمار» که یک بافت مشخص درون نمونه آزمون (بیمار) را مد نظر قرار می‌دهد.

ج) هر جا لازم باشد، اصول محاسبه نتایج گزارش کمیت می‌بایست ارائه شود. برای مثال، کمیت مورد نظر ممکن است مقدار استخراج شده تحت شرایط خاص و یا یک کسر جرمی باشد که ممکن است بر اساس وزن خشک و پس از حذف بعضی از بخش‌های یک ماده آزمایشی (نظیر بخش‌های غیر خوراکی غذاها) گزارش شود.

نکته ۱: واژه «آنالیت» به گونه‌های شیمیایی که قرار است اندازه‌گیری شوند، دلالت دارد و اندازه‌ده معمولاً غلظت یا کسر جرمی آنالیت می‌باشد.

نکته ۲: اصطلاح «مقدار آنالیت» در این راهنما عموماً به مقدار کمیت‌هایی نظیر غلظت آنالیت، کسر جرمی آنالیت و غیره دلالت دارد. واژه «مقدار» به طور مشابه برای «ماده»، «مداخله‌گر» و غیره نیز استفاده می‌شود.

نکته ۳: واژه «اندازه‌ده» با جزئیات بیشتر در مراجع [H.5] بحث می‌شود.

۳.۵. همینطور می‌بایست روشن شود که آیا مرحله نمونه‌برداری نیز درون روش اجرایی گنجانده شده است یا نه. برای مثال، آیا اندازه‌ده تنها به آیتم آزمون انتقال یافته به آزمایشگاه مرتبط می‌باشد یا به ماده توده که نمونه‌برداری از روی آن انجام شده هم مرتبط است؟ واضح است که عدم قطعیت در این دو مورد متفاوت خواهد بود. جایی که نتیجه‌گیری‌ها می‌بایست از روی

به کار گیری قرار داده‌ها، عدم قطعیت‌های مرتبط با بعضی از اثرات نسبتاً بزرگ، ربطی به استفاده نرمال از این متدها نداشته و با شرایط ذکر شده می‌توان از این متدها هم استفاده کرد. لذا پس از بررسی‌های لازم می‌بایست مشخص شود که آیا نتایج وابسته یا مستقل از متد مورد استفاده هستند یا خیر و دیگر آن که تنها آن اثرات مرتبط با نتیجه گزارش شده می‌بایست در تخمین عدم قطعیت لحاظ شوند.

معیار مطلق از مقدار واقعی آنالیت از سوی مراکز مربوطه پذیرفته شود. در اینجا طبق قرارداد از تصحیح‌های لازم برای بایاس متد یا اثر ماتریکس (چه مقدار آنها در توسعه متد به حداقل رسانده شده باشد، یا نه) چشم‌پوشی می‌شود. نتایج معمولاً به شکل تصحیح شده برای بایاس متد یا ماتریکس گزارش می‌شوند. در اینجا با متد تجربی سر و کار داریم.

۵.۵. تشخیص بین متدهای تجربی و غیر تجربی (که گاهاً منطقی) نامیده می‌شوند مهم است، چرا که آن بر تخمین عدم قطعیت تأثیر می‌گذارد. در مثال‌های ذکر شده، ۲ و ۳، بخاطر

۶. گام ۲. شناسایی منابع عدم قطعیت

فاکتورهای مجزای تأثیرگذار بر نتیجه تشکیل می‌دهد. این تابع ممکن است بسیار پیچیده و امکان نوشتن کامل آن وجود نداشته باشد. با این حال هر جا که ممکن است باید این کار انجام شود. چرا که شکل عبارت عموماً تعیین‌کننده‌ی متد ترکیب سهم‌های عدم قطعیت جدا از هم است.

۵.۶. گاهی ممکن است در نظر گرفتن یک روش اجرایی اندازه‌گیری، به صورت مجموعه‌ای از عملیات‌های جدا از هم (عملیات‌های واحد) برای ارزیابی و شناسایی منابع عدم قطعیت مفید باشد. چرا که هر یک از آن عملیات‌ها را می‌توان جهت رسیدن به محاسبات عدم قطعیت به صورت جداگانه مورد ارزیابی قرار داد. این روش در جاهایی که روش‌های اجرایی اندازه‌گیری مشابه، دارای عملیات‌های واحد مشترک باشند یک رویکرد مفید خواهد بود. سپس عدم قطعیت‌های جداگانه برای هر عملیات، سهم هر یک از منابع را در عدم قطعیت کل مشخص خواهند کرد.

۶.۶. معمول این است که در اندازه‌گیری آنالیزی، عدم قطعیت‌های مرتبط با المان‌های عملکرد متد کلی، نظیر دقت قابل مشاهده و بایاس اندازه‌گیری شده نسبت به مواد مرجع مناسب نیز لحاظ شوند. این سهم‌ها عموماً سهم‌های برتر تخمین عدم قطعیت را تشکیل داده و به بهترین شکل به صورت اثرات جدا از هم روی نتیجه مدل‌سازی می‌شوند. سپس لازم است دیگر سهم‌های ممکن نیز فقط برای بازبینی معنادار بودن آنها، مورد ارزیابی قرار گرفته و تنها مواردی که از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند را کمی‌سازی کرد. راهنمایی بیشتر در رابطه با این رویکرد که به ویژه به کاربرد داده‌های صحنه‌گذاری متد مرتبط می‌باشد، در بخش ۱.۲.۷ ارائه شده است.

۷.۶. منابع نوعی عدم قطعیت عبارتند از:

- نمونه‌برداری: هر جا که نمونه‌برداری درون سازمانی یا میدانی به عنوان بخشی از روش اجرایی انجام شود، اثراتی نظیر تغییرات تصادفی بین نمونه‌های مختلف و هرگونه بایاس احتمالی در روش نمونه‌برداری، مولفه‌های عدم قطعیتی را تشکیل می‌دهند که نتیجه نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهند.
- شرایط انبارش: هر جا که آیت‌های آزمایشی برای یک

۱.۶. یک فهرست جامع از منابع مرتبط با عدم قطعیت می‌بایست تهیه شود. در این مرحله لازم نیست که در مورد کمی‌سازی مولفه‌های تک و جدا از هم نگران باشیم، بلکه هدف این است که کاملاً در مورد آنچه به عنوان منبع عدم قطعیت ذکر می‌شود، دید روشنی داشته باشیم. در گام ۳، بهترین شیوه برخورد با هر منبع عدم قطعیت مورد توجه قرار خواهد گرفت.

۲.۶. در تهیه فهرست لازم منابع عدم قطعیت، معمولاً ساده‌تر این است که با عبارت اصلی مورد استفاده در محاسبه‌ی اندازه‌ده و از مقادیر میانی شروع کرد. تمام پارامترهای موجود در این عبارت ممکن است خود دارای عدم قطعیت مرتبط با مقادیرشان باشند، لذا خود آنها می‌توانند جز منابع ایجاد کننده‌ی عدم قطعیت احتمالی به شمار آیند. به علاوه ممکن است پارامترهای دیگری هم وجود داشته باشند که در عبارت مربوط جهت محاسبه‌ی مقدار اندازه‌ده، به طور صریح بیان نشده اما در عین حال بتوانند نتایج اندازه‌گیری را تحت تأثیر قرار دهند. برای مثال؛ دما و زمان استخراج یک ماده می‌توانند منابع احتمالی عدم قطعیت به شمار بیایند. اطلاعات اضافی در این زمینه در پیوست C آورده شده است. (عدم قطعیت‌های موجود در فرآیندهای آنالیزی).

۳.۶. دیاگرام علت و معلولی توضیح داده شده در پیوست D، یک روش بسیار آسان برای فهرست منابع عدم قطعیت است و نشان می‌دهد که چطور این منابع با یکدیگر ارتباط دارند و نیز میزان تأثیرگذاری آنها را روی عدم قطعیت نتیجه، به تصویر می‌کشد. این دیاگرام همچنین کمک می‌کند تا از شمارش تکراری منابع عدم قطعیت جلوگیری شود. هر چند فهرست منابع عدم قطعیت می‌تواند به روش‌های دیگری نیز تهیه شود، با این حال در بخش‌های بعدی این راهنما و تمام مثال‌های پیوست A، از دیاگرام علت و معلولی استفاده می‌شود. اطلاعات اضافی در این رابطه، در پیوست D آنالیز منابع عدم قطعیت ارائه شده است.

۴.۶. پس از این که فهرست منابع عدم قطعیت تهیه شد، اثرات آنها روی نتیجه می‌توانند به صورت یک مدل اندازه‌گیری رسمی نشان داده شوند. در اینجا هر اثر با یک پارامتر یا متغیر موجود در معادله، مرتبط می‌باشد. سپس این معادله یک مدل کامل از فرایند اندازه‌گیری را بر مبنای تمام

تغییرات احتمالی رطوبت حساس باشند، از اهمیت بالایی برخوردار است.

- **اثرات نمونه:** بازیابی یک آنالیت از یک ماتریکس پیچیده یا پاسخ دستگاه ممکن است تحت تاثیر ترکیب ماتریکس قرار بگیرد. ویژگی آنالیت حتی ممکن است باز هم بیشتر این اثر را تشدید کند. پایداری یک نمونه / آنالیت نیز ممکن است به خاطر تغییر رژیم حرارتی یا اثر فتولیزی تغییر کند. وقتی از یک نشانه برای تخمین بازیابی استفاده می‌شود، بازیابی آنالیت از نمونه ممکن است از بازیابی آن نشانه متفاوت باشد که در این صورت عدم قطعیتی وارد شده که مستلزم بررسی بیشتر است.
 - **اثرات محاسباتی:** انتخاب مدل کالیبراسیون، برای مثال استفاده از کالیبراسیون خط مستقیم روی یک پاسخ منحنی منجر به برازش ضعیف‌تر و عدم قطعیت بزرگتر خواهد شد. کوتاه کردن و گرد کردن اعداد می‌توانند منجر به نادرستی‌هایی در نتیجه نهایی شوند و از آنجا که این موارد به ندرت قابل پیش‌بینی هستند امکان حضور آنها را نیز می‌بایست در نظر گرفت.
 - **تصحیح بلانک:** یک عدم قطعیت هم بر روی مقدار و هم بر روی تناسب تصحیح بلانک وجود خواهد داشت. تصحیح بلانک به خصوص در آنالیز مقادیر بسیار ناچیز مهم است.
 - **اثرات اپراتور:** احتمال قرائت همیشگی یک اندازه یا مقیاس به مقادیر بالا یا پایین، امکان برداشت‌های متفاوت از متد (حتی به صورت جزئی).
 - **اثرات تصادفی:** اثرات تصادفی در تمام آزمایش‌ها در عدم قطعیت مشارکت دارند. طبیعتاً این مدخل نیز می‌بایست در فهرست گنجانده شود.
- نکته:** این منابع الزاماً مستقل نمی‌باشند.

دوره خاص قبل از آنالیز نگهداری شوند، شرایط انبارش آنها ممکن است بر روی نتایج تأثیر بگذارد. بنابراین مدت زمان انبارش و همچنین شرایط حین انبارش نیز می‌بایست به عنوان منابع عدم قطعیت لحاظ شوند.

- **اثرات دستگاهی:** برای مثال ممکن است شامل موارد زیر باشند: حدود صحت کالیبراسیون ترازوی آزمایشگاهی، کنترل‌کننده دما که ممکن است دمای متوسط آن (در محدوده مشخصات) متفاوت از نقطه تنظیمی خودش باشد، و اتو آنالیزور که می‌تواند در معرض اثرات آلودگی احتمالی منتقل‌شده، قرار داشته باشد.
- **خلوص واکنشگر:** غلظت یک محلول حجم سنجی حتی اگر ماده والد آن، مورد آزمون قرار گرفته باشد، به طور دقیق مشخص نخواهد شد؛ چرا که مقداری از عدم قطعیت‌های مرتبط با روش تست ماده والد همچنان باقی خواهند ماند. برای مثال: بسیاری از مواد رنگی آلی دارای خلوص ۱۰۰٪ نبوده و می‌توانند شامل ایزومرها و نمک‌های معدنی نیز باشند. خلوص چنین موادی معمولاً توسط سازنده و به صورت نه کمتر از یک مقدار مشخص بیان می‌شوند. هر گونه فرضی در رابطه با درجه خلوص یک ماده منجر به شکل‌گیری یک المان عدم قطعیت خواهد شد.
- **استوکیومتری فرضی:** جایی که فرض می‌شود پروسه آنالیزی از یک استوکیومتری واکنش خاص تبعیت می‌کند، لازم است هرگونه انحراف از استوکیومتری مورد انتظار و همین‌طور واکنش ناکامل یا واکنش‌های جانبی نیز به حساب آورده شوند.
- **شرایط اندازه‌گیری:** برای مثال ظروف شیشه‌ای حجم سنجی ممکن است در دمای محیطی متفاوت از دمای کالیبراسیون مورد استفاده قرار گیرند. اثرات دمایی خام می‌بایست تصحیح شوند. با این حال هر گونه عدم قطعیت در دمای مایع یا شیشه می‌بایست لحاظ شود. به شکل مشابه، رطوبت هم در جایی که ممکن است مواد به

۷. گام ۳. تعیین کمی عدم قطعیت

۱.۱.۷. مقدمه

۱.۱.۷. پس از شناسایی منابع عدم قطعیت مطابق آنچه که در گام ۲ توضیح داده شد، (فصل ۶)، گام بعدی کمی‌سازی عدم قطعیت برآمده از این منابع می‌باشد. این کار را می‌توان به شکل‌های زیر انجام داد:

- تخمین عدم قطعیت هر منبع مجزا و سپس ترکیب آنها همانند آنچه که در فصل ۸ توضیح داده خواهد شد. مثال‌های A1 و A3 استفاده از این روش را نشان می‌دهند.
- تعیین مستقیم سهم ترکیبی عدم قطعیت روی نتیجه حاصل از چند و یا تمام منابع عدم قطعیت، با استفاده از داده‌های عملکرد متد. مثال‌های A4 تا A6 کاربردهای این روش را توضیح می‌دهند.

در عمل، ترکیب این منابع معمولاً لازم است و منجر به راحتی کار می‌شود.

۲.۱.۷. فرقی نمی‌کند که کدام یک از رویکردها استفاده شوند چرا که در هر حالت اغلب به احتمال زیاد اطلاعات لازم جهت تخمین عدم قطعیت از قبل و از طریق نتایج مطالعات صحت‌گذاری، داده‌های تضمین کیفیت / کنترل کیفیت و دیگر کارهای آزمایشگاهی انجام شده جهت بازبینی عملکرد متد، در دسترس می‌باشند. با این حال، ممکن است داده‌های لازم جهت تخمین عدم قطعیت از تمام منابع در دسترس نبوده و ممکن است به انجام کارهای بیشتری در این زمینه نیاز باشد که در بخش‌های ۷.۱۱ تا ۷.۱۵ به آنها اشاره شده است.

۲.۷. روش تخمین عدم قطعیت

۱.۲.۷. روش مورد استفاده برای تخمین عدم قطعیت کل به داده‌های در دسترس در مورد عملکرد متد بستگی دارد. مراحل درگیر در تکوین و شکل‌گیری روش عبارتند از:

- **تطبيق الزامات اطلاعاتی با داده‌های در دسترس؛ ابتدا می‌بایست فهرست منابع عدم قطعیت را جهت بررسی این که کدام منابع عدم قطعیت با توجه به داده‌های در دسترس قابل توضیح می‌باشند به دقت مورد مطالعه قرار داد. این کار را می‌توان یا به کمک مطالعه صریح آن سهم خاص یا با تغییر ضمنی آن سهم، طی جریان آزمایش‌های کل متد انجام داد. این منابع می‌بایست در مقابل فهرست تهیه شده در گام ۲ بازبینی شده، و هرگونه منبع باقی‌مانده نیز می‌بایست فهرست شود، بدین شکل یک**

سابقه قابل بازرسی از تمام سهم‌های مشارکت کننده در عدم قطعیت نیز ایجاد خواهد شد.

- **برنامه‌ریزی برای دستیابی به داده‌های مورد نیاز؛ برای آن دسته از منابع عدم قطعیتی که داده‌های کافی در مورد آنها وجود ندارد، اطلاعات لازم را از نوشته‌های علمی یا اطلاعات برجسته (گواهی‌ها، مشخصات دستگاه و غیره) پیدا کرده و یا این که آزمایش‌هایی را برای رسیدن به اطلاعات اضافی لازم طرح ریزی کنید. آزمایش‌های اضافی ممکن است شکل مطالعاتی خاص مثل؛ بررسی اثر یک مشارکت کننده تک در عدم قطعیت و یا مطالعات معمول عملکرد متد را به خود بگیرند.**

۲.۲.۷. تشخیص این نکته مهم است که الزاماً تمام مولفه‌ها سهم عمده‌ای در عدم قطعیت مرکب نخواهند داشت و در واقع، در عمل تنها تعداد کمی از مولفه‌ها سهم عمده در عدم قطعیت مرکب خواهند داشت. در صورتی که تعداد زیادی مولفه تأثیرگذار وجود نداشته باشد، از مولفه‌هایی که مقدار آنها کمتر از یک سوم بزرگترین مولفه است می‌توان در محاسبات عدم قطعیت چشم‌پوشی کرد. لذا می‌بایست یک ارزیابی اولیه از سهم مشارکتی هر یک از مولفه‌ها یا ترکیبی از مولفه‌های عدم قطعیت به عمل آورده و آن دسته از مولفه‌هایی را که مهم نیستند به حساب نیاورد.

۳.۲.۷. بخش‌های بعدی بسته به داده‌های موجود و اطلاعات اضافی لازم، راهنمایی‌های مربوط به انتخاب روش اجرایی را ارائه می‌کنند. بخش ۳.۷. الزامات لازم برای استفاده از داده‌های مطالعاتی آزمایشگاهی پیشین، مثل داده‌های صحت‌گذاری را ارائه می‌کند. بخش ۴.۷ به طور خلاصه به بحث عدم قطعیت‌های ناشی از عوامل مجزای عدم قطعیت می‌پردازد. انجام این کار بسته به اطلاعات موجود ممکن است برای همه منابع یا فقط تعداد کمی از منابع لازم باشد، هر چند این موضوع نیز در بخش‌های بعدی در نظر گرفته شده است. بخش ۵.۷ تا ۱۰.۷ تخمین عدم قطعیت را در گستره‌ای از شرایط توصیف می‌کند. بخش ۵.۷ تنها زمانی که از مواد مرجع متناسب استفاده شود به کار می‌رود. بخش ۶.۷ استفاده از داده‌های مطالعاتی مشترک و بخش ۷.۷ استفاده از داده‌های صحت‌گذاری درون سازمانی را پوشش می‌دهد. بخش ۹.۷ ملاحظات ویژه خاص مربوط به متدهای تجربی را توضیح

می‌دهد و بخش ۱۰.۷ متدهای ویژه را بیان می‌کند. متدهای لازم برای کمی‌سازی مولفه‌های مجزای عدم قطعیت، شامل مطالعات آزمایشگاهی، مستندسازی و دیگر داده‌ها، مدل‌سازی و قضاوت حرفه‌ای با جزئیات بیشتر در بخش‌های ۱۱.۷ تا ۱۵.۷ آورده شده است. بخش ۱۶.۷ شیوه برخورد با بایاس معلوم در تخمین عدم قطعیت را توضیح می‌دهد.

۳.۷. ارتباط با مطالعات پیشین

۱.۳.۷. وقتی تخمین‌های عدم قطعیت تا حدی بر مطالعات پیشین عملکرد متد پایه‌ریزی شده باشند، لازم است که اعتبار به کارگیری نتایج مطالعات پیشین نیز نشان داده شود. نوعاً این کار شامل مراحل زیر خواهد بود:

- نشان دادن این که رسیدن به یک دقت قابل مقایسه نسبت به دقت ذکر شده در مطالعات پیشین امکان‌پذیر است.
- نشان دادن این که استفاده از داده‌های بایاس بدست آمده قبلی توجیه‌پذیر می‌باشد. این کار نوعاً از طریق تعیین بایاس بر روی مواد مرجع مرتبط (برای مثال راهنمای ۳۳ ISO را ببینید). [H. 12] و مطالعات نشانه‌گذاری مناسب یا با عملکرد رضایت بخش روی طرح‌های مهارت مرتبط یا دیگر مقایسه‌های بین آزمایشگاهی انجام می‌شود.
- عملکرد مستمر درون کنترل‌های آماری که توسط نتایج نمونه کنترل کیفیت نظام‌مند و به کارگیری روش‌های تضمین کیفیت آنالیزی موثر نشان داده می‌شود.

۲.۳.۷. هر جا که شرایط بالا در آن تحقق یابد و متد درون محدوده مطالعاتی و کاربردی‌اش اجرا شود، معمولاً به کارگیری داده‌های بدست آمده از مطالعات قبلی (شامل مطالعات صحت‌گذاری) قابل قبول بوده و می‌توان به طور مستقیم از آنها جهت تخمین‌های عدم قطعیت در یک آزمایشگاه استفاده کرد.

۴.۷. تخمین عدم قطعیت با کمی‌سازی مولفه‌های مجزا

۱.۴.۷. در بعضی موارد، به خصوص وقتی که داده‌های عملکردی متد در دسترس نباشد و یا مقدار آن کم باشد، مناسب‌ترین روش می‌تواند تخمین هر یک از مولفه‌های عدم قطعیت به طور جدا از هم باشد.

۲.۴.۷. روش عمومی مورد استفاده در ترکیب مولفه‌های مجزا، تهیه یک مدل کمی دقیق از روش آزمایشگاهی (رجوع به بخش ۵ و بخش ۶، بخصوص ۶.۴) و برآورد عدم قطعیت‌های استاندارد مرتبط با پارامترهای ورودی و ترکیب آنها به صورت آنچه در بخش ۸ توضیح داده شده، می‌باشد.

۳.۴.۷. برای شفافیت بیشتر موضوع، راهنمای کاملی در رابطه با برآورد سهم هر یک از مولفه‌های مجزا از طریق انجام آزمایش و دیگر ابزارها در بخش‌های ۷.۱۱ تا ۷.۱۵ ارائه شده است. مثال‌های A1 تا A3 در پیوست A نیز توضیح کاملی از جزئیات روش را ارائه می‌دهند. راهنمای بیشتر در رابطه با کاربرد این روش نیز در راهنمای ISO آورده شده است. [H. 14]

۵.۷. مواد مرجع گواهی‌دار کاملاً مناسب

۱.۵.۷. اندازه‌گیری‌های روی مواد مرجع گواهی‌دار به عنوان بخشی از صحت‌گذاری یا صحت‌گذاری مجدد متد انجام می‌شوند. این اندازه‌گیری‌ها شامل کالیبراسیون روش اندازه‌گیری کل در برابر یک مرجع قابل ردیابی می‌باشند. از آنجا که این روش‌ها اطلاعات کافی در رابطه با اثر ترکیبی بسیاری از منابع احتمالی عدم قطعیت را فراهم می‌کنند، داده‌های بسیار مناسبی نیز برای ارزیابی عدم قطعیت در اختیار ما قرار می‌دهند. جزئیات بیشتر در بخش ۴.۷.۷ آورده شده است.

نکته: راهنمای ISO، ۳۳ [H. 12] گزارش کامل و مفیدی از استفاده از مواد مرجع در بازبینی عملکرد متد ارائه می‌دهد.

۶.۷. تخمین عدم قطعیت با استفاده از توسعه متد مشترک پیشین و داده‌های مطالعه صحت‌گذاری

۱.۶.۷. یک مطالعه مشترک جهت صحت‌گذاری یک متد منتشر شده انجام می‌شود، برای مثال پروتوکل AOAC/IUPAC [H. 13] یا استاندارد ISO 5725 [H. 14] یک منبع ارزشمند از داده‌ها را جهت تخمین عدم قطعیت در اختیار ما می‌گذارد. داده‌ها نوعاً می‌توانند شامل تخمین‌های انحراف استانداردهای تجدیدپذیری، s_R ، برای چندین سطح از پاسخ و یا یک تخمین خطی از بستگی s_R بر سطح پاسخ و یا می‌تواند تخمین بایاس بر پایه مطالعات CRM باشند. این که چطور این داده‌ها مورد استفاده قرار گیرند به فاکتورهای لحاظ شده هنگام انجام مطالعه بستگی دارد. حین مرحله «تطبیق‌دهی» همان طور که در بخش ۷.۲ توضیح داده شد، لازم است که هرگونه منبع عدم قطعیتی که طی مطالعات مشترک پوشش داده نشده نیز شناسایی شود. منابعی که نیاز به توجه خاص دارند عبارتند از:

- نمونه‌برداری. مطالعات مشترک به ندرت شامل مرحله نمونه‌برداری هستند. اگر متد مورد استفاده درون سازمانی شامل نمونه‌برداری مجدد باشد و یا وقتی که قرار باشد

حال حاضر و درون محدوده مورد انتظار، بر اساس تخمین‌های تکرار پذیری و تجدید پذیری به دست آمده در قسمت (الف) می‌باشد یا نه.

(د) شناسایی هر گونه عامل موثر در اندازه‌گیری که قبلاً به طور کامل در مطالعات مربوط به قسمت (الف) بدان پرداخته نشده است. همین طور تعیین کمی واریانسی که می‌توانست ناشی از این اثرات باشد. برای انجام این کار می‌بایست ضرایب حساسیت و عدم قطعیت‌های هر عامل موثر نیز لحاظ شوند.

(ه) جایی که بایاس و دقت (همانند آنچه در قسمت‌های (ب) و (ج) نشان داده شده) تحت کنترل باشند، برای تشکیل یک تخمین عدم قطعیت مرکب، استاندارد تجدیدپذیری (تخمین زده شده در قسمت (الف)) را با عدم قطعیت مرتبط با درستی (مراحل (الف) و (ب)) و نیز اثرات عوامل موثر اضافی (قسمت (د))، ترکیب کنید.

این روش در اصل شبیه روش عمومی ارائه شده در بخش ۲.۷ می‌باشد. با این حال توجه داشته باشید که بازبینی عملکرد آزمایشگاهی و تطابق آن با محدوده مورد انتظار برای مدت اندازه‌گیری مورد استفاده، مهم است. استفاده از داده‌های مطالعه مشترک در مثال A6 (پیوست A) ارائه شده است.

۲.۶.۷. وقتی که مرحله تطبیق‌دهی نشان دهد تمام منابع شناسایی شده در مطالعه صحت‌گذاری لحاظ شده‌اند و یا هنگامی که سهم مولفه‌های به دست آمده از هر یک از منابع باقی مانده (نظیر منابع ارائه شده در بخش ۱.۶.۷) ناچیز باشند، برای متدهایی که درون محدوده کاربردی تعریف شده‌شان به کار گرفته می‌شوند، چنان چه لازم باشد، انحراف استاندارد تجدیدپذیری S_R (تنظیم شده برای غلظت) می‌تواند به عنوان عدم قطعیت استاندارد مرکب مورد استفاده قرار گیرد.

۲.۶.۷. انحراف استاندارد تکرارپذیری S_r معمولاً یک تخمین عدم قطعیت مناسب نیست. چرا که مولفه‌های عدم قطعیت عمده را به حساب نمی‌آورد.

۲.۷. تخمین عدم قطعیت با استفاده از مطالعات صحت‌گذاری و توسعه درون‌سازمانی

۲.۷.۱. مطالعات توسعه درون‌سازمانی و مطالعات صحت‌گذاری عمدتاً شامل تعیین پارامترهای عملکرد متد اشاره شده در بخش ۳.۱.۳ می‌باشند. در تخمین عدم قطعیت این پارامترها از موارد زیر استفاده می‌شود.

- بهترین تخمین در دسترس از دقت کل.

اندازه‌ده (بخش مشخصات را ببینید) ویژگی توده را از یک نمونه کوچک برآورد کند، در این صورت اثرات نمونه‌برداری می‌بایست بررسی و تأثیرات آن نیز لحاظ شود.

- پیش‌تیمار. در بیشتر مطالعات، نمونه‌ها همگن شده و افزون بر آن، ممکن است قبل از توزیع نیاز به پایدارسازی باشد. در این حالت ممکن است به بررسی و افزودن اثرات روش‌های پیش‌تیمار خاص درون‌سازمانی نیاز باشد.

- بایاس متد. بایاس متد، اغلب قبل و یا حین مطالعه بین آزمایشگاهی مورد بررسی قرار می‌گیرد. این کار هر جا امکان داشته باشد، با مقایسه متدها یا مواد مرجع انجام می‌شود. جایی که مقدار بایاس در عدم قطعیت مقادیر مرجع و دقت مرتبط با بایاس، بازبینی شده و مشاهده شود که آنها در مقایسه با S_R کوچک هستند، توجه بیشتر و لحاظ کردن عدم قطعیت بایاس لازم نیست، در غیر این صورت باید آنها را در نظر گرفت.

- تغییرات در شرایط: آزمایشگاه‌های مشارکت‌کننده در مطالعه ممکن است به سمت میانگین‌های گسترده‌های مجاز شرایط آزمایشگاهی جهت‌گیری داشته باشند، که نتیجه این وضع به تخمین کمتر از حد گستره نتایج احتمالی در تعریف متد منجر می‌شود. هر جا که این اثرات مورد بررسی قرار گرفته و نشان داده شوند که در برابر گستره مجاز کاملشان ناچیز می‌باشند، نیازی به توجه بیشتر و لحاظ کردن آنها نیست.

- تغییر در ماتریکس نمونه. عدم قطعیت ناشی از ترکیب‌های ماتریکس یا مقادیر مواد مداخله‌گر در خارج از گستره پوشش داده شده توسط مطالعه نیز می‌بایست لحاظ شوند.

۲.۶.۷. تخمین عدم قطعیت بدست آمده بر پایه داده‌های مطالعه مشترک مطابق با ISO 5725، به طور کامل در ISO 21748 با نام «راهنمایی برای استفاده از تخمین‌های تکرارپذیری، تجدیدپذیری و درستی در تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری» [H.15] توضیح داده شده است. روش عمومی پیشنهادی برای برآورد عدم قطعیت اندازه‌گیری با استفاده از داده‌های مطالعه مشترک به شکل زیر پیشنهاد می‌شود:

(الف) انجام تخمین‌های تکرارپذیری، تجدیدپذیری و درستی متد مورد استفاده از اطلاعات منتشر شده در رابطه با متد.

(ب) بررسی این که آیا بایاس آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری‌ها، درون حد مورد انتظار بایاس داده‌های به دست آمده بر اساس اطلاعات قسمت (الف) می‌باشد یا نه.

(ج) بررسی این که آیا دقت به دست آمده توسط اندازه‌گیری‌های

نکته: بایاس تخمین زده شده به این شکل، بایاس عملکرد آزمایشگاهی را با بایاس ذاتی متد مورد استفاده ترکیب می‌کند. هر جا که متد مورد استفاده تجربی باشد، ملاحظات خاصی می‌بایست به کار گرفته شوند. (بخش ۱.۹.۷ را ببینید.)

- وقتی ماده مرجع تنها به شکل تقریبی نماینده مواد آزمایشی باشد، فاکتورهای اضافی مثل اختلاف در ترکیب و همگن بودن مواد، نیز باید لحاظ شوند، چرا که مواد مرجع معمولاً همگن‌تر از نمونه‌های آزمون می‌باشند. چنان چه لازم باشد می‌توان از تخمین‌های بر پایه قضاوت حرفه‌ای نیز برای تعیین این عدم قطعیت‌ها استفاده کرد. (بخش ۱.۵.۷)

- هرگونه اثری که در ادامه و از غلظت‌های مختلف آنالیت ناشی می‌شود نیز می‌بایست لحاظ شود. برای مثال بررسی مقدار مواد از دست رفته حین استخراج، که بسته به مقادیر بالا و پایین آنالیت در نوسان است، کار پذیرفته شده و معقولی به حساب می‌آید.

۵.۷.۷. بایاس متد مورد مطالعه همچنین می‌تواند با مقایسه نتایج بایاس‌های متد با نتایج متد مرجع تعیین شود. اگر نتایج نشان دهند که بایاس از نظر آماری معنادار نمی‌باشد، عدم قطعیت استاندارد برای متد مرجع (اگر قابل کاربرد باشد، بخش (۷.۹.۱) را ببینید.) با عدم قطعیت استاندارد مرتبط با اختلاف اندازه‌گیری شده بین متدها ترکیب و سهم مورد دوم در عدم قطعیت از طریق جمله انحراف استاندارد مورد استفاده در آزمون معناداری ارائه می‌شود. آزمون معناداری برای این به کار می‌رود که بخواهیم ببینیم آیا اختلاف در معنادار بودن از لحاظ آماری وجود دارد یا نه. مثال زیر این موضوع را بهتر نشان می‌دهد:

مثال

یک متد (متد ۱) برای تعیین غلظت سلنیم در مقایسه با یک متد مرجع (متد ۲)، مقایسه می‌شود. نتایج بر حسب (mg kg^{-1}) هر یک از متدها به شکل زیر می‌باشند:

n	s	\bar{x}	
5	1.47	5.40	متد ۱
5	2.75	4.76	متد ۲

انحراف استانداردها روی هم گذاشته می‌شوند تا انحراف استاندارد ادغام شده s_c بدست آید.

$$s_c = \sqrt{\frac{1.47^2 \times (5-1) + 2.75^2 \times (5-1)}{5+5-2}} = 2.205$$

- بهترین تخمین (تخمین‌های) بایاس کل و عدم قطعیت مربوطه.
- کمی‌سازی هر گونه عدم قطعیت مرتبط با اثراتی که به طور ناقص در مطالعات عملکرد کل لحاظ شده‌اند.

مطالعه دقت

۲.۷.۷. دقت، تا آنجا که امکان دارد می‌بایست طی یک دوره زمانی گسترده تخمین زده شود. از سوی دیگر مقدار آن باید طوری تخمین زده شود که تغییر طبیعی تمام فاکتورهای اثر گذار بر نتیجه را نیز شامل شود. این کار می‌تواند به شکل زیر انجام شود:

- بررسی انحراف استاندارد نتایج برای یک نمونه نوعی آنالیز شده برای چندین مرتبه، طی یک دوره زمانی و در صورت امکان استفاده از آزمایشگرها و تجهیزات مختلف. (در این رابطه نتایج نمونه‌های بازبینی شده توسط واحد کنترل کیفیت نیز می‌تواند اطلاعات لازم را فراهم کند.)
- انحراف استاندارد بدست آمده از آنالیزهای تکراری اجرا شده روی چندین نمونه آزمایشی.

نکته: برای رسیدن به تخمین‌های دقت میانی، تکرارها می‌بایست در زمان‌های مختلف انجام شوند. آزمایش‌های تکراری درون یک بچ تنها تخمین‌های تکرارپذیری را در اختیار ما می‌گذارند.

- استفاده از طرح‌های آزمایشی چند فاکتوری رسمی آنالیز شده توسط ANOVA جهت محاسبه تخمین‌های واریانس جداگانه برای هر فاکتور.

۳.۷.۷. توجه داشته باشید که دقت، اغلب به طور معناداری با سطح پاسخ تغییر می‌کند. برای مثال، انحراف استاندارد مشاهده شده اغلب به شکل معنا دار و سیستماتیک با غلظت آنالیت افزایش می‌یابد. در چنین مواردی، تخمین عدم قطعیت می‌بایست طوری تنظیم شود که دقت کاربردی برای نتیجه خاص امکان‌پذیر شود. پیوست E.5 راهنمای اضافی لازم در رابطه با نحوه برخورد با سهم‌های وابسته به مقدار در عدم قطعیت را ارائه می‌کند.

مطالعه بایاس

۴.۷.۷. بایاس کل، به بهترین شکل از طریق آنالیز تکراری CRM مربوطه و استفاده از روش اجرایی اندازه‌گیری کامل تخمین زده می‌شود. هر جا که این کار انجام شده و مشخص شود که بایاس بی معنی می‌باشد، عدم قطعیت مرتبط با بایاس، خیلی ساده ترکیب عدم قطعیت استاندارد روی مقدار CRM و انحراف استاندارد مرتبط با اندازه‌گیری بایاس خواهد بود.

۸.۷.۷. یک الزام عمومی در راهنمای ISO وجود دارد که بر اساس آن تصحیحات می‌بایست برای تمام اثرات سیستماتیک و معنادار به کار گرفته شوند. جایی که یک تصحیح برای محاسبه یک بایاس کل معنی‌دار به کار گرفته شود، عدم قطعیت مرتبط با این بایاس، مطابق پاراگراف ۵.۷.۷ تخمین زده شده و توصیف آن مطابق با حالت بایاس بی‌معنی و ناچیز است.

۹.۷.۷. جایی که بایاس معنادار است و با این حال برای اهداف عملی نادیده گرفته می‌شود به اقدام اضافی دیگر نیاز می‌باشد. (بخش ۱۶.۷ را ببینید.)

فاکتورهای اضافی

۱۰.۷.۷. اثرات هر یک از فاکتورهای باقی‌مانده می‌بایست به طور جداگانه چه از طریق تغییر آزمایشگاهی، یا به وسیله پیش‌بینی از یک تئوری تخمین زده شوند. عدم قطعیت مرتبط با یک چنین فاکتورهایی می‌بایست تخمین زده شده، ثبت شده و با دیگر مشارکت‌کننده‌ها به شکل معمول ترکیب شوند.

۱۱.۷.۷. هر جا که مشخص شود اثر این فاکتورهای باقی‌مانده در مقایسه با دقت مطالعه (بی‌معنا از لحاظ آماری) قابل چشم‌پوشی هستند، آنگاه برای فاکتور مربوطه یک سهم عدم قطعیت، برابر با انحراف استاندارد مرتبط با آزمون معناداری مرتبط پیشنهاد می‌شود.

مثال:

اثر یک تغییر زمان استخراج یک ساعته مجاز، با آزمون t-test و انجام پنج تعیین روی نمونه یکسان، جهت بدست آوردن زمان استخراج نرمال و کاهش زمان تا یک ساعت بررسی می‌شود. مقادیر میانگین و انحراف استانداردها (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر mgL^{-1}) بدین شکل بودند: زمان استاندارد: میانگین 1.8، انحراف استاندارد 0.21، زمان جایگزین: متوسط 1.7، انحراف استاندارد 0.17 آزمون t-test برای واریانس ادغام شده:

$$\frac{(5-1) \times 0.21^2 + (5-1) \times 0.17^2}{(5-1) + (5-1)} = 0.037$$

$$t = \frac{(1.8-1.7)}{\sqrt{0.037 \times (\frac{1}{5} + \frac{1}{5})}} = 0.82$$

این رقم در مقایسه با $t_{crit} = 2.3$ معنا دار نمی‌باشد. با این حال توجه داشته باشید که اختلاف (0.1) با عبارت انحراف استاندارد محاسبه شده $\sqrt{0.037 \times (\frac{1}{5} + \frac{1}{5})} = 0.12$ قابل مقایسه می‌باشد. این مقدار سهمی است که به عدم قطعیت مرتبط با اثر تغییر مجاز در زمان استخراج، نسبت داده می‌شود.

۱۲.۷.۷. جایی که یک اثر تشخیص داده شده و به صورت

و یک مقدار متناظر برای t عبارت خواهد بود از:

$$t = \frac{(5.40-4.76)}{2.205 \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{5}}} = \frac{0.64}{1.4} = 0.46$$

برای ۸ درجه آزادی. t_{crit} ، 2.3 می‌باشد. بنابراین اختلاف معناداری بین میانگین‌های نتایج ارائه شده در دو متد وجود ندارد. با این حال، اختلاف (0.64) با جمله انحراف استاندارد 1.4 در بالا مقایسه می‌شود. مقدار 1.4، انحراف استاندارد مرتبط با اختلاف می‌باشد و از این رو سهم وابسته به عدم قطعیت مرتبط با بایاس اندازه‌گیری شده را بیان می‌کند.

۶.۷.۷. بایاس کل همچنین می‌تواند با افزایش آنالیت به یک ماده مطالعه شده قبلی تخمین شده شود. در اینجا هم ملاحظات یکسانی همانند مطالعه مواد مرجع (بالا) به کار می‌روند. به علاوه رفتارهای مختلف ماده اضافه شده و ماده طبیعی نسبت به نمونه نیز می‌بایست لحاظ شوند. این ملاحظات اضافی می‌توانند بر اساس موارد زیر انجام شوند:

- مطالعه توزیع بایاس مشاهده شده برای گستره‌ای از ماتریکس‌ها و مقادیر آنالیت اضافه شده.
- مقایسه نتیجه مشاهده شده در یک ماده مرجع با بازیابی آنالیت اضافه شده در همان ماده مرجع.
- قضاوت بر اساس مواد خاص با رفتارهای اکستریم شناخته شده. برای مثال، بافت صدف خوراکی، یک بافت مرجع دریایی معمول و شناخته شده با تمایل بالا جهت رسوب‌دهی همزمان بعضی از عناصر با نمک‌های کلسیم حین فرایند هضم است که می‌تواند به عنوان یک معیار برای تخمین «بدترین حالت» بازیابی، مورد استفاده قرار گرفته (برای مثال، بررسی بدترین حالت به صورت یک اکستریم از یک توزیع مستطیلی و مثلثی) و تخمین عدم قطعیت بر اساس آن انجام می‌گیرد.
- قضاوت بر اساس تجربه‌های پیشین

۷.۷.۷. بایاس را می‌توان با مقایسه متد خاص با مقدار معین و از طریق متد افزایش استاندارد نیز تخمین زد که طی آن مقادیر معلوم از آنالیت به ماده آزمایشی افزوده شده و غلظت صحیح آنالیت با برون‌یابی استنباط می‌شود. در اینجا عدم قطعیت مرتبط با بایاس عمدتاً تحت تأثیر عدم قطعیت‌های مرتبط با برون‌یابی قرار گرفته و مقدار آن (هر جا که امکان داشته باشد) با هر یک از مشارکت‌کننده‌های ناشی از تهیه نمونه و افزایش محلول مادر ترکیب خواهد شد.

نکته: برای ایجاد یک ارتباط مستقیم، افزایش‌های استاندارد بجای افزایش بر روی ماده استخراج شده، می‌بایست بر روی خود نمونه اصلی اضافه شوند.

- آیت‌های آزمایش در PT می‌بایست به طور منطقی نماینده آیت‌های آزمایش روتین باشند. برای مثال نوع ماده و گستره مقادیر اندازه‌ده می‌بایست مناسب باشند.
- مقادیر تعیین شده دارای یک عدم قطعیت مناسب باشند.
- تعداد دوره‌های PT متناسب باشند، جهت رسیدن به یک تخمین قابل اطمینان، حداقل ۶ آزمون مختلف طی یک دوره زمانی مناسب پیشنهاد می‌شود.
- هر جا که از مقادیر توافقی استفاده شود، می‌بایست تعداد آزمایشگاه‌های مشارکت‌کننده برای ارائه تعریف قابل اطمینان از ماده، کافی باشند.

۳.۸.۷. استفاده جهت بازبینی تخمین‌های عدم قطعیت

هدف آزمون‌های مهارت (EQA) باز بینی دوره‌ای عملکرد کل یک آزمایشگاه می‌باشد. نتایج آزمایشگاهی بدست آمده از مشارکت در آزمون مهارت می‌توانند جهت باز بینی عدم قطعیت تخمین زده شده مورد استفاده قرار گیرند، چرا که این عدم قطعیت می‌بایست با گستردگی نتایج بدست آمده از آزمایشگاه‌های دیگر در طی دوره‌های مختلف آزمون مهارت مطابقت داشته باشد.

۴.۸.۷. استفاده جهت تخمین عدم قطعیت.

طی چند دوره مختلف، انحراف‌های نتایج آزمایشگاهی از مقادیر اسمی می‌توانند تخمین اولیه‌ای از عدم قطعیت اندازه‌گیری برای آن آزمایشگاه را فراهم کنند.

اگر نتایج تمام مشارکت‌کننده‌ها با استفاده از متد یکسان در طرح PT انتخاب شوند، آن گاه انحراف استاندارد بدست آمده آنها، معادل تخمینی از تجدید پذیری بین آزمایشگاهی بوده و در اصل می‌تواند با روش یکسانی به عنوان انحراف استاندارد تجدیدپذیری بدست آمده از مطالعه مشترک مورد استفاده قرار گیرد. (بخش ۷.۶، بالا)

گزارش‌های فنی Eurolab (۱/۲۰۰۲) با عنوان «عدم قطعیت اندازه‌گیری در آزمون [H.17] ۱/۲۰۰۶»، «راهنمای تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری برای نتایج آزمون کمی [H.18]» و «عدم قطعیت اندازه‌گیری بازبینی شده: رویکردهای جایگزین در مورد تخمین عدم قطعیت» [H.19]، استفاده از داده‌های PT را با جزئیات بیشتر و با مثال‌های کاربردی توضیح می‌دهد. راهنمای نوردتست «Nordtest» [H.20] نیز رویکرد عمومی با هدف آزمایشگاه‌های زیست محیطی را ارائه می‌دهد.

آماري با معنا باشد اما همچنان آن قدر کوچک باقی بماند که در عمل از آن چشم‌پوشی شود، اقدامات لازم بخش ۱۶.۷ می‌بایست در مورد آن به کار گرفته شوند.

۸.۷. استفاده از داده‌های آزمون مهارت

۱.۸.۷. موارد استفاده داده‌های PT در تخمین عدم قطعیت

داده‌های بدست آمده از آزمون مهارت (PT) نیز می‌توانند اطلاعات مفیدی برای تخمین عدم قطعیت فراهم کنند. برای متدهایی که از قبل و برای مدت طولانی در آزمایشگاه مورد استفاده قرار می‌گیرند، داده‌های آزمون مهارت (که به نام تضمین کیفیت بیرونی نیز EQA نامیده می‌شدند) می‌توانند برای موارد زیر به کار گرفته شوند:

- بازبینی عدم قطعیت تخمین زده شده با نتایج بدست آمده از تمرین‌های PT و برای یک آزمایشگاه تک.
- تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری آزمایشگاه.

۲.۸.۷. اعتبار داده‌های PT برای تخمین عدم قطعیت

مزیت استفاده از داده‌های PT که در اصل آزمون عملکرد آزمایشگاه‌ها می‌باشد، این است که یک آزمایشگاه تک نیز در طی زمان قادر خواهد بود تا گستره‌ای از مواد با ویژگی‌های مناسب را انتخاب و ارتباط آنها با زمینه خاص اندازه‌گیری را بیازماید. از سوی دیگر، آیت‌های آزمایشی PT، ممکن است خیلی شبیه به آیت‌های آزمایش روتین بوده و شباهت کمتری به CRMها داشته باشند. علت آن، این است که الزامات مربوط به پایداری و همگن بودن، در اینجا کمتر سخت و سخت هستند.

ایراد نسبی نمونه‌های PT، فقدان مقادیر مرجع قابل ردیابی شبیه به مواد مرجع گواهی‌دار است. از سوی دیگر، مقادیر توافقی نیز ممکن است مستعد خطای اتفاقی باشند. لذا در استفاده از این داده‌ها برای تخمین عدم قطعیت، می‌بایست توجه کافی لحاظ شود و پیشنهادهایی نیز توسط IUPAC برای تفسیر نتایج PT ارائه شده‌اند. [H.16]. هر چند بایاس محسوس در مقادیر توافقی به عنوان بخشی از تمام مواد سیرکوله شده در آزمون نسبتاً نادر است، با این حال اعمال محافظت‌های اساسی در یک مقیاس زمانی وسیع در آزمون PT متداول می‌باشد. مقادیر اسمی PT، یعنی همان مقادیر تعیین شده با توافق نتایج مشارکت‌کنندگان نیز می‌توانند به عنوان مقادیر قابل اعتماد در بیشتر اهداف عملی مورد توجه قرار گیرند.

داده‌های بدست آمده از مشارکت آزمایشگاه در PT می‌تواند پایه‌ی مناسبی برای تخمین‌های عدم قطعیت باشد، البته به شرطی که شرایط زیر محقق شود:

۹.۰۷. تخمین عدم قطعیت برای متدهای تجربی

۱.۹.۷. یک «متد تجربی» یک متد توافقی جهت رسیدن به اهداف اندازه‌گیری قابل مقایسه درون محدوده خاصی از کاربرد می‌باشد که در آن ویژگی‌های اندازه‌دهی به متد مورد استفاده بستگی دارد. از این رو متد، اندازه‌دهی را تعریف می‌کند. مثال‌ها شامل متدهای مورد استفاده برای فلزات قابل استخراج در علم سرامیک و استخراج فیبر رژیمی در مواد غذایی می‌باشند. (همین طور بخش ۵.۴ و مثال A5 را ببینید.)

۲.۹.۷. جایی که یک چنین متدی در محدوده تعریف شده کاربردی خود مورد استفاده قرار گیرد، بایاس مرتبط با متد به صورت صفر تعریف می‌شود. در یک چنین شرایطی تخمین بایاس تنها به عملکرد آزمایشگاهی متد بستگی داشته و لازم نیست بایاس ذاتی متد هم به طور جداگانه لحاظ شود. لذا در مورد تخمین بایاس می‌بایست موارد زیر را در نظر داشت.

۳.۹.۷. بررسی مواد مرجع، جهت نشان دادن این که آیا بایاس قابل چشم پوشی و یا بایاس قابل اندازه‌گیری وجود دارد یا نه. برای این کار می‌بایست از مواد مرجع دارای گواهی و متد خاص استفاده شود. و دیگر آن که برای کدام یک از بایاس‌ها، رقم بدست آمده با متد خاص برای مقایسه در دسترس می‌باشد.

۴.۹.۷. جایی که مواد مرجع با ویژگی‌های معین در دسترس نباشند، کنترل کل بایاس با کنترل پارامترهای متد موثر بر نتیجه مرتبط می‌باشد که نوعاً یک چنین فاکتورهایی می‌توانند زمان، دما، جرم‌ها، حجم‌ها و غیره باشند. بنابراین عدم قطعیت مرتبط با این فاکتورهای ورودی می‌بایست ارزیابی شده و نا چیز بودن آنها و یا تأثیرگذار بودن آنها به شکل کمی نشان داده شوند. (مثال A6 را ببینید.)

۵.۹.۷. متدهای تجربی معمولاً در معرض مطالعات مشترک قرار داشته و از این رو عدم قطعیت می‌تواند همانند آنچه که در بخش ۷.۶ توضیح داده شد، تخمین زده شود.

۱۰.۷. تخمین عدم قطعیت برای متدهای ویژه

۱.۱۰.۷. متدهای ویژه، متدهایی برای انجام مطالعات اکتشافی در مدت زمان کوتاه و یا اجرای کوتاه‌مدت مواد آزمایشی هستند. این متدها نوعاً بر پایه متدهای استاندارد تثبیت شده درون آزمایشگاهی بوده و هر چند به میزان زیادی پذیرفته شده‌اند (برای مثال جهت مطالعه یک آنالیت متفاوت) با این حال در این زمینه عموماً توجیهی برای مطالعات صحت‌گذاری رسمی برای ماده خاص مورد نظر وجود ندارد.

۲.۱۰.۷. از آنجا که تلاش کمی برای تعیین سهم‌های عدم

قطعیت مرتبط در این زمینه صورت می‌پذیرد، لذا لازم است تا حد زیادی بر عملکرد شناخته شده سیستم‌های مرتبط یا بلوک‌های درون این سیستم‌ها اعتماد داشته باشیم. از این رو، تخمین عدم قطعیت بر پایه عملکرد شناخته شده روی یک سیستم یا سیستم‌های مرتبط انجام خواهد شد. این اطلاعات عملکردی می‌بایست با هر مطالعه لازم در ایجاد ارتباط اطلاعاتی تأیید و حمایت شوند. در پیشنهادات زیر فرض شده که یک چنین سیستم مرتبطی در دسترس بوده و برای رسیدن به یک تخمین عدم قطعیت قابل اطمینان به اندازه کافی مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است و دیگر این که متد، شامل بلوک‌هایی از دیگر متدها بوده و عدم قطعیت این بلوک‌ها نیز قبلاً تعیین شده است.

۳.۱۰.۷. به عنوان یک حداقل، لازم است که یک تخمین از بایاس کل و یک شاخص دقت برای متد مورد نظر در دسترس باشد. بایاس به شکل ایده‌آل در برابر یک ماده مرجع اندازه‌گیری خواهد شد، هر چند در عمل بیشتر از طریق بازیابی نشانه ارزیابی می‌شود. لذا، ملاحظات بخش ۴.۷.۷، به استثنای وقتی که بازیابی‌های نشانه می‌بایست با بازیابی‌های مشاهده شده سیستم مرتبط جهت ایجاد ارتباط مطالعات پیشین با متد ویژه مورد نظر مقایسه شوند، می‌توانند به کار گرفته شوند. بایاس کل مشاهده شده برای متد ویژه، در رابطه با مواد تحت آزمایش، می‌بایست با بایاس مشاهده شده برای سیستم مرتبط، درون الزامات مطالعاتی قابل مقایسه باشد.

۴.۱۰.۷. حداقل آزمایش دقت، شامل آنالیز دو بار تکرار می‌باشد. با این حال پیشنهاد می‌شود که تکرارهای زیادی تا آنجا که امکان دارد به کار گرفته شوند. دقت می‌بایست با دقت سیستم مرتبط، همینطور انحراف استاندارد متد ویژه نیز می‌بایست قابل مقایسه با انحراف استاندارد سیستم مرتبط باشد.

نکته: پیشنهاد می‌شود که مقایسه بر پایه بازرسی انجام شود. آزمون‌های معناداری آماری (برای مثال آزمون F) عموماً با تعداد کم تکرارها جواب‌های غیر قابل اعتماد داده و خیلی ساده به علت قدرت پایین آزمون، منجر به این نتیجه می‌شوند که «هیچ اختلاف معناداری وجود ندارد.»

۵.۱۰.۷. هر جا که شرایط بالا به روشنی محقق شوند، تخمین عدم قطعیت برای سیستم مرتبط می‌تواند به صورت مستقیم برای نتایج بدست آمده از متد ویژه به کار رود، هر چند ممکن است نیاز به تنظیم‌های متناسب برای بستگی غلظت یا دیگر فاکتورهای شناخته شده نیز باشد.

۱۱.۷. تعیین کمی مولفه‌های مجزا

۱.۱۱.۷. تقریباً همیشه لازم است بعضی از منابع عدم قطعیت به طور جدا از هم لحاظ شوند. در بعضی موارد، انجام این کار تنها برای تعداد کمی از منابع ضروری است و برای منابع دیگر، بخصوص وقتی که داده‌های عملکردی کافی از متد مورد نظر در دسترس نبوده و یا مقدار داده‌ها کم باشند، ممکن است هر منبع نیاز به مطالعه جداگانه داشته باشد. (مثال‌های ۱، ۲، ۳ در پیوست A را ببینید).

چندین متد عمومی برای محاسبه مولفه‌های عدم قطعیت مجزا وجود دارد:

- تغییر آزمایشی متغیرهای ورودی
- استفاده از داده‌های معتبر نظیر گواهی‌های کالیبراسیون و اندازه‌گیری
- مدل سازی از طریق اصول تئوری
- استفاده از قضاوت بر پایه تجربه یا کسب اطلاعات از طریق مدل سازی فرض‌ها. این متدها به صورت خلاصه در زیر بحث می‌شوند.

۱۲.۷. تخمین آزمایشی سهم‌های منفرد عدم قطعیت

۱.۱۲.۷. اغلب تخمین سهم هر یک از مولفه‌های عدم قطعیت، از طریق مطالعات آزمایشی خاص پارامترهای منفرد امکان‌پذیر و عملی می‌باشد.

۲.۱۲.۷. عدم قطعیت استاندارد ناشی از اثرات تصادفی، اغلب از آزمایش‌های تکرارپذیری اندازه‌گیری و بر اساس انحراف استاندارد مقادیر اندازه‌گیری شده، کمی‌سازی می‌شوند. در عمل حداکثر ۱۵ تکرار می‌بایست به طور معمول لحاظ شوند، مگر این که باز هم به دقت بالاتری نیاز باشد.

۳.۱۲.۷. دیگر آزمایش‌های نوعی شامل موارد زیر می‌باشند:

- مطالعه اثر تغییر یک پارامتر تک بر روی نتیجه. این مطالعه بخصوص برای پارامترهای قابل کنترل، پیوسته و مستقل از دیگر اثرات، نظیر زمان یا دما مناسب می‌باشد. میزان تغییر نتیجه با تغییر در پارامتر می‌تواند از داده‌های آزمایشگاهی بدست آید. سپس این تغییر نتیجه به طور مستقیم با عدم قطعیت موجود در پارامتر برای رسیدن به سهم عدم قطعیت مرتبط ترکیب می‌شود.

نکته: تغییر در پارامتر می‌بایست آن قدر کافی باشد تا به یک تغییر در نتیجه، قابل مقایسه با دقت دسترس مطالعه (برای مثال، پنج برابر انحراف استاندارد اندازه‌گیری‌های تکراری) منجر شود.

- مطالعات استواری، به طور سیستماتیک معنادار بودن تغییرات متوسط در پارامترها را بررسی می‌کنند. این کار بخصوص برای شناسایی سریع اثرات معنادار مناسب بوده و به طور معمول جهت بهینه‌سازی متد استفاده می‌شود. متد می‌تواند در مورد اثرات گسسته، نظیر اصلاح ماتریکس یا تغییرات پیکربندی جزئی تجهیزاتی به کار گرفته شود که دارای اثرات غیر قابل پیش‌بینی بر نتیجه می‌باشند. جایی که مشخص شود فاکتور معنادار است، معمولاً به بررسی بیشتری نیاز می‌باشد و جایی که یک فاکتور بی‌معنی باشد، عدم قطعیت مرتبط (حداقل برای تخمین اولیه) از مطالعه آزمون استواری بدست می‌آید.

- طرح‌های آزمایشی چند فاکتوری سیستماتیک به قصد تخمین اثرات فاکتور و بر هم کنش‌ها ایجاد می‌شوند. این مطالعات بخصوص در جایی که یک متغیر مطلق درگیر باشد مفید هستند. یک متغیر مطلق، متغیری است که در آن، مقدار متغیر ارتباطی به اندازه اثر ندارد. اعداد آزمایشگاهی موجود در مطالعه، اسامی تجزیه‌گرها یا انواع نمونه، انواعی از متغیرهای مطلق هستند. برای مثال، اثر تغییرات در نوع ماتریکس (در محدوده مطالعاتی یک متد بیان شده) را می‌توان از مطالعات بازیابی انجام شده در یک مطالعه چند ماتریکسی تکراری انجام داد. سپس آنالیز واریانس، مولفه‌های درون و بین ماتریکسی واریانس را برای بازیابی آنالیزی مشاهده شده فراهم می‌آورد و مولفه بین ماتریکس واریانس، یک عدم قطعیت استاندارد مرتبط با تغییر ماتریکس را ایجاد خواهد کرد.

۱۳.۷. تخمین بر پایه دیگر نتایج یا داده‌ها

۱.۱۳.۷. اغلب امکان تخمین بعضی از عدم قطعیت‌های استاندارد با استفاده از اطلاعات موجود برای عدم قطعیت کمیت مورد نظر وجود دارد. پاراگراف‌های زیر به بعضی از این منابع اطلاعاتی اشاره می‌کنند:

۲.۱۳.۷. داده‌های کنترل کیفیت (QC):

همان طور که قبلاً اشاره شد می‌بایست این اطمینان وجود داشته باشد که موارد کیفیتی ارائه شده در روش‌های اجرایی استاندارد محقق شده و دیگر آن که اندازه‌گیری‌های انجام شده روی نمونه‌های کنترل کیفی می‌بایست نشان‌دهنده تداوم این روند باشند. جایی که از مواد مرجع در بازیابی‌های QC استفاده شود، چگونگی استفاده از داده‌های آن برای محاسبه عدم قطعیت در بخش ۷.۵ آورده شده است. هر جا که ماده پایدار استفاده شود داده‌های QC می‌توانند تخمینی از دقت میانی را ارائه کنند (بخش ۲.۷.۷). وقتی که نمونه‌های QC

ریاضی محض است بلکه تخمین آن به داشتن اطلاعات کامل در مورد طبیعت اندازه‌دهنده و مدت و روش اندازه‌گیری مورد استفاده بستگی دارد. بنابراین کیفیت و سودمندی عدم قطعیت ذکر شده برای نتایج یک اندازه‌گیری در نهایت به درک، تجزیه و تحلیل نقادانه و بینش صحیح افراد مشارکت‌کننده در تعیین مقدار آن بستگی دارد.

۲.۱۵.۷. بیشتر نمودارهای توزیع داده می‌توانند با این بینش تفسیر شوند که احتمال کمی برای مشاهده داده‌ها در کناره‌های نمودارهای توزیع نسبت به مرکز آنها وجود دارد. کمی‌سازی این نمودارهای توزیع و انحراف استانداردهای مرتبط با آنها از طریق اندازه‌گیری‌های تکراری انجام می‌شود.

۳.۱۵.۷. در مواردی که امکان تکرار اندازه‌گیری وجود ندارد یا اندازه‌گیری نتواند معیار معناداری برای یک مولفه عدم قطعیت خاص فراهم کند، در این صورت ممکن است به دیگر ارزیابی‌ها در مورد بازه‌ها نیاز باشد.

۴.۱۵.۷. مثال‌های زیادی در شیمی تجزیه وجود دارند که وضعیت بند ۳.۱۵.۷ در آنها غالب است، لذا به قضاوت نیاز دارند. برای مثال:

- بررسی بازیابی و عدم قطعیت مرتبط با آن نمی‌تواند برای هر نمونه تک انجام شود. به جای آن یک ارزیابی برای کلاسی از نمونه‌ها (برای مثال گروه‌بندی شده با نوع ماتریکس) انجام می‌شود و نتایج آن برای تمام نمونه‌های نوع مشابه به کار می‌روند. میزان شباهت به خودی خود نامعین است، لذا این استنباط (از نوع ماتریکس تا یک نمونه خاص) خود با یک امان اضافی عدم قطعیت مرتبط است که نمی‌تواند به شکل یک روش فراوانی‌گرا* تفسیر شود.

- مدل اندازه‌گیری با ویژگی روش اجرایی آنالیز مورد استفاده برای تبدیل کمیت اندازه‌گیری شده به مقدار اندازه‌دهنده (نتیجه آنالیز) تعریف می‌شود. این مدل نیز، مانند تمام مدل‌های موجود در علم در معرض عدم قطعیت قرار دارد. معمولاً فرض بر این است که طبیعت بر اساس مدل خاصی رفتار می‌کند، اما این وضعیت هرگز نمی‌تواند با قطعیت مطلق شناخته شود.

- استفاده از مواد مرجع به شدت توصیه می‌شود، با این حال نه تنها عدم قطعیت مقدار واقعی بلکه عدم قطعیت مرتبط با ماده مرجع خالص برای آنالیز یک نمونه خاص نیز

پایدار در دسترس نباشند کنترل کیفیت می‌تواند از تعیین‌های دو بار تکرار یا متدهای مشابه برای پایش تکرارپذیری در طی یک دوره طولانی مدت استفاده کند. در همین رابطه داده‌های تکرارپذیری ادغام شده می‌توانند برای تخمین انحراف استاندارد تکرارپذیری مورد استفاده قرار بگیرند. این انحراف استاندارد تکرار پذیری می‌تواند بخشی از عدم قطعیت مرکب را تشکیل دهد.

۳.۱۳.۷. داده‌های کنترل کیفیت همچنین یک بازبینی پیوسته در مورد مقادیر ذکر شده برای عدم قطعیت را فراهم می‌کنند. واضح است که عدم قطعیت مرکب ناشی از اثرات تصادفی نمی‌تواند کمتر از انحراف استاندارد اندازه‌گیری‌های QC باشد.

۴.۱۳.۷. جزئیات بیشتر در رابطه با استفاده از داده‌های QC در تخمین عدم قطعیت را می‌توان در راهنماهای NORDTEST و [H19, H20] EUROLAB به دست آورد.

۵.۱۳.۷. اطلاعات تامین‌کننده: گواهینامه‌های کالیبراسیون یا کاتالوگ‌های تامین‌کننده، برای بسیاری از منابع عدم قطعیت اطلاعات کافی را فراهم می‌کنند. برای مثال تولرانس ابزار شیشه‌ای حجم‌سنجی را می‌توان از کاتالوگ سازنده و یا یک گواهینامه کالیبراسیون مرتبط با یک آیتم خاص را پیش از استفاده از آنها به دست آورد.

۱۴.۷. مدل‌سازی از اصول تئوری

۱.۱۴.۷. در بسیاری موارد تئوری‌های فیزیکی مناسب مدل‌های خوبی را برای مطالعه اثرات بر روی نتیجه فراهم می‌کنند. برای مثال اثرات دما روی حجم‌ها و دانسیته‌ها به خوبی نشان داده شده‌اند. در یک چنین مواردی عدم قطعیت‌ها می‌توانند از شکل ارتباط و استفاده از متدهای انتشار عدم قطعیت توضیح داده شده در بخش ۸ محاسبه و یا تخمین زده شوند.

۲.۱۴.۷. در شرایط دیگر از مدل‌های تئوری تقریبی ترکیب شده با داده‌های آزمایشگاهی استفاده می‌شود. برای مثال جایی که یک اندازه‌گیری آنالیزی بستگی به زمان واکنش مشتق‌سازی داشته باشد، تخمین عدم قطعیت‌های مرتبط با زمان‌بندی نیز الزامی است. این کار می‌تواند با تغییر ساده زمان ماند انجام شود. با این حال ارائه یک مدل مقداری تقریبی از مطالعات آزمایشی ساده سینتیک مشتق‌سازی نزدیک به غلظت‌های مورد نظر و برآورد عدم قطعیت ناشی از میزان تغییر پیش‌بینی شده در یک زمان خاص، مفید می‌باشد.

