Eurachem & CITAC

Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry

عدم قطعیت اندازه‌گیری حاصل از نمونه‌برداری

ویرایش اول – ۲۰۰۷

تالیف: کار مشترک EURACHEM و EUROLAB و CITAC
و NORDTEST و کمیته متدهای تجزیه‌ای RSC

عدم قطعیت اندازه‌گیری حاصل از نمونه‌برداری

ویرایش اول - ۲۰۰۷

Editors
Michael H Ramsey (University of Sussex, UK)
Stephen L R Ellison (LGC, UK)

قدردانی

این سند، عمدتاً توسط گروه کاری مشترک EURACHEM، EUROLAB، CITAC، NORDTEST و AMC، با ترکیب نفرات مندرج در ستون سمت راست و در فاصله زمانی ۲۰۰۴ تا ۲۰۰۶، 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 و دپارتمان صنعت و تجارت بریتانیا و برنامه اندازه‌گیری تجزیه‌ای (VAM)، آژانس استانداردهای غذایی و آژانس محیط زیست بریتانیا نیز تا اندازه‌ای در تولید این راهنما نقش داشته‌اند.

ترجمه به فارسی: محمد رحمانی

E-mail: momohumer@yahoo.com

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

Composition of the Working Group

Eurachem members

Michael H Ramsey (Chair) *University of Sussex, UK*
Stephen L R Ellison (Secretary) *LGC, UK*
Paolo de Zorzi *National Environmental Protection Agency, Italy*
Pentti Minkkinen *Lappeenranta University of Technology, Finland*
Roger Wood *Food Standards Agency, UK*
Máire C Walsh *State Chemist for Ireland*
Alex Williams *UK*
Christian Backman *GTK, Finland*
Maria Belli *National Environmental Protection Agency, Italy*

EUROLAB members

Manfred Golze *BAM, Germany*
Rüdiger Kaus *HS Niederhein, Denmark*
Ulrich Kurfürst *FH Fulda, Denmark*
Mikael Krysell *Eurofins Denmark*

CITAC member

Ilya Kuselman *National Physical Laboratory, Israel*

Nordtest representatives

Christian Grøn *DHI – Water & Environment, Denmark*
Bertil Magnusson *Technical Research Institute of Sweden*
Astrid Nordbotten *Food Safety Authority, Norway*

AMC representatives

Michael Thompson *University of London, UK*
Jenny Lyn *Food Standards Agency, UK*

Observer

Marc Salit *NIST, USA*

فهرست مطالب

مقدمه مترجم ..... الف

پیشگفتار ..... د

خلاصه ..... هـ

فهرست مخففها و سرواژه‌ها ..... و

بخش ۱ ــ مقدمه و دامنه کاربرد ۱

۱. مقدمه ۱

۱.۱. دلیل منطقی راهنما ۱

۲.۱. هدف راهنما ۱

۳.۱. کاربرد برای قضاوت در مورد برازش هدف ۱

۴.۱. مخاطب این راهنما ۲

۵.۱. ارتباط این راهنما با دیگر مستندات ۲

۶.۱. استفاده از راهنما ۳

۲. محدوده و زمینه کاربردی ۳

۳. واژه‌شناسی ۴

بخش ۲ ــ مفاهیم پایه ۵

۴. نمونه‌برداری در پروسه اندازه‌گیری ۵

۵. عدم قطعیت اندازه‌گیری ۶

۱.۵. تعریف عدم قطعیت اندازه‌گیری ۶

۲.۵. ویژگی اندازه‌ده ۸

۳.۵. خطا، دقت و عدم قطعیت ۸

۴.۵. نمونه‌برداری و تهیه فیزیکی به عنوان منابع عدم قطعیت اندازه‌گیری ۹

۵.۵. منابع عدم قطعیت ۹

۶.۵. ناهمگنی به عنوان یک منبع عدم قطعیت ۱۰

بخش ۳ــ تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری شامل نمونه‌برداری ۱۳

۶. رویکردهای مربوط به تخمین عدم قطعیت ۱۳

۷. اندازه‌ده ۱۴

۸. روش عمومی مطالعات عدم قطعیت نمونه‌برداری ۱۴

۹. رویکرد تجربی ۱۴

۱.۹. برداشت کلی ۱۴

۲.۹. منابع عدم قطعیت ۱۴

۳.۹. مدل آماری برای تخمین تجربی عدم قطعیت ۱۵

۴.۹. تخمین تجربی عدم قطعیت ۱۶

۵.۹. محاسبه عدم قطعیت و مؤلفه‌هایش ۱۸

۶.۹. متدهای تجربی جایگزین تخمین عدم قطعیت ۱۹

۱۰. رویکرد مدل‌سازی ۱۹

۱.۱۰. مدل‌سازی علت و معلولی ۱۹

۲.۱۰. تئوری نمونه‌برداری برای تخمین عدم قطعیت ۲۰

بخش ۴ـ مسائل مدیریتی ۲۴

۱۱. مسئولیت کیفیت نمونه‌برداری ۲۴

۱۲. انتخاب رویکرد تخمین عدم قطعیت ۲۴

۱۳. کنترل کیفیت نمونه‌برداری ۲۵

۱.۱۳. ارتباط بین صحه‌گذاری و کنترل کیفیت ۲۵

۲.۱۳. متدهای کنترل کیفیت داخلی نمونه‌برداری ۲۶

۱۴. گزارش و تفسیر عدم قطعیت ۲۷

۱.۱۴. مقدمه ۲۷

۲.۱۴. عدم قطعیت بسط‌یافته، U ۲۷

۳.۱۴. بیان‌های عدم قطعیت نسبی ۲۸

۴.۱۴. سهم‌های عدم قطعیت ۲۸

۵.۱۴. قابلیت کاربرد تخمین‌ها ۲۹

۶.۱۴. تفسیر بیان‌های عدم قطعیت در مقابل حدود ۲۹

۱۵. هزینه تخمین عدم قطعیت حاصل از نمونه‌برداری ۲۹

۱۶. قضاوت در مورد برازش هدف اندازه‌گیری‌ها با استفاده از عدم قطعیت ۳۰

۱۷. الزامات برنامه نمونه‌برداری و استراتژی‌های اندازه‌گیری ۳۱

۱.۱۷. کارشناسی و مشاوره ۳۱

۲.۱۷. اجتناب از بایاس نمونه‌برداری ۳۲

۳.۱۷. برنامه‌ریزی برای تخمین عدم قطعیت ۳۲

۴.۱۷. معیارهای برازش هدف ۳۲

۵.۱۷. استفاده از داده‌های صحه‌گذاری قبلی ۳۲

۶.۱۷. قابلیت پذیرش عدم قطعیت نمونه‌برداری ۳۳

پیوست A: مثال‌ها ۳۴

مثال A1: نیترات در کاهوی پرورشی گلخانه‌ای ۳۵

مثال A2: غلظت سرب در خاک سطحی آلوده ۴۰

مثال A3: آهن محلول در آب زیرزمینی ۴۶

مثال A4: ویتامین A در پاریج (حریره) کودک حاوی غلات آسیاب شده و میوه ۵۴

مثال A5: آنزیم در خوراک جوجه ۶۸

مثال A6: کادمیم و فسفر در خاک سطحی کشاورزی با رویکرد مدل‌سازی ۷۱

پیوست B: واژه‌شناسی ۷۹

پیوست C: روش‌های آماری مفید ۸۵

C1. تخمین بایاس بین دو متد نمونه‌برداری با استفاده از نمونه‌های دو به دو ۸۵

C2. توصیف بیشتر خطاهای نمونه‌برداری بر اساس تئوری نمونه‌برداری ۸۷

C3. منابع نرم‌افزاری برای محاسبات ۸۹

پیوست D: طرح‌های آزمایشی جایگزین برای تخمین عدم قطعیت تجربی ۹۰

۱. طرح‌های چند سطحی جهت تخمین دیگر اثرات مؤلفه ۹۰

۲. طرح‌های ساده شده و نامتعادل برای کاهش هزینه اجرایی ۹۱

پیوست E: اصلاح عدم قطعیت نمونه‌برداری با استفاده از پیش‌بینی‌های تئوری نمونه‌برداری ۹۲

پیوست F: مراجع ۹۳

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 کلوین)

امروزه هر محقق و دانشمندی برای شتاب بخشیدن به فرایند کشف دانش و نوآوری در علوم پایه و مهندسی، می‌بایست علاوه بر دانش تخصصی خود با مفاهیم پایه و بنیادی سه ضلع مثلث کشف دانش؛ یعنی طراحی آزمایش، اندازه‌گیری و تحلیل آماری آشنا باشد. چون تنها در سایه طراحی آزمایش صحیح و اجرای صحیح اندازه‌گیری‌ها است که قادر خواهیم بود تحلیل داده‌ها را به شکل صحیح انجام داده و از کشف علمی خود در برابر منتقدین دفاع کنیم. هر سه ضلع این مثلث لازم و ملزوم یکدیگر هستند و با در نظر گرفتن وضعیت امروزی علم و تکنولوژی، هیچ کشفی در زمینه علوم، بدون مجهز بودن به این سه ضلع کشف دانش با شتاب بالا امکان‌پذیر نخواهد بود.

تمرکز این راهنما بر اندازه‌گیری عدم قطعیت حاصل از نمونه‌برداری می‌باشد که بدون شک نقش مهمی در فرایند اندازه‌گیری بازی می‌کند. درباره اهمیت نمونه‌برداری هر چه بگوییم باز هم کم گفته‌ایم. اگر بخش آزمایشی نماینده ماده اصلی نباشد، حتی اگر متد آنالیزی مناسب باشد و یا آنالیز با دقت تمام انجام شود، امکان برقراری ارتباط بین نتیجه آنالیز و ماده اصلی وجود نخواهد داشت. نمونه‌برداری همیشه در عدم قطعیت اندازه‌گیری سهم دارد. با بهبود روش‌شناسی آنالیزی و متدها که به بخش‌های آزمایشی کوچک‌تر نیاز دارند، عدم قطعیت‌های مرتبط با نمونه‌برداری برجسته‌تر شده و باعث افزایش عدم قطعیت کل فرآیند اندازه‌گیری خواهد شد.

امروزه شاهد پیدایش تکنیک‌های پیشرفته در اندازه‌گیری هستیم که از تکنیک‌های اندازه‌گیری نظیر کروماتوگرافی و طیف‌سنجی گرفته تا سیستم‌های آنالیز شیمیایی مینیاتوریزه‌شده، روش‌های سبز و سریع، نانوحسگرهای فلزات سنگین برای پایش فلزات سنگین در آب آشامیدنی، زیست‌حسگرهای آنتی‌بادی / آنتی‌ژن، نوکلئیک اسیدها و آنزیم‌ها و بسیاری دیگر از روش‌های اندازه‌گیری نوظهور را شامل می‌شوند. در بیشتر موارد هنوز ابزارهای تجزیه‌ای قادر به

اجرای اندازه‌گیری‌های غیرتهاجمی کامل نبوده و قبل از اندازه‌گیری نیاز به نمونه‌برداری و تهیه نمونه می‌باشد.

هر اندازه‌گیری با نمونه‌برداری شروع می‌شود و در شیمی تجزیه از مرحله نمونه‌برداری و تهیه نمونه با عنوان گلوگاه فرایند اندازه‌گیری تعبیر می‌شود که به شدت می‌تواند نتایج نهایی آنالیز را تحت تأثیر قرار دهد. به عبارت دیگر نتیجه یک اندازه‌گیری هیچ‌گاه نمی‌تواند به اصطلاح دقیق‌تر از نتیجه مرحله نمونه‌برداری آن باشد و نتیجه آنالیز شیمیایی تنها با نمونه‌برداری صحیح می‌تواند قابل استفاده باشد، در غیر این صورت نتایج گمراه‌کننده خواهند بود.

از سوی دیگر، نمونه‌برداری جدی‌ترین بخش فرایند اندازه‌گیری است و با توجه به عدم قطعیت، اغلب عمده‌ترین سهم در نتیجه اندازه‌گیری را به خود اختصاص می‌دهد و گاهاً وقتی که مواد خام صنعتی یا طبیعی تحت آزمایش باشند، مقدار آن ممکن است از عدم قطعیت آنالیزی نیز تجاوز کند. لذا، مطالعه این موضوع و تعیین کمّی این پارامتر و کنترل آن می‌بایست جدی گرفته شود، چرا که معمولاً گفته می‌شود، چنانچه عدم قطعیت نمونه‌برداری بیش از دو سوم عدم قطعیت کل باشد، هرگونه تلاش جهت کاستن عدم قطعیت تجزیه‌ای از ارزش ناچیزی برخوردار خواهد بود. موضوعی که بعضی اوقات به خاطر نداشتن علم کافی از نمونه‌برداری نادیده گرفته می‌شود.

علی‌رغم مطرح بودن این موضوع در شیمی تجزیه، بحث نمونه‌برداری چنانچه باید و شاید به طور عمیق از سوی محافل علمی بررسی نشده است و پروتوکل‌های نمونه‌برداری نیز به ندرت به شکل قابل مقایسه با متدهای تجزیه‌ای صحه‌گذاری شده‌اند. تنها در یکی دو دهه اخیر آن هم به خاطر فعال‌تر شدن بخش زیست‌محیطی و صنایع دارویی و غذایی و سختگیرانه‌تر شدن دستورالعمل‌های اندازه‌گیری نظارتی جهت بالا رفتن کیفیت نتایج، شاهد نوعی جهش در این مبحث بوده‌ایم. طوری که کشورهای پیشرفته در حال حاضر حدود ۶٪ از تولید ناخالص ملی خود را به اندازه‌گیری و عملیات‌های مرتبط با اندازه‌گیری تخصیص می‌دهند.

راهنمایی که در دست دارید، محصول گروه کاری مشترک یوراکم، یورولب، سیتک، نوردتست و کمیته متدهای تجزیه‌ای RSC می‌باشد که همراه با راهنمای تعیین کمّی عدم قطعیت در اندازه‌گیری تجزیه مجموعه مدوّن و نسبتاً کاملی از مباحث عدم قطعیت را در اختیار خوانندگان فارسی‌زبان قرار خواهد داد. از آنجا که ایده‌های مربوط به عدم قطعیت نمونه‌برداری نیز تا حد زیادی مشابه ایده‌های مربوط به عدم قطعیت تجزیه‌ای می‌باشند، علاقه‌مندان می‌توانند از هر دو مجموعه به طور هم‌زمان استفاده کنند.

نکته‌ای که باید به آن اشاره شود این است که ارزیابی عدم قطعیت مربوط به نمونه‌برداری تا حدی مشکل بوده و معمولاً جزئیات آن در هر بخش خاص به صورت جداگانه بیان می‌شود. از طرف دیگر، واژه‌شناسی استفاده شده در نمونه‌برداری پیچیده است و می‌تواند باعث سردرگمی شود، طوری که ممکن است اصطلاح‌های استفاده شده از یک بخش به بخش دیگر با هم تطابق نداشته باشند.

از این رو، در نمونه‌برداری گاهاً به خاطر استفاده از واژه‌های یکسان در زمینه‌های مختلف سردرگمی‌های زیادی به وجود آمده است. حتی در زمینه‌های یکسان فعالیتی، برداشت‌های غلط رخ داده که ممکن است به اتلاف زمان و هزینه یا گاهی اوقات به پیامدهای بدتر منجر

شود. هر چند آیوپاک سعی کرده تا اندازه‌ای این یکسان‌سازی و هماهنگی را به وجود آورد، با این حال گاهاً بخش‌های مختلف از واژه‌های مختلفی برای توضیح وضعیت‌های یکسان و یا برعکس استفاده می‌کنند که این خود کار ترجمه را نه تنها به زبان فارسی بلکه به دیگر زبان‌ها نیز سخت‌تر می‌کند. هنگام صحبت از آزمون‌های آزمایشگاهی، فقدان درک کامل از واژه‌های کلیدی و ترجمه‌های نامناسب نیز جا را برای تفسیرهای مختلف الزامات بیان شده باز نگه می‌دارد، این وضع باعث می‌شود تا آن الزامات به درستی برآورده نشده و مشکلات بعدی به وجود آید. تنها در سایه تفسیر مشترک از مفاهیم مرتبط با کیفیت در اندازه‌گیری بین آزمایشگاه‌ها و مجموعه‌های تأیید صلاحیت است که می‌توان به رویکرد هماهنگ و منصفانه برای ارزیابی تمام آزمایشگاه‌ها در سرتاسر دنیا رسید.

با این حال در اینجا سعی شده روانی و سادگی متن ترجمه فارسی و حفظ اسلوب متن اصلی تا آنجا که امکان داشته حفظ شود. بدون شک این ترجمه خالی از نقص نیست 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 وکشایدر به خاطر راهنمایی‌هایشان و همینطور معلم و استاد ارجمندم جناب آقای دکتر سید مهدی گلابی که در این راه مشوّقم بوده‌اند، قدردانی نمایم.