۱۵.۷. تخمین بر اساس قضاوت

۱.۱۵.۷. تخمین عدم قطعیت نه یک کار روتین و نه یک کار

* frequentist: رویکردی در علم آمار. [مترجم]

۷.۱۵.۷. شاید به نظر برسد که این یک ایراد باشد، با این حال در عمل این روش به تخمین‌های بدتری از تخمین‌های انجام شده از اندازه‌گیری‌های تکراری منجر نخواهد شد. این وضع بخصوص زمانی به کار می‌رود که تغییر پذیری در شرایط آزمایشگاهی، زمان حقیقی و واقعی قابل همانند سازی نبوده و تغییر پذیری حاصل در داده‌ها تصویر واقعی را ارائه نکنند.

۸.۱۵.۷. یک مشکل نوعی در این وضعیت زمانی واقع می‌شود که تغییرپذیری طولانی مدت نیاز به تخمین داشته و هیچ مطالعه مشترک نیز در این رابطه در دسترس نباشد. دانشمندی که گزینه جایگزینی احتمال ذهنی را برای یک مورد اندازه‌گیری شده واقعی (وقتی در دسترس نباشد) رد می‌کند، احتمالاً از سهم مشارکت‌کننده‌های مهم در عدم قطعیت مرکب چشم‌پوشی کرده، بنابراین در اصل نسبت به دانشمندی که به احتمال‌های ذهنی اعتماد می‌کند، کمتر به شکل عینی با مسأله برخورد می‌نماید.

۹.۱۵.۷. جهت تخمین عدم قطعیت‌های مرکب، دو جنبه از تخمین‌های میزان اطمینان ضروری می‌باشند:

- میزان اطمینان به شکل بازه با مقدار در نظر گرفته می‌شود که می‌خواهد بگوید یک کران بالا و پایین شبیه توزیع احتمال کلاسیک در آن وجود دارد که می‌تواند فراهم شود.
- قوانین محاسباتی یکسانی در ترکیب سهم‌های «میزان اطمینان» عدم قطعیت برای یک عدم قطعیت مرکب، همانند انحراف استانداردهای مشتق شده از دیگر متدها به کار می‌روند.

۱۶.۷. معنادار بودن بایاس

۱.۱۶.۷. یک الزام عمومی در راهنمای ISO وجود دارد که تصحیحات می‌بایست برای تمام اثرات سیستماتیک معنادار و شناخته شده به کار گرفته شوند.

۲.۱۶.۷. در تصمیم‌گیری برای این که آیا یک بایاس معلوم می‌تواند به طور منطقی نادیده گرفته شود یا نه، رویکردهای زیر پیشنهاد می‌شوند:

- (i) تخمین عدم قطعیت مرکب بدون ملاحظه بایاس مرتبط
- (ii) مقایسه بایاس با عدم قطعیت مرکب
- (iii) جایی که بایاس در مقایسه با عدم قطعیت مرکب معنادار نباشد، می‌توان از بایاس چشم‌پوشی کرد.
- (iv) جایی که بایاس در مقایسه با عدم قطعیت مرکب معنادار باشد، به اقدام اضافی دیگری نیاز می‌باشد. اقدامات مناسب می‌توانند شامل موارد زیر باشند:

همچنان باقی خواهد ماند. برای این که بدانیم تا چه اندازه یک ماده استاندارد دارای گواهی، به طور منطقی شبیه طبیعت نمونه‌ها در یک وضعیت خاص است، به یک قضاوت نیاز می‌باشد.

- وقتی که اندازه‌ده به طور ناقص توسط روش تعریف شود، منبع دیگر عدم قطعیت به وجود می‌آید. برای مثال تعیین «مواد قابل اکسید توسط پرمنگنات» که بدون شک بسته به این که یک شخص آب‌های زیرزمینی یا فاضلاب شهری را آنالیز کند به نتایج متفاوتی خواهد انجامید. در این رابطه نه تنها فاکتورهایی نظیر دمای اکسیداسیون بلکه همچنین اثرات شیمیایی نظیر ترکیب ماتریکس یا تداخل نیز ممکن است بر نتایج تاثیر داشته باشند.
- یک روش مرسوم در شیمی تجزیه استفاده از نشانه‌گذاری با یک ماده تک می‌باشد. این ماده می‌بایست آنالوگ ساختاری مشابه یا ایزوتوپومری باشد که از روی آن بتوان در مورد بازیابی ماده طبیعی مورد نظر و یا حتی کلاس کامل ترکیبات مورد نظر قضاوت کرد. واضح است که در اینجا عدم قطعیت به صورت آزمایشی قابل ارزیابی است، البته به شرطی که تجزیه‌گر آماده انجام مطالعه بازیابی در تمام مقادیر غلظت و مقادیر نسبت‌های اندازه‌ده‌ها به مقادیر نشانه و ماتریکس‌های «مرتبط» باشد. اما اغلب از انجام این نوع آزمایش‌ها اجتناب شده و به جای آن از قضاوت‌های زیر استفاده می‌شود:

- وابستگی غلظت بازیابی‌های اندازه‌ده

- وابستگی غلظت بازیابی‌های نشانه

- وابستگی بازیابی‌ها به (زیر) نوع ماتریکس

- همانندی روش‌های اتصال مواد طبیعی و مواد نشان‌دار

۵.۱۵.۷. این قضاوت‌ها، به جای این که بر پایه نتایج آزمایشی حال حاضر متکی باشند بر احتمال (شخصی) ذهنی پایه‌ریزی می‌شوند. در این جا احتمال ذهنی می‌تواند هم معنی با «میزان اطمینان»، «احتمال شهودی» و «قابلیت اعتماد» در نظر گرفته شود. همین طور فرض بر این است که میزان اطمینان بر پایه یک قضاوت آئی نیست بلکه بر اساس قضاوت سنجیده احتمال شکل می‌گیرد.

۶.۱۵.۷. هر چند احتمال‌های ذهنی از شخصی به شخص دیگر، و حتی برای یک فرد از زمانی به زمان دیگر تغییر می‌کنند، با این حال آنها اختیاری نبوده و تحت تأثیر عقل سلیم، دانش تخصصی، و آزمایش‌ها و مشاهدات اولیه می‌باشند.

نکته: جایی که یک بایاس معلوم، طبق قرار داد بدون تصحیح باشد، متد می‌بایست به شکل تجربی لحاظ شود. (بخش ۷.۸ را ببینید.)

- حذف یا تصحیح بایاس، و لحاظ کردن مناسب آن برای عدم قطعیت تصحیح
- گزارش بایاس مشاهده شده و عدم قطعیتش علاوه بر نتایج

۸. گام ۴. محاسبه عدم قطعیت مرکب

۱.۸. عدم قطعیت‌های استاندارد

۱.۱.۸. قبل از ترکیب، تمام سهم‌های مشارکت‌کننده می‌بایست به شکل عدم قطعیت‌های استاندارد، یعنی به شکل انحراف استاندارد بیان شوند. این کار ممکن است شامل تبدیل آنها از دیگر معیارهای پراکندگی باشد. قوانین زیر راهنمایی‌های لازم برای تبدیل یک مولفه عدم قطعیت به انحراف استاندارد را ارائه می‌کنند.

۲.۱.۸. جایی که مولفه عدم قطعیت به شکل آزمایشی و از پراکندگی اندازه‌گیری‌های تکراری تخمین زده شده باشد، به راحتی می‌توان آن را به شکل یک انحراف استاندارد بیان کرد. برای سهم عدم قطعیت در اندازه‌گیری‌های تک، عدم قطعیت، خیلی ساده، انحراف استاندارد مشاهده شده می‌باشد، و برای نتایجی که امکان متوسط‌گیری وجود دارد، از انحراف استاندارد میانگین [B.21] استفاده می‌شود.

۳.۱.۸. جایی که تخمین عدم قطعیت از نتایج و داده‌های قبلی بدست می‌آید، ممکن است مقدار آن از قبل به شکل یک انحراف استاندارد بیان شده باشد. با این حال جایی که یک بازه اطمینان با سطح اطمینان $p\%$ (به شکل $\pm a$ در $p\%$) داده شود، آنگاه مقدار a می‌بایست بر نقطه درصد مناسب نمودار توزیع نرمال برای سطح اطمینان ارائه شده جهت محاسبه انحراف استاندارد تقسیم شود.

مثال:

یک برگه مشخصات فنی اظهار می‌کند که مقدار قرائت ترازو درون $\pm 0.2\text{mg}$ با 95% اطمینان می‌باشد. از جداول استاندارد نقاط درصد روی نمودار توزیع نرمال، بازه اطمینان 95% با استفاده از مقدار 1.96 محاسبه می‌شود. استفاده از این رقم عدم قطعیت استاندارد $0.1 \approx (0.2/1.96)$ را می‌دهد.

۴.۱.۸. اگر حدود $\pm a$ بدون سطح اطمینان ارائه شوند و دلیلی در دست باشد که انتظار مشاهده مقادیر اکستریم هم وجود داشته باشد، آن گاه به طور معمول نمودار توزیع مستطیل با انحراف استاندارد $a/\sqrt{3}$ (پیوست E را ببینید) فرض می‌شود.

مثال:

گواهی می‌شود که یک بالن حجم سنجی 10ml با درجه A درون $\pm 0.2\text{ml}$ قرار می‌گیرد. عدم قطعیت استاندارد $0.2/\sqrt{3} \sim 0.12\text{ml}$ می‌باشد.

۵.۱.۸. اگر حدود $\pm a$ بدون سطح اطمینان ارائه شده و دلیلی

هم در دست باشد که احتمال مشاهده مقادیر اکستریم وجود نداشته باشد، معمول این است که توزیع مثلثی با انحراف استاندارد $a/\sqrt{6}$ فرض شود. (پیوست E را ببینید).

مثال:

در گواهی یک بالن حجم سنجی 10ml با گرید A، رقم $\pm 0.2\text{ml}$ دیده می‌شود. اما باز بینی‌های درون سازمانی روتین نشان می‌دهند که مقادیر اکستریم به ندرت واقع می‌شوند. عدم قطعیت استاندارد $0.2/\sqrt{6} \sim 0.08\text{ml}$ می‌باشد.

۶.۱.۸. جایی که تخمین بر اساس قضاوت انجام می‌گیرد، ممکن است امکان تخمین مولفه‌ها به شکل مستقیم و به صورت انحراف استاندارد وجود داشته باشد. اگر این وضع امکان نداشته باشد، آن گاه می‌بایست تخمینی از انحراف ماکزیمم انجام شود که در عمل می‌توانست به طور منطقی واقع شود. (بدین شکل اشتباه‌های ساده طرد می‌شوند). اگر احتمال وقوع یک مقدار کوچک‌تر تا میزان بالایی وجود داشته باشد، این تخمین می‌بایست به شکل توصیف یک توزیع مثلثی لحاظ شود. اگر دلایلی بر اعتقاد به این باور وجود نداشته باشند که احتمال وقوع یک خطای کوچک بیشتر از یک خطای بزرگ می‌باشد، تخمین می‌بایست بر اساس ویژگی‌های نمودار توزیع مستطیلی انجام شود.

۷.۱.۸. فاکتورهای تبدیل برای اغلب توابع توزیع مورد استفاده در پیوست E.1 آورده شده است.

۲.۸. عدم قطعیت استاندارد مرکب

۱.۲.۸. بعد از تخمین مولفه‌های گروهی یا مجزای عدم قطعیت و بیان آنها به شکل عدم قطعیت‌های استاندارد، مرحله بعدی، محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب با استفاده از روش توضیح داده شده زیر می‌باشد.

۲.۲.۸. رابطه عمومی بین عدم قطعیت استاندارد مرکب $u_c(y)$ از یک مقدار y و عدم قطعیت پارامترهای مستقل x_1, x_2, \dots, x_n که عدم قطعیت به آنها وابسته می‌باشد به شکل زیر است:

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u(y, x_i)^2} *$$

* راهنمای ISO از فرم کوتاه‌تر $u_i(y)$ بجای $u(y, x_i)$ استفاده می‌کند.

$$y = \left(\text{نتیجه محاسبه شده} \right) + \varepsilon$$

در اینجا ε اثر تصادفی تحت شرایط اندازه‌گیری را نشان می‌دهد. بنابراین، $\partial y / \partial \varepsilon$ برابر ۱ خواهد شد.

۵.۲.۸. به استثنای مورد بالا یعنی وقتی که ضریب حساسیت برابر یک باشد و برای موارد خاص ارائه شده در قانون ۱ و قانون ۲، روش عمومی، مستلزم تولید دیفرانسیل‌های جزئی و یا به کارگیری یک متد عددی جایگزین می‌باشد. پیوست E، جزئیات یک متد عددی پیشنهاد شده توسط کراگتن [H.22] را ارائه می‌دهد که در آن از نرم افزار صفحه گسترده برای ایجاد یک عدم قطعیت استاندارد مرکب از عدم قطعیت‌های استاندارد ورودی و مدل اندازه‌گیری معلوم به نحو موثر استفاده می‌شود.

پیوست E نیز استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو را به عنوان یک رویکرد عددی جایگزین توضیح می‌دهد. پیشنهاد می‌شود که این متدها یا دیگر متدهای بر پایه کامپیوتر مناسب می‌توانند برای همه موارد، حتی ساده‌ترین حالت‌ها نیز مورد استفاده قرار گیرند.

۶.۲.۸. در بعضی موارد، بیان‌های ترکیب عدم قطعیت‌ها به اشکال بسیار ساده‌تر کاهش پیدا می‌کنند. دو قانون ساده برای ترکیب عدم قطعیت‌های استاندارد در زیر ارائه شده‌اند.

قانون ۱. برای مدل‌هایی که تنها شامل حاصل جمع کمیت‌ها و یا اختلاف کمیت‌ها هستند، برای مثال $y = (p + q + r + \dots)$ عدم قطعیت استاندارد مرکب به شکل زیر ارائه می‌شود:

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

قانون ۲. برای مدل‌هایی که تنها شامل یک حاصلضرب یا خارج قسمت کمیت‌ها می‌باشند، برای مثال؛

$y = (p \times q \times r \times \dots)$ یا $y = P / (q \times r \times \dots)$ عدم قطعیت استاندارد مرکب $u_c(y)$ به شکل زیر ارائه می‌شود:

$$u_c(y) = y \sqrt{\left[\frac{u(p)}{p} \right]^2 + \left[\frac{u(q)}{q} \right]^2 + \dots}$$

در اینجا $u(p)/p$ و غیره، عدم قطعیت‌های پارامترهای بیان شده به شکل انحراف استاندارد نسبی می‌باشند.

نکته: با تفریق نیز مثل حالت حاصل جمع و با تقسیم نیز مشابه عملیات ضرب رفتار می‌شود.

۷.۲.۸. جهت ترکیب مولفه‌های عدم قطعیت، راحت‌تر این است که مدل ریاضی اصلی به عبارتهایی شکسته شود که در برگزیده عملیات‌هایی می‌باشند که توضیح آنها در قانون‌های

در اینجا $y(x_1, x_2, \dots)$ تابع چندین پارامتر مختلف x_1 و x_2 می‌باشد. G_i یک ضریب حساسیت تخمین زده شده به صورت $G_i = \partial y / \partial x_i$ ، دیفرانسیل جزئی y نسبت به x_i بوده و $u(y)$ به عدم قطعیت موجود در y که از عدم قطعیت موجود در x_i ناشی می‌شود، اشاره می‌کند. هر سهم متغیر $u(y)$ خیلی ساده، مربع عدم قطعیت بیان شده به شکل یک انحراف استاندارد ضرب شده در مربع ضریب حساسیت مرتبط می‌باشد. ضرایب حساسیت نشان می‌دهند که چطور مقدار y با تغییرات در پارامترهای x_1 ، x_2 و غیره تغییر می‌کنند.

نکته: ضرایب حساسیت ممکن است به شکل مستقیم و از طریق آزمایش تخمین زده شوند. این کار بخصوص جایی که توصیف ریاضی قابل اطمینانی از روابط وجود نداشته باشد، بسیار ارزشمند است.

۳.۲.۸. جایی که متغیرها مستقل نباشند، رابطه پیچیده‌تر خواهد شد:

$$u(y(x_{i,j}, \dots)) =$$

$$\sqrt{\sum_{i=1, n} G_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{i, k=1, n, i \neq k} G_i G_k \cdot u(x_i, x_k)}$$

در اینجا $u(x_i, x_k)$ ، کوواریانس بین x_i و x_k و G_i و G_k ضرایب حساسیت توصیف شده و محاسبه شده در بخش ۲.۲.۸ می‌باشند. کوواریانس به ضریب همبستگی r_{ik} از طریق رابطه $u(x_i, x_k) = u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik}$ و با $-1 < r_{ik} \leq 1$ مرتبط می‌شود.

۴.۲.۸. از این روش‌های عمومی زمانی که عدم قطعیت‌ها به پارامترهای تک یا پارامترهای گروه بندی شده و یا به متد به صورت کلی مرتبط باشند، می‌توان استفاده کرد. با این حال وقتی یک سهم عدم قطعیت با کل روش اجرایی مرتبط باشد، آن سهم معمولاً به شکل یک اثر روی نتیجه نهایی بیان می‌شود. در چنین مواردی و یا وقتی که عدم قطعیت روی پارامتر به شکل مستقیم و بر اساس اثر آن روی y بیان شود، ضریب عدم قطعیت $\frac{\partial y}{\partial x_i}$ برابر ۱ است.

مثال:

یک نتیجه 22 mgL^{-1} انحراف استاندارد مشاهده شده 4.1 mgL^{-1} را نشان می‌دهد. عدم قطعیت $u(y)$ مرتبط با دقت تحت این شرایط، 4.1 mgL^{-1} می‌باشد. مدل ضمنی اندازه‌گیری، از دیگر فاکتورهای لازم برای شفافیت موضوع چشم می‌پوشد و عبارت زیر را برای آن بیان می‌کند:

۱ و ۲ ارائه شده است. برای مثال، عبارت:

$$(o+p)/(q+r)$$

می‌تواند به دو المان $(o+p)$ و $(q+r)$ شکسته شود و سپس عدم قطعیت‌های موقتی برای هر یک با استفاده از قانون ۱ بالا محاسبه شوند. آنگاه این عدم قطعیت‌های موقتی می‌توانند با استفاده از قانون ۲ ترکیب شده و عدم قطعیت استاندارد مرکب را بوجود بیاورند.

۸.۲.۸. مثال‌های زیر استفاده از قوانین بالا را نشان می‌دهند:

مثال ۱- در عبارت $y = (p - q + r)$ ، مقادیر $p = 5.02$ ، $q = 6.45$ و $r = 9.04$ با عدم قطعیت‌های استاندارد $u(q) = 0.05$ و $u(r) = 0.13$

$$y = 5.02 - 6.45 + 9.04 = 7.61$$

$$u(y) = \sqrt{0.13^2 + 0.05^2 + 0.22^2} = 0.26$$

مثال ۲- در عبارت $y = \left(\frac{op}{qr}\right)$ مقادیر $P = 4.32$ و $O = 2.46$ و $q = 6.38$ و $r = 2.99$ با عدم قطعیت‌های استاندارد $u(r) = 0.07$ و $u(q) = 0.11$ و $u(o) = 0.02$ و $u(p) = 0.13$

$$y = \frac{(2.46 \times 4.32)}{(6.38 \times 2.99)} = 0.56$$

$$u(y) = 0.56 \times \sqrt{\left(\frac{0.02}{2.46}\right)^2 + \left(\frac{0.13}{4.32}\right)^2 + \left(\frac{0.11}{6.38}\right)^2 + \left(\frac{0.07}{2.99}\right)^2}$$

$$= u(y) = 0.56 \times 0.043 = 0.024$$

۹.۲.۸. مثال‌های زیادی وجود دارند که در آنها بزرگی مولفه‌های عدم قطعیت بسته به مقدار آنالیت فرق می‌کنند. برای مثال، عدم قطعیت‌های بازبایی ممکن است برای مقادیر بالای ماده کوچک‌تر باشند، به همین شکل سیگنال‌های اسپکتروسکوپی نیز ممکن است به صورت تصادفی و در یک مقیاس به طور تقریبی و متناسب با شدت (ضریب ثابت تغییر) تغییر کنند.

در چنین مواردی تغییرات اتفاق افتاده در مقدار عدم قطعیت مرکب با مقدار آنالیت مهم بوده و می‌بایست آنها را هم مدنظر داشت. رویکردها عبارتند از:

- محدود کردن روش اجرایی خاص یا تخمین عدم قطعیت به گستره کوچکی از غلظت‌های آنالیت
- تخمین عدم قطعیت به شکل یک انحراف استاندارد نسبی
- محاسبه صریح وابستگی و محاسبه مجدد عدم قطعیت برای یک نتیجه معین

پیوست E.5 اطلاعات اضافی درباره این رویکردها را ارائه می‌دهد.

۳.۸. عدم قطعیت بسط یافته

۱.۳.۸. گام نهایی ضرب عدم قطعیت استاندارد مرکب با فاکتور پوششی انتخابی جهت رسیدن به عدم قطعیت بسط یافته می‌باشد. عدم قطعیت بسط یافته، در واقع برای ایجاد یک بازه دربرگیرنده کسر وسیعی از توزیع مقادیر لازم می‌باشد، البته این توزیع مقادیر، مقادیری می‌باشند که می‌توانند به طور معقول به کمیت اندازه‌گیری شونده نسبت داده شوند.

۲.۳.۸. در انتخاب یک مقدار برای فاکتور پوششی k ، چندین مسأله می‌بایست مورد توجه قرار گیرند. این موارد عبارتند از:

- سطح اطمینان مورد نیاز
- هر گونه دانش در مورد نمودار توزیع اصلی
- هر گونه دانش در مورد تعداد مقادیر مورد استفاده در تخمین اثرات تصادفی. (بخش ۸.۳.۳ زیر را ببینید).

۳.۳.۸. برای بیشتر اهداف پیشنهاد می‌شود k در مقدار عددی ۲ تنظیم شود. با این حال جایی که عدم قطعیت مرکب بر اساس مشاهدات آماری و با تعداد درجات آزادی نسبتاً کم (کمتر از حدود ۶) پایه گذاری شده باشد ممکن است مقدار عددی ۲ برای k کافی نباشد. لذا انتخاب بستگی به تعداد موثر درجات آزادی دارد.

۴.۳.۸. جایی که یک سهم تک و با تعداد درجات آزادی کمتر از شش در عدم قطعیت استاندارد مرکب به صورت غالب ظاهر می‌شود، معمولاً پیشنهاد می‌شود که مقدار k برابر با مقدار دوطرفه آزمون t استیودنت و تعداد درجات آزادی مرتبط با آن سهم و برای سطح اطمینان لازم (معمولاً ۹۵٪) تنظیم شود. جدول ۱ فهرست کوتاهی از مقادیر t شامل درجات آزادی بالای ۶ را برای کاربردهای بحرانی نشان می‌دهد.

مثال:

یک عدم قطعیت استاندارد مرکب برای عملیات توزین از سهم‌های ناشی از عدم قطعیت کالیبراسیون، برابر با $u_{cal} = 0.01 \text{ mg}$ و مقدار $S_{obs} = 0.08 \text{ mg}$ بر پایه انحراف استاندارد پنج مشاهده تکراری گزارش شده است. عدم قطعیت استاندارد مرکب برابر است با $\sqrt{0.01^2 + 0.08^2} = 0.081 \text{ mg}$. واضح است که در اینجا سهم تکرار پذیری غالب بوده و S_{obs} بر پایه پنج مشاهده به تعداد درجات آزادی $4=5-1$ منجر خواهد شد. بنابراین k بر پایه t استیودنت محاسبه می‌شود. مقدار دو طرفه t برای چهار درجه آزادی و ۹۵٪ اطمینان، از جدول رقم 2.8 را نشان می‌دهد. لذا، k در اینجا رقم 2.8 تنظیم شده و عدم قطعیت بسط یافته برابر $U = 2.8 \times 0.081 = 0.23 \text{ mg}$ خواهد شد.

جدول ۱: t استیودنت برای اطمینان ۹۵٪ (دو طرفه)

t	درجه آزادی	
	v	
12.7	1	
4.3	2	
3.2	3	
2.8	4	
2.6	5	
2.4	6	
2.3	8	
2.2	10	
2.1	14	
2.0	28	

مقادیر t تا یک رقم اعشار گرد شده‌اند. برای درجات آزادی میانی v، می‌توانید از مقدار کمتر بعدی v استفاده کرده یا به جداول و یا نرم افزارهای موجود مراجعه کنید.

۵.۳.۸. در راهنمای [H.2]، راهنمایی‌های اضافی لازم در رابطه با انتخاب k، در مواردی که تعداد کمی اندازه‌گیری برای تخمین اثرات تصادفی بزرگ مورد استفاده قرار می‌گیرند و یا هنگام تخمین درجات آزادی در مواردی که سهم چندین مشارکت‌کننده مختلف در آن برجسته باشد به طور جامع ارائه شده است.

۶.۳.۸. جایی که توزیع‌های مربوطه نرمال باشند، فاکتور پوششی ۲ (یا انتخاب شده بر اساس پاراگراف‌های ۳.۳.۸ - ۵.۳.۸ و استفاده از سطح اطمینان ۹۵٪) بازه‌ای را ایجاد می‌کند که شامل تقریباً ۹۵٪ از توزیع مقادیر می‌باشد. پیشنهاد نمی‌شود که از این بازه بدون داشتن دانش کافی در مورد توزیع مربوطه برای اشاره به ۹۵٪ سطح اطمینان استفاده شود.

۹. گزارش عدم قطعیت

۱.۹. عمومی

۱.۱.۹. اطلاعات لازم برای گزارش یک نتیجه اندازه‌گیری بستگی به هدف مورد استفاده آن دارد. اصول راهنمایی زیر می‌توانند در این زمینه به کار گرفته شوند:

- ارائه اطلاعات کافی، طوری که در صورت وجود اطلاعات جدید یا داده‌های کافی در دسترس، بتوان نتیجه را دوباره مورد ارزیابی قرار داد.
- ترجیح داده می‌شود که حتی اگر اشتباهی به وجود آید، این اتفاق در جهت اطلاعات زیاد بوقوع بپیوندد تا این که اطلاعات خیلی کم و ناچیز باشند.

۲.۱.۹. وقتی جزئیات یک اندازه‌گیری، شامل چگونگی تعیین عدم قطعیت و وابستگی آن به مراجع و اسناد منتشر شده مطرح باشد، ضرورت ایجاب می‌کند که مدارک و اسناد موجود به روز بوده و با متدهای مورد استفاده مطابقت داشته باشند.

۲.۹. اطلاعات لازم

۱.۲.۹. یک گزارش کامل از یک نتیجه اندازه‌گیری می‌بایست شامل اسناد و مدارک مربوطه و یا ارجاع به اسناد بوده و موارد زیر در آن رعایت شوند:

- ارائه یک توصیف از متدهای مورد استفاده برای محاسبه نتیجه اندازه‌گیری و عدم قطعیت‌های آنها از مشاهدات آزمایشگاهی و داده‌های ورودی.
- مقادیر و منابع تمام تصحیح‌های انجام شده و ثوابت مورد استفاده هم در محاسبات و هم در تجزیه و تحلیل عدم قطعیت می‌بایست ذکر شوند.
- ارائه فهرستی از تمام مولفه‌های عدم قطعیت همراه با مستند سازی کامل مبنی بر چگونگی محاسبه هر یک از آنها.

۲.۲.۹. داده‌ها و آنالیزها می‌بایست طوری ارائه شوند که مراحل مهم آن به راحتی قابل ردیابی بوده و در صورت نیاز محاسبه نتیجه نیز تکرار شود.

۳.۲.۹. جایی که به یک گزارش جامع شامل مقادیر ورودی میانی نیاز باشد گزارش می‌بایست دارای موارد زیر باشد:

- ارائه مقدار هر مقدار ورودی، عدم قطعیت استانداردش و توصیفی از چگونگی تخمین هر یک از آنها.
- ارائه رابطه بین نتیجه و مقادیر ورودی و هرگونه مشتقات

جزئی، کوواریانس‌ها یا ضرایب هم بستگی مورد استفاده برای محاسبه اثرات هم بستگی.

- بیان تعداد درجات آزادی تخمینی جهت عدم قطعیت استاندارد هر مقدار ورودی. (متدهایی برای تخمین درجات آزادی در راهنمای ISO [H: 2] ارائه شده است).

نکته: جایی که رابطه تابعی به شدت پیچیده بوده یا به شکل صریح وجود نداشته باشند، (برای مثال، ممکن است تنها به صورت یک برنامه کامپیوتری وجود داشته باشد)، ارتباط ممکن است با واژگان عمومی و یا نقل قول آن از مراجع مناسب ذکر شود. در چنین مواردی چگونگی بدست آمدن نتیجه و عدم قطعیت آن می‌بایست به طور واضح بیان شود.

۴.۲.۹. وقتی گزارش دهی نتایج آنالیزهای روتین مطرح باشد، تنها بیان مقدار عدم قطعیت بسط یافته و مقدار k کافی به نظر می‌رسد.

۳.۹. گزارش عدم قطعیت استاندارد

۱.۳.۹. وقتی عدم قطعیت به صورت عدم قطعیت استاندارد مرکب (u_c) بیان شود (یعنی، به صورت انحراف استاندارد تک) اشکال زیر پیشنهاد می‌شوند:

«(نتیجه): x (واحدها) [با یک] عدم قطعیت استاندارد u_c (واحدها)، [در اینجا عدم قطعیت استاندارد همانند تعریف ارائه شده در راهنمای ISO/IEC برای بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری بوده و با یک انحراف استاندارد مطابقت دارد.].»

نکته: استفاده از علامت \pm هنگام استفاده از عدم قطعیت استاندارد پیشنهاد نمی‌شود، چرا که این علامت معمولاً با بازه‌های مطابق با سطوح بالای اطمینان مرتبط می‌باشد.

جمله‌های درون آکولاد [] را می‌توان حذف کرده و یا از مخفف‌های مناسب استفاده کرد.

مثال:

نیتروزن کل: $3.52g/100g$

عدم قطعیت استاندارد: $0.07g/100g$ *

۴.۹. گزارش عدم قطعیت بسط یافته

۱.۴.۹. معمولاً نتیجه x می‌بایست همراه با عدم قطعیت بسط

* عدم قطعیت استاندارد با یک انحراف استاندارد مطابقت دارد.

۷.۹ انطباق در برابر حدود

۱.۷.۹. در انطباق نظام‌مند اغلب می‌بایست نشان داده شود که یک اندازه‌ده، مثل غلظت یک ماده سمی به طور موثر درون حدود خاصی قرار می‌گیرد.

بالطبع عدم قطعیت اندازه‌گیری در این شرایط دارای اشاره‌های ضمنی برای تفسیر نتایج آنالیز می‌باشد. در این رابطه بخصوص موارد ذیل اهمیت دارند:

- هنگام ارزیابی انطباق، برخی اوقات ممکن است نیاز به تعیین عدم قطعیت نتیجه آنالیز باشد.
 - حدود می‌بایست با لحاظ کردن مقدار مجاز برای عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری تنظیم شوند.
- در هر ارزیابی می‌بایست به هر دو عامل ذکر شده توجه داشت.

۲.۷.۹. راهنمای کامل در رابطه با چگونگی محاسبه عدم قطعیت موقع ارزیابی انطباق در راهنمای یوراکم با نام «استفاده از اطلاعات عدم قطعیت در ارزیابی انطباق» [H: 24] ارائه شده است. پاراگراف‌هایی که در ادامه می‌آیند خلاصه‌ای از اصول مرجع [H: 24] را ارائه می‌کنند.

۳.۷.۹. ملاک‌های اصلی برای تصمیم‌گیری این که آیا آیتیم آزمایشی پذیرفته شود یا نه به صورت زیر می‌باشد:

- تعیین حدود بالا و/یا پایین مجاز ویژگی‌هایی (اندازه‌ده‌هایی) که می‌بایست کنترل شوند.
- یک قانون تصمیم‌گیری که توضیح دهد چطور عدم قطعیت اندازه‌گیری در رابطه با پذیرش یا رد یک محصول مطابق با ویژگی‌ها و نتیجه یک اندازه‌گیری محاسبه خواهد شد.
- حد (حدود) ناحیه پذیرش یا رد (یعنی گستره نتایج) که از قانون تصمیم‌گیری ناشی شده و وقتی نتیجه اندازه‌گیری درون ناحیه مناسب باشد منجر به رد یا پذیرش آن می‌شود.

مثال:

یک قانون تصمیم‌گیری که اخیراً به طور گسترده استفاده می‌شود این است که یک نتیجه تلویحاً حاکی از عدم انطباق با یک حد بالا می‌باشد، چنانچه مقدار اندازه‌گیری شده آن فراتر از حد تعیین شده با عدم قطعیت بسط یافته باشد. در نتیجه با این قانون تصمیم‌گیری تنها مورد (I) در شکل ۲ اشاره ضمنی به عدم پذیرش دارد. به طور مشابه، برای یک قانون تصمیم‌گیری چنانچه فقط، نتیجه زیر حد تعیین شده با عدم قطعیت بسط یافته باشد، این نتیجه می‌تواند پذیرش شود. تنها مورد (IV) می‌تواند پذیرش شود.

۴.۷.۹. به طور کلی قوانین تصمیم‌گیری می‌توانند خیلی پیچیده‌تر از این موارد باشند. بحث بیشتر در این رابطه را می‌توان در مرجع [H: 24] پیدا کرد.

یافته U محاسبه شده با استفاده از یک فاکتور پوششی $k = 2$ گزارش شود. (یا همانند توضیح ارائه شده در بخش ۸.۳.۳) مگر این که به شرایط خاص دیگری نیاز باشد. شکل زیر پیشنهاد می‌شود:

«(واحد‌ها) $(x \pm U)$: (نتیجه)

[در اینجا] عدم قطعیت گزارش شده [عدم قطعیت بسط یافته] تعریف شده در واژگان بین‌المللی اصطلاح‌های عمومی و پایه در اندازه‌شناسی (ویرایش دوم)، ISO می‌باشد. که با استفاده از یک فاکتور پوششی $k = 2$ محاسبه شده است. [که سطح اطمینان تقریبی ۹۵٪ را بیان می‌کند.]
جمله‌های دورن آکولاد [] را می‌توان حذف و یا از مخفف‌های مناسب استفاده کرد. البته فاکتور پوشش برای نشان دادن مقدار واقعی مورد استفاده می‌بایست تنظیم شود.

مثال:

نیترژن کل: $(3.52 \pm 0.14)g/100g$ *

۵.۹ بیان عددی نتایج

۱.۵.۹. مقادیر عددی نتیجه و عدم قطعیت‌ها نمی‌بایست با تعداد رقم‌های زیادی بیان شوند. چه عدم قطعیت بسط یافته U ، یا یک عدم قطعیت استاندارد u ارائه شود، به ندرت برای بیان عدم قطعیت نیاز به بیش از دو رقم بامعنا می‌باشد. نتایج می‌بایست گرد شده تا با عدم قطعیت مربوطه مطابقت داشته باشند.

۶.۹ بازه‌های نامتقارن

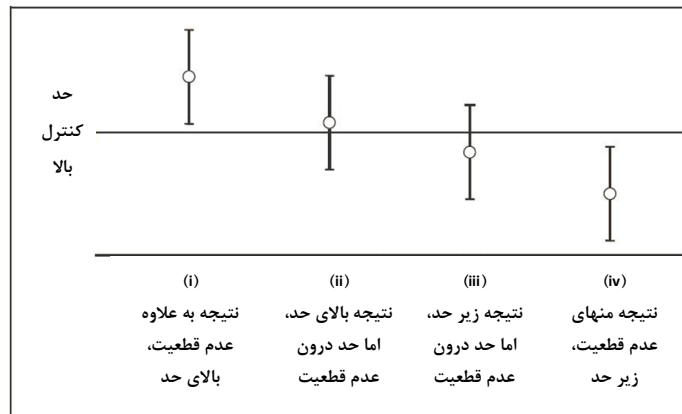
۱.۶.۹. در بعضی از شرایط، بخصوص شرایطی که عدم قطعیت‌های موجود در نتایج نزدیک به صفر (پیوست F) بوده و یا از تخمین مونت کارلو (پیوست E.3) استفاده شود، نمودار توزیع مرتبط با نتیجه ممکن است به شدت نامتقارن باشد. در این وضعیت ذکر یک مقدار تک برای عدم قطعیت نادرست می‌باشد. بجای این کار، می‌بایست حدود فاصله پوششی تخمینی ارائه شود. اگر این احتمال وجود دارد که نتیجه و عدم قطعیتش می‌بایست در محاسبات بعدی مورد استفاده قرار گیرند، عدم قطعیت استاندارد می‌بایست ارائه شود.

مثال:

خلوص (به شکل کسر جرمی) ممکن است به صورت زیر گزارش شود. خلوص: 0.995 با بازه اطمینان تقریبی 95٪ از 0.983 تا 1.000 بر پایه عدم قطعیت استاندارد 0.005 و 11 درجه آزادی.

* عدم قطعیت گزارش شده، عدم قطعیت بسط یافته محاسبه شده با فاکتور پوشش ۲ می‌باشد که سطح اطمینان تقریبی ۹۵٪ را بیان می‌کند.

شکل ۲. عدم قطعیت و حدود انطباق



پیوست A: مثال‌ها

مقدمه

مقدمه کلی:

این مثال‌ها نشان می‌دهند که چطور تکنیک‌های توضیح داده شده در بخش‌های ۵-۷ جهت تخمین عدم قطعیت، می‌توانند برای بعضی از آنالیزهای شیمیایی نوعی به کار روند. همه‌ی مثال‌ها از روش نشان داده شده در فلودیگرام (شکل ۱، صفحه ۱۱) تبعیت می‌کنند. منابع عدم قطعیت شناسایی شده و در یک دیاگرام علت و معلولی پیاده می‌شوند (پیوست D را ببینید). این دیاگرام به ما کمک می‌کند تا از شمارش تکراری منابع اجتناب کرده و در گروه‌بندی کردن مؤلفه‌هایی که قرار است اثر ترکیبی آنها با هم تخمین زده شوند نیز می‌تواند مفید واقع شود. مثال‌های ۶-۱، استفاده از متد صفحه گسترده پیوست E.2 برای محاسبه‌ی عدم قطعیت‌های مرکب از سهم‌های محاسبه شده را نشان می‌دهند. $u(y, x_i)$ *

هر یک از مثال‌های ۶-۱ دارای یک خلاصه‌ی مقدماتی می‌باشند. این مقدمه، طرح کلی متد آنالیزی، جدول منابع عدم قطعیت و سهم‌های مربوطه، مقایسه‌ی گرافیکی سهم‌های مختلف و عدم قطعیت مرکب را معرفی می‌کند.

مثال‌های ۳-۱ و ۵، تخمین عدم قطعیت، با کمی‌سازی عدم قطعیت ناشی از هر یک از منابع را به طور جداگانه نشان می‌دهند. هر مثال، یک آنالیز جامع از عدم قطعیت مرتبط با اندازه‌گیری حجم‌ها با استفاده از ظروف شیشه‌ای و همینطور جرم‌ها با استفاده از توزین‌های مختلف را نشان می‌دهد. جزئیات ارائه شده در اینجا تنها جهت اهداف توصیفی هستند و نمی‌بایست به عنوان یک پیشنهاد عمومی جهت ارائه یک معیار و یا یک رویکرد خاص مدنظر قرار گرفته شوند. برای بسیاری از آنالیزها، عدم قطعیت مرتبط با این عملیات‌ها معنادار نخواهد بود و به یک چنین تخمین جزء به جزء از فرایند نیز نیاز نیست. تنها استفاده از مقادیر نوعی این عملیات‌ها و لحاظ کردن مقادیر واقعی جرم‌ها و حجم‌های درگیر کافی می‌باشد.

مثال A1:

مثال A1، مربوط به یک حالت بسیار ساده تهیه یک استاندارد کالیبراسیون از کادمیوم در HNO_3 برای طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) می‌باشد. هدف این مثال نشان دادن چگونگی

* بخش ۲.۲.۸ تئوری مربوط به سهم‌های محاسبه شده $u(y, x_i)$ را توصیف می‌کند.

تخمین مؤلفه‌های عدم قطعیت ناشی از عملیات‌های پایه‌ی اندازه‌گیری حجم و توزین و همچنین نحوه‌ی ترکیب این مؤلفه‌ها با یکدیگر برای تعیین عدم قطعیت کل می‌باشد.

مثال A2:

مثال A2 با تهیه یک محلول استاندارد شده هیدروکسید سدیم (NaOH) سر و کار دارد که در برابر پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) استاندارد عیارسنجی، استاندارد می‌شود. مثال، شامل تخمین عدم قطعیت روی اندازه‌گیری‌های حجمی ساده و توزین، همانند مثال A1 می‌باشد، با این تفاوت که به بررسی عدم قطعیت مرتبط با تعیین عیارسنجی نیز می‌پردازد.

مثال A3:

مثال A3، مثال A2 را با اضافه کردن تیتراسیون HCl در برابر محلول NaOH تهیه شده بسط می‌دهد.

مثال A4:

این مثال نحوه‌ی استفاده از داده‌های صحنه‌گذاری درون سازمانی توضیح داده شده در بخش ۷.۷ و همینطور چگونگی استفاده از داده‌ها در تخمین عدم قطعیت ناشی از اثر ترکیبی چندین منبع را نشان می‌دهد. این مثال همچنین چگونگی تخمین عدم قطعیت مرتبط با بایاس متد را نیز نشان می‌دهد.

مثال A5:

این مثال چگونگی تخمین عدم قطعیت نتایج به دست آمده با استفاده از یک متد استاندارد یا «تجربی» جهت اندازه‌گیری مقدار فلزات سنگین استخراج شده از ابزارآلات سرامیکی را با استفاده از روش معین توضیح می‌دهد (توضیح در بخش ۲.۷-۹.۷). هدف این مثال نشان دادن این موضوع است که چطور در نبود داده‌های آزمایشی مشترک یا نتایج آزمون ناهموازی، لازم است که عدم قطعیت ناشی از انواع پارامترهای (برای مثال، دما، زمان حکاکی و قدرت اسید) مجاز در تعریف متد لحاظ شوند. این پروسه وقتی داده‌های مطالعه‌ی مشترک در دسترس باشند، همانند مورد نشان داده شده در مثال بعد، خیلی ساده خواهد شد.

مثال A6:

مثال ششم بر پایه‌ی تخمین عدم قطعیت برای تعیین فیبر (رژیمی) خام می‌باشد. از آنجا که آنالیت تنها براساس متد استاندارد تعریف می‌شود، لذا متد به صورت تعریف شده

مثال A7:

این مثال توصیف جامعی از تخمین عدم قطعیت روی اندازه‌گیری مقدار سرب یک نمونه آب با استفاده از طیف‌سنجی جرمی رقیق‌سازی ایزوتوپی (IDMS) را ارائه می‌دهد. مثال‌ها علاوه بر شناسایی منابع احتمالی عدم قطعیت و کمی‌سازی آنها با روش‌های آماری، همچنین نشان می‌دهند که چطور گاه‌ا‌لازم است تا مؤلفه‌های تخمینی بر پایه‌ی قضاوت (توضیح بخش ۱۵.۷) نیز در روش گنجانده شوند. استفاده از قضاوت، مورد خاصی از ارزیابی تیپ B می‌باشد که در راهنمای ISO، [H.2] توضیح آن آورده شده است.

عملیاتی و یا تجربی می‌باشد. در این مورد خاص، داده‌های مطالعه‌ی مشترک، بازبینی‌های QA درون سازمانی و داده‌های مطالعاتی مقالات علمی در دسترس بودند و امکان پیاده‌سازی رویکرد توضیح داده شده در بخش ۶.۷ وجود داشت. مطالعات درون سازمانی هم تصدیق می‌کنند که متد همانطور که انتظار می‌رود بر پایه‌ی مطالعات مشترک در حال انجام می‌باشد. مثال نشان می‌دهد که چطور استفاده از داده‌های مطالعات مشترک که با بازبینی‌های عملکرد متد درون سازمانی تأیید شده، می‌توانند به مقدار قابل ملاحظه‌ای تعداد سهم‌های مختلف لازم برای تخمین عدم قطعیت را کاهش دهند.

مثال A1: تهیه یک استاندارد کالیبراسیون

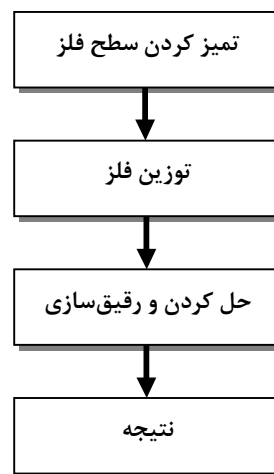
خلاصه

هدف:

یک استاندارد کالیبراسیون از یک فلز با خلوص بالا (کادمیم) و با غلظت تقریبی 1000 mgL^{-1} تهیه می‌شود.

روش اجرایی اندازه‌گیری:

سطح فلز با خلوص بالا برای برداشتن هر گونه آلودگی فلز - اکسید به خوبی تمیز می‌شود. سپس فلز توزین شده و درون اسید نیتریک داخل یک بالن حجم‌سنجی حل می‌شود. مراحل روش در فلوجارت زیر نشان داده می‌شوند:



شکل A1.1: تهیه استاندارد کادمیم

اندازه‌ده:

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} [\text{mgL}^{-1}]$$

در اینجا

c_{Cd} : غلظت استاندارد کالیبراسیون $[\text{mgL}^{-1}]$

1000: فاکتور تبدیل از $[\text{mL}]$ به $[\text{L}]$

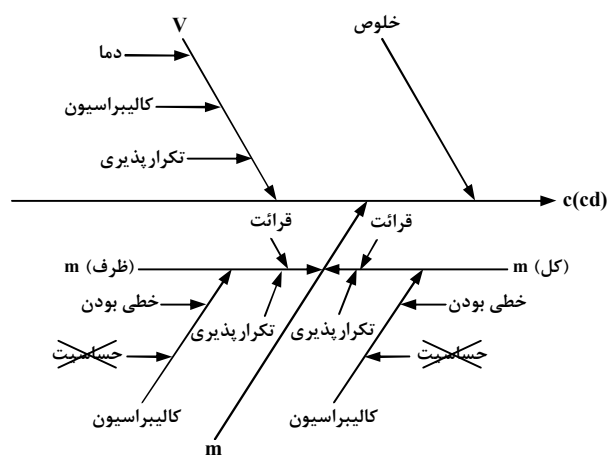
m: جرم فلز با خلوص بالا $[\text{mg}]$

P: خلوص فلز ارائه شده به صورت کسر جرمی

V: حجم مایع استاندارد کالیبراسیون $[\text{mL}]$

شناسایی منابع عدم قطعیت:

منابع عدم قطعیت مرتبط در دیاگرام علت و معلولی زیر نشان داده شده‌اند.



کمی‌سازی مؤلفه‌های عدم قطعیت:

مقادیر و عدم قطعیت‌هایشان در جدول زیر نشان داده شده‌اند.

عدم قطعیت استاندارد مرکب:

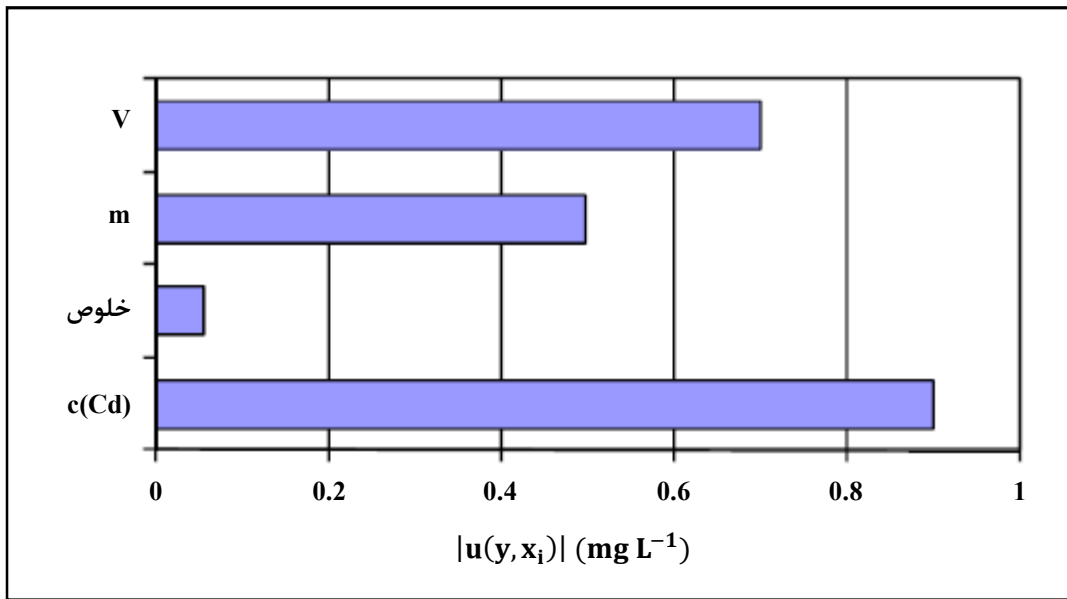
عدم قطعیت استاندارد مرکب برای تهیه یک استاندارد کالیبراسیون کادمیم به غلظت 1002.7 mgL^{-1} ، 0.9 mgL^{-1} می‌باشد.

سهم‌های مختلف به شکل دیاگرام در شکل A1.2 نشان داده شده‌اند.

جدول A1.1: مقادیر و عدم قطعیت‌ها

	توصیف	مقدار	عدم قطعیت استاندارد	عدم قطعیت استاندارد نسبی $u(x)/x$
P	خلوص فلز	0.9999	0.000058	0.000058
m	جرم فلز	100.28 mg	0.05 mg	0.0005
V	حجم بالن	100.0 mL	0.07 mL	0.0007
c_{Cd}	غلظت استاندارد کالیبراسیون	1002.7 mg L^{-1}	0.9 mg L^{-1}	0.0009

شکل A1.2: سهم‌های عدم قطعیت در تهیه استاندارد کادمیوم



مقادیر $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ از جدول A1.3 گرفته شده‌اند.

مثال A1: تهیه یک استاندارد کالیبراسیون. بحث جامع

A1.1: مقدمه

به خلوص ذکر شده در گواهینامه می‌بایست عملیات تمیزسازی طبق متد ارائه شده انجام شود. (ii) بالن حجم‌سنجی (100mL) یک‌بار بدون فلز خالص و بار دیگر همراه با فلز خالص در درون بالن وزن می‌شود. ترازوی مورد استفاده دارای قدرت تفکیک 0.01mg می‌باشد. (iii) 1mL، اسید نیتریک (65g/100g) و 3mL از آب فاقد یون برای حل کادمیم (تقریباً 100mg، توزین شده با دقت) به بالن اضافه می‌شود. سپس بالن با آب فاقد یون به حجم رسانده شده و با حداقل ۳۰ بار سر و ته کردن بالن محتویات آن به خوبی مخلوط می‌شود.

محاسبه:

اندازه‌ده در این مثال، غلظت محلول استاندارد کالیبراسیون می‌باشد که به توزین فلز با خلوص بالا (Cd)، خلوص آن و حجم مایعی که در آن حل می‌شود، بستگی دارد. غلظت با فرمول زیر ارائه می‌شود:

$$C_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \text{ mgL}^{-1}$$

در اینجا

C_{Cd} : غلظت استاندارد کالیبراسیون [mgL^{-1}]

1000: فاکتور تبدیل از [mL] به [L]

m: جرم فلز با خلوص بالا [mg]

P: خلوص فلز ارائه شده به صورت کسر جرمی

V: حجم مایع استاندارد کالیبراسیون [mL]

A1.3 – گام ۲: شناسایی و تجزیه و تحلیل منابع عدم قطعیت هدف مرحله دوم، فهرست کردن تمام منابع عدم قطعیت برای هر یک از پارامترهای تأثیرگذار بر مقدار اندازه‌ده است.

خلوص:

خلوص فلز (Cd) در گواهینامه تأمین‌کننده به صورت $(99.99 \pm 0.01)\%$ بیان می‌شود. بنابراین P برابر است با 0.9999 ± 0.0001 . این مقادیر به مؤثر بودن تمیزسازی سطح فلز با خلوص بالا وابسته می‌باشند. اگر روش اجرایی سازنده مو به مو رعایت شود، دیگر نیازی به افزودن عدم قطعیت اضافی ناشی از آلودگی سطح با اکسید فلزی به مقدار ارائه شده در گواهینامه نمی‌باشد.

جرم m:

مرحله دوم تهیه شامل توزین فلز با خلوص بالا می‌باشد. مقدار

اولین مثال مقدماتی به بحث و بررسی تهیه یک استاندارد کالیبراسیون برای اسپکتروسکوپی جذب اتمی (AAS) از فلز مربوطه با خلوص بالا (در این مثال فلز $Cd \approx 1000\text{mgL}^{-1}$ رقیق شده در HNO_3) می‌پردازد. هر چند این مثال کل فرایند اندازه‌گیری آنالیزی را نشان نمی‌دهد، با این حال استفاده از استانداردهای کالیبراسیون تقریباً بخشی از تمام روش‌های تعیین و اندازه‌گیری‌ها می‌باشند، چرا که اندازه‌گیری‌های آنالیزی روتین پیشرفته در واقع نوعی اندازه‌گیری‌های نسبی هستند که برای قابلیت ردیابی به سیستم SI نیاز به یک استاندارد مرجع دارند.

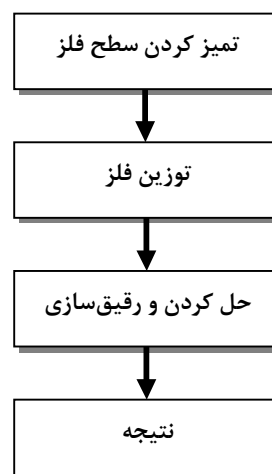
A1.2 – گام ۱: تعریف

هدف اولین گام، نوشتن یک بیان روشن از اندازه‌ده است. این تعریف، شامل توصیف جامعی از تهیه استاندارد کالیبراسیون و رابطه ریاضی بین اندازه‌ده و پارامترهای وابسته به آن می‌باشد.

روش اجرایی:

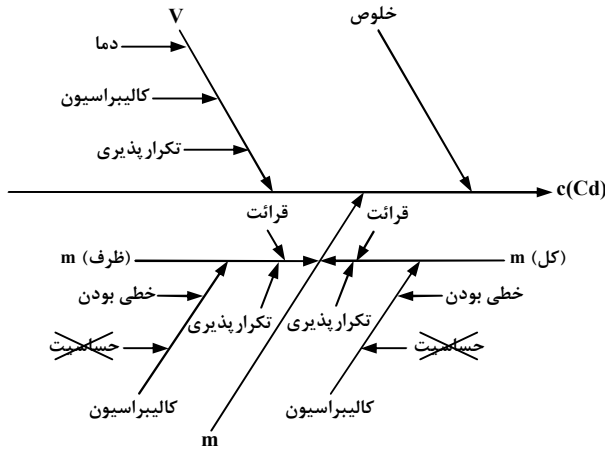
اطلاعات خاص در مورد چگونگی تهیه یک استاندارد کالیبراسیون معمولاً در روش‌های اجرایی استاندارد (SOP) وجود دارند. تهیه استاندارد شامل مراحل زیر می‌باشد.

شکل A1.3: تهیه استاندارد کالیبراسیون



مراحل جداگانه عبارتند از:

(i) سطح فلز با خلوص بالا برای حذف هر گونه آلودگی اکسید - فلز با مخلوط یک اسید تیمار می‌شود. متد تمیزسازی را سازنده فلز در اختیار گذاشته و برای رسیدن



شکل A1.4: عدم قطعیت‌های آماده‌سازی محلول استاندارد کادمیوم

100mL از یک محلول کادمیم 1000mgL^{-1} می‌بایست تهیه شود.

جرم مربوط به کادمیم با صفر کردن وزن ظرف، رقم $m = 0.10028\text{g}$ را نشان می‌دهد. براساس توضیحات سازنده سه منبع عدم قطعیت برای عملیات توزین با صفر کردن وزن ظرف شناسایی می‌شود: قرائت (تفکیک رقمی) ترازو، تکرارپذیری و سهم ناشی از عدم قطعیت در تابع کالیبراسیون. تابع کالیبراسیون دارای دو عدم قطعیت احتمالی می‌باشد که به صورت حساسیت ترازو و خطی بودن آن شناسایی می‌شود. به خاطر اینکه تفاوت جرم به وجود آمده روی ترازوی یکسان در گستره بسیار محدودی ثابت باقی می‌ماند، لذا می‌توان از حساسیت چشم‌پوشی کرد.

نکته: تصحیح نیروی سبک‌سازی به خاطر اینکه تمام نتایج توزین براساس قرارداد توزین در هوا [H.33] ذکر می‌شوند و همینطور به خاطر شبیه بودن دانسیته‌های Cd و فولاد، لحاظ نمی‌شود. نکته ۱ پیوست G. عدم قطعیت‌های باقیمانده آنقدر کوچک هستند که لحاظ نمی‌شوند.

جهت رسیدن به عدم قطعیت استاندارد $u(P)$ مقدار 0.0001 می‌بایست بر $\sqrt{3}$ تقسیم شود (پیوست E1.1 را ببینید).

$$u(P) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.000058$$

جرم m:

عدم قطعیت مرتبط با جرم کادمیوم با استفاده از داده‌های گواهی کالیبراسیون و توضیحات مربوط به تخمین عدم قطعیت از سوی سازنده، 0.05mg تخمین زده می‌شود. این برآورد سه سهم شناسایی شده قبلی را نیز در نظر می‌گیرد (بخش A1.3).

نکته: محاسبات جامع برای تخمین عدم قطعیت‌های موجود در جرم می‌توانند خیلی پیچیده باشند، به همین دلیل جایی که عدم قطعیت‌های جرمی برجسته هستند مراجعه به نوشته‌های علمی سازنده مهم است. در این مثال محاسبات انجام شده جهت سادگی کار حذف شده‌اند.

حجم V:

حجم سه عامل تأثیرگذار عمده دارد: کالیبراسیون، تکرارپذیری و اثرات دما.

(i) کالیبراسیون: سازنده، حجم بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری را در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد، به این شکل ذکر می‌کند: $100\text{mL} \pm 0.1\text{mL}$. مقدار عدم قطعیت ارائه شده، بدون سطح اطمینان یا اطلاعات مربوط به توزیع می‌باشد و در اینجا هم فرض ضروری است. لذا عدم قطعیت استاندارد محاسبه شده با فرض توزیع مثلثی انجام می‌شود.

حجم V:

حجم محلول تحویل داده شده توسط بالن حجم‌سنجی در معرض سه منبع عدم قطعیت عمده قرار دارد.

- عدم قطعیت موجود در حجم داخلی خود بالن که دارای گواهی‌نامه است
- تغییر در پر کردن بالن تا خط نشانه
- تفاوت دمای محلول و بالن از دمایی که حجم بالن در آن کالیبره شده است

اثرات مختلف و تأثیرات آنها به صورت یک دیاگرام علت و معلولی در شکل A1.4 (برای توضیح پیوست D را ببینید) نشان داده شده است.

A1.4 - گام ۳: تعیین کمی مؤلفه‌های عدم قطعیت

در گام ۳ اندازه هر یک از منابع احتمالی عدم قطعیت، چه به صورت اندازه‌گیری مستقیم و چه تخمین آنها با استفاده از نتایج آزمایشگاهی قبلی یا نتایج ناشی از تجزیه و تحلیل تئوری شناسایی می‌شود.

خلوص:

خلوص کادمیوم در گواهی به صورت 0.9999 ± 0.0001 ارائه شده است. از آنجا که اطلاعات اضافی در مورد مقدار عدم قطعیت وجود ندارد، توزیع مستطیلی در نظر گرفته می‌شود.

مقادیر میانی، عدم قطعیت‌های استاندارد و عدم قطعیت‌های استاندارد نسبی در جدول A1.2 ارائه شده است. با استفاده از این مقادیر غلظت استاندارد کالیبراسیون عبارت خواهد شد از:

$$c_{Cd} = \frac{1000 \times 100.28 \times 0.9999}{100.0} = 1002.7 \text{ mgL}^{-1}$$

برای این بیان مضر بی ساده، عدم قطعیت‌های مرتبط با هر مؤلفه به شکل زیر ترکیب می‌شوند:

$$\frac{u_c(c_{Cd})}{c_{Cd}} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

$$= \sqrt{0.000058^2 + 0.0005^2 + 0.0007^2} = 0.0009$$

$$u_c(c_{Cd}) = c_{Cd} \times 0.0009$$

$$= 1002.7 \text{ mgL}^{-1} \times 0.0009 = 0.9 \text{ mgL}^{-1}$$

البته ترجیح داده می‌شود که عدم قطعیت استاندارد مرکب ($u_c(c_{Cd})$) با استفاده از متد صفحه گسترده ارائه شده در پیوست E به دست آید، چرا که این روش می‌تواند حتی برای عبارت‌های پیچیده‌تر نیز به کار رود. صفحه گسترده کامل شده در جدول A1.3 نشان داده شده است. مقادیر پارامترها در ردیف دوم از C2 تا E2 وارد می‌شوند و عدم قطعیت‌های استاندارد نیز در ردیف پایین (C3-E3) واقع می‌شوند. صفحه گسترده مقادیر را از C2-E2 به ستون دوم B5 تا B7 کپی‌برداری می‌کند. نتیجه ($c(Cd)$) با استفاده از این مقادیر در B9 ارائه شده است. مقدار C5 از P به اضافه عدم قطعیت مربوطه در C3 را نشان می‌دهد. نتیجه محاسبه با استفاده از مقادیر C5-C7 در C9 ارائه شده است. ستون‌های D و E نیز یک روش مشابه را دنبال می‌کنند. مقادیر نشان داده شده در ردیف ۱۰ (C10-E10) اختلاف‌های ردیف (C9-E9) منهای مقدار ارائه شده در B9 می‌باشند. در ردیف ۱۱ (C11-E11) مقادیر ردیف ۱۰ (C10-E10) به توان دو رسیده، جمع شده و به مقدار نشان داده شده در B11 منجر می‌شوند. B13 عدم قطعیت استاندارد را ارائه می‌کند که ریشه دوم B11 می‌باشد.

سهم‌های پارامترهای مختلف در شکل A1.5 نشان داده شده‌اند. سهم عدم قطعیت حجم بالن، بزرگترین سهم و سهم عدم قطعیت روش توزین نیز مشابه آن است. عدم قطعیت خلوص کادمیم تقریباً هیچ اثری روی عدم قطعیت کل ندارد.

عدم قطعیت بسط یافته $U(c_{Cd})$ با ضرب عدم قطعیت استاندارد مرکب با فاکتور پوششی ۲، به مقدار زیر منجر می‌شود:

$$U(c_{Cd}) = 2 \times 0.9 \text{ mgL}^{-1} = 1.8 \text{ mgL}^{-1}$$

$$\frac{0.1 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.04 \text{ mL}$$

نکته: از آنجا که در یک پروسه تولید مؤثر، احتمال وقوع مقدار اسمی، بیشتر از مقادیر اکستریم می‌باشد، لذا توزیع مثلی انتخاب شد. توزیع حاصل با توزیع مثلی بهتر از توزیع مستطیلی نشان داده می‌شود.

(ii) تکرارپذیری: عدم قطعیت ناشی از تغییرات در پر کردن بالن می‌تواند از یک آزمایش تکرارپذیری بر روی یک مثال نوعی از بالن مورد استفاده تخمین زده شود. یک سری آزمایش با ده بار پر کردن و توزین یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری نوعی، منجر به انحراف استاندارد 0.02 mL شد. این عدد می‌تواند به صورت مستقیم به عنوان عدم قطعیت استاندارد مورد استفاده قرار گیرد.