و من الله توفیق

محمد رحمانی

پیش‌گفتار

عدم قطعیت اندازه‌گیری، مهمترین پارامتر تک می‌باشد که کیفیت اندازه‌گیری‌ها را توصیف می‌کند. چرا که اصولاً عدم قطعیت، تصمیم‌هایی را که بر پایه نتیجه اندازه‌گیری اتخاذ می‌شوند را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تاکنون پیشرفت‌های زیادی در رابطه با طراحی روش‌هایی جهت تخمین عدم قطعیت ناشی از بخش تجزیه‌ای اندازه‌گیری به عمل آمده و راهنمای این روش‌ها نیز در دسترس می‌باشد [1]. با این حال، یک اندازه‌گیری همیشه درگیر پروسه **نمونه‌برداری** نیز می‌باشد و این بخاطر آن است که معمولاً امکان آنالیز کل توده ماده (**هدف نمونه‌برداری**) جهت تعیین ویژگی‌های آن وجود ندارد.

اگر قصد اندازه‌گیری، تخمین مقدار غلظت آنالیت در یک هدف نمونه‌برداری باشد، آن گاه عدم قطعیت مرتبط با پروسه نمونه‌برداری نیز ناگریز می‌بایست سهمی در عدم قطعیت مرتبط با نتیجه گزارش شده داشته باشد. کاملاً آشکار است که نمونه‌برداری، اغلب مهمترین سهم را در عدم قطعیت داشته و همانند عدم قطعیت آنالیز مستلزم کنترل و مدیریت محتاطانه می‌باشد. بنابراین عدم قطعیت ناشی از پروسه نمونه‌برداری می‌بایست ارزیابی شود. گرچه این راهنما نمونه‌برداری را به عنوان یک سهم محتمل در عدم قطعیت نتیجه تعریف می‌کند، با این حال روش‌های تخمین عدم قطعیت حاصل، هنوز به طور جامع و کامل تدوین نشده و همچنان به راهنمای خاص در این زمینه نیاز می‌باشد.

از نقطه نظر تاریخی، دانشمندان علوم اندازه‌گیری بیش از هر چیز با اندازه‌گیری‌های انجام شده درون آزمایشگاه‌ها سر و کار داشتند و پروسه نمونه برداری اغلب با مسئولیت دیگر افراد شاغل در سازمان‌های جدا انجام می‌شد. از این رو درک دانشمندان علوم اندازه‌گیری از پروسه نمونه‌برداری بسیار اندک می‌باشد.

از سوی دیگر، ظهور تکنیک‌های آنالیزی *درجا* بعضی مواقع دانشمندان اندازه‌گیری را قادر می‌سازد تا اندازه‌گیری‌ها را در محل نمونه‌برداری و در تماس با ماده نمونه‌برداری انجام دهند. مثال‌های این وضعیت، آنالیز فرایند درون تولید صنعتی و اندازه‌گیری‌های *درجا* بر روی زمین آلوده می‌باشند. استقرار حسگر آنالیزی در این وضعیت‌ها نمونه‌برداری را نیز شامل شده و دانشمند اندازه‌گیری نه تنها می‌بایست نسبت به این موضوع آگاه باشد، بلکه مسئولیت تمام مراحل اندازه‌گیری و حتی خود نمونه‌برداری نیز بر عهده او خواهد بود. داشتن یک چنین آگاهی از کل پروسه و بدون مرزبندی آن مهم می‌باشد. چرا که پروسه نمونه‌برداری و آنالیز هر دو در عدم قطعیت نتیجه سهم داشته و تخمین عدم قطعیت زمانی به درستی انجام خواهد شد که درک عمیقی از کل پروسه وجود داشته باشد. به علاوه بهینه‌سازی تلاش نسبی در نمونه‌برداری و آنالیز تنها زمانی ممکن است که هر دو پروسه نمونه‌برداری و آنالیز به خوبی درک شده باشند.

اگر مسئولیت مراحل مختلف بر دوش افراد مختلف باشد، آن گاه می‌بایست بین تمام بخش‌های درگیر ارتباط و تعامل مناسب وجود داشته باشد. لازم است تا طراحان نمونه‌برداری و دانشمندان تجزیه‌ای، کل روش اندازه‌گیری را بهینه کرده و سپس به طراحی یک استراتژی جهت تخمین عدم قطعیت بپردازند.

هر دو گروه لازم است تا در مورد اهداف اندازه‌گیری‌ها با مشتری تعامل داشته باشند. هر سه این بخش‌ها در رابطه با نحوه اجرای تخمین‌های عدم قطعیت به راهنمایی روش نظارتی مناسب نیاز داشته تا از قابل اعتماد بودن تصمیم‌های اتخاذ شده بر اساس این اندازه‌گیری‌ها اطمینان حاصل نمایند. برای محکم کردن این تصمیم‌ها، تمام بخش‌ها به تخمین‌های قابل اعتماد عدم قطعیت و به ویژه تخمین عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری نیاز دارند. گرچه یک راهنمای کلی نمی‌تواند، جایگزین نظر کارشناسانه در موارد پیچیده و بحرانی شود، با این حال این راهنما جهت رسیدن به تخمین‌های عدم قطعیت قابل اعتماد ناشی از نمونه‌برداری به توصیف متدهای مورد نیاز در اغلب سیستم‌های اندازه‌گیری تجزیه‌ای می‌پردازد.

خلاصه

هدف این راهنما توصیف متدهای مختلفی می‌باشد که می‌توانند برای تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری و بخصوص عدم قطعیت ناشی از پروسه‌های نمونه‌برداری و تهیه فیزیکی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گیرند. این راهنما دیدگاه کلی نگرانه پروسه اندازه‌گیری را مد نظر داشته تا تمام مراحل اندازه‌گیری و همین طور خود پروسه آنالیزی را شامل شود و جایی که اندازه‌ده بر اساس مقدار غلظت آنالیت در هدف نمونه‌برداری تعریف می‌شود، تنها به نمونه تحویلی به آزمایشگاه توجه نکرده و خود پروسه نمونه‌برداری را نیز لحاظ می‌کند. راهنما، ابتدا به توصیف اهمیت دانش مربوط به عدم قطعیت کل در یک اندازه‌گیری، جهت ارائه تفسیر قابل اطمینان از اندازه‌گیری‌ها و سپس قضاوت برازش آن‌ها برای هدف مربوطه می‌پردازد و بعد با تعریف هر یک از گام‌های سازنده و توصیف اثرات و خطاهایی که باعث ایجاد عدم قطعیت در نتیجه نهایی می‌شوند، کل پروسه اندازه‌گیری را شامل می‌شود.

دو رویکرد اصلی تخمین عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری در اینجا توصیف می‌شوند. رویکرد تجربی که از نمونه‌برداری و آنالیز تکراری تحت شرایط مختلف جهت تعیین کمّی اثرات ایجاد شده توسط عواملی چون ناهمگنی آنالیت در هدف نمونه‌برداری و تغییرات در اجرای یک یا تعداد بیشتری از پروتوکل‌های نمونه‌برداری، جهت تعیین کمی عدم قطعیت (و معمولاً بعضی از بخش‌های سازنده آن) استفاده می‌کند. رویکرد مدل‌سازی، از مدل از پیش تعریف شده‌ای استفاده می‌کند که هر یک از بخش‌های مؤلفه عدم قطعیت را مشخص نموده و بدین ترتیب تخمین‌های هر سازنده تعیین و پس از جمع شدن آن‌ها با یکدیگر تخمین کل بدست خواهد آمد. در این رویکرد گاهی اوقات مدل‌های برگرفته از تئوری نمونه‌برداری می‌توانند جهت تخمین بعضی از مؤلفه‌های ناشی از دانش ویژگی‌های سازنده‌های ذره‌ای مورد استفاده قرار گیرند.

مثال‌های کار شده در حوزه‌های کاربردی مختلف نحوه استفاده هر یک از این رویکردها را نشان می‌دهند. این مثال‌ها شامل بررسی‌های محیطی (از خاک و آب)، بررسی‌های غذایی (حین رشد و پروسس) و بررسی‌های خوراک حیوانی می‌باشند. گستره تخمین‌های عدم قطعیت کل اندازه‌گیری از چند درصد تا ۸۴ درصد نسبت به اندازه‌ده را شامل می‌شوند. سهم نمونه‌برداری تنها بعضی مواقع کوچک است و مقدار آن اغلب برجسته (بیش از ۹۰ درصد واریانس اندازه‌گیری کل) می‌باشد. این بدان معنی است که اگر قرار باشد عدم قطعیت کل برای رسیدن به برازش هدف کاهش یابد، لازم است هزینه و انرژی بیشتر روی پروسه نمونه‌برداری گذاشته شود تا خود اجرای آنالیز شیمیایی.

در مورد مسائل مدیریتی، مسئولیت کیفیت کل پروسه اندازه‌گیری نیز لحاظ شده و لازم است تا روش نمونه‌برداری نیز در آن گنجانده شود. راهنمایی لازم در رابطه با انتخاب مناسب‌ترین رویکرد برای هر کاربرد ارائه شده، همین طور به این نکته که آیا یک صحه‌گذاری اولیه در سیستم کافی می‌باشد یا نه و این که آیا با استفاده از کنترل کیفیت نمونه‌برداری باز هم نیازی به کنترل پیوسته عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری می‌باشد یا نه نیز اشاره شده است. هزینه اضافی تخمین عدم قطعیت نیز با توجه به هزینه‌های پس‌انداز شده لحاظ می‌شود. شناخت عدم قطعیت اندازه‌گیری با اطمینان بالاتر می‌تواند تا حد زیادی هزینه‌ها را جبران کند.

چنین راهنمایی هرگز به طور کامل جامع نمی‌باشد و علی‌رغم این که پیوست‌های زیادی با جزئیات کامل از بعضی تکنیک‌های آماری به کار رفته و همین طور منابعی با پیشنهادات مبسوط در آن گنجانده شده، اغلب در وضعیت‌های پیچیده‌تر به نظر کارشناسانه نیاز خواهد بود. هدف این راهنما این است که یک راهنمای مقدماتی مفید در این زمینه باشد، هر چند امیدوار هستیم که آن بتواند انگیزه کافی جهت تحقیق بیشتر برای متدهای بهبود یافته تخمین عدم قطعیت را نیز ایجاد کند.

فهرست مخففها و سرواژه‌ها

ANOVA	تحلیل واریانس
AQC	کنترل کیفیت تجزیه‌ای
BIPM	اداره بین‌المللی اوزان و مقیاس‌ها
CEN	کمیته اروپایی استانداردسازی
CH	ناهمگنی ساختاری
CRM	ماده مرجع گواهی‌دار
CTS	آزمون جمعی نمونه‌برداری
df	درجات آزادی
DH	توزیع همگنی
FAPAS	نام تجاری مجموعه‌ای که آزمون‌های مهارت بین‌المللی را سازماندهی می‌کند
FSE	خطای نمونه‌برداری بنیادی
GEE	خطای تخمین جامع
GFAAS	طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی
GSE	خطای تفکیک و گروه‌بندی
GUM	راهنمای بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری
HPLC	کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا
IDE	خطای تعیین مرز جزء افزایشی
IEC	کمیسیون الکتروتکنیکی بین‌المللی
IFCC	فدراسیون بین‌المللی شیمی و طب بالینی
IPE	خطای تهیه نمونه و جزء افزایشی
ISO	سازمان بین‌المللی استانداردسازی
IUPAC	اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی
IUPAP	اتحادیه بین‌المللی فیزیک محض و کاربردی
IXE	خطای استخراج جزء افزایشی
LOD	حد تشخیص
LOQ	حد تعیین کمّی
MU	عدم قطعیت اندازه‌گیری
NIFES	انستیتوی ملی تحقیقات تغذیه و غذای دریایی
NIST	انستیتوی ملی استانداردها و تکنولوژی
OIML	سازمان بین‌المللی اندزه‌شناسی قانونی
PSE	خطای انتخاب نقطه
PME	خطای تحقق نقطه‌ای
PT	آزمون مهارت
QA	تضمین کیفیت
QC	کنترل کیفیت
RANOVA	تحلیل واریانس استوار
RSD	انحراف استاندارد نسبی
RST	هدف نمونه‌برداری مرجع
SD	انحراف استاندارد
SPT	آزمون مهارت نمونه‌برداری
SS	مجموع مربعات
SWE	خطای وزن‌بخشی
TAE	خطای تجزیه‌ای کل
TSE	خطای نمونه‌برداری کل

بخش ۱ ــ مقدمه و دامنه کاربرد

۱. مقدمه

۱.۱. دلیل منطقی راهنما

هدف اصلی اندازه‌گیری این است که بتوانیم بر اساس آن تصمیم‌هایی را اتخاذ کنیم. میزان قابل اعتماد بودن این تصمیم‌ها به شناخت **عدم قطعیت** نتایج اندازه‌گیری بستگی دارد. اگر عدم قطعیت اندازه‌گیری‌ها کمتر از میزان واقعی تخمین زده شود، برای مثال، هنگام لحاظ نکردن **نمونه‌برداری**، آن گاه تصمیم‌های غلطی اتخاذ شده که می‌توانند پیامدهای مالی زیادی در بر داشته باشند. **برازش هدف** نتایج اندازه‌گیری تنها زمانی می‌تواند مورد قضاوت قرار گیرد، که تخمین‌های قابل اعتمادی از عدم قطعیت در دسترس باشند. به همین خاطر، لازم است تا روش‌های اجرایی مؤثری برای تخمین عدم قطعیت‌های ناشی از تمام بخش‌های پروسه اندازه‌گیری در دسترس باشند. این روش‌های اجرایی می‌بایست عدم قطعیت‌های ناشی از هر گونه نمونه‌برداری مرتبط و تهیه فیزیکی نمونه را نیز در بر داشته باشند. قضاوت‌ها در مورد این که آیا سهم آنالیزی عدم قطعیت قابل قبول است یا نه تنها با علم بر عدم قطعیت ناشی از بقیه روش اجرایی اندازه‌گیری امکان پذیر خواهد بود.

۲.۱. هدف راهنما

۱.۲.۱. هدف این راهنما بیان منطقی و کاربرد عملی متدهای موجود برای تعیین عدم قطعیت می‌باشد که در آن‌ها سهم نمونه‌برداری نیز به حساب آورده شده است. هدف این راهنما ارائه دیگر پروتوکل‌های نمونه‌برداری نیست، چرا که اغلب این پروتوکل‌ها در دیگر مستندات و دستورالعمل‌های نمونه‌برداری توصیف شده و در اینجا بیشتر بر عدم قطعیت اندازه‌گیری بوجود آمده از پروتوکل‌ها تأکید شده است.

۲.۲.۱. هدف راهنما همچنین توصیف اهمیت نمونه‌برداری در بودجه عدم قطعیت کل و در ادامه توصیف اعتمادپذیر بودن تصمیم‌های ناشی از این اندازه‌گیری‌ها می‌باشد. راهنما، همچنین به توصیف چگونگی تخمین عدم قطعیت نیز می‌پردازد. به همین شکل، دلیل موجه گنجاندن نمونه‌برداری در مدیریت کل پروسه اندازه‌گیری را هم توضیح خواهد داد.

۳.۲.۱. برعکس فرضی که اغلب برای تخمین‌های عدم قطعیت برای یک متد آنالیزی به کار گرفته می‌شود، تخمین عدم قطعیت یک پروتوکل نمونه‌برداری برای یک بچ از ماده نمی‌بایست به شکل اتوماتیک برای بچ‌های بعدی ماده، فرض و مورد استفاده قرار گیرد. برای مثال، بسته به هدف نمونه‌برداری، درجه **ناهمگنی** ممکن است به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر کرده باشد. از این رو جهت بازبینی و به روز کردن تخمین‌های عدم قطعیت برای بچ‌های بعدی، به کنترل روتین پارامترهای کیفیتی نمونه‌برداری نیاز می‌باشد.

۳.۱. کاربرد برای قضاوت در مورد برازش هدف

یکی از مزایای عمده دانستن عدم قطعیت یک اندازه‌گیری این است که سهامدار می‌تواند برازش اندازه‌گیری برای هر هدف را قضاوت کند. بنابراین برای فهم صحیح **عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری** می‌بایست آن را در چشم‌انداز وسیع‌تر برازش هدف مورد بررسی قرار داد. این کار به دو علت مهم است. اولاً، این کار به ما این اطمینان را می‌دهد که تخمین عدم قطعیت هر اندازه‌گیری موقع مقایسه با مقدار بهینه عدم قطعیت لازم برای اتخاذ تصمیم قابل اعتماد، به طور کامل واقع‌گرایانه می‌باشد. ثانیاً، چنان چه مقدار عدم قطعیت مورد نیاز برای برازش هدف ارائه شده باشد، جهت رسیدن به عدم قطعیت اقتصادی‌تر، لازم است تا هزینه و توان خود را بین جنبه‌های آنالیزی و نمونه‌برداری پروسه آنالیزی توزیع کنیم. این ایده‌ها در قسمت‌های بعدی باز هم بیشتر توضیح داده شده و یک نگرش کمّی نیز برای قضاوت برازش هدف از طریق بالانس کردن عدم قطعیت در برابر هزینه در بخش ۱۶ ارائه می‌شود.

۴.۱. مخاطب این راهنما

هدف این راهنما عمدتاً متخصصان رشته‌هایی نظیر طراحان نمونه‌برداری و شیمی‌دان‌های تجزیه می‌باشد که برای تخمین عدم قطعیت مرتبط با نتایج اندازه‌گیری‌شان بدان نیاز دارند. دیگر سهامداران برای کاربردهای خاص می‌بایست نظرات متخصصین را جویا شوند.

۵.۱. ارتباط این راهنما با دیگر مستندات

۱.۵.۱. کار حاضر در تخمین عدم قطعیت برای گستره وسیعی از اندازه‌گیری‌ها، مطابق با راهنمای بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری «GUM» [2] بوده که در سال ۱۹۹۳ از سوی ISO و با همکاری BIPM، IEC، IFCC، IUPAC، IUPAP و OIML منتشر شد. GUM، مفاهیم و اصول کلی مورد نیاز را مطرح و برای مواردی که در آن‌ها یک مدل کافی از پروسه اندازه‌گیری در دسترس باشد، یک روش کاربردی را نیز ارائه کرده است. کاربرد این رویکرد برای آنالیز شیمیایی در راهنمای یوراکم سال ۱۹۹۵ باعنوان «تعیین کمی عدم قطعیت در اندازه‌گیری تجزیه‌ای» [3] به طور کامل توصیف و بعدها در ویرایش دوم آن در سال ۲۰۰۰ [1]، جهت جامع‌تر شدن موضوع، استفاده از صحه‌گذاری و داده‌های عملکردی متد نیز در آن گنجانده شد.

مطالب مفید دیگر در رابطه با تخمین عملی عدم قطعیت اندازه‌گیری‌های آنالیزی با استفاده از داده‌های مطالعه مشترک و به کمک کمیته متدهای تجزیه‌ای انجمن سلطنتی شیمی در سال ۱۹۹۵ و ISO TC/69 در سال ۲۰۰۴ منتشر شدند [5]. این راهنما درباره نمونه‌برداری مطابق با اصول عمومی مطرح شده در GUM می‌باشد.

۲.۵.۱. تئوری نمونه‌برداری عمدتاً به شکل مستقل از شیمی تجزیه و اندازه‌شناسی شیمیایی توسعه پیدا کرد. در تئوری نمونه‌برداری عموماً کیفیت نمونه‌برداری بر اساس انتخاب یک پروتوکل نمونه‌برداری «صحیح»، صحه‌گذاری مناسب و آموزش پرسنل نمونه‌بردار (یعنی **نمونه‌بردارها**) تعریف شده و بدین ترتیب از نحوه به کارگیری صحیح پروتوکل اطمینان حاصل خواهد شد [6]. آن گاه فرض می‌شود که نمونه‌ها نماینده و بدون بایاس بوده و واریانس نیز از مدل پیش‌بینی خواهد شد.

۳.۵.۱. یک روش جایگزین، تخمین عدم قطعیت نمونه‌برداری برای مواد نوعی یا برای **اهداف نمونه‌برداری**، حین صحه‌گذاری پروتوکل نمونه‌برداری و تأیید عملی انطباق با استفاده از کنترل کیفیت پیوسته می‌باشد. این رویکرد با روش‌هایی که قبلاً برای بقیه پروسه اندازه‌گیری استفاده می‌شدند، سازگاری بیشتری از خود نشان می‌دهد. جالب این که، کیفیت نمونه‌برداری تنها از طریق اندازه‌گیری‌هایی که روی نمونه‌های حاصل انجام می‌شوند، قابل اندازه‌گیری می‌باشد.

۴.۵.۱. پروتوکل‌های نمونه‌برداری جهت توصیف روش‌های پیشنهادی برای نمونه‌برداری انواع بی‌شمار ماده و برای تعداد زیادی از سازنده‌های مختلف شیمیایی نوشته شده‌اند. این پروتوکل‌ها گاهاً به شکل نظام‌مند و یا توافق‌های بین‌المللی تعریف می‌شوند [7].[1] این روش‌ها به ندرت به بررسی و شناسایی سهم‌های نسبی نمونه‌برداری و آنالیز شیمیایی در عدم قطعیت مرکب می‌پردازند.[2]

۵.۵.۱. به همین شکل گستره‌ای از نوشته‌های علمی قبلی در رابطه با تئوری و عملیات نمونه‌برداری وجود دارند. همان طور که در بخش ۱.۲.۱ توضیح داده شد، این راهنما قصد مطرح کردن پروتوکل‌های نمونه‌برداری بیشتر را نداشته و بجای آن سعی می‌کند تا روش‌شناسی‌های لازم برای تعیین کمی عدم قطعیت ناشی از پروتوکل مورد استفاده را فراهم کند.

۶.۵.۱. یک کتاب جامع توصیف‌کننده روش‌های تخمین عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری برگرفته از این راهنما، اما با مطالعات موردی بیشتر، از سوی گروه Nordtest تهیه شده است [8].

---

۱. «**روش‌های نمونه‌برداری پذیرشی**»، قابل کاربرد برای نمونه‌برداری گستره وسیعی از مواد می‌باشد [7].

۲. بعضی از مفاهیم تئوری نمونه‌برداری می‌توانند به طور مفید برای تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری (بخش ۱۰.۲) مورد استفاده قرار گیرند.

۶.۱. استفاده از راهنما

۱.۶.۱. این سند مفاهیم لازم برای درک عدم قطعیت در نمونه‌برداری را به طور خلاصه بیان کرده و روش‌هایی را نیز جهت به کارگیری عملی آن‌ها ارائه می‌کند. به علاوه این راهنما مسائل مربوط به مدیریت، تضمین کیفیت و گزارش‌دهی نتایج با عدم قطعیت را هم شامل می‌شود. محدوده مورد مطالعه و زمینه کاربردی در بخش ۲ مطرح شده که خلاصه‌ای از رویکردها را نیز ارائه می‌دهد. واژه‌شناسی در بخش ۳ بحث شده و اصطلاحات کلیدی نیز در پیوست B تعریف شده‌اند.

۲.۶.۱. اصول پایه در بخش‌های ۴ و ۵ پوشش داده شده‌اند. مروری بر پروسه اندازه‌گیری نیز در بخش ۴ آورده شده است. این مرور شامل توصیف واژه‌شناسی نمونه‌برداری است که نشان می‌دهد کدام مراحل در فرایند با جزئیات کامل در نظر گرفته می‌شوند. عدم قطعیت اندازه‌گیری و منابع آن در بخش ۵ بحث می‌شوند.

۳.۶.۱. بخش‌های ۶ تا ۱۰، روش‌شناسی تخمین عدم قطعیت را توصیف کرده و درباره مزیت‌های گزینه‌های مختلف نیز بحث می‌شود. دو نگرش معمول و در دسترس در بخش ۶ خلاصه شده و به ترتیب در بخش ۱ و بخش ۱۰ با جزئیات کامل به آن‌ها پرداخته می‌شود. هدف صرفاً تعیین یک رویکرد خاص نیست و سعی در این است که گستره‌ای از گزینه‌های انتخابی فراهم شوند که امکان کاربرد آن‌ها وجود دارد.

۴.۶.۱. مسائل کیفیتی و مدیریتی در بخش‌های ۱۱ تا ۱ مطرح شده‌اند. این مسائل شامل بحث بسیار مختصری در مورد مسئولیت‌های کیفیت در نمونه‌برداری (بخش ۱۱)، همین طور بحث انتخاب رویکرد تخمین عدم قطعیت در بخش ۱، می‌باشد. استفاده از کنترل کیفیت نمونه‌برداری جهت کنترل عملکرد نمونه‌برداری در بخش ۱ آورده شده است. گزارش‌دهی و استفاده از عدم قطعیت و تأثیر آن بر قابل اطمینان بودن نتایج در بخش ۴ بحث شده است. هزینه یک عامل مهم است و انتخاب اقتصادی‌ترین متد مناسب تخمین در بخش ۱۵ توضیح داده می‌شود. به طور کلی دانستن مقدار عدم قطعیت به قضاوت در مورد برازش هدف اندازه‌گیری کمک کرده و بخش‌های سازنده آن در بخش ۱۶ مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند.

۵.۶.۱. گستره‌ای از مثال‌ها و خلاصه جامعی از اصطلاح‌ها و تعاریف، بعضی از روش‌های آماری مهم و طراحی‌های آزمایشی و بحثی در رابطه با بهبود عدم قطعیت نمونه‌برداری با استفاده از پیش‌بینی‌های تئوری نمونه‌برداری در بخش پیوست‌ها آورده شده‌اند.

۲. محدوده و زمینه کاربردی

۱.۲. می‌توان از اصول این راهنما در تخمین عدم قطعیت گستره کاملی از مواد استفاده کرد که در معرض اندازه‌گیری تجزیه‌ای قرار می‌گیرند (برای مثال، مواد گازی، مایع و جامد). این مواد، شامل موارد محیط‌های زیستی (برای مثال، تخته‌سنگ، خاک، آب، هوا، پسماند و بیوتا (مجموعه زیستی))، مواد غذایی، مواد صنعتی (برای مثال، مواد اولیه، مواد میانی پروسه و محصولات)، مواد پزشکی قانونی و صنایع دارویی می‌باشند. این رویکرد، چه در نمونه‌های تک یا مرکب و چه در تعیین‌های تک یا چندتایی و به طور کلی برای هر پروتوکل نمونه‌برداری قابل کاربرد می‌باشد.

۲.۲. راهنما، تخمین عدم قطعیت را با استفاده از i) اندازه‌گیری و نمونه‌برداری تکراری («رویکرد تجربی») و ii) مدل‌سازی بر اساس کمیت‌های تأثیرگذار شناسایی شده و ملاحظات تئوری («رویکرد مدل‌سازی») توضیح می‌دهد.

۳.۲. استفاده از تخمین‌های عدم قطعیت در ارزیابی برازش هدف و بهینه‌سازی تلاش بین بخش‌های منفرد پروسه اندازه‌گیری نیز ارائه می‌شود. متدهای ارزیابی برازش هدف شامل آن متدهایی می‌شوند که بر اساس درصد واریانس کل و آنالیز هزینه ـ سود توصیف می‌شوند.

۴.۲. گرچه اصول عمومی این راهنما قابل اجرا هستند، با این حال، این راهنما به طور خاص به بحث‌های نمونه‌برداری میکروبی نمی‌پردازد. همچنین در این راهنما بحث تخمین عدم قطعیت در مورد اطلاعات زمانی یا فضایی نظیر محل یا اندازه نواحی با غلظت بالای آنالیت مطرح نشده است.

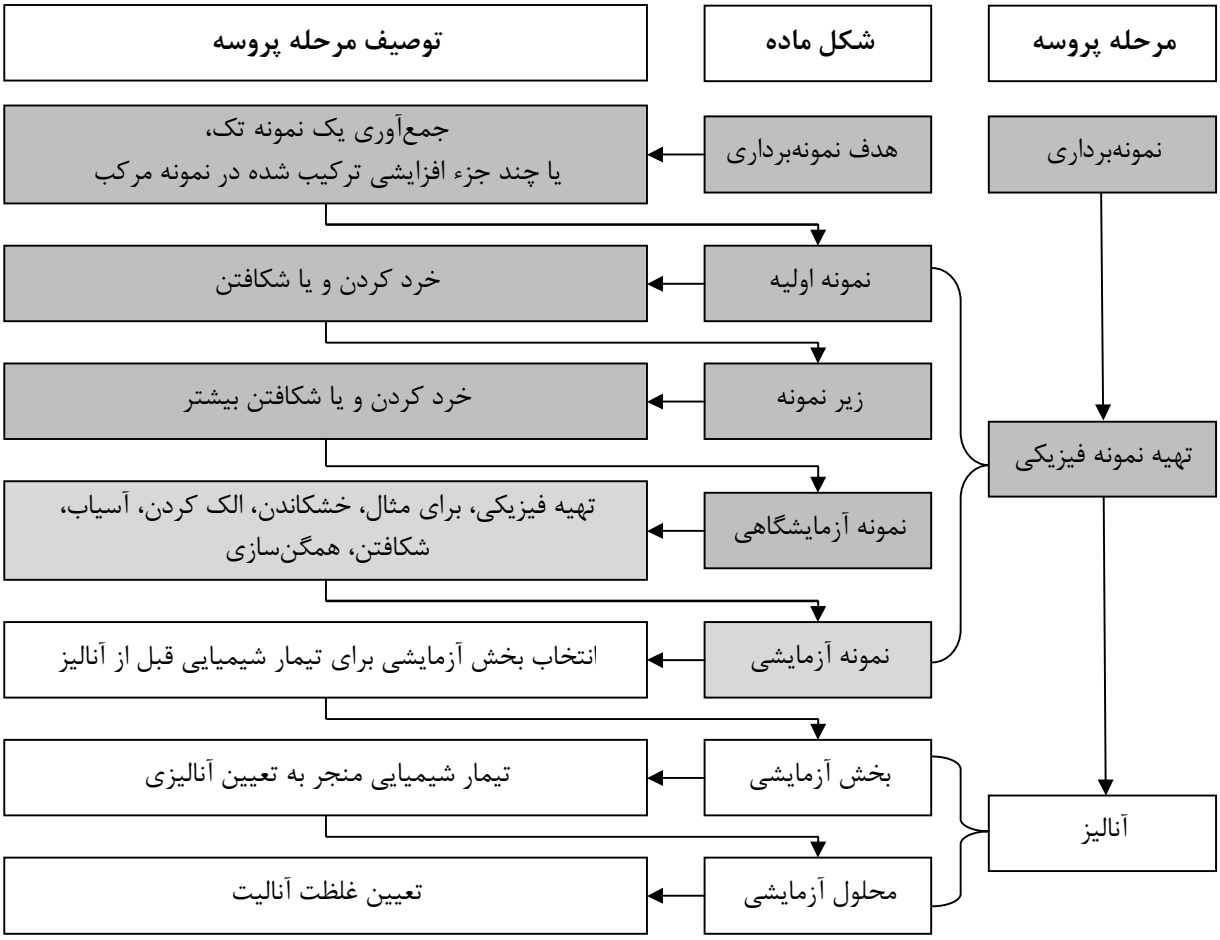
۳. واژه‌شناسی

۱.۳. تعاریف دقیق تعداد زیادی از اصطلاح‌های استفاده شده در این راهنما بسته به ناحیه کاربرد فرق می‌کنند. یک فهرست کامل از واژه‌ها و تعاریفشان در پیوست B آورده شده است. در این راهنما، تعاریف دستوری هر واژه طوری انتخاب شده‌اند که تا حد امکان برای تمام بخش‌های کاربردی، به طور کلی قابل استفاده باشند. این واژه‌ها در پیوست B فهرست شده و هر جا که برای اولین بار در این متن ظاهر شده باشند به صورت پر رنگ نوشته شده‌اند.

بخش ۲ ــ مفاهیم پایه

۴. نمونه‌برداری در پروسه اندازه‌گیری

شکل ۱: دیاگرام شماتیک پروسه اندازه‌گیری نوعی



شکل، یک پروسه اندازه‌گیری کامل را نشان می‌دهد، که از نمونه‌برداری اولیه شروع و به تعیین آنالیزی خاتمه پیدا می‌کند. مراحل میانی زیادی مثل، جابجایی و نگهداری نمونه‌ها نیز وجود دارند، هر چند که ممکن است همیشه در پروسه اندازه‌گیری حاضر نباشند. هر مرحله منجر به سهمی در عدم قطعیت اندازه‌گیری می‌شود. تمرکز این راهنما بر مراحل پروسه نمونه‌برداری و **تهیه نمونه** فیزیکی (خانه‌های سایه‌دار) می‌باشد، توصیف گام آخر، یعنی مراحل اندازه‌گیری به طور کامل در راهنمای قبلی [1] ارائه شده است. توجه داشته باشید که دو مرحله نمونه‌برداری درون آزمایشگاه (خاکستری کم‌رنگ) اتفاق افتاده و اغلب به عنوان بخشی از پروسه آنالیزی در نظر گرفته می‌شوند. برای تعاریف واژه‌ها و اصطلاح‌ها پیوست B را ببینید.

یک هدف نمونه‌برداری، بخشی از ماده در یک زمان خاص می‌باشد که نمونه آن (و بنابراین نتیجه اندازه‌گیری) نماینده کل ماده به حساب می‌آید. هدف نمونه‌برداری قبل از طراحی برنامه نمونه‌برداری می‌بایست تعریف شود. آن ممکن است به شکل دستورالعمل، مثل کل یک بچ، بهر یا محموله تعریف شود. اگر خواص و ویژگی‌های (برای مثال، غلظت آنالیت) ماده در یک ناحیه یا دوره زمانی خاص مورد نظر بوده و می‌بایست تعیین شوند، آن گاه آن را نیز می‌توان به عنوان یک هدف نمونه‌برداری در نظر گرفت. وقتی که ترکیب یک بچ کامل مد نظر باشد (برای مثال، از یک ماده غذایی)، آن گاه کل بچ، هدف را تشکیل می‌دهد. وقتی که تغییر غلظت فضایی (یا زمانی) مد نظر باشد، (مثل، یافتن «نقاط داغ» درون یک ماده آلوده)، آن گاه هر

محل که غلظت آن مورد نیاز باشد، خود یک هدف نمونه‌برداری جدا خواهد بود. بدین ترتیب هر هدف نمونه‌برداری سرانجام یک نتیجه اندازه‌گیری گزارش شده با یک عدم قطعیت ایجاد خواهد کرد.