(iii) دما: براساس توضیحات سازنده، بالن در دمای 20°C کالیبره شده است، در حالی که دمای آزمایشگاه بین حدود 4°C ± تغییر می‌کند. عدم قطعیت این اثر، می‌تواند از تخمین گستره دما و ضریب انبساط حجمی محاسبه شود. انبساط حجم مایع به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از انبساط بالن است، لذا تنها انبساط حجم مایع می‌بایست لحاظ شود. ضریب انبساط حجمی آب $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ است که منجر به تغییر حجم زیر می‌شود:

$$\pm(100 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.084 \text{ mL}$$

عدم قطعیت استاندارد با استفاده از فرض یک توزیع مستطیلی برای تغییر دما به شکل زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{0.084 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.05 \text{ mL}$$

سه سهم با یکدیگر ترکیب شده و منجر به عدم قطعیت استاندارد $u(V)$ حجم V می‌شوند.

$$u(V) = \sqrt{0.04^2 + 0.02^2 + 0.05^2} = 0.07 \text{ mL}$$

جدول A1.2: مقادیر و عدم قطعیت‌ها

توصیف	مقدار x	u(x)	u(x)/x
خلوص فلز P	0.9999	0.000058	0.000058
جرم فلز m (mg)	100.28	0.05 mg	0.0005
حجم بالن V (mL)	100.0	0.07 mL	0.0007

A1.5 - گام ۴: محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب

غلظت کادمیم با معادله زیر محاسبه می‌شود:

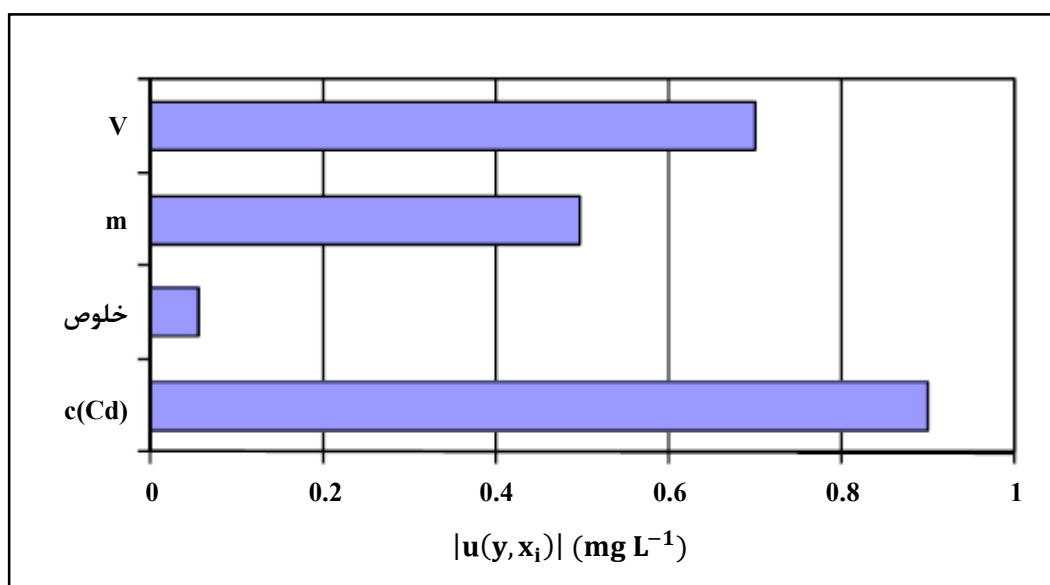
$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} [\text{mgL}^{-1}]$$

جدول A1.3: محاسبه صفحه گسترده عدم قطعیت

	A	B	C	D	E
1			P	m	V
2		مقدار	0.9999	100.28	100.00
3		عدم قطعیت	0.000058	0.05	0.07
4					
5	P	0.9999	0.999958	0.9999	0.9999
6	m	100.28	100.28	100.33	100.28
7	V	100.0	100.00	100.00	100.07
8					
9	c(Cd)	1002.69972	1002.75788	1003.19966	1001.99832
10	$u(y, x_i)^*$		0.05816	0.49995	-0.70140
11	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0.74529	0.00338	0.24995	0.49196
12					
13	$u(c(Cd))$	0.9			

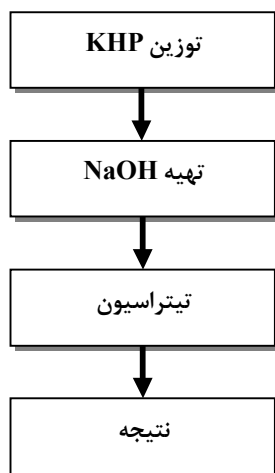
* علامت اختلاف نگه داشته شده است.

شکل A1.5: سهم‌های عدم قطعیت در تهیه استاندارد کادمیم



مقادیر $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ از جدول A1.3 گرفته شده‌اند.

مثال A2: استانداردسازی محلول هیدروکسید سدیم
خلاصه



شکل A2.1: استاندارد کردن NaOH

شناسایی منابع عدم قطعیت:

منابع عدم قطعیت مرتبط به صورت یک دیاگرام علت و معلولی در شکل A2.2 نشان داده شده‌اند.

تعیین کمی مؤلفه‌های عدم قطعیت:

سهم‌های عدم قطعیت مختلف در جدول A2.1 ارائه شده و به صورت دیاگرام نیز در شکل A2.3 قابل مشاهده می‌باشند. عدم قطعیت استاندارد مرکب برای محلول NaOH، $0.10214 \text{ mol L}^{-1}$ مقدار $0.00010 \text{ mol L}^{-1}$ می‌باشد.

هدف:

یک محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) در برابر پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) استاندارد عیارسنجی، تعیین عیار می‌شود.

روش اجرایی اندازه‌گیری:

استاندارد عیارسنجی KHP خشکانده و سپس توزین می‌شود. پس از تهیه محلول NaOH، نمونه استاندارد عیارسنجی KHP حل شده و سپس با استفاده از محلول NaOH تیتراسیون می‌شود. مراحل روش در فلوچارت شکل A2.1 نشان داده شده‌اند.

اندازه‌ده:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_T} [\text{mol L}^{-1}]$$

در اینجا

c_{NaOH} : غلظت محلول NaOH [mol L^{-1}]

1000: فاکتور تبدیل [mL] به [L]

m_{KHP} : جرم KHP استاندارد عیارسنجی [g]

P_{KHP} : خلوص استاندارد عیارسنجی بر حسب کسر جرمی

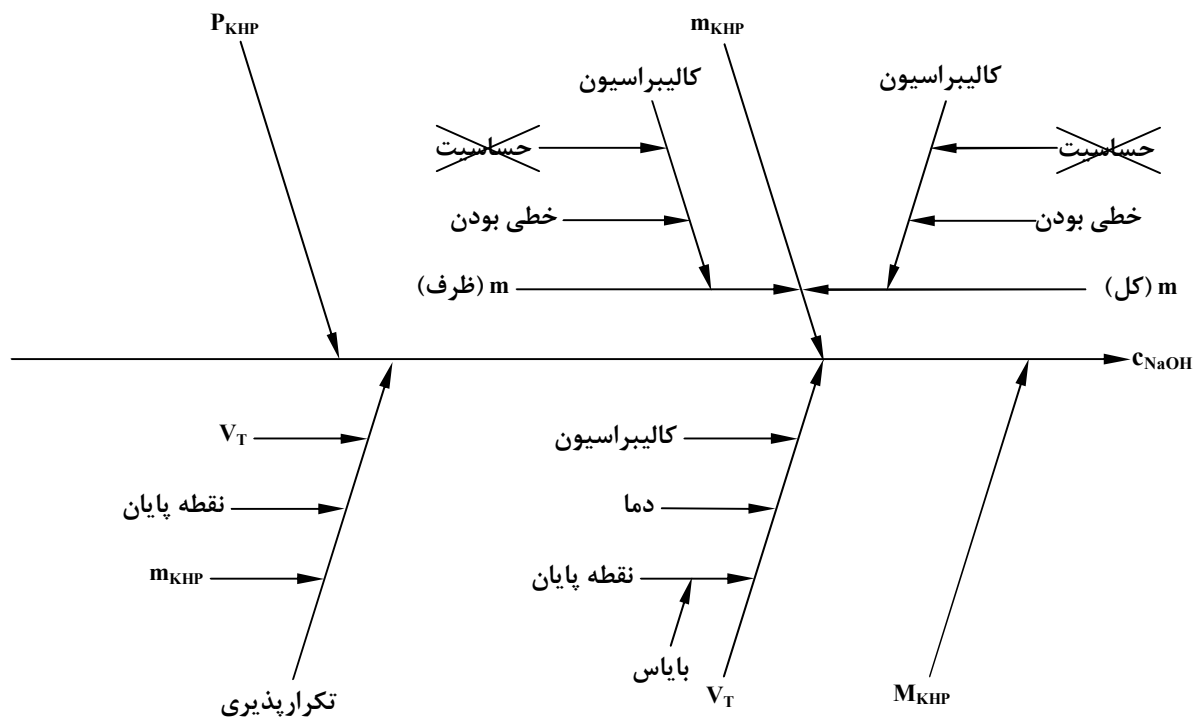
M_{KHP} : جرم مولی KHP [g mol^{-1}]

V_T : حجم تیتراسیون محلول NaOH [mL]

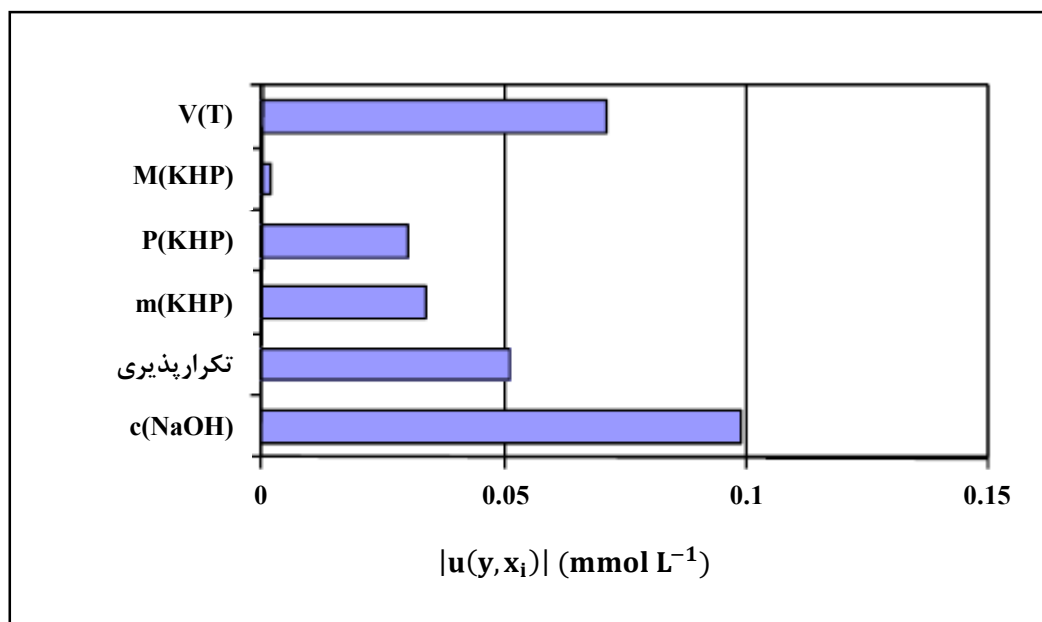
جدول A2.1: مقادیر و عدم قطعیت‌های استانداردسازی NaOH

	توصیف	مقدار x	عدم قطعیت استاندارد u	عدم قطعیت استاندارد نسبی u(x)/x
rep	تکرارپذیری	1.0	0.0005	0.0005
m_{KHP}	جرم KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P_{KHP}	خلوص KHP	1.0	0.00029	0.00029
M_{KHP}	جرم مولی KHP	$204.2212 \text{ g mol}^{-1}$	$0.0038 \text{ g mol}^{-1}$	0.000019
V_T	حجم NaOH برای تیتراسیون KHP	18.64 mL	0.013 mL	0.0007
c_{NaOH}	محلول NaOH	$0.10214 \text{ mol L}^{-1}$	$0.00010 \text{ mol L}^{-1}$	0.00097

شکل A2.2: دیاگرام علت و معلولی برای تیتراسیون



شکل A2.3: سهم هر یک از منابع در عدم قطعیت تیتراسیون



مقادیر $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ از جدول A2.3 گرفته شده‌اند.

مثال A2: استانداردسازی محلول هیدروکسید سدیم. بحث جامع

A2.1: مقدمه

تیتراسیون تقریبی 19mL از محلول NaOH، 0.1 mol L^{-1} مستلزم توزین مقداری تا حد امکان نزدیک به 0.388 g می‌باشد. $\frac{204.2212 \times 0.1 \times 19}{1000 \times 1.0} = 0.388 \text{ g}$ توزین روی ترازویی با آخرین رقم 0.1mg انجام می‌شود.

(ii) یک محلول 0.1 mol L^{-1} سدیم هیدروکسید تهیه می‌شود. جهت تهیه یک لیتر محلول لازم است که حدود 4 g NaOH وزن شود. با این حال، از آنجا که فرار است غلظت محلول NaOH با آزمایش در برابر استاندارد اولیه KHP از طریق محاسبه مستقیم تعیین شود، لذا به هیچگونه اطلاعات اضافی در رابطه با منابع عدم قطعیت مرتبط با وزن مولکولی یا جرم NaOH نیاز نمی‌باشد.

(iii) کمیت توزین شده KHP استاندارد عیارسنجی در حدود 50mL آب فاقد یون حل شده و سپس با استفاده از محلول NaOH تیترو می‌شود. سیستم تیتراسیون اتوماتیک افزایش NaOH را کنترل کرده و منحنی pH را ثبت می‌کند. این سیستم همچنین نقطه پایان تیتراسیون را از روی شکل منحنی ثبت شده تعیین می‌کند.

محاسبه:

اندازه‌ده، غلظت محلول NaOH می‌باشد که به جرم KHP، خلوص آن، وزن مولکولی آن و حجم NaOH در نقطه پایان تیتراسیون بستگی دارد.

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_T} [\text{mol L}^{-1}]$$

در اینجا

C_{NaOH} : غلظت محلول NaOH [mol L^{-1}]

1000: فاکتور تبدیل [mL] به [L]

m_{KHP} : جرم KHP استاندارد عیارسنجی [g]

P_{KHP} : خلوص استاندارد عیارسنجی ارائه شده به شکل کسر جرمی

M_{KHP} : جرم مولی KHP [g mol^{-1}]

V_T : حجم تیتراسیون محلول NaOH [mL]

A2.3 - گام ۲: شناسایی و آنالیز منابع عدم قطعیت

هدف این گام، شناسایی تمام منابع عدم قطعیت و درک اثرات آنها روی اندازه‌ده و عدم قطعیت‌های مربوطه می‌باشد. نشان داده شده است که این مرحله یکی از مشکل‌ترین مراحل در

در دومین مثال مقدماتی، آزمایش مربوط به تعیین غلظت یک محلول هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار می‌گیرد. NaOH در برابر پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد عیارسنجی (KHP) تیترو می‌شود. فرض بر این است که غلظت NaOH نزدیک 0.1 mol L^{-1} می‌باشد. نقطه پایان تیتراسیون توسط یک سیستم تیتراسیون اتوماتیک و با استفاده از الکتروود pH مرکب جهت اندازه‌گیری شکل منحنی pH تعیین می‌شود. ترکیب عاملی پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) استاندارد عیارسنجی که تعداد پروتون‌های آزاد آن با تعداد کل مولکول‌ها در ارتباط است، امکان ردیابی غلظت محلول NaOH را به سیستم SI برآورده می‌سازد.

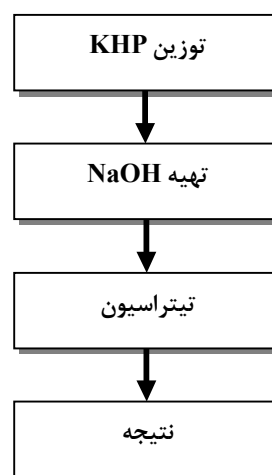
A2.2 - گام ۱: تعریف

هدف این مرحله توصیف روش اندازه‌گیری می‌باشد. این توضیح شامل تهیه لیستی برای مراحل اندازه‌گیری و بیان ریاضی اندازه‌ده و همینطور پارامترهای وابسته به آن می‌باشد.

روش اجرایی:

ترتیب اندازه‌گیری جهت استانداردسازی محلول NaOH به ترتیب زیر می‌باشد:

شکل A2.4: استانداردسازی محلول سدیم هیدروکسید



مراحل جداگانه عبارتند از:

(i) پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد اولیه (KHP) براساس دستورالعمل سازنده خشکانده می‌شود. دستورالعمل‌ها در گواهی تأمین‌کننده ارائه و خلوص استاندارد عیارسنجی و عدم قطعیت مربوطه نیز بیان می‌شوند. یک حجم

شود. هر یک از این دو عملیات توزین در معرض تغییرپذیری اجرا به اجرای ترازو و نیز عدم قطعیت ترازو می‌باشند. کالیبراسیون، خود دارای دو منبع احتمالی عدم قطعیت است: حساسیت و خطی بودن تابع کالیبراسیون. اگر توزین روی یک وسیله اندازه‌گیری یکسان و در محدوده‌ی کوچکی از وزن انجام شود آنگاه می‌توان از سهم حساسیت چشم‌پوشی کرد.

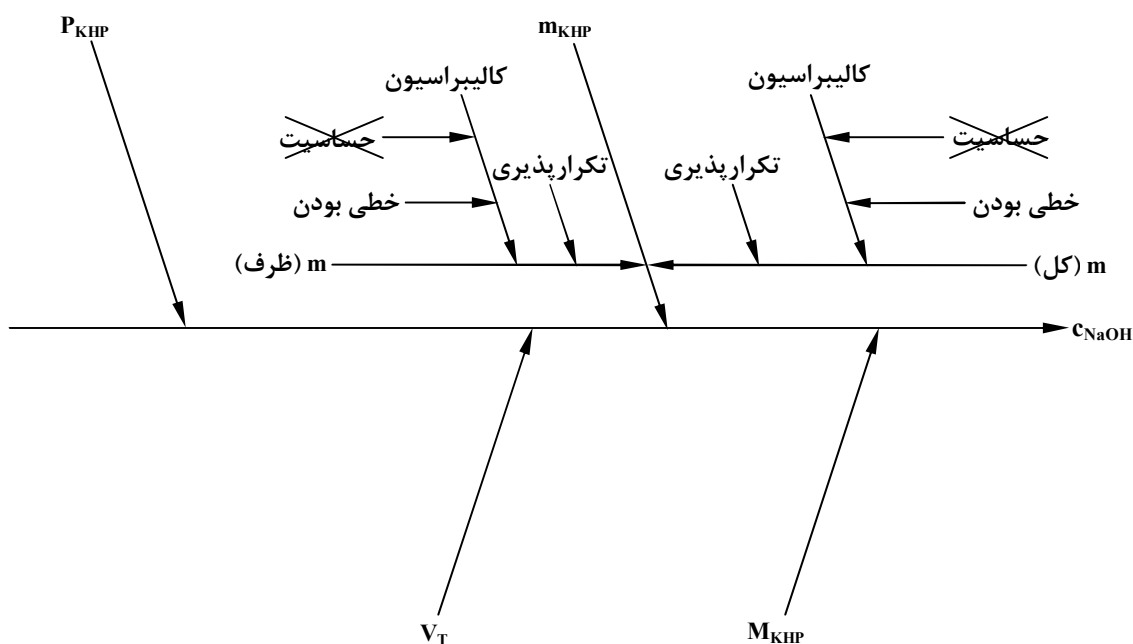
تمام این منابع عدم قطعیت به دیاگرام علت و معلولی اضافه می‌شوند (شکل A2.6 را ببینید).

خلوص P_{KHP} :

خلوص KHP در کاتالوگ سازنده بین حدود 99.95% و 100.05% بیان می‌شود. بنابراین P_{KHP} ، 1.0000 ± 0.0005 خواهد شد. اگر روش خشکاندن براساس توضیحات سازنده انجام شده باشد، منبع عدم قطعیت دیگری در اینجا وجود نخواهد داشت.

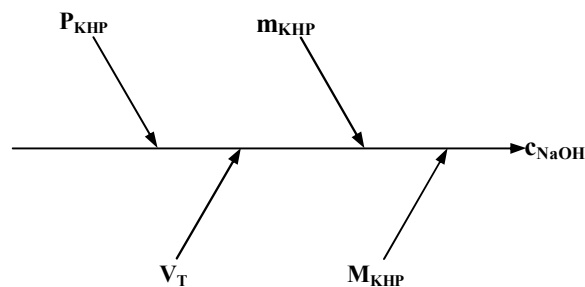
جرم مولی M_{KHP} :

پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) دارای فرمول تجربی $C_8H_5O_4K$ می‌باشد. عدم قطعیت جرم مولی ترکیب می‌تواند با ترکیب عدم قطعیت وزن‌های اتمی عناصر سازنده‌اش تعیین شود. جدول اوزان اتمی شامل تخمین‌های عدم قطعیت، هر دو سال یک‌بار توسط IUPAC در مجله شیمی کاربردی و محض منتشر می‌شود. جرم مولی می‌تواند به شکل مستقیم از این اوزان اتمی محاسبه شود. لذا در دیاگرام علت و معلولی (شکل A2.7) جرم‌های اتمی تک را برای شفافیت موضوع می‌توان حذف کرد.



شکل A2.6: دیاگرام علت و معلولی با منابع عدم قطعیت اضافه شده برای روش توزین

برآورد عدم قطعیت اندازه‌گیری‌های آنالیزی می‌باشد، چرا که از یک طرف این خطر وجود دارد که از بعضی منابع عدم قطعیت چشم‌پوشی شده و از طرف دیگر امکان شمارش

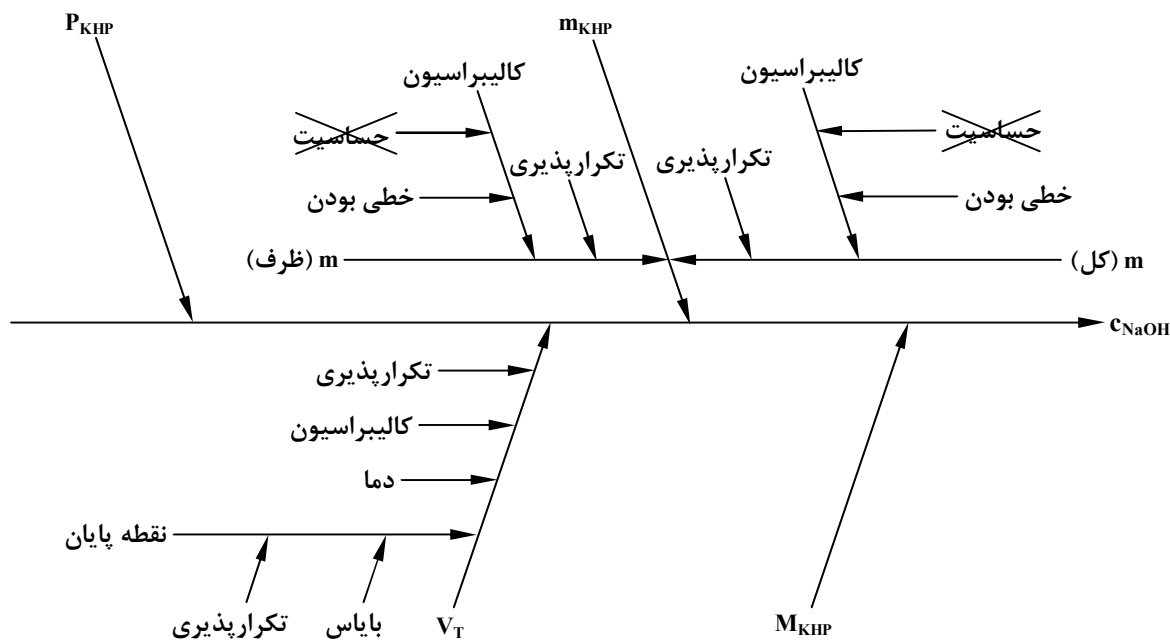


شکل A2.5: اولین گام در تهیه دیاگرام علت و معلولی

تکراری آنها نیز وجود دارد. استفاده از دیاگرام علت و معلولی (پیوست D) یک راه احتمالی برای حل این مشکل می‌باشد. اولین مرحله در تهیه دیاگرام کشیدن چهار پارامتر معادله اندازه‌ده به شکل چهار شاخه اصلی می‌باشد. سپس تک‌تک مراحل متد مورد توجه قرار گرفته و هر گونه کمیت تأثیرگذار بعدی به شکل یک فاکتور به دیاگرام و در طرف خارج از اثر شاخه اصلی اضافه می‌شود. این کار تا وقتی که اثرات به اندازه‌ی کافی دور شوند، یعنی تا وقتی که اثرات روی نتیجه قابل چشم‌پوشی باشند روی هر شاخه انجام می‌شود.

جرم m_{KHP} :

برای استاندارد کردن محلول NaOH، تقریباً 388mg از KHP توزین می‌شود. روش توزین به شکل اختلاف وزن می‌باشد. بدین معنی که می‌بایست یک شاخه برای تعیین وزن ظرف و شاخه دیگر برای وزن کل در دیاگرام علت و معلولی کشیده



شکل A2.7: دیاگرام علت و معلولی (همه منابع)

حجم V_T :

تیتراسیون با استفاده از یک بورت پیستونی 20mL انجام می‌شود. حجم تحویلی NaOH از بورت پیستونی در معرض سه منبع عدم قطعیت، همانند پر شدن بالن حجم‌سنجی در مثال قبلی قرار دارد. این منابع عدم قطعیت عبارتند از تکرارپذیری حجم تحویلی، عدم قطعیت کالیبراسیون آن حجم و عدم قطعیت ناشی از اختلاف بین دما در آزمایشگاه و دمای کالیبراسیون بورت پیستونی. به علاوه سهم تشخیص نقطه پایان هم وجود دارد که دارای دو منبع عدم قطعیت می‌باشد:

۱. تکرارپذیری تشخیص نقطه پایان که مستقل از تکرارپذیری حجم تحویلی می‌باشد.

۲. امکان وجود یک اختلاف سیستماتیک بین نقطه پایان تعیین شده و نقطه اکی‌والان (بایاس)، به خاطر جذب کربنات حین تیتراسیون و نادرستی در ارزیابی ریاضی نقطه پایان از روی منحنی تیتراسیون.

این آیتم‌ها در دیاگرام علت و معلولی نشان داده شده در شکل A2.7 گنجانده شده‌اند.

A2.4 - گام ۳: تعیین کمی مؤلفه‌های عدم قطعیت

در گام ۳، عدم قطعیت ناشی از هر منبع شناسایی شده در گام ۲ می‌بایست کمی‌سازی شده و سپس به یک عدم قطعیت استاندارد تبدیل شود. همواره در تمام آزمایش‌ها، تکرارپذیری تحویل حجم بورت پیستونی و تکرارپذیری عملیات توزین وجود دارند. بنابراین منطقی است که تمام سهم‌های تکرارپذیری را برای آزمایش کل در یک سهم ترکیب کرده و از

مقادیر صحت‌گذاری متد جهت تعیین کمی اندازه آنها استفاده کرد. این کار منجر به بازبینی دیاگرام علت و معلولی به شکل A2.8 می‌شود.

صحت‌گذاری متد نشان می‌دهد که تکرارپذیری برای آزمایش تیتراسیون حدود 0.05% می‌باشد. این مقدار می‌تواند به صورت مستقیم برای محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب استفاده شود.

جرم m_{KHP} :

توزین‌های مرتبط عبارتند از:

وزن ظرف و KHP: 60.5450g (مشاهده شده)

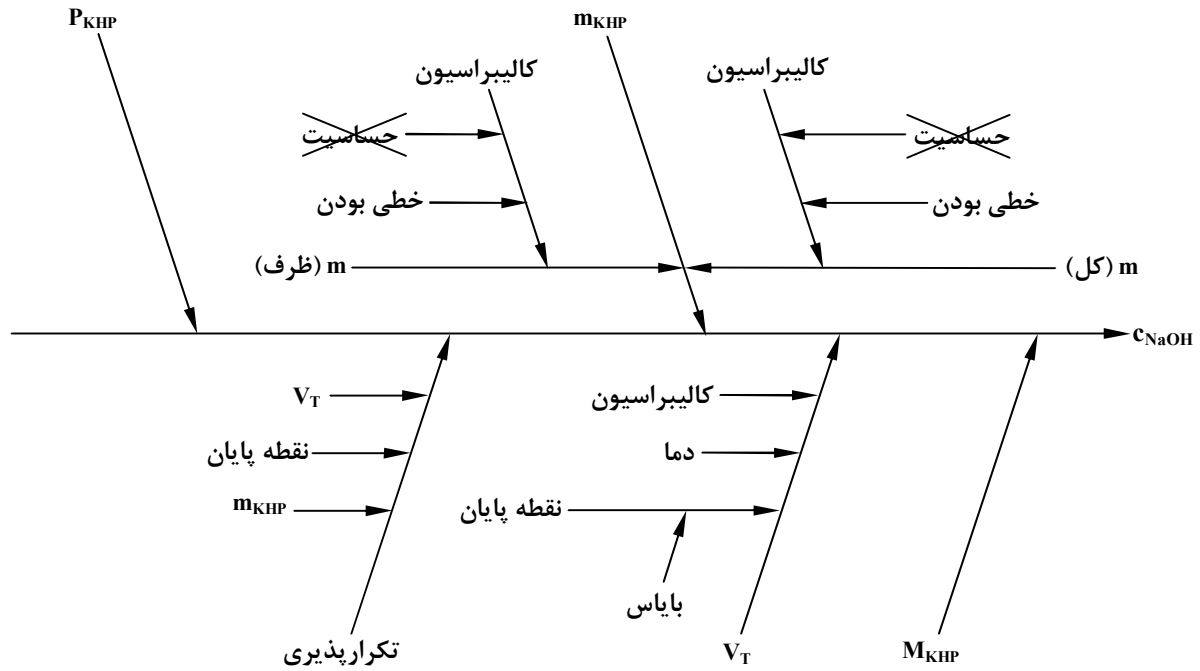
وزن ظرف بدون KHP: 60.1562g (مشاهده شده)

وزن KHP: 0.3888g (محاسبه شده)

به خاطر عبارت تکرارپذیری مرکب شناسایی شده در بالا، دیگر نیازی به محاسبه مجدد تکرارپذیری توزین نمی‌باشد. لذا هر گونه جبران سیستماتیک در مقیاس مورد نظر نیز حذف خواهد شد.

بنابراین عدم قطعیت تنها از عدم قطعیت خطی بودن ترازو ناشی می‌شود.

خطی بودن: گواهی کالیبراسیون ترازو رقم $\pm 0.15\text{mg}$ را برای خطی بودن ذکر می‌کند. این مقدار ماکزیمم اختلاف بین جرم حقیقی روی کفه ترازو و قرائت سنج می‌باشد. سازنده ترازو، برآورد عدم قطعیت برای تبدیل سهم خطی بودن به عدم قطعیت استاندارد را با استفاده از توزیع مستطیلی پیشنهاد می‌کند.



شکل A2.8: دیگرام علت و معلولی (تکرارپذیری‌های ترکیب شده)

خلوص P_{KHP} :

P_{KHP} , 1.0000 ± 0.0005 است. تأمین‌کننده اطلاعات بیشتری را در رابطه با عدم قطعیت در کاتالوگ ذکر نمی‌کند. بنابراین برای این عدم قطعیت توزیع مستطیلی فرض شده و عدم قطعیت استاندارد $u(P_{KHP})$ مقدار $\frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029$ می‌شود.

جرم مولی M_{KHP} :

از جدول حال حاضر آیوپاک در زمان اندازه‌گیری، اوزان اتمی و عدم قطعیت‌های فهرست شده برای عناصر سازنده KHP ، عبارت بودند از:

عنصر	وزن اتمی	عدم قطعیت ذکر شده	عدم قطعیت استاندارد
C	12.0107	± 0.0008	0.00046
H	1.00794	± 0.00007	0.000040
O	15.9994	± 0.0003	0.00017
K	39.0983	± 0.0001	0.000058

برای هر عنصر، عدم قطعیت استاندارد با استفاده از عدم قطعیت ذکر شده آیوپاک و توزیع مستطیلی محاسبه می‌شود. بر این اساس عدم قطعیت استاندارد با تقسیم مقادیر مربوطه به مقدار $\sqrt{3}$ به دست می‌آید. سهم‌های عنصری جداگانه برای جرم مولی، همراه با سهم عدم قطعیت به شکل زیر است:

بنابراین سهم خطی بودن ترازو مقدار $\frac{0.15\text{mg}}{\sqrt{3}} = 0.09\text{mg}$ خواهد شد. این سهم می‌بایست دو بار به حساب آید، یک بار برای توزین ظرف و بار دیگر برای توزین وزن خام، چرا که هر کدام یک مشاهده‌ی مستقل بوده و اثرات خطی بودن به یکدیگر وابسته نمی‌باشند.

این وضعیت به عدم قطعیت استاندارد $u(m_{KHP})$ از جرم m_{KHP} منجر می‌شود:

$$u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times (0.09)^2}$$

$$\Rightarrow u(m_{KHP}) = 0.13\text{mg}$$

نکته ۱: تصحیح نیروی سبک‌سازی به دلیل اینکه تمام نتایج توزین براساس قرارداد توزین در هوا ذکر می‌شوند، در اینجا لحاظ نخواهند شد. [H.33] عدم قطعیت‌های باقیمانده نیز بسیار کوچک می‌باشند (به پیوست G نکته ۱ مراجعه شود).

نکته ۲: مشکلات دیگری هم هنگام توزین یک استاندارد عیارسنجی وجود دارد. تنها یک اختلاف دمای یک درجه سانتیگرادی بین استاندارد و ترازو باعث ایجاد یک رانش (drift) به اندازه‌ی بزرگی سهم تکرارپذیری می‌شود. استاندارد عیارسنجی به طور کامل خشکانده شده است، اما روش توزین در محیطی به رطوبت نسبی ۵۰٪ انجام می‌شود. لذا جذب سطحی مقداری رطوبت نیز ممکن است مشاهده شود.

حجم V_T :

۱. تکرارپذیری تحویل حجم: همانند مورد قبلی در اینجا هم تکرارپذیری از طریق عبارت تکرارپذیری مرکب برای آزمایش محاسبه خواهد شد.

۲. کالیبراسیون: حدود صحت حجم تحویلی از طرف سازنده به

صورت \pm عدد نشان داده می‌شود. برای یک بورت پیستونی 20mL، رقم $\pm 0.03\text{mL}$ می‌باشد. با فرض توزیع مثلثی عدم قطعیت استاندارد رقم $0.012\text{mL} = \frac{0.03}{\sqrt{6}}$ می‌باشد.

نکته: چنانچه دلایلی برای حضور مقادیر در مرکز گستره بیشتر از نواحی مرزی باشد، راهنمای ایزو (F2.3.3) توزیع مثلثی را پیشنهاد می‌کند. برای ابزارهای شیشه‌ای مثال‌های A1 و A2 توزیع مثلثی فرض شده است (بحث مربوطه را با عنوان عدم قطعیت‌های حجم در مثال A1 ببینید).

۳. دما: عدم قطعیت ناشی از فقدان کنترل دما به روش مشابه مثال قبلی حساب می‌شود. با این تفاوت که این‌بار تغییر دمای ممکن $\pm 3^\circ\text{C}$ (با ۹۵٪ اطمینان) در نظر گرفته می‌شود. مجدداً با استفاده از ضریب انبساط حجمی آب $\frac{19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.006\text{mL}$ مقدار $2.1 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$ به دست می‌آید. بنابراین عدم قطعیت استاندارد ناشی از کنترل دمای ناقص 0.006mL می‌باشد.

نکته: هنگام سر و کار داشتن با عدم قطعیت‌های ناشی از کنترل ناقص فاکتورهای محیطی نظیر دما، لحاظ کردن هرگونه همبستگی در اثرات روی مقادیر میانی متفاوت ضروری می‌باشد. در این مثال، اثر غالب روی دمای محلول، به شکل اثرات حرارتی دیفرانسیلی حل‌شونده‌های متفاوت فرض می‌شود. بدین معنا که محلول‌ها در حال تعادل با دمای محیط نمی‌باشند. بنابراین در این مثال، اثرات دما روی هر غلظت محلول در STP با یکدیگر همبستگی نداشته و در نتیجه به صورت سهم‌های عدم قطعیت مستقل با آنها برخورد می‌شود.

عدم قطعیت استاندارد	نتیجه	محاسبه	
0.0037	96.0856	8×12.0107	C_8
0.00020	5.0397	5×1.00794	H_5
0.00068	63.9976	4×15.9994	O_4
0.000058	39.0983	1×39.0983	K

عدم قطعیت هر یک از این مقادیر با ضرب عدم قطعیت استاندارد در جدول قبلی به تعداد اتم‌ها محاسبه می‌شود. بدین شکل جرم مولی KHP برابر خواهد شد با:

$$M_{\text{KHP}} = 96.0856 + 5.0397 + 63.9976 + 39.0983 = 204.2212 \text{mol}^{-1}$$

از آنجایی که این عبارت مجموع مقادیر مستقل می‌باشد، عدم قطعیت استاندارد $u(M_{\text{KHP}})$ به سادگی ریشه‌ی دوم مجموع مربع‌های سهم‌ها خواهد شد.

$$u(M_{\text{KHP}}) = \sqrt{(0.0037)^2 + (0.0002)^2 + (0.00068)^2 + (0.000058)^2}$$

$$\Rightarrow u(M_{\text{KHP}}) = 0.0038 \text{g mol}^{-1}$$

نکته: از آنجا که سهم‌های عنصری M_{KHP} به سادگی مجموع سهم‌های اتم‌های تک می‌باشند، ممکن است این انتظار از قانون عمومی برای ترکیب سهم‌های عدم قطعیت به وجود آید که عدم قطعیت برای هر سهم عنصری را بتوان از مجموع مربعات سهم‌های اتمی تک به دست آورد. برای مثال کربن

$$u(M_C) = \sqrt{8 \times 0.00037^2} = 0.001 \text{g mol}^{-1}$$

با این حال به خاطر داشته باشد که این قانون تنها برای سهم‌های مستقل به کار می‌رود، یعنی سهم‌های ناشی از تعیین‌های جداگانه‌ی مقدار. در این مورد مقدار کل با ضرب یک مقدار تک در رقم ۸ به دست می‌آید. توجه داشته باشید که سهم‌های ناشی از عنصرهای متفاوت مستقل بوده و در نتیجه، به روش معمول با یکدیگر ترکیب خواهند شد.

جدول A2.2: مقادیر عدم قطعیت‌ها برای تیتراسیون

	توصیف	مقدار x	عدم قطعیت استاندارد $u(x)$	عدم قطعیت استاندارد نسبی $u(x)/x$
rep	تکرارپذیری	1.0	0.0005	0.0005
m_{KHP}	وزن KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P_{KHP}	خلوص KHP	1.0	0.00029	0.00029
M_{KHP}	جرم مولی KHP	$204.2212 \text{g mol}^{-1}$	0.0038g mol^{-1}	0.000019
V_T	حجم NaOH برای تیتراسیون KHP	18.64 mL	0.013 mL	0.0007

$$\frac{u_c(c_{\text{NaOH}})}{c_{\text{NaOH}}} = \sqrt{\frac{0.0005^2 + 0.00033^2}{+0.00029^2 + 0.000019^2 + 0.00070^2}}$$

$$= 0.00097$$

$$u_c(c_{\text{NaOH}}) = c_{\text{NaOH}} \times 0.00097$$

$$= 0.000099 \text{ mol L}^{-1}$$

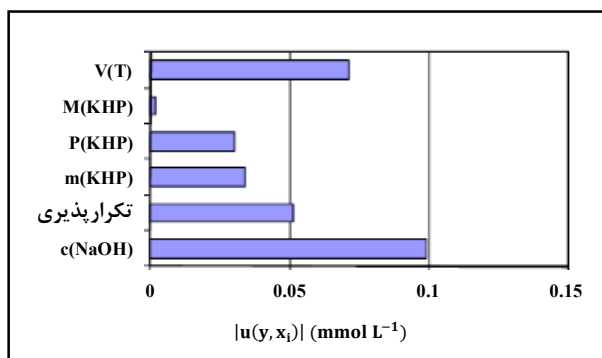
از نرم‌افزار صفحه گسترده برای ساده‌سازی محاسبه بالا و عدم قطعیت استاندارد مرکب استفاده می‌شود (پیوست E.2 را ببینید). صفحه گسترده پر شده با مقادیر مناسب در جدول A2.3 و با توضیح اضافی نشان داده شده است. بررسی سهم‌های نسبی پارامترهای مختلف می‌تواند آموزنده باشد.

سهم‌ها را به راحتی می‌توان با استفاده از هسیتوگرام نشان داد. شکل A2.9 مقادیر محاسبه شده $|u(y, x_i)|$ را از جدول A2.3 نشان می‌دهد.

سهم عدم قطعیت مربوط به حجم تیتراسیون V_T بزرگترین سهم و پس از آن تکرارپذیری می‌باشد. روش توزین و خلوص استاندارد عبارسنجی بزرگی تقریباً یکسانی را نشان می‌دهند، در حالی که عدم قطعیت جرم مولی مجدداً کمترین سهم را به خود اختصاص می‌دهد.

شکل A2.9: سهم‌های عدم قطعیت

در استانداردسازی NaOH



۴. بایاس تشخیص نقطه پایان: برای حذف هرگونه بایاس ناشی از جذب CO_2 در محلول تیتراسیون، تیتراسیون تحت لایه‌ای از آرگون انجام می‌شود. این رویکرد از این اصل تبعیت می‌کند که بهتر است به جای تصحیح بایاس جلوی آن را بگیریم. دلایل دیگری وجود ندارند که نشان دهند، نقطه پایان تعیین شده از شکل منحنی pH با نقطه اکی‌والان مطابقت نداشته باشند؛ چرا که یک اسید قوی با یک باز قوی تیترو می‌شود. بنابراین فرض بر این است که بایاس تشخیص نقطه پایان و عدم قطعیت مربوطه قابل چشم‌پوشی می‌باشند. V_T ، 18.64mL به دست آمده و ترکیب سهم‌های باقیمانده به عدم قطعیت $u(V_T)$ از حجم V_T منجر به مقدار زیر می‌شود:

$$u(V_T) = \sqrt{0.012^2 + 0.006^2}$$

$$\Rightarrow u(V_T) = 0.013 \text{ mL}$$

A2.5 - گام ۵: محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب

c_{NaOH} با فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_T} \quad [\text{mol L}^{-1}]$$

مقادیر پارامترهای این معادله، عدم قطعیت‌های استاندارد مربوطه و عدم قطعیت‌های استاندارد نسبی‌شان در جدول A2.2 جمع‌آوری شده‌اند.

با استفاده از مقادیر ارائه شده در بالا داریم:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0}{204.2212 \times 18.64}$$

$$= 0.10214 \text{ mol L}^{-1}$$

برای بیان مضربی بالا عدم قطعیت‌های استاندارد به شکل زیر استفاده می‌شوند:

$$\frac{u_c(c_{\text{NaOH}})}{c_{\text{NaOH}}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{u(\text{rep})}{\text{rep}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{KHP}})}{m_{\text{KHP}}}\right)^2}{+ \left(\frac{u(P_{\text{KHP}})}{P_{\text{KHP}}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{KHP}})}{M_{\text{KHP}}}\right)^2} + \left(\frac{u(V_T)}{V_T}\right)^2}$$

جدول A2.3: محاسبه صفحه گسترده عدم قطعیت تیتراسیون

	A	B	C	D	E	F	G
1			Rep	m(KHP)	P(KHP)	M(KHP)	V(T)
2		مقدار	1.0	0.3888	1.0	204.2212	18.64
3		عدم قطعیت	0.0005	0.00013	0.00029	0.0038	0.013
4							
5	rep	1.0	1.0005	1.0	1.0	1.0	1.0
6	m(KHP)	0.3888	0.3888	0.38893	0.3888	0.3888	0.3888
7	P(KHP)	1.0	1.0	1.0	1.00029	1.0	1.0
8	M(KHP)	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2250	204.2212
9	V(T)	18.64	18.64	18.64	18.64	18.64	18.653
10							
11	c(NaOH)	0.102136	0.102187	0.102170	0.102166	0.102134	0.102065
12	u(y, x _i)		0.000051	0.000034	0.000030	-0.000002	-0.000071
13	u(y) ² , u(y, x _i) ²	9.72E-9	2.62E-9	1.16E-9	9E-10	4E-12	5.041E-9
14							
15	u(c(NaOH))	0.000099					

مقادیر پارامترها در ردیف دوم از C2 تا G2 ارائه شده است. عدم قطعیت‌های استاندارد مربوطه در ردیف زیر (C3-G3) وارد می‌شوند. صفحه گسترده مقادیر را از C2 تا G2 به ستون دوم از B5 تا B9 کپی می‌کند. نتیجه غلظت NaOH با استفاده از این مقادیر در B11 ارائه می‌شود. C5 مقدار تکرارپذیری از C2 به اضافه عدم قطعیت مربوطه ارائه شده در C3 را نشان می‌دهد. نتیجه محاسبه با استفاده از C5-C9 در C11 ارائه می‌شود. ستون‌های D و G از روش‌های مشابهی تبعیت می‌کنند. مقادیر نشان داده شده در ردیف ۱۲ (C12 تا G12) اختلاف‌های (علامت‌دار) ردیف (C11 تا G11) منهای مقدار ارائه شده در B11 می‌باشد. در ردیف ۱۳ (C13 تا G13) مقادیر ردیف ۱۲ (C12 تا G12) به توان ۲ رسیده و پس از جمع شدن، منجر به مقدار نشان داده شده در B13 می‌شوند. B15 عدم قطعیت استاندارد مرکب را می‌دهد که ریشه دوم B13 می‌باشد.

A2.6 - گام ۵: ارزیابی مجدد مؤلفه‌های مهم

سهام حجم V(T) بزرگترین سهم می‌باشد. حجم NaOH برای تیتراسیون KHP، (V(T)) خود تحت تأثیر چهار کمیت قرار می‌گیرد: تکرارپذیری تحویل حجم، کالیبراسیون بورت پیستونی، اختلاف بین دمای کالیبراسیون بورت و دمای آزمایش و تکرارپذیری تشخیص نقطه پایان. با بازبینی اندازه هر سهم مشاهده می‌شود که کالیبراسیون، بزرگترین سهم می‌باشد، بنابراین این سهم نیاز به بررسی جامع‌تری دارد.

عدم قطعیت استاندارد کالیبراسیون V(T) از داده‌های ارائه شده توسط سازنده و با فرض توزیع مثلثی محاسبه شد. اثر انتخاب شکل توزیع در جدول A2.4 ارائه شده است.

بر اساس راهنمای ایزو 4.3.9 نکته ۱:

«برای یک توزیع نرمال با احتمال وقوع μ و انحراف استاندارد σ ، بازه $\pm 3\sigma$ تقریباً 99.73 درصد توزیع را دربر می‌گیرد. بنابراین اگر کران بالا و پایین a_+ و a_- به جای ۱۰۰ درصد حدود، 99.73 درصد حدود را تعریف کند و x_i نیز بتواند به طور تقریبی در توزیع نرمال فرض شود (وقتی

که دانش کافی درباره x_i بین کران‌ها وجود نداشته باشد)، آنگاه خواهیم داشت: $u^2(x_i) = a^2/9$. با مقایسه، واریانس یک توزیع مستطیلی متقارن با نیمه پهنای a برابر است با $a^2/3$... و در مورد توزیع مثلثی متقارن با نیمه پهنای a خواهیم داشت $a^2/6$... بزرگی واریانس‌های هر سه توزیع، از نظر تفاوت‌های موجود در فرض‌هایی که بر پایه آنها به دست آمده‌اند، به طور شگفت‌انگیزی شبیه هم می‌باشد.»

بنابراین انتخاب تابع توزیع این کمیت اثرگذار اثر ناچیزی روی مقدار عدم قطعیت استاندارد مرکب ($u_c(c_{NaOH})$) داشته و کافی است آن را به صورت مثلثی فرض کنیم.

عدم قطعیت بسط‌یافته $U(c_{NaOH})$ با ضرب عدم قطعیت استاندارد مرکب در یک فاکتور پوششی ۲ به دست می‌آید.

$$U(c_{NaOH}) = 0.00010 \times 2 = 0.0002 \text{ mol L}^{-1}$$

بنابراین غلظت محلول NaOH برابر است با:

$$(0.1021 \pm 0.0002) \text{ mol L}^{-1}$$

جدول A2.4: اثر فرض‌های توزیع مختلف

توصیف	فاکتور	$u(V(T;cal))$ (mL)	$u(V(T))$ (mL)	$u_c(C_{NaOH})$ (mol L ⁻¹)
مستطیلی	$\sqrt{3}$	0.017	0.019	0.00011
مثلثی	$\sqrt{6}$	0.012	0.015	0.000099
نرمال	$\sqrt{9}$	0.010	0.013	0.000085

نکته ۱: فاکتور $\sqrt{9}$ از فاکتور 3 در نکته ۱ راهنمای ایزو 4.3.9
(برای جزئیات صفحه قبل را ببینید) به دست می‌آید.

مثال A3: تیتراسیون اسید - باز

خلاصه

هدف:

یک محلول اسید هیدروکلریک (HCl) در برابر یک محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) با غلظت مشخص استاندارد می‌شود.

روش اندازه‌گیری:

یک محلول اسید هیدروکلریک (HCl) در برابر یک محلول سدیم هیدروکسید (NaOH)، که خود در برابر پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) استاندارد عیارسنجی، استاندارد شده برای تعیین غلظت تیترا می‌شود. مراحل روش در شکل A3.1 نشان داده شده است.

اندازه‌ده:

$$C_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} [\text{mol L}^{-1}]$$

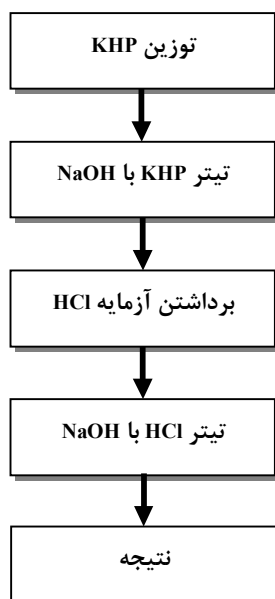
معرفی این نمادها در جدول A3.1 ارائه شده و مقدار 1000 فاکتور تبدیل mL به لیتر می‌باشد.

شناسایی منابع عدم قطعیت:

منابع عدم قطعیت در شکل A3.2 نشان داده شده‌اند.

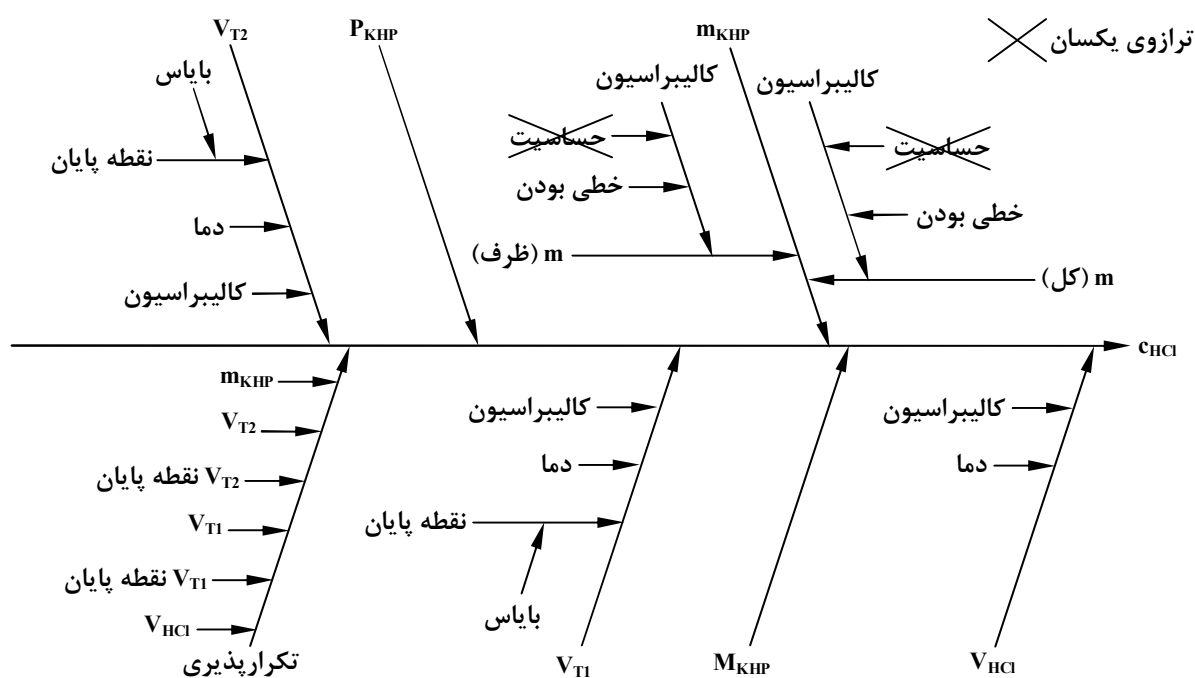
تعیین کمی مؤلفه‌های عدم قطعیت:

عدم قطعیت نهایی $0.00016 \text{ mol L}^{-1}$ تخمین زده می‌شود. جدول A3.1 مقادیر و عدم قطعیت‌های مربوطه را خلاصه می‌کند. شکل A3.3 مقادیر را به شکل دیاگرام نشان می‌دهد.



شکل A3.1: روش تیتراسیون

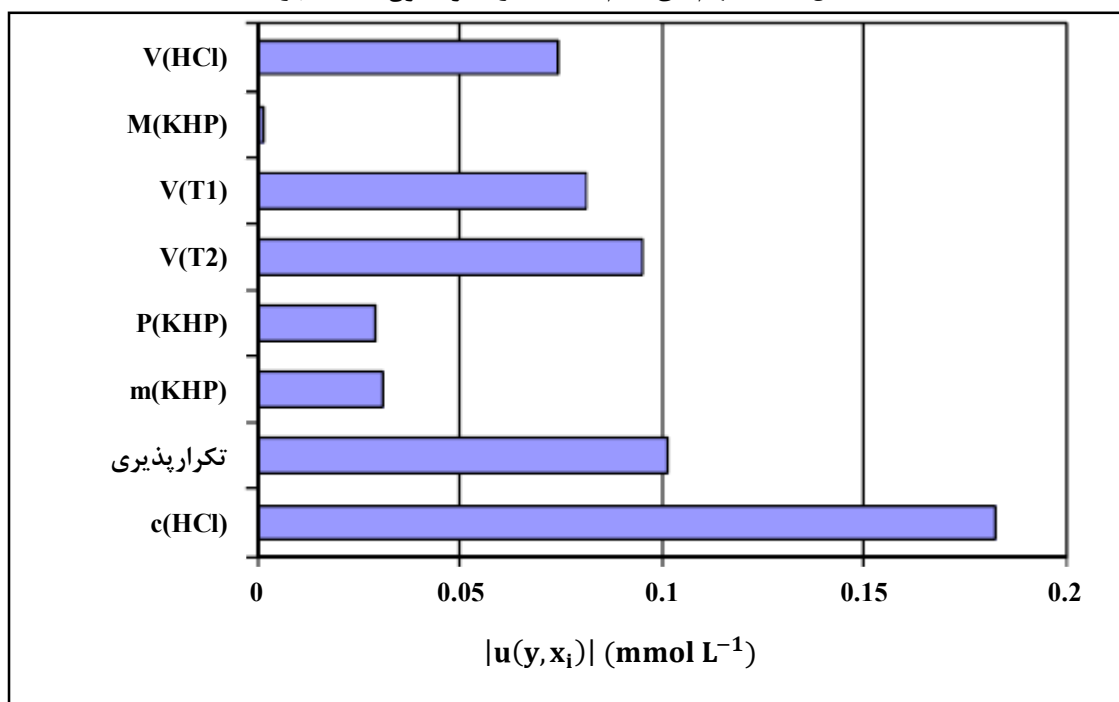
شکل A3.2: دیاگرام علت و معلول برای تیتراسیون اسید - باز



جدول A3.1: مقادیر و عدم قطعیت‌های تیتراسیون اسید - باز

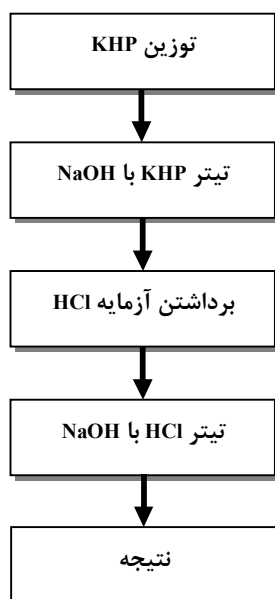
	توصیف	مقدار x	عدم قطعیت استاندارد u(x)	عدم قطعیت استاندارد نسبی u(x)/x
rep	تکرارپذیری	1	0.001	0.001
m _{KHP}	وزن KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P _{KHP}	خلوص KHP	1.0	0.00029	0.00029
V _{T2}	حجم NaOH برای تیتراسیون HCl	14.89 mL	0.015 mL	0.0010
V _{T1}	حجم NaOH برای تیتراسیون KHP	18.64 mL	0.016 mL	0.00086
M _{KHP}	جرم مولی KHP	204.2212 g mol ⁻¹	0.0038 g mol ⁻¹	0.000019
V _{HCl}	آزمایه HCl برای تیتراسیون NaOH	15 mL	0.011 mL	0.00073
c _{HCl}	غلظت محلول HCl	0.10139 mol L ⁻¹	0.00016 mol L ⁻¹	0.0016

شکل A3.3: سهم‌های عدم قطعیت در تیتراسیون اسید - باز



مقادیر $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ از جدول A3.3 گرفته شده‌اند.

مثال A3: تیتراسیون اسید - باز. بحث جامع



شکل A3.4: تعیین غلظت یک محلول HCl

محاسبه:

اندازه‌دهنده غلظت محلول HCl، c_{HCl} می‌باشد. غلظت آن به جرم KHP، خلوص مربوطه، وزن مولکولی و حجم‌های NaOH در نقطه پایان دو تیتراسیون و حجم آزمایش HCl بستگی دارد.

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} [\text{mol L}^{-1}]$$

در اینجا

c_{HCl} :	غلظت محلول HCl [mol L^{-1}]
1000:	فاکتور تبدیل [mL] به [L]
m_{KHP} :	جرم برداشته شده به [g]
P_{KHP} :	خلوص KHP ارائه شده به شکل کسر جرمی
V_{T2} :	حجم محلول NaOH برای تیتراسیون HCl [mL]
V_{T1} :	حجم محلول NaOH برای تیتراسیون KHP [mL]
M_{KHP} :	جرم مولی KHP [g mL^{-1}]
V_{HCl} :	حجم HCl تیتراسیون شده با محلول NaOH [mL]

A3.1: مقدمه

این مثال، توالی آزمایش‌های لازم جهت تعیین غلظت یک محلول اسید هیدروکلریک (HCl) را بحث می‌کند. به علاوه، به تعداد زیادی از جنبه‌های ویژه تکنیک تیتراسیون نیز تأکید خاص شده است. HCl در برابر محلول سدیم هیدروکسیدی (NaOH) که به تازگی با پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) استاندارد شده، تیتراسیون می‌شود. همانند مثال قبل (A2) فرض بر این است که غلظت HCl حدود 0.1 mol L^{-1} می‌باشد و نقطه پایان تیتراسیون نیز با استفاده از سیستم تیتراسیون اتوماتیک و به شکل منحنی pH تعیین می‌شود. این برآورد، عدم قطعیت اندازه‌گیری را بر مبنای واحدهای اندازه‌گیری SI می‌دهد.

A3.2 - گام 1: تعریف

یک توصیف جامع از روش اندازه‌گیری در اولین گام ارائه می‌شود. این مرحله شامل تهیه فهرستی از مراحل اندازه‌گیری و بیان ریاضی اندازه‌دهنده می‌باشد.

روش:

تعیین غلظت محلول HCl شامل مراحل زیر می‌باشد (همینطور شکل A3.4 را نگاه کنید):

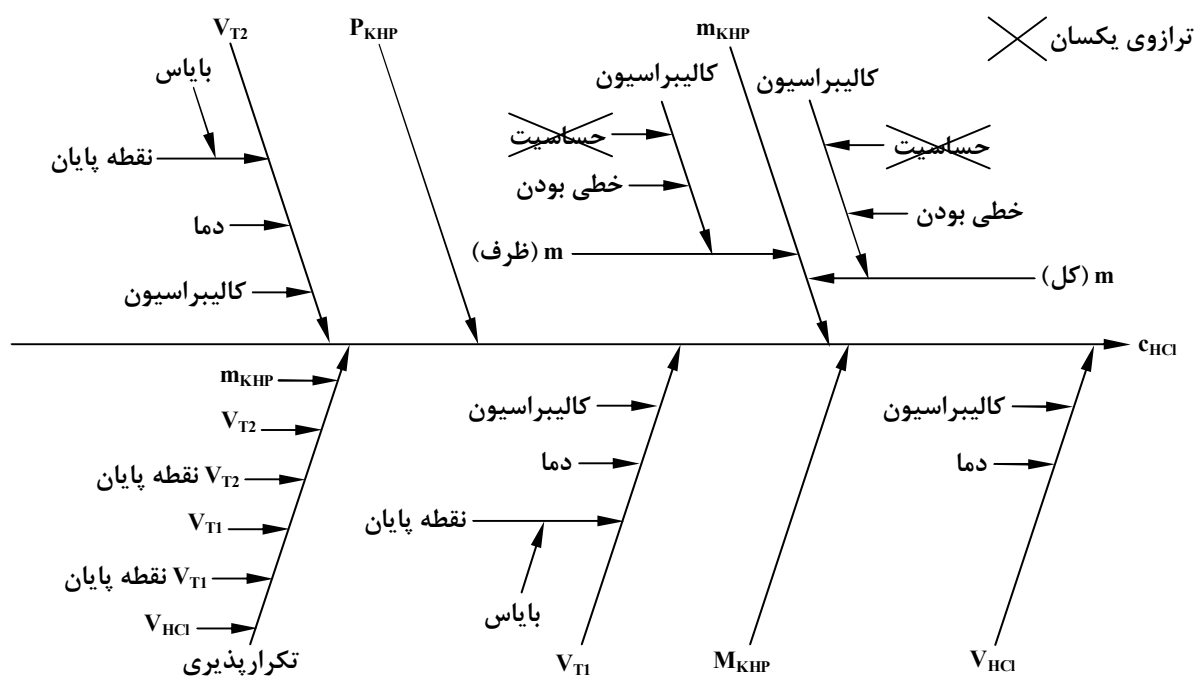
(i) پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد عیارسنجی برای کسب اطمینان از خلوص ذکر شده در گواهی تأمین‌کننده خشکانده می‌شود. سپس حدود 0.388g از استاندارد خشک شده برای رسیدن به حجم تیتراسیون 19mL از NaOH توزین می‌شود.

(ii) استاندارد عیارسنجی KHP درون $\approx 50 \text{ mL}$ آب فاقد یون حل شده و سپس با استفاده از محلول NaOH تیتراسیون می‌شود. یک سیستم تیتراسیون به صورت اتوماتیک افزایش NaOH را کنترل کرده و از منحنی pH نمونه‌برداری می‌کند. نقطه پایان از شکل ثبت شده منحنی تخمین زده می‌شود.

(iii) 15mL محلول HCl توسط پمپیت حجم‌سنجی انتقال داده می‌شود. محلول HCl با آب دیونیزه تا رسیدن به مقدار حجم تقریبی محلول 50mL درون ظرف تیتراسیون رقیق می‌شود.

(iv) اینجا هم تیتراسیون اتوماتیک یکسان اندازه‌گیری محلول HCl را انجام می‌دهد.

شکل A3.5: دیاگرام علت و معلولی نهایی



بررسی شده در گام ۲ می‌باشد. کمی‌سازی شاخه‌ها و یا مؤلفه‌های مختلف به طور جامع در دو مثال قبلی توضیح داده شده‌اند. بنابراین فقط خلاصه‌ای از هر یک از سهم‌های مختلف در اینجا ارائه خواهد شد.

تکرارپذیری:

صحه‌گذاری متد، تکرارپذیری تعیین را 0.001 (به شکل RSD) نشان می‌دهد. این مقدار را می‌توان مستقیماً جهت محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب مرتبط با عبارات تکرارپذیری مختلف به کار برد.

جرم m_{KHP} :

کالیبراسیون/ خطی بودن: سازنده ترازو رقم $\pm 0.15\text{mg}$ را برای سهم خطی بودن ذکر می‌کند. این مقدار بیانگر ماکزیمم اختلاف بین جرم حقیقی روی کفه ترازو و قرائت سنجی می‌باشد. فرض می‌شود که سهم خطی بودن دارای توزیع مستطیلی است و تبدیل آن به عدم قطعیت استاندارد به شکل زیر است:

$$\frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087\text{mg}$$

سهم خطی بودن می‌بایست دو مرتبه حساب شود، یک‌بار برای توزین ظرف و بار دیگر برای جرم کل، که برای عدم قطعیت $u(m_{KHP})$ خواهیم داشت:

$$u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times (0.087)^2} \Rightarrow u(m_{KHP}) = 0.12\text{mg}$$

نکته ۱: سهم، دو بار به کار برده می‌شود چون هیچگونه فرضی

A3.3 - گام ۲: شناسایی و تجزیه و تحلیل منابع عدم قطعیت منابع عدم قطعیت مختلف و اثرات آنها بر روی اندازه‌دهی به بهترین شکل از طریق دیاگرام علت و معلولی می‌توانند تجزیه و تحلیل شوند (شکل A3.5).

از آنجا که تخمین تکرارپذیری از مطالعات صحه‌گذاری برای روش در دسترس می‌باشد، لذا لازم نیست که تمام سهم‌های تکرارپذیری را به صورت مجزا از هم در نظر بگیرید. بنابراین می‌توان آنها را در یک سهم (نشان داده شده در دیاگرام علت و معلولی نهایی شکل A3.5) گروه‌بندی کرد.