نمونه‌های اولیه اغلب از چندین **جز افزایشی** تشکیل می‌شوند که با یکدیگر ترکیب و **نمونه مرکب** قبل از اندازه‌گیری را ایجاد می‌کنند. تعیین عدم قطعیت مقدار اندازه‌گیری تک بر روی این نمونه مرکب که بر اثر تمام مراحل مقدماتی بوجود می‌آید، الزامی می‌باشد. مقدار این عدم قطعیت اغلب تحت تأثیر تعداد جزهای افزایشی قرار می‌گیرد. این وضعیت با وضعیتی که در آن چندین نمونه اولیه مجزا از بخش‌های مختلف هدف نمونه‌برداری برداشته شده و به طور جداگانه اندازه‌گیری می‌شوند، مغایرت دارد. اگر ترکیب هدف نمونه‌برداری با گرفتن مقدار میانگین این اندازه‌گیری‌های جدا از هم محاسبه شود، آن گاه عدم قطعیت روی این مقدار میانگین با استفاده از خطای استاندارد میانگین ($s/\sqrt{n}$) محاسبه خواهد شد. این روش با عدم قطعیت اندازه‌گیری تک که تخمین آن هدف این راهنما است، مغایرت دارد.

۱.۴. کل پروسه اندازه‌گیری (شکل ۱)، نوعاً با نمونه‌برداری اولیه از یک هدف نمونه‌برداری آغاز می‌شود. نمونه حاصل، قبل از تعیین آنالیزی از یک یا چند سری مرحله عبور می‌کند. وقتی مقدار آنالیت (یعنی، مقدار اندازه‌ده یا مقدار واقعی) مورد نیاز بوده و بر اساس غلظت آنالیت در هدف نمونه‌برداری بیان شود، سهم تمام مراحل در عدم قطعیت نتیجه نهایی نیز می‌بایست لحاظ شود. در رابطه با تخمین مراحل آنالیزی پروسه اندازه‌گیری، راهنمای قبلی وجود دارد [1]. این راهنما نه تنها بحث انتخاب بخش آزمایشی، تیمار شیمیایی قبل از اندازه‌گیری و تعیین آنالیزی را شامل خواهد شد، بلکه تهیه فیزیکی نمونه آزمایشگاهی با روش‌هایی نظیر خشکاندن، آسیاب، شکافتن و همگن‌سازی را نیز در بر خواهد گرفت.

۲.۴. مرسوم است که به تمام بخش‌های مختلف ماده در ستون دوم شکل ۱، اغلب «نمونه» بگویند. آشکار است که تمایز قائل شدن بین آن‌ها در بحث و بخصوص مواردی که در راهنما مطرح می‌شوند، بسیار مهم است (خانه‌های سایه‌دار، شکل ۱). این موضوع با جزئیات بیشتر در بخش ۵.۲ مطرح می‌شود.

۳.۴. متدهای توصیف شده در این راهنما به شناسایی منبع برتر عدم قطعیت و بخصوص عدم قطعیت نمونه‌برداری در برابر عدم قطعیت آنالیزی کمک خواهند کرد، اما الزاماً علت آن را توضیح نخواهند داد. با این حال، مشخص شده که ناهمگنی درون هدف نمونه‌برداری، چه فضایی و چه زمانی، علت اصلی عدم قطعیت در بسیاری از شرایط می‌باشد. برای مشخص کردن سهم تغییراتی که در عدم قطعیت مشارکت دارند، به مطالعات جداگانه دیگری نیاز می‌باشد. در این راهنما، ناهمگنی درون هدف نمونه‌برداری تنها به صورت یک علت عدم قطعیت در اندازه‌گیری نهایی در نظر گرفته می‌شود. عامل ناهمگنی در هر اقدام انجام شده جهت به حداقل رساندن اثرات ناهمگنی و یا به کارگیری هر پروتوکل نمونه‌برداری خاص موردی است که همیشه وجود خواهد داشت.

۵. عدم قطعیت اندازه‌گیری

۱.۵. تعریف عدم قطعیت اندازه‌گیری

۱.۱.۵. عدم قطعیت اندازه‌گیری یا (MU) بر اساس واژه‌شناسی اندازه‌شناسی [2] به صورت زیر تعریف می‌شود:

> *پارامتر مرتبط با نتیجه اندازه‌گیری که پراکندگی مقادیری را که می‌توانند به طور منطقی به اندازه‌ده نسبت داده شوند را توصیف می‌کند.*

تعریف دارای جنبه‌های مهمی می‌باشد که در پاراگراف‌های زیر بحث می‌شوند.

۲.۱.۵. «پارامتر» برای مثال ممکن است یک گستره، یک انحراف استاندارد، یک بازه (شبیه بازه اطمینان) یا نیمه ـ بازه (± u بیان یک نیمه بازه می‌باشد) یا دیگر معیارهای پراکندگی نظیر یک انحراف استاندارد نسبی باشد. توجه داشته باشید وقتی که MU به صورت یک انحراف استاندارد بیان شود، پارامتر به نام «عدم قطعیت استاندارد» نامیده شده و معمولاً نماد u به آن تخصیص داده می‌شود. شکل‌های دیگر بیان عدم قطعیت در بخش ۱۴ ارائه شده‌اند.

۳.۱.۵. عدم قطعیت «مرتبط با» هر نتیجه اندازه‌گیری است. یک نتیجه اندازه‌گیری کامل نوعاً شامل یک شاخص عدم قطعیت به شکل $x \pm U$ می‌باشد، که x نتیجه اندازه‌گیری و U، نشانگر عدم قطعیت (مشاهده خواهد شد که نماد U در این راهنما دارای معنای خاصی بوده و به «عدم قطعیت بسط‌یافته» اشاره دارد که در بخش ۱۴ بیشتر بحث خواهد شد) است. این روش بیان یک نتیجه، با اطمینان معقول، شاخصی برای کاربر نتیجه فراهم می‌کند که تلویحاً می‌گوید اندازه‌ده درون این بازه است.

۴.۱.۵. اندازه‌ده، خیلی ساده یک کمیت، نظیر طول، جرم یا غلظت یک ماده می‌باشد که در معرض اندازه‌گیری قرار می‌گیرد. اصطلاح «مقدار اندازه‌ده» خیلی نزدیک به مفهوم سنتی «مقدار واقعی» در واژه‌شناسی آماری کلاسیک می‌باشد. از این نقطه نظر، «عدم قطعیت» به صورت زیر تعریف می‌شود [9]:

تخمینِ همراه با نتیجه آزمایش که گستره مقادیری را که تأکید می‌شود مقدار واقعی درون آن قرار می‌گیرد، توصیف می‌کند.

این تعریف، (که می‌توان آن را به تعریف آماری نسبت داد) از امتیاز سادگی توصیف برای تصمیم‌گیرنده‌هایی برخوردار است که اغلب عبارت «مقدار واقعی» را به عنوان مقدار مورد نظر خود برای تصمیم‌هایشان لحاظ می‌کنند. با این حال، ایراد این تعریف این است که مقدار واقعی، خود، هرگز قابل شناسایی نبوده و این وضع معمولاً نیازمند توصیف بیشتری می‌باشد.

۵.۱.۵. تعریف اندازه‌شناسی تأکید می‌کند که عدم قطعیت «پراکندگی مقادیری را که می‌توانند به طور منطقی به اندازه‌ده نسبت داده شوند» را بیان می‌کند. این عبارت بخصوص مهم می‌باشد. این جمله می‌گوید که اگر چه عدم قطعیت مرتبط با یک نتیجه اندازه‌گیری می‌باشد، گستره ذکر شده می‌بایست با گستره احتمالی مقادیر برای اندازه‌ده مرتبط باشد. برای مثال، اندازه‌ده می‌تواند جرم کل طلا در یک لایه رسوبی زمین‌شناسی باشد. این حالت از بیان **دقت** که در صورت تکرار اندازه‌گیری‌ها می‌تواند گستره نتایج مشاهده شده را توصیف کند، کاملاً متفاوت است. در این تعریف از عدم قطعیت و کسب اطلاعات در مورد این که «مقدار اندازه‌ده کجا ممکن است باشد»، تلویحاً لازم است تا دانشمند اندازه‌گیری *تمام* عوامل تأثیرگذار محتمل بر نتیجه اندازه‌گیری را لحاظ کند. این عوامل به طور واضح شامل علل تغییر تصادفی از یک اندازه‌گیری تا اندازه‌گیری بعدی، طی یک مقیاس زمانی اندازه‌گیری می‌باشند. همچنین ضروری است که منابع **بایاس** هنگام آزمایش در مقایسه با اندازه‌گیری تکراری که اغلب منجر به مشاهده اثرات بزرگتر می‌شوند نیز لحاظ شوند. یعنی این که، عدم قطعیت اندازه‌گیری به طور اتوماتیک به گستره‌ای نیاز خواهد داشت که در آن هم *اثرات سیستماتیک* و هم *اثرات تصادفی* لحاظ شده باشند.

۶.۱.۵. یک مثال آنالیزی ساده مثل اندازه‌گیری ساده غلظت در یک جامد، نوعاً مستلزم استخراج ماده عملیاتی، توزین و حجم‌سنجی و احتمالاً طیف‌سنجی یا کروماتوگرافی خواهد بود. اندازه‌گیری تکراری، پراکندگی مقادیر ناشی از تغییرات تصادفی در این عملیات‌ها را نشان خواهد داد. اما تمام تجزیه‌گرها می‌دانند که استخراج به ندرت کامل بوده و برای یک ماده معین، ناتوانی در استخراج آن ماده به طور پیوسته به نتایج پایین منجر خواهد شد. گرچه در کار آنالیزی خوب همیشه سعی می‌شود تا چنین اثراتی تا حد امکان کاهش یابند، با این حال مقداری بایاس همچنان باقی خواهد ماند. لذا تجزیه‌گر در بیان عدم قطعیت در مورد مقدار اندازه‌ده موظف است تا احتمال معقول بایاس ناشی از چنین عللی را به حساب آورد (این کار معمولاً با لحاظ کردن این اطلاعات به صورت گستره بازیابی‌های آنالیت مشاهده شده روی مواد مرجع و یا آزمایش‌های نشانه‌گذاری، انجام می‌شود).

۷.۱.۵. ملاحظات یکسانی نیز در مورد نمونه‌برداری به کار گرفته می‌شوند. مشخص شده که نمونه‌های مختلف برداشته شده از یک ماده توده اغلب تغییر واقعی در مقدار نشان خواهند داد که از روی اندازه‌گیری تکراری به روشنی قابل مشاهده می‌باشد. همین طور مشخص شده که نمونه‌برداری نیز ممکن است همراه با بایاس باشد، برای مثال، برداشتن دیفرانسیلی مواد، زمان نامناسب نمونه‌برداری در جایی که افت و خیزهای زمانی واقع شده و یا جایی که محدودیت‌های دسترسی وجود دارد. این اثرات رابطه بین مقدار اندازه‌ده و نتیجه مشاهده شده را تحت تأثیر قرار خواهند داد. گرچه کاستن این اثرات به مقدار بسیار ناچیز، هدف هر عملیات خوب در نمونه‌برداری محسوب می‌شود، با این حال یک ارزیابی محتاطانه عدم قطعیت، همیشه احتمال وجود اثرات سیستماتیک باقیمانده را در نظر می‌گیرد.

۸.۱.۵. راهنمای حاضر در رابطه با عدم قطعیت اندازه‌گیری [2]، به روشنی توضیح می‌دهد که در عدم قطعیت اندازه‌گیری (بخش ۲.۲ از مرجع [2])، جایی برای محاسبه «خطای درشت» وجود ندارد. با این حال، می‌توان جلوی اشتباهاتی که برای مثال بر اثر خطاهای نسخه‌برداری یا استفاده‌های غلط از پروتوکل اندازه‌گیری ناشی می‌شوند را به راحتی گرفت. با این وجود، در کاربرد روتین یک پروتوکل اندازه‌گیری پذیرفته شده برای یک ماده بسیار ناهمگن، نمونه‌برداری به راحتی می‌تواند مقادیر بالای عدم قطعیت (برای مثال ۸۰ درصد مقدار غلظت) را ایجاد کند. حتی وقتی که روش‌های اجرایی در ظاهر صحیح باشند، به خاطر ابهام در پروتوکل‌های اندازه‌گیری و سازگاری‌های جزئی انجام شده در پروتوکل‌ها برای انطباق با وضعیت‌های نمونه‌برداری در دنیای واقعی، باز هم در روش‌های اجرایی واقعی تغییرات اندکی وجود خواهند داشت. این که مقادیر بالای عدم قطعیت به سطوح غیر قابل پذیرش اعتمادپذیری در تصمیم‌های اتخاذ شده بر اساس آن‌ها منجر بشوند، یا نشوند، به برآورد دقیق و همه‌جانبه برازش هدف بستگی دارد (بخش ۱۶ را ببینید).

۲.۵. ویژگی اندازه‌ده

۱.۲.۵. وقتی برای کاربر نتیجه، غلظت یک نمونه توده به شکل «$x \pm U$» ذکر می‌شود، کاربر به طور طبیعی بازه را به شکل گستره مقادیر قابل استناد به غلظت در هدف نمونه‌برداری (برای مثال یک بچ از ماده) تفسیر خواهد کرد. تلویحاً در این نگرش این ایده وجود دارد که اندازه‌ده «غلظت واقعی (آنالیت) در بچ ماده بوده» و دیگر آن که این عدم قطعیت هر گونه ناهمگنی ممکن در توده را نیز الزاماً در نظر گرفته است. از سوی دیگر، تجزیه‌گر ممکن است از «غلظت در نمونه آزمایشگاهی تجزیه شده» سخن به میان آورد، که این برداشت به طور ضمنی تغییر بین نمونه‌های آزمایشگاهی را منتفی می‌داند. آشکار است که یک نقطه نظر اثرات نمونه‌برداری را شامل شده در حالی که دیگری از این مورد چشم‌پوشی می‌کند. البته اثر روی عدم قطعیت می‌تواند خیلی قابل ملاحظه باشد. بر اساس علم اندازه‌شناسی، این تمایز به علت این که دو نگرش، اندازه‌ده‌های مختلف را در نظر می‌گیرند، به وجود خواهد آمد. یکی، «غلظت در هدف نمونه‌برداری» را در نظر می‌گیرد، در حالی که دیگری «غلظت در نمونه آزمایشگاهی» را لحاظ می‌کند. مثال دیگر ممکن است، «غلظت ماده آلاینده در خروجی کارخانه در زمان نمونه‌برداری» در مقایسه با «غلظت متوسط ماده آلاینده در طی سال» باشد.

۲.۲.۵. تنها با ارائه تعریف دقیق از اندازه‌ده می‌توان جلوی این ابهامات در تفسیر را گرفت. آشکار است که بیان کمیت (جرم، طول، غلظت و...) الزامی می‌باشد. ضمناً آشکارسازی محدوده اندازه‌گیری با ارائه اطلاعاتی در رابطه با فاکتورهایی نظیر، زمان، محل یا جمعیتی که فرض بر این است نتیجه اندازه‌گیری برای آن به کار خواهد رفت، به اندازه بیان خود کمیت، مهم می‌باشد. در ادامه بعضی از مثال‌های خاص از تعریف اندازه‌ده و معناهای ضمنی آن‌ها برای تخمین عدم قطعیت ارائه خواهند شد.

اجتناب از تمام ابهام‌های ناشی از نحوه بیان پروتوکل نمونه‌برداری به هیچ وجه امکان‌پذیر نمی‌باشد.

۳.۲.۵. وقتی یک نمونه مرکب با ترکیب چند جزء افزایشی از یک هدف نمونه‌برداری برداشته و به عنوان یک نمونه اولیه تک آنالیز شود، آن گاه تعیین تک غلظت آنالیت، تخمینی از مقدار اندازه‌ده (یعنی ترکیب متوسط هدف) را ارائه خواهد داد، این مورد به طور خلاصه در بخش ۴ بحث می‌شود. عدم قطعیت این مقدار تک منعکس‌کننده عدم قطعیت در تخمین مقدار اندازه‌ده می‌باشد. از سوی دیگر، اگر چند نمونه اولیه مستقل، از هدف نمونه‌برداری برداشته و هر یک جداگانه آنالیز شده و مقدار میانگین آن‌ها محاسبه شود، آن گاه این مقدار میانگین نیز، تخمین مقدار اندازه‌ده خواهد بود. با این حال، این مقدار (که به شکل انحراف استاندارد، s بیان می‌شود) عدم قطعیت اندازه‌گیری نمی‌باشد و تنها خطای استاندارد مقدار میانگین (که به صورت $s/\sqrt{n}$ بیان می‌شود) است. این عدم قطعیت روی میانگین را می‌توان با برداشتن تعداد بیشتری از نمونه‌های اولیه کاهش داد،[c] در حالی که عدم قطعیت روی اندازه‌گیری را نمی‌توان با برداشتن تعداد بیشتری از نمونه‌های اولیه کاهش داد.

۳.۵. خطا، دقت و عدم قطعیت

۱.۳.۵. عدم قطعیت به مفاهیم دیگر نظیر صحت، خطا، درستی، بایاس و دقت مرتبط می‌باشد. راهنمای دیگر با جزئیات بیشتر

c. با فرض این که نمونه‌ها تصادفی و مستقل می‌باشند و فرض این که بایاس صفر است.

به بررسی این روابط می‌پردازد [1.2]. با این حال، تکرار بعضی از تفاوت‌های مهم خالی از لطف نمی‌باشد:

- عدم قطعیت، گستره مقادیر قابل استناد بر اساس نتیجه اندازه‌گیری و دیگر اثرات معلوم می‌باشد، در حالی که خطا، یک اختلاف تک بین یک نتیجه و یک مقدار «واقعی» (یا مرجع) می‌باشد.
- عدم قطعیت تمام اثراتی را که ممکن است بر یک نتیجه تأثیر بگذارند (یعنی هم خطاهای سیستماتیک و هم خطاهای تصادفی) را لحاظ می‌کند، در حالی که دقت، تنها شامل اثراتی است که حین مشاهدات (یعنی، تنها چند خطای تصادفی) تغییر می‌کنند.
- عدم قطعیت برای کاربرد صحیح اندازه‌گیری و روش‌های نمونه‌برداری معتبر می‌باشد، اما همان طور که در بخش ۵.۱.۸ اشاره شد، در آن خطای درشت اُپراتور لحاظ نمی‌شود.

۴.۵. نمونه‌برداری و تهیه فیزیکی به عنوان منابع عدم قطعیت اندازه‌گیری

۱.۴.۵. هر جا که هدف اندازه‌گیری بر اساس غلظت آنالیت در هدف نمونه‌برداری و نه به طور ساده در نمونه آزمایشگاهی تعریف شده باشد، عملیات نمونه‌برداری، عدم قطعیتی را در نتیجه اندازه‌گیری گزارش شده ایجاد می‌کند.

۲.۴.۵. پروتوکل‌های نمونه‌برداری هرگز کامل نیستند، چرا که آن‌ها هیچ وقت نمی‌توانند برای هر حادثه محتملی که ممکن است در دنیای واقعی ضمن نمونه‌برداری رخ دهد، اقدام مقتضی برای نمونه‌بردار را توصیف کنند.

موقعیت فضایی (یا زمانی) نمونه‌برداری به ندرت به شکل دقیق (برای مثال، تا نزدیکترین میلیمتر یا ثانیه) تعریف می‌شود. نمونه‌بردار مجبور است چنین تصمیم‌هایی (به طور ایده‌آل بر اساس معیارهای عینی) را بگیرد، اما از آنجا که ناهمگنی اجتناب‌ناپذیر می‌باشد (چه در فضا و چه در زمان)، یک چنین تصمیم‌هایی غلظت تخمینی را تحت تأثیر قرار خواهند داد. درک این منابع عدم قطعیت در طراحی و به کارگیری متدها برای تخمین عدم قطعیت مهم می‌باشد. برای مثال وقتی **نمونه‌های دوبارتکرار** دقیقاً از مکان و زمان *یکسان* برداشته شوند، ممکن است بیانگر عدم قطعیت اندازه‌گیری که واقعاً وجود دارد، نباشند. این موضوع با جزئیات بیشتر در توصیف متدهای تخمین (بخش‌های ۶ تا ۱۰) و در مثال‌های کار شده مختلف مورد بحث و بررسی بیشتر قرار خواهد گرفت (پیوست A).

۳.۴.۵. ناهمگنی همیشه به عدم قطعیت منجر می‌شود. اگر هدف نمونه‌برداری به طور کامل همگن می‌بود، آن گاه مقدار این سهم صفر می‌شد، اما تقریباً تمام مواد تا اندازه‌ای در مقیاس خود ناهمگن هستند. اگر بخش آزمایشی چند میکروگرم باشد، آن گاه تقریباً تمام مواد ناهمگن بوده و گام نمونه‌برداری در عدم قطعیت اندازه‌گیری غلظت آنالیت سهم خواهد داشت. ناهمگنی را می‌توان در یک آزمایش جدا به صورت کمی تعیین کرد، اما اگر هدف، تخمین غلظت آنالیت در هدف نمونه‌برداری بزرگتر باشد، آن گاه این ناهمگنی تنها یک علت عدم قطعیت اندازه‌گیری خواهد بود (در بخش ۴.۲ بحث شده است).

۴.۴.۵. بحث‌های مشابهی را می‌توان برای عدم قطعیت ناشی از پروسه‌های جداسازی فیزیکی (برای مثال، جابجایی، نگهداری، خرد کردن، شکافتن، خشکاندن، الک کردن، همگن‌سازی) مطرح کرد که بعد از عمل نمونه‌برداری و قبل از تهیه شیمیایی نمونه آزمایشی (شکل ۱) ایجاد می‌شوند. هر گام می‌تواند خطاهای زیادی را از طریق مکانیسم‌های مختلف نظیر پِرت آنالیت، پِرت ذرات بسیار ریز یا آلودگی ناشی از تجهیزات و یا نمونه‌های قبلی وارد کند. هدف متدهای به کار گرفته شده و آموزش‌های ارائه شده می‌بایست طوری باشند که این خطاها را به حداقل ممکن برسانند. با این حال، هنگام به کارگیری عملی، روش‌های اجرایی برای تخمین عدم قطعیت تمامی این مراحل، ممکن است خود عدم قطعیت‌هایی را در مقدار اندازه‌گیری نهایی وارد کنند.

۵.۵. منابع عدم قطعیت

۱.۵.۵. عدم قطعیت از منابع گوناگونی ناشی می‌شود که به روش‌های مختلفی طبقه‌بندی می‌شوند. برای مثال، راهنمای عدم قطعیت یوراکم هشت مقوله تأثیرگذار مهم در تخمین عدم قطعیت را تعریف کرده [3] که از بین آن‌ها دو مورد اول نمونه‌برداری و تهیه نمونه می‌باشند. اثرات ویژه قابل شناسایی در این دو مقوله در جدول ۱، نشان داده شده‌اند. رویکرد مدل‌سازی ممکن است از این اثرات به عنوان پایه‌ای برای یک مدل ریاضی استفاده کند. از سوی دیگر، تئوری نمونه‌برداری

هشت منبع متمایز خطا در نمونه‌برداری را شناسایی می‌کند (جدول ۲)، که هر یک از این موارد می‌توانند به انواعی از فاکتورهای علّی کاهش یافته و این فاکتورها نیز به نوبه خود می‌توانند برای انواع رویکردهای مدل‌سازی گوناگون مورد استفاده قرار گیرند. رویکرد جایگزین دیگر، لحاظ کردن تمام مراحل در پروسه اندازه‌گیری (شکل ۱) به عنوان منابع عدم قطعیت می‌باشد که سهمی را در عدم قطعیت اندازه‌گیری نهایی از خود نشان می‌دهند. ساده‌ترین طرح‌های مطالعاتی در این راهنما، با عدم قطعیت، به شکل عدم قطعیت ناشی از چهار کلاس اثرات (جدول ۳) رفتار کرده و کلاس‌ها نیز به صورت منابع عدم قطعیت در یک مدل آماری ساده تیمار می‌شوند، بدین ترتیب این روش با گروه‌بندی منابع عدم قطعیت که به طور صریح در مرجع [3] پیشنهاد می‌شوند نیز مطابقت دارد. این تقسیم‌بندی در ساده‌ترین شکلش می‌تواند به دو مقوله «**عدم قطعیت نمونه‌برداری**» و «عدم قطعیت تجزیه‌ای» کاهش یابد.

۲.۵.۵. جنبه مهم هر یک از این طبقه‌بندی‌های مختلف که گروه‌بندی و ارزیابی می‌شوند، این است که از لحاظ شدن تمام اثرات مهم عملی در تخمین عدم قطعیت اطمینان حاصل شود. تا وقتی که این الزام برآورده شود، هر طرح طبقه‌بندی را می‌توان برای تخمین عدم قطعیت به کار برد. طرح‌های طبقه‌بندی فهرست شده در جدول ۲ و جدول ۳ تمام اثرات مهم عملی را پوشش می‌دهند.

۳.۵.۵. عموماً هر طبقه‌بندی متفاوت از منابع به یک طرح مطالعاتی متفاوت، همین طور به متدهای بنیادی متفاوت ارزیابی سهم‌های عدم قطعیت منجر خواهد شد. این وضعیت اساساً به تخمین‌های مستقل عدم قطعیت از طریق رویکردهای مختلف نیز منجر می‌شود. همان طور که در جای دیگر اشاره شده [5]، تخمین‌های با عدم قطعیت نسبتاً متفاوت و درشت برای سیستم یکسان، بیان می‌کنند که حداقل یک روش‌شناسی مطالعه دارای خطا می‌باشد. این حالت، اساس بازبینی مستمر در رابطه با اعتبار یک رویکرد را تشکیل می‌دهد. بنابراین هر جا که عملی باشد، مقایسه تخمین‌های عدم قطعیت ناشی از رویکردهای ارزیابی مستقل، به عنوان ابزار اعتباربخشی تخمین‌های خاص و ارزیابی اعتبار رویکردهای متفاوت پیشنهاد می‌شود.

۶.۵. ناهمگنی به عنوان یک منبع عدم قطعیت

۱.۶.۵. در حال حاضر آیوپاک هم ناهمگنی و هم همگنی را به صورت «میزانی که یک خاصیت یا سازنده به طور یکنواخت در سرتاسر یک کمیت مادی توزیع شده باشد» (پیوست B را برای تعاریف ببینید) تعریف می‌کند. بر این اساس، ناهمگنی از مهمترین فاکتورهای مشارکت‌کننده در عدم قطعیت مرتبط با نمونه‌برداری به حساب می‌آید. جزءهای افزایشی از مکان‌های مختلف در هدف نمونه‌برداری، دارای غلظت‌های مختلف آنالیت در یک ماده ناهمگن بوده و در نتیجه تغییر نمونه به نمونه در غلظت آنالیت وجود خواهد داشت که معمولاً به شکل یک سهم در تغییر مشاهده شده در نتایج دیده می‌شود. به طور کلی، بستگی دقیق غلظت به مکان معلوم نیست، بنابراین امکان هیچ گونه تصحیحی وجود ندارد. این وضعیت عموماً به عدم قطعیت در هر نتیجه و همین طور هر معدلی از این نتایج منجر خواهد شد.

۲.۶.۵. نکته آیوپاک، با عنوان پیوست به تعریف بالا، این است «میزان ناهمگنی (مخالف همگنی) فاکتور تعیین‌کننده خطای نمونه‌برداری می‌باشد». این نکته، شاخص مناسبی برای اهمیت ناهمگنی در نمونه‌برداری می‌باشد. دیگر منابع خطا و عدم قطعیت نیز در عملیات عمومی نمونه‌برداری وجود دارند، برای مثال، آلودگی متقاطع و پایداری ناقص نمونه‌ها، هر یک می‌توانند به بایاس (نامعلوم) یا تغییر اضافی دیگر منجر شوند. لذا، ناهمگنی و اثرات آن ـ نظیر تغییرپذیری تصادفی و بایاس انتخابی ـ همچنان به عنوان بزرگترین مشکل در نمونه‌برداری مدیریت شده مطرح بوده و عموماً مهمترین منبع عدم قطعیت به حساب می‌آیند.

۳.۶.۵. گاهی اوقات از تعریف جایگزین همگنی برای ماده خاص استفاده می‌شود، که طبق تعریف آیوپاک، چنانچه نمونه حاوی ذراتی از مواد مختلف باشد، بحث «همگنی» در مورد آن نمی‌تواند مطرح شود. بر این اساس، مخلوطی که در آن احتمال انتخاب انواع مختلف ذره در سرتاسر هدف نمونه‌برداری ثابت باشد را می‌توان به عنوان «همگن» در نظر گرفت و در این صورت غلظت مورد انتظار نمونه‌ای که از هر قسمت از ماده برداشته شده، می‌بایست یکسان باشد. با این وجود حتی در این موارد نیز می‌بایست توجه داشت که طبیعت ذره‌ای ماده بخاطر تفاوت‌های جزئی در ترکیب اجزای افزایشی، به تغییر نمونه به نمونه

منجر خواهد شد. لذا طبق تعریف آیوپاک، ناهمگنی تحت این شرایط باز هم اثرات خود را نشان داده و در نتیجه همچنان در عدم قطعیت سهم خواهد داشت.

جدول ۱: بعضی منابع عدم قطعیت در نمونه‌برداری و تهیه نمونه، برگرفته از مرجع [3]

نمونه‌برداری	تهیه نمونه
ـ ناهمگنی ـ اثرات استراتژی نمونه‌برداری خاص (برای مثال، تصادفی، تصادفی لایه لایه، تناسبی و غیره) ـ اثرات حرکت محیط توده (بخصوص انتخاب چگالی) ـ حالت فیزیکی توده (جامد، مایع، گاز) ـ اثرات دما و فشار ـ اثرات پروسه نمونه‌برداری روی ترکیب (برای مثال، جذب سطحی دیفرانسیلی در سیستم نمونه‌برداری) ـ جابجایی و نگهداری نمونه	ـ همگن‌سازی یا **زیرنمونه‌برداری** ـ خشکاندن ـ آسیاب کردن ـ انحلال ـ استخراج ـ آلودگی ـ مشتق‌سازی (اثرات شیمیایی) ـ خطاهای رقت ـ (پیش) ـ تغلیظ ـ کنترل اثرات ایجاد گونه

جدول ۲: منابع عدم قطعیت نمونه‌برداری در تئوری نمونه‌برداری

منبع	توصیف
خطای نمونه‌برداری بنیادی (FSE)	نتیجه ناهمگنی ساختاری (ذرات به صورت فیزیکی و شیمیایی ناهمگن می‌باشند.)
خطای گروه‌بندی و تفکیک (GSE)	نتیجه ناهمگنی توزیع شده
خطای انتخاب نقطه در گستره وسیع (PSE_1)	رَوند نمونه‌برداری‌ها در فضا یا طی زمان
خطای انتخاب نقطه دوره‌ای (PSE_2)	مقادیر دوره‌ای در فضا یا طی زمان
خطای تعیین مرز جزء افزایشی (IDE)	شناسایی نمونه صحیح جهت نمونه‌برداری. مرزهای حجمی یک وسیله نمونه‌برداری صحیح را مورد توجه قرار می‌دهد.
خطای استخراج جزء افزایشی (IXE)	برداشتن نمونه مورد نظر. شکل لبه‌های برش وسیله نمونه‌برداری را مورد توجه قرار می‌دهد.
خطای تهیه نمونه و جزء افزایشی (IPE)	*آلودگی* (ماده خارجی در نمونه) *اُفت‌ها* (جذب سطحی، میعان، رسوب و غیره) *تغییر ترکیب شیمیایی* (نگهداری) *تغییر ترکیب فیزیکی* (انباشتگی، خرد شدن ذرات، رطوبت و غیره) *خطاهای ناخواسته** (شماره‌های نمونه جابه‌جا شده، عدم آگاهی، سهل‌انگاری) *خطاهای عمدی*** (غنی‌سازی سنگ معدن طلا، خطاهای عمدی در تعیین مرز جزء افزایشی، تقلب و غیره)
خطای وزن‌بخشی (SWE)	نتیجه خطاها در استناد اوزان به بخش‌های مختلف از یک نمونه مرکب نابرابر

* این طبقه‌بندی از منبع Gy[17] و دیگر منابع (در بخش ۱۰ بیشتر بحث می‌شود.) تبعیت می‌کند.

** با عنوان خطاهای درشت در تخمین‌های عدم قطعیت گنجانده نمی‌شوند.

جدول ۳: سهم‌های عدم قطعیت در رویکرد تجربی

پروسه	**کلاس اثر***	
	تصادفی (دقت)	**سیستماتیک (بایاس)**
آنالیز	تغییرپذیری آنالیزی (سهم مرکب اثرات تصادفی)	بایاس آنالیزی (اثر مرکب منابع بایاس)
نمونه‌برداری	تغییرپذیری نمونه‌برداری (برجسته شده بر اثر تغییرات اپراتور و ناهمگنی)	**بایاس نمونه‌برداری** (اثر مرکب بایاس انتخابی، بایاس اپراتور و غیره)

* تمایزگذاری اثرات تصادفی از اثرات سیستماتیک به زمینه مورد نظر بستگی دارد. اثر سیستماتیکی که در اندازه‌گیری‌ها توسط یک سازمان دیده می‌شود (برای مثال بایاس آنالیزی) هنگام بررسی این اثر با توجه به مقدار توافقی آزمون مهارت بین سازمانی، می‌تواند به عنوان یک اثر تصادفی نیز در نظر گرفته شود.