اثرات بر روی پارامترهای V_{T1} ، V_{T2} ، m_{KHP} و P_{KHP} به طور گسترده در مثال‌های قبلی مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند. بنابراین تنها تأثیرگذار V_{HCl} در اینجا با جزئیات بیشتر مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

حجم V_{HCl} :

15mL از محلول HCl مورد مطالعه به کمک یک پیپت حجمی انتقال داده می‌شود. حجم تحویلی HCl از پیپت در معرض همان سه منبع عدم قطعیت در مورد تمام ابزارهای اندازه‌گیری حجم قرار دارد:

۱. تغییر یا تکرارپذیری حجم تحویلی
۲. عدم قطعیت در حجم بیان شده پیپت
۳. اختلاف دمای محلول از دمای کالیبراسیون پیپت

A3.4 - گام ۳: تعیین کمی مؤلفه‌های عدم قطعیت هدف این گام تعیین کمی هر یک از منابع عدم قطعیت

V_{T1} با مقدار 18.64mL و عدم قطعیت مربوطه $u(V_{T1})$ عبارت خواهد شد از:

$$u(V_{T1}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2} \Rightarrow u(V_{T1}) = 0.015\text{mL}$$

جرم مولی M_{KHP} :

اوزان اتمی و عدم قطعیت‌های مربوطه (از جداول آیوپاک حال حاضر) برای عناصر سازنده KHP، $(C_8H_5O_4K)$ عبارتند از:

عناصر	وزن اتمی	عدم قطعیت ذکر شده	عدم قطعیت استاندارد
C	12.0107	± 0.0008	0.00046
H	1.00794	± 0.00007	0.000040
O	15.9994	± 0.0003	0.00017
K	39.0983	± 0.0001	0.000058

برای هر عنصر، عدم قطعیت‌های ذکر شده آیوپاک با فرض توزیع مستطیلی محاسبه شده است. بنابراین عدم قطعیت استاندارد مربوطه با تقسیم این مقادیر بر $\sqrt{3}$ به دست می‌آید. جرم مولی M_{KHP} برای KHP و عدم قطعیت مربوطه $u(M_{KHP})$ به ترتیب عبارتند از:

$$M_{KHP} = (8 \times 12.0107) + (5 \times 1.00794)$$

$$+ (4 \times 15.9994) + (39.0983)$$

$$= 204.2212\text{g mol}^{-1}$$

$$u(M_{KHP}) = \sqrt{(8 \times 0.00046)^2 + (5 \times 0.00004)^2 + (4 \times 0.00017)^2 + (0.000058)^2}$$

$$\Rightarrow u(M_{KHP}) = 0.0038\text{g mol}^{-1}$$

نکته: سهم‌های اتمی تک، مستقل نیستند. بنابراین عدم قطعیت برای سهم اتم با ضرب عدم قطعیت استاندارد وزن اتمی در تعداد اتم‌ها محاسبه می‌شود.

حجم V_{HCl} :

(i) کالیبراسیون: عدم قطعیت بیان شده از سوی سازنده برای یک پیپت 15mL، $\pm 0.02\text{mL}$ بوده و با فرض توزیع مثلثی

$$\frac{0.02}{\sqrt{6}} = 0.008\text{mL}$$
 خواهیم داشت:

(ii) دما: دمای آزمایشگاه درون حدود $\pm 4^\circ\text{C}$ می‌باشد. استفاده از توزیع دمای مستطیلی، عدم قطعیت استاندارد

$$\frac{15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 0.007\text{mL}$$
 را می‌دهد.

ترکیب این سهم‌ها منجر به نتیجه زیر خواهد شد:

$$u(V_{HCl}) = \sqrt{0.0037^2 + 0.008^2 + 0.007^2} \Rightarrow$$

$$u(V_{HCl}) = 0.011\text{mL}$$

در مورد شکل غیرخطی انجام نمی‌شود. بنابراین با حالت غیرخطی به صورت یک اثر سیستماتیک در هر بار توزین رفتار شده که بالطبع به شکل تصادفی از لحاظ بزرگی در گستره اندازه‌گیری، تغییر می‌کند.

نکته ۲: از آنجا که تمام نتایج توزین براساس قرارداد توزین در هوا [H.33] ذکر می‌شوند، لذا تصحیح نیروی سبک‌سازی در اینجا لحاظ نمی‌شود. عدم قطعیت‌های باقیمانده خیلی کوچک بوده و معمولاً لحاظ نمی‌شوند (نکته ۱ در پیوست G).

P(KHP)

P(KHP) در گواهی سازنده به صورت 100% و با عدم قطعیت $\pm 0.05\%$ (یا ± 0.0005) ذکر می‌شود. با فرض توزیع مستطیلی عدم قطعیت استاندارد $u(P_{KHP})$ عبارت خواهد بود از:

$$u(P_{KHP}) = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029$$

V(T2)

(i) کالیبراسیون: رقم ارائه شده توسط سازنده ($\pm 0.03\text{mL}$) بوده و با فرض توزیع مثلثی داریم:

$$u = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012\text{mL}$$

(ii) دما: تغییر دمای احتمالی درون محدوده $\pm 4^\circ\text{C}$ بوده و با فرض توزیع مستطیلی داریم:

$$u = \frac{15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 0.007\text{mL}$$

(iii) بایاس تشخیص نقطه پایان: می‌توان از تشکیل بایاس بین نقطه پایان تعیین شده و نقطه اکی والان ناشی از CO_2 اتمسفری با اجرای تیتراسیون تحت آرگون جلوگیری کرد. لذا نیاز به عدم قطعیت اضافی دیگر در این باره نخواهد بود.

V_{T2} حدود 14.89mL بوده و ترکیب دو سهم در عدم قطعیت $u(V_{T2})$ از حجم V_{T2} به مقدار

$$u(V_{T2}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2} \Rightarrow u(V_{T2}) = 0.014\text{mL}$$

منجر می‌شود.

حجم V_{T1}

تمام سهم‌ها به استثنای سهم مربوط به دما، مانند مورد V_{T2} می‌باشد.

(i) کالیبراسیون: $\frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012\text{mL}$

(ii) دما: حجم تقریبی تیتراسیون برای 0.3888g KHP، 19mL NaOH می‌باشد. بنابراین سهم عدم قطعیت

$$\frac{19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 0.009\text{mL}$$
 مربوطه عبارت است از:

(iii) بایاس: قابل چشم‌پوشی.

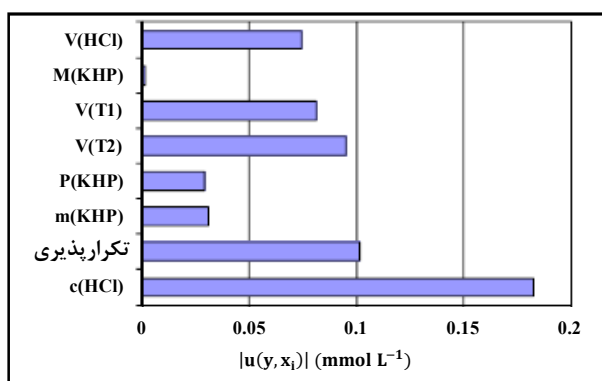
جدول A3.2: مقادیر تیتراسیون اسید - باز و عدم قطعیت‌ها (روش دو مرحله‌ای)

	توصیف	مقدار x	عدم قطعیت استاندارد u(x)	نسبی u(x)/x
rep	تکرارپذیری	1	0.001	0.001
m _{KHP}	جرم KHP	0.3888 g	0.00012 g	0.00031
P _{KHP}	خلوص KHP	1.0	0.00029	0.00029
V _{T2}	حجم NaOH برای تیتراسیون HCl	14.89 mL	0.014 mL	0.00094
V _{T1}	حجم NaOH برای تیتراسیون KHP	18.64 mL	0.015 mL	0.00080
M _{KHP}	جرم مولی KHP	204.2212 g mol ⁻¹	0.0038 g mol ⁻¹	0.000019
V _{HCl}	حجم آزمایش HCl برای تیتراسیون NaOH	15 mL	0.011 mL	0.00073

یک متد صفحه گسترده می‌تواند (پیوست E) برای ساده‌سازی محاسبات عدم قطعیت استاندارد مورد استفاده قرار گیرد. صفحه گسترده پر شده با مقادیر مناسب با توضیح لازم در جدول A3.3 نشان داده شده است.

اندازه‌ی سهم‌های مختلف می‌توانند با استفاده از یک هیستوگرام با یکدیگر مقایسه شوند. شکل A3.6 مقدار سهم‌های |u(y, x_i)| به دست آمده از جدول A3.3 را نشان می‌دهد.

شکل A3.6: عدم قطعیت‌های تیتراسیون اسید - باز



عدم قطعیت بسط‌یافته با ضرب عدم قطعیت استاندارد مرکب با فاکتور پوششی ۲، عبارت خواهد شد از:

$$U(c_{\text{HCl}}) = 0.00018 \times 2 = 0.0004 \text{ mol L}^{-1}$$

غلظت محلول HCl عبارت خواهد بود از:

$$(0.1014 \pm 0.0004) \text{ mol L}^{-1}$$

A3.5 - گام ۴: محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب

c_{HCl} از طریق فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T2}}}{V_{\text{T1}} \cdot M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{HCl}}}$$

نکته: تخمین تکرارپذیری در این مثال به شکل اثر نسبی مطرح بوده و بنابراین معادله مدل کامل عبارت است از:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T2}}}{V_{\text{T1}} \cdot M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{HCl}}} \times \text{rep}$$

تمام مقادیر میانی آزمایش دو مرحله‌ای و عدم قطعیت‌های استاندارد مربوطه در جدول A3.2 جمع‌آوری شده‌اند. با استفاده از این مقادیر داریم:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0 \times 14.89}{18.64 \times 204.2212 \times 15} \times 1 = 0.10139 \text{ mol L}^{-1}$$

لذا عدم قطعیت‌های مربوط به هر مؤلفه به این صورت با هم ترکیب می‌شوند:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(c_{\text{HCl}})}{c_{\text{HCl}}} &= \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{KHP}})}{m_{\text{KHP}}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{\text{KHP}})}{P_{\text{KHP}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{T2}})}{V_{\text{T2}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{T1}})}{V_{\text{T1}}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{KHP}})}{M_{\text{KHP}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{HCl}})}{V_{\text{HCl}}}\right)^2 + u(\text{rep})^2} \\ &= \sqrt{0.00031^2 + 0.00029^2 + 0.00094^2 + 0.00080^2 + 0.000019^2 + 0.00073^2 + 0.001^2} \\ &= 0.0018 \\ \Rightarrow u_c(c_{\text{HCl}}) &= c_{\text{HCl}} \times 0.0018 = 0.00018 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

جدول A3.3: تیتراسیون اسید - باز - محاسبه صفحه گسترده عدم قطعیت

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1			rep	m(KHP)	P(KHP)	V(T2)	V(T1)	M(KHP)	V(HCl)
2		مقدار	1.0	0.3888	1.0	14.89	18.64	204.2212	15
3		عدم قطعیت	0.001	0.00012	0.00029	0.014	0.015	0.0038	0.011
4									
5	rep	1.0	1.001	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
6	m(KHP)	0.3888	0.3888	0.38892	0.3888	0.3888	0.3888	0.3888	0.3888
7	P(KHP)	1.0	1.0	1.0	1.00029	1.0	1.0	1.0	1.0
8	V(T2)	14.89	14.89	14.89	14.89	14.904	14.89	14.89	14.89
9	V(T1)	18.64	18.64	18.64	18.64	18.64	18.655	18.64	18.64
10	M(KHP)	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2250	204.2212
11	V(HCl)	15	15	15	15	15	15	15	15.011
12									
13	c(HCl)	0.101387	0.101489	0.101418	0.101417	0.101482	0.101306	0.101385	0.101313
14	u(y, x _i)		0.000101	0.000031	0.000029	0.000095	-0.000082	-0.000019	-0.000074
15	u(y) ² , u(y, x _i) ²	3.34E-8	1.03E-8	9.79E-10	8.64E-10	9.09E-9	6.65E-9	3.56E-12	5.52E-9
16									
17	u(c(HCl))	0.00018							

مقادیر پارامترها در ردیف دوم از C2 تا I2 نشان داده شده‌اند. عدم قطعیت‌های آنها در ردیف پایین (I3-C3) وارد می‌شود. صفحه گسترده مقادیر را از I2-C2 به ستون دوم از B5 تا B11 کپی‌برداری می‌کند. نتیجه (c(HCl)) با استفاده از این مقادیر در B13 ارائه می‌شود. C5، یعنی مقدار تکرارپذیری از C2 به اضافه عدم قطعیت مربوطه در C3 ارائه می‌شود. نتیجه محاسبه با استفاده از مقادیر C11-C5 در C13 ارائه می‌شود. ستون‌های D تا I نیز از روش مشابهی تبعیت می‌کنند. مقادیر نشان داده شده در ردیف ۱۴ (I4-I14) اختلاف‌های علامت‌دار ردیف (I3-H13) منهای مقدار ارائه شده در B13 می‌باشند. در ردیف ۱۵ (I5-I15)، مقادیر ردیف ۱۴ (I4-I14) به توان دو رسیده و بعد از جمع شدن به مقدار نشان داده شده در B15 منجر خواهند شد. B17، عدم قطعیت استاندارد مرکب را نشان می‌دهد که ریشه دوم B15 می‌باشد.

A3.6: جنبه‌های خاص مثال تیتراسیون

25°C را در نظر بگیرید. نتیجه آنالیز نهایی با استفاده از حجم‌های تصحیح شده و نه حجم‌های کالیبره شده در دمای 20°C محاسبه می‌شود. یک حجم تصحیح شده برای اثر دما مطابق معادله زیر تصحیح می‌شود:

$$V = V[1 - \alpha(T - 20)]$$

در اینجا

V: حجم در دمای 20°C

V: حجم در دمای متوسط T

α : ضریب انبساط یک محلول آبی [°C⁻¹]

T: دمای مشاهده شده در آزمایشگاه [°C]

معادله اندازه‌دهی می‌بایست دوباره به شکل زیر بازنویسی شود:

$$C_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \cdot \frac{V_{T_2}}{V_{T_1} \cdot V_{HCl}}$$

حال با گنجاندن عبارتهای تصحیح دما داریم:

سه جنبه خاص از آزمایش تیتراسیون در بخش دوم این مثال با جزئیات بیشتر مورد بررسی قرار خواهند گرفت. جالب است که ببینیم چه اثری در اجرای آزمایش تغییر یافته و آیا به کارگیری آن اثر در تیتراسیون می‌تواند نقشی بر روی نتیجه نهایی داشته باشد و دیگر آنکه در پایان، عدم قطعیت استاندارد مرکب مربوطه چگونه تحت تأثیر قرار خواهد گرفت.

اثر متوسط دمای اتاق 25°C:

شیمیست تجزیه‌گر برای آنالیز روتین، به ندرت اثر سیستماتیک دمای آزمایشگاه بر روی حجم را تصحیح می‌کند. این وضعیت، عدم قطعیت وارد شده بر اثر تصحیح‌ها را مطرح می‌کند. ابزارهای اندازه‌گیری حجم در دمای 20°C کالیبره می‌شوند اما به ندرت در آزمایشگاه آنالیز از کنترلر دما برای ثابت نگه داشتن دمای اتاق در این مقدار استفاده می‌شود. برای روشن شدن موضوع، تصحیح برای دمای متوسط اتاق

V_{T1} : حجم در نقطه اکی‌والان

V_{Excess} : حجم مازاد لازم برای تغییر رنگ فنل فتالین

تصحیح حجم ذکر شده در بالا منجر به تغییرات زیر در معادله اندازه‌ده خواهد شد:

$$C_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot (V_{T2:Ind} - V_{Excess})}{M_{KHP} \cdot (V_{T1:Ind} - V_{Excess}) \cdot V_{HCl}}$$

لذا عدم قطعیت‌های استاندارد $u(V_{T1})$ و $u(V_{T2})$ می‌بایست با استفاده از عدم قطعیت استاندارد تشخیص چشمی نقطه پایان به عنوان مؤلفه عدم قطعیت تکرارپذیری تشخیص نقطه پایان دوباره محاسبه شوند.

$$u(V_{T1}) = u(V_{T1:Ind} - V_{Excess}) \\ = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2 + 0.03^2} = 0.034 \text{ mL}$$

$$u(V_{T2}) = u(V_{T2:Ind} - V_{Excess}) \\ = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2 + 0.03^2} = 0.033 \text{ mL}$$

عدم قطعیت استاندارد مرکب $u_C(C_{HCl}) = 0.0003 \text{ mol L}^{-1}$ خواهد شد که به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از قبل است.

تعیین سه‌تایی برای یافتن نتیجه نهایی:

آزمایش دو مرحله‌ای، برای رسیدن به نتیجه نهایی سه بار انجام می‌شود. انتظار می‌رود روش تعیین سه‌تایی، سهم مربوط به تکرارپذیری را کاهش داده و در نتیجه عدم قطعیت کل نیز کم خواهد شد.

همانطور که در اولین بخش این مثال نشان داده شد، همه تغییرات اجرا به اجرا در یک مؤلفه تک، ترکیب شده که بیانگر تکرارپذیری آزمایش کل بوده و در دیاگرام علت و معلولی شکل A3.5 نیز قابل مشاهده می‌باشد. مؤلفه‌های عدم قطعیت به روش زیر کمی‌سازی می‌شوند:

جرم m_{KHP} :

$$\frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087 \text{ mg} \quad \text{خطی بودن:}$$

$$\Rightarrow u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times 0.087^2} = 0.12 \text{ mg}$$

خلوص P_{KHP} :

$$\frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029 \quad \text{خلوص:}$$

حجم V_{T2} :

$$\frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012 \text{ mL} \quad \text{کالیبراسیون:}$$

$$\frac{15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 0.007 \text{ mL} \quad \text{دما:}$$

$$\Rightarrow u(V_{T2}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2} = 0.014 \text{ mL}$$

$$C_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \cdot \frac{V_{T2}}{V_{T1} \cdot V_{HCl}} = \\ = \left(\frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \right) \\ \times \left(\frac{V_{T2} [1 - \alpha(T-20)]}{V_{T1} [1 - \alpha(T-20)] \cdot V_{HCl} [1 - \alpha(T-20)]} \right)$$

این عبارت با فرض این که دمای متوسط T و ضریب انبساط محلول آبی α برای هر سه حجم یکسان می‌باشند می‌تواند ساده‌تر شود.

$$C_{HCl} = \left(\frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \right) \times \left(\frac{V_{T2}}{V_{T1} \cdot V_{HCl} [1 - \alpha(T-20)]} \right)$$

این معادله منجر به نتیجه‌ای برای غلظت HCl در دمای $20^\circ C$ می‌شود که به مقدار ناچیزی از غلظت آن در $25^\circ C$ متفاوت است.

$$C_{HCl} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0 \times 14.89}{204.2236 \times 18.64 \times 15 \times [1 - 2.1 \times 10^{-4} (25 - 20)]} \\ = 0.10149 \text{ mol L}^{-1}$$

این رقم هنوز درون گستره‌ی ارائه شده توسط عدم قطعیت استاندارد مرکب نتیجه در دمای متوسط $20^\circ C$ قرار دارد، لذا نتیجه به طور قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد. از سوی دیگر این وضع به تغییر عمده در برآورد عدم قطعیت استاندارد مرکب نیز منجر نخواهد شد، چرا که تغییر دمای $\pm 4^\circ C$ در دمای متوسط اتاق $25^\circ C$ نیز همچنان به صورت فرضی وجود دارد.

تشخیص چشمی نقطه پایان:

اگر از شناساگر فنل فتالین به جای یک سیستم تیتراسیون اتوماتیک با قابلیت استخراج نقطه اکی‌والان از منحنی pH، برای تشخیص چشمی نقطه پایان استفاده شود، یک بایاس وارد خواهد شد. تغییر رنگ واقع شده از حالت شفاف تا قرمز/بنفش بین pH 8.2 تا 9.8 منجر به حجم مازاد و در نتیجه ورود یک بایاس در مقایسه با حالت تشخیص نقطه پایان توسط pH متر خواهد شد. بررسی‌ها نشان داده است که حجم مازاد حدود 0.05 mL بوده و عدم قطعیت استاندارد برای تشخیص چشمی نقطه پایان به طور تقریبی 0.03 mL می‌باشد. بایاس ناشی از حجم مازاد می‌بایست در محاسبه نتیجه نهایی لحاظ شود. حجم واقعی برای تشخیص نقطه پایان توسط معادله زیر ارائه می‌شود:

$$V_{T1:Ind} = V_{T1} + V_{Excess}$$

در اینجا

$V_{T1:Ind}$: حجم ناشی از تشخیص چشمی نقطه پایان

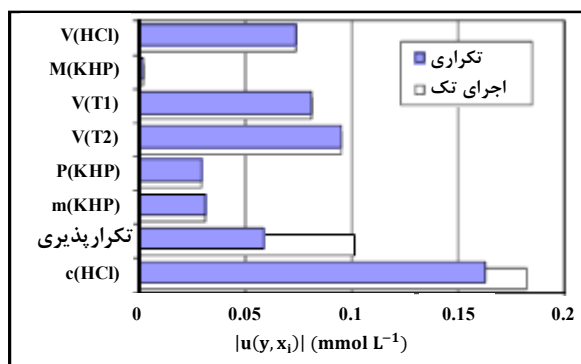
مثال A3: تیتراسیون اسید - باز

$$\frac{19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 0.009 \text{ mL} \quad \text{دما:}$$

$$\Rightarrow u(V_{T1}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2} = 0.015 \text{ mL}$$

تمام مقادیر مؤلفه‌های عدم قطعیت در جدول A3.4 خلاصه شده‌اند. عدم قطعیت استاندارد مرکب $0.00016 \text{ mol L}^{-1}$ بوده که این کاهش جزئی به خاطر تعیین سه‌تایی می‌باشد. مقایسه سهم‌های عدم قطعیت موجود در هسیتوگرام، شکل A3.7، بر بعضی از دلایل منجر به نتیجه بالا تأکید خاصی دارد. هر چند سهم تکرارپذیری خیلی کم شده، با این حال سهم‌های عدم قطعیت ناشی از حجم همچنان مثل سابق بوده و بهبودبخشی روش را محدود می‌کند.

شکل A3.7: مقادیر تیتراسیون اسید - باز تکرار شده و عدم قطعیت‌ها



تکرارپذیری:

بازبینی‌های کیفیت تعیین سه‌تایی، انحراف استاندارد میانگین طولانی مدت آزمایش را، مقدار 0.001 (به شکل RSD) نشان می‌دهد.

استفاده از انحراف استاندارد واقعی به دست آمده از سه تعیین پیشنهاد نمی‌شود، چرا که این مقدار خود دارای عدم قطعیت 52% می‌باشد. انحراف استاندارد 0.001 بر ریشه دوم $\sqrt{3}$ تقسیم شده و عدم قطعیت استاندارد تعیین سه‌تایی (سه اندازه‌گیری مستقل) به دست می‌آید.

$$\text{Rep} = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.00058 \quad (\text{به شکل RSD})$$

حجم V_{HCl} :

$$\frac{0.02}{\sqrt{6}} = 0.008 \text{ mL}$$

کالیبراسیون:

$$\frac{15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 0.007 \text{ mL} \quad \text{دما:}$$

$$\Rightarrow u(V_{\text{HCl}}) = \sqrt{0.008^2 + 0.007^2} = 0.01 \text{ mL}$$

جرم مولی M_{KHP} :

$$u(M_{\text{KHP}}) = 0.0038 \text{ g mol}^{-1}$$

حجم V_{TI} :

$$\frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012 \text{ mL}$$

کالیبراسیون:

جدول A3.4: مقادیر تیتراسیون اسید - باز تکرار شده و عدم قطعیت‌ها

	توصیف	مقدار x	عدم قطعیت استاندارد u(x)	عدم قطعیت استاندارد نسبی u(x)/x
Rep	تکرارپذیری تعیین	1.0	0.00058	0.00058
m_{KHP}	جرم KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P_{KHP}	خلوص KHP	1.0	0.00029	0.00029
V_{T2}	حجم NaOH برای تیتراسیون HCl	14.90 mL	0.014 mL	0.00094
V_{T1}	حجم NaOH برای تیتراسیون KHP	18.65 mL	0.015 mL	0.0008
M_{KHP}	جرم مولی KHP	$204.2212 \text{ g mol}^{-1}$	$0.0038 \text{ g mol}^{-1}$	0.000019
V_{HCl}	حجم آزمايه HCl برای تیتراسیون NaOH	15 mL	0.01 mL	0.00067

مثال A4: تخمین عدم قطعیت از مطالعات صحنه‌گذاری درون سازمانی
تعیین آفت‌کش‌های ارگانوفسفر در نان

خلاصه

هدف:

مقدار یک باقیمانده آفت‌کش ارگانوفسفر در نان با به کارگیری یک استخراج و روش GC تعیین می‌شود.

روش اندازه‌گیری:

مراحل لازم برای تعیین مقدار باقیمانده آفت‌کش ارگانوفسفر در شکل A4.1 نشان داده شده است.

اندازه‌ده:

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \cdot F_{hom} \cdot F_1 \text{ mg kg}^{-1}$$

در اینجا

P_{op} : کسر جرمی آفت‌کش در نمونه [mg kg^{-1}]

I_{op} : شدت پیک نمونه استخراج شده

c_{ref} : غلظت جرمی استاندارد مرجع [$\mu\text{g mL}^{-1}$]

V_{op} : حجم نهایی استخراج شده [mL]

I_{ref} : شدت پیک استاندارد مرجع

Rec: بازیابی

m_{sample} : جرم زیرنمونه مورد نظر [g] (sub-sample)

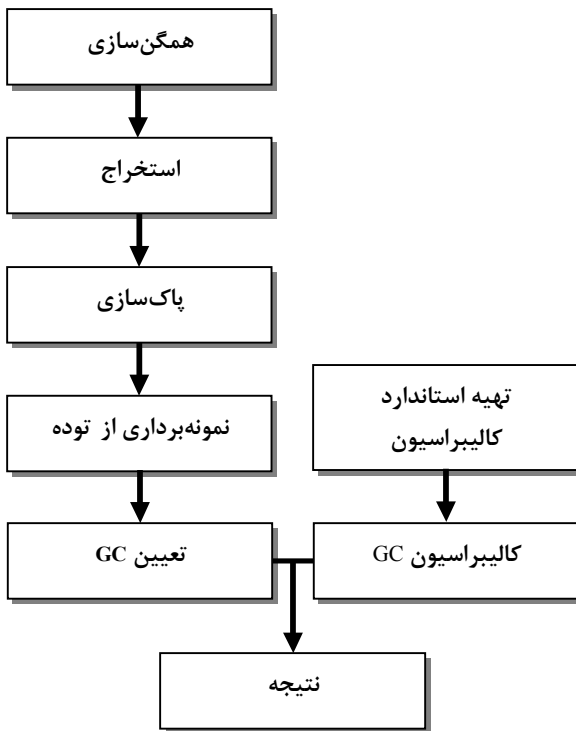
F_1 : فاکتور تصحیح بیانگر اثر دقت میانی تحت شرایط میانی

F_{hom} : فاکتور تصحیح برای ناهمگنی نمونه

شناسایی منابع عدم قطعیت:

منابع عدم قطعیت مرتبط در دیاگرام علت و معلولی شکل A4.2 نشان داده شده‌اند.

شکل A4.1: آنالیز آفت‌کش‌های ارگانوفسفر



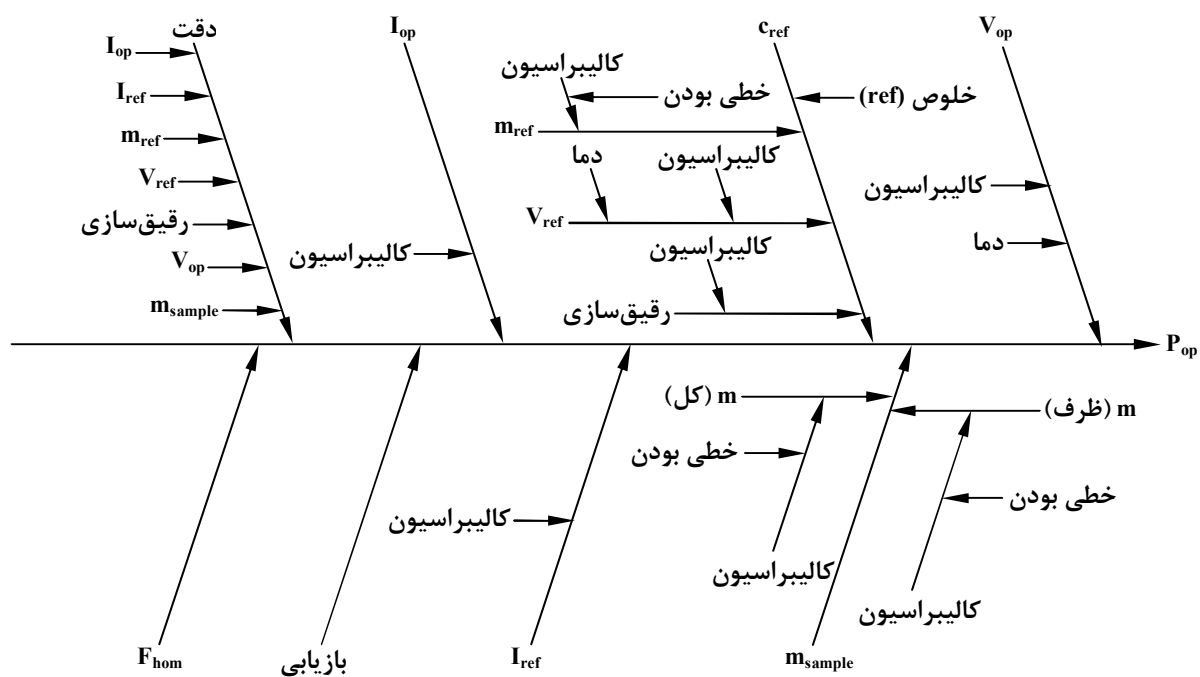
تعیین کمی مؤلفه‌های عدم قطعیت:

براساس داده‌های صحنه‌گذاری درون سازمانی سه سهم اصلی عدم قطعیت در جدول A4.1 فهرست و به صورت دیاگرام نیز در شکل A4.3 نشان داده شده است (مقادیر از جدول A4.5 به دست آمده‌اند).

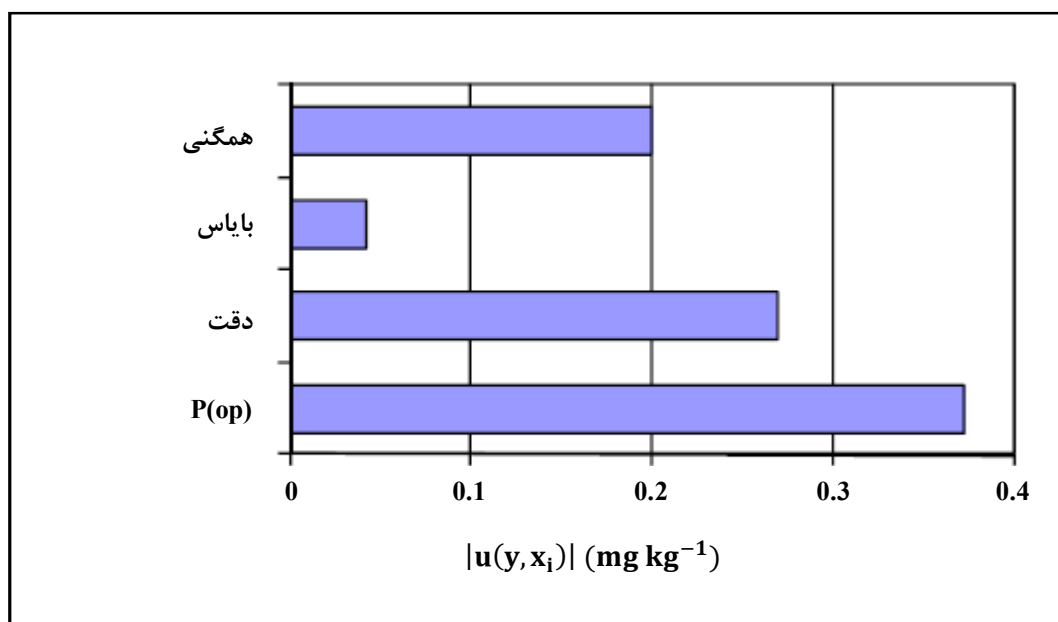
جدول A4.1: عدم قطعیت‌های موجود در آنالیز آفت‌کش

توصیف	مقدار x	عدم قطعیت استاندارد u(x)	عدم قطعیت استاندارد نسبی u(x)/x	پیشنهادات
دقت (۱)	1.0	0.27	0.27	بر اساس آزمایش‌های دوبار تکرار از انواع مختلف نمونه
بایاس بازیابی (۲)	0.9	0.043	0.048	نمونه‌های نشانه‌دار
دیگر منابع (۳) (همگن بودن)	1.0	0.2	0.2	تخمین بر اساس فرض‌های مدل
P_{op}	--	--	0.34	عدم قطعیت استاندارد نسبی

شکل A4.2: منابع عدم قطعیت در آنالیز آفت‌کش



شکل A4.3: عدم قطعیت‌های موجود در آنالیز آفت‌کش



مقادیر $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ از جدول A4.5 گرفته شده‌اند.

مثال A4: تعیین آفت‌کش‌های ارگانوفسفر در نان. بحث جامع

A4.1: مقدمه

(vi) تغلیظ استخراج شستشو داده شده با دمش گازی استخراج تا نزدیک خشک شدن کامل.

(vii) رقیق‌سازی تا حجم استاندارد V_{op} (تقریباً 2mL) در یک استوانه مدرج 10mL

(viii) اندازه‌گیری: تزریق و اندازه‌گیری GC، 5 μ L از استخراج نمونه تا رسیدن به پیک با شدت I_{op}

(ix) تهیه تقریباً 5 μ g mL⁻¹ از استاندارد (غلظت جرم واقعی C_{ref})

(x) کالیبراسیون GC با استفاده از استاندارد تهیه شده و تزریق و اندازه‌گیری GC، 5 μ L از استاندارد تا رسیدن به شدت پیک مرجع I_{ref}

این مثال به توصیف روشی می‌پردازد که در آن از داده‌های صحنه‌گذاری درون سازمانی جهت تعیین کمی عدم قطعیت اندازه‌گیری استفاده می‌شود. هدف، اندازه‌گیری تعیین مقدار باقیمانده آفت‌کش‌های ارگانوفسفر در نان می‌باشد. آزمایش‌ها و طرح صحنه‌گذاری با اندازه‌گیری‌های انجام شده روی نمونه‌های نشان‌دار، عملکرد روش را تأیید می‌کنند. فرض بر این است که عدم قطعیت ناشی از هر گونه تغییر در پاسخ اندازه‌گیری به مقدار نشانه و آنالیت درون نمونه در مقایسه با عدم قطعیت کل روی نتیجه کوچک می‌باشد.

A4.2 - گام 1: تعریف

اندازه‌دهی، کسر جرمی آفت‌کش در نمونه نان می‌باشد. توصیف کامل اندازه‌دهی برای بیشتر متدهای آنالیزی پیچیده، به بهترین شکل با ارائه شرح جامعی از مراحل مختلف متد آنالیزی و ارائه معادله اندازه‌دهی انجام‌پذیر است.

روش اجرایی:

روش اندازه‌گیری به شکل شماتیک در شکل A4.4 نشان داده شده است. مراحل جداگانه عبارتند از:

(i) همگن‌سازی: نمونه کامل به دو تکه (تقریباً 2cm) کوچک تقسیم می‌شود. یک انتخاب تصادفی از حدود 15 تکه نان انجام شده و سپس زیرنمونه به دست آمده همگن می‌شود. جایی که شک و تردید درباره ناهمگنی‌های شدید وجود داشته باشد، قبل از عمل اختلاط، نمونه‌برداری متناسب باید انجام گیرد.

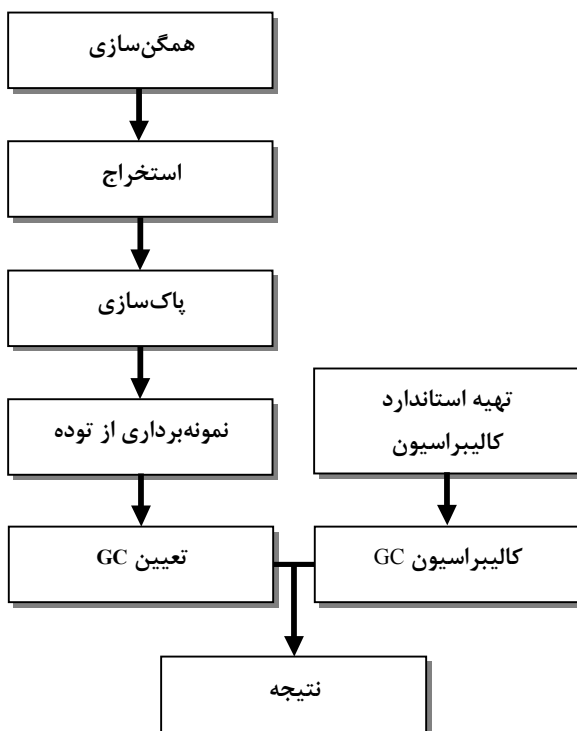
(ii) توزین زیرنمونه برای آنالیز جرم، m_{sample} را می‌دهد.

(iii) استخراج: استخراج کمی آنالیت با حلال آلی، دکانته کردن و سپس خشکاندن از درون ستون‌های سدیم سولفات و تغلیظ استخراج با استفاده از ابزار کودرنا - دانیش.

(iv) استخراج مایع - مایع

(v) تقسیم مایع استونیتریل/ هگزان، شستشوی استخراج استونیتریل با هگزان، سپس خشکاندن لایه هگزان از درون ستون سدیم سولفات

شکل A4.4: آنالیز آفت‌کش‌های ارگانوفسفر



محاسبه:

غلظت جرمی c_{op} در استخراج نمونه نهایی با فرمول زیر داده می‌شود:

$$c_{op} = c_{ref} \cdot \frac{I_{op}}{I_{ref}} \quad \mu\text{g mL}^{-1}$$

و تخمین P_{op} از مقدار آفت کش در نمونه توده (برحسب mg kg^{-1}) با معادله زیر داده می‌شود:

$$P_{op} = \frac{c_{op} \cdot V_{op}}{Rec \cdot m_{sample}} \quad \text{mg kg}^{-1}$$

یا با جایگزینی برای c_{op} داریم:

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \quad \text{mg kg}^{-1}$$

در اینجا

P_{op} : کسر جرمی آفت کش در نمونه [mg kg^{-1}]

I_{op} : شدت پیک استخراج نمونه

c_{ref} : غلظت جرمی استاندارد مرجع [$\mu\text{g mL}^{-1}$]

V_{op} : حجم نهایی استخراج [mL]

I_{ref} : شدت پیک استاندارد مرجع

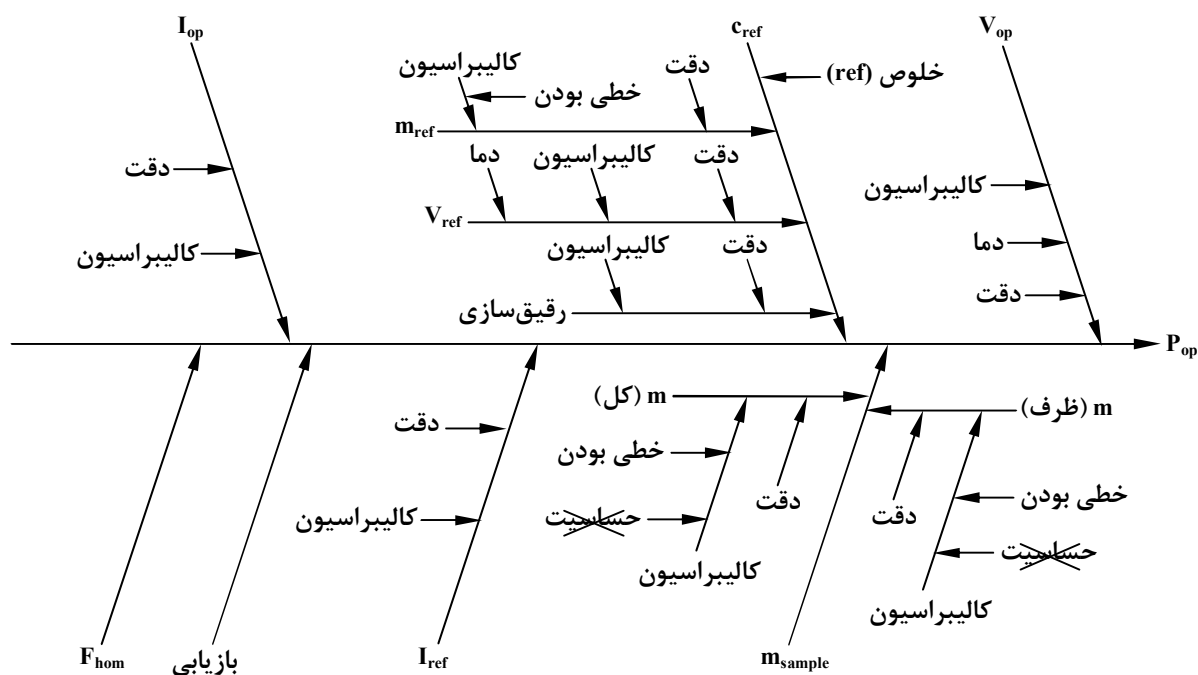
Rec: بازیابی

m_{sample} : جرم زیر نمونه مورد نظر [g] می‌باشد.

محدوده مورد مطالعه:

متد آنالیزی برای گستره‌ی کوچکی از آفت کش‌های مشابه از لحاظ شیمیایی و در تمام مقادیر بین 2mg kg^{-1} و 0.01 با انواع مختلف نان به عنوان ماتریکس کاربرد دارد.

شکل A4.5: دیاگرام علت و معلولی با شاخه اصلی اضافه شده برای ناهمگنی نمونه



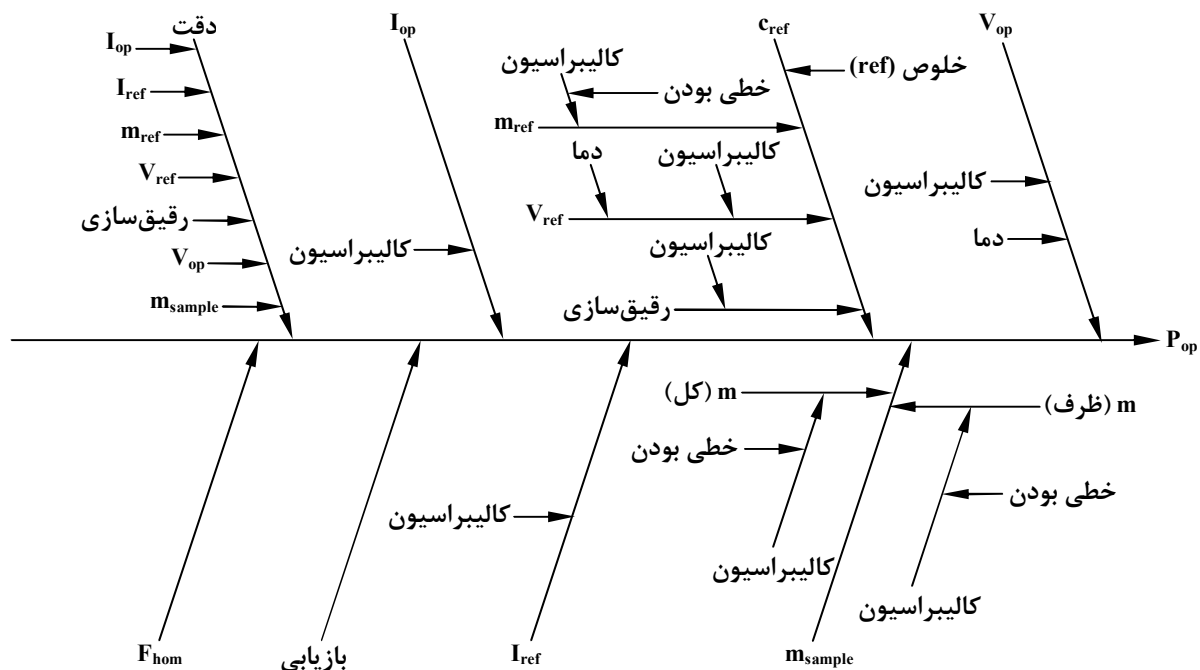
- کمی‌سازی هر گونه عدم قطعیت مرتبط با اثراتی که به صورت ناقص در مطالعات عملکردی کل لحاظ شده‌اند.

انجام یک‌سری نوآرایی در دیاگرام علت و معلولی برای ایجاد رابطه و پوشش دادن داده‌های ورودی، کار را کمی راحت‌تر خواهد کرد (شکل A4.6). بدین منظور یک شاخه «دقت» جدید برای نشان دادن تمام اثرات پوشش داده شده توسط مطالعه دقت میانی به دیاگرام اضافه می‌شود و چون از ماده مرجع یکسانی جهت هر دو اندازه‌گیری در هر جفت از تکرارها استفاده می‌شود، این شاخه شامل سهم خلوص C_{ref} نخواهد شد.

نکته: در استفاده نرمال، نمونه‌ها در بچ‌های کوچک انتخاب می‌شوند که هر بچ خود شامل یک مجموعه کالیبراسیون، نمونه بازبینی شده بازبایی برای کنترل بایاس و تکرار تصادفی برای بازبینی دقت درون اجرا می‌باشد. چنانچه این بازبینی‌ها، انحراف معناداری را از عملکرد مشخص شده حین صحنه‌گذاری نشان دهند نیاز به اقدام اصلاحی در این زمینه می‌باشد. این فرایند کنترل کیفیتی پایه، الزامات اصلی استفاده از داده‌های صحنه‌گذاری در تخمین عدم قطعیت آزمایش‌های روتین را محقق می‌سازد.

پس از وارد کردن اثر اضافی «دقت» در دیاگرام علت و معلولی، مدل حاصل برای محاسبه P_{op} به شکل زیر خواهد شد:

شکل A4.6: دیاگرام علت و معلول پس از نوآرایی برای لحاظ کردن داده‌های مطالعه صحنه‌گذاری



در اینجا F_{hom} ، فاکتور تصحیح می‌باشد که در محاسبه اصلی واحد فرض شده است. روشن است که عدم قطعیت‌های موجود در فاکتور تصحیح نیز می‌بایست در تخمین عدم قطعیت کل گنجانده شوند. عبارت پایانی همچنین نشان می‌دهد که چطور عدم قطعیت به کار گرفته خواهد شد.

نکته: فاکتورهای تصحیح: این رویکرد تقریباً عمومی بوده و ممکن است در برجسته‌سازی فرض‌های پنهان خیلی ارزشمند واقع شود. در اصل، هر اندازه‌گیری با یک چنین فاکتورهای تصحیحی مرتبط می‌باشد که به طور معمول واحد فرض می‌شوند. برای مثال، عدم قطعیت C_{op} می‌تواند به صورت یک عدم قطعیت استاندارد برای C_{op} یا به صورت عدم قطعیت استاندارد بیان شود که نشان‌دهنده عدم قطعیت در فاکتور تصحیح می‌باشد. در مورد دوم، مقدار، کاملاً شبیه عدم قطعیت برای C_{op} است که به صورت یک انحراف استاندارد نسبی بیان می‌شود.

A4.4 - گام ۳: تعیین کمی مؤلفه‌های عدم قطعیت

در اینجا هم مطابق بخش ۷.۷، کمی‌سازی مؤلفه‌های عدم قطعیت مختلف، مستلزم استفاده از داده‌های توسعه درون سازمانی و مطالعات صحنه‌گذاری به شکل زیر می‌باشد:

- استفاده از بهترین تخمین در دسترس از تغییر اجرا به اجرای کلی پروسه آنالیز
- استفاده از بهترین تخمین ممکن از بایاس کل (بازبایی) و عدم قطعیت مربوطه

جدول A4.2: نتایج آنالیز آفت‌کش دوبار تکرار (نکته ۱)

باقیمانده	D1 [mg kg ⁻¹]	D2 [mg kg ⁻¹]	میانگین [mg kg ⁻¹]	اختلاف D1-D2	میانگین / اختلاف
مالاتیون	1.30	1.30	1.30	0.00	0.000
مالاتیون	1.30	0.90	1.10	0.40	0.364
مالاتیون	0.57	0.53	0.55	0.04	0.073
مالاتیون	0.16	0.26	0.21	-0.10	-0.476
مالاتیون	0.65	0.58	0.62	0.07	0.114
پریمیپفوس متیل	0.04	0.04	0.04	0.00	0.000
کلرپیریپفوس متیل	0.08	0.09	0.085	-0.01	-0.118
پریمیپفوس متیل	0.02	0.02	0.02	0.00	0.000
کلرپیریپفوس متیل	0.01	0.02	0.015	-0.01	-0.667
پریمیپفوس متیل	0.02	0.01	0.015	0.01	0.667
کلرپیریپفوس متیل	0.03	0.02	0.025	0.01	0.400
کلرپیریپفوس متیل	0.04	0.06	0.05	-0.02	-0.400
پریمیپفوس متیل	0.07	0.08	0.75	-0.10	-0.133
کلرپیریپفوس متیل	0.01	0.01	0.10	0.00	0.000
پریمیپفوس متیل	0.06	0.03	0.045	0.03	0.667

نکته ۱: دوبار تکرارها از اجراهای متفاوت برداشته شده‌اند.

نسبی تخمینی برای تعیین‌های تک به دست خواهد آمد. این عملیات، مقداری را برای عدم قطعیت استاندارد ارائه می‌دهد که ناشی از تغییر اجرا به اجرای پروسه آنالیزی کل است و شامل تغییر بازیابی اجرا به اجرا با مقدار $\frac{0.382}{\sqrt{2}} = 0.27$ می‌شود، هر چند اثرات همگنی را شامل نخواهد شد.

نکته: در نگاه اول ممکن است این طور به نظر برسد که آزمایش‌های دوبار تکرار درجات آزادی کافی در اختیار ما قرار نمی‌دهند. با این حال، هدف صرفاً به دست آوردن اعداد خیلی صحیح برای دقت پروسه آنالیزی، آن هم برای یک آفت‌کش خاص در یک نوع خاص از نان نمی‌باشد. در این مطالعه نکته مهمتر این است که انواع زیادی از مواد مختلف (انواع نان مختلف در این مورد) و مقادیر آنالیت مورد آزمایش قرار گرفته و بیانگر نماینده‌ای از آفت‌کش‌های ارگانوفسفر نوعی باشند. این کار به بهترین شکل و از طریق آزمون‌های دو تکراری روی تعداد زیادی ماده انجام شده و تقریباً (برای تخمین دقت) یک درجه آزادی برای هر ماده مطالعاتی را فراهم می‌کند. این روش در کل منجر به ۱۵ درجه آزادی می‌شود.

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot m_{sample}} \cdot F_{hom} \cdot F_1 \text{ mg kg}^{-1} \quad \text{معادله A4.1}$$

در اینجا F_1 ، فاکتور بیانگر اثر تغییر، تحت شرایط دقت میانی می‌باشد. بدین معنا که با دقت نیز به شکل یک فاکتور ضربی F_1 شبیه حالت همگن بودن رفتار می‌شود. همانطور که در ادامه مشاهده خواهد شد، این فرم برای راحتی در محاسبات انتخاب می‌شود. حال، برآورد اثرات مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۱. مطالعه دقت:

تغییر اجرا به اجرای کل (دقت) روش آنالیزی با تعداد زیادی آزمون‌های تکراری (نمونه‌های همگن یکسان، روش استخراج/ تعیین کامل، تکرار شده در دو اجرای مختلف) برای آفت‌کش‌های ارگانوفسفر نوعی موجود در نمونه‌های نان مختلف انجام شد. نتایج در جدول A4.2 جمع‌آوری شده‌اند.

داده‌های اختلاف نرمالیزه شده (اختلاف تقسیم بر میانگین) معیاری از تغییرپذیری اجرا به اجرای کل (دقت میانی) را فراهم می‌کنند. به منظور تصحیح از یک انحراف استاندارد برای اختلاف‌های دو به دو، تا عدم قطعیت استاندارد برای مقادیر تک، می‌توان انحراف استاندارد اختلاف‌های نرمالیزه را بر $\sqrt{2}$ تقسیم کرده و بدین ترتیب عدم قطعیت استاندارد

جدول A4.3: نتایج مطالعات بازیابی آفت‌کش

سویسترا	نوع باقیمانده	غلظت [mg kg ⁻¹]	N ⁽¹⁾	2) میانگین [%]	s ⁽²⁾ [%]
روغن پسماند	PCB	10.0	8	84	9
کره	OC	0.65	33	109	12
خوراک حیوانی ترکیبی I	OC	0.325	100	90	9
چربی‌های حیوانی و گیاهی I	OC	0.33	34	102	24
براسیکاس ۱۹۸۷	OC	0.32	32	104	18
نان	OP	0.13	42	90	28
نان سوخاری	OP	0.13	30	84	27
خوراک‌های گوشتی و استخوانی	OC	0.325	8	95	12
خوراک‌های گلوتن ذرت	OC	0.325	9	92	9
خوراک شلغم روغنی I	OC	0.325	11	89	13
خوراک گندم I	OC	0.325	25	88	9
خوراک سویا I	OC	0.325	13	85	19
خوراک جو I	OC	0.325	9	84	22

(۱) تعداد آزمایش انجام شده

(۲) متوسط و انحراف استاندارد نمونه s به صورت بازیابی‌های درصدی ارائه شده‌اند.

۲. مطالعه بایاس:

بایاس روش آنالیزی، حین مطالعه صحنه‌گذاری درون سازمانی و با استفاده از نمونه‌های نشان‌دار (نمونه‌های همگن شده به چند بخش تقسیم و یک بخش نشان‌گذاری شد) مورد بررسی قرار گرفت. جدول A4.3 نتایج یک مطالعه طولانی مدت از نمونه‌های نشان‌دار از انواع گوناگون را نشان می‌دهد.

خط مرتبط (با رنگ خاکستری) خط ورودی «نان» است که یک بازیابی متوسط 90% برای چهل‌ودو نمونه و انحراف استاندارد (s) 28% را نشان می‌دهد. عدم قطعیت استاندارد به صورت انحراف استاندارد میانگین $u(\overline{Rec}) = \frac{0.28}{\sqrt{42}} = 0.0432$ می‌شود.

از آزمون tی استیودنت برای تعیین اینکه آیا بازیابی متوسط به طور معناداری از رقم 1.0 متفاوت می‌باشد یا نه استفاده می‌شود. آماره‌ی آزمون t با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\overline{Rec})} = \frac{(1 - 0.9)}{0.0432} = 2.31$$

این مقدار با مقدار بحرانی دو طرفه t_{crit} برای n-1 درجه آزادی در 95% اطمینان (در اینجا n تعداد نتایج مورد استفاده برای تخمین \overline{Rec} می‌باشد) مقایسه می‌شود. اگر t بزرگتر یا برابر با مقدار بحرانی t_{crit} باشد، آنگاه \overline{Rec} به طور معناداری از رقم ۱ متفاوت می‌باشد.

$$t = 2.31 \geq t_{crit;41} \cong 2.021$$

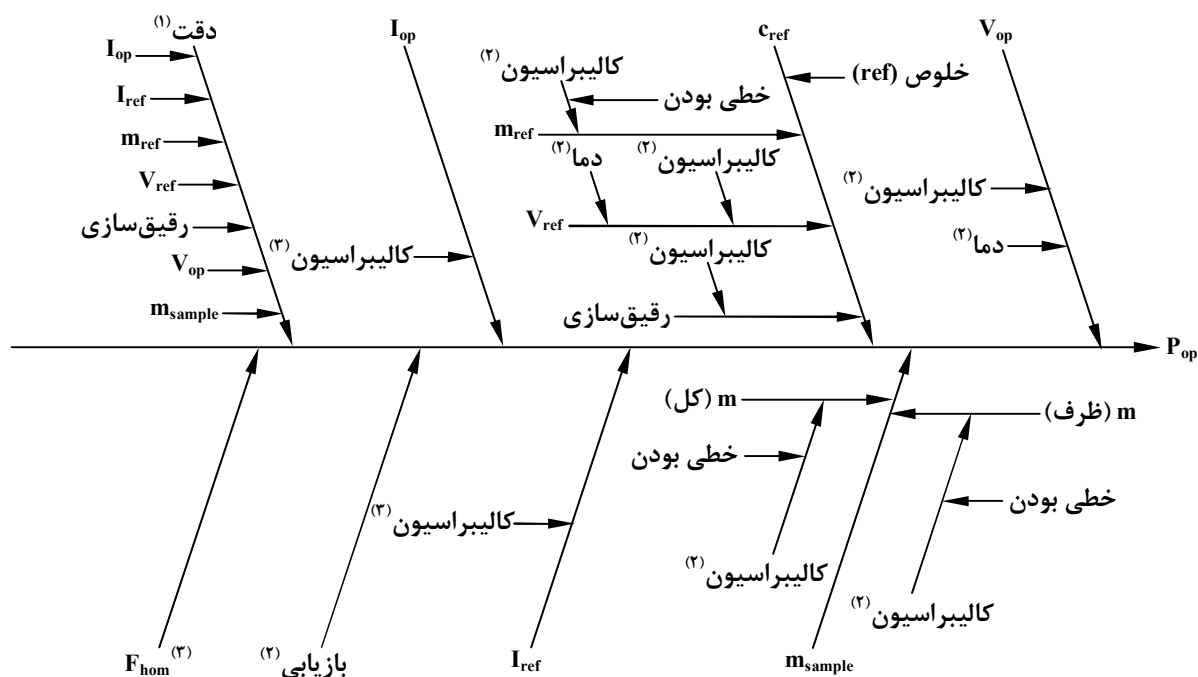
در این مثال یک فاکتور تصحیح $(1/\overline{Rec})$ به کار گرفته شده و در نتیجه مقدار \overline{Rec} صریحاً در محاسبه نتیجه گنجانده می‌شود.

۳. دیگر منابع عدم قطعیت:

دیاگرام علت و معلولی شکل A4.7 نشان می‌دهد که دیگر منابع عدم قطعیت که (۱) با داده‌های دقت به اندازه کافی و (۲) با داده‌های بازیابی پوشش داده شده‌اند، (۳) برای اینکه بتوانند در پایان در محاسبه عدم قطعیت اندازه‌گیری لحاظ شوند، می‌بایست باز هم بیشتر مورد بررسی قرار بگیرند.

تمام ترازوها و ابزارهای اندازه‌گیر حجمی مهم تحت کنترل نظام‌مند می‌باشند. مطالعات دقت و بازیابی نیز تأثیر کالیبراسیون ابزارهای اندازه‌گیری حجمی مختلف را در نظر می‌گیرند، چرا که حین بررسی از بالن‌ها و پیپت‌های حجمی مختلف استفاده شده است. مطالعات تغییرپذیری گسترده که بیش از ۶ ماه به طول انجامید نیز اثرات دمایی محیط روی نتیجه را پوشش می‌دهد. حال، تنها خلوص ماده مرجع و غیرخطی بودن احتمالی در پاسخ GC (بیان شده با عبارت‌های «کالیبراسیون» برای I_{ref} و I_{op} در دیاگرام) و همگن بودن نمونه به صورت یک مؤلفه اضافی لازم برای مطالعه باقی می‌ماند.

شکل A4.7: برآورد دیگر منابع عدم قطعیت



- (1) سهم F_1 در معادله A4.1) در انحراف استاندارد نسبی محاسبه شده از مطالعه دقت میانی روش آنالیزی گنجانده می‌شود.
 (2) حین مطالعه بایاس روش آنالیزی لحاظ می‌شود.
 (3) حین برآورد دیگر منابع عدم قطعیت لحاظ می‌شود.

انجام دهند). اندازه‌گیری مستقیم همگن بودن هم عملی نبود. بنابراین این سهم براساس متد نمونه‌برداری مورد استفاده تخمین زده شد.

برای کمک به این تخمین، تعدادی از سناریوهای عملی توزیع باقیمانده آفت‌کش مورد بررسی قرار گرفته و از یک توزیع دو جمله‌ای برای محاسبه عدم قطعیت استاندارد جهت کل نمونه تجزیه‌ای استفاده شد (بخش A4.6 را ببینید). سناریوها و عدم قطعیت‌های استاندارد نسبی محاسبه شده در مقدار آفت‌کش در نمونه نهایی عبارت بودند از:

- سناریوی (a) باقیمانده آفت‌کش، تنها در سطح بالایی توزیع شده: 0.58
- سناریوی (b) باقیمانده، به شکل یک‌دست و تنها روی سطوح توزیع شده: 0.20
- در سناریوی (c) باقیمانده، به شکل یک‌دست درون نمونه توزیع می‌شود، اما مقدار آن بر اثر تبخیر یا تجزیه در نزدیک سطح کاسته می‌شود: 0.05-0.10 (بسته به ضخامت «لایه سطحی»)

خلوص استاندارد مرجع از سوی سازنده به صورت $99.53\% \pm 0.06\%$ ارائه می‌شود. خلوص، این پتانسیل را دارد که به صورت یک منبع عدم قطعیت اضافی با عدم قطعیت استاندارد $0.00035 = \frac{0.0006}{\sqrt{3}}$ (توزیع مستطیلی) خود را نشان دهد. با این حال سهم آن خیلی کوچک است (در مقایسه با برای مثال تخمین دقت) و می‌توان به شکل منطقی و ایمن از آن چشم‌پوشی کرد.

خطی بودن پاسخ به آفت‌کش‌های ارگانوفسفر مرتبط درون گستره‌ی غلظتی نیز حین مطالعات صحه‌گذاری تعیین می‌شود. به علاوه با مطالعات چندسطحی از نوع اشاره شده در جدول A4.2 و جدول A4.3، غیرخطی بودن می‌تواند به دقت مشاهده‌شده نسبت داده شود. لذا به عدم قطعیت اضافی دیگر در این زمینه نیاز نیست. مطالعه درون سازمانی این مسأله را ثابت کرده است.

همگنی زیرنمونه نان، آخرین منبع عدم قطعیت باقیمانده می‌باشد. علی‌رغم جستجوی گسترده مقالات علمی، هیچگونه داده‌ای در رابطه با توزیع سازنده‌های آلی ناچیز (آثار) در محصولات نانی وجود نداشت، (در نگاه اول خیلی جالب به نظر می‌رسد، اما بسیاری از تجزیه‌گران غذایی به جای ارزیابی جداگانه ناهمگنی‌ها سعی می‌کنند که عملیات همگن‌سازی را

جدول A4.4: عدم قطعیت‌های موجود در آنالیز آفت‌کش

ملاحظات	عدم قطعیت استاندارد نسبی $u(x)/x$	عدم قطعیت استاندارد $u(x)$	مقدار x	توصیف
آزمایش‌های دوبرتکرار از انواع مختلف نمونه‌ها	0.27	0.27	1.0	دقت (۱)
نمونه‌های نشانه‌گذاری شده	0.048	0.043	0.9	بایاس (Rec) (۲)
تخمین‌های بدست آمده بر اساس فرض‌های مدل	0.2	0.2	1.0	منابع دیگر (۳) همگن بودن
عدم قطعیت استاندارد نسبی	0.34	--	--	P_{op}

صفحه گسترده برای این مثال، (جدول A4.5) شکل نشان داده شده در جدول A4.5 را به خود می‌گیرد. توجه داشته باشید که صفحه گسترده یک عدم قطعیت مقدار مطلق (0.377) را برای یک نتیجه تصحیح شده اسمی، 1.1111 محاسبه کرده و مقدار $0.34 = \frac{0.377}{1.1111}$ را می‌دهد.

اندازه‌های نسبی سه سهم مختلف می‌توانند با به کارگیری هیستوگرام با یکدیگر مقایسه شوند. شکل A4.8، مقادیر $|u(y, x_i)|$ گرفته شده از جدول A4.5 را نشان می‌دهد. دقت، بزرگترین سهم را در عدم قطعیت اندازه‌گیری دارد، چون این مؤلفه از تغییرپذیری کل متد گرفته می‌شود، برای نشان دادن اینکه چطور می‌توان بهبودهای لازم را در متد به کار گرفت ممکن است باز هم نیاز به آزمایش‌های بیشتر باشد. برای مثال عدم قطعیت می‌توانست با همگن کردن کل قرص نان قبل از نمونه‌برداری به طور معناداری کاهش پیدا کند.

عدم قطعیت بسط‌یافته $U(P_{op})$ با ضرب عدم قطعیت استاندارد مرکب با فاکتور پوششی ۲، به دست می‌آید:

$$U(P_{op}) = 0.34 \times P_{op} \times 2 = 0.68 \times P_{op}$$

سناریوی (a) به خصوص برای نمونه‌برداری‌های تناسبی یا همگن‌سازی کامل لحاظ می‌شود (بخش A4.2، پاراگراف i روش را ببینید). این وضعیت تنها در مورد افزودنی‌های تزئینی (دانه‌های کامل) اضافه شده به یک سطح می‌تواند به وجود آید.

بنابراین سناریوی (b) احتمالاً به عنوان بدترین حالت در نظر گرفته می‌شود. سناریوی (c) محتمل‌ترین حالت می‌باشد، اما تشخیص آن از سناریوی (b) به راحتی امکان‌پذیر نمی‌باشد. بر این اساس، مقدار 0.20 انتخاب شد.

نکته: برای جزئیات بیشتر در رابطه با مدل‌سازی ناهمگنی آخرین بخش این مثال را ببینید.

A4.5 – گام ۴: محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب

حین مطالعه صحنه‌گذاری درون سازمانی روش آنالیزی، دقت میانی، بایاس و دیگر منابع عدم قطعیت عملی به طور جامع مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مقادیر و عدم قطعیت‌های مربوطه در جدول A4.4 جمع‌آوری شده‌اند.

از آنجا که مدل (معادله A4.1) به طور کامل ضرب‌پذیر می‌باشد، مقادیر نسبی با یکدیگر ترکیب می‌شوند:

$$\frac{u_c(P_{op})}{P_{op}} = \sqrt{0.27^2 + 0.048^2 + 0.2^2} = 0.34$$

$$\Rightarrow u_c(P_{op}) = 0.34 \times P_{op}$$

جدول A4.5: عدم قطعیت‌ها در آنالیز آفت‌کش

	A	B	C	D	E
1			دقت	بایاس	میزان همگنی
2		مقدار	1.0	0.9	1.0
3		عدم قطعیت	0.27	0.043	0.2
4					
5	دقت	1.0	1.27	1.0	1.0
6	بایاس	0.9	0.9	0.943	0.9
7	میزان همگنی	1.0	1.0	1.0	1.2
8					
9	P_{op}	1.1111	1.4111	1.0604	1.333
10	$u(y, x_i)$		0.30	-0.0507	0.222
11	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0.1420	0.09	0.00257	0.04938
12					
13	$u(P_{op})$	0.377	(0.377/1.111 = 0.34 as a relative standard uncertainty)		

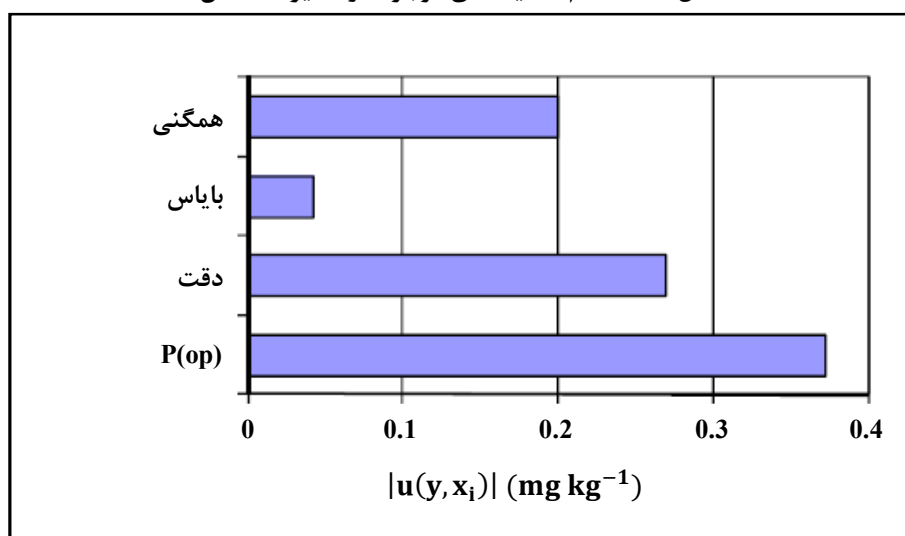
مقادیر پارامترها در ردیف دوم از C2 تا E2 وارد می‌شوند. عدم قطعیت‌های استاندارد آنها در ردیف زیر (C3:E3) وارد می‌شوند. صفحه گسترده مقادیر را از C2-E2 به ستون دوم از B5 تا B7 کپی‌برداری می‌کند. نتیجه با استفاده از این مقادیر در B9 (براساس معادله A4.1 و $B5 \times B7 / B6$) داده می‌شود. C5 جمله دقت را از C2 به علاوه عدم قطعیت مربوطه در C3 نشان می‌دهد. نتیجه محاسبه با استفاده از مقادیر C5:C7 در C9 داده می‌شود. ستون‌های D و E نیز از یک روش مشابه پیروی می‌کنند. مقادیر نشان داده شده در ردیف ۱۰ (C10:E10) اختلاف‌های (علامت‌دار) ردیف (C9:E9) منهای مقدار داده شده در B9 می‌باشند. در ردیف ۱۱ (C11:E11)، مقادیر ردیف ۱۰ (C10:E10) به توان دو رسیده و پس از جمع شدن به مقدار نشان داده شده در B11 منجر می‌شوند. B13 عدم قطعیت استاندارد مرکب را نشان می‌دهد که ریشه دوم B11 می‌باشد.

A4.6: جنبه خاص: مدل‌سازی ناهمگنی

است که در آن دو سطح (مقدار)، برای مثال L_1 و L_2 از غلظت آنالیت در بخش‌های مختلف کل نمونه وجود داشته باشد. اثر یک چنین ناهمگنی در حالت نمونه‌برداری تصادفی را می‌توان با استفاده از آماره‌های دو جمله‌ای تخمین زد.

فرض کنید که تمام آنالیت موجود در نمونه بدون در نظر گرفتن حالت نمونه می‌تواند استخراج شود، بدترین حالت برای ناهمگنی وضعیتی است که در آن بخش یا بخش‌هایی از نمونه شامل آنالیت می‌باشد. وضعیت عمومی‌تر و مرتبط، حالتی

شکل A4.8: عدم قطعیت‌های موجود در آنالیز آفت‌کش



مقادیر $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ از جدول A4.5 گرفته شده‌اند.

مقدار مورد انتظار متوسط، دقیقاً مقدار متوسط جمعیت آماری می‌باشد. بنابراین در نمونه‌برداری تصادفی به غیر از مورد تغییرپذیری اجرا به اجرا که در اینجا به صورت σ یا RSD بیان می‌شود، سهم دیگری برای عدم قطعیت کل وجود ندارد.

سناریوی (b):

ماده به صورت یک‌دست روی سطح کل نمونه توزیع می‌شود. در اینجا هم براساس بحث‌های مشابه و فرض اینکه تمام بخش‌های سطحی نمونه دارای مقادیر یکسان l_1 از ماده می‌باشند، l_2 مجدداً برابر صفر شد. بر این اساس مقدار p_1 با استفاده از ابعاد ذکر شده قبلی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$p_1 = \frac{(12 \times 12 \times 24) - (8 \times 8 \times 20)}{(12 \times 12 \times 24)} = 0.63$$

این بدان معنا می‌باشد که p_1 در واقع کسری از نمونه است که در قسمت دو سانتیمتری «بیرونی‌تر» قرار دارد. باز هم با اعمال همان فرض‌های یکسان قبلی، $l_1 = \frac{x}{272}$.

نکته: تغییر در مقدار از سناریوی (a)

بدین ترتیب خواهیم داشت:

$$\mu = 15 \times 0.63 \times l_1 = 9.5l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.63 \times (1 - 0.63) \times l_1^2 = 3.5l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3.5l_1^2} = 1.87l_1$$

$$\Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0.2$$

سناریوی (c):

مقدار ماده نزدیک سطح، بر اثر تبخیر یا دیگر عوامل تا مقدار صفر کاهش پیدا می‌کند. این مورد می‌تواند خیلی ساده با وضعیت عکس سناریوی (b) با $p_1 = 0.37$ و l_1 برابر با $\frac{x}{160}$ مورد بررسی قرار گیرد. بدین شکل خواهیم داشت:

$$\mu = 15 \times 0.37 \times l_1 = 5.6l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.37 \times (1 - 0.37) \times l_1^2 = 3.5l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3.5 \times l_1^2} = 1.87l_1$$

$$\Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0.33$$

با این حال، چنانچه مقدار پرت ماده تا یک عمق، کمتر از اندازه بخش برداشته شده باشد، که این انتظار را می‌توان داشت، در نتیجه هر بخش دارای مقادیر ماده l_1 و l_2 ، غیر صفر خواهند بود. با فرض موردی که در آن تمام بخش‌های

مقادیر مورد نیاز عبارتند از مقدار میانگین μ و انحراف استاندارد σ مقدار ماده موجود در n سهم مساوی که به شکل تصادفی پس از جداسازی انتخاب شدند. این مقادیر را می‌توان به شکل زیر ارائه داد:

$$\mu = n \cdot (p_1 l_1 + p_2 l_2) \Rightarrow$$

$$\mu = np_1 \cdot (l_1 - l_2) + nl_2 [1]$$

$$\sigma^2 = np_1 \cdot (1 - p_1) \cdot (l_1 - l_2)^2 [2]$$

در اینجا l_1 و l_2 مقدار ماده در بخش‌های به دست آمده از نواحی موجود در نمونه می‌باشند که به ترتیب دارای کسر کلی L_1 و L_2 از مقدار کل X می‌باشند. p_1 و p_2 هم احتمال‌های انتخاب بخش‌های به دست آمده از نواحی مربوطه می‌باشند (n می‌بایست در مقایسه با تعداد کل بخش‌هایی که انتخاب از آنها انجام شده کوچکتر باشد).

شکل‌های بالا با فرض اینکه یک نمونه قرص نان تقریباً $12 \times 12 \times 24$ cm است و استفاده از یک اندازه بخشی $2 \times 2 \times 2$ cm (کلاً ۴۳۲ بخش) و فرض اینکه ۱۵ بخش از اینها به شکل تصادفی انتخاب و هموزن شده‌اند، محاسبه و نشان داده شدند.

سناریوی (a):

ماده به یک رویه وسیع تک (در بالا) در نمونه محدود می‌شود. بنابراین مقدار L_2 به خاطر l_2 صفر و L_1 برابر ۱ خواهد شد. هر بخش، شامل قسمتی از سطح بالای نمونه دارای مقدار l_1 ماده خواهد بود. برای ابعاد ارائه شده، به طور مسلم یک بخش از ۶ بخش (2/12)، برای این قضیه کافی خواهد بود. از طرف دیگر p_1 برابر $\frac{1}{6}$ یا 0.167 و l_1 برابر $\frac{x}{72}$ (یعنی ۷۲ بخش «بالای نمونه» وجود دارد).

این وضع منجر به مقادیر زیر خواهد شد:

$$\mu = 15 \times 0.167 \times l_1 = 2.5l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.167 \times (1 - 0.17) \times l_1^2 = 2.08l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{2.08l_1^2} = 1.44l_1$$

$$\Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0.58$$

نکته: برای محاسبه مقدار X در کل نمونه، μ در عدد $\frac{432}{15}$ ضرب شده و منجر به تخمین متوسط X بدین شکل خواهد شد:

$$X = \frac{432}{15} \times 2.5 \times l_1 = 72 \times \frac{x}{72} = X$$

این نتیجه، نوع خاصی از نمونه‌برداری تصادفی می‌باشد.

واقع‌بینانه در سناریوی (c)، به مقادیر $\frac{\sigma}{\mu}$ بالاتر از مقدار 0.09 منجر نخواهند شد.

نکته: در این مورد، کاهش در عدم قطعیت از این وضع ناشی می‌شود که ناهمگنی در مقایسه با بخش برداشته شده برای همگن‌سازی در مقیاس کوچکتری ایجاد می‌شود. به طور کلی، این وضع منجر به کاهش سهم مربوطه در عدم قطعیت خواهد شد. یعنی برای مواردی که در آنها تعداد زیادی انکلوزیون‌های کوچک وجود دارد که شامل مقادیر نامتناسب از ماده مورد نظر می‌باشند، (مثل دانه‌هایی که درون توده یک نان به دام می‌افتند) نیاز به مدل‌سازی اضافی نیست. اگر احتمال وجود یک چنین انکلوزیونی در بخش‌های برداشته شده از نمونه برای همگن‌سازی به اندازه کافی بزرگ باشد، سهم عدم قطعیت از هیچکدام از سناریوهای محاسبه شده قبلی در بالا تجاوز نخواهد کرد.

بیرونی‌تر شامل ۵۰٪ از ماده در «مرکز» و ۵۰٪ از ماده در بخش‌های «بیرونی‌تر» نمونه باشند، خواهیم داشت:

$$l_1 = 2 \times l_2 \Rightarrow l_1 = \frac{x}{296}$$

$$\mu = 15 \times 0.37 \times (l_1 - l_2) + 15 \times l_2$$

$$= 15 \times 0.37 \times l_2 + 15 \times l_2 = 20.6l_2$$

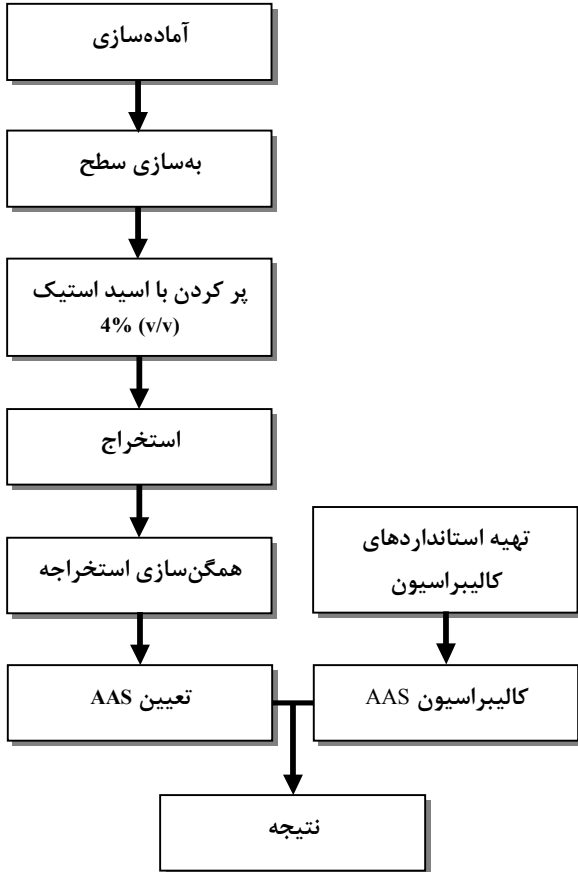
$$\sigma^2 = 15 \times 0.37 \times (1 - 0.37) \times (l_1 - l_2)^2 = 3.5l_2^2$$

$$\frac{1.87}{20.6} = 0.09 \text{ در نتیجه RSD عبارت خواهد شد:}$$

در مدل اخیر، مقدار به دست آمده تا عمق یک سانتیمتری نمونه مطابقت دارد، که در واقع ماده مورد نظر از آن عمق، از درون نمونه پرت شده است. آزمون نمونه‌های نان نوعی، ضخامت پوسته یک سانتیمتری یا کمتر را نشان می‌دهد و با فرض اینکه این عمق، عمقی باشد که ماده مورد نظر از آنجا پرت شده (تشکیل پوسته خود باعث مهار پرت ماده زیر این عمق می‌شود)، این نتیجه حاصل می‌شود که تغییرات

مثال A5: تعیین کادمیم آزاد شده از ظروف سرامیکی به کمک طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)
خلاصه

شکل A5.1: روش فلز قابل استخراج



هدف:

مقدار کادمیم آزاد شده از ظروف سرامیکی با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی تعیین می‌شود. روش به کار برده شده، متد استاندارد تعریف شده BS 6748 و دستورالعمل شورای مربوطه 84/500/EEC می‌باشد.

روش اندازه‌گیری:

مراحل مختلف در تعیین مقدار کادمیم آزاد شده از ابزار سرامیکی در فلوجارت (شکل A5.1) ارائه شده است.

اندازه‌ده:

اندازه‌ده، جرم کادمیم آزاد شده به ازای واحد سطح بر طبق BS 6748 بوده و برای یک آیتم آزمایشی خاص از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp} \text{ mg dm}^{-2}$$

متغیرها در جدول A5.1 توضیح داده شده‌اند.

شناسایی منابع عدم قطعیت:

منابع عدم قطعیت مرتبط در دیاگرام علت و معلولی شکل A5.2 نشان داده شده‌اند.

تعیین کمی منابع عدم قطعیت:

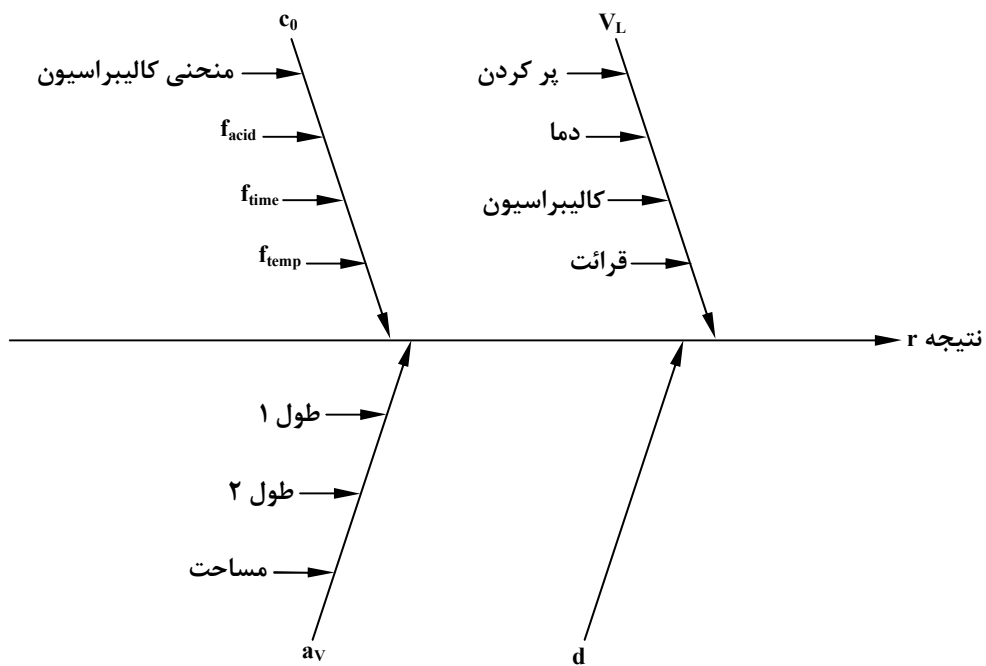
اندازه‌های سهم‌های مختلف در جدول A5.1 ارائه شده و به صورت دیاگرام در شکل A5.2 نشان داده شده است.

جدول A5.1: عدم قطعیت‌های موجود در تعیین کادمیم قابل استخراج

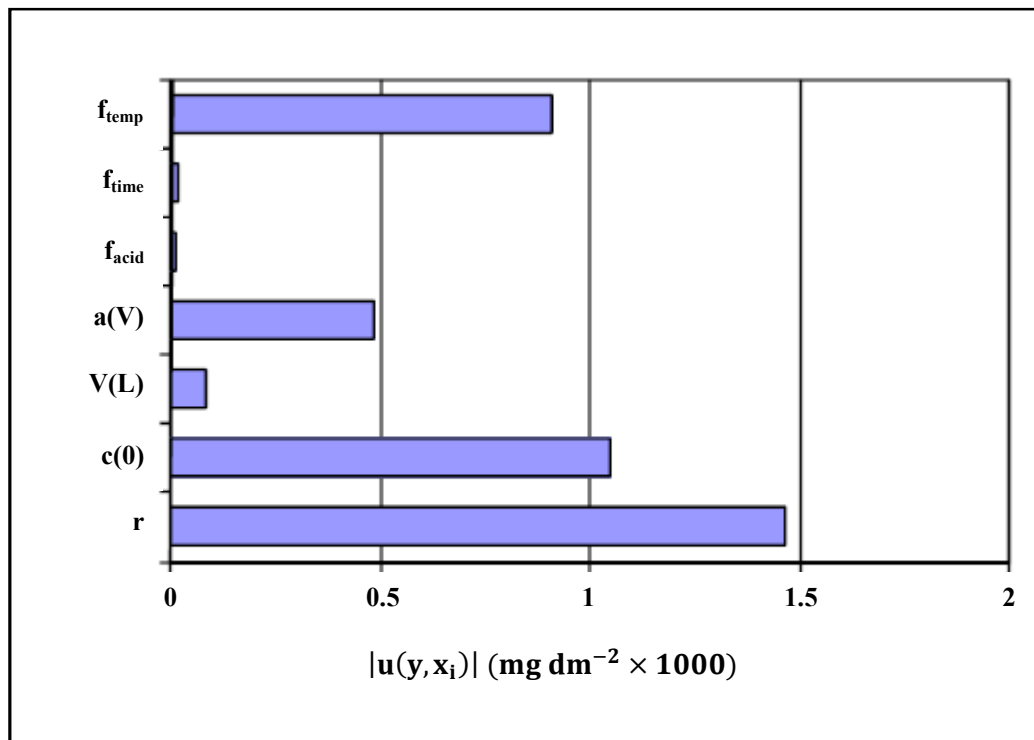
	توصیف	مقدار x	عدم قطعیت استاندارد u(x)	عدم قطعیت استاندارد نسبی u(x)/x
c_0	مقدار کادمیم در محلول استخراجی	0.26 mg L^{-1}	0.018 mg L^{-1}	0.069
d	فاکتور رقیق‌سازی (اگر استفاده شود)	1.0 نکته ^۱	0 نکته ^۱	0 نکته ^۱
V_L	حجم استخراج	0.332 L	0.0018 L	0.0054
a_v	مساحت سطح مایع	5.73 dm^2	0.19 dm^2	0.033
f_{acid}	اثر غلظت اسید	1.0	0.0008	0.0008
f_{time}	اثر مدت زمان	1.0	0.001	0.001
f_{temp}	اثر دما	1.0	0.06	0.06
r	جرم کادمیم استخراجی به ازای واحد سطح	0.015 mg dm^{-2}	$0.0014 \text{ mg dm}^{-2}$	0.092

نکته ۱: هیچگونه رقیق‌سازی در این نمونه انجام نشده و d دقیقاً برابر با 1.0 است.

شکل A5.2: منابع عدم قطعیت در تعیین کادمیم قابل استخراج



شکل A5.3: عدم قطعیت‌ها در تعیین Cd قابل استخراج



مقادیر $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ از جدول A5.4 گرفته شده‌اند.

مثال A5: تعیین کادمیم آزاد شده از ظروف سرامیکی با طیف‌سنجی جذب اتمی. بحث جامع

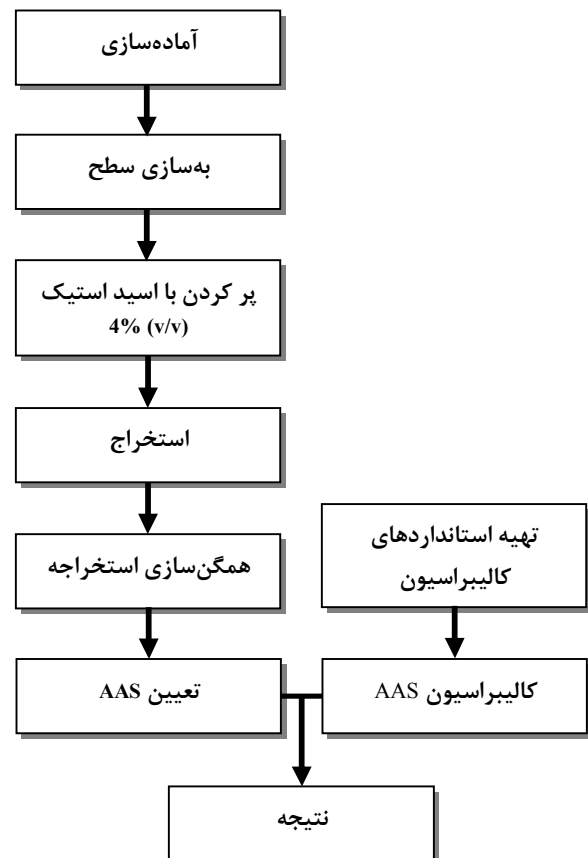
A5.1: مقدمه

این مثال، تخمین عدم قطعیت از یک متد تعریف شده عملیاتی (تجربی) را نشان می‌دهد. در اینجا، تعیین فلز آزاد شده از آیتم «دسته‌بندی ۱» ابزار سرامیکی براساس BS 6748 مطرح می‌شود که از دستورالعمل انجمن 84/500/EEC نیز تبعیت می‌کند. آزمون برای تعیین طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) مقدار سرب یا کادمیم استخراج شده از سطح ظروف سرامیکی به کار می‌رود که با محلول آبکی 4% (v/v) استیک اسید انجام می‌شود. انتظار می‌رود که نتایج به دست آمده از این روش آنالیزی تنها با نتایج به دست آمده از متد یکسان قابل مقایسه باشند.

A5.2 - گام ۱: تعریف

روش اجرایی کامل توسط استاندارد بریتانیایی BS 6748:1986 با عنوان «حدود فلز آزاد شده از ظروف سرامیکی، ظروف شیشه‌ای، ظروف سرامیکی شیشه‌ای و ظروف لعاب شیشه‌ای» ارائه شده و بدین ترتیب ویژگی‌های اندازه‌دهنده مشخص خواهد شد. در اینجا تنها یک توصیف کلی ارائه شده است.

شکل A5.4: روش اجرایی فلز قابل استخراج



A5.2-1: ویژگی‌های واکنشگرها و دستگاه‌ها

ویژگی‌های واکنشگرهایی که مطالعه عدم قطعیت را تحت تأثیر قرار می‌دهند عبارتند از:

- محلول تازه تهیه شده ۰.۴٪ حجمی - حجمی استیک اسید گلاسیال با رقیق‌سازی 40mL از استیک اسید تا حجم ۱ لیتر
- یک محلول سرب استاندارد $1000 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ در استیک اسید ۰.۴٪ حجمی - حجمی
- محلول کادمیم استاندارد $500 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$ در استیک اسید ۰.۴٪ حجمی - حجمی

لوازم آزمایشگاهی شیشه‌ای می‌بایست حداقل کلاس B بوده و حین اجرای روش آزمایش، مقادیر قابل تشخیص سرب یا کادمیم را در استیک اسید ۰.۴٪ حجمی - حجمی آزاد نکنند. طیف‌سنج جرم اتمی نیز می‌بایست دارای حدود تشخیص حداکثر 0.2 mg L^{-1} برای سرب و 0.02 mg L^{-1} برای کادمیم باشد.

A5.2-2: روش اجرایی

روش عمومی به صورت شماتیک در شکل A5.4 نشان داده شده است. ویژگی‌های تأثیرگذار بر تخمین عدم قطعیت عبارتند از:

(i) نمونه در دمای بین $22 \pm 2^\circ \text{C}$ برای شرایط آزمایش آماده می‌شود. هر جا که نیاز باشد (کالاهای «دسته‌بندی ۱» همانند این مثال) مساحت سطح تعیین می‌شود. در این مثال، مساحت سطح 5.73 dm^2 به دست آمد (جدول A5.1 و جدول A5.3 شامل مقادیر آزمایشگاهی برای مثال می‌باشد).

(ii) نمونه آماده شده با محلول ۰.۴٪ حجمی - حجمی اسید در دمای $22 \pm 2^\circ \text{C}$ تا درون 1mm از نقطه سرریز اندازه‌گیری شده از دوره بالایی نمونه و یا تا میزان 6mm از لبه انتهایی یک نمونه با دوره پهن یا شیب‌دار پر می‌شود.

(iii) مقدار استیک اسید ۰.۴٪ حجمی - حجمی لازم یا مورد استفاده تا صحت $\pm 2\%$ (در این مثال، ۳۳۲ میلی‌لیتر استیک اسید استفاده شد) ثبت می‌شود.

(iv) به نمونه اجازه داده می‌شود تا در دمای $22 \pm 2^\circ \text{C}$ به مدت ۲۴ ساعت (در تاریکی چنانچه کادمیم تعیین شود) و با احتیاط لازم برای جلوگیری از آفت ناشی از تبخیر باقی بماند.

در اینجا پارامترهای اضافی عبارتند از:

r: جرم Cd یا Pb استخراج شده به ازای واحد سطح
[mg dm⁻²]

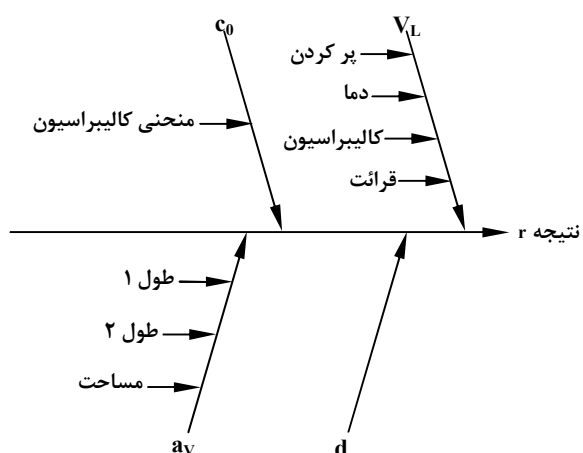
V_L: حجم استخراج [L]

a_v: مساحت سطح هلالی مایع [dm²]

d: فاکتور رقیق‌سازی نمونه

قسمت اول معادله بالا از اندازه‌دهی برای طراحی دیاگرام پایه علت و معلولی استفاده می‌شود (شکل A5.5).

شکل A5.5: دیاگرام علت و معلولی اولیه



هیچگونه ماده مرجع گواهی‌دار برای این متد تجربی جهت برآورد عملکرد آزمایشگاهی وجود ندارد. لذا تمام کمیت‌های تأثیرگذار عملی نظیر دما، زمان پروسه استخراج و غلظت اسید می‌بایست لحاظ شوند. برای لحاظ کردن کمیت‌های تأثیرگذار اضافی، معادله با فاکتورهای تصحیح مربوطه بسط‌یافته و خواهیم داشت:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp}$$

این فاکتورهای اضافی در دیاگرام علت و معلولی تجدید نظر شده در شکل A5.6 نیز گنجانده می‌شوند. در اینجا آنها به شکل عوامل مؤثر بر C₀ نشان داده شده‌اند.

نکته: آزادی عمل در دمای مجاز ارائه شده در استاندارد، موردی از عدم قطعیت بوده که در نتیجه تعریف ناقص اندازه‌دهی ایجاد می‌شود. با در نظر گرفتن دما، امکان تخمین گستره‌ای از نتایج گزارش شده‌ی مطابق با متد تجربی به وجود می‌آید. به خصوص توجه داشته باشید که تغییرات در نتیجه، ناشی از دماهای عملیاتی مختلف درون گستره، نمی‌توانند به طور منطقی به شکل بایاس توضیح داده شوند، چرا که آنها در واقع نتایج به دست آمده بر اساس خود تعریف می‌باشند.

v) پس از این مدت، محلول برای همگن‌سازی به اندازه‌ی کافی هم خورده، یک بخش آزمایشی برداشته شده و در صورت نیاز با یک فاکتور d رقیق و با استفاده از طول موج مناسب توسط جذب اتمی آنالیز می‌شود. در این مثال، از منحنی کالیبراسیون کمترین مربعات استفاده می‌شود.

v_i) نتیجه محاسبه شده (پایین را ببینید) و به صورت مقدار سرب و یا کادمیم در حجم کل محلول استخراجی به شکل میلی‌گرم‌های سرب یا کادمیم به ازای دسی‌متر مربع مساحت سطح برای کالاهای دسته‌بندی ۱ و یا به شکل میلی‌گرم‌های سرب یا کادمیم در لیتر حجم برای کالاهای دسته‌بندی ۲ و ۳ گزارش می‌شود.

نکته: کپی‌های کامل BS 6748:1986 را می‌توان از طریق پست و از بخش خدمات مشتری BSI، به آدرس: ۳۸۹ - خیابان چیسویک - لندن - W4 4AL - انگلستان و شماره تلفن: 208 996 9001 (0) 44+ به دست آورد.

A5.3 - گام ۲: شناسایی و تجزیه و تحلیل منابع عدم قطعیت

گام ۱ به توصیف متد تجربی می‌پردازد. اگر یک چنین متدی درون محدوده کاربردی تعریف شده خود استفاده شود، بایاس متد صفر تعریف می‌شود. بنابراین تخمین بایاس به عملکرد آزمایشگاه مرتبط بوده و ربطی به بایاس ذاتی متد ندارد. از آنجا که هیچگونه ماده مرجع گواهی‌دار برای این متد استاندارد در دسترس نیست، کنترل کلی بایاس به کنترل پارامترهای متد تأثیرگذار در نتیجه مرتبط می‌باشد. کمیت‌های این تأثیرات عبارتند از زمان، دما، جرم، حجم‌ها و غیره.

غلظت C₀ سرب یا کادمیم در استیک اسید پس از رقیق‌سازی با طیفسنجی جرم اتمی تعیین و با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1} \text{ mg L}^{-1}$$

در اینجا

C₀: غلظت سرب یا کادمیم در محلول استخراجی [mg L⁻¹]

A₀: جذب فلز در استخراج نمونه

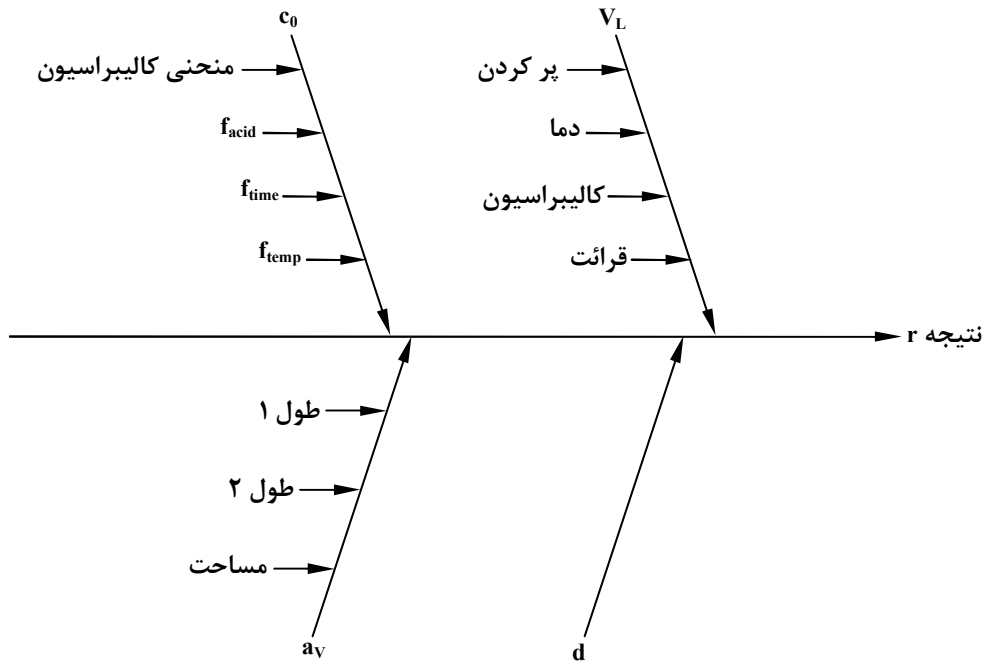
B₀: عرض از مبدأ منحنی کالیبراسیون

B₁: شیب منحنی کالیبراسیون

برای ظروف دسته‌بندی ۱، نتایج متد تجربی می‌بایست به شکل جرم r سرب یا کادمیم استخراج شده به ازای واحد سطح بیان شوند. r با معادله زیر ارائه می‌شود:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d = \frac{V_L \cdot (A_0 - B_0)}{a_v \cdot B_1} \cdot d \quad \text{mg dm}^{-2}$$

شکل A5.6: دیاگرام علت و معلولی با فرض‌های پنهان اضافه شده (فاکتورهای تصحیح)



ثابت شود. در عمل استفاده از یک استوانه مدرج منجر به نادرستی حدود 1% (یعنی $0.01V_L$) خواهد شد. عدم قطعیت با فرض توزیع مثلثی محاسبه می‌شود.

کالیبراسیون: حجم، بر اساس مشخصات سازنده برای یک استوانه مدرج 500mL، درون گستره $\pm 2.5\text{mL}$ کالیبره می‌شود. عدم قطعیت استاندارد با فرض توزیع مثلثی محاسبه می‌شود.

در این مثال حجم ۳۳۲ میلی‌لیتر بوده و چهار مؤلفه عدم قطعیت به شکل زیر با هم ترکیب می‌شوند:

$$u(V_L) = \sqrt{\left(\frac{0.005 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0.08)^2 + \left(\frac{0.01 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2.5}{\sqrt{6}}\right)^2} = 1.83\text{mL}$$

غلظت کادمیم c_0 :

مقدار کادمیم استخراج شده با کمک یک منحنی کالیبراسیون تهیه شده دستی محاسبه می‌شود. بدین منظور، پنج استاندارد کالیبراسیون با غلظت‌های 0.1mgL^{-1} ، 0.3mgL^{-1} ، 0.5mgL^{-1} ، 0.7mgL^{-1} و 0.9mgL^{-1} از یک استاندارد مرجع کادمیم به غلظت $500 \pm 0.5\text{mgL}^{-1}$ تهیه شدند. منحنی کالیبراسیون از روش برازش خط مستقیم کمترین مربعات و با فرض اینکه عدم قطعیت‌های مقادیر روی محور طول‌ها به طور قابل ملاحظه کوچکتر از عدم قطعیت مقادیر روی محور عرض‌ها می‌باشند، تهیه شد.

بنابراین روش‌های محاسبه عدم قطعیت معمول برای c_0 تنها

A5.4 - گام ۳: تعیین کمی منابع عدم قطعیت

هدف این گام تعیین کمی منابع عدم قطعیت شناسایی شده در مرحله قبل می‌باشد. این کار را می‌توان یا از طریق استفاده از داده‌های آزمایشی، یا از طریق فرض‌های مناسب انجام داد.

فاکتور رقت d:

در این مثال، به هیچ‌گونه رقیق‌سازی برای محلول استخراجی نیاز نمی‌باشد. لذا هیچ‌گونه سهم عدم قطعیت برای آن لحاظ نمی‌شود.

حجم V_L :

پر کردن: مدت تجربی مستلزم پر کردن ظرف «تا درون یک میلی‌متری از لبه ظرف» یا برای یک ظرف کم‌عمق با دوره شیب‌دار، تا درون ۶ میلی‌متری از لبه ظرف می‌باشد. برای یک ظرف تقریباً استوانه‌ای شکل مربوط به لوازم آشپزخانه یا ظرف نوشیدنی نوعی، 1mm بیانگر حدود 1% ارتفاع ظرف می‌باشد. بنابراین ظرف می‌بایست تا مقدار $99.5 \pm 0.5\%$ (یعنی V_L تقریباً حدود 0.995 ± 0.005 حجم ظرف خواهد شد) پر شود.

دما: دمای استیک اسید می‌بایست $22 \pm 2^\circ\text{C}$ باشد. این گستره دما منجر به یک عدم قطعیت در حجم می‌شود و این به خاطر انبساط حجم قابل ملاحظه مایع در مقایسه با ظرف می‌باشد. عدم قطعیت استاندارد یک حجم 332mL، با فرض توزیع دمای مستطیلی عبارت است از $\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 332 \times 2}{\sqrt{3}} = 0.08\text{mL}$

قرائت: حجم V_L استفاده شده می‌بایست تا درون مقدار 2%

نتایج برازش خط مستقیم کمترین مربعات، با ضریب همبستگی $r = 0.997$ عبارت است از: خط برازش شده در شکل A5.7 با انحراف استاندارد مانده $S = 0.005486$. هر چند دلیلی برای وجود مقدار کمی خمیدگی وجود دارد، با این حال مدل خطی و انحراف استاندارد باقیمانده برای هدف مورد نظر ما کافی بودند.

جدول A5.2: نتایج کالیبراسیون

غلظت [mg L^{-1}]	جذب (تکرارها)		
	1	2	3
0.1	0.028	0.029	0.029
0.3	0.084	0.083	0.081
0.5	0.135	0.131	0.133
0.7	0.180	0.181	0.183
0.9	0.215	0.230	0.216

محلول استخراج حقیقی، دو بار اندازه‌گیری شده و منجر به غلظت c_0 ، 0.26 mg L^{-1} شد. محاسبه عدم قطعیت $u(c_0)$ مرتبط با روش برازش خط مستقیم حداقل مربعات به طور کامل در پیوست E.4 آورده شده است. لذا در اینجا تنها توضیح کوتاهی از مراحل محاسباتی مختلف ارائه خواهد شد. برای $u(c_0)$ داریم:

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{XX}}}$$

$$u(c_0) = \frac{0.005486}{0.241} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0.26 - 0.5)^2}{1.2}}$$

$$\Rightarrow u(c_0) = 0.018 \text{ mg L}^{-1}$$

بیانگر عدم قطعیت ناشی از تغییر تصادفی در مقدار جذب بوده و عدم قطعیت مربوط به استانداردهای کالیبراسیون و یا همبستگی‌های اجتناب‌ناپذیر القا شده توسط رقیق‌سازی‌های پی در پی از محلول ذخیره مادر یکسان را منعکس نمی‌کنند. پیوست E.3، راهنمای لازم در مورد محاسبه عدم قطعیت‌های موجود در مقادیر مرجع را در صورت نیاز در اختیار خواننده می‌گذارد. هر چند در این مثال، عدم قطعیت استانداردهای کالیبراسیون به اندازه‌ی کافی کوچک بوده و از آنها چشم‌پوشی می‌شود.

پنج استاندارد کالیبراسیون سه‌بار اندازه‌گیری شدند (نتایج در جدول A5.2).

منحنی کالیبراسیون با معادله زیر داده می‌شود:

$$A_i = c_i + B_1 + B_0 + e_i$$

در اینجا

A_i : آمین اندازه‌گیری جذب

c_i : غلظت استاندارد کالیبراسیون مطابق با آمین اندازه‌گیری

جذب

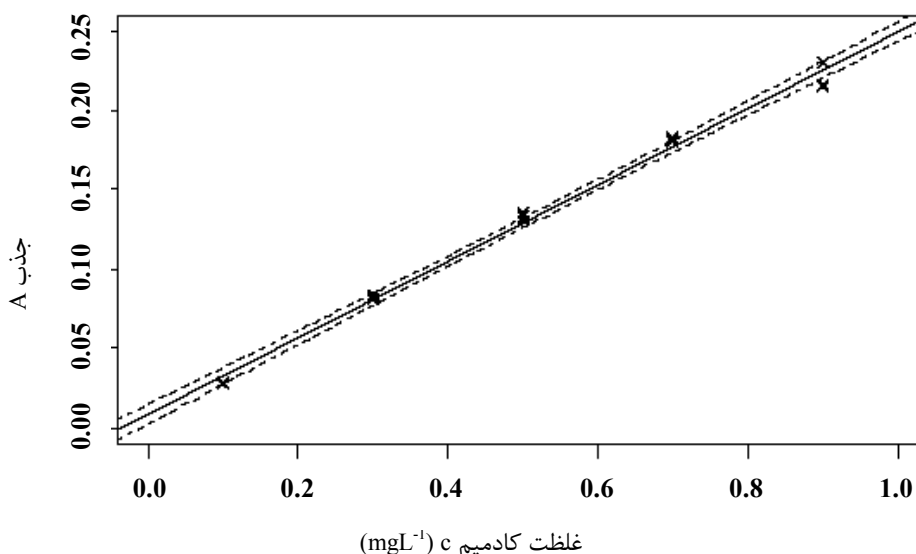
B_1 : شیب

B_0 : عرض از مبدأ

e_i : خطای باقیمانده

	مقدار	انحراف استاندارد
B_1	0.2410	0.0050
B_0	0.0087	0.0029

شکل A5.7: برازش خط مستقیم حداقل مربعات و بازه‌های عدم قطعیت برای تعیین‌های دوبار تکرار



نقطه‌چین‌ها بازه اطمینان ۹۵٪ را برای خط نشان می‌دهند.

انحراف استاندارد مانده S به شکل زیر محاسبه می‌شود:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n-2}} = 0.005486$$

(که دارای واحد mg L^{-1} می‌باشد) و

$$S_{XX} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 1.2$$

(که دارای واحد $(\text{mg L}^{-1})^2$ می‌باشد).

در اینجا

B_1 : شیب

P: تعداد اندازه‌گیری‌ها برای تعیین c_0

n: تعداد اندازه‌گیری‌ها برای کالیبراسیون

c_0 : غلظت کادمیم تعیین شده از محلول استخراجی

\bar{c} : مقدار متوسط استانداردهای کالیبراسیون مختلف (n تعداد اندازه‌گیری)

i: اندیس تعداد استانداردهای کالیبراسیون

j: اندیس تعداد اندازه‌گیری‌ها برای به دست آوردن منحنی کالیبراسیون

مساحت a_v :

اندازه‌گیری طول: براساس دستورالعمل 84/500/EEC، مساحت سطح یک آیتم دسته‌بندی ۱، به صورت مساحت سطح هلالی مایع تشکیل شده حین پر شدن لحاظ می‌شود. مساحت سطح کل a_v برای ظرف نمونه از قطر اندازه‌گیری شده $d = 2.7\text{dm}$ و رابطه زیر محاسبه شد.

$$a_v = \pi \frac{d^2}{4} = 3.142 \times \left(\frac{2.77}{2}\right)^2 = 5.73\text{dm}^2$$

از آنجا که آیتم مورد نظر تقریباً مدور می‌باشد، تخمین زده می‌شود که اندازه‌گیری‌ها درون 2mm و در 95% اطمینان قرار بگیرند. این وضع منجر به عدم قطعیت اندازه‌گیری بُعدی تخمینی به مقدار 1mm (0.01dm)، پس از تقسیم عدد 95% بر 1.96 می‌شود. محاسبه سطح، شامل مربع قطر d بوده و در نتیجه عدم قطعیت مرکب نمی‌تواند با به کارگیری قوانین ساده بخش ۸.۲.۶ به دست آید. لذا لازم است که عدم قطعیت استاندارد مساحت کل ناشی از عدم قطعیت d با به کارگیری متد پاراگراف ۸.۲.۲ و یا با استفاده از متدهای عددی به دست آید. با استفاده از متد کراگتن (پیوست E.2) عدم قطعیت استاندارد a_v ناشی از عدم قطعیت d، عدد 0.042dm^2 خواهد شد.

اثر شکل روی تخمین مساحت: از آنجا که آیتم آزمایشی شکل هندسی منظم و کامل ندارد، لذا در هر محاسبه مساحت، عدم قطعیت وجود خواهد داشت، در این مثال، تخمین زده می‌شود که سهم آن یک ۵٪ اضافی در اطمینان ۹۵٪ خواهد شد، بدین معنی که یک عدم قطعیت استاندارد در مساحت $0.146\text{dm}^2 = 5.73 \times \frac{0.05}{1.96}$ به وجود خواهد آمد. حال این دو سهم عدم قطعیت با یکدیگر ترکیب شده و داریم:

$$u(a_v) = \sqrt{0.042^2 + 0.146^2} = 0.19\text{dm}^2$$

اثر دما f_{temp} :

مطالعات زیادی در رابطه با اثر دما روی فلز آزاد شده از ظروف سرامیکی انجام شده است. به طور کلی اثر دما چشمگیر بوده و یک افزایش تقریباً اکسیژن‌ناسیلی در میزان فلز آزاد شده تا رسیدن به مقادیر محدود با تغییر دما مشاهده می‌شود. تنها یک مطالعه، شاخص‌های مربوط به اثرات دما در گستره‌ی 20°C تا 25°C را ارائه می‌کند. از اطلاعات گرافیکی نتیجه می‌شود که تغییر در آزاد شدن فلز با دمای تقریبی نزدیک به 25°C تقریباً به شکل خطی بوده و با گرادیان تقریبی $5\%^\circ\text{C}^{-1}$ تغییر می‌کند. برای گستره‌ی $\pm 2^\circ\text{C}$ مجاز متد تجربی، این وضع منجر به فاکتور f_{temp} حدود 1 ± 0.1 می‌شود. تبدیل این رقم با فرض توزیع مستطیلی، عدم قطعیت استاندارد زیر را می‌دهد:

$$u(f_{\text{temp}}) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.06$$

اثر زمان f_{time} :

برای پروسه‌ی نسبتاً آرامی مثل استخراج، مقدار ماده استخراج شده به طور تقریبی با تغییرات کوچک زمانی متناسب می‌باشد. آقایان کرینیتز و فرانکو در طی ۶ ساعت آخر استخراج، متوجه تغییر متوسط در غلظت با مقدار 1.8mgL^{-1} در 86mgL^{-1} شدند، این رقم به معنای 0.3% بر ساعت می‌باشد. لذا برای زمان (24 ± 0.5) ساعت، غلظت c_0 نیاز به فاکتور تصحیح f_{time} به مقدار $1 \pm 0.0015 = 1 \pm (0.5 \times 0.003)$ دارد و با فرض توزیع مستطیلی منجر به عدم قطعیت استاندارد زیر خواهد شد:

$$u(f_{\text{time}}) = \frac{0.0015}{\sqrt{3}} \cong 0.001$$

غلظت اسید f_{acid} :

یک مطالعه در رابطه با اثر غلظت اسید روی سرب آزاد شده نشان داد که تغییر غلظت از 4% تا 5% (v/v) منجر به افزایش سرب آزاد شده از یک بیج سرامیکی خاص از مقدار 92.9mg L^{-1} تا 101.9mg L^{-1} می‌شد و این یعنی یک تغییر در f_{acid} به مقدار $\frac{(101.9-92.9)}{92.9} = 0.097$ یا رقمی نزدیک 0.1.

$$\frac{u_c(r)}{r} = \sqrt{\left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_L)}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u(a_v)}{a_v}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{acid})}{f_{acid}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{time})}{f_{time}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{temp})}{f_{temp}}\right)^2}$$

$$\frac{u_c(r)}{r} = \sqrt{0.069^2 + 0.0054^2 + 0.033^2 + 0.0008^2 + 0.001^2 + 0.06^2} = 0.097$$

$$\Rightarrow u_c(r) = 0.097r = 0.0015 \text{ mg dm}^{-2}$$

رویکرد صفحه گسترده ساده‌تر جهت محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب در جدول A5.4 نشان داده شده است. توصیف متد در پیوست E آورده شده است.

سهم‌های پارامترهای مختلف و کمیت‌های تأثیرگذار بر عدم قطعیت اندازه‌گیری در شکل A5.8 نشان داده شده و بزرگی هر یک از سهم‌ها (C13:H13 در جدول A5.4) با عدم قطعیت مرکب نیز (B16) مقایسه شده است.

عدم قطعیت بسط‌یافته $U(r)$ با به کار گرفتن فاکتور پوششی ۲، خواهد شد:

$$U_r = 0.0015 \times 2 = 0.003 \text{ mg dm}^{-2}$$

بنابراین مقدار کادمیم آزاد شده اندازه‌گیری شده بر طبق BS 6748:1986، $0.015 \pm 0.003 \text{ mg dm}^{-2}$ خواهد شد، که در اینجا عدم قطعیت بیان شده با استفاده از فاکتور پوششی ۲ محاسبه شده است.

A5.6: مراجع برای مثال ۵

1. B. Krinitz, V. Franco, J. AOAC **56** 869-875 (1973)
2. B. Krinitz, J. AOAC **61**, 1124-1129 (1978)
3. J. H. Gould, S. W. Butler, K. W. Boyer, E. A. Stelle, J. AOAC **66**, 610-619 (1983)
4. T. D. Seht, S. Sircar, M. Z. Hasan, Bull. Environ. Contam. Toxicol. **10**, 51-56 (1973)
5. J. H. Gould, S. W. Butler, E. A. Steele, J. AOAC **66**, 1112-1116 (1983)

مطالعه دیگر با استفاده از متد استخراج داغ، یک تغییر قابل مقایسه نشان داد (50% تغییر در سرب استخراج شده با تغییر غلظت اسید از 2 تا 6% (v/v)). با فرض تقریباً خطی این اثر با غلظت اسید، تغییر تخمینی f_{acid} به مقدار تقریبی 0.1% به ازای تغییر درصد حجمی - حجمی در غلظت اسید به دست آمد. در یک آزمایش جدا، غلظت و عدم قطعیت استاندارد مربوطه با استفاده از تیتراسیون با یک تیترا NaOH استاندارد شده $u=0.008\%$ (v/v)، $u=0.008\%$ (v/v) (3.996%) به دست آمد. با لحاظ کردن مقدار عدم قطعیت 0.008% v/v روی غلظت اسید، عدم قطعیت f_{acid} ، $0.008 \times 0.1 = 0.0008$ به دست می‌آید. از آنجا که عدم قطعیت غلظت اسید قبلاً به شکل عدم قطعیت استاندارد مطرح شد، این رقم می‌تواند به طور مستقیم به عنوان عدم قطعیت مرتبط با f_{acid} در نظر گرفته شود.

نکته: در اصل، مقدار عدم قطعیت، با این فرض که تنها مطالعه بالا به عنوان نماینده کل سرامیک‌ها به حساب آید، نیاز به تصحیح خواهد داشت. با این حال، مقدار به دست آمده در این مثال تخمین معقولی از بزرگی عدم قطعیت را در اختیار ما می‌گذارد.

A5.5 - گام ۴: محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب

مقدار کادمیم استخراج شده به ازای واحد سطح و فرض عدم رقیق‌سازی، با معادله زیر داده می‌شود:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp} \text{ mg dm}^{-2}$$

مقادیر میانی و عدم قطعیت‌های استانداردشان در جدول A5.3 جمع‌آوری شده‌اند. با استفاده از این مقادیر داریم:

$$r = \frac{0.26 \times 0.332}{5.73} \times 1.0 \times 1.0 \times 1.0 = 0.015 \text{ mg dm}^{-2}$$

جهت محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب از یک عبارت ضربی (مثل بالا) عدم قطعیت‌های استاندارد هر مؤلفه به شکل زیر نوشته می‌شوند:

جدول A5.3: مقادیر میانی و عدم قطعیت‌ها برای آنالیز کادمیم قابل استخراج

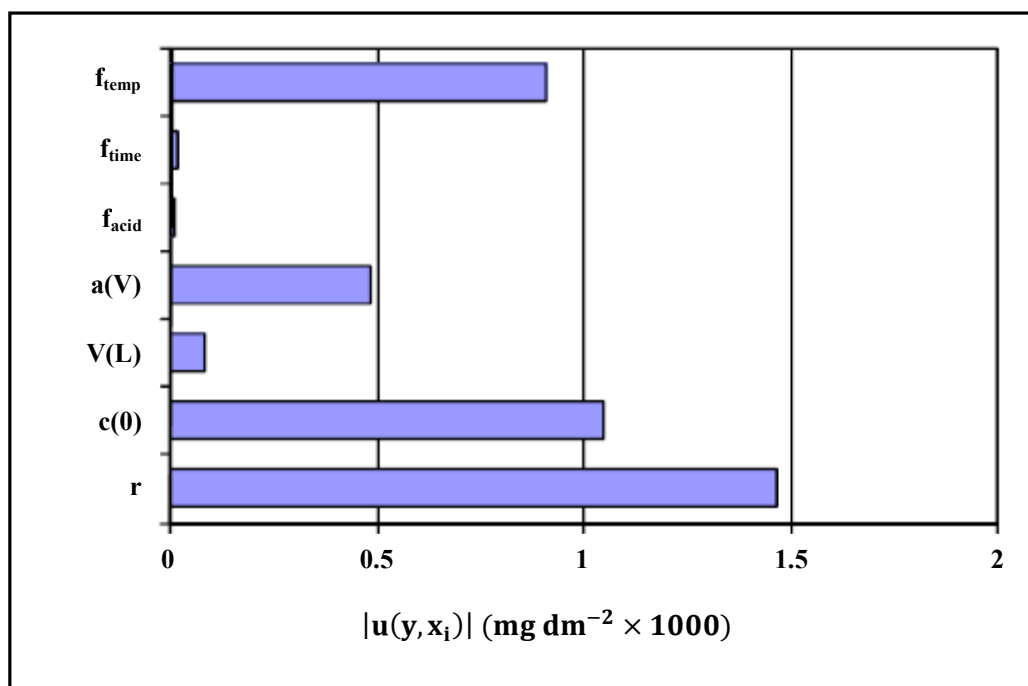
	توصیف	مقدار	عدم قطعیت استاندارد $u(x)$	عدم قطعیت استاندارد نسبی $u(x)/x$
c_0	مقدار کادمیم در محلول استخراجی	0.26 mg L^{-1}	0.018 mg L^{-1}	0.069
V_L	حجم استخراج	0.332 L	0.0018 L	0.0054
a_v	مساحت سطح مایع	5.73 dm^2	0.19 dm^2	0.033
f_{acid}	تأثیر غلظت اسید	1.0	0.0008	0.0008
f_{time}	تأثیر زمان	1.0	0.001	0.001
f_{temp}	تأثیر دما	1.0	0.06	0.06

جدول A5.4: محاسبه صفحه گسترده عدم قطعیت برای آنالیز کادمیم قابل استخراج

	A	B	C	D	E	F	G	H
1			c_0	V_L	a_v	f_{acid}	f_{time}	f_{temp}
2		مقدار	0.26	0.332	10.01	1	1	1
3		عدم قطعیت	0.018	0.0018	0.27	0.0008	0.001	0.06
4								
5	c_0	0.26	0.278	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
6	V_L	0.332	0.332	0.3338	0.332	0.332	0.332	0.332
7	a_v	5.73	5.73	5.73	5.92	5.73	5.73	5.73
8	f_{acid}	1	1	1	1	1.0008	1	1
9	f_{time}	1	1	1	1	1	1.001	1
10	f_{temp}	1	1	1	1	1	1	1.06
11								
12	r	0.015065	0.016108	0.015146	0.014581	0.015077	0.015080	0.015968
13	$u(y, x_i)$		0.001043	0.000082	-0.000483	0.000012	0.000015	0.000904
14	$\frac{u(y)^2}{u(y, x_i)^2}$	2.15E-06	1.09E-06	6.67E-09	2.34E-07	1.45E-10	2.27E-10	8.17E-07
15								
16	$u_c(r)$	0.001465						

مقادیر پارامترها در ردیف دوم از C2 تا H2 و عدم قطعیت‌های مربوطه در ردیف زیر (C3:H3) وارد می‌شوند. صفحه گسترده مقادیر را از (C2:H2) به ستون دوم (B5:B10) کپی‌برداری می‌کند. نتیجه (r) با استفاده از این مقادیر در B12 داده شده است. C5 مقدار c_0 از C2 به علاوه عدم قطعیت مربوطه را در C3 نشان می‌دهد. نتیجه محاسبه با استفاده از مقادیر C5:C10 در C12 داده شده است. ستون‌های D و H از روش مشابهی پیروی می‌کنند. ردیف ۱۳ (C13:H13) اختلاف‌های علامت‌دار ردیف ۱۲ (C12:H12) منهای مقدار داده شده در B12 را نشان می‌دهد. در ردیف ۱۴ (C14:H14) مقادیر ردیف ۱۳ (C13:H13) به توان دو رسیده و بعد جمع شده و مقدار B14 را نشان می‌دهد. B16 عدم قطعیت استاندارد مرکب را نشان می‌دهد که ریشه دوم B14 می‌باشد.

شکل A5.8: عدم قطعیت‌های موجود در تعیین کادمیم قابل استخراج



مقادیر $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ از جدول A5.4 گرفته شده‌اند.

مثال A6: تعیین فیبر خام در خوراک دام خلاصه

هدف:

توجیه پذیر می باشد. به طور کلی دیگر سهمها مهم نبودند. در مقادیر پایین لازم بود تا یک مقدار سهم اضافی برای روش خشکاندن ویژه لحاظ شود. تخمین های عدم قطعیت حاصل نوعی در جدول زیر (به شکل عدم قطعیت های استاندارد) ارائه شده اند (جدول A6.1).

تعیین فیبر خام با متد استاندارد نظارتی.

روش اندازه گیری:

روش اندازه گیری، یک روش استاندارد، شامل مراحل توصیفی در شکل A6.1 می باشد. این مراحل جهت تصحیح بلانک برای نمونه بلانک نیز تکرار می شوند.

اندازه ده:

میزان درصد فیبر نمونه به شکل وزنی C_{fibre} با معادله زیر محاسبه می شود:

$$C_{\text{fibre}} = \frac{(b-c) \times 100}{a}$$

در اینجا

a: جرم (g) نمونه (تقریباً 1g)

b: کاهش جرم (g) پس از خاکسترگذاری حین تعیین

c: کاهش جرم (g) پس از خاکسترگذاری حین آزمون بلانک

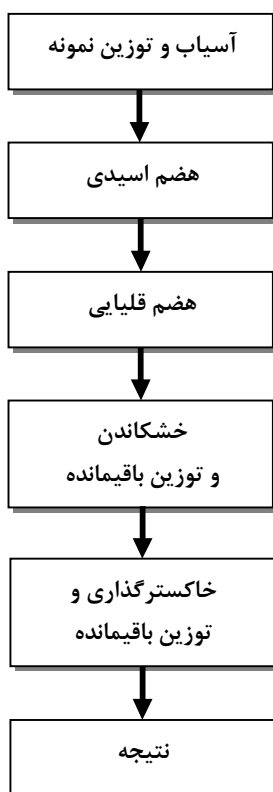
شناسایی منابع عدم قطعیت:

یک دیاگرام کامل علت و معلولی در شکل A6.9 ارائه شده است.

تعیین کمی مؤلفه های عدم قطعیت:

آزمایش ها نشان دادند که متد انجام شده درون سازمانی به طور کامل با داده های تجدیدپذیری مطالعه مشترک

شکل A6.1: تعیین فیبر



جدول A6.1: عدم قطعیت های استاندارد مرکب

مقدار فیبر (% m/m)	عدم قطعیت استاندارد $u_c(C_{\text{fibre}})$ (% m/m)	عدم قطعیت استاندارد نسبی $u_c(C_{\text{fibre}}) / C_{\text{fibre}}$
2.5	$\sqrt{0.29^2 + 0.115^2} = 0.31$	0.12
5	0.4	0.08
10	0.6	0.06

مثال A6: تعیین فیبر خام در خوراک دام. بحث جامع

A6.1: مقدمه

(v) خشکاندن در یک دمای استاندارد تا رسیدن به وزن ثابت («وزن ثابت» درون مدت منتشر شده تعریف نمی‌شود، همینطور دیگر شرایط خشکاندن مثل سیرکولاسیون هوا یا بخش باقیمانده)

(vi) ثبت وزن باقیمانده خشک

(vii) خاکسترگذاری در دمای بیان شده تا «وزن ثابت» (در عمل دمای خاکسترگذاری برای یک زمان تنظیمی پس از مطالعات درون سازمانی به دست می‌آید)

(viii) توزین باقیمانده خاکستر و محاسبه مقدار فیبر از روی اختلاف وزن، پس از کسر وزن باقیمانده به دست آمده برای بوته بلانک

اندازه‌ده:

مقدار فیبر به شکل درصد وزنی در نمونه، C_{fibre} با معادله زیر داده می‌شود:

$$C_{\text{fibre}} = \frac{(b-c) \times 100}{a}$$

در اینجا

a: جرم نمونه. تقریباً 1g نمونه برای آنالیز برداشته می‌شود.

b: افت جرم (g) پس از خاکسترگذاری حین تعیین

c: افت جرم (g) پس از خاکسترگذاری حین آزمون بلانک

A6.3 - گام ۲: شناسایی و تجزیه و تحلیل منابع عدم قطعیت
گستره‌ای از منابع عدم قطعیت شناسایی شدند. این منابع در دیاگرام علت و معلول برای مدت نشان داده شده‌اند (شکل A6.9 را ببینید). این دیاگرام جهت حذف تکرارها، ساده‌سازی شد (پیوست D). لذا حذف مؤلفه‌های بی‌معنا (به خصوص کالیبراسیون و خطی بودن ترازو) منجر به دیاگرام علت و معلولی شکل A6.10 شد. از آنجا که داده‌های مطالعاتی درون سازمانی و مشترک قبلی برای مدت در دسترس بودند و استفاده از این داده‌ها به طور ویژه با تخمین سهم‌های مختلف عدم قطعیت مرتبط می‌باشند، لذا در ادامه بیشتر مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت.

فیبر خام در محدوده کاری متد به شکل مقدار مواد آلی فاقد چربی تعریف می‌شود که در محیط اسیدی و قلیایی نامحلول می‌باشد. روش استاندارد بوده و نتایج آن به صورت مستقیم استفاده می‌شوند. تغییرات در روش، اندازه‌ده را تغییر داده و در نتیجه این مثالی از یک متد (تجربی) تعریف شده عملیاتی می‌باشد.

داده‌های آزمایشی مشترک (تکرارپذیری و تجدیدپذیری) برای این متد قانونی در دسترس بودند. آزمایش‌های دقت توصیف شده، به عنوان بخشی از برآورد درون سازمانی عملکرد متد به کار گرفته شدند. ماده مرجع مناسب (یعنی ماده دارای گواهی با متد یکسان) و قابل دسترس برای این متد وجود ندارد.

A6.2 - گام ۱: تعریف

تعریف اندازه‌ده برای متدهای آنالیزی طولانی به بهترین شکل با توصیف جامع مراحل مختلف متد آنالیزی و نوشتن معادله اندازه‌ده امکان‌پذیر خواهد شد.