بخش ۳ـ تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری شامل نمونه‌برداری

۶. رویکردهای مربوط به تخمین عدم قطعیت

۱.۶. دو رویکرد عمده در رابطه با تخمین عدم قطعیت وجود دارد. یکی از آن‌ها که به نام‌های رویکرد «تجربی»، «آزمایشی» و «رو به عقب» یا «بالا ـ پایین» نامیده می‌شود، از سطح مشخصی از تکرار روش اندازه‌گیری کل استفاده کرده تا یک تخمین مستقیم از عدم قطعیت را برای نتیجه نهایی اندازه‌گیری ارائه دهد. این رویکرد، در این راهنما به نام رویکرد «تجربی» خوانده می‌شود. هدف رویکرد دوم که به نام‌های رویکرد «مدل‌سازی»، «تئوری»، «پیش‌بینانه» یا «پایین ـ بالا» خوانده می‌شود، کمّی‌سازی تمام منابع عدم قطعیت به صورت منفرد و آن گاه استفاده از یک مدل برای ترکیب کردن آن‌ها می‌باشد. این رویکرد نیز در این راهنما به نام رویکرد «مدل‌سازی» خوانده می‌شود.

این رویکردها، با یکدیگر در تناقض نمی‌باشند. متد تجربی می‌تواند برای تخمین سهم‌های مشارکت‌کننده در عدم قطعیت از یک یا چند اثر و یا کلاس‌های اثر مورد استفاده قرار گیرد. در صورت نیاز، هر دو رویکرد می‌توانند به طور مفید همراه با یکدیگر برای مطالعه سیستم اندازه‌گیری یکسان به کار گرفته شوند. قابلیت به کارگیری دو رویکرد بین مواد مختلف نمونه‌برداری شده فرق می‌کند.

۲.۶. رویکرد به کار رفته در این راهنما، توصیف جامع رویکرد تجربی می‌باشد که از بیشترین کاربرد در انواع سیستم‌های اندازه‌گیری (مثل سیستم‌های گازی، مایع و جامد) برخوردار می‌باشد. رویکردهای مدل‌سازی برای وضعیت‌های خاص کاربردی (مثل جامدات ذره‌ای) توصیف می‌شوند. در رابطه با چگونگی ترکیب این رویکردهای مختلف جهت استفاده در تخمین‌های عدم قطعیت مقرون به صرفه و قابل اعتماد در گستره‌ای از سیستم‌های اندازه‌گیری، توصیه‌هایی نیز ارائه خواهند شد. هدف این رویکرد دو گانه، قادر ساختن کاربر این راهنما بری انتخاب مناسب‌ترین متد تخمین عدم قطعیت برای وضعیت‌های خاص مربوط به خودشان است (بخش ۱ راهنمای انتخاب رویکرد را ارائه می‌کند).

۳.۶. مرجع [5] اشاره می‌کند که رویکردهای مدل‌سازی و نوع مطالعه تجربی مورد استفاده در آزمون جمعی، اکستریم‌های (دو حد بالا و پایین) یک طیف پیوسته هستند:

> *با این حال توجه داشته باشید که تکرارپذیری مشاهده شده یا دیگر تخمین‌های دقت، حتی در رویکرد [مدل‌سازی] اغلب به عنوان سهم‌های جدای عدم قطعیت در نظر گرفته می‌شوند. به طور مشابه، معمولاً اثرات منفرد قبل از برآورد تجدیدپذیری، حداقل برای معنادار بودن یا تعیین کمّی شدن بازبینی می‌شوند. از این رو اغلب تخمین‌های عدم قطعیت عملی از بعضی المان‌های هر دو اکستریم استفاده می‌کنند.*

بنابراین در ارجاع به هر یک از اکستریم‌ها، مهم است که آگاه باشیم، این‌ها، اکستریم بوده و دیگر آن که تخمین‌های عملی زیادی ممکن است شامل استفاده از المان‌های هر دو رویکرد باشند.

۴.۶. هدف کلی هر رویکرد، رسیدن به تخمینی از عدم قطعیت کل اندازه‌گیری است که به اندازه کافی قابل اعتماد باشد. برای رسیدن به این هدف لازم است تا تمام منابع عدم قطعیت منفرد به طور کمی تعیین شده و تنها اثر ترکیبی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گیرد. با این حال، چنانچه مشخص شود سطح کلی عدم قطعیت غیر قابل پذیرش است، (یعنی، اندازه‌گیری‌ها برازنده هدف نباشند)، آن گاه می‌بایست اقدامی جهت کاستن عدم قطعیت صورت پذیرد. از سوی دیگر، ممکن است عدم قطعیت بی‌جهت و به طور غیرضروری کوچک باشد، که در این حالت ممکن است توجیهی برای افزایش عدم قطعیت آنالیزی وجود داشته باشد که در نتیجه به کاهش هزینه آنالیز منجر خواهد شد. متدهای اصلاح عدم قطعیت در پیوست E بحث خواهند شد. با این حال، در این مرحله داشتن اطلاعات در مورد این که کدام بخش عمومی روش اجرایی اندازه‌گیری سهم غالب را در عدم قطعیت کل داشته، ضروری بوده و لذا ممکن است تخمین اثرات منفرد، اجباری باشد. مزیت مطالعه اولیه جامع این است که این اطلاعات قبلاً در دسترس می‌باشند، و ایراد آن این است که اجرای آن هزینه‌بردار بوده و چنانچه عدم قطعیت قابل قبول باشد، می‌توان

اثبات کرد که انجام آن کار غیر ضروری به حساب می‌آید. در نتیجه برنامه‌ریزان می‌بایست سطح جزئیات مورد نیاز در تخمین عدم قطعیت، همین طور احتمال نیاز به اطلاعات جامع برای توسعه بیشتر را نیز مد نظر داشته باشند.

۷. اندازه‌ده

۱.۷. در بحث‌های بعدی فرض بر این است که اندازه‌ده، یک مقدار متوسطِ بیانگر ترکیب کل هدف نمونه‌برداری می‌باشد که قرار است مقدار آن از طریق یک پروسه نمونه‌برداری و آنالیز تخمین زده شود. این مطلب به ویژگی اندازه‌ده (بخش ۵.۲) و تعریف هدف نمونه‌برداری (بخش ۴.۱) مرتبط می‌شود.

۸. روش عمومی مطالعات عدم قطعیت نمونه‌برداری

۱.۸. کار تجزیه‌ای می‌بایست تحت یک سیستم کیفیتی مناسب، شامل متدهای تجزیه‌ای معتبر، آزمون مهارت، و در صورت امکان کنترل کیفیت داخلی و خارجی انجام شود. روش‌های صحه‌گذاری می‌بایست تمام مراحلی را که به طور نرمال درون آزمایشگاه (شامل هر مرحله زیر نمونه‌برداری از نمونه‌های آزمایشی) انجام می‌شوند را پوشش داده و شامل بازبینی‌های بایاس با استفاده از مواد مرجع گواهی‌دار یا دیگر متدهای تخمین بایاس تجزیه‌ای نیز باشند. توجه داشته باشید که متدهای تخمین عدم قطعیت توصیف شده در این راهنما، می‌توانند برای تخمین عدم قطعیت‌های مرتبط با زیرنمونه‌برداری نیز به کار روند.

۲.۸. آزمایشگاه‌های انجام‌دهنده آنالیز شیمیایی می‌بایست تخمین‌های غلظت را دقیقاً به شکل واقعی خود گزارش کنند، بخصوص آن‌ها نمی‌بایست مقادیر را بریده، سانسور کرده و یا به شکل «کمتر از» حد گزارش کنند، حتی اگر مقدار غلظت زیر حد تشخیص (LOD) و یا زیر صفر باشد. کوتاهی کردن در گزارش مشاهدات زیر LOD یا منفی به برآورد کمتر از حد عدم قطعیت منجر خواهد شد.

۹. رویکرد تجربی

۱.۹. برداشت کلی

۱.۱.۹. هدف رویکرد تجربی (بالا ـ پایین) رسیدن به یک تخمین قابل اعتماد از عدم قطعیت، بدون نیاز به دانستن هر یک از منابع منفرد می‌باشد. این رویکرد به تخمین‌های تجدیدپذیری کل آزمون‌های اندازه‌گیری درون سازمانی و یا بین سازمانی متکی می‌باشد. توصیف نوع عمومی منبع، نظیر اثرات تصادفی یا سیستماتیک و سپس تقسیم‌بندی مجدد این‌ها به شکل اثرات ناشی از پروسه نمونه‌برداری و پروسه آنالیزی امکان‌پذیر می‌باشد.

تخمین‌هایِ بزرگیِ هر یک از این اثرات را می‌توان به طور جداگانه و از خواص متدهای اندازه‌گیری نظیر **دقت نمونه‌برداری** (برای اثرات تصادفی ناشی از نمونه‌برداری) یا بایاس آنالیزی (برای اثرات سیستماتیک ناشی از آنالیز شیمیایی) بدست آورد. این تخمین‌ها می‌توانند با یکدیگر ترکیب شده تا تخمین عدم قطعیت نتیجه اندازه‌گیری را ایجاد کنند. این رویکرد به طور کامل در مثال‌های A1، A2، A3 و A4 نشان داده شده است.

۲.۹. منابع عدم قطعیت

۱.۲.۹. می‌توان عدم قطعیت اندازه‌گیری‌ها را ناشی از چهار منبع عمومی خطا در نظر گرفت. این چهار منبع، خطاهای تصادفی ناشی از متدهای نمونه‌برداری و آنالیز، همین طور خطاهای سیستماتیک ناشی از این متدها می‌باشند. این خطاها به طور سنتی به ترتیب با عنوان دقت نمونه‌برداری، دقت آنالیزی، بایاس نمونه‌برداری و بایاس آنالیزی تعیین مقدار شده‌اند (جدول ۴). اگر خطاهای ناشی از این چهار منبع به شکل جدا از هم و یا به شکل ترکیبی تعیین مقدار شوند، تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری‌هایی که این متدها تولید می‌کنند، امکان‌پذیر خواهد بود. متدهای تخمین سه خطا از این چهار خطا به خوبی انجام شده‌اند. دقت نمونه‌برداری و دقت آنالیزی را می‌توان به ترتیب با دو تکرار از یک بخش (برای مثال ۱۰٪) از نمونه‌ها و آنالیزها تخمین زد. بایاس آنالیزی را می‌توان با اندازه‌گیری بایاس روی مواد مرجع گواهی‌دار و مناسب و با فرض این که، این بایاس بیانگر حضور آن برای ماده آزمایشی می‌باشد، و یا با بدست آوردن مستقیم آن از صحه‌گذاری متد آنالیزی تخمین زد.

۲.۲.۹. روش‌های اجرایی برای تخمین بایاس نمونه‌برداری شامل استفاده از یک **هدف نمونه‌برداری مرجع** [24 و 10] (معادل نمونه‌برداری یک ماده مرجع) می‌باشند. روش دیگر، استفاده از اندازه‌گیری‌های آزمون‌های نمونه‌برداری بین سازمانی است که در آن‌ها بایاس نمونه‌برداری از سوی هر مشارکت‌کننده وارد شده و در تخمین عدم قطعیت بر پایه تغییرپذیری کل گنجانده می‌شود (بخش ۹.۵). گرچه تخمین بعضی از مؤلفه‌های عدم قطعیت مرتبط با اثرات سیستماتیک ممکن است سخت باشد، با این حال، چنانچه دلیل مناسبی وجود داشته باشد که اثرات سیستماتیک کوچک و تحت کنترل مناسب می‌باشند، انجام این تخمین غیر ضروری به نظر می‌رسد. یک چنین دلیلی می‌تواند از نوع کیفی، مثل دانش قبلی از طبیعت شیمیایی یا فیزیکی هدف نمونه‌برداری، و یا کمّی، مثل اطلاعات بدست آمده از اندازه‌گیری‌های قبلی روی بچ‌های کامل باشد (مثال‌های A3 و A4، پیوست A را ببینید).

جدول ۴: تخمین سهم‌های عدم قطعیت در رویکرد تجربی

پروسه	کلاس اثر	
	تصادفی (دقت)	***سیستماتیک (بایاس)***
آنالیز	*برای مثال، آنالیزهای دوبارتکرار*	*برای مثال، مواد مرجع گواهی‌دار*
نمونه‌برداری	*نمونه‌های دوبارتکرار*	*هدف نمونه‌برداری مرجع، آزمون نمونه‌برداری بین سازمانی*

چهار کلاس اثراتی که در عدم قطعیت اندازه‌گیری‌ها سهم داشته و متدهای تخمین آن‌ها.

۳.۹. مدل آماری برای تخمین تجربی عدم قطعیت

به منظور طراحی متدهای آزمایشگاهی برای تخمین عدم قطعیت با استفاده از رویکرد تجربی، لازم است جهت توصیف رابطه بین مقادیر اندازه‌گیری شده و مقادیر واقعی غلظت آنالیت، یک مدل آماری در دست داشته باشیم. این مدلِ اثرات تصادفی، یک اندازه‌گیری تک از غلظت آنالیت (x) را بر روی یک نمونه (مرکب یا تک) از یک هدف نمونه‌برداری خاص به شکل زیر در نظر می‌گیرد:

$$x = X_{\text{واقعی}} + \varepsilon_{\text{نمونه‌برداری}} + \varepsilon_{\text{آنالیز}}$$

در اینجا $X_{\text{واقعی}}$، مقدار واقعی غلظت آنالیت در هدف نمونه‌برداری (یعنی، معادل با مقدار اندازه‌ده) می‌باشد. برای مثال، آن می‌تواند جرم کل آنالیت در هدف تقسیم بر جرم کل هدف باشد. خطای کل ناشی از نمونه‌برداری $\varepsilon_{\text{نمونه‌برداری}}$ و خطای آنالیزی کل $\varepsilon_{\text{آنالیز}}$ می‌باشد. در یک بررسی از یک هدف نمونه‌برداری تک، اگر منابع تغییر مستقل باشند، واریانس اندازه‌گیری $\sigma^2_{\text{اندازه‌گیری}}$ عبارت خواهد شد از:

$$\sigma^2_{\text{اندازه‌گیری}} = \sigma^2_{\text{نمونه‌برداری}} + \sigma^2_{\text{آنالیز}}$$

در اینجا، $\sigma^2_{\text{نمونه‌برداری}}$ واریانس بین ـ نمونه یک هدف (عمدتاً ناشی از ناهمگنی آنالیت) و $\sigma^2_{\text{آنالیز}}$، واریانس بین ـ آنالیز روی یک نمونه می‌باشد.

اگر از تخمین‌های آماری واریانس (s^2) برای تقریب این پارامترها استفاده شود، داریم،

$$s^2_{\text{اندازه‌گیری}} = s^2_{\text{نمونه‌برداری}} + s^2_{\text{آنالیز}}$$

و عدم قطعیت استاندارد (u) می‌تواند با استفاده از $s_{\text{اندازه‌گیری}}$ تخمین زده شود، که در این صورت داریم:

$$u = s_{\text{اندازه‌گیری}} = \sqrt{s^2_{\text{نمونه‌برداری}} + s^2_{\text{آنالیز}}} \qquad \text{معادله ۱}$$

واریانس ایجاد شده از تهیه نمونه فیزیکی می‌تواند در واریانس نمونه‌برداری گنجانده شده و یا در صورت نیاز به شکل یک جمله جدا بیان شود. در یک بررسی کلی از چند هدف نمونه‌برداری، که برای تخمین عدم قطعیت نمونه‌برداری پیشنهاد می‌شود

(بخش ۹.۴.۲)، مدل بسط‌یافته زیر می‌بایست مورد استفاده قرار گیرد:

$$x = X_{\text{واقعی}} + \varepsilon_{\text{هدف}} + \varepsilon_{\text{نمونه‌برداری}} + \varepsilon_{\text{آنالیز}}$$

اینجا جمله اضافی $\varepsilon_{\text{هدف}}$ بیانگر تغییر غلظت بین هدف‌ها بوده و دارای واریانس $\sigma^2_{\text{بین ـ هدف}}$ می‌باشد. ANOVAی مناسب، تخمین‌های واریانس‌های $\sigma^2_{\text{بین ـ هدف}}$، $\sigma^2_{\text{نمونه‌برداری}}$ و $\sigma^2_{\text{آنالیز}}$ را ایجاد کرده و عدم قطعیت نیز با استفاده از معادله ۱ به طور دقیق تخمین زده می‌شود.