روش اجرایی:

روش، شامل یک هضم پیچیده، فیلتراسیون، خشکاندن، خاکسترگذاری و توزین می‌باشد که این مراحل برای یک بوته بلانک نیز انجام شده و در شکل A6.2 خلاصه آن ارائه شده است. هدف، هضم قسمت عمده ترکیبات سازنده و بر جای ماندن مواد هضم نشده می‌باشد. ماده آلی خاکستر شده و باقیمانده معدنی بر جای می‌ماند. اختلاف بین وزن باقیمانده آلی/معدنی خشک و وزن باقیمانده خاکستر «مقدار فیبر» خواهد شد. مراحل اصلی عبارتند از:

(i) آسیاب نمونه و عبور آن از الک با مش 1mm

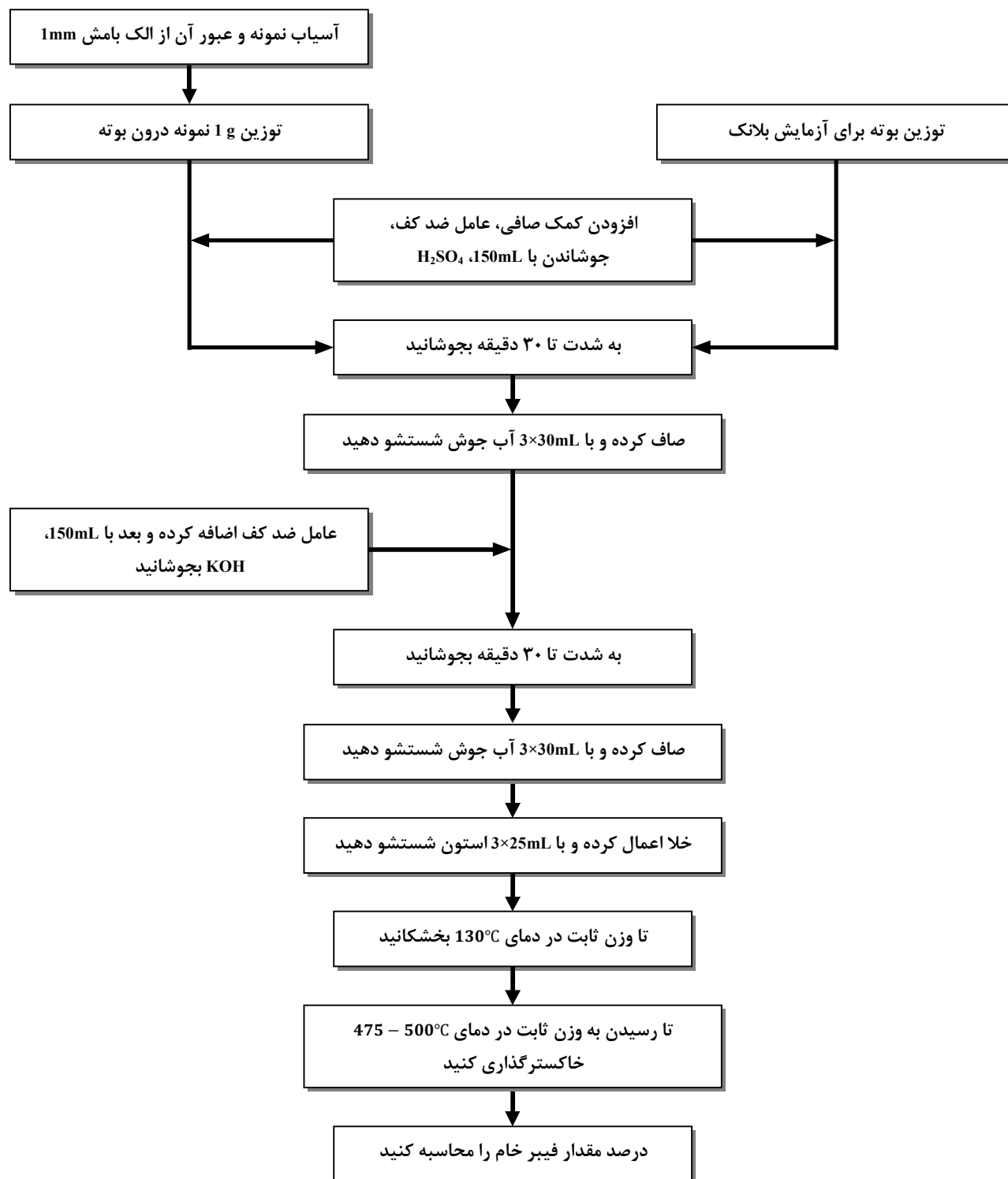
(ii) توزین ۱ گرم نمونه درون بوته‌ی وزن شده

(iii) افزودن مجموعه‌ای از واکنشگرهای هضم اسیدی با غلظت‌ها و حجم‌های بیان شده، جوشاندن برای زمان

مشخص و استاندارد، فیلتراسیون و شستشوی باقیمانده

(iv) افزودن واکنشگرهای هضم قلیایی استاندارد و جوشاندن تا زمان مورد نیاز، فیلتراسیون، شستشو و آبکشی با استون

شکل A6.2: فلودیاگرام نشان‌دهنده مراحل متد نظارتی برای تعیین فیبر در خوراک دام



A6.4 - گام ۳: تعیین کمی مؤلفه‌های عدم قطعیت

نتایج آزمون‌های مشترک:

متد، موضوع مطالعاتی آزمون‌های مشترک بوده است. پنج خوراک مختلف به عنوان نماینده‌ای از غلظت‌های چربی و فیبر نوعی در آزمون مورد تجزیه قرار گرفتند. مشارکت‌کننده‌ها در آزمون، تمام مراحل متد، شامل آسیاب نمونه را انجام دادند. تخمین‌های تکرارپذیری و تجدیدپذیری به دست آمده از

آزمون در جدول A6.2 ارائه شده‌اند. به عنوان بخشی از تخمین درون سازمانی متد، برنامه‌ای جهت برآورد تکرارپذیری (دقت درون بچ) برای خوراکی‌هایی با غلظت‌های فیبر شبیه به نمونه‌های آنالیزشده در آزمون مشترک تدارک دیده شد. نتایج در جدول A6.2 خلاصه شده‌اند. هر تخمین تکرارپذیری درون سازمانی بر پایه ۵ تکرار ارائه شده‌اند.

جدول A6.2: خلاصه نتایج آزمون مشترک متد و بازبینی تکرارپذیری درون سازمانی

نمونه	مقدار فیبر (% m / m)			
	میانگین	نتایج آزمون مشترک		انحراف استاندارد تکرارپذیری درون سازمانی
		انحراف استاندارد تجدیدپذیری (s _R)	انحراف استاندارد تکرارپذیری (s _r)	
A	2.3	0.293	0.198	0.193
B	12.1	0.563	0.358	0.312
C	5.4	0.390	0.264	0.259
D	3.4	0.347	0.232	0.213
E	10.1	0.575	0.391	0.327

جرم پس از خاکسترگذاری نقش داشته باشند که عبارتند از:

- غلظت اسید
- غلظت قلیا
- زمان هضم اسیدی
- زمان هضم قلیایی
- زمان و دمای خشکاندن
- زمان و دمای خاکسترگذاری

غلظت‌های واکنشگر و زمان‌های هضم:

اثرات غلظت اسید، غلظت قلیا، زمان هضم اسیدی و زمان هضم قلیایی در مقالات منتشر شده قبلی مورد مطالعه قرار گرفتند. در این مطالعات، اثر تغییرات در پارامتر روی نتیجه آنالیز ارزیابی شد. برای هر پارامتر ضریب حساسیت (یعنی سرعت تغییر در نتیجه نهایی با تغییرات پارامتر) و عدم قطعیت پارامتر محاسبه شد.

عدم قطعیت‌های داده شده در جدول A6.3، در مقایسه با ارقام تجدیدپذیری ارائه شده در جدول A6.2 کوچک می‌باشند. برای مثال انحراف استاندارد تجدیدپذیری برای یک نمونه حاوی 2.3% m/m فیبر، 0.293% m/m می‌باشد. عدم قطعیت مرتبط با تغییرات در زمان هضم اسیدی، 0.021% m/m تخمین زده می‌شود (یعنی 2.3×0.009). لذا ما می‌توانیم به طور مطمئن از عدم قطعیت‌های مرتبط با تغییرات موجود در این پارامترهای متد چشم‌پوشی کنیم.

زمان و دمای خشکاندن:

در این رابطه داده‌های قبلی در دسترس نبودند. متد بیان می‌کند که نمونه می‌بایست در دمای 130°C تا «وزن ثابت» خشک شود. در این مورد، نمونه برای ۳ ساعت در دمای 130°C خشکانده و بعد توزین می‌شود. سپس باز هم برای یک ساعت بیشتر خشکانده و بعد توزین می‌شود. وزن ثابت در این

تخمین‌های تکرارپذیری به دست آمده درون سازمانی قابل مقایسه با نتایج به دست آمده از آزمون مشترک بودند. این نشان می‌دهد که دقت متد در این آزمایشگاه خاص شبیه دیگر آزمایشگاه‌هایی است که در مطالعه مشترک شرکت کرده‌اند. لذا استفاده از انحراف استاندارد تجدیدپذیری از داده‌های مشترک در بودجه عدم قطعیت برای متد قابل قبول است.

لازم است برای تکمیل بودجه عدم قطعیت این نکته در نظر گرفته شود که آیا اثرات دیگری هم وجود دارند که تاکنون توسط مطالعات مشترک بررسی نشده باشند، و اگر این حالت مشاهده شد در این صورت باید بررسی آن اثرات نیز لحاظ شود. در آزمون مشترک از ماتریکس‌های نمونه مختلف و نمونه‌های پیش تیماری استفاده شد که مشارکت‌کننده‌ها می‌بایست قبل از آنالیز نمونه‌ها را نیز آسیاب می‌کردند. لذا در تخمین عدم قطعیت‌های مرتبط با اثرات ماتریکس و پیش تیمار نمونه نیاز به هیچگونه ملاحظات اضافی دیگر نمی‌باشد. پارامترهای دیگری که نتیجه را تحت تأثیر قرار می‌دهند به شرایط استخراج و روش خشکاندن در متد مرتبط می‌باشند. هر چند انحراف استاندارد تجدیدپذیری به صورت نرمال اثر تغییر این پارامترها را شامل می‌شود، با این حال، برای کسب اطمینان از اینکه بایاس آزمایشگاهی تحت کنترل است یا نه، این پارامترها به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفتند (یعنی آیا در مقایسه با انحراف استاندارد تجدیدپذیری کوچک هستند یا نه). پارامترهای مورد نظر در ادامه بحث می‌شوند.

کاهش جرم حین خاکسترگذاری:

از آنجا که ماده مرجع مناسبی برای این متد وجود ندارد، لذا بایاس درون‌سازمانی می‌بایست با لحاظ کردن عدم قطعیت‌های مرتبط با مراحل جدا از هم متد مورد ارزیابی قرار بگیرد. فاکتورهای مختلفی می‌توانند در عدم قطعیت مرتبط با اُفت

زمان و دمای خاکسترگذاری:

در این متد، نمونه می‌بایست در دمای بین 475°C تا 500°C و برای حداقل ۳۰ دقیقه خاکستر شود. یک مطالعه در رابطه با اثر شرایط خاکسترگذاری در تعیین مقدار فیبر در تعداد زیادی از ترکیب‌های زمانی/ دمایی خاکسترگذاری مختلف، از 450°C برای ۳۰ دقیقه تا 650°C برای ۳ ساعت منتشر شده است. اختلاف معناداری بین مقادیر فیبر به دست آمده تحت شرایط مختلف مشاهده نشد. لذا می‌توان از تغییرات کوچک اثر دما و زمان خاکسترگذاری روی نتیجه نهایی چشم‌پوشی کرد.

کاهش جرم پس از خاکسترگذاری بلانک:

هیچگونه داده‌های آزمایشی برای این پارامتر در دسترس نبود. با این حال، عدم قطعیت‌ها عمدتاً از توزین ناشی شده، لذا اثرات تغییرات در این پارامتر هم به احتمال زیاد کوچک بوده و به شکل مناسبی در مطالعه مشترک ارائه شده است.

A6.5 - گام ۴: محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب

این مورد، مثالی از یک متد تجربی بوده که داده‌های آزمون مشترک برای آن در دسترس بودند. تکرارپذیری درون سازمانی محاسبه و مشخص شد که شبیه به نتایج پیش‌بینی شده داده‌های آزمون مشترک می‌باشند. بنابراین استفاده از مقادیر S_R از آزمون‌های مشترک به شرط آن که بایاس آزمایشگاهی تحت کنترل باشد، مناسب به نظر می‌رسد.

آزمایشگاه به صورت یک تغییر کمتر از 2mg بین توزین‌های پشت سر هم تعریف می‌شود. در یک مطالعه درون سازمانی، نمونه‌های تکراری چهار خوراک در دمای 110°C، 130°C و 150°C خشکانده و پس از ۳ و ۴ ساعت توزین شدند. در اکثر موارد تغییر وزن بین ۳ و ۴ ساعت در هر دمای خشکاندن کمتر از 2mg بود. بنابراین، این وضعیت به عنوان بدترین تخمین موردی از عدم قطعیت در تغییر وزن حین خشکاندن لحاظ شد. گستره $\pm 2\text{mg}$ یک توزیع مستطیلی را تعریف می‌کند که با تقسیم بر مقدار $\sqrt{3}$ به عدم قطعیت استاندارد تبدیل می‌شود. لذا عدم قطعیت در وزن ثبت شده پس از خشکاندن تا رسیدن به وزن ثابت 0.00115g خواهد شد. متد، وزن نمونه ۱ گرمی را مشخص می‌کند. لذا برای نمونه یک گرمی، عدم قطعیت در خشکاندن تا رسیدن به وزن ثابت برابر با عدم قطعیت استاندارد 0.115% m/m در مقدار فیبر خواهد شد. این منبع عدم قطعیت مستقل از مقدار فیبر نمونه می‌باشد. بنابراین یک سهم ثابت 0.115% m/m بدون لحاظ کردن غلظت فیبر در نمونه برای بودجه عدم قطعیت در هر نمونه وجود خواهد داشت.

در تمام غلظت‌های فیبر، این عدم قطعیت کوچکتر از انحراف استاندارد تجدیدپذیری بوده و برای همه موارد، مگر کمترین غلظت‌های فیبر، کمتر از $\frac{1}{3}$ مقدار S_R می‌باشند. باز هم، این منبع عدم قطعیت معمولاً نادیده گرفته می‌شود. با این حال، برای غلظت‌های فیبر پایین، این عدم قطعیت بیش از $\frac{1}{3}$ مقدار S_R بوده و لذا عبارت اضافی می‌بایست در بودجه عدم قطعیت گنجانده شود (جدول A6.4 را ببینید).

جدول A6.3: عدم قطعیت‌های مرتبط با پارامترهای متد

پارامتر	ضریب حساسیت نکته ۱	عدم قطعیت در پارامتر	عدم قطعیت در نتیجه نهایی به صورت RSD نکته ۴
غلظت اسید	$0.23 (\text{mol L}^{-1})^{-1}$	$0.0013 \text{ mol L}^{-1}$ نکته ۲	0.00030
غلظت قلیا	$0.21 (\text{mol L}^{-1})^{-1}$	$0.0023 \text{ mol L}^{-1}$ نکته ۲	0.00048
زمان هضم اسیدی	0.0031 min^{-1}	2.89 mins نکته ۳	0.0090
زمان هضم قلیایی	0.0025 min^{-1}	2.89 mins نکته ۳	0.0072

نکته ۱: ضرایب حساسیت با رسم منحنی تغییر نرمالیزه شده در مقدار فیبر در برابر قدرت واکنشگر یا زمان هضم تخمین زده شدند. سپس از رگرسیون خطی برای محاسبه میزان تغییر نتیجه آنالیز با تغییرات پارامتر استفاده شد.

نکته ۲: عدم قطعیت‌های استاندارد در غلظت‌های محلول‌های اسیدی و قلیایی از تخمین‌های دقت و درستی ظروف شیشه‌ای استفاده شده در تهیه آنها، اثرات دما و غیره محاسبه شدند. مثال‌های A1-A3 را برای مثال‌های بیشتر در رابطه محاسبه عدم قطعیت‌ها برای غلظت‌های محلول‌ها را ببینید.

نکته ۳: متد، زمان هضم ۳۰ دقیقه را تعیین می‌کند. زمان هضم درون بازه ± 5 دقیقه کنترل می‌شود. این مورد یک توزیع مستطیلی بوده که با تقسیم بر مقدار $\sqrt{3}$ به یک عدم قطعیت استاندارد تبدیل می‌شود.

نکته ۴: عدم قطعیت در نتیجه نهایی به صورت انحراف استاندارد نسبی، با ضرب ضریب حساسیت در عدم قطعیت موجود در پارامتر محاسبه می‌شود.

بحث ارائه شده در گام ۳ به این نتیجه منجر شد که به استثنای اثر شرایط خشکاندن و غلظت‌های فیبر پایین، دیگر منابع عدم قطعیت شناسایی شده در دیاگرام علت و معلولی همگی در مقایسه با S_R کوچک می‌باشند. در این موارد، تخمین عدم قطعیت می‌تواند بر پایه انحراف استاندارد تجدیدپذیری S_R به دست آمده از آزمون مشترک بنا نهاده شود. برای نمونه‌های با مقدار فیبر m/m 2.5% نیاز به گنجاندن یک عبارت اضافی جهت محاسبه عدم قطعیت مرتبط با شرایط خشکاندن می‌باشد.

عدم قطعیت استاندارد:

عدم قطعیت‌های استاندارد نوعی برای گستره‌ای از غلظت‌های فیبر در جدول A6.4 ارائه شده‌اند.

عدم قطعیت بسط یافته:

عدم قطعیت‌های بسط یافته نوعی در جدول A6.5 ارائه شده‌اند. این مقادیر با استفاده از فاکتور پوششی k ، 2 محاسبه شدند که به مقدار تقریبی ۹۵٪ اطمینان منجر می‌شود.

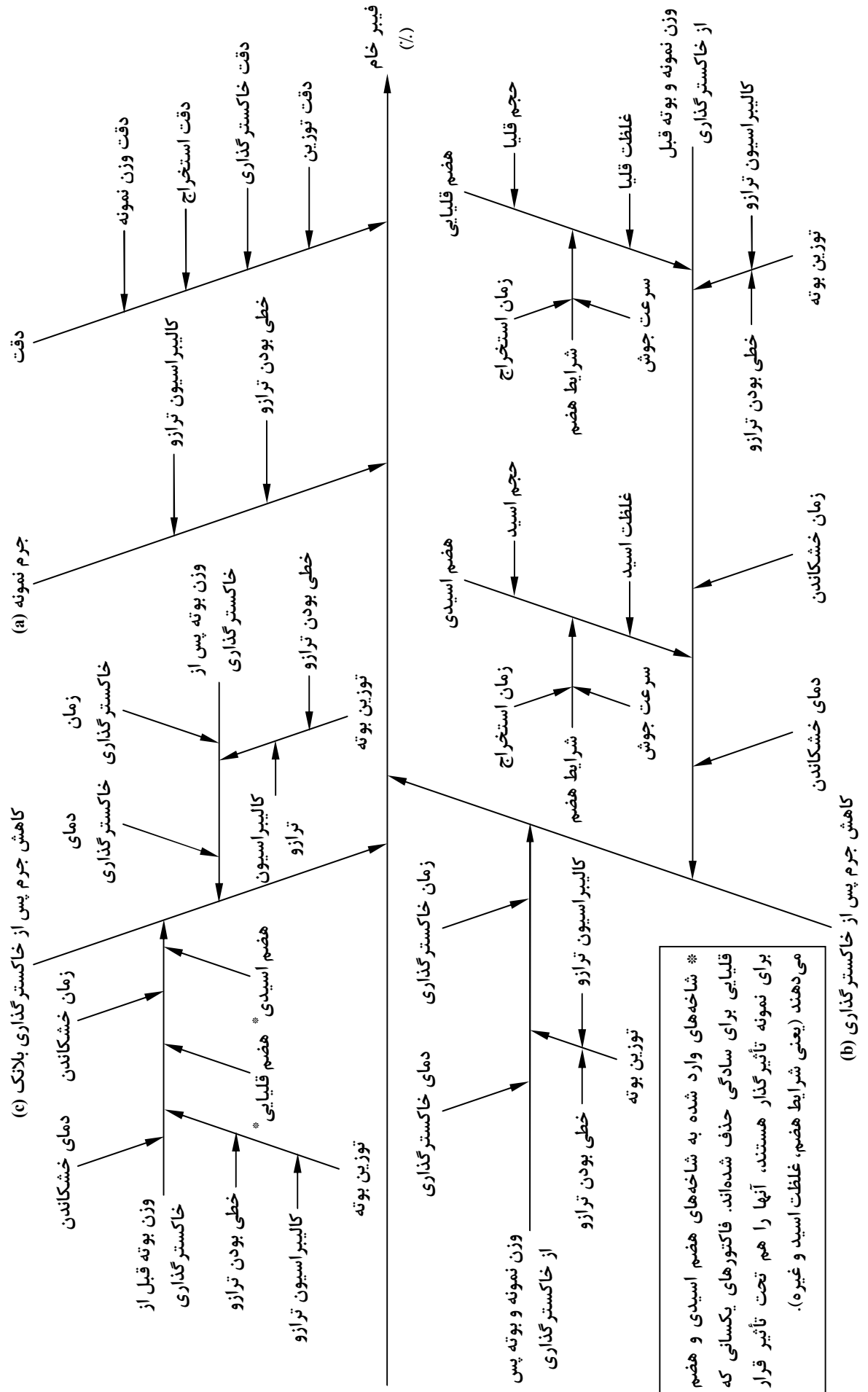
جدول A6.4: عدم قطعیت‌های استاندارد مرکب

مقدار فیبر (m/m) (%)	عدم قطعیت استاندارد $u_c(C_{\text{fibre}})$ (%m/m)	عدم قطعیت استاندارد نسبی $u_c(C_{\text{fibre}}) / C_{\text{fibre}}$
2.5	$\sqrt{0.29^2 + 0.115^2} = 0.31$	0.12
5	0.4	0.08
10	0.6	0.06

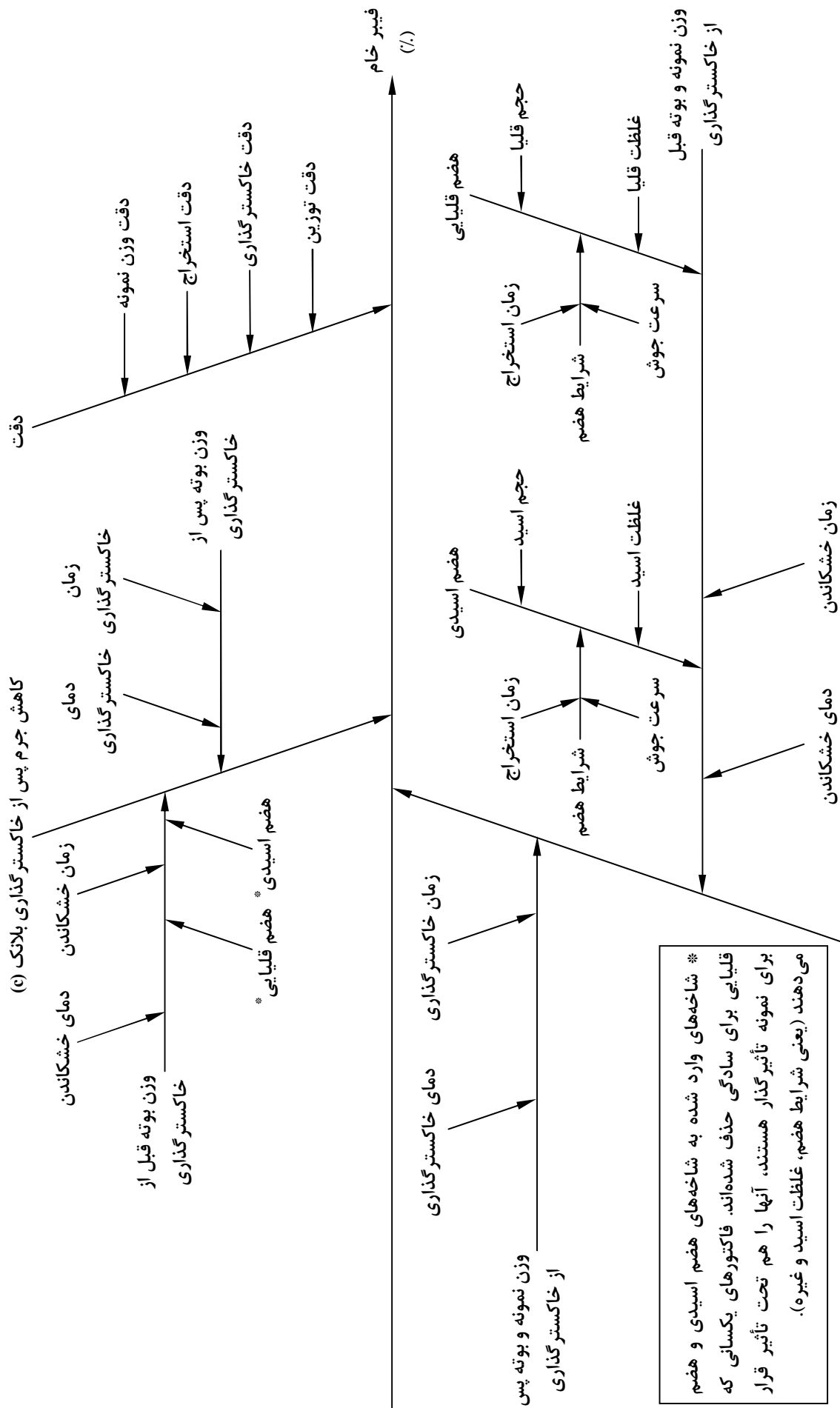
جدول A6.5: عدم قطعیت‌های بسط یافته

مقدار فیبر (m/m) (%)	عدم قطعیت بسط یافته $U(C_{\text{fibre}})$ (%m/m)	عدم قطعیت بسط یافته (درصد مقدار فیبر)
2.5	0.62	25
5	0.8	16
10	0.12	12

شکل A6.9: دیگرام علت و معلولی برای تعیین فیبر در خوراک دام



شکل 6.10: دیاگرام علت و معلول ساده شده



* شاخه‌های وارد شده به شاخه‌های هضم اسیدی و هضم قلیایی برای سادگی حذف شده‌اند. فاکتورهای یکسانی که برای نمونه تأثیرگذار هستند، آنها را هم تحت تأثیر قرار می‌دهند (یعنی شرایط هضم، غلظت اسید و غیره).

مثال A7: تعیین مقدار سرب در آب با استفاده از رقیق‌سازی ایزوتوپی دوبل و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای کوپل شده القایی

A7.1: مقدمه

نسبت مقداری ایزوتوپی خاص، به ترتیب در نمونه، نشانه و مخلوط می‌باشند. فاکتورهای K با استفاده از یک ماده مرجع ایزوتوپ گواهی‌دار براساس معادله (۲) اندازه‌گیری می‌شوند:

$$K = K_0 + K_{\text{bias}} ; K_0 = \frac{R_{\text{certified}}}{R_{\text{observed}}} \quad (2)$$

در اینجا K_0 فاکتور تصحیح تمایز جرم در زمان 0، و K_{bias} یک فاکتور بایاس است که بلافاصله پس از اینکه فاکتور K برای تصحیح نسبت اندازه‌گیری‌شونده در زمان مختلف حین اندازه‌گیری به کار گرفته شد، اثر خود را نشان می‌دهد. K_{bias} همچنین شامل دیگر منابع احتمالی بایاس، نظیر تصحیح زمان مرده چندگانه، اثرات ماتریکس و غیره می‌باشد. $R_{\text{certified}}$ نسبت مقدار ایزوتوپ گواهی‌دار از یک ماده مرجع ایزوتوپی و R_{observed} مقدار مشاهده شده این ماده مرجع ایزوتوپی می‌باشد. در آزمایش‌های IDMS و استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای کوپل شده القایی (ICP-MS)، تکه‌تکه شدن جرمی با زمان مورد نیاز تغییر می‌کند، لذا لازم است تا تمام نسبت‌های مقدار ایزوتوپ در معادله (۱) به طور جداگانه برای تمایز جرمی تصحیح شوند.

ماده گواهی‌دار غنی شده با یک ایزوتوپ خاص اغلب در دسترس نمی‌باشد. برای غلبه بر این مشکل، اغلب از IDMS «دوبل» استفاده می‌شود. در این روش از ماده نشانه‌دار غنی شده ایزوتوپی همراه با یک ماده گواهی‌دار (با حرف z نشان داده می‌شود) ترکیب ایزوتوپ طبیعی استفاده می‌شود. ماده ترکیب طبیعی و گواهی‌دار به عنوان استاندارد آزمون اولیه عمل می‌کند. از دو مخلوط استفاده می‌شود، مخلوط b که یک مخلوط بین نمونه و ماده نشانه‌دار غنی شده، همانند معادله (۱) می‌باشد. برای اجرای IDMS دوبل، به یک مخلوط ثانویه b دیگر نیاز می‌باشد که از استاندارد آزمون اولیه با غلظت c_z و ماده غنی شده y تهیه می‌شود. این وضع منجر به بیان مشابهی برای معادله (۱) می‌شود:

$$C_z = C_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y_1} \cdot R_{y_1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z_1} \cdot R_{z_1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{z_i} \cdot R_{z_i})}{\sum_i (K_{y_i} \cdot R_{y_i})} \quad (3)$$

در اینجا c_z غلظت عنصر محلول استاندارد آزمون اولیه و m_z جرم استاندارد آزمون اولیه موقع تهیه مخلوط جدید می‌باشد. m'_y جرم محلول نشان‌دار غنی شده، K'_b ، K_b ، R'_b و R_b به

این مثال نشان می‌دهد که چطور مفهوم عدم قطعیت می‌تواند برای اندازه‌گیری مقدار سرب در یک نمونه آب با استفاده از طیف‌سنجی جرمی رقیق‌سازی ایزوتوپی (IDMS) و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای کوپل شده القایی (ICP-MS) به کار گرفته شود.

مقدمه کلی بر IDMS دوبل:

IDMS، یکی از تکنیک‌هایی است که از سوی کمیته مشاور برای مقدار ماده (CCQM) معرفی شده و برای مطرح شدن به عنوان یک متد اصلی اندازه‌گیری از پتانسیل کافی برخوردار می‌باشد، چرا که متد دارای تعریف روشنی از اندازه‌دهی و روش محاسبه آن می‌باشد. در ساده‌ترین مورد از رقیق‌سازی ایزوتوپی از یک نشانه گواهی‌دار که یک ماده مرجع ایزوتوپی غنی شده می‌باشد، استفاده شده و نسبت‌های ایزوتوپی درون نشانه، نمونه و یک مخلوط b با جرم‌های معلوم از نمونه و نشانه اندازه‌گیری می‌شوند. غلظت عنصر c_x در نمونه با معادله زیر داده می‌شود:

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \times \frac{K_{y_1} \cdot R_{y_1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x_1} \cdot R_{x_1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{x_i} \cdot R_{x_i})}{\sum_i (K_{y_i} \cdot R_{y_i})} \quad (1)$$

در اینجا c_x و c_y به ترتیب غلظت عنصری درون نمونه و ماده نشانه (در اینجا جهت اجتناب از سردرگمی‌های ناشی از فاکتورهای K و فاکتورهای پوششی k ، از نماد c به جای k برای غلظت استفاده می‌شود) می‌باشند. m_x و m_y به ترتیب جرم نمونه و نشانه می‌باشند. R_x ، R_y و R_b نسبت‌های مقدار ایزوتوپی می‌باشند. اندیس‌های x ، y و b به ترتیب بیانگر نمونه، نشانه و مخلوط می‌باشند.

معمولاً یک ایزوتوپ که فراوان‌ترین در نمونه می‌باشد، انتخاب شده و تمام نسبت‌های مقداری ایزوتوپ نسبت به آن بیان می‌شوند و یک جفت ایزوتوپ خاص، یعنی ایزوتوپ مرجع و ترجیحاً فراوان‌ترین ایزوتوپ در ماده نشانه به عنوان نسبت مانیتور، یعنی $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ انتخاب می‌شود. R_{y_i} و R_{x_i} به ترتیب تمام نسبت‌های مقداری ایزوتوپ ممکن در نمونه و ماده نشانه می‌باشند. برای ایزوتوپ مرجع این نسبت واحد است. K_{x_i} ، K_{y_i} و K_b فاکتورهای تصحیح جهت تمایز جرم برای

جدول A7.1: خلاصه پارامترهای IDMS

پارامتر	توصیف	پارامتر	توصیف
m_x	جرم نمونه در مخلوط [g] b	m_y	جرم ماده نشانه غنی شده در مخلوط [g] b
m'_y	جرم ماده نشانه غنی شده در مخلوط [g] b'	m_z	جرم استاندارد آزمون اولیه در مخلوط [g] b'
c_x	مقدار نمونه x [$\mu\text{mol g}^{-1}$ یا mol g^{-1}] نکته ۱	c_z	مقدار استاندارد آزمون اولیه z [$\mu\text{mol g}^{-1}$ یا mol g^{-1}] نکته ۱
c_y	مقدار نشانه y [$\mu\text{mol g}^{-1}$ یا mol g^{-1}] نکته ۱	c_{blank}	مقدار مشاهده شده در روش بلانک [$\mu\text{mol g}^{-1}$ یا mol g^{-1}] نکته ۱
R_b	نسبت اندازه‌گیری شده مخلوط b, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	K_b	تصحیح بایاس جرم R_b
R'_b	نسبت اندازه‌گیری شده مخلوط b', $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	K'_b	تصحیح بایاس جرم R'_b
R_{y1}	نسبت اندازه‌گیری ایزوتوپ غنی شده به ایزوتوپ مرجع در نشانه غنی شده	K_{y1}	تصحیح بایاس جرم R_{y1}
R_{zi}	تمام نسبت‌ها در استاندارد آزمون اولیه R_{z1} و R_{z2} و غیره	K_{zi}	فاکتورهای تصحیح بایاس جرم برای R_{zi}
R_{xi}	تمام نسبت‌ها در نمونه	K_{xi}	فاکتورهای تصحیح بایاس جرم برای R_{xi}
R_{x1}	نسبت اندازه‌گیری شده ایزوتوپ غنی شده به ایزوتوپ مرجع در نمونه x	R_{z1}	مثل R_{x1} ، اما در استاندارد آزمون اولیه

نکته: واحدهای مقادیر همیشه در متن مشخص می‌شوند.

پارامترها به شکل رفرنس در جدول A7.1 خلاصه شده‌اند.

A7.2 - گام ۱: تعریف

روش عمومی برای اندازه‌گیری‌ها در جدول A7.2 نشان داده شده است. محاسبات و اندازه‌گیری‌های مربوطه در ادامه توضیح داده می‌شوند.

روش محاسبه برای غلظت c_x :

برای این تعیین سرب در آب، چهار مخلوط از b (آزمون + نشانه) و b (نمونه + نشانه) تهیه شد. این کار منجر به چهار مقدار برای c_x شد. یکی از این تعیین‌ها به صورت جامع در جدول A7.2 توضیح داده شده است (گام ۱ تا ۴). مقدار گزارش شده برای c_x ، متوسط چهار تکرار خواهد شد.

جدول A7.2: روش عمومی

توضیح	گام
تهیه استاندارد آزمون اولیه	۱
تهیه مخلوط‌های b و b'	۲
اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپ	۳
محاسبه غلظت Pb در نمونه، c_x	۴
تخمین عدم قطعیت در c_x	۵

ترتیب، فاکتور K و نسبت مخلوط جدید و استاندارد آزمون می‌باشند. اندیس z بیانگر استاندارد آزمون می‌باشد. با تقسیم معادله (۱) بر معادله (۳) خواهیم داشت:

$$\frac{c_x}{c_z} = \frac{c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \times \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}}{c_y \cdot \frac{m_y}{m_z} \times \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}} \quad (4)$$

با ساده کردن این معادله و وارد کردن بلانک روش اجرایی c_{blank} داریم:

$$c_x = c_z \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{m_z}{m'_y} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \times \frac{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}}{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b} \times \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})} - c_{\text{blank}} \quad (5)$$

این معادله نهایی می‌باشد که c_y از آن حذف شده است. در این اندازه‌گیری اندیس عددی روی نسبت‌های مقادیر، R، نشان‌دهنده نسبت‌های مقدار ایزوتوپی واقعی به شکل زیر می‌باشند:

$$R_1 = n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \quad R_2 = n(^{206}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$$

$$R_3 = n(^{207}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \quad R_4 = n(^{204}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$$

محاسبه جرم مولی:

به سطح نرمال بازنگشته باشد، هیچگونه عملیات اندازه‌گیری جدید شروع نمی‌شود. توجه داشته باشید که نمونه، مخلوط‌ها، نشان‌دار و استاندارد آزمون، قبل از اندازه‌گیری تا یک غلظت مناسب رقیق شدند. نتایج اندازه‌گیری‌های نسبت، فاکتورهای K_0 محاسبه شده و K_{bias} در جدول A7.8 خلاصه شده‌اند.

تهیه استاندارد آزمون اولیه و محاسبه غلظت c_z :

دو استاندارد آزمون اولیه، هر یک از قطعه مختلف سرب فلزی با خلوص شیمیایی $w = 99.999\%$ تهیه شدند. دو قطعه متعلق به بیچ یکسان از سرب با خلوص بالا بودند. قطعه‌ها در حدود 10mL از HNO_3 و آب به نسبت جرمی 1:3 تحت شرایط حرارتی ملایم حل شده و بعد رقیق شدند. دو مخلوط از هر یک از دو استاندارد آزمون تهیه شد. مقادیر یکی از آزمون‌ها در اینجا توضیح داده می‌شود.

0.36544g سرب، m_1 ، در HNO_3 آبیکی (0.5 mol L^{-1}) تا مقدار کل $d_1 = 196.14 \text{ g}$ حل و رقیق شد. این محلول، آزمون 1 نامیده شد. یک محلول رقیق‌تر لازم بود و $m_2 = 1.0292 \text{ g}$ از آزمون 1، در HNO_3 (0.5 mol L^{-1}) تا جرم کل $d_2 = 99.931 \text{ g}$ رقیق شد. این محلول، آزمون 2 نامیده شد و غلظت سرب در آزمون 2، c_z ، طبق معادله (8) محاسبه شد:

$$c_z = \frac{m_2}{d_2} \cdot \frac{m_1 \cdot w}{d_1} = \frac{1}{M(\text{Pb, Assay 1})} \quad (8)$$

$$= 9.2605 \times 10^{-8} \text{ mol g}^{-1} = 0.092605 \mu\text{mol g}^{-1}$$

تهیه مخلوط‌ها:

کسر جرمی ماده نشانه حدود $20 \mu\text{g}$ سرب به ازای هر گرم محلول و کسر جرمی Pb در نمونه نیز معلوم و در این گستره می‌باشد. جدول A7.3 داده‌های توزین دو مخلوط استفاده شده در این مثال را نشان می‌دهد.

جدول A7.3:

مخلوط	b		b'	
	نشانه	نمونه	نشانه	آزمون
محلول‌های استفاده شده				
پارامتر	m_y	m_x	m'_y	m_z
جرم (g)	1.1360	1.0440	1.0654	1.1029

اندازه‌گیری بلانک روش اجرایی، c_{Blank} :

در این مورد، بلانک روش اجرایی با استفاده از کالیبراسیون خارجی اندازه‌گیری شد. یک روش کامل‌تر می‌تواند افزودن ماده نشانه غنی شده به یک بلانک و آزمایش آن تحت همان شرایط نمونه‌ها باشد. در این مثال تنها از واکنشگرهای با خلوص بالا استفاده شد که به نسبت‌های اکستریم در

به خاطر تغییرات طبیعی در ترکیب ایزوتوپی عناصر خاص، برای مثال Pb، جرم مولی M، برای استاندارد آزمون اولیه می‌بایست تعیین شود، چرا که آن می‌تواند بر غلظت c_z تأثیر داشته باشد. توجه داشته باشید که وقتی c_z برحسب mol g^{-1} بیان شود، دیگر نیازی به این کار نیست. جرم مولی $M(E)$ ، برای عنصر E، به صورت عددی برابر با وزن اتمی عنصر E، $A_r(E)$ می‌باشد. وزن اتمی می‌تواند براساس بیان عمومی زیر محاسبه شود:

$$A_r(E) = \frac{\sum_{i=1}^P R_i \cdot M(^iE)}{\sum_{i=1}^P R_i} \quad (6)$$

در اینجا مقادیر R_i همگی نسبت‌های مقدار ایزوتوپ واقعی برای عنصر E بوده و $M(^iE)$ جرم‌های نوکلید فهرست شده می‌باشند.

توجه داشته باشید که نسبت‌های مقدار ایزوتوپ در معادله (6) می‌بایست نسبت‌های مطلق باشند، بدین معنی که آنها می‌بایست برای تمایز جرمی تصحیح شوند. با استفاده از اندیس‌های مناسب، معادله (7) شکل خواهد گرفت. در محاسبه جرم‌های نوکلید $M(^iE)$ از مقادیر نوشته‌های علمی اقتباس شده، در حالی که نسبت‌های R_{z_i} و فاکتورهای K_0 ، $K_0(z_i)$ اندازه‌گیری شدند (جدول A7.8 را ببینید). با این مقادیر خواهیم داشت:

$$M(\text{Pb, Assay 1}) = \frac{\sum_{i=1}^P K_{z_i} \cdot R_{z_i} \cdot M_z(^iE)}{\sum_{i=1}^P K_{z_i} \cdot R_{z_i}} \quad (7)$$

$$= 207.21034 \text{ g mol}^{-1}$$

اندازه‌گیری فاکتورهای K و نسبت‌های مقداری ایزوتوپ:

برای تصحیح تمایز جرمی، از یک فاکتور تصحیح، K، در معادله (2) استفاده می‌شود. فاکتور K_0 می‌تواند با استفاده از ماده مرجع دارای گواهی برای ترکیب ایزوتوپی محاسبه شود. در این مورد از ماده مرجع گواهی‌دار ایزوتوپی NIST SRM 981 برای کنترل یک تغییر احتمالی در فاکتور K_0 استفاده شد. فاکتور K_0 قبل و بعد از اینکه نسبت تصحیح شود، اندازه‌گیری می‌شود. یک توالی نمونه نوعی عبارت است از: 1- (بلانک)، 2- (NIST SRM 981)، 3- (بلانک)، 4- (مخلوط 1) 5- (بلانک)، 6- (NIST SRM 981)، 7- (بلانک)، 8- (نمونه) و الی آخر.

اندازه‌گیری‌های بلانک نه تنها برای تصحیح بلانک استفاده می‌شوند، بلکه برای پایش تعداد شمارش‌ها برای بلانک نیز کاربرد دارند. تا وقتی که میزان شمارش بلانک پایدار نشده و

برای محاسبه عدم قطعیت K_0 ، ما ابتدا به گواهی، یعنی جایی که نسبت دارای گواهی 2.1681 نوشته شده نگاه می‌کنیم و متوجه عدم قطعیت بیان شده 0.0008 براساس ۹۵٪ بازه اطمینان می‌شویم. برای تبدیل یک عدم قطعیت بر پایه ۹۵٪ بازه اطمینان به عدم قطعیت استاندارد، آن را به عدد ۲ تقسیم می‌کنیم. بدین شکل عدم قطعیت استاندارد $u(R_{\text{certified}}) = 0.0004$ را خواهیم داشت. نسبت مقدار مشاهده شده $R_{\text{observed}} = n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ ، عدم قطعیت استاندارد 0.0025 (به شکل RSD) را دارا می‌باشد. برای فاکتور K ، عدم قطعیت مرکب می‌تواند به شکل زیر محاسبه شود:

$$\frac{u_c(K_0(x_1))}{K_0(x_1)} = \sqrt{\left(\frac{0.0004}{2.1681}\right)^2 + (0.0025)^2} = 0.002507(1.0)$$

این به طور واضح نشان می‌دهد که سهم عدم قطعیت ناشی از نسبت‌های گواهی‌دار قابل چشم‌پوشی می‌باشند. از این رو عدم قطعیت‌های نسبت‌های اندازه‌گیری شده، R_{observed} برای عدم قطعیت‌های K_0 مورد استفاده قرار خواهند گرفت.

(ii) عدم قطعیت K_{bias} :

فاکتور بایاس جهت محاسبه انحراف‌های احتمالی در مقدار فاکتور تمایز جرم وارد می‌شود. همانطور که از معادله (۲) (بالا) دیده می‌شود، یک بایاس مرتبط با هر فاکتور K وجود دارد. مقادیر این بایاس‌ها در مثال ما معلوم نیستند و رقم صفر برای آنها به کار می‌رود. البته یک عدم قطعیت مرتبط با هر بایاس وجود دارد که هنگام محاسبه عدم قطعیت نهایی می‌بایست لحاظ شود. در عمل یک بایاس می‌تواند در معادله (۱۱) به کار گرفته شود. در اینجا قسمتی از معادله (۵) و پارامترهای K_{y1} و R_{y1} برای توضیح این اصل استفاده شده است.

$$C_x = \dots \cdot \frac{(K_0(y_1) + K_{\text{bias}}(y_1)) \cdot R_{y1}}{\dots} \dots \quad (11)$$

مقادیر تمام بایاس‌ها، $K_{\text{bias}}(Y_i, X_i, Z_i)$ ، (0 ± 0.001) می‌باشند. این تخمین براساس تجربه طولانی مدت اندازه‌گیری‌های IDMS سرب به دست آمده است. تمام پارامترهای $K_{\text{bias}}(Y_i, X_i, Z_i)$ به طور جامع در جدول A7.5، جدول A7.8 یا معادله (۵) گنجانده نشده‌اند. با این حال، آنها در تمام محاسبات عدم قطعیت استفاده می‌شوند.

عدم قطعیت جرم‌های توزین شده:

در این مورد، یک آزمایشگاه اندازه‌گیری تخصصی جرم توزین‌ها را انجام داد. روش به کار رفته، تکنیک براکتینگ با استفاده از اوزان کالیبره و یک مقایسه‌گر بود. تکنیک براکتینگ حداقل ۶ مرتبه برای هر تعیین جرم نمونه تکرار شد. تصحیح نیروی سبک‌سازی به کار گرفته شد. در این

مخلوط‌ها و در نتیجه به اعتمادپذیری ضعیف در روش نشانه‌گذاری غنی شده منجر شد. بلانک روش اجرایی کالیبره شده خارجی، چهار بار اندازه‌گیری شده و c_{Blank} ، $4.5 \times 10^{-7} \mu\text{mol g}^{-1}$ و عدم قطعیت استاندارد با تخمین تیپ A مقدار $4.0 \times 10^{-7} \mu\text{mol g}^{-1}$ بدست آمد.

محاسبه غلظت c_x مجهول:

با وارد کردن داده‌های محاسبه شده و اندازه‌گیری شده (جدول A7.8) در معادله (۵)، داریم: $c_x = 0.053738 \mu\text{mol g}^{-1}$. نتایج هر چهار تکرار در جدول A7.4 ارائه شده است.

A7.3 - گام ۲ و گام ۳: شناسایی و تعیین کمی منابع عدم قطعیت

استراتژی برای محاسبه عدم قطعیت:

اگر معادلات (۲)، (۷) و (۸) در معادله IDMS نهایی (۵) گنجانده شوند، تعداد زیاد پارامترها کار کردن با معادله را غیرممکن می‌سازند. برای ساده‌سازی، فاکتورهای K_0 و غلظت محلول آزمون استاندارد و عدم قطعیت‌هایشان به طور جداگانه بررسی شده و سپس در معادله (۵) IDMS، گنجانده می‌شوند. در این حالت، عدم قطعیت مرکب نهایی c_x تحت تأثیر قرار نگرفته و انجام این کار به خاطر دلایل عملی و ساده‌سازی توصیه می‌شود.

برای محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب $u_c(c_x)$ ، مقادیر یکی از اندازه‌گیری‌ها که در A7.2 توصیف شده، مورد استفاده قرار خواهد گرفت. عدم قطعیت مرکب c_x با استفاده از متد صفحه گسترده توصیف شده در پیوست E محاسبه خواهد شد.

جدول A7.4:

	$c_x (\mu\text{mol g}^{-1})$
تکرار ۱ (مثال ما)	0.053738
تکرار ۲	0.053621
تکرار ۳	0.053610
تکرار ۴	0.053822
معدل	0.05370
انحراف استاندارد آزمایشی (s)	0.0001

عدم قطعیت فاکتورهای K :

(i) عدم قطعیت K_0 :

K براساس معادله (۲) محاسبه شده و برای مثال استفاده از مقادیر K_{x1} ، منجر به K_0 خواهد شد:

$$K_0(x_1) = \frac{R_{\text{certified}}}{R_{\text{observed}}} = \frac{2.1681}{2.1699} = 0.9992 \quad (9)$$

عدم قطعیت‌هایشان در جدول A7.6 ارائه شده‌اند.

غلظت، c_z ، با استفاده از معادله (A) محاسبه شد. با کمک گرفتن از پیوست D.5 عدم قطعیت استاندارد مرکب در c_z برابر $u_c(c_z) = 0.000028$ محاسبه شد. این یعنی برای مقدار $c_z = 0.092606 \mu\text{mol g}^{-1}$ عدم قطعیت استاندارد $0.000028 \mu\text{mol g}^{-1}$ (0.03% به شکل RSD) را می‌دهد.

برای محاسبه $u_c(c_x)$ برای تکرار ۱، مدل صفحه گسترده به کار گرفته شد (پیوست E). بودجه عدم قطعیت برای تکرار ۱، نماینده اندازه‌گیری به حساب خواهد آمد. به خاطر تعداد زیاد پارامترهای موجود در معادله (۵)، صفحه گسترده نمایش داده نخواهد شد. مقادیر پارامترها و عدم قطعیت‌هایشان، همچنین عدم قطعیت مرکب c_x را می‌توان در جدول A7.8 ملاحظه کرد.

جدول A7.6:

مقدار	عدم قطعیت
جرم قطعه سربی، $m_1(\text{g})$	0.36544
جرم کل اولین رقیق‌سازی $d_1(\text{g})$	196.14
آزمایه اولین رقیق‌سازی $m_2(\text{g})$	1.0292
جرم کل دومین رقیق‌سازی $d_2(\text{g})$	99.931
خلوص قعه سرب فلزی، w (کسر جرمی)	0.99999
جرم مولی Pb در ماده آزمون، $M (\text{g mol}^{-1})$	207.2104

A7.4 - گام ۴: محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب

متوسط و انحراف استاندارد آزمایشی چهار تکرار در جدول A7.7 ارائه شده است. عددها از جدول A7.4 و A7.8 گرفته شده‌اند.

جدول A7.7:

تکرار ۱		میانگین تکرارهای ۱-۴	
c_x	0.05374	c_x	0.05370
$u_c(c_x)$	0.00018	s	0.00010

نکته: این عدم قطعیت استاندارد آزمایشی بوده و انحراف استاندارد میانگین نمی‌باشد.

کنترل آماری کامل از روش اندازه‌گیری در IDMS و تعداد زیادی از آنالیزهای غیر روتین، مستلزم استفاده از منابع و زمان نامحدود خواهد بود. در نتیجه در یک روش خوب، بازبینی این نکته مهم است که آیا بعضی از منابع عدم قطعیت، برای مقایسه با عدم قطعیت‌های به دست آمده از تخمین‌های تیپ A با انحراف استاندارد آزمایشی چهار تکرار، فراموش شده‌اند یا نه. اگر انحراف استاندارد آزمایشی بیشتر از سهم‌های

مورد، تصحیح‌های ناخالصی و استوکیومتری به کار گرفته نشدند. عدم قطعیت‌های ناشی از گواهی‌های توزین به شکل عدم قطعیت‌های استاندارد لحاظ شده و در جدول A7.8 آورده شده‌اند.

جدول A7.5:

تیپ نکته	عدم قطعیت استاندارد	مقدار
B	0.001	$K_{\text{bias}}(z_i)$
A	0.0054	R_{z1}
A	0.0025	$K_0(z1)$
A	0.0035	$K_0(z3)$
A	0.0060	$K_0(z4)$
A	0	R_{z2}
A	0.0032	R_{z3}
A	0.00035	R_{z4}
B	0.000003	M_1
B	0.000003	M_2
B	0.000003	M_3
B	0.000003	M_4

نکته: تیپ A (تخمین آماری) با تیپ B (غیر از تخمین آماری)

عدم قطعیت در غلظت محلول آزمون استاندارد c_z :

(i) عدم قطعیت در وزن اتمی Pb:

ابتدا عدم قطعیت مرکب جرم مولی محلول آزمون ۱ محاسبه خواهد شد. مقادیر جدول A7.5 معلوم بوده و یا اندازه‌گیری شده‌اند. بر اساس معادله (۷)، محاسبه جرم مولی بدین شکل خواهد شد:

$$M(\text{Pb, Assay 1}) \quad (12)$$

$$= \frac{K_{z1} \cdot R_{z1} \cdot M_1 + R_{z2} \cdot M_2 + K_{z3} \cdot R_{z3} \cdot M_3 + K_{z4} \cdot R_{z4} \cdot M_4}{K_{z1} \cdot R_{z1} + K_{z2} \cdot R_{z2} + K_{z3} \cdot R_{z3} + K_{z4} \cdot R_{z4}}$$

برای محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب جرم مولی Pb در محلول آزمون استاندارد، از مدل صفحه گسترده توضیح داده شده در پیوست E استفاده شد. هشت اندازه‌گیری از هر نسبت K_0 وجود داشت، و این وضع منجر به جرم مولی $M(\text{Pb, Assay 1}) = 207.2103 \text{g mol}^{-1}$ با عدم قطعیت 0.0010g mol^{-1} محاسبه شده با استفاده از متد صفحه گسترده شد.

(ii) محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب در تعیین c_z :

برای محاسبه عدم قطعیت غلظت سرب در محلول آزمون استاندارد، c_z داده‌های A7.2 و معادله (A) استفاده شدند. برای عدم قطعیت‌های گرفته شده از گواهی توزین، A7.3 را ببینید. تمام پارامترهای استفاده شده در معادله (A) با

نیز می‌بایست در نظر داشت. در این مثال، وجود یک بایاس احتمالی در تهیه مخلوطها در مقایسه با منابع عمده عدم قطعیت بی‌معنی بوده و در خور توجه نمی‌باشند. در نتیجه غلظت سرب در نمونه آب عبارت خواهد شد از:

$$c_x = (0.05370 \pm 0.00036) \mu\text{mol g}^{-1}$$

نتیجه با استفاده از فاکتور پوششی ۲ و به صورت یک عدم قطعیت استاندارد بسط‌یافته نشان داده می‌شود.

مراجع مثال ۷:

1. T. Cvitaš, *Metrologia*, 1996, **33**, 35-39
- 2 G. Audi and A.H. Wapstra, *Nuclear Physics*, A565 (1993)

ناشی از منابع عدم قطعیت برآورد شده از تیپ A باشد، اشاره به این نکته دارد که پروسه اندازه‌گیری به طور کامل درک نشده است. به عنوان یک تقریب و استفاده از داده‌های جدول A7.8، جمع عدم قطعیت‌های آزمایشی تخمینی تیپ A می‌تواند با استفاده از رقم 92.2% از عدم قطعیت آزمایشی کل، به میزان $0.00041 \mu\text{mol g}^{-1}$ محاسبه شود. واضح است که این رقم بزرگتر از انحراف استاندارد آزمایشی $0.00010 \mu\text{mol g}^{-1}$ می‌باشد (جدول A7.7 را ببینید). این اشاره می‌کند که انحراف استاندارد آزمایشی سهم‌های به دست آمده از عدم قطعیت‌های تخمینی تیپ A، پوشش داده شده و دیگر نیازی به لحاظ کردن سهم عدم قطعیت تخمینی تیپ A اضافی، ناشی از تهیه مخلوطها نمی‌باشد. هر چند بایاس مرتبط با تهیه مخلوطها را

جدول A7.8:

پارامتر	برآورد عدم قطعیت	مقدار	عدم قطعیت آزمایشی ^۱ نکته ^۳	سهم در مقدار کل ^۲ u _c (%)	عدم قطعیت نهایی ^۲ نکته ^۳	سهم در مقدار کل u _c (%)
ΣK_{bias}	B	0	0.001	7.2	0.001	37.6
c_z	B	0.092605	0.000028	0.2	0.000028	0.8
$K_0(\mathbf{b})$	A	0.9987	0.0025	14.4	0.00088	9.5
$K_0(\mathbf{b}')$	A	0.9983	0.0025	18.3	0.00088	11.9
$K_0(\mathbf{x}1)$	A	0.9992	0.0025	4.3	0.00088	2.8
$K_0(\mathbf{x}3)$	A	1.0004	0.0035	1	0.0012	0.6
$K_0(\mathbf{x}4)$	A	1.001	0.006	0	0.0021	0
$K_0(\mathbf{y}1)$	A	0.9999	0.0025	0	0.00088	0
$K_0(\mathbf{z}1)$	A	0.9989	0.0025	6.6	0.00088	4.3
$K_0(\mathbf{z}3)$	A	0.9993	0.0035	1	0.0012	0.6
$K_0(\mathbf{z}4)$	A	1.0002	0.006	0	0.0021	0
m_x	B	1.0440	0.0002	0.1	0.0002	0.3
m_{y1}	B	1.1360	0.0002	0.1	0.0002	0.3
m_{y2}	B	1.0654	0.0002	0.1	0.0002	0.3
m_z	B	1.1029	0.0002	0.1	0.0002	0.3
R_b	A	0.29360	0.00073	14.2	0.00026	9.5
R'_b	A	0.5050	0.0013	19.3	0.00046	12.7
R_{x1}	A	2.1402	0.0054	4.4	0.0019	2.9
R_{x2}	Cons.	1	0		0	
R_{x3}	A	0.9142	0.0032	1	0.0011	0.6
R_{x4}	A	0.05901	0.00035	0	0.00012	0
R_{y1}	A	0.00064	0.00004	0	0.000014	0
R_{z1}	A	2.1429	0.0054	6.7	0.0019	4.4
R_{z2}	Cons.	1	0		0	
R_{z3}	A	0.9147	0.0032	1	0.0011	0.6
R_{z4}	A	0.05870	0.00035	0	0.00012	0
c_{Blank}	A	4.5×10^{-7}	4.0×10^{-7}	0	2.0×10^{-7}	0
c_x		0.05374	0.00041		0.00018	
			$\Sigma A_{\text{contrib.}} =$	92.2	$\Sigma A_{\text{contrib.}} =$	60.4
			$\Sigma B_{\text{contrib.}} =$	7.8	$\Sigma B_{\text{contrib.}} =$	39.6

نکات جدول A7.8:

- نکته ۱: عدم قطعیت آزمایشی بدون لحاظ کردن تعداد اندازه‌گیری‌ها روی هر پارامتر محاسبه می‌شود.
- نکته ۲: در عدم قطعیت نهایی تعداد اندازه‌گیری‌ها لحاظ شده‌اند. در این مورد، تمام پارامترهای تخمینی تیپ A، ۸ مرتبه اندازه‌گیری شدند. عدم قطعیت‌های مربوط به رقم $\sqrt{8}$ تقسیم شدند.
- نکته ۳: این مقدار برای یک K_{bias} تک می‌باشد. از پارامتر ΣK_{bias} به جای لیست تمام $K_{bias}(z_i, x_i, y_i)$ ‌ها استفاده می‌شود که همگی دارای مقدار یکسان (0 ± 0.001) می‌باشند.
- نکته ۴: R_b ، ۸ مرتبه به ازای هر مخلوط اندازه‌گیری شده و در کل منجر به ۳۲ مشاهده می‌شود. وقتی تغییر مخلوط به مخلوط، مانند این مثال وجود نداشته باشد، کل این ۳۲ مشاهده می‌توانستند با به کارگیری تمام چهار تکرار مخلوط‌ها در مدل توضیح داده شوند. این کار می‌تواند خیلی زمان‌بر باشد و از آنجا که در این مورد، اثر قابل ملاحظه‌ای روی عدم قطعیت ندارد، لذا عملاً انجام نمی‌شود.

پیوست B: تعاریف

عمومی:

B.1: دقت

نزدیکی توافق بین نتایج آزمایش مستقل به دست آمده تحت شرایط قید شده [H.8].

نکته ۱: دقت، تنها به توزیع خطاهای تصادفی وابسته بوده و ارتباطی با مقدار واقعی یا مقدار مشخص ندارد.

نکته ۲: معیار دقت معمولاً براساس بی‌دقتی بیان شده و به صورت انحراف استاندارد نتایج آزمایش محاسبه می‌شود. دقت کمتر با انحراف استاندارد بزرگتر نشان داده می‌شود.

نکته ۳: «نتایج آزمایش مستقل» بدین معنی می‌باشد که نتایج به شکلی به دست می‌آیند که تحت تأثیر هیچ یک از نتایج قبلی روی ماده آزمایشی مشابه یا یکسان قرار نمی‌گیرند. معیارهای کمی دقت به طور بحرانی به شرایط قید شده وابسته می‌باشند. شرایط تکرارپذیری و تجدیدپذیری حالت‌های خاصی از شرایط قید شده اکستریم می‌باشند.

B.2: مقدار واقعی

مقداری که مشخص‌کننده یک کمیت یا ویژگی کمی بوده و به طور کامل در شرایطی که آن کمیت یا ویژگی کمی وجود دارد تعریف می‌شود [H.8].

نکته ۱: مقدار واقعی یک کمیت یا ویژگی کمی عموماً یک مفهوم تئوری بوده و به طور دقیق قابل شناسایی نمی‌باشد.

نکته ۲: برای توصیف واژه «کمیت» ISO 3534-2 به نکته ۱ ISO 3534-2 پاراگراف ۳.۲.۱ ارجاع می‌دهد که بدین شکل بیان می‌شود:

«در این تعریف یک کمیت می‌تواند یا «کمیت اصلی» نظیر جرم، طول، زمان و یا یک «کمیت فرعی» نظیر سرعت $\left(\frac{\text{طول}}{\text{زمان}}\right)$ باشد».

B.3: کمیت تأثیرگذار

کمیتی که در یک اندازه‌گیری مستقیم، کمیتی را که واقعاً اندازه‌گیری می‌شود را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد. با این حال، بر ارتباط بین نشانگر و نتیجه اندازه‌گیری تأثیر می‌گذارد.

مثال‌ها:

۱. فرکانس در اندازه‌گیری مستقیم با یک آمپرسنج با بزرگی ثابت از یک جریان متناوب.
۲. غلظت مقدار ماده بیلی‌روبین در یک اندازه‌گیری مستقیم از غلظت مقدار هموگلوبین - در پلاسما خون انسان.
۳. دمای یک میکرومتر استفاده شده برای اندازه‌گیری طول یک میله، اما نه دمای خود میله که می‌تواند در تعریف اندازه‌دهنده وارد شود.
۴. فشار پس‌زمینه در منبع یون یک طیف‌سنج جرمی حین اندازه‌گیری کسر ماده.

نکته ۱: اندازه‌گیری غیرمستقیم، شامل ترکیب اندازه‌گیری‌های مستقیم می‌باشد که در آن هر یک از اندازه‌گیری‌ها ممکن است تحت تأثیر کمیت‌های تأثیرگذار قرار بگیرند.

نکته ۲: در GUM، مفهوم «کمیت تأثیرگذار» همانند ویرایش دوم VIM تعریف شده که نه تنها تمام کمیت‌های تأثیرگذار بر سیستم اندازه‌گیری را دربر می‌گیرد، بلکه آن کمیت‌هایی را هم که عملاً بر مقادیر اندازه‌گیری شده تأثیر می‌گذارند را نیز شامل می‌شود. هر چند در GUM این مفهوم تنها محدود به اندازه‌گیری‌های مستقیم نمی‌باشد.

اندازه‌گیری

B.4: اندازه‌دهه (کمیت اندازه‌گیری شونده)

نکته ۲: عدم قطعیت اندازه‌گیری معمولاً از مؤلفه‌های زیادی ناشی می‌شود. بعضی از این مؤلفه‌ها را می‌توان از توزیع آماری نتایج یک مجموعه از اندازه‌گیری‌ها تخمین زده و ویژگی‌های آن را براساس انحراف استاندارد‌های آزمایشی مشخص کرد. مؤلفه‌های دیگری هم که می‌توانند از طریق انحراف استاندارد‌ها مشخص شوند از توزیع‌های احتمال فرضی بر پایه تجربه یا دیگر اطلاعات تخمین زده می‌شوند.

کمیتی که قرار است اندازه‌گیری شود [H. 7].

نکته: مرجع H.5 را برای نکات کامل و بحث جامع اندازه‌دهه و رابطه آن با مقدار یا غلظت آنالیت را ببینید.

B.5: اندازه‌گیری

اندازه‌گیری، به شکل یک پروسه آزمایشی دستیابی به یک یا تعداد بیشتری از مقادیر کمی که بتوان آنها را به صورت منطقی به کمیت نسبت داد [H. 7] تعریف می‌شود.

نکته: مرجع H.5 را برای نکات کامل و بحث جامع «اندازه‌گیری» و «نتیجه اندازه‌گیری» ببینید.

B.6: روش اجرایی اندازه‌گیری

مجموعه‌ای از عملیات‌ها که به صورت ویژه توصیف شده و براساس متد ارائه شده در اجرای اندازه‌گیری‌ها استفاده می‌شوند [H. 7].

نکته: یک روش اندازه‌گیری معمولاً در یک سند ثبت شده که خود آن به نام «روش اندازه‌گیری» یا «متد اندازه‌گیری» شناخته شده و معمولاً دارای جزئیات کافی نیز می‌باشد. اطلاعات به اندازه‌ای است که اپراتور می‌تواند بدون اطلاعات اضافی دیگر اندازه‌گیری را انجام دهد.

B.7: متد اندازه‌گیری

یک توالی منطقی از عملیات‌ها که به صورت کلی توصیف شده و در اجرای اندازه‌گیری‌ها استفاده می‌شود [H. 7].

نکته: متدهای اندازه‌گیری ممکن است به شکل‌های مختلفی نظیر موارد زیر توصیف شوند:

- متد جانمایی
- متد دیفرانسیلی
- متد صفر

عدم قطعیت:

B.8: عدم قطعیت اندازه‌گیری

پارامتر مرتبط با نتیجه یک اندازه‌گیری که پراکندگی مقادیری را که می‌توانند به طور منطقی به اندازه‌دهه نسبت داده شوند را توجیه می‌کند.

نکته ۱: برای مثال پارامتر ممکن است یک انحراف استاندارد (یا مضربی از آن) یا پهنای بازه اطمینان باشد.

B.12: عدم قطعیت بسط یافته

نکته ۳: مسلم است که نتیجه اندازه‌گیری بهترین تخمین از مقدار اندازه‌دهه و تمام مؤلفه‌های عدم قطعیت می‌باشد. این مؤلفه‌ها می‌توانند ناشی از اثرات سیستماتیک نظیر مؤلفه‌های مرتبط با تصحیح‌ها و استانداردهای مرجع باشند که در پراکندگی سهیم می‌باشند.

B.9: قابلیت ردیابی

خاصیت یک نتیجه اندازه‌گیری که در آن نتیجه می‌تواند از طریق یک زنجیره جدا ناپذیر از کالیبراسیون‌های مستند به یک مرجع مرتبط شود که هر یک از اجزای زنجیره خود دارای عدم قطعیت اندازه‌گیری می‌باشند [H. 7].

نکته: برای نکات کامل و بحث جامع «قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی» به مرجع H.5 مراجعه کنید و برای بحث مربوط به این راهنما بخش ۳.۳ را ببینید.

B.10: عدم قطعیت استاندارد

$u(x_i)$ عدم قطعیت نتیجه x_i از یک اندازه‌گیری به صورت یک انحراف استاندارد بیان می‌شود [H. 2].

B.11: عدم قطعیت استاندارد مرکب

$u_c(y)$ عدم قطعیت استاندارد نتیجه y از یک اندازه‌گیری، وقتی که نتیجه از مقادیر دیگر کمیت‌ها به دست آمده و برابر ریشه دوم مثبت مجموعه عبارت‌ها می‌باشد. عبارت‌ها می‌توانند بر اساس واریانس‌ها یا کوواریانس‌های این کمیت‌های بررسی شده و یا بر اساس چگونگی تغییر نتیجه اندازه‌گیری با این کمیت‌ها ایجاد شده باشند [H. 2].

U کمیت تعریف‌کننده یک بازه اطراف نتیجه یک اندازه‌گیری می‌باشد و انتظار می‌رود کسر بزرگی از توزیع مقادیری را که می‌توانند به طور منطقی به اندازه‌دهه نسبت داده شوند را دربر بگیرد [H. 2].

B.18: خطای سیستماتیک

مؤلفه خطای اندازه‌گیری که در اندازه‌گیری‌های تکراری ثابت باقی مانده و یا به شکل قابل پیش‌بینی تغییر می‌کند [H. 7].
نکته: برای بحث جامع «خطای اندازه‌گیری» و واژه‌های مرتبط مرجع H.5 را ببینید.

اصطلاح‌های آماری:

B.19: میانگین ریاضی

\bar{x} مقدار متوسط ریاضی یک نمونه با n نتیجه.

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

B.20: انحراف استاندارد نمونه

s تخمین انحراف استاندارد جمعیت σ از یک نمونه با n نتیجه.

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

B.21: انحراف استاندارد میانگین

$S_{\bar{x}}$ انحراف استاندارد میانگین \bar{x} از n مقدار گرفته شده از یک جمعیت که با معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$S_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

اصطلاح‌های «خطای استاندارد» و «خطای استاندارد میانگین» نیز برای توضیح کمیت یکسان استفاده می‌شده‌اند.

B.22: انحراف استاندارد نسبی (RSD)

RSD تخمین انحراف استاندارد یک جمعیت از نمونه (آماری) با n نتیجه تقسیم بر متوسط آن نمونه.

اغلب با عنوان ضریب تغییر (CV) شناخته می‌شود. هر چند اغلب به صورت یک درصد (به شکل RSD %) یا CV % در این راهنما) بیان می‌شود.

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$$

نکته ۱: کسر ممکن است به شکل احتمال پوشش یا سطح اطمینان بازه در نظر گرفته شود.

نکته ۲: برای مرتبط کردن یک سطح خاص از اطمینان با بازه تعریف شده توسط عدم قطعیت بسط‌یافته، نیاز به فرض‌های ضمنی یا صریح می‌باشد که توزیع احتمال را با نتیجه اندازه‌گیری و عدم قطعیت استاندارد مرکب مربوطه مشخص می‌کند. سطح اطمینان نسبت داده شده به این بازه باید تا حدی معین شود که فرض‌های موجود در درون آن توجیه شوند.

نکته ۳: یک عدم قطعیت بسط یافته U از عدم قطعیت استاندارد مرکب u_c و یک فاکتور پوشش k با استفاده از رابطه $U = k \times u_c$ محاسبه می‌شود.

B.13: فاکتور پوشش

k فاکتور عددی استفاده شده به عنوان یک ضریب در عدم قطعیت استاندارد مرکب برای رسیدن به عدم قطعیت بسط‌یافته [H. 2].

نکته: یک فاکتور پوششی نوعاً در گستره‌ی ۲ تا ۳ قرار می‌گیرد.

B.14: تخمین تیپ A عدم قطعیت

متد تخمین عدم قطعیت با استفاده از آنالیزهای آماری یک مجموعه از مشاهدات [H. 2].

B.15: تخمین تیپ B عدم قطعیت

متد تخمین عدم قطعیت با روش‌هایی غیر از آنالیز آماری یک‌سری از مشاهدات [H. 2].

خطا:

B.16: خطای اندازه‌گیری

مقدار کمیت اندازه‌گیری شده منهای مقدار کمیت مرجع [H. 7].

نکته: برای بحث کامل «خطای اندازه‌گیری» و واژه‌های مرتبط مرجع H.5 را ببینید.

B.17: خطای تصادفی

مؤلفه خطای اندازه‌گیری که در اندازه‌گیری‌های تکراری به شکل غیرقابل پیش‌بینی تغییر می‌کند [H. 7].

نکته: برای بحث جامع «خطای اندازه‌گیری» و واژه‌های مرتبط مرجع H.5 را ببینید.

پیوست C. عدم قطعیت‌ها در پروسه‌های آنالیزی

- C.1 جهت شناسایی منابع احتمالی عدم قطعیت در یک روش آنالیزی، شکستن آنالیز به یک مجموعه از مراحل عمومی می‌تواند مفید باشد.
۱. نمونه برداری
 ۲. آماده سازی نمونه
 ۳. معرفی مواد مرجع گواهی دار برای سیستم اندازه‌گیری
 ۴. کالیبراسیون دستگاه
 ۵. آنالیز (جمع آوری داده)
 ۶. پردازش داده‌ها
 ۷. بیان نتایج
 ۸. تفسیر نتایج
- C.2 این مراحل به کمک سهم‌های مربوط به عدم قطعیت در هر مورد باز هم می‌توانند به مراحل کوچکتر شکسته شوند. فهرستی که در ادامه می‌آید، هر چند که الزاماً جامع نمی‌باشد، راهنمایی لازم در مورد فاکتورهایی که می‌بایست لحاظ شوند را ارائه می‌کند.
۱. نمونه برداری
 - همگن بودن
 - اثرات استراتژی نمونه برداری خاص (برای مثال، تصادفی، تصادفی لایه لایه، تناسبی و غیره)
 - اثرات جابجایی محیط توده (بخصوص انتخاب دانسیته)
 - حالت فیزیکی توده (جامد، مایع، گاز)
 - اثرات دما و فشار
 - آیا پروسه نمونه‌برداری بر روی ترکیب اثر دارد؟ برای مثال، جذب سطحی دیفرانسیلی در سیستم نمونه‌برداری.
 ۲. آماده سازی نمونه
 - همگن سازی و یا اثرات نمونه‌برداری مجدد
 - خشکاندن
 - آسیاب
 - انحلال
 - استخراج
 - آلودگی
 - مشتق سازی (اثرات شیمیایی)
 - خطاهای رقیق سازی
۳. معرفی مواد مرجع گواهی دار برای سیستم اندازه‌گیری
- عدم قطعیت برای CRM
 - مطابقت با CRM با نمونه
۴. کالیبراسیون دستگاه
- خطاهای کالیبراسیون دستگاهی حین استفاده از ماده مرجع گواهی دار
 - ماده مرجع و عدم قطعیت مربوطه
 - مطابقت نمونه با ماده کالیبره‌کننده
 - دقت دستگاهی
۵. آنالیز
- اثرات آلودگی احتمالی منتقل شده در اتو آنالیزورها
 - اثرات اپراتور، برای مثال کور رنگی، اختلاف منظر و دیگر خطاهای سیستماتیک
 - تداخل‌های ناشی از ماتریکس، واکنشگرها یا دیگر آنالیت‌ها
 - خلوص واکنشگر
 - تنظیم‌های پارامتری دستگاه، یعنی پارامترهای انتگراسیون
 - دقت اجرا به اجرا
۶. پردازش داده‌ها
- معدل گیری
 - کنترل روند کردن و کوتاه نویسی اعداد
 - آماره‌ها
 - الگوریتم‌های پردازش (برازش مدل، برای مثال کمترین مربعات خطی)
۷. ارائه نتایج
- نتیجه نهایی
 - تخمین عدم قطعیت
 - سطح اطمینان
۸. تفسیر نتایج
- در برابر حدود / کرانه‌ها
 - انطباق نظام مند
 - برازش برای هدف

پیوست D. آنالیز منابع عدم قطعیت

D.1 مقدمه

معمولاً جمع آوری و ثبت فهرستی از منابع عدم قطعیت مرتبط با یک متد آنالیزی ضروری می‌باشد. اغلب سر و سامان دادن به این پروسه جهت اطمینان از ذکر کامل منابع و اجتناب از تکرار عوامل، مفید می‌باشد. روش زیر (بر اساس یک متد منتشر شده قبلی [H. 26]) یکی از ابزارهای نظام مند و مناسب جهت تجزیه تحلیل سهم‌های عدم قطعیت را فراهم می‌کند.

D.2 اصول رویکرد

D.2.1 استراتژی دارای دو مرحله می‌باشد:

- شناسایی عوامل موثر روی نتیجه در عمل این کار با استفاده از دیاگرام علت و معلول (بعضی وقت‌ها با نام دیاگرام ایشیکاوا یا دیاگرام استخوان ماهی شناخته می‌شود) انجام می‌شود. [H. 27]
- ساده سازی و مسأله مربوط به تکرارها لیست اولیه اصلاح شده تا معرفی ساده‌تری از عوامل بدست آید و بدین ترتیب از شمارش غیر ضروری عوامل تکراری نیز اطمینان حاصل خواهد شد.

D.3 آنالیز علت و معلول

D.3.1 اصول طراحی و ایجاد یک دیاگرام علت و معلول به طول کامل در منابع دیگر آمده است. روش به کار گرفته شده به صورت کلی به شکل زیر است:

1. نوشتن معادله مربوط به نتیجه. پارامترهای موجود در معادله، شاخه‌های اصلی دیاگرام را تشکیل می‌دهند. معمولاً همانند مورد بازیابی، اضافه کردن یک شاخه اصلی که بیانگر یک تصحیح اسمی برای بایاس کل باشد، لازم است، بدین ترتیب در صورت نیاز افزودن این شاخه هم توصیه می‌شود.
2. هر مرحله از متد را لحاظ کرده و هر گونه فاکتورهای اضافی دیگر را به هر شاخه اضافه کنید. معمولاً آن‌ها را به سمت بیرون از شاخه‌های اصلی اضافه می‌کنند. مثال‌های این مورد، اثرات ماتریکس و اثرات محیط می‌باشند.
3. برای هر شاخه، فاکتورهای مشارکتی را آن قدر اضافه کنید تا این که اثرات به اندازه کافی دور شوند، بدین معنی که بتوان از اثرات آن‌ها، روی نتیجه چشم‌پوشی کرد.
4. تکرارها را برطرف کرده و برای شفاف‌سازی سهم مشارکت‌کننده‌ها، آن‌ها را نوآرایی نمایید و بعد علل مرتبط با هم را در یک گروه قرار دهید. ساده‌تر این است که در این مرحله عبارت‌های دقت روی یک شاخه دقت جداگانه گروه‌بندی شوند.

D.3.2 مرحله نهایی آنالیز علت و معلول مستلزم توضیح بیشتری است. تکرارها به طور طبیعی در سهم‌های کلی و به طور جداگانه برای هر پارامتر ورودی خود را نشان می‌دهند. برای مثال، یک المان تغییر پذیری اجرا به اجرا، حداقل به شکل ناچیز برای هر فاکتور تأثیرگذار همیشه وجود خواهد داشت. این اثرات در واریانس کل مشاهده شده برای متد مشارکت داشته و چنانچه قبلاً لحاظ شده باشند، دیگر نیازی به افزودن جداگانه آن‌ها نمی‌باشد. از سوی دیگر معمولاً چنانچه متداول است استفاده از یک ابزار ثابت جهت توزین مواد، منجر به شمارش بالای عدم قطعیت‌های مربوط به کالیبراسیون خواهد شد. این ملاحظات به قانون‌های اضافی زیر برای اصلاح دیاگرام منجر خواهند شد: (هر چند آن‌ها می‌توانند برای هر فهرست ساختاری اثرات نیز به خوبی به کار روند).

- اثرات حذف‌کننده: هر دو را بردارید. برای مثال در یک توزین اختلافی، دو بار عمل توزین انجام می‌شود، که هر دو در معرض «بایاس صفر» ترازو می‌باشند. در اینجا بایاس صفر در توزین اختلافی حذف شده و می‌توان آن را از شاخه‌های مربوط به توزین‌های جداگانه حذف کرد.
- اثر مشابه، زمان یکسان: ترکیب آن‌ها در یک ورودی تک. برای مثال، تغییرات اجرا به اجرا بر روی تعداد زیادی از ورودی‌ها می‌توانند با یکدیگر به شکل یک «شاخه» دقت اجرا به اجرای کلی ترکیب شوند. در اینجا بعضی از احتیاط‌ها را می‌بایست مد نظر داشت، مثلاً تغییر پذیری در عملیات‌های اجرایی جدا از هم برای هر تعیین را می‌توان با یکدیگر ترکیب کرد، در حالی که تغییر پذیری در عملیات‌های انجام شده روی بچ‌های کامل (نظیر کالیبراسیون دستگاهی) را نمی‌توان با یکدیگر ترکیب کرده و تنها در معیارهای بین - بچ دقت قابل مشاهده می‌باشند.
- مثال‌های مختلف: بر چسب زنی مجدد. معمولاً امکان مشاهده اثرات نام‌گذاری شده شبیه هم وجود دارد که در واقع به مثال‌های مختلف اندازه‌گیری‌های مشابه برمی‌گردد. این موارد نیز می‌بایست قبل از پروسه به طور شفاف بررسی شوند.

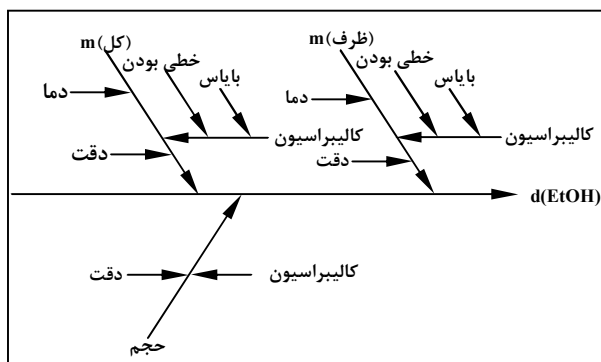
D.3.3 این شکل از تجزیه و تحلیل الزاماً به فهرست‌های منحصر به فرد منجر نخواهد شد. در مثال حاضر، دما ممکن است هم به صورت یک اثر مستقیم روی دانسیته اندازه‌گیری شده یا به صورت یک اثر، روی جرم اندازه‌گیری شده ماده

گروه‌بندی می‌شوند، دما ممکن است به شکل یک اثر تک روی دانسیته لحاظ شود، در حالی که تغییرات منفرد و جدا از هم در تعیین را می‌توان به تغییر مشاهده شده در تکرار کل متد نسبت داد.

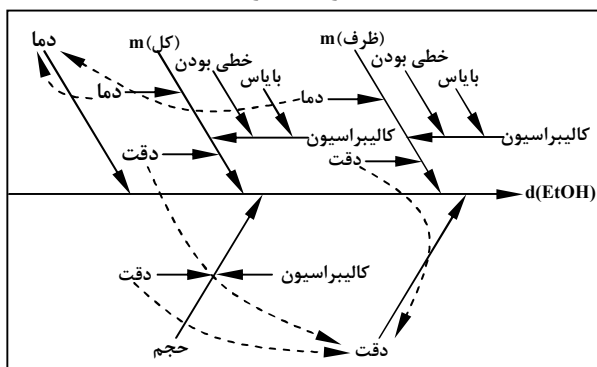
D.4.5 بایاس کالیبراسیون روی دو عملیات توزین حذف شده و می‌تواند بر اساس قانون اصلاح اول (قانون حذف) از دیاگرام برداشته شود. (شکل D3).

D.4.6 سرانجام، شاخه‌های «کالیبراسیون» باقیمانده به علت احتمال غیر خطی بودن پاسخ ترازو، همراه با عدم قطعیت کالیبراسیون مرتبط با تعیین حجم می‌بایست به صورت دو سهم متفاوت لحاظ شوند.

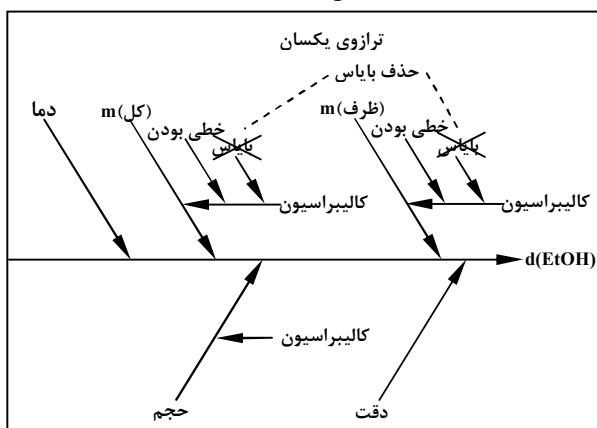
شکل D1: لیست اولیه



شکل D2: ترکیب اثرات مشابه



شکل D3: حذف



موجود در یک بطری دانسیته لحاظ شود، که در هر صورت ساختار اولیه دیاگرام را تشکیل خواهند داد. هر چند در عمل این وضع سودمندی متد را تحت تأثیر قرار نخواهد داد. به شرطی که تمام اثرات عمده یک بار در فهرست ظاهر شوند، متدولوژی کل، موثر باقی خواهد ماند.

D.3.4 بعد از اینکه آنالیز علت و معلول کامل شد، بازگشت مجدد به معادله اصلی نتیجه و افزودن بعضی از عبارت‌های جدید (مثل دما) به معادله ممکن است مفید باشد.

D.4 مثال

D.4.1 در اینجا روش با توجه به یک اندازه‌گیری دانسیته مستقیم ساده شده توضیح داده می‌شود. حالت تعیین مستقیم دانسیته اتانول (EtOH) d را با توزین حجم مشخصی V از آن درون ظرف حجم سنجی مناسب با وزن ظرف m_{tare} و وزن خام خود اتانول m_{gross} را در نظر بگیرید. دانسیته از رابطه زیر تعیین می‌شود.

$$d(EtOH) = (m_{gross} - m_{tare})/V$$

برای راحتی تنها سه اثر در اینجا لحاظ می‌شوند: کالیبراسیون ابزار، دما و دقت هر اندازه‌گیری. شکل‌های D1 تا D3 پروسه را به شکل گرافیکی نشان می‌دهند.

D.4.2 یک دیاگرام علت و معلولی شامل یک ساختار منظم می‌باشد که به یک خروجی تک منجر می‌شود. برای هدف حاضر، این خروجی، نتیجه آنالیزی خاص $d(EtOH)$ در شکل (D) می‌باشد. شاخه‌های منتهی به خروجی، اثرات مشارکت کننده می‌باشند که هم شامل نتایج اندازه‌گیری‌های میانی خاص و دیگر فاکتورها، نظیر اثرات ماتریکس یا اثرات محیطی می‌باشند. هر شاخه ممکن است به نوبه خود دارای اثرات مشارکتی دیگری نیز باشد. این «اثرات» شامل تمام فاکتورهایی می‌شوند که نتیجه را چه به شکل متغیر و یا ثابت تحت تأثیر قرار داده و عدم قطعیت‌های هر یک از این اثرات نیز در عدم قطعیت موجود در نتیجه سهمی خواهند داشت.

D.4.3 شکل D1، یک دیاگرام احتمالی بدست آمده از به کارگیری مراحل ۱-۳ را نشان می‌دهد. شاخه‌های اصلی، پارامترهای موجود در معادله می‌باشند و اثرات روی هر یک از آن‌ها نیز توسط شاخه‌های جانبی نشان داده می‌شوند. توجه کنید که دو اثر «دما»، سه اثر «دقت» و سه اثر «کالیبراسیون» وجود دارد.

D.4.4 شکل D2، اثرات دما و اثرات دقت را نشان می‌دهد که هر یک بر اساس قانون دوم (اثر / زمان یکسان) با یکدیگر

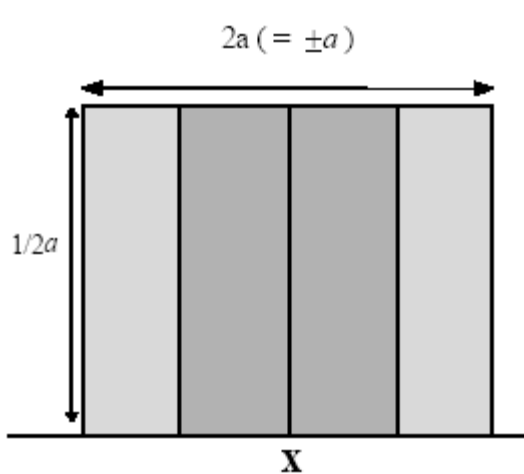
E. پیوست E. روش‌های آماری مفید

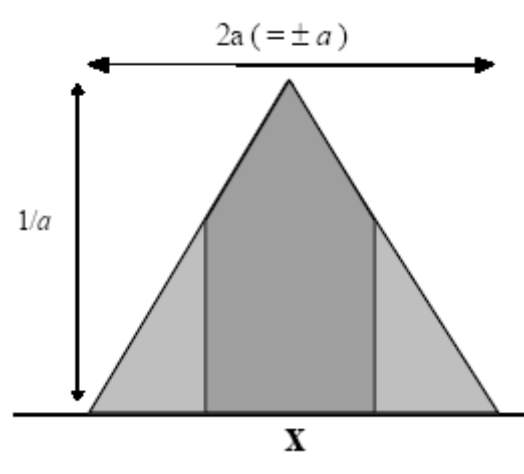
E.1 توابع توزیع

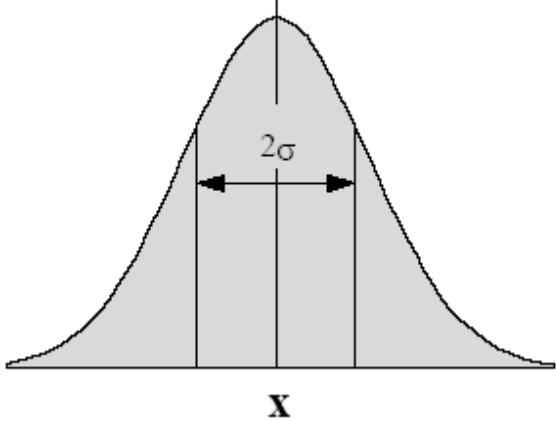
جدول زیر چگونگی محاسبه عدم قطعیت استاندارد را از پارامترهای دو تابع توزیع مهم نشان داده و شاخص‌های مربوط به شرایط استفاده از هر یک را نیز ارائه می‌کند.

مثال

یک شیمی دان، سهم یک عامل را به صورت نه کمتر از ۷ یا بیشتر از ۱۰ تخمین می‌زند، اما احساس می‌کند که مقدار می‌توانست رقمی بین آن‌ها باشد، هیچ ایده‌ای نیز از این که احتمال وقوع کدام بخش گستره بیشتر از بخش دیگر می‌تواند باشد وجود ندارد. این وضع توصیفی از یک تابع توزیع مستطیلی با گستره $2a=3$ (نیمه گستره، $a=1.5$) می‌باشد. با استفاده از تابع زیر برای یک توزیع مستطیلی، تخمین عدم قطعیت استاندارد می‌تواند محاسبه شود. استفاده از گستره بالا، $a=1.5$ منجر به عدم قطعیت استاندارد $\left(\frac{1.5}{\sqrt{3}}\right) = 0.87$ خواهد شد.

توزیع مستطیلی		
شکل	زمانی استفاده می‌شود که:	عدم قطعیت
	<ul style="list-style-type: none"> یک گواهی یا دیگر مشخصات، حدودی را بدون مشخص کردن یک سطح اطمینان (برای مثال $25\text{ml} \pm 0.05\text{ml}$) ارائه می‌کند. یک تخمین، به شکل یک گستره ماکسیمم ($\pm a$) و بدون دانش مربوط به شکل توزیع، انجام شود. 	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

توزیع مثلثی		
شکل	زمانی استفاده می‌شود که:	عدم قطعیت
	<ul style="list-style-type: none"> اطلاعات در دسترس مرتبط با x نسبت به یک توزیع مستطیلی کمتر محدود شده باشند. مقادیر نزدیک به x احتمال وقوع بیشتری نسبت به مناطق نزدیک به کرانه‌ها را دارند. یک تخمین، به شکل یک گستره ماکزیمم ($a \pm$) انجام و به کمک یک توزیع متقارن توصیف شود. 	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$

توزیع نرمال		
شکل	زمانی استفاده می‌شود که:	عدم قطعیت
	<ul style="list-style-type: none"> • تخمین از مشاهدات تکراری یک پروسه در حال تغییر و تصادفی انجام شده باشد. • عدم قطعیت به شکل یک انحراف استاندارد s، انحراف استاندارد نسبی s/\bar{x}، و یا درصد ضریب واریانس $cv\%$ بدون تعیین توزیع ارائه شود. • عدم قطعیت به شکل $x \pm c$ و بازه اطمینان 95%، (یا دیگر موارد) بدون تعیین نوع توزیع ارائه شود. 	<p>$u(x)=s$</p> <p>$u(x)=s$</p> <p>$u(x)=x(s/\bar{x})$</p> <p>$u(x)=\frac{cv\%}{100} \cdot x$</p> <p>$u(x)=c/2$ (برای c در 95%)</p> <p>$u(x)=c/3$ (برای c در 99.7%)</p>

E.2.2 متد صفحه گسترده برای محاسبه عدم قطعیت

E.2.1 نرم افزار صفحه گسترده می‌تواند برای ساده‌سازی محاسبات نشان داده شده در بخش ۸ به کار گرفته شود. روش، از مزیت متد عددی تقریبی مشتق‌گیری استفاده کرده و تنها به دانش مربوط به محاسبه مورد نظر برای استنتاج نتیجه نهایی (شامل تمام فاکتورهای تصحیح یا فاکتورهای تأثیر گذار) و مقادیر عددی پارامترها و عدم قطعیت‌ها نیاز می‌باشد. توصیفی که در ادامه می‌آید در واقع از روش کراگتن [H. 22] پیروی می‌کند.

E.2.2 برای بیان عبارت $u(y(x_1, x_2, \dots, x_n))$

$$\sqrt{\sum_{i=1, n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 + \sum_{i, k=1, n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} \cdot u(x_i, x_k) \right)}$$

به شرطی که یا $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ در x_i خطی باشد و یا $u(x_i)$ در مقایسه با x_i کوچک باشد، دیفرانسیل‌های جزئی $\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)$ می‌توانند به شکل زیر تخمین زده شوند:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)}$$

با ضرب عبارت در $u(x_i)$ برای رسیدن به عدم قطعیت $u(y(x_i))$ در y ناشی از عدم قطعیت در x_i داریم:

$$u(y, x_i) \approx$$

$$y(x_1, x_2, \dots, (x_i + (u(x_i))) \dots x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i \dots x_n)$$

بنابراین $u(y, x_i)$ فقط اختلاف بین مقادیر y محاسبه شده، به ترتیب برای $[x_i + (u(x_i))]$ و x_i می‌باشد. **E.2.3** فرض خطی بودن یا مقادیر کوچک $u(x_i)/x_i$ همواره در تمام حالت‌ها برآورده نخواهد شد. با این حال، وقتی که متد با فرض‌های لازم در تخمین مقادیر $u(x_i)$ در نظر گرفته شود، می‌تواند از صحت قابل قبول برای اهداف عملی برخوردار باشد. مرجع [H. 22] این نکته را عمیق‌تر بحث کرده و متدهایی را برای باز بینی اعتبار فرض‌ها پیشنهاد می‌کند.

E.2.4 صفحه گسترده پایه به شکل زیر ایجاد می‌شود. البته با این فرض که نتیجه y تابع چهار پارامتر p, q, r و s باشد.

(i) مقادیر مربوط به p و q و غیره و فرمول محاسبه y را در ستون A صفحه گسترده وارد کنید. ستون A را در برابر ستون‌های زیر، یک بار برای هر متغیر y (شکل E.2.1) کپی کنید. روش آسان قرار دادن مقادیر عدم قطعیت‌های $u(p)$ و $u(q)$ و غیره در ردیف ۱ می‌باشد.

(ii) $u(p)$ را به p در سلول B3، $u(q)$ را به q در سلول C4 و به همین ترتیب مثل شکل E.2.2 اضافه کنید. ضمن محاسبه مجدد صفحه گسترده، سلول B8 به $f(p+u(p), q, r, \dots)$

(نشان داده شده با $f(p', q, r, \dots)$ در شکل‌های E.2.2 و E.2.3 تبدیل شده و سلول C8 به $f(p, q+u(q), r, \dots)$ تبدیل خواهد شد و همین طور الی آخر.

(iii) در ردیف ۹، ردیف ۸ منهای A8 (برای مثال سلول B9 می‌شود B8-A8) را وارد کنید. بدین ترتیب مقادیر $u(y, p)$ را به شکل زیر خواهیم داشت،

$$u(y, p) = f(p+u(p), q, r, \dots) - f(p, q, r, \dots)$$

نکته: در اینجا اختلاف علامتدار خواهیم داشت، که بزرگی آن عدم قطعیت استاندارد تخمینی و علامت آن نشان دهنده جهت تغییر می‌باشد.

(iv) برای رسیدن به عدم قطعیت استاندارد روی y ، این سهم‌های جدا از هم به توان دو رسیده و با یکدیگر جمع می‌شوند و سپس با وارد کردن $u(y, p)^2$ در ردیف ۱۰، ریشه دوم آن گرفته شده (شکل E.2.3) و ریشه دوم مجموع آن‌ها در A10 وارد خواهد شد. بدین معنی که سلول A10 برای فرمول

$$\text{SQRT}(\text{SUM}(\text{B10}+\text{C10}+\text{D10}+\text{E10}))$$

تنظیم شده و عدم قطعیت استاندارد روی y را می‌دهد.

E.2.5 مقادیر سلول‌های B10 و C10 و غیره مربع سهم‌های $u(y, x_i)^2 = (c_i u(x_i))^2$ نشان داده و از این رو ملاحظه این که سهم کدام مولفه‌ها بیشتر است به راحتی فراهم خواهد شد.

E.2.6 بهتر است اجازه دهیم تا هنگام تغییر مقادیر پارامتر جدا از هم و یا عدم قطعیت‌های اصلاح شده، سیستم دوباره محاسبات را از نو انجام دهد. در گام I بالا، بجای کپی کردن مستقیم A به ستون‌های B - E، مقادیر p را با مرجع به s کپی کنید، بدین معنی که سلول‌های B3 تا E3، همگی به مرجع A3 و B4 تا E4 با مرجع A4 و همین طور الی آخر. ردیف‌های افقی در شکل E.2.1 مرجع برای ردیف ۳ را نشان می‌دهند. توجه کنید که سلول‌های B8 تا E8 باید به ترتیب مرجع مقادیر ستون‌های B تا E باشند. این وضعیت برای ستون B با پیکان‌های عمودی در شکل E.2.1 نشان داده شده است. در گام II ذکر شده در بالا، مراجع را با مرجع به ردیف ۱ (همان طور که توسط پیکان‌ها در شکل E.2.1 نشان داده شده) اضافه کنید: برای مثال، سلول B3، B3 + B1، A3 + C1، سلول C4، A4 + C1 شده و همین طور الی آخر. آن گاه، تغییرات چه در پارامترها و چه در عدم قطعیت‌ها بلافاصله در نتیجه کلی در A8 و عدم قطعیت استاندارد مرکب در A10 منعکس خواهد شد.

قبل از گرفتن ریشه دوم به مجموع محاسبه شده اضافه می‌شود. بنابراین همبستگی می‌تواند به سادگی با افزودن جملات اضافی مناسب به صفحه گسترده لحاظ شود.

E.2.7 چنان چه هر یک از متغیرها همبستگی داشته باشند، جمله اضافی الزامی به SUM در A10 افزوده می‌شود. برای مثال اگر P و q با یک ضریب همبستگی $r(p, q)$ به یکدیگر هم بسته باشند، آن گاه جمله اضافی

شکل E2.1

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p	p	p	p
4	q	q	q	q	q
5	r	r	r	r	r
6	s	s	s	s	s
7					
8	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$
9					
10					
11					

شکل E2.2

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p+u(p)	p	p	p
4	q	q	q+u(q)	q	q
5	r	r	r	r+u(r)	r
6	s	s	s	s	s+u(s)
7					
8	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p',...,)$	$y=f(..q',...)$	$y=f(..r',...)$	$y=f(..s',...)$
9		u(y,p)	u(y,q)	u(y,r)	u(y,s)
10					
11					

شکل E2.3

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p+u(p)	p	p	p
4	q	q	q+u(q)	q	q
5	r	r	r	r+u(r)	r
6	s	s	s	s	s+u(s)
7					
8	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p',...,)$	$y=f(..q',...)$	$y=f(..r',...)$	$y=f(..s',...)$
9		u(y,p)	u(y,q)	u(y,r)	u(y,s)
10	u(y)	$u(y,p)^2$	$u(y,q)^2$	$u(y,r)^2$	$u(y,s)^2$
11					

E.3 تخمین عدم قطعیت با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو

E.3.1 مقدمه

شبیه‌سازی مونت کارلو، نتیجه را مطابق با یک مقدار از هر کمیت ورودی انتخاب شده تصادفی از PDF مربوطه محاسبه کرده و این محاسبه را به دفعات بالا تا حدود 10^5 تا 10^6 مرتبه تکرار می‌کند. این پردازش مجموعه‌ای از نتایج شبیه‌سازی شده را تولید می‌کند که تحت فرض‌های مشخصی، تقریبی از PDF معین را برای مقدار اندازه‌دهنده تشکیل می‌دهد. از این مجموعه نتایج شبیه‌سازی شده، مقدار میانگین و انحراف استاندارد محاسبه می‌شوند. در پیوست GUM1، این موارد به ترتیب با عنوان تخمین اندازه‌دهنده و عدم قطعیت استاندارد مرتبط با این تخمین شناخته می‌شوند. این پردازش در شکل E.3.1B نشان داده شده و با روش GUM معمول در شکل E.3.1A مقایسه شده است. روش GUM، عدم قطعیت‌های استاندارد مرتبط با تخمین‌های کمیت‌های ورودی را با هم ترکیب کرده و عدم قطعیت استاندارد مرتبط با تخمین اندازه‌دهنده را ایجاد می‌کند. در حالی که روش پیوست ۱، (شکل 1B) از توزیع‌های ورودی برای محاسبه توزیع خروجی استفاده می‌کند.

E.3.3 ارتباط بین رویکردهای MCS، GUM و کراگتن

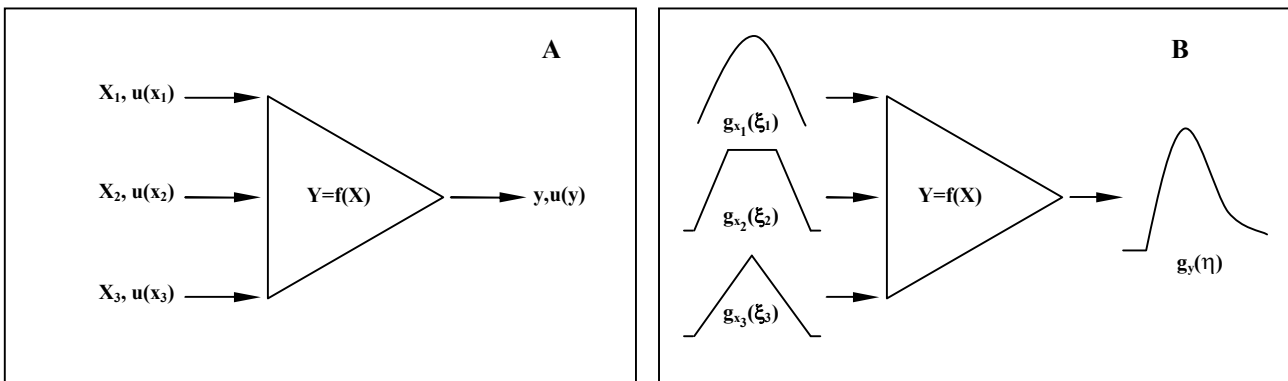
در اکثر موارد، متدهای MCS، GUM و کراگتن عملاً منجر به نتیجه یکسانی برای عدم قطعیت استاندارد مرتبط با تخمین اندازه‌دهنده می‌شوند. اختلاف‌ها زمانی که توزیع‌ها از حالت نرمال فاصله گرفته و یا جایی که نتیجه یک اندازه‌گیری به غیر خطی بودن یک یا تعداد بیشتری کمیت ورودی وابسته باشد، بیشتر خود را نشان می‌دهند. جایی که حالت غیر خطی بودن قابل ملاحظه باشد، رویکرد GUM پایه که در بخش ۸ توضیح آن آمده نمی‌تواند کارایی مناسبی داشته باشد.

گروه کاری I (WG1) از کمیته مشترک برای راهنمایی‌ها در اندازه‌شناسی (JCGM) در سال ۲۰۰۸ یک پیوست (GS1) برای GUM [H.23] منتشر کرد. این پیوست به توصیف یک رویکرد عمومی با نام «انتشار توزیع‌ها» در تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری می‌پردازد. این رویکرد به صورت عددی و به شکل متد شبیه‌سازی مونت کارلو (MCS) به کار گرفته می‌شود. متد در عمل ساده بوده و استفاده از نرم افزار مناسب آن نیز آسان می‌باشد. این متد، تقریباً در تمام شرایطی که رویکرد GUM و کراگتن به کار می‌روند، قابل کاربرد بوده و علاوه بر آن، از این متد زمانی که یک نتیجه اندازه‌گیری با روش عددی تکراری محاسبه می‌شود نیز می‌توان استفاده کرد. این بخش به توصیف مختصری از متد می‌پردازد.

E.3.2 اصل

همانند پیوست E.2، MCS نیز نیازمند یک مدل اندازه‌گیری بوده که پروسه اندازه‌گیری را بر اساس تمام فاکتورهای مجزای تأثیر گذار بر نتیجه توضیح دهد. مدل اندازه‌گیری می‌تواند همانند پیوست E.2 به شکل یک معادله و یا یک برنامه کامپیوتری یا تابعی باشد که نتیجه اندازه‌گیری را آشکار می‌کند. به علاوه، به توزیع‌های احتمال (به نام توابع دانسیته احتمال یا PDFها) برای کمیت‌های ورودی، نظیر توزیع‌های نرمال، مثلثی یا مستطیلی که در پیوست E.1 آورده شده نیز نیاز می‌باشد. بخش ۸.۱ نشان می‌دهد که چطور می‌توان این PDFها را از اطلاعات در دسترس متداول در مورد کمیت‌های ورودی نظیر حدود بالا و پایین یا تخمین‌ها و عدم قطعیت‌های استاندارد بدست آورد. این پیوست راهنمایی‌های اضافی لازم برای دیگر موارد را نیز ارائه می‌کند.

شکل E.3.1



شکل، (A)، قانون انتشار عدم قطعیت و (B)، انتشار توزیع‌ها برای سه کمیت ورودی مستقل. $g(\xi_i)$ ، تابع دانسیته احتمال (PDF) مرتبط با x_i و $g(\eta)$ تابع دانسیته برای نتیجه می‌باشد.

نظیر موارد فهرست شده در جدول E.3.1، می‌توانند تخمین‌های MCS را برای اندازه‌های شبیه سازی معمولی فراهم کنند. روش با استفاده از مثال ساده زیر که در آن یک مقدار y از مقادیر ورودی a ، b و c مطابق معادله زیر محاسبه می‌شود، نشان داده می‌شود.

$$y = \frac{a}{b-c}$$

(y)، ممکن است برای مثال یک کسر جرمی محاسبه شده از جرم آنالیت اندازه‌گیری شده a و به ترتیب جرم خام کوچک b و جرم مربوط به توزین ظرف c باشند.) مقادیر، عدم قطعیت‌های استاندارد و توزیع‌های نسبت داده شده برای a تا c در ردیف‌های ۳ و ۴ جدول E.3.2 فهرست شده‌اند.

جدول E.3.1: فرمول‌های صفحه گسترده

برای شبیه سازی مونت کارلو

توزیع	فرمول‌های PDF ^۱ نکته
نرمال	NORMINV(RAND(),x,u)
مستطیلی	
نیمه پهنای a	$x+2*a*(RAND()-0.5)$
عدم قطعیت استاندارد u	$x+2*u*SQR(3)*(RAND()-0.5)$
مثلثی	
نیمه پهنای a	$x+a*(RAND()-RAND())$
عدم قطعیت استاندارد u	$x+u*SQR(6)*(RAND()-RAND())$
t نکته ۲	$x+u*TINV(RAND(),veff)$

نکته ۱: در این فرمول‌ها، x می‌بایست با مقدار کمیت ورودی x_i ، u با عدم قطعیت استاندارد مربوط، a با نیمه پهنای توزیع مستطیلی یا مثلثی مربوط و v با درجات آزادی مرتبط جایگزین شوند.
نکته ۲: این فرمول زمانی که عدم قطعیت استاندارد ارائه شده و ارتباط آن با توزیع t و درجات آزادی v معلوم باشد، به کار گرفته می‌شود. این، یک مورد نوعی از عدم قطعیت استاندارد گزارش شده با درجات موثر آزادی v_{eff} گزارش شده می‌باشد.

جدول E.3.2 همچنین به توصیف روش به شکل زیر می‌پردازد:

- (i) مقادیر پارامتر ورودی و عدم قطعیت‌های استاندارد مربوط (یا به طور گزینشی برای توزیع‌های مستطیلی یا مثلثی، پهنای نصف بازه) در ردیف‌های ۳ و ۴ و صفحه گسترده وارد می‌شوند.
- (ii) محاسبه برای نتیجه y در ردیف ۳ و سمت راست فهرست مقادیر ورودی وارد می‌شود.

وضعیت غیر خطی در GUM، با بسط محاسبات جهت گنجاندن جملات مرتبه بالاتر (مرجع H.2 جزئیات بیشتر را ارائه می‌کند.) مورد بررسی قرار می‌گیرد. اگر این وضعیتی باشد که با آن مواجه باشیم، رویکرد کراگتن (پیوست E.2) تخمین واقع بینانه‌تری از عدم قطعیت را در مقایسه با معادله مرتبه یک در بخش ۸.۲.۲ در اختیار ما قرار می‌دهد. چرا که رویکرد کراگتن تغییرات واقعی موجود در نتیجه را زمانی که کمیت‌های ورودی با عدم قطعیت استاندارد تغییر می‌کنند، محاسبه می‌کند. MCS (برای تعداد کافی از شبیه سازی‌ها) باز هم به تخمین بهتری منجر خواهد شد، چرا که این متد به صورت اضافی اکستریم‌های توزیع‌های ورودی و خروجی را مورد بررسی قرار می‌دهد. جایی که توزیع‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای غیر نرمال باشند، رویکردهای کراگتن و GUM پایه، عدم قطعیت استاندارد تخمینی را بدست می‌آورند در حالی که متد MCS می‌تواند شاخصی از توزیع را فراهم کرده و در نتیجه در مقایسه با بازه $y \pm U$ می‌تواند شاخص بهتری از «بازه پوششی» واقعی را در اختیار ما قرار دهد.

نقاط ضعف MCS عبارتند از:

- پیچیدگی محاسباتی و زمان محاسبه، بخصوص وقتی که دسترسی به بازه‌های قابل اطمینان مطرح باشد.
- عدم قطعیت‌های محاسبه شده از یک اجرا تا اجرای بعدی، بخاطر طبیعت تصادفی و عمدی شبیه سازی فرق می‌کنند.
- شناسایی مهمترین سهم در عدم قطعیت مرکب بدون تکرار شبیه سازی مشکل می‌باشد.

با این حال، استفاده از متد GUM پایه، رویکرد کراگتن و MCS همراه با یکدیگر، از آنجا که سه روش به بخش‌های متفاوت مسأله می‌پردازند، تقریباً همیشه می‌تواند در توسعه یک استراتژی مناسب مفید باشد. تفاوت‌های عمده بین رویکردهای کراگتن و GUM پایه اغلب نشانگر غیر خطی بودن قابل ملاحظه بوده، در حالی که اختلاف‌های گسترده بین رویکرد GUM پایه یا کراگتن و MCS ممکن است علامت دور شدن عمده از حالت نرمال تلقی شوند. وقتی متدهای مختلف نتایج مختلف با معنا می‌دهند، در این صورت دلیل این اختلاف می‌بایست مورد بررسی قرار گیرد.

E.3.4 به کار گیری صفحه گسترده

MCS، به بهترین شکل در نرم افزار طراحی هدف به کار گرفته می‌شود. با این حال، استفاده از توابع صفحه گسترده،

جدول E.3.2: به کارگیری صفحه گسترده شبیه سازی مونت کارلو

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			a	b	c		y
3		مقدار	1.00	3.00	2.00		=C3/(D3-E3)
4		عدم قطعیت استاندارد	0.05	0.15	0.10		=STDEV(G8:G507)
5		توزیع	نرمال	نرمال	نرمال		
6							
7		شبیه سازی	a	b	c		y
8			=NORMINV(RAND(),C\$3,C\$4)	=NORMINV(RAND(),D\$3,D\$4)	=NORMINV(RAND(),E\$3,E\$4)		=C8/(D8-E8)
9			1.024702	2.68585	1.949235		1.39110
10			1.080073	3.054451	1.925224		0.95647
11			0.943848	2.824335	2.067062		1.24638
12			0.970668	2.662181	1.926588		1.31957
⋮			⋮	⋮	⋮		⋮
506			1.004032	3.025418	1.861292		0.86248
507			0.949053	2.890523	2.082682		1.17480
508							

مقادیر پارامترها در ردیف دوم از C2 تا E2 وارد شده و عدم قطعیت‌های مربوطه نیز در ردیف زیر (از C3 تا E3) وارد می‌شوند. محاسبه برای نتیجه y در سلول G3 وارد می‌شود. فرمول‌های مناسب برای تولید تعداد تصادفی در ردیف ۸ همراه با یک کپی از محاسبه نتیجه (در اینجا در G8) وارد می‌شوند. توجه داشته باشید که G8 به مقادیر شبیه سازی شده در ردیف ۸ برمی‌گردد. ردیف ۸، کپی برداری شده تا تعداد دلخواه تکرارهای مونت کارلو را ایجاد کند. (شکل، مقادیر تصادفی حاصل از ردیف ۹ به بعد را نشان می‌دهد.) عدم قطعیت استاندارد در y به شکل انحراف استاندارد مقادیر شبیه‌سازی شده y محاسبه می‌شود.

گسترده درونی می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. برای این مثال، استفاده از مقادیر در جدول E.3.2، و ۵۰۰ تکرار، عدم قطعیت استاندارد y، رقم 0.23 بدست آمد. تکرار شبیه سازی در ده مرتبه، (با محاسبه مجدد صفحه گسترده) به مقادیر عدم قطعیت استاندارد در گستره 0.197 تا 0.247 منجر شدند. مقایسه این روش با عدم قطعیت استاندارد 0.187 محاسبه شده از رویکرد GUM پایه نشان می‌دهد که شبیه‌سازی معمولاً تخمین‌های بالاتری از عدم قطعیت استاندارد را ارائه می‌کند. دلیل آن را می‌توان در بررسی هیستوگرام نتایج شبیه‌سازی (شکل E.3.1) مشاهده کرد. هر چند که توزیع‌های پارامتر ورودی به طور نرمال توزیع شده بودند، خروجی، تاب مثبت قابل ملاحظه نشان داد که به عدم قطعیت استاندارد بالاتر از حد انتظار منجر شد. این وضع از غیر خطی بودن محسوس ناشی می‌شود، توجه داشته باشید که عدم قطعیت‌های موجود در b و c کسرهای قابل ملاحظه‌ای از مخرج کسر c - b بوده که منجر به مقادیر بسیار کوچک برای مخرج کسر و در نتیجه تخمین‌های بالا برای y خواهد شد.

(iii) با شروع از یک ردیف مناسب، زیر مقادیر و عدم قطعیت‌ها (ردیف ۸، ردیف آغازین در جدول E.3.2 می‌باشد)، فرمول‌های مناسب برای هر توزیع زیر هر پارامتر ورودی وارد می‌شوند. فرمول‌های صفحه گسترده مفید برای ایجاد نمونه‌های تصادفی از PDFهای مختلف در جدول E.3.1 فهرست شده‌اند. توجه داشته باشید که فرمول‌ها می‌بایست مقادیر فیکس شده ردیف‌های دارای مقادیر پارامتر و عدم قطعیت‌ها (نشان داده شده با علامت S در فرمول‌ها) را شامل شوند.

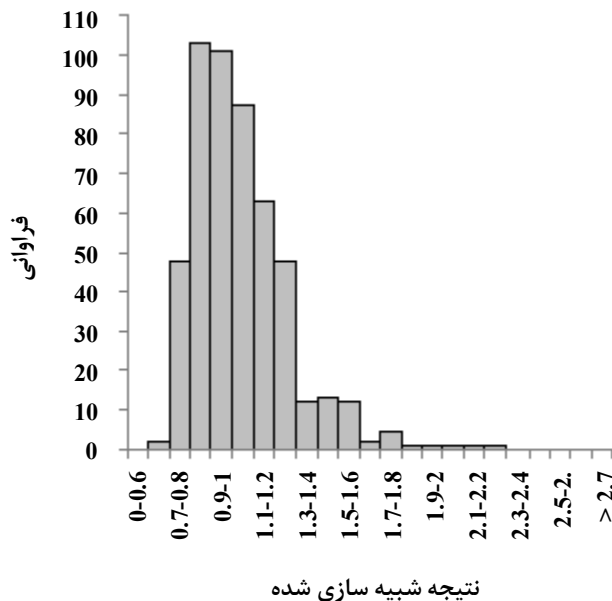
(iv) محاسبه برای نتیجه y، به اولین ردیف مقادیر تصادفی، در سمت راست فهرست مقادیر ورودی کپی برداری می‌شود.

(v) ردیف دارای فرمول‌های مقداری تصادفی و فرمول، برای نتیجه محاسبه شده مربوطه کپی برداری شده تا تعداد دلخواه تکرارها (۵۰۰ تکرار در جدول E.3.2) را ارائه کند.

(vi) تخمین MCS از عدم قطعیت استاندارد در y، انحراف استاندارد تمام مقادیر شبیه سازی شده y بوده و در سلول G۴، جدول E.3.2، نشان داده شده است.

توزیع با ایجاد یک هیستوگرام و استفاده از توابع صفحه

شکل E.3.1: هیستوگرام نمونه از نتایج شبیه سازی شده



دنباله‌های PDFها، بخصوص نسبت به یک چنین اطلاعاتی حساس هستند. بنابراین همان طور که در GUM، بخش G.1.2 نیز اشاره شده «معمولاً تلاش برای تمایزگذاری بین سطوح اطمینان بسیار شبیه به هم (برای مثال یک سطح اطمینان، ۹۴٪، ۹۶٪) نابخردانه به نظر می‌رسد.» به علاوه GUM نشان می‌دهد که بخصوص رسیدن به بازه‌های با سطوح اطمینان ۹۹٪ یا بالاتر مشکل است. از سوی دیگر، رسیدن به اطلاعات کافی در مورد دنباله‌های PDF برای کمیت خروجی مستلزم محاسبه نتیجه برای حداقل 10^6 آزمون می‌باشد. لذا کسب اطمینان از این که مولد عددی تصادفی استفاده شده با نرم افزار، قادر به حفظ حالت تصادفی برای تعداد زیادی از قرعه‌های PDFها برای کمیت‌های ورودی می‌باشد، بسیار مهم بوده و گاهاً مستلزم استفاده از نرم‌افزار عددی با ویژگی‌های مناسب می‌باشد. GS1 بعضی از مولدهای عددی تصادفی قابل اطمینان را پیشنهاد می‌کند.

بایاس ناشی از ناقربینی در توزیع خروجی

وقتی که مدل اندازه‌گیری غیرخطی بوده و عدم قطعیت استاندارد مرتبط با تخمین y در مقایسه با Y بزرگ باشد، (یعنی $u(y)/y$ خیلی بیشتر از 10%)، PDF، MCS به احتمال زیاد نامتقارن خواهد شد. در این حالت مقدار میانگین محاسبه شده از نتایج شبیه‌سازی شده، از مقدار اندازه‌دهنده محاسبه شده با استفاده از تخمین‌های کمیت‌های ورودی (مثل GUM) متفاوت خواهد شد. برای بیشتر اهداف عملی در اندازه‌گیری‌های شیمیایی، نتیجه محاسبه شده از مقادیر

E.3.5 ملاحظات عملی استفاده از MCS برای تخمین عدم قطعیت

تعداد نمونه‌های MCS

MCS تخمین خوبی از عدم قطعیت استاندارد، حتی برای شبیه‌سازی‌های انجام شده با چند صد آزمون (برای مثال ۲۰۰ آزمون) ارائه می‌کند. انتظار می‌رود که عدم قطعیت‌های استاندارد تخمینی بین حدود $\pm 10\%$ از بهترین تخمین تغییر داشته باشند. از سوی دیگر برای ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ نمونه، گستره‌های مورد انتظار حدود $\pm 5\%$ و $\pm 1.5\%$ (بر پایه بازه ۹۵٪ برای توزیع مربع خی) می‌باشند. بخاطر داشته باشید که بسیاری از عدم قطعیت‌های کمی ورودی حتی از تعداد مشاهدات کمتری ناشی شده‌اند. با این حال مشابه‌سازی‌های کم به تعداد ۵۰۰ تا ۵۰۰۰ نمونه MCS، به احتمال زیاد، حداقل برای مطالعات مقدماتی و برای عدم قطعیت‌های استاندارد گزارش شده کافی به نظر می‌رسند. بدین منظور، محاسبات MCS صفحه گسترده اغلب کافی به نظر می‌رسند.

بازه‌های اطمینان MCS

در اصل، امکان تخمین بازه‌های اطمینان از نتایج MCS، بدون استفاده از درجات آزادی موثر امکان پذیر می‌باشد. برای مثال استفاده از چندک‌های مرتبط. با این حال، نباید با دیدن جزئیات ظاهری PDF بدست آمده برای نتایج به اشتباه افتاد. فقدان دانش جامع در مورد PDFها برای کمیت‌های ورودی (چرا که اطلاعاتی که بر پایه آن‌ها این PDFها بدست آمده‌اند، همیشه قابل اطمینان نمی‌باشند) همواره می‌بایست مد نظر قرار بگیرد.

در اینجا، α ضریب انبساط حجمی برای آب، T دمای آزمایشگاه و T_0 دمایی که بالن در آن کالیبره شده، می‌باشد.

به علاوه، یک کمیت R ، نشانگر اثرات تکرار پذیری گنجانده شده است. تابع اندازه‌گیری حاصل عبارت خواهد شد از:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{1000(m_{\text{KHP}1} - m_{\text{KHP}2})}{(M_{\text{C}_8} + M_{\text{H}_5} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{K}})V_T[1 - \alpha(T - T_0)]} [\text{mol L}^{-1}]$$

ویژگی‌های هر یک از این کمیت‌های ورودی با یک PDF مناسب، بسته به اطلاعات در دسترس در مورد این کمیت‌ها مشخص می‌شوند. جدول A.2.4، این کمیت‌ها را فهرست کرده و PDFهای مربوطه را نیز مشخص می‌کند.

از آنجا که سهم V_T برتر می‌باشد، دو PDF (مثلی، نرمال) به غیر از توزیع مستطیلی برای این کمیت لحاظ می‌شود. بدین ترتیب می‌توان اثر آن را روی نتایج محاسبه شده مشاهده کرد. عدم قطعیت استاندارد $u(C_{\text{NaOH}})$ محاسبه شده برای غلظت C_{NaOH} با سه PDF مختلف برای عدم قطعیت روی V_T ، به خوبی با عدم قطعیت‌های بدست آمده با استفاده از رویکرد GUM (جدول E.3.3) و یا رویکرد کراگتن مطابقت داشتند. ضمناً، فاکتورهای پوششی k ، بدست آمده از مقادیر نتایج بالا و پایین که 2.5% دنباله‌ها در آن قرار می‌گرفتند، با فاکتورهای پوششی $k=2$ توزیع نرمال مطابقت داشته و استفاده از $k=2$ برای عدم قطعیت بسط یافته را نیز تأیید می‌کند. با این حال PDF برای غلظت C_{NaOH} ، ضمن استفاده از توزیع مستطیلی برای عدم قطعیت روی V_T ، به طور قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر قرار می‌گیرد. محاسبات با استفاده از تعداد زیادی آزمون مونت کارلو و در گستره 10^4 تا 10^6 آزمون انجام شدند. گرچه مقدار 10^4 ، مقادیر به اندازه کافی پایدار برای k و $u(C_{\text{NaOH}})$ را فراهم می‌کرد. با این حال تعداد بیشتر آزمون‌ها منجر به تقریب‌های هموارتری برای PDFها می‌شود.

ورودی اصلی می‌بایست گزارش شوند، با این حال، تخمین MCS می‌تواند برای ایجاد عدم قطعیت استاندارد مرتبط مورد استفاده قرار گیرد.

E.3.6 مثال تخمین MCS عدم قطعیت

مثال زیر بر پایه مثال A2 و در رابطه با تعیین غلظت هیدروکسید سدیم با استفاده از پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) به عنوان ماده مرجع می‌باشد.

تابع اندازه‌گیری برای غلظت C_{NaOH} عبارت است از:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{1000m_{\text{KHP}} P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} V} [\text{mol L}^{-1}]$$

در اینجا

m_{KHP} : جرم KHP،

P_{KHP} : خلوص KHP،

M_{KHP} : جرم مولی KHP، و

V : حجم NaOH برای تیتراسیون KHP می‌باشد.

بعضی از کمیت‌های موجود در این تابع اندازه‌گیری خود بر اساس کمیت‌های دیگر بیان می‌شوند. نمایش این تابع بر اساس کمیت‌های اساسی لازم می‌باشد، چرا که هر یک از این کمیت‌ها خود می‌بایست به کمک یک PDF و به عنوان پایه محاسبه مونت کارلو توصیف شوند.

مقدار m_{KHP} با اختلاف توزین‌ها بدست می‌آید:

$$m_{\text{KHP}} = m_{\text{KHP},1} - m_{\text{KHP},2}$$

M_{KHP} ، جرم مولی KHP، شامل چهار عبارت برای عناصر مختلف در فرمول مولکولی می‌باشد:

$$M_{\text{KHP}} = M_{\text{C}_8} + M_{\text{H}_5} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{K}}$$

V ، به دما و کالیبراسیون سیستم اندازه‌گیری بستگی دارد:

$$V = V_T [1 + \alpha(T - T_0)]$$

جدول E.3.3: مقادیر، عدم قطعیت‌ها و توزیع‌ها برای مثال A2

کمیت	توصیف	واحد	مقدار	عدم قطعیت استاندارد یا نیمه پهنا	توزیع
R	فاکتور تکرارپذیری	1	1.0000	0.0005	نرمال
$m_{KHP,1}$	ظرف و KHP	g	60.5450	0.00015	مستطیلی
$m_{KHP,2}$	ظرف منهای KHP	g	60.1562	0.00015	مستطیلی
P_{KHP}	خلوص KHP	1	1.0000	0.0005	مستطیلی
M_{C_8}	جرم مولی C_8	mol^{-1}	96.0856	0.0037	مستطیلی
M_{H_5}	جرم مولی H_5	mol^{-1}	5.0397	0.00020	مستطیلی
M_{O_4}	جرم مولی O_4	mol^{-1}	63.9976	0.00068	مستطیلی
M_K	جرم مولی K	mol^{-1}	39.0983	0.000058	مستطیلی
V_T	حجم NaOH برای تیتراسیون KHP	mL	18.64	0.03	مستطیلی
$T-T_0$	فاکتور کالیبراسیون دما	K	0.0	1.53	نرمال
α	ضریب انبساط حجم	$^{\circ}C^{-1}$	2.1×10^{-4}	چشم‌پوشی	

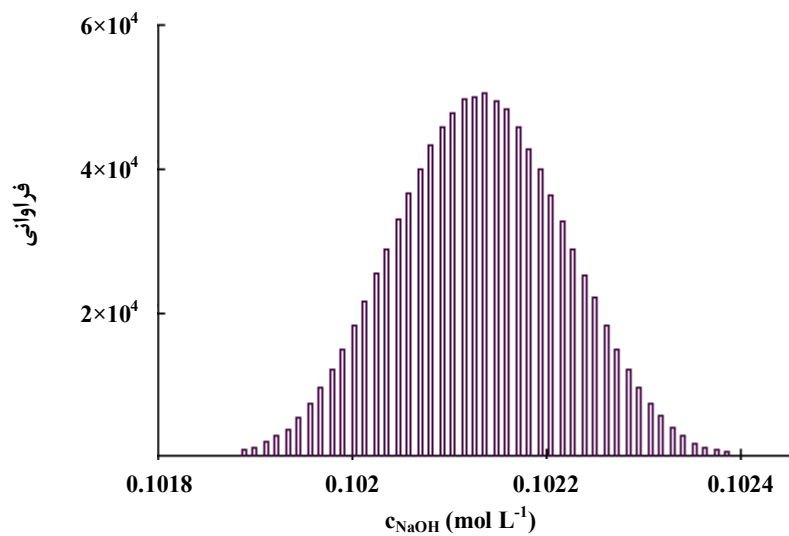
جدول E.3.3: مقایسه مقادیر برای عدم قطعیت $u(c_{NaOH})$ بدست آمده از رویکرد GUM و MCS

با PDFهای مختلف برای عدم قطعیت روی V_T

	PDF V_T مثلثی	PDF V_T نرمال	PDF V_T مستطیلی
GUM*	0 000099 mol L ⁻¹	0.000085 mol L ⁻¹	0.00011 mol L ⁻¹
MCS	0 000087 mol L ⁻¹	0 000087 mol L ⁻¹	0.00011 mol L ⁻¹

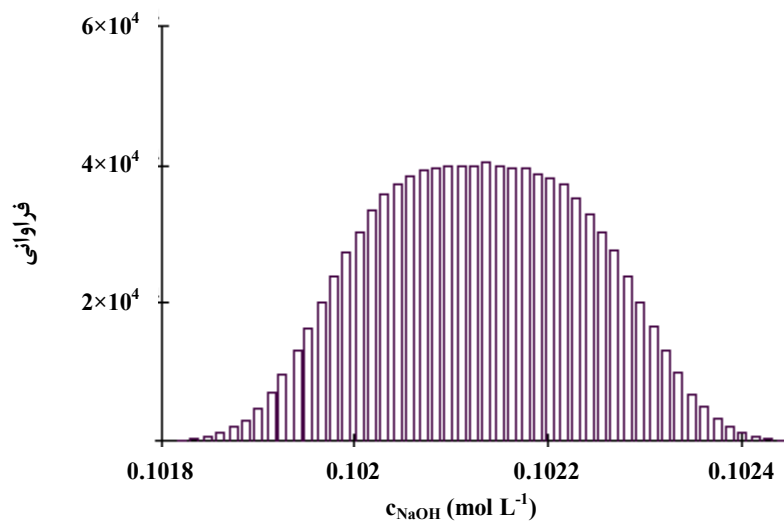
شکل E.3.2: غلظت c_{NaOH} بدست آمده بر اساس V_T با یک PDF مثلثی

$$k_{95} = 1.94 \quad u = 0.000087 \quad \text{GUM مقدار} = 0.00009$$



شکل E.3.3: مانند شکل E.3.2، با این تفاوت که برای V_T یک PDF مستطیلی در نظر گرفته شده

$$k_{95} = 1.83 \quad u = 0.00011$$



E.4 عدم قطعیت‌های ناشی از کالیبراسیون کمترین مربعات خطی

تعیین شوند، واریانس روی x ، $\text{var}(x)$ ، بدست آمده از فرمول بخش ۸) و دیفرانسیل گیری معادلات نرمال به شکل زیر ارائه می‌شود:

$$\text{var}(X_{\text{pred}}) = \frac{\text{var}(y_{\text{obs}}) + X_{\text{pred}}^2 \cdot \text{var}(b_1) + 2 \cdot X_{\text{pred}} \cdot \text{covar}(b_0, b_1) + \text{var}(b_0)}{b_1^2} \quad \text{معادله E.3.3}$$

و عدم قطعیت مربوطه $u(X_{\text{pred}} | y)$ ، $\sqrt{\text{var}(X_{\text{pred}})}$ خواهد شد.

از داده‌های کالیبراسیون.

فرمول بالا برای $\text{var}(X_{\text{pred}})$ می‌تواند بر مبنای مجموعه‌ای از نقطه‌های (x_i, y_i) نوشته شده و برای تعیین تابع کالیبراسیون مورد استفاده قرار گیرد.

$$\text{var}(X_{\text{pred}}) = \frac{\text{var}(y_{\text{obs}})}{b_1^2} + \frac{S^2}{b_1^2} \times \left[\frac{1}{\sum w_i} + \frac{(X_{\text{pred}} - \bar{X})^2}{\left(\sum w_i x_i^2 - \frac{(\sum w_i x_i)^2}{\sum w_i} \right)} \right] \quad \text{معادله E.3.4}$$

در اینجا

$$S^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{\text{fit}})^2}{(n-2)}$$

و $(y_i - y_{\text{fit}})$ ، مانده برای نقطه i ام، n تعداد نقاط داده‌ها در کالیبراسیون، b_1 ، بهترین شیب برازشی محاسبه شده، w_i ، وزن نسبت داده شده به y_i و $(X_{\text{pred}} - \bar{X})$ ، اختلاف بین X_{pred} و متوسط \bar{X} از n مقدار x_1, x_2, \dots, x_n می‌باشد.

برای داده‌های ناموزون و جایی که $\text{var}(y_{\text{obs}})$ بر اساس اندازه‌گیری‌های p می‌باشد، معادله E.3.4 عبارت خواهد شد:

$$\text{var}(X_{\text{pred}}) = \frac{S^2}{b_1^2} \times \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(X_{\text{pred}} - \bar{X})^2}{(\sum (x_i)^2 - (\sum x_i)^2 / n)} \right] \quad \text{معادله E.3.5}$$

این فرمولی است که در مثال ۵ با معادله زیر،

$$S_{xx} = [\sum (x_i)^2 - (\sum x_i)^2 / n] = \sum (x_i - \bar{X})^2$$

استفاده می‌شود.