واریانس کل، $\sigma^2_{\text{کل}}$، که با معادله زیر ارائه می‌شود:

$$\sigma^2_{\text{کل}} = \sigma^2_{\text{بین ـ هدف}} + \sigma^2_{\text{نمونه‌برداری}} + \sigma^2_{\text{آنالیز}}$$

نیز یک پارامتر مفید در ارزیابی برازش هدف بوده و به طور جامع در بخش ۱۶.۲ بحث خواهد شد. برای اهداف عملی واریانس‌های جمعیت با تخمین‌هایشان یعنی s^2 جایگزین شده و داریم:

$$s^2_{\text{کل}} = s^2_{\text{بین ـ هدف}} + s^2_{\text{نمونه‌برداری}} + s^2_{\text{آنالیز}} \qquad \text{معادله ۲}$$

۴.۹. تخمین تجربی عدم قطعیت

۱.۴.۹. چهار نوع متد در تخمین عدم قطعیت با استفاده از رویکرد تجربی قابل کاربرد می‌باشند (جدول ۵). یک متد پنجم به نام واریوگرافی (تغییرنگاشت) نیز به طور خلاصه در بخش ۹.۶ توضیح داده شده است. متد اصلی که بیشتر در این راهنما توصیف می‌شود، «متد دوبارتکرار» (1≠) می‌باشد. اگر یک نمونه‌بردار از چندین پروتوکل نمونه‌برداری در متد 2≠ استفاده کند، هر گونه بایاس بین پروتوکل‌ها می‌تواند تشخیص داده شود. اگر چندین نمونه‌بردار همگی یک پروتوکل را به کار برند (متد 3≠، که معادل با یک آزمون جمعی در نمونه‌برداری ـ CTS، یا آزمون کارایی متد می‌باشد)، آن گاه بایاس بین نمونه‌بردارهای متفاوت می‌تواند تشخیص داده شده و در تخمین عدم قطعیت گنجانده شود. اگر چند نمونه‌بردار پروتوکل‌های مختلفی را به کار برند، که در دیدگاه‌های حرفه‌ایشان برای هدف بیان شده به عنوان مناسب‌ترین پروتوکل انتخاب شده‌اند (متد 4≠ که معادل آزمون مهارت نمونه‌برداری، SPT می‌باشد)، آن گاه، هر گونه بایاس وارد شده از سوی هر پروتوکل نمونه‌برداری یا نمونه‌بردار، می‌تواند تشخیص داده شده و در تخمین عدم قطعیت گنجانده شود.

جدول ۵: چهار متد تجربی برای تخمین عدم قطعیت مرکب شامل نمونه‌برداری

متد ≠	توصیف متد	نمونه‌بردارها (اشخاص)	پروتوکل‌ها	تخمین مؤلفه			
				آنالیز		نمونه‌برداری	
				دقت	بایاس	دقت	بایاس
۱ـ	دوبارتکرارها	تک	تک	بله	نه	بله	نه[۱]
۲ـ	پروتوکل‌ها	تک	چند پروتوکل	بین پروتوکل‌ها		بله	نه[۱]
۳ـ	CTS	چند نمونه‌بردار	تک	بین نمونه‌بردارها		بله	بله[۲]
۴ـ	SPT	چند نمونه‌بردار	چند پروتوکل	بین پروتوکل‌ها + بین نمونه‌بردارها		بله	بله[۲]

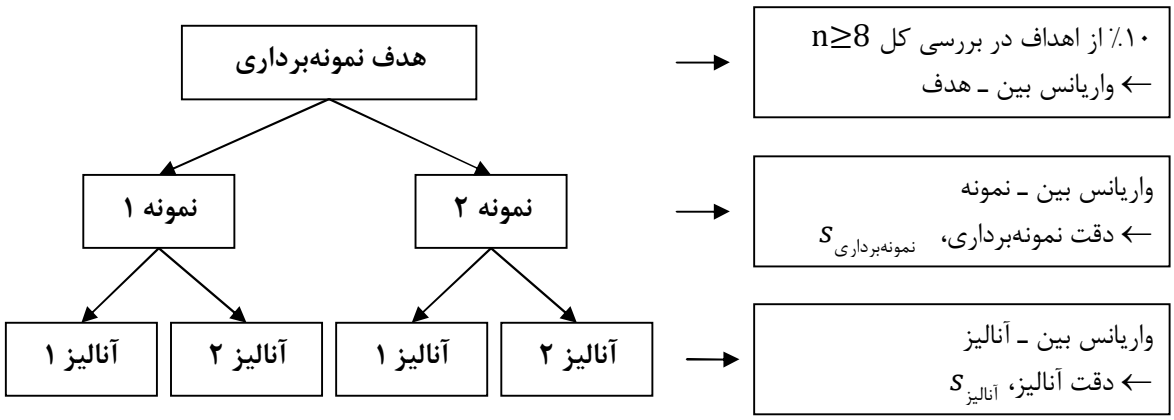
۱. اطلاعات بایاس آنالیزی را می‌توان با گنجاندن مواد مرجع گواهی‌دار در اجرای آنالیز بدست آورد (مثال A2، پیوست A را ببینید).
۲. بایاس آنالیزی به طور جزئی یا به طور کامل در تمرین‌های جمعی گنجانده شده که چندین آزمایشگاه در آن درگیر می‌باشند.

۲.۴.۹. متد دوبارتکرار، ساده‌ترین و احتمالاً مقرون به صرفه‌ترین متد در بین چهار متد توصیف شده در جدول ۵ می‌باشد. اصول آن بر یک نمونه‌بردار تک متکی می‌باشد که یک بخش کوچک (یعنی، ۱۰٪، اما نه کمتر از هشت هدف) از نمونه‌های اولیه را تکرار می‌کند[d] [12 و 11]. به طور ایده‌آل، دوبارتکرارها از حداقل هشت هدف نمونه‌برداری برداشته می‌شوند که به طور تصادفی انتخاب شده تا بیانگر ترکیب نوعی این اهداف باشند. اگر تنها یک هدف وجود داشته باشد، آن گاه تمام هشت دوبارتکرارها می‌توانند از آن برداشته شوند، اما تخمین عدم قطعیت، تنها برای آن یک هدف قابل کاربرد خواهد بود. نمونه‌های دوبارتکرار، با تکرار پروتوکل نمونه‌برداری اسمی یکسان و با لحاظ کردن تغییرات مجازی که منعکس‌کننده ابهام در پروتوکل نمونه‌برداری می‌باشند، همین طور لحاظ کردن اثر ناهمگنیِ مقیاس ـ کوچک آنالیت مورد نظر در به کارگیری آن پروتوکل، برداشته می‌شوند. برای مثال، در طرح «W» برای جمع‌آوری یک نمونه مرکب روی بِی کاهوها، نقطه آغاز اولیه و جهت‌گیری «W» برای نمونه تکراری دوم تغییر داده شده و برای طرح شبکه‌ای نیز، دوباره نقطه آغازی و جهت‌گیری تغییر داده می‌شوند (مثال A1، پیوست A). نمونه‌های دوبارتکرار با استفاده از یک پروتوکل نمونه‌برداری تک و توسط یک شخص (نمونه‌بردار) جمع‌آوری می‌شوند. هر دو نمونه‌های دوبارتکرار در معرض تهیه فیزیکی ناشی از دو نمونه آزمایشی جدا از هم قرار دارند. بخش‌های آزمایشی دوبارتکرار، از هر دو نمونه آزمایشی برداشته شده و به صورت دوبارتکرار (یعنی آنالیز شیمیایی دوبارتکرار) آنالیز می‌شوند. این سیستم نمونه‌برداری و آنالیز شیمیایی دوبارتکرار به نام یک «طرح متوازن» (شکل ۲) معروف است. توجه داشته باشید که متد دوبارتکرار، سهم ناشی از بایاس نمونه‌برداری را که می‌بایست یا ناچیز فرض شده و یا به طور جداگانه تخمین زده شوند را شامل نمی‌شود.

برای تخمین این بایاس می‌توان برای مثال، از چند نمونه‌بردار، چند پروتوکل و یا آزمون‌های نمونه‌برداری بین سازمانی، مانند سه متد دیگر استفاده کرد.

نکته: گرچه «متد دوبارتکرار» عموماً بر اساس یک نمونه‌بردار و پروتوکل تک توصیف می‌شود، طرح یکسانی نیز می‌تواند با نمونه‌بردارهای مختلف جهت گنجاندن سهم «بین ـ اپراتور» در عدم قطعیت مورد استفاده قرار گیرد. (معادل متد ۳≠).

شکل ۲: طرح متوازن



طرح آزمایشی متوازن برای تخمین تجربی عدم قطعیت (یعنی طرح تو در توی دو مرحله‌ای) با استفاده از «متد دوبارتکرار».

d. سطح بالاتری از تکرار نیز می‌تواند استفاده شود، اما دوبارتکرار معمولاً کارآمدترین شکل تکرار در مطالعات نمونه‌برداری می‌باشد. برداشتن دوبارتکرارها از ۱۲ هدف نمونه، بهتر از برداشتن سه‌بارتکرارها از هشت هدف نمونه می‌باشد، برای مثال، در این حالت هر تخمین عدم قطعیت نمونه‌برداری ($s^2_{\text{نمونه‌برداری}}$) دارای خطای استاندارد پایین‌تر بوده و اگر تخمین، بر اساس بخش کوچکتری از جمعیت کل اهداف نمونه پایه‌گذاری شده باشد، کمتر می‌تواند به عنوان حالت نماینده در نظر گرفته شود. لذا حداقل تعداد هشت نمونه‌برداری دوبارتکرار برای رسیدن به تخمین‌های قابل اطمینان عدم قطعیت لازم می‌باشد [12].

۳.۴.۹. سپس بخش‌های آزمایشی به شکل شیمیایی و بدون ذکر نام و به کمک یک متد آنالیزی مناسب تحت شرایط تکرارپذیری (برای مثال، توزیع شده به شکل تصادفی درون یک بچ آنالیزی) آنالیز می‌شوند. چنانچه تخمین‌های بخش آنالیزی عدم قطعیت اندازه‌گیری به شکل مستقل از هم توسط آزمایشگاه انجام شده باشد، این وضع برای مقایسه با تخمین‌های انجام شده با این متد مناسب خواهد بود. واریانس ایجاد شده از تهیه نمونه فیزیکی را می‌توان ضمن تهیه مستقل از هر دوبارتکرارهای نمونه در واریانس نمونه‌برداری گنجاند. از سوی دیگر این واریانس را می‌توان به طور جداگانه و وارد کردن یک سطح اضافی از تکرار در طرح آزمایشی تخمین زد (پیوست D)

۴.۴.۹. طرح متوازن پیشنهاد شده در اینجا تنها انحراف استاندارد تکرارپذیری اندازه‌گیری‌های آنالیزی را ارائه می‌کند، در حالی که بایاس آنالیزی احتمالی، جهت تخمین بخش دیگر عدم قطعیت نیز می‌بایست لحاظ شود. محدودیت‌های این رویکرد و یک مثال کار شده در بخش ۶، در مثال A2 ارائه شده است. یک روش جایگزین این است که مقدار تکرارپذیری و عدم قطعیت اندازه‌گیری، از آزمایشگاه اندازه‌گیرنده درخواست شده و سپس این نکته بازبینی شود که آیا تکرارپذیری بدست آمده در این مطالعه شبیه تکرارپذیری ادعا شده از سوی آزمایشگاه می‌باشد یا نه. اگر این وضعیت وجود داشته باشد، می‌توانیم از عدم قطعیت اندازه‌گیری ارائه شده از سوی آزمایشگاه، به شکل u (آنالیزی)، (به طور نرمال U/2) استفاده کنیم. روش جایگزین دوم، استفاده از تخمین بایاس آنالیزی بدست آمده از مواد مرجع گواهی‌دار مناسب موجود در بچ آنالیزی می‌باشد. آن گاه این تخمین بایاس می‌تواند جهت رسیدن به عدم قطعیت اندازه‌گیری با تکرارپذیری ترکیب شود [30 و 1].

۵.۹. محاسبه عدم قطعیت و مؤلفه‌هایش

۱.۵.۹. مؤلفه تصادفی عدم قطعیت می‌تواند با به کارگیری تحلیل واریانس (ANOVA)[e] یا محاسبه گستره تغییرات[f]، برای اندازه‌گیری‌های غلظت روی نمونه‌های دوبارتکرار محاسبه شود. تخمین بر اساس مدل توصیفی بخش ۹.۳ پایه‌گذاری شده و برای هر پروتوکل اندازه‌گیری مورد استفاده (با تعداد مشخص جزءهای افزایشی نمونه و تکرارهای آنالیزی) قابل کاربرد می‌باشد.

۲.۵.۹. مقادیر $s_{\text{نمونه‌برداری}}$ و $s_{\text{آنالیزی}}$ از ANOVA، به ترتیب تخمین‌های دقت نمونه‌برداری و دقت آنالیزی می‌باشند. مؤلفه تصادفی عدم قطعیت اندازه‌گیری با ترکیب این دو تخمین (معادله ۱) محاسبه می‌شود. برای عدم قطعیت بسط‌یافته و برای مثال، تقریباً ۹۵ درصد اطمینان، لازم است تا این مقدار در فاکتور پوششی ۲ ضرب شود. آن گاه عدم قطعیت بسط‌یافته (U) با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$U = 2s_{\text{اندازه‌گیری}}$$ معادله ۳

U، همچنین می‌تواند نسبت به مقدار گزارش شده x و بر مبنای یک درصد به صورت عدم قطعیت بسط‌یافته نسبی U' گزارش شود:

$$U' = 100\frac{2s_{\text{اندازه‌گیری}}}{x}\%$$ معادله ۴

عدم قطعیت نسبی، نسبت به عدم قطعیت استاندارد از کارآیی بیشتری برخوردار می‌باشد، چرا که به عنوان یک تابع غلظت در مقادیر بالای حد تشخیص آنالیزی (۱۰ مرتبه <) به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر نمی‌کند. دیگر فاکتورهای پوششی را نیز می‌توان به شکل مناسب انتخاب کرد. چگونگی بهبود این تخمین عدم قطعیت برای گنجاندن خطای سیستماتیک ناشی از آنالیز شیمیایی در مثال A2، پیوست A بحث خواهد شد.

---

e. اغلب، بخش کوچکی (یعنی، ۱۰٪>) از مقادیر پَرت (انحرافی) در توزیع‌های فراوانی آنالیزی، یعنی در تغییرپذیری بین ـ نمونه و درون ـ نمونه وجود دارند. این وضع، مستلزم استفاده از بعضی متدهای موزون‌ساز کاهنده اثر مقادیر انحرافی روی ANOVAی کلاسیک، مثل استفاده از متدهای آماری استوار می‌باشد. این متدها، تخمین‌های قابل اعتمادتری از واریانس‌های جمعیت‌های مربوطه را ارائه می‌دهند. توصیف کامل این متدها در مثال کار شده پیوست A1 (صفحه ۴۰)، A2 (صفحه ۴۵) آورده شده است.

f. مثال پیوست A2 را ببینید.

عدم قطعیت بسط‌یافته نسبی برای نمونه‌برداری یا آنالیز تنها می‌تواند به طور مشابه به شکل

$$U'_{\text{نمونه‌برداری}} = 100\frac{2s_{\text{نمونه‌برداری}}}{x}\%$$

و

$$U'_{\text{آنالیز}} = 100\frac{2s_{\text{آنالیزی}}}{x}\%$$

بیان شود.

۳.۵.۹. از آنجا که عدم قطعیت بسیاری از سیستم‌های اندازه‌گیری به شدت تحت تأثیر ناهمگنی درون هدف نمونه‌برداری قرار می‌گیرد، استفاده از ساده‌ترین «متد دوبارتکرار» اغلب منجر به تخمین قابل اعتماد و نسبتاً معقولی از عدم قطعیت خواهد شد. مطالعات سیستم‌های محیط زیستی نشان داده است که اثرات بین ـ اپراتور و بین ـ پروتوکل اغلب بسیار کوچکتر از اثرات ایجاد شده از ناهمگنی می‌باشند [43]. اطلاعات بیشتر در مورد انتخاب مؤثرترین متد برای تخمین عدم قطعیت در بخش ۱، ارائه شده است. مثال‌های کاربردهای متد دوبارتکرار در مثال‌های A1 و A2، در پیوست A ارائه شده است.

۴.۵.۹. کاربرد روتین «متد دوبارتکرار» علاوه بر تخمین اولیه تک از عدم قطعیت برای یک پروتوکل نمونه‌برداری خاص به کار رفته برای یک هدف نمونه‌برداری خاص، به عنوان روش پایش کیفیت نمونه‌برداری در حال اجرا (بخش ۱۳) نیز مفید می‌باشد. این روش می‌تواند، اثر عدم قطعیت تغییرات در ناهمگنی هدف نمونه‌برداری بین کاربردهای مختلف پروتوکل نمونه‌برداری یکسان را لحاظ کند. لذا بجای اتکا به این فرض که چنانچه نمونه‌ها با یک پروتوکل صحیح برداشته شوند، می‌توانند نمونه‌های نماینده به حساب آیند، بدین ترتیب یک دلیل کمّی نیز برای کیفیت نمونه‌برداری‌ها در دسترس خواهد بود.