از اطلاعات ارائه شده از نرم افزار برای ایجاد منحنی‌های کالیبراسیون.

بعضی از نرم افزارها مقدار S را به شکل‌های مختلفی، برای مثال با نام خطای RMS یا خطای استاندارد مانده ارائه می‌کنند.

E.4.1 اغلب یک متد آنالیزی یا دستگامی با مشاهده پاسخ‌های y ، تا مقادیر مختلف آنالیت x ، کالیبره می‌شود. در بیشتر موارد این رابطه به صورت رابطه خطی زیر است:

$$y = b_0 + b_1 x \quad \text{معادله E.3.1}$$

سپس از این خط کالیبراسیون برای رسیدن به غلظت X_{pred} آنالیت از نمونه‌ای که پاسخ مشاهده شده y_{obs} از معادله زیر را نشان می‌دهد، استفاده می‌شود.

$$X_{\text{pred}} = (y_{\text{obs}} - b_0) / b_1 \quad \text{معادله Eq.3.2}$$

معمولاً، ثوابت b_0 و b_1 به کمک رگرسیون حداقل مربعات ناموزون و موزون روی مجموعه‌ای از n زوج مقدار (x_i, y_i) تعیین می‌شوند.

E.4.2 برای رسیدن به عدم قطعیت روی غلظت تخمینی X_{pred} چهار منبع عمده عدم قطعیت وجود دارد که می‌بایست لحاظ شوند:

- تغییرات تصادفی در اندازه‌گیری y که هم بر پاسخ‌های مرجع y_i و هم بر پاسخ اندازه‌گیری شده y_{obs} تأثیر می‌گذارد.
- اثرات تصادفی که منجر به خطاهایی در مقادیر مرجع اسمی x_i می‌شوند.
- مقادیر x_i و y_i ممکن است در معرض یک نوع عامل جبرانی مجهول و ثابت قرار گیرند، برای مثال زمانی که مقادیر x از یک مجموعه رقیق‌سازی متوالی از یک محلول ذخیره مادر بدست می‌آیند، این عامل جبران‌کننده می‌تواند خود را نشان دهد.
- فرض خطی بودن ممکن است معتبر نباشد.

از بین این موارد، مهمترین عامل برای کارهای معمولی تغییرات تصادفی در y بوده و در اینجا متدهای تخمین عدم قطعیت ناشی از این منبع به طور جامع بحث می‌شوند. به منابع باقیمانده دیگر نیز به طور خلاصه و تنها جهت ارائه یک شاخص برای متدهای در دسترس اشاره می‌شود.

E.4.3 عدم قطعیت $u(X_{\text{pred}} | y)$ در یک مقدار پیش بینی شده X_{pred} ناشی از تغییر پذیری در y می‌تواند به روش‌های مختلفی تخمین زده شود.

از واریانس و کوواریانس محاسبه شده.

اگر مقادیر b_0 و b_1 ، واریانس‌های $\text{var}(b_1)$ ، $\text{var}(b_0)$ و کوواریانس‌های مربوط $\text{covar}(b_1, b_0)$ با متد حداقل مربعات

ممکن است گنجاندن جملات بالاتر در تابع کالیبراسیون ضروری به نظر برسد؛ متدهای محاسبه $\text{var}(x)$ در این موارد در متن‌های استاندارد ارائه شده‌اند. همچنین داوری کردن بر پایه اندازه روند سیستماتیک نیز امکان پذیر می‌باشد.

E.4.6 مقادیر x و y ممکن است در معرض یک جبران‌کننده مجهول و ثابت (برای مثال، این عامل جبران‌کننده می‌تواند زمانی که مقادیر x از رقیق سازی‌های پی در پی یک محلول ذخیره مادر بدست می‌آیند، ناشی شود که خود دارای یک عدم قطعیت روی مقدار گواهی شده می‌باشد). قرار گیرند. اگر عدم قطعیت‌های استاندارد روی y و x از این اثرات، $u(y, \text{const})$ و $u(x, \text{const})$ باشند، آن گاه عدم قطعیت روی مقدار X_{pred} درون‌یابی شده با معادله زیر داده می‌شود:

$$u(X_{\text{pred}})^2 = \text{معادله E.3.8} \quad u(x, \text{const})^2 + \left(\frac{u(y, \text{const})}{b_1}\right)^2 + \text{var}(x)$$

E.4.7 چهار مولفه عدم قطعیت توصیف شده در E.4.2 می‌توانند با استفاده از معادلات E.3.3 تا E.3.8 محاسبه شوند. سپس عدم قطعیت کل ناشی از محاسبه یک کالیبراسیون خطی با ترکیب این چهار مولفه به شکل نرمال می‌تواند محاسبه شود.

E.4.8 هر چند محاسبات بالا، رویکردهای مناسبی را برای متداول‌ترین حالت رگرسیون حداقل مربعات خطی فراهم می‌کنند، با این حال برای متدهای مدل‌سازی رگرسیون عمومی‌تری که عدم قطعیت‌های موجود در x ، یا همبستگی‌های بین x و y را لحاظ می‌کنند، قابل کاربرد نمی‌باشند. روش برخورد با این موارد پیچیده‌تر را می‌توان در ISO TS 28037 با عنوان «تعیین و استفاده از توابع کالیبراسیون خط مستقیم» پیدا کرد. [H.28]

سپس مقدار S می‌تواند در معادله E.3.4 یا E.3.5 به کار گرفته شود. با این حال بعضی نرم‌افزارها ممکن است انحراف استاندارد $s(y_c)$ را روی یک مقدار y محاسبه شده از خط برازش، برای تعدادی از مقادیر جدید x ارائه کنند که می‌تواند برای محاسبه $\text{var}(x_{\text{pred}})$ نیز استفاده شود. لذا برای $p=1$ داریم:

$$s(y_c) = s \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{(\sum(x_i)^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n})}}$$

و حال با مقایسه با معادله E.3.5 داریم:

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = [S(y_c)/b_1]^2 \quad \text{معادله E3.6}$$

E.4.4 مقادیر مرجع x_i خود هر یک دارای عدم قطعیت‌هایی می‌باشند که ممکن است در نتیجه نهایی انتشار پیدا کنند. در عمل، عدم قطعیت‌های این مقادیر معمولاً در مقایسه با عدم قطعیت‌های پاسخ‌های سیستم y_i کوچک بوده و می‌توان از آن‌ها چشم‌پوشی کرد. یک تخمین تقریبی عدم قطعیت $u(X_{\text{pred}}, X_i)$ در یک مقدار پیش‌بینی شده ناشی از عدم قطعیت در یک مقدار مرجع خاص x_i عبارت است از:

$$u(X_{\text{pred}}, X_i) \approx u(x_i)/n \quad \text{معادله E.3.7}$$

در اینجا، n تعداد مقادیر x_i استفاده شده در کالیبراسیون می‌باشد. این عبارت می‌تواند برای بازبینی اهمیت و معنادار بودن $u(X_{\text{pred}}, X_i)$ مورد استفاده قرار گیرد.

E.4.5 عدم قطعیت ناشی از فرض یک رابطه خطی بین x و y معمولاً آن قدر بزرگ نیست که نیاز به یک تخمین اضافی دیگر داشته باشد. به شرط آن که مانده‌ها نشان دهند انحراف سیستماتیک معناداری از این رابطه فرضی وجود ندارد، از عدم قطعیت ناشی از این فرض (علاوه بر این که آن با افزایش حاصل در واریانس y پوشانده می‌شود) می‌توان چشم‌پوشی کرد. اگر مانده‌ها یک روند سیستماتیک نشان دهند، آن گاه

E.5 مستندسازی عدم قطعیت وابسته به مقدار آنالیت

E.5.1 مقدمه

E.5.1.1 در اندازه‌گیری‌های شیمیایی اغلب مشاهده می‌شود که در گستره وسیعی از غلظت‌های (مقادیر) آنالیت، سهم مشارکت‌کننده‌های برتر در مقدار عدم قطعیت کل به طور تقریبی و متناسب با مقدار آنالیت تغییر می‌کنند، به عبارت دیگر $u(x) \propto x$ می‌باشد. در چنین مواردی، اغلب گزارش عدم قطعیت‌ها به شکل انحراف استاندارد‌های نسبی یا ضریب تغییر (برای مثال CV%) منطقی به نظر می‌رسند.

E.5.1.2 جایی که عدم قطعیت تحت تأثیر مقدار قرار نمی‌گیرد، برای مثال در مقادیر کم، یا جایی که گستره نسبتاً باریکی از مقدار آنالیت درگیر باشد، عموماً گزارش مقدار مطلق برای عدم قطعیت منطقی‌تر به نظر می‌رسد.

E.5.1.3 در بعضی موارد هم اثرات ثابت و هم اثرات متناسب مهم می‌باشند. این بخش به بررسی رویکرد عمومی برای ثبت اطلاعات عدم قطعیت در جاهایی می‌پردازد که تغییر عدم قطعیت با مقدار آنالیت یک مسأله اساسی بوده و گزارش آن به شکل یک ضریب تغییر ساده کافی به نظر نمی‌رسد.

E.5.2 اساس رویکرد

E.5.2.1 برای محاسبه تناسب عدم قطعیت و احتمال یک مقدار ثابت با سطح، بیان عمومی زیر استفاده می‌شود:

$$u(x) = \sqrt{S_0^2 + (x \cdot S_1)^2}$$

در اینجا

$u(x)$: عدم قطعیت استاندارد مرکب در نتیجه x (یعنی عدم قطعیت بیان شده به شکل یک انحراف استاندارد)
 S_0 : بیانگر یک مشارکت‌کننده ثابت در عدم قطعیت کل، و
 S_1 : ثابت تناسب می‌باشد.

این عبارت، بر پایه متد نرمال ترکیب دو مشارکت‌کننده در عدم قطعیت کل شکل گرفته، و در آن فرض شده که یک مشارکت‌کننده (S_0) ثابت و دیگری ($x \cdot S_1$) متناسب با نتیجه می‌باشد. شکل E.5.1 فرم این عبارت را نشان می‌دهد.

نکته: رویکرد بالا، تنها جایی که محاسبه تعداد زیادی از مقادیر ممکن باشد، عملی می‌باشد. جایی که مطالعه آزمایشی به کار رود، اغلب امکان تعیین رابطه سهمی‌وار مرتبط وجود نخواهد داشت. در یک چنین شرایطی با استفاده از رگرسیون خطی ساده و از طریق چهار یا تعداد بیشتری از عدم قطعیت‌های مرکب بدست آمده در غلظت‌های آنالیت

مختلف می‌توان تقریب کافی را به دست آورد. این روش اجرایی با روش اجرایی به کار رفته در مطالعات تجدیدپذیری و تکرارپذیری ISO 5724:1994 مطابقت دارد. در این جا بیان مرتبط $u(x)' \approx s_0' + x \cdot s_0'$ می‌باشد.

E.5.2.2 شکل می‌تواند به سه ناحیه تقریبی (A تا C روی شکل) تقسیم شود:

A: عدم قطعیت عمدتاً تحت تأثیر عبارت s_0 بوده و به طور تقریبی ثابت و نزدیک s_0 می‌باشد.

B: هر دو عبارت به طور عمده مشارکت دارند، عدم قطعیت حاصل به طور معنا داری بیشتر از s_0 و یا $s_1 \cdot x$ می‌باشد لذا مقداری انحنای قابل مشاهده است.

C: جمله $s_1 \cdot x$ برتر می‌باشد. در این حالت عدم قطعیت تقریباً به شکل خطی با افزایش x افزایش یافته و نزدیک $s_1 \cdot x$ می‌باشد.

E.5.2.3 توجه داشته باشید که در بسیاری از موارد آزمایشی شکل کامل منحنی قابل مشاهده نخواهد بود. اغلب موارد، گستره کل گزارش شده سطح آنالیت، بر اساس محدوده کارکرد متد تعیین شده و در یک ناحیه نمودار تک قرار می‌گیرد. در این صورت نتیجه شامل موارد خاصی بوده که با جزئیات بیشتر در زیر بررسی می‌شود.

E.5.3 مستندسازی داده‌های عدم قطعیت وابسته به مقدار

E.5.3.1 به طور کلی عدم قطعیت‌ها می‌توانند به شکل یک مقدار برای هر یک از موارد s_0 و s_1 مستند سازی شوند. مقادیر می‌توانند برای ارائه یک تخمین از عدم قطعیت در برابر محدوده‌ی کاربردی متد مورد استفاده قرار گیرند. این کار به خصوص زمانی که محاسبات برای متدهای معین کاربردی روی سیستم‌های کامپیوتری به کار گرفته می‌شوند، می‌تواند ارزشمند باشد چرا که در این جا فرم عمومی معادله می‌تواند به طور مستقل از پارامترها به کار گرفته شود. (یکی از آن‌ها می‌تواند صفر باشد - پایین را ببینید).

در نتیجه پیشنهاد می‌شود که به غیر از موارد خاص ذکر شده در پایین یا جایی که میزان وابستگی قوی اما غیرخطی* باشد،

* یک مثال مهم از بستگی غیر خطی، اثر نویز دستگاه روی اندازه‌گیری جذب در مقادیر جذب بالا و نزدیک به حد بالای قابلیت دستگاه می‌باشد. این وضعیت به خصوص جایی که جذب از میزان عبور (مثل طیف سنجی مادون قرمز) محاسبه می‌شود بیشتر خود را نشان می‌دهد. تحت این شرایط نویز خط پایه باعث عدم قطعیت‌های بسیار بزرگی در ارقام جذب

نکته: یادداشت مربوط به بخش E.5.2 را ببینید.

b. به کارگیری یک تقریب ثابت

روش جایگزین دیگر که می‌تواند در آزمون عمومی مورد استفاده قرار گیرد حالتی است که:

- وابستگی قوی نباشد. (یعنی دلیل برای تناسب ضعیف است.) یا
- گستره‌ی نتایج مورد انتظار متوسط باشد.

در هر حالت که تغییر عدم قطعیت‌ها بیش از 15% تخمین عدم قطعیت متوسط نباشند، آن گاه محاسبه و ذکر یک مقدار ثابت عدم قطعیت برای استفاده‌ی عمومی بر اساس مقدار میانگین نتایج مورد انتظار اغلب منطقی به نظر خواهد رسید. یعنی؛

یا
از یک میانگین یا مقدار نوعی برای x جهت محاسبه‌ی یک تخمین عدم قطعیت ثابت استفاده شده، و به جای تخمین‌های محاسبه شده‌ی منفرد به کار گرفته می‌شود.

و یا

بر اساس مطالعات موادی که گستره‌ی کامل سطوح آنالیت مجاز را (درون محدوده‌ی کاربردی تخمین عدم قطعیت) می‌پوشاند، یک انحراف استاندارد تک بدست می‌آید و دلیل اندکی هم برای توجیه فرض تناسب آن وجود دارد. به طور کلی با این حالت می‌بایست به شکل حالت وابسته به صفر برخورد شده و انحراف استاندارد مرتبط نیز به صورت s_0 ثبت شود.

E.5.5 تعیین s_0 و s_1

E.5.5.1 در موارد خاصی که در آن یک عبارت برتر می‌شود معمولاً استفاده از عدم قطعیت، به ترتیب، به شکل انحراف استاندارد یا انحراف استاندارد نسبی برای مقادیر s_0 و s_1 کافی می‌باشد. با این حال جایی که وابستگی کمتر آشکار باشد ممکن است تعیین s_0 و s_1 به صورت غیر مستقیم از یک سری تخمین‌های عدم قطعیت در سطوح آنالیت مختلف، ضروری به نظر برسد.

E.5.5.2 با محاسبه‌ی عدم قطعیت مرکب از مولفه‌های مختلف مشخص می‌شود که بعضی از آن‌ها به سطح آنالیت وابسته می‌باشند، در حالی که بقیه‌ی موارد هیچ گونه وابستگی به مقدار آنالیت ندارند. در این حالت به طور معمول بررسی وابستگی عدم قطعیت کل به سطح آنالیت با روش شبیه‌سازی امکان‌پذیر است. روش اجرایی به شکل زیر می‌باشد:

عدم قطعیت‌ها به شکل مقادیر برای عبارت ثابت s_0 و عبارت متغیر نشان داده شده با s_1 مستندسازی می‌شوند.

E.5.4 موارد خاص:

E.5.4.1 عدم قطعیت به سطح آنالیت وابسته نیست. (s_0 برتر)
عدم قطعیت به طور کلی و به شکل موثر مستقل از غلظت آنالیت مشاهده شده می‌باشد هنگامی که:

- نتیجه نزدیک به صفر (برای مثال دوران حد تشخیص بیان شده برای متد) باشد. ناحیه A در شکل E.5.1.
 - گستره‌ی احتمالی نتایج (بیان شده در محدوده‌ی کاربرد متد یا در بیان محدوده‌ی کاربردی برای تخمین عدم قطعیت) در مقایسه با مقدار مشاهده شده کوچک باشد.
- تحت این شرایط مقدار s_1 صفر و s_0 به طور نرمال عدم قطعیت استاندارد محاسبه شده می‌باشد.

E.5.4.2 عدم قطعیت کاملاً به آنالیت وابسته است (s_1 برتر)

جایی که نتیجه خیلی دور از صفر بوده (برای مثال بالای یک حد تعیین) و دلیل روشنی هم در این رابطه وجود داشته باشد که عدم قطعیت به طور متناسب با مقدار آنالیت مجاز دوران محدوده‌ی کاربردی متد تغییر می‌کند، آنگاه جمله‌ی s_1 به x به طور برجسته خود را نشان خواهد داد. (ناحیه C در شکل E.5.1 را ببینید.)

تحت این شرایط و جایی که محدوده‌ی کاربردی متد، مقادیر آنالیت نزدیک به صفر را شامل نشود می‌توان s_0 را به طور منطقی صفر ثبت کرده و در این صورت s_1 عدم قطعیت بیان شده به شکل انحراف استاندارد نسبی است.

E.5.4.3 وابستگی میانی

در موارد میانی به خصوص جایی که وضعیت با ناحیه‌ی B در شکل E.5.1 مطابقت داشته باشد دو رویکرد را می‌توان مد نظر قرار داد:

a. به کارگیری وابستگی متغیر

رویکرد معمول در اینجا، تعیین، ثبت و استفاده از s_0 و s_1 می‌باشد. تخمین‌های عدم قطعیت در صورت نیاز می‌توانند بر اساس نتیجه‌ی گزارش شده بیان شوند. این رویکرد هر جا که عملی باشد پیشنهاد می‌شود.

بالا شده و عدم قطعیت خیلی سریع‌تر از یک تخمین خطی ساده‌ی قابل پیش بینی افزایش پیدا می‌کند. رویکرد معمول، کاهش میزان جذب و به خصوص از طریق رقیق سازی می‌باشد که در این صورت ارقام جذب درون گستره‌ی کاربردی قرار گرفته و مدل خطی مورد استفاده در اینجا به طور نرمال کافی می‌باشد. مثال‌های دیگر شامل پاسخ سیگموئیدی بعضی از متدهای ایمنواسی می‌باشد.

برای ارائه‌ی اطمینان بالاتر می‌توان آن را به صورت عدم قطعیت بسط یافته گزارش کرد. با این حال، جایی که تعدادی نتیجه با یکدیگر گزارش می‌شوند در این صورت ارائه‌ی یک تخمین از عدم قطعیت قابل استفاده برای تمام نتایج، کاملاً قابل قبول می‌باشد.

E.5.6.2 جدول E.5.1 چند مثال را ارائه می‌کند.

ارقام عدم قطعیت برای فهرستی از آنالیت‌های مختلف می‌توانند با پیروی از اصول مشابه به شکل مفیدی جدول‌بندی شوند.

نکته: جایی که از یک «حد تشخیص» یا «حد گزارش‌نویسی» برای ارائه‌ی نتایج به شکل «<x» یا «nd» استفاده شود، معمولاً ذکر حدود مورد استفاده، علاوه بر عدم قطعیت‌های قابل کاربرد، برای نتایج بالای حدود گزارش الزامی می‌باشد.

۱. محاسبه‌ی (یا بدست آوردن آزمایشگاهی) عدم قطعیت‌های $u(x_i)$ برای حداقل ۱۰ سطح x_i از آنالیت که تمام گستره‌ی مجاز را شامل شود.

۲. رسم منحنی $u(x_i)^2$ در برابر x_i^2 .

۳. انجام رگرسیون خطی و بدست آوردن تخمین‌های m و c برای خط $u(x)^2 = mx^2 + c$

۴. محاسبه‌ی s_0 و s_1 از $s_0 = \sqrt{c}$, $s_1 = \sqrt{m}$

۵. ثبت s_0 و s_1 .

E.5.6 گزارش‌دهی

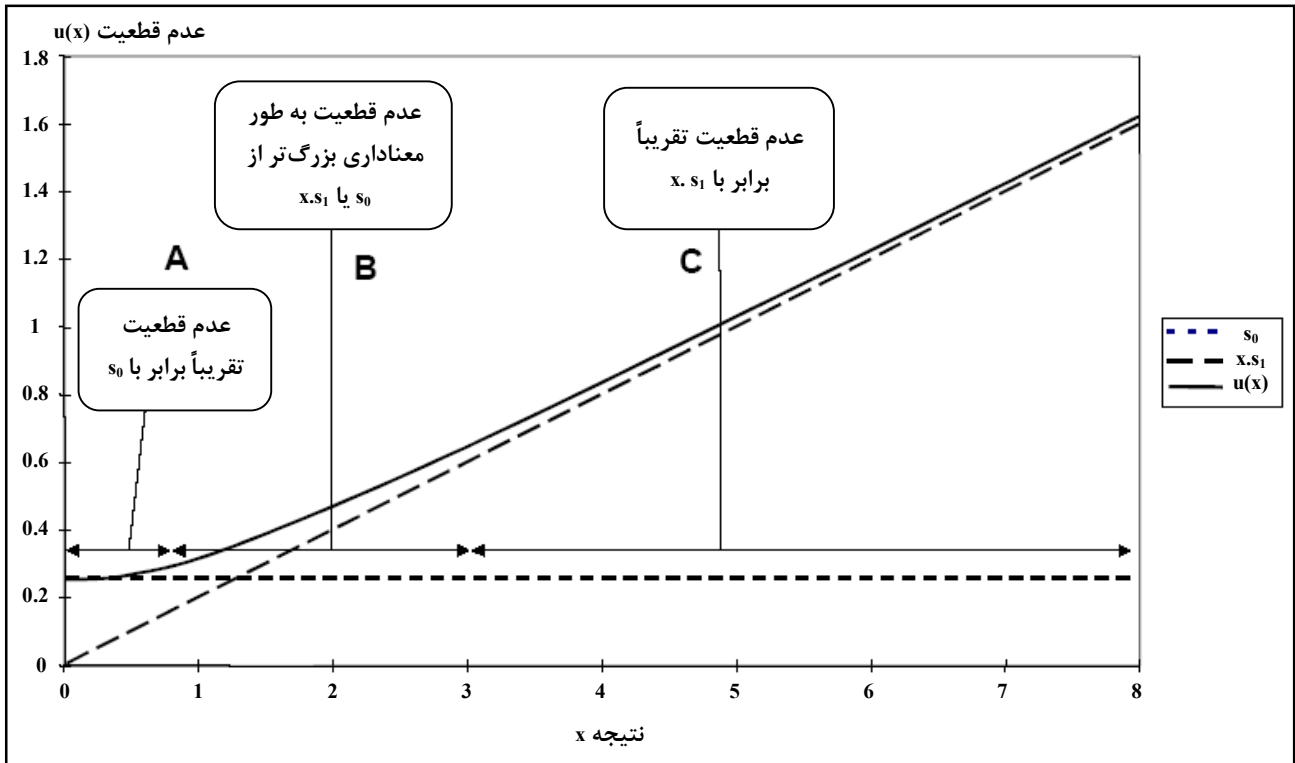
E.5.6.1 با این رویکرد توصیفی، تخمین عدم قطعیت استاندارد برای هر نتیجه تک امکانپذیر می‌باشد. اطلاعات عدم قطعیت معمولاً به شکل زیر گزارش می‌شوند:

$$[\text{عدم قطعیت}] \pm [\text{نتیجه}]$$

جایی که عدم قطعیت به صورت انحراف استاندارد محاسبه شود، چنان چه لازم باشد (معمولاً به کمک یک فاکتور ۲)

جدول E.5.1: خلاصه‌ی عدم قطعیت برای چند نمونه

وضعیت	جمله‌ی برتر	مثال‌های گزارش‌دهی
عدم قطعیت اساساً در برابر تمام نتایج ثابت است.	s_0 یا تقریب ثابت. (بخش‌های E.5.4.1 یا E.5.4.3)	انحراف استاندارد: عدم قطعیت بسط یافته، بازه اطمینان ۹۵٪
عدم قطعیت عموماً با سطح متناسب است.	s_1 x (بخش E.5.4.2 را ببینید).	انحراف استاندارد نسبی یا ضریب واریانس، انتخاب شده به صورت درصد.
مخلوط تناسب و مقدار حد پایین‌تر برای عدم قطعیت.	حالت میانی (بخش E.5.4.3)	ذکر CV یا RSD انتخاب شده به صورت درصد، همراه با حد پایین به صورت انحراف استاندارد.



شکل E.5.1 تغییر عدم قطعیت با نتیجه‌ی مشاهده شده

پیوست F. عدم قطعیت اندازه‌گیری در حد تشخیص / حد تعیین

F.1 مقدمه

F.1.1 در غلظت‌های پایین اثرات زیادی مهم هستند. برای مثال می‌توان موارد زیر را نام برد:

- حضور نویز یا خط پایه‌ی ناپایدار.
- سهم تداخل‌ها در سیگنال (کل).
- اثر هر گونه بلانک آنالیزی مورد استفاده.
- پرت‌های ماده حین استخراج، جداسازی یا شستشو.

به خاطر وجود چنین اثراتی همراه با کاهش غلظت آنالیت، عدم قطعیت نسبی مرتبط با نتیجه به سمت بالا متمایل می‌شود. بدین شکل که ابتدا به کسر قابل ملاحظه‌ای از نتیجه و در نهایت تا نقطه‌ای که در آن بازه‌ی عدم قطعیت (مقارن) شامل صفر شود، گرایش پیدا خواهد کرد. این ناحیه نوعاً با حد عملی تشخیص یک متد فرضی مرتبط می‌باشد.

F.1.2 واژه‌شناسی و قراردادهای مرتبط با اندازه‌گیری و گزارش مقادیر پایین آنالیت به طور گسترده در منابع دیگر مورد بحث قرار گرفته‌اند. (کتاب‌نامه H.29 – H.32 را برای مثال‌ها و تعاریف ببینید). در اینجا واژه‌ی «حد تشخیص» از پیشنهاد آیوپاک مرجع H.31 تبعیت می‌کند؛ این مرجع حد تشخیص را به صورت یک مقدار واقعی آنالیت تعریف می‌کند و با ارائه‌ی یک قضیه‌ی تصمیم‌گیری خاص و احتمال بالا به این نتیجه‌گیری منتهی می‌شود که آیا آنالیت وجود دارد یا نه. قضیه‌ی تصمیم‌گیری (مقدار بحرانی) معمولاً طوری تنظیم می‌شود که از احتمال پایین حضور آنالیت، حتی هنگامی که در واقعیت آنالیت وجود نداشته باشد، اطمینان حاصل شود. با پیروی از این قرارداد، وقتی پاسخ مشاهده شده بالای مقدار بحرانی باشد حضور آنالیت محرز می‌شود. حد تشخیص معمولاً به طور تقریبی دو برابر مقدار بحرانی بیان شده بر اساس غلظت آنالیت است.

F.1.3 به طور گسترده پذیرفته شده است که مهمترین استفاده‌ی «حد تشخیص» این است که در چه مواقعی عملکرد متد برای کمی‌سازی قابل قبول، ناکارآمد می‌باشد و لذا می‌بایست اصلاح‌هایی روی آن انجام گیرد. بنابراین، به طور ایده‌آل اندازه‌گیری‌های کمی نمی‌بایست در این ناحیه انجام شوند، هر چند تعداد زیادی آنالیت در مقادیر بسیار پایین وجود دارند که اندازه‌گیری آن‌ها در این ناحیه اجتناب‌ناپذیر است و نتایج نیز می‌بایست در این ناحیه گزارش شوند.

F.1.4 راهنمای ISO در رابطه با عدم قطعیت اندازه‌گیری [H.2]، هنگامی که نتایج کوچک و عدم قطعیت‌ها در مقایسه با نتایج بزرگ باشند، دستورالعمل‌های صریحی را برای تخمین عدم قطعیت ارائه نمی‌کند. در واقع شکل پایه «قانون انتشار عدم قطعیت‌ها» (بخش ۸ را ببینید)، نمی‌تواند با صحت کافی در این ناحیه استفاده شود. فرضی که بر پایه‌ی آن محاسبه بنا نهاده شده این است که عدم قطعیت در مقایسه با مقدار اندازه‌ده کوچک می‌باشد. از این رو نوعی مشکل اساسی و منطقی از تعریف عدم قطعیت ارائه شده در راهنمای ISO ناشی خواهد شد: بدین معنا که حتی در این ناحیه نیز احتمال مشاهدات منفی وجود دارد و وقتی کمیت اندازه‌گیری شونده غلظت باشد، پخش مقادیر زیر صفر را نمی‌توان «به طور منطقی به مقدار اندازه‌ده نسبت داد» چرا که غلظت نمی‌تواند مقدار منفی داشته باشد.

F.1.5 این مشکلات، کاربرد متد توصیف شده در این راهنما را رد نمی‌کند بلکه در تفسیر و گزارش نتایج تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری در این ناحیه می‌بایست احتیاط نمود و هدف این پیوست نیز ارائه‌ی راهنمایی لازم و معرفی دیگر منابع در دسترس در این رابطه می‌باشد.

نکته: ملاحظات مشابهی را می‌توان در دیگر نواحی به کار برد. برای مثال کسرهای جرمی یا مولی نزدیک به صد در صد نیز ممکن است به مشکلات مشابهی منجر شوند.

F.2 مشاهدات و تخمین‌ها

F.2.1 یکی از اصول بنیادی علم اندازه‌گیری این است که نتایج، تخمین‌های مقادیر واقعی هستند. برای مثال، نتایج آنالیزی در نگاه اول به شکل واحدهای سیگنال مشاهده شده مثل mV، واحدهای جذب و غیره در دسترس هستند. برای برقراری ارتباط با افراد بیشتر و به خصوص مشتریان آزمایشگاهی یا دیگر مراجع قانونی، لازم است داده‌های خام به یک کمیت شیمیایی نظیر غلظت یا مقدار ماده تبدیل شوند. این تبدیل نوعاً مستلزم یک روش اجرایی کالیبراسیون (برای مثال شامل تصحیح‌ها و تعیین مقادیر مشخص از ماده پرت شده) می‌باشد. به هر حال، تبدیل هر چه می‌خواهد باشد، رقم تولیدی همواره به صورت یک مشاهده یا سیگنال باقی می‌ماند. اگر آزمایش صحیح انجام شود، این مشاهده به عنوان «بهترین تخمین» مقدار اندازه‌ده باقی می‌ماند.

«واقعی» خود را نشان خواهند داد. پاراگراف‌های بعدی به طور مختصر بعضی نگرش‌های مقبول در این زمینه را توضیح می‌دهند. اولین رویکرد، استفاده از «کمتر از» یا «بیشتر از» می‌باشد که معمولاً عمومی‌تر بوده و در کارهای معمول بیشتر استفاده می‌شود. بخش F.5 به توضیح رویکرد بر پایه خواص بازه‌های اطمینان کلاسیک می‌پردازد. استفاده از این نگرش خیلی ساده است و برای بیشتر اهداف معمولی کافی به نظر می‌رسد. با این حال، جایی که به خصوص احتمال دیدن مشاهده‌های زیر صفر وجود دارد (و یا بالای ۱۰۰٪) نگرش کلاسیک ممکن است منجر به فواصل کوچک و غیر واقعی شود، که در این وضعیت از رویکرد بیزی* بخش F.6 استفاده می‌شود که مناسب‌تر می‌باشد.

F.4 استفاده از «کمتر از» یا «بیشتر از» در گزارش دهی

F.4.1 جایی که استفاده نهایی از نتایج گزارش شده خوب درک شده باشند و یا جایی که مشتری نتواند به طور واقعی از طبیعت مشاهدات اندازه‌گیری مطلع باشد، استفاده از «کمتر از»، «بیشتر از» و غیره توصیه می‌شود. هر چند تبعیت از راهنمای عمومی دیگر مراجع (برای مثال مرجع H.3) موقع گزارش دهی نتایج مقدار پایین نیز می‌بایست رعایت شود.

F.4.2 در اینجا اشاره به یک نکته قابل توجه مناسب به نظر می‌رسد. بیشتر نوشته‌های علمی در رابطه با قابلیت‌های تشخیص، عمدتاً بر پایه شاخص‌های آماری مشاهدات تکراری می‌باشند. می‌بایست برای خوانندگان این راهنما روشن شده باشد که تنها تغییر مشاهده شده به ندرت می‌تواند راهنمای خوبی برای عدم قطعیت کامل نتایج باشد. در اینجا هم، مثل نتایج در هر ناحیه دیگر و قبل از گزارش مقادیر می‌بایست ملاحظات محتاطانه لازم و متناسب در رابطه با تمام عدم قطعیت‌های تأثیرگذار روی نتیجه ارائه شوند.

F.5 بازه‌های عدم قطعیت بسط یافته نزدیک به صفر: نگرش کلاسیک

F.5.1 نتیجه مورد نظر یک بازه عدم قطعیت بسط یافته بوده که سه الزام زیر را محقق می‌سازد:

۱. یک بازه که درون گستره احتمالی قرار می‌گیرد. («گستره احتمالی» گستره غلطی از صفر به بالا می‌باشد).
۲. یک پوشش نزدیک به سطح اطمینان مشخص، طوری که بازه عدم قطعیت بسط یافته مطابق با تقریباً ۹۵٪ اطمینان بوده و این انتظار محقق شود که این بازه نزدیک به ۹۵٪ مواقع، دربرگیرنده مقدار واقعی است.

* Bayesian: یک رویکرد آماری (مترجم).

F.2.2 مشاهدات اغلب از سوی حدود اصلی یکسانی که برای غلظت‌های واقعی به کار می‌روند، تحت فشار قرار نمی‌گیرند. برای مثال، کاملاً معقول است که یک «غلظت مشاهده شده» یعنی یک تخمین زیر صفر نیز گزارش شود. به همین اندازه صحبت از پخش مشاهدات احتمالی که در ناحیه یکسان گسترش می‌یابند نیز کاملاً معقول به نظر می‌رسد. برای مثال، هنگام اجرای یک اندازه‌گیری بدون بایاس روی یک نمونه فاقد آنالیت، شخص می‌بایست حدود نصف مشاهدات را زیر صفر ببیند. به عبارت دیگر گزارش‌هایی شبیه:

$$2.4 \pm 8 \text{mgL}^{-1} = \text{غلظت مشاهده شده}$$

$$-4.2 \pm 8 \text{mgL}^{-1} = \text{غلظت مشاهده شده}$$

نه تنها ممکن نیستند، بلکه می‌بایست به شکل بیان‌های معتبر در مورد مشاهدات و مقادیر میانگینشان دیده شوند.

F.2.3 موقع گزارش‌دهی مشاهدات و عدم قطعیت‌های مرتبط برای یک مخاطب مطلع، هیچ مشکلی در رابطه با گزارش بهترین تخمین و عدم قطعیت مرتبط، حتی جایی که نتیجه بیانگر یک وضعیت فیزیکی غیرممکن باشد، وجود ندارد. در واقع در بعضی شرایط (برای مثال، موقع گزارش‌دهی یک مقدار برای یک بلانک آنالیزی که در ادامه برای تصحیح دیگر نتایج استفاده خواهد شد) ضرورت مطلق وجود دارد که مشاهده و عدم قطعیتش، حتی اگر بزرگ باشد، گزارش شود.

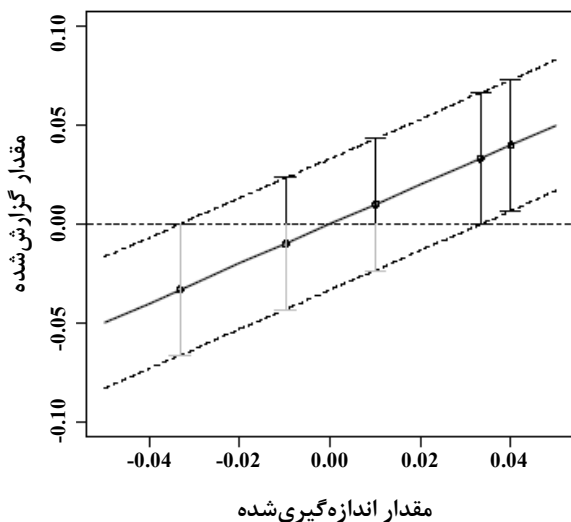
F.2.4 این وضعیت هر جا که در استفاده نهایی از نتیجه شک و تردید وجود داشته باشد، نیز صادق است. از آنجا که تنها مشاهده و عدم قطعیتش می‌تواند به شکل مستقیم مورد استفاده قرار گیرد، (برای مثال، در محاسبات اضافی، در تجزیه تحلیل روندها یا برای تفسیر مجدد) لذا همیشه می‌بایست مشاهده سانسور نشده در دسترس باشد.

F.2.5 ایده‌آل این است که مشاهدات معتبر و عدم قطعیت‌های مربوطه بدون ملاحظه مقادیر گزارش شوند.

F.3 نتایج تفسیر شده و بیان‌های انطباق

F.3.1 علی‌رغم موارد ذکر شده قبلی، در بسیاری از گزارش‌های آنالیزی و بیان‌های انطباق می‌بایست تفسیرهای لازم برای استفاده مشتری گنجانده شوند. نوعاً چنین تفسیرهایی می‌بایست هر گونه استنباط مرتبط در مورد سطوح آنالیت را که می‌توانستند به طور منطقی درون ماده باشند، شامل شوند. چنین تفسیری در واقع نوعی استنباط از دنیای واقعی بوده و می‌توان انتظار داشت (از طریق مشتری) که با حدود واقعی مطابقت داشته باشند. در این صورت، هر گونه تخمین مرتبط با عدم قطعیت نیز در محدوده ارقام

شکل ۳. کوتاه سازی بازه‌های اطمینان کلاسیک نزدیک به صفر. مقدار متوسط بین 0.05 و -0.05 تغییر می‌کند و انحراف استاندارد در رقم 0.01 ثابت می‌شود. خط قطری پر رنگ نشان می‌دهد که چطور مقدار گزارش شده (قبل از کوتاه سازی) به مقدار مشاهده شده بستگی دارد. خط چین‌های قطری بازه‌های مربوطه را نشان می‌دهند. خط‌های عمودی توپر و ناقص، بازه عدم قطعیت گزارش شده را پس از کوتاه سازی نشان می‌دهند. توجه داشته باشید که در مقادیر میانگین مشاهده شده زیر صفر، بازه کوتاه شده ساده به شکل غیر منطقی کوچک خواهد شد. پاراگراف F.5.8 را ببینید.



F.6 بازه‌های عدم قطعیت بسط یافته نزدیک به صفر:

نگرش بیزی

F.6.1 با متدهای بیزی امکان ترکیب اطلاعات بدست آمده از اندازه‌گیری‌ها با اطلاعات قبلی در مورد توزیع احتمالی مقادیر اندازه‌دهنده وجود دارد. رویکرد، یک توزیع «پیشین» را با احتمال (توزیع استنباط شده فقط بر اساس نتایج اندازه‌گیری) رسیدن به یک توزیع «پسین» ترکیب کرده و توزیع مقادیری را که به طور منطقی قابل استناد به اندازه‌دهنده باشند را توصیف می‌کند.

سپس بازه عدم قطعیت بسط‌یافته طوری انتخاب می‌شود که سهم مناسبی از توزیع را دربرداشته باشد. در این حالت مقدار گزارش شده ممکن است هر مقدار نقطه‌ای باشد که خیلی راحت مکان توزیع را توصیف می‌کند. میانگین، میانه و نحوه توزیع پسین، همگی ممکن است استفاده شوند.

F.6.2 در حالت یک کمیت معلوم که درون یک گستره خاص محدود شده (برای مثال بالای صفر) و یک اندازه‌گیری که اطلاعات لازم را به شکل یک توزیع t فراهم می‌کند، با استفاده از منبع [H.32] می‌توان نشان داد که توزیع حاصل از مقادیر ممکن به طور تقریبی شکل توزیع t کوتاه شده را به خود می‌گیرد. برای رسیدن به نتیجه‌ای با کمترین بایاس و یک بازه

۳. نتایج گزارش شده که حداقل بایاس را در طولانی مدت دارا باشند.

F.5.2 اگر عدم قطعیت بسط یافته با استفاده از شاخص‌های آماری کلاسیک محاسبه شده باشد، طبق تعریف، بازه - شامل هر بخش قرار گیرنده زیر صفر - دارای ۹۵٪ پوشش خواهد بود. با این حال، از آنجا که مقدار (واقعی) اندازه‌دهنده نمی‌تواند بیرون از گستره احتمالی قرار گیرد، می‌توان خیلی ساده این بازه را در لبه‌های گستره احتمالی بریده و همچنان باز هم ۹۵٪ پوشش وجود داشته باشد. لذا این بازه اطمینان کلاسیک کوتاه شده دقیقاً ۹۵٪ پوشش را شامل می‌شود و به کارگیری آن با استفاده از ابزارهای موجود نیز راحت می‌باشد.

F.5.3 جایی که مشاهده میانگین خارج از گستره احتمالی بوده و نیاز به بازه برای غلظت واقعی باشد، نتیجه گزارش شده می‌بایست به سمت صفر جابجا شود. هر چند جابجایی به این حد خود منجر به یک بایاس طولانی مدت کوچک خواهد شد که ممکن است برای مشتری‌ها (با تأمین‌کننده‌های PT) قابل قبول نبوده و آن‌ها برای آنالیزهای آماری تقاضای داده‌های خام را داشته باشند. این مشتری‌ها ممکن است بدون توجه به حدود طبیعی، همیشه خواهان مشاهدات خام باشند. با این حال، می‌توان نشان داد که کوتاه‌سازی ساده در صفر منجر به حداقل بایاس ممکن در بین گستره انتخاب‌ها در این وضعیت خواهد شد.

F.5.4 اگر از این روش پیروی شود، بازه عدم قطعیت بسط یافته، وقتی نتیجه به حد نزدیک می‌شود، رفته رفته نامتقارن تر خواهد شد. شکل ۳، وضعیت نزدیک به صفر را نشان می‌دهد که در آن میانگین اندازه‌گیری شده تا وقتی که میانگین زیر صفر قرار گیرد، گزارش شده، و از این به بعد مقدار گزارش شده به شکل صفر گزارش می‌شود.

F.5.5 سرانجام، بازه کلاسیک به طور کامل فراتر از حد طبیعی قرار می‌گیرد، که این وضع اشاره ضمنی به بازه تنظیم شده از [0,0] دارد. این حالت ممکن است به طور منطقی به عنوان شاخصی در نظر گرفته شود که در آن، نتایج با هیچ کدام از غلظت‌های واقعی احتمالی مطابقت ندارند. تجزیه‌گر می‌بایست به طور نرمال به داده‌های اولیه مراجعه کرده، علت این وضعیت را بررسی و این کار را برای هر یک از مشاهدات کنترل کیفی انحرافی نیز تکرار کند.

F.5.6 اگر لازم باشد عدم قطعیت استاندارد و بازه عدم قطعیت بسط یافته (نامتقارن) گزارش شوند، پیشنهاد می‌شود که عدم قطعیت استاندارد استفاده شده در ساخت بازه اطمینان، بدون تغییر گزارش شود.

$$P_t(q, v) = \begin{cases} \text{TDIST}(\text{ABS}(q), v, 2)/2 & q < 0 \\ 1 - \text{TDIST}(q, v, 2)/2 & q \geq 0 \end{cases}$$

$$q_t(P, v) = 1 - \text{TINV}(2 * (1 - P), v)$$

در اینجا q و v در فرمول‌های صفحه گسترده با کوآنتایل لازم $(-\bar{x}/u)$ و درجات آزادی v_{eff} جایگزین می‌شوند و P احتمال تجمعی مورد نظر (برای مثال ۰.۹۵) می‌باشد. پیچیدگی بیشتر از این واقعیت ناشی می‌شود که تابع TDIST تنها احتمال‌های دنباله‌ای بالاتر را برای P_t و تابع TINV تنها یک مقدار دو دنباله‌ای را برای q_t فراهم می‌کند.

F.6.4 بازه بی‌زی نیز همانند رویکرد کلاسیک توصیف شده در بخش **F.5** حداقل بایاس را فراهم می‌کند. ضمناً این خاصیت مفید در این رویکرد وجود دارد که هر چه مقدار میانگین مشاهده شده، بیشتر زیر صفر قرار گیرد، عدم قطعیت گزارش شده افزایش پیدا می‌کند. این وضع به خصوص برای گزارش نتایجی که انتظار می‌رود خیلی نزدیک به یک حد صفر یا ۱۰۰ درصد باشند، مناسب است. برای مثال این وضع را می‌توان در تخمین خلوص برای مواد با خلوص بالا مشاهده کرد. هر چند بازه در این حالت به طور قابل ملاحظه‌ای باریک‌تر از بازه کلاسیک در گستره $0 < \bar{X} < 5u$ می‌باشد، با این حال دقیقاً دارای نرخ موفقیت ۰.۹۵٪ نیست.

F.6.5 همانند رویکرد کلاسیک، محاسبه مقدار گزارش شده و بازه عدم قطعیت می‌بایست تنها پس از کامل شدن دیگر محاسبات انجام شوند. برای مثال چنان چه ترکیب مقادیر مختلف نزدیک به صفر مدنظر باشد، ابتدا محاسبه و تخمین عدم قطعیت استاندارد را در مقداری که قرار است گزارش شود محاسبه کرده و سپس بازه عدم قطعیت را محاسبه کنید.

F.6.6 اگر لازم است عدم قطعیت استاندارد و بازه عدم قطعیت بسط یافته (نامتقارن) گزارش شوند، پیشنهاد می‌شود که همانند رویکرد کلاسیک ذکر شده در بالا، عدم قطعیت استاندارد مورد استفاده در ایجاد بازه اطمینان، بدون تغییر ذکر شود.

عدم قطعیت بسط یافته با پوشش مناسب پیشنهاد می‌شود که موارد زیر لحاظ شوند:

- i. نحوه توزیع پسین می‌بایست گزارش شود. برای یک توزیع t کوتاه شده، این وضع می‌تواند یا مقدار میانگین مشاهده شده و یا در صورت زیر صفر بودن مقدار میانگین مشاهده شده، خود صفر باشد.
- ii. بازه عدم قطعیت بسط یافته، به شکل بازه دانسیته ماکسیمم شامل کسر مورد نیاز، از توزیع پسین محاسبه می‌شود. همچنین بازه دانسیته ماکسیمم، کوتاه‌ترین بازه ممکن است که دربرگیرنده کسر مورد نیاز از توزیع می‌باشد.

F.6.3 برای یک توزیع t بر پایه یک مقدار مشاهده شده \bar{x} ، عدم قطعیت استاندارد u و درجات آزادی موثر v_{eff} ، ماکسیمم بازه دانسیته برای حالت با کرانه پایین در صفر و سطح اطمینان p به این شکل محاسبه می‌شود:

$$P_t(q, v) \text{ (i) محاسبه رابطه } P_{\text{tot}} = 1 - P_t\left(-\frac{\bar{x}}{u \cdot v_{\text{eff}}}\right) \text{ در اینجا}$$

احتمال تجمعی برای t استیودنت می‌باشد.

(ii) تنظیم معادله:

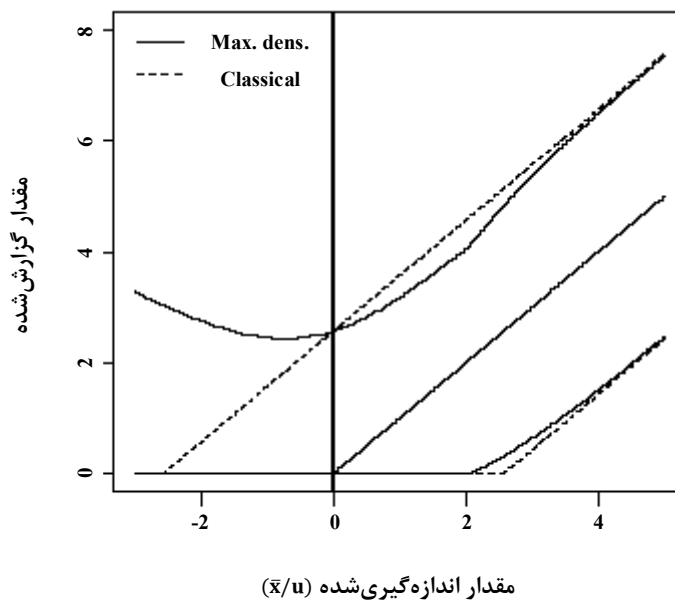
$$q_1 = q_t(1 - (1 - p) P_{\text{tot}})/2, v_{\text{eff}}$$

در اینجا $q_t(P, v)$ ، کوآنتایل توزیع t استیودنت برای احتمال تجمعی P و v_{eff} درجات آزادی و p سطح دلخواه اطمینان (معمولاً ۰.۹۵٪) می‌باشد.

(iii) چنان چه $(\bar{x} - u q_1) \geq 0$ باشد، بازه را تا مقدار $\bar{x} \pm u q_1$ تنظیم کنید. چنان چه $(\bar{x} - u q_1) < 0$ باشد، بازه به شکل زیر تنظیم می‌شود:

$$\left[0, \bar{x} + u q_t\left(p_t\left(-\frac{\bar{x}}{S \cdot v_{\text{eff}}}\right) + p P_{\text{tot}} \cdot v_{\text{eff}}\right)\right]$$

نکته: استفاده از صفحات گسترده MS Excel یا Open Office Calc، اجرای P_t و q_t به شکل زیر خواهد بود:



شکل ۴. بازه دانسیته ماکسیمم بیزی (خطوط پر رنگ) برای ۵ درجه آزادی به صورت تابعی از \bar{x} . خط چین، بازه کلاسیک متناظر را نشان می‌دهد.

پیوست G: منابع متداول و مقادیر عدم قطعیت

جداول زیر خلاصه‌ای از مثال‌های نوعی مولفه‌های عدم قطعیت را ارائه می‌کنند.

جداول موارد زیر را ارائه می‌کنند:

- اندازه‌ده خاص یا روش آزمایشی (تعیین جرم، حجم، غیره)
- مولفه‌های اصلی و منابع عدم قطعیت در هر مورد
- ارائه یک متد پیشنهادی برای تعیین عدم قطعیت ناشی از هر منبع
- مثالی از یک مورد خاص.

جداول برای این منظور طراحی شده‌اند که تنها به متدهای تخمین مقدار بعضی از مولفه‌های عدم قطعیت اندازه‌گیری در اندازه‌گیری آنالیزی اشاره کنند. این جداول جامع نبوده و از مقادیر ارائه شده نیز نمی‌توان بدون قضاوت مستقل و به شکل مستقیم استفاده کرد. با این حال مقادیر، فقط به تصمیم‌گیری در مورد این که آیا یک مولفه خاص معنادار می‌باشد یا نه کمک می‌کنند.

مقادیر نوعی		متد تعیین	علت	مولفه‌های عدم قطعیت	تعیین
مقدار	مثال				
0.5mg	ترازوی ۴ رقمی	بیان شده در گواهی کالیبراسیون، تبدیل شده به انحراف استاندارد	صحت محدود در کالیبراسیون	عدم قطعیت کالیبراسیون ترازو	جرم
تقریباً 0.5x آخرین رقم با معنا		I) آزمایش، با گستره اوزان گواهی دار II) مشخصات سازنده		خطاوارگی (خطی بودن)	
0.5x آخرین رقم با معنا تقسیم بر $\sqrt{3}$		از آخرین رقم با معنا	تفکیک محدود روی صفحه نمایش یا سنج	قرائت	
تقریباً 0.5x آخرین رقم با معنا		انحراف استاندارد بازمینی توزین‌ها در طولای مدت، در صورت نیاز محاسبه به شکل RSD	گونگون، شامل دما	(دریفت) رانش روزانه	
تقریباً 0.5x آخرین رقم با معنا		انحراف استاندارد نمونه پشت سر هم یا بازمینی-های توزین‌ها	گونگون	تغییر اجرا به اجرا	
1ppm 20ppm 50-100 ppm 65ppm 90ppm	فولاد، نیکل آلومینیوم جامدات آلی آب هیدروکربن‌ها	محاسبه شده از دانسیته‌های فرضی یا معلوم و شرایط اتمسفری نوعی	عدم تطابق کالیبراسیون دانسیته وزن / نمونه، باعث یک اختلاف در اثر نیروی سبک‌سازی اتمسفری می‌شود.	اثرات دانسیته (بر اساس قرارداد) نکته	
+0.1g (اثر) < 1mg (اثر)	آب نیکل	محاسبه اثر نیروی سبک‌سازی اتمسفری و کسر اثر این نیرو از وزنه کالیبراسیون	مثل بالا	اثرات دانسیته (بر اساس خلا) نکته	

نکته: برای ثوابت بنیادی یا تعریف‌های واحد kg، تعیین‌های جرم با توزین معمولاً به وزن موجود در خلا تصحیح می‌شوند. در اکثر وضعیت‌های عملی، وزن بر اساس قرارداد و تعریف ارائه شده با OIML [H.32] تصحیح ذکر می‌شود. قرارداد این است که اوزان می‌بایست در دانسیته هوای 1.2kgm^{-3} و یک دانسیته نمونه 8000kgm^{-3} ذکر شوند که با توزین فولاد در سطح دریا در شرایط اتمسفری نرمال مطابقت دارد. تصحیح نیروی سبک‌سازی به جرم قراردادی، هنگامی که دانسیته نمونه 8000kgm^{-3} یا دانسیته هوا 1.2kgm^{-3} باشد، برابر صفر است. از آنجا که دانسیته هوا معمولاً خیلی نزدیک به این مقدار ذکر شده است، به طور نرمال می‌توان از تصحیح به وزن قراردادی چشم‌پوشی کرد. در جدول بالا، مقادیر عدم قطعیت استاندارد برای اثرات مرتبط با دانسیته بر اساس یک وزن قراردادی برای تخمین‌های اولیه ارائه شده و توزین بر اساس روش قراردادی و بدون تصحیح نیروی سبک‌سازی در سطح دریا کافی می‌باشد. با این حال جرم تعیین شده بر اساس فرار داد، از جرم واقعی (در خلا) با ضریب 0.1% یا بیشتر تفاوت دارد. (اثرات در پایین جدول را ببینید.)

مقادیر نوعی		مدت تعیین	علت	مولفه‌های عدم قطعیت	تعیین
مقدار	مثال				
$s \leq 0.02$ $\sqrt{3}$	10mL (درجه A)	بیان شده در مشخصات سازنده، تبدیل شده به انحراف استاندارد. ابزارهای شیشه‌ای حجمی V، کلاس A، برای ASTM و حد تقریباً برابر است با $V^{0.6}/200$	صحت محدود در کالیبراسیون	عدم قطعیت کالیبراسیون	حجم (مایع)
0.03mL برای عملیات درون 3°C از دمای عملیاتی بیان شده	100mL آب	$\Delta T \cdot \alpha / (2\sqrt{3})$ ، انحراف استاندارد نسبی را می‌دهد، در اینجا، ΔT گستره دمایی ممکن و α ضریب انبساط حجمی مایع می‌باشد. α تقریباً برای آب برابر $2 \times 10^{-4} K^{-1}$ و برای مایعات آلی $1 \times 10^{-3} K^{-1}$ می‌باشد.	تغییر دما از دمای کالیبراسیون باعث یک اختلاف در حجم در دمای استاندارد می‌شود	دما	
α ، نوعاً برای پلی پروپیلن حدود 4×10^{-4} می‌باشد.	25mL پیپت	برای تجهیزات حجم‌سنجی پلاستیکی نیز ضریب انبساط برای ظرف می‌بایست لحاظ شود.		تغییر اجرا به اجرا	
تکرار کردن / وزن: $s=0.0092mL$		انحراف استاندارد بازبینی‌های حجم‌های تحویلی پی در پی (بدست آمده از طریق توزین)	گونگون		

نکته: فرض توزیع مستطیلی

مقادیر نوعی		متد تعیین	علت	موانع‌های عدم قطعیت	تعیین
مقدار	مثال				
$0.1/\sqrt{3} = 0.06\%$	پتانسیم هیدروژن فتالات مرجع با گواهی $99.9 \pm 0.1\%$	بیان شده در گواهی سازنده. گواهی‌های مواد مرجع، ممکن است حدود مطلق را بیان کنند، که در این صورت می‌بایست با آن‌ها به شکل توزیع‌های مستطیلی برخورد کرد و بر $\sqrt{3}$ تقسیم نمود. نکته: جایی که طبیعت ناخالصی‌ها ذکر نشده باشد، ممکن است به بررسی مجدد یا بازبینی برای تثبیت حدود تداخل‌ها و غیره نیاز باشد.	ناخالصی‌ها مقدار ماده مرجع موجود را کاهش می‌دهند. ناخالصی‌های واکنش‌پذیر ممکن است با اندازه‌گیری تداخل ایجاد کنند.	خلوص	غلظت آنالیت از گواهی یک ماده مرجع
$\frac{2}{\sqrt{3}} = 1.2\text{mgL}^{-1}$ نکته: 0.0012 به شکل (RSD)	استات کادمیم در استیک اسید 4% دارای گواهی به شکل $(1000 \pm 2)\text{mgL}^{-1}$	بیان شده در گواهی سازنده. گواهی‌های مواد مرجع ممکن است حدود مطلق ارائه کنند که در این صورت با آن‌ها می‌بایست به شکل توزیع‌های مستطیلی برخورد کرد و بر $\sqrt{3}$ تقسیم نمود.	عدم قطعیت در غلظت گواهی شده در ماده مرجع	غلظت (گواهی دار)	غلظت (گواهی دار)
$\sqrt{\frac{0.0012^2}{+0.0017^2} + \frac{0.0021^2}{+0.0017^2}}$ $= 0.0034$ به شکل RSD	استات کادمیم پس از سه رقیق‌سازی از 1000mgL^{-1} تا 0.5mgL^{-1}	ترکیب مقادیر برای گام‌های پیشین به شکل RSD از اول تا آخر	ترکیب عدم قطعیت‌ها در مقادیر مرجع و مراحل میانی	غلظت (ساخته شده از ماده خالص گواهی دار)	غلظت (ساخته شده از ماده خالص گواهی دار)

نکته: فرض توزیع مستطیلی

مقادیر نوعی		متد تعیین	علت	مولفه‌های عدم قطعیت	تعیین
مقدار	مثال				
		بیان شده در گواهی کالیبراسیون به شکل حدود تبدیل شده به انحراف استاندارد	صحت محدود در کالیبراسیون	کالیبراسیون دستگاهی. نکته: این مولفه به قرائت جذب در برابر جذب مرتبط بوده و ارتباطی به کالیبراسیون غلظت در برابر قرائت جذب ندارد.	جذب
$\frac{1.63}{\sqrt{7}} = 0.62$	میانگین ۷ قرائت جذب با $s=1.63$	انحراف استاندارد تعیین‌های تکراری یا عملکرد QA	گونگون	تغییر اجرا به اجرا	تغییر اجرای اجرا به اجرا
بخش ۱۵ بخش از ۷۳ بخش توده آلوده و ۳۶۰ بخش از توده بدون آلودگی: RSD=0.58	نمونه‌برداری از نان با دو مقدار فرضی ناهمگنی (مثال A4 را ببینید)	I) انحراف استاندارد نتایج نمونه‌برداری مجدد جدا از هم (اگر ناهمگنی در مقایسه با صحت آنالیزی بزرگ باشد) II) انحراف استاندارد تخمینی از پارامترهای جمعیتی فرضی یا معلوم	نمونه‌برداری مجدد از ماده ناهمگن عموماً به طور دقیق نماینده توده نخواهد بود. نکته: نمونه‌برداری تصادفی عموماً به بایاس صفر منجر خواهد شد. برخی اوقات بازبینی این که آیا نمونه‌برداری واقعاً تصادفی می‌باشد، لازم است.	همگن بودن	نمونه‌برداری

مقادیر نوعی		منته تعیین	علت	مولفه‌های عدم قطعیت	تعیین
مقدار	مثال				
$\frac{28}{\sqrt{42}} = 4.3\%$ (RSD به شکل 0.048)	بازیابی آفت‌کش از نان؛ ۴۲ آزمایش، میانگین ۹۰٪، $s=28\%$ (مثال A4 را ببینید).	بازیابی به شکل درصد بازیابی از ماده مرجع مطلق یا ماده نشانه نماینده محاسبه می‌شود. عدم قطعیت از انحراف استاندارد متوسط آزمایش‌های بازیابی بدست می‌آید. نکته: بازیابی ممکن است به شکل مستقیم و از ضرایب تقسیم اندازه‌گیری شده قبلی نیز محاسبه شود.	استخراج به ندرت کامل بوده و ممکن است شامل عوامل مزاحم و یا افزایش عوامل مزاحم باشد.	بازیابی میانگین	بازیابی استخراج
0.31 به شکل RSD	بازیابی آفت‌کش‌ها از نان و به کمک داده‌های تکراری دوبه‌دو (مثال A4 را ببینید)	انحراف استاندارد آزمایش‌های تکراری	گوناگون	تغییر اجرا به اجرا در بازیابی	

پیوست H. کتاب‌نامه

- H.1. ISO/IEC 17025:2005. General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories. ISO, Geneva (2005).
- H.2. Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement. ISO, Geneva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) (Reprinted 1995: Reissued as ISO Guide 98-3 (2008), also available from <http://www.bipm.org> as JCGM 100:2008)
- H.3. EURACHEM Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Laboratory of the Government Chemist, London (1995). ISBN 0-948926-08-2
- H.4. EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition. Laboratory of the Government Chemist, London (2000). ISBN 0-948926-15-5. Also available from <http://www.eurachem.org>.
- H.5. EURACHEM Guide, Terminology in Analytical Measurement - Introduction to VIM 3 (2011). Available from <http://www.eurachem.org>.
- H.6. EURACHEM/CITAC Guide, Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches. EURACHEM, (2007). Available from <http://www.eurachem.org>.
- H.7. ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM). ISO, Geneva, (2007). (Also available from <http://www.bipm.org> as JGCM 200:2008)
- H.8. ISO 3534-2:2006. Statistics - Vocabulary and Symbols - Part 2: Applied statistics. ISO, Geneva, Switzerland (2006).
- H.9. EURACHEM/CITAC Guide: Traceability in Chemical Measurement (2003). Available from <http://www.eurachem.org> and <http://www.citac.cc>.
- H.10. Analytical Methods Committee, Analyst (London). 120 29-34 (1995).
- H.11. EURACHEM, The Fitness for Purpose of Analytical Methods. (1998) (ISBN 0-948926-12-0)
- H.12. ISO/IEC Guide 33:1989, Uses of Certified Reference Materials. ISO, Geneva (1989).
- H.13. International Union of Pure and Applied Chemistry. Pure Appl. Chem., 67, 331-343, (1995).
- H.14. ISO 5725:1994 (Parts 1-4 and 6). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. ISO, Geneva (1994). See also ISO 5725-5:1998 for alternative methods of estimating precision.
- H.15. ISO 21748:2010. Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO, Geneva (2010).
- H.16. M Thompson, S L R Ellison, R Wood; The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report); Pure Appl. Chem. 78(1) 145-196 (2006).
- H.17. EUROLAB Technical Report 1/2002, Measurement uncertainty in testing, EUROLAB (2002). Available from <http://www.eurolab.org>.
- H.18. EUROLAB Technical Report 1/2006, Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Eurolab (2006). Available from <http://www.eurolab.org>.
- H.19. EUROLAB Technical Report 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. EUROLAB (2007). Available from <http://www.eurolab.org>.
- H.20. NORDTEST Technical Report 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. NORDTEST 2003 (www.nordtest.org).
- H.21. I. J. Good, Degree of Belief, in Encyclopaedia of Statistical Sciences, Vol. 2, Wiley, New York (1982).
- H.22. J. Kragten, Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique, Analyst, 119, 2161-2166 (1994).
- H.23. Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method, JCGM 101:2008, <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>
- H.24. EURACHEM/CITAC Guide: The use of uncertainty information in compliance assessment (2007). Available from <http://www.eurachem.org>.
- H.25. British Standard BS 6748:1986, Limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware.
- H.26. S. L. R. Ellison, V. J. Barwick. Accred. Qual. Assur. 3 101-105 (1998).
- H.27. ISO 9004-4:1993, Total Quality Management. Part 2. Guidelines for quality improvement. ISO, Geneva (1993).
- H.28. ISO/TS 28037:2010, Determination and use of straight-line calibration functions. ISO, Geneva (2010).
- H.29. H. Kaiser, Anal. Chem. 42 24A (1970).
- H.30. L.A. Currie, Anal. Chem. 40 583 (1968).
- H.31. L. A. Currie. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities, Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 10, pp. 1699-1723, (1995).
- H.32. Analytical Methods Committee. Measurement uncertainty evaluation for a non-negative measurand: an alternative to limit of detection. Accred. Qual. Assur. Vol 13, pp 29-32 (2008)
- H.33. OIML D 28:2004 Conventional value of the result of weighing in air.
- I.1. M. E. Müller, Computational Aspects of Measurement Uncertainty Calculation (2009).

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement

Third Edition - 2012