۶.۹. متدهای تجربی جایگزین تخمین عدم قطعیت

۱.۶.۹. واریوگرافی نیز متد دیگری است که به عنوان یک ابزار تجربی برای تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری از منابع ترکیبی نمونه‌برداری و آنالیز پیشنهاد شده است [13]. این متد بخصوص در وضعیت‌هایی که تغییر فضایی و یا زمانی در مقیاس وسیع در غلظت آلاینده وجود دارد مفید است و می‌تواند به شکل کمّی تعیین و مدل‌سازی شود. این وضعیت برای بعضی مثال‌های ژئوشیمی خاک و تخته‌سنگ، همین طور کنترل انتشار آلاینده‌ها (مثل فاضلاب‌ها) که در آن‌ها تعداد زیادی (n>۱۰۰) از نمونه‌های توزیع شده یک دست برداشته می‌شوند، دیده می‌شود. راهنمایی بیشتر در رابطه با اصول و کاربرد واریوگرافی، با یک مطالعه موردی در منبع [8] در دسترس می‌باشد.

۱۰. رویکرد مدل‌سازی

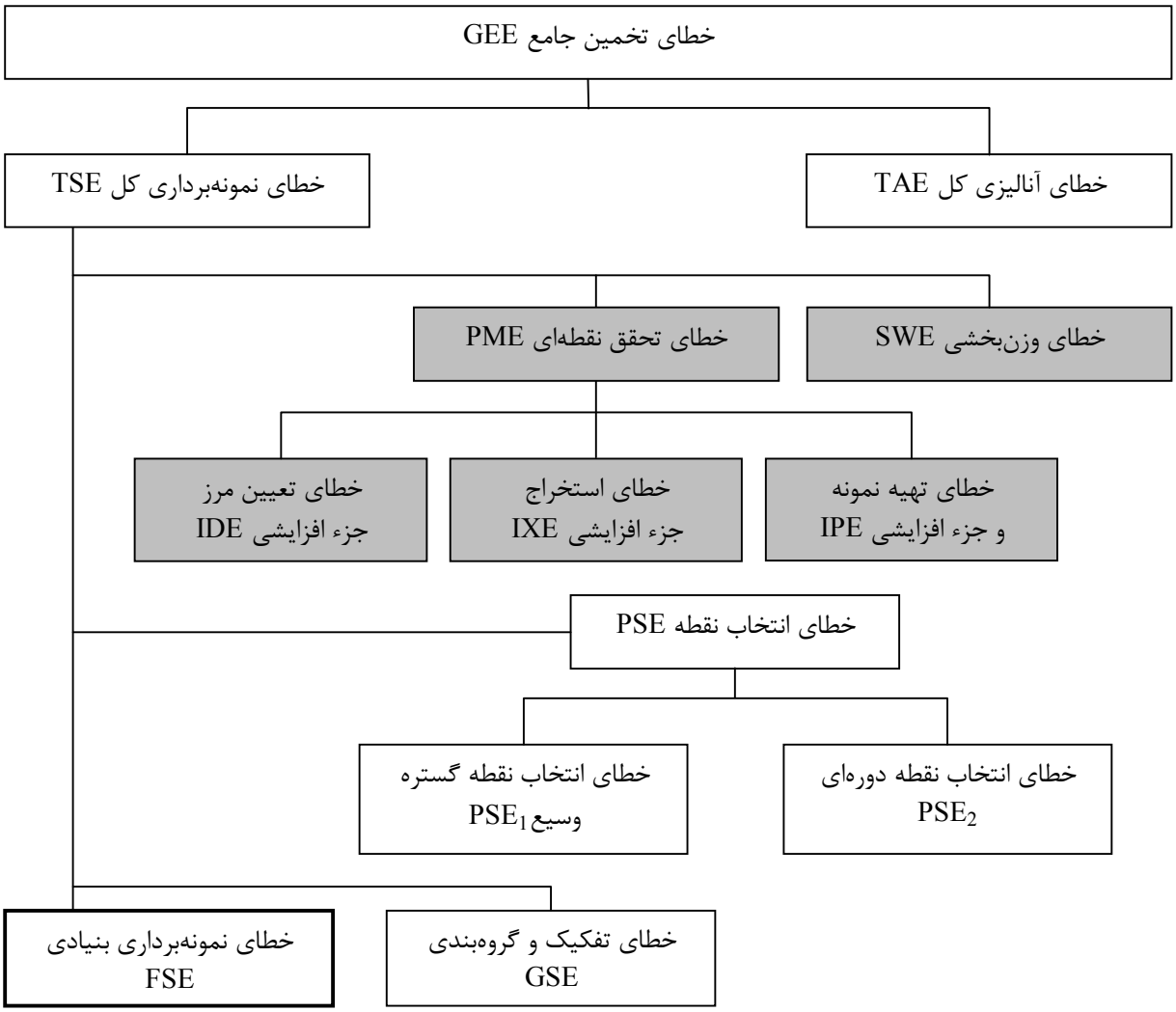
۱.۱۰. مدل‌سازی علت و معلولی

۱.۱.۱۰. رویکرد مدل‌سازی که اغلب در زبان محاوره‌ای به نام «پایین ـ بالا» شناخته می‌شود، به طور عمومی برای متدهای اندازه‌گیری توصیف شده‌اند [2] که قابل کاربرد برای اندازه‌گیری‌های آنالیزی می‌باشند[1]. این متد، قبل از هر چیز به شناسایی تمام منابع عدم قطعیت پرداخته، سپس سهم هر منبع را به طور کمّی تعیین و در پایان برای رسیدن به تخمین عدم قطعیت استاندارد مرکب، تمام این سهم‌ها را به شکل یک بودجه با هم ترکیب می‌کند. در فرایند، متد اندازه‌گیری به تمام مراحل منفرد خود تفکیک می‌شود. بدین ترتیب شکل دیاگرام «استخوان ـ ماهی» یا دیاگرام «علت و معلولی» حاصل خواهد شد [3]. عدم قطعیت اندازه‌گیری ایجاد شده از هر یک از این مراحل به طور مستقل، چه به صورت تجربی و چه توسط دیگر متدها تخمین زده می‌شود. آن گاه عدم قطعیت مرکب با ترکیب عدم قطعیت ناشی از تمام مراحل و به کمک متدهای مناسب محاسبه می‌شود. این رویکرد به طور شایسته برای متدهای آنالیزی [1] ایجاد شده و تنها اخیراً کاربردهای آن برای پروسه نمونه‌برداری ارائه شده است [13 و 14]. برای سیستم‌های ذره‌ای، تئوری نمونه‌برداری از یک رویکرد مشابه جهت شناسایی هفت‌گانه‌های خطای نمونه‌برداری استفاده می‌کند. یکی از این خطاها (بنیادی) با استفاده از یک معادله و بر اساس دانش جامع ذرات منفرد نمونه‌برداری شده تخمین زده می‌شود که در بخش بعدی بحث خواهد شد (مثال A5، پیوست A).

۲.۱۰. تئوری نمونه‌برداری برای تخمین عدم قطعیت

۱.۲.۱۰. تئوری نمونه‌برداری به عنوان یک متد مناسب برای تخمین عدم قطعیت نمونه‌برداری پیشنهاد شده است [5]. این رویکرد، بر پایه استفاده از یک مدل تئوری، نظیر مدل گی (Gy) می‌باشد. پییرگی یک تئوری نمونه‌برداری کامل را توسعه داده که در بسیاری از کارهای منتشر شده [20.19.18.17.16.6] توصیف آن‌ها آمده و آخرین نسخه کامل شده آن نیز در مرجع [19] ارائه شده است. شکل ۳، طبقه‌بندی گی از خطاهای نمونه‌برداری را نشان می‌دهد. اغلب خطاهای نمونه‌برداری به استثنای خطاهای مربوط به تهیه نمونه، ناشی از ناهمگنی ماده بوده که می‌توانند به دو کلاس طبقه‌بندی شوند: ۱) ناهمگنی ساختاری (CH) و ۲) ناهمگنی توزیع (DH). هر دوی این ناهمگنی‌ها می‌توانند به شکل ریاضی تعریف و از طریق آزمایش تخمین زده شوند. ناهمگنی ساختاری به این واقعیت برمی‌گردد که تمام مواد طبیعی ناهمگن می‌باشند، بدین معنی که، آن‌ها شامل انواع مختلف ذرات (مولکول‌ها، یون‌ها، دانه‌ها) هستند. اگر ذرات در هدف نمونه‌برداری (یا بهر) مورد بررسی، به شکل تصادفی توزیع نشده باشند، توزیع ناهمگن خواهد بود.

شکل ۳: طبقه‌بندی خطاهای نمونه‌برداری در تئوری نمونه‌برداری گی



GEE=TSE+TAE

TSE=(PSE+FSE+GSE)+(IDE+IXE+IPE)+SWE

* خطاهای نمونه‌برداری نادرست در مستطیل‌های سایه‌دار نشان داده شده و از تخمین‌های عدم قطعیت کنار گذاشته می‌شوند.

۲.۲.۱۰. طبقه‌بندی خطاهای نمونه‌برداری، یک چهارچوب مفید و منطقی برای طراحی و بازرسی روش‌های اجرایی نمونه‌برداری را تشکیل می‌دهد. در ادامه خطاهای عمده‌ای که در تخمین عدم قطعیت (برای مثال FSE در شکل ۳) نقش محوری ایفا می‌کنند، همین طور خطاهای دیگر (SWE، PSE و GSE) در پیوست C بحث خواهند شد.

۳.۲.۱۰. خطای تعیین کل، که آقای گی آن را خطای تخمین جامع (GEE) می‌نامد، مجموع خطای نمونه‌برداری کل (TSE) و خطای آنالیزی کل (TAE) می‌باشد. مؤلفه‌های TSE می‌توانند به دو گروه عمده تقسیم شوند: ۱) خطاهای نمونه‌برداری غلط، ۲) خطاهای نمونه‌برداری صحیح. بعضی از خطاهای نمونه‌برداری غلط از آن چه که GUM [2] آن‌ها را خطاهای درشت می‌نامد ناشی شده و یک چنین خطاهایی نمی‌بایست در تخمین‌های عدم قطعیت گنجانده شوند.

خطاهای نمونه‌برداری صحیح در عملیات اجرایی خوب واقع شده و می‌توانند درون تخمین‌های عدم قطعیت رویکرد GUM گنجانده شوند [2].

۴.۲.۱۰. *خطاهای نمونه‌برداری غلط*، از تجهیزات نمونه‌برداری و روش‌های اجرایی ناشی می‌شوند که قوانین صحیح نمونه‌برداری تعریف شده در تئوری نمونه‌برداری را رعایت نمی‌کنند. این خطاها در شکل ۳ درون مستطیل‌های سایه‌دار نشان داده شده‌اند. خطای مرزبندی جزء افزایشی (IDE) خطایی است که چنانچه شکل نمونه صحیح نباشد، ایجاد می‌شود. برای مثال، نمونه صحیح از یک جریان پروسه، یک تکه کامل با ضخامت برابر بریده شده از جریان پروسه می‌باشد. وسیله نمونه‌برداری می‌بایست طوری طراحی شود که بتواند پروفایل نمونه مورد نظر را استخراج کند (یعنی تمام سازنده‌ها برای تبدیل شدن به نمونه از شانس برابر برخوردار باشند). در غیر این صورت، خطای استخراج جزء افزایشی یا نمونه (IXE) بوجود خواهد آمد. خطاهای تهیه نمونه (IPE) علل احتمالی مختلفی دارند که در جدول ۲ فهرست شده و دو مورد از آن‌ها با عنوان خطای درشت طبق تعریف GUM طرد می‌شوند.

۵.۲.۱۰. خطاهای نمونه‌برداری غلط دارای خواص مشترک زیر می‌باشند:

۱) آن‌ها بایاس نمونه‌برداری را ایجاد کرده و واریانس کل را به طریق غیر قابل پیش‌بینی افزایش می‌دهند، ۲) مقدار آن‌ها بسیار قابل توجه است، بنابراین، هر گونه تلاش جهت تخمین آن‌ها به شکل آزمایشگاهی معمولاً مفید نمی‌باشد، چرا که هزینه آن گران بوده و نتایج را نمی‌توان عمومیت داد. روش صحیح به حداقل رساندن یا حذف این خطاها با بازرسی محتاطانه تجهیزات و روش‌های اجرایی و یا جایگزین کردن این وسیله‌ها و روش‌های اجرایی نادرست از لحاظ ساختار با وسیله‌ها و روش‌هایی که از قوانین درستی نمونه‌برداری تبعیت می‌کنند، می‌باشد، ضمناً آموزش کافی پرسنل نمونه‌برداری نیز می‌تواند در این مورد به ما کمک کند. چنانچه تنها این بخش فنی به درستی اجرا شود، آن گاه بخش تئوری برآورد تخمین عدم قطعیت دارای مقدار قابل پیش‌بینی خواهد بود. با این حال، تخمین عدم قطعیت و کنترل کیفیت نمونه‌برداری می‌تواند به کاربران هشدار دهد که روش‌های اجرایی به درستی رفتار نمی‌کنند.

۶.۲.۱۰. خطاهای نمونه‌برداری صحیح، در بخش پایین‌تر شکل ۳ نشان داده شده‌اند. وقتی که خطاهای نمونه‌برداری غلط حذف شوند، این خطاها می‌توانند مدل‌سازی شده و برای تخمین عدم قطعیت نمونه‌برداری مورد استفاده قرار گیرند. خطای نمونه‌برداری بنیادی جزو مهمترین خطاها بوده و در اینجا بیشتر مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت، بقیه موارد در پیوست C2 بحث خواهند شد.

۷.۲.۱۰. خطای نمونه‌برداری بنیادی (FSE)، حداقل خطای یک روش اجرایی نمونه‌برداری ایده‌آل می‌باشد. در اصل، این خطا به تعداد ذرات بحرانی در نمونه‌ها بستگی دارد. برای مایعات و گازهای همگن مقدار آن بسیار کوچک، اما برای جامدات، پودرها و مواد ذره‌ای، بخصوص در غلظت‌های پایین ذرات بحرانی، خطای بنیادی می‌تواند خیلی بزرگ باشد. اگر بهری که نمونه‌برداری از آن انجام می‌شود به شکل یک شی تک‌بُعدی در نظر گرفته شود، مدل‌های خطای نمونه‌برداری بنیادی می‌توانند برای تخمین عدم قطعیت نمونه‌برداری مورد استفاده قرار گیرند. هنگامی که واریانس نمونه‌های اولیه تخمین زده می‌شوند، چنانچه تیمار بهر به شکل یک شی تک‌بُعدی امکان‌پذیر نباشد، حداقل، خطای انتخاب نقطه‌ای را می‌بایست لحاظ کرد. اگر تهیه نمونه و کاهش اندازه ضمن شکافتن نمونه به درستی اجرا شوند، مدل‌های خطای نمونه‌برداری بنیادی می‌توانند برای

تخمین مؤلفه‌های واریانس ایجاد شده توسط این مراحل مورد استفاده قرار گیرند. چنانچه مقدار قابل انتظار برای تعداد ذرات بحرانی در نمونه بتواند به سادگی و به شکل تابعی از اندازه نمونه تخمین زده شود، آن گاه می‌توان از توزیع پوآسون یا توزیع دو جمله‌ای به عنوان مدل‌های نمونه‌برداری جهت تخمین عدم قطعیت نمونه استفاده کرد. در بیشتر موارد مدل خطای نمونه‌برداری بنیادی می‌تواند استفاده شود.

۸.۲.۱۰. اگر ماده‌ای که نمونه‌برداری از آن انجام می‌شود، دارای ذراتی با شکل‌ها و توزیع اندازه‌های مختلف باشد، تخمین تعداد ذرات بحرانی درون نمونه مشکل می‌باشد. یک معادله می‌تواند برای تخمین واریانس نسبی خطای نمونه‌برداری بنیادی مورد استفاده قرار گیرد:

معادله ۵
$$\sigma_r^2 = Cd^3\left[\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L}\right]$$

که در اینجا

$\sigma_r = \frac{\sigma_a}{a_L}$: انحراف استاندارد نسبی خطای نمونه‌برداری بنیادی

σ_a: انحراف استاندارد مطلق (در واحدهای غلظت)

a_L : غلظت متوسط بهر

d: اندازه ذره خاص = ۹۵ درصد، حد بالای توزیع ذره

M_S: اندازه نمونه

M_L: اندازه بهر

می‌باشد. C ثابت نمونه‌برداری است که به خواص ماده نمونه‌برداری شده بستگی دارد. C، حاصلضرب چهار پارامتر می‌باشد:

معادله ۶
$$C = fg\beta c$$

f: فاکتور شکل (شکل ۴ را ببینید)

g: فاکتور توزیع اندازه (برای اندازه‌های ذره یکنواخت، g = 1 و برای توزیع اندازه پهن، g = 0.25)

β: فاکتور آزادسازی (برای موادی که در آن‌ها ذرات به طور کامل آزاد می‌شوند، $\beta = 1$)

برای مواد آزاد نشده، معادله تجربی $\beta = \left[\frac{L}{d}\right]^x$ استفاده می‌شود که در اینجا مقادیر x از ۰/۵ تا ۱/۵ پیشنهاد شده‌اند (شکل ۴).

c: فاکتور ساختاری، و چنانچه خواص مادی لازم در دسترس باشد، می‌تواند با استفاده از این معادله تخمین زده شود.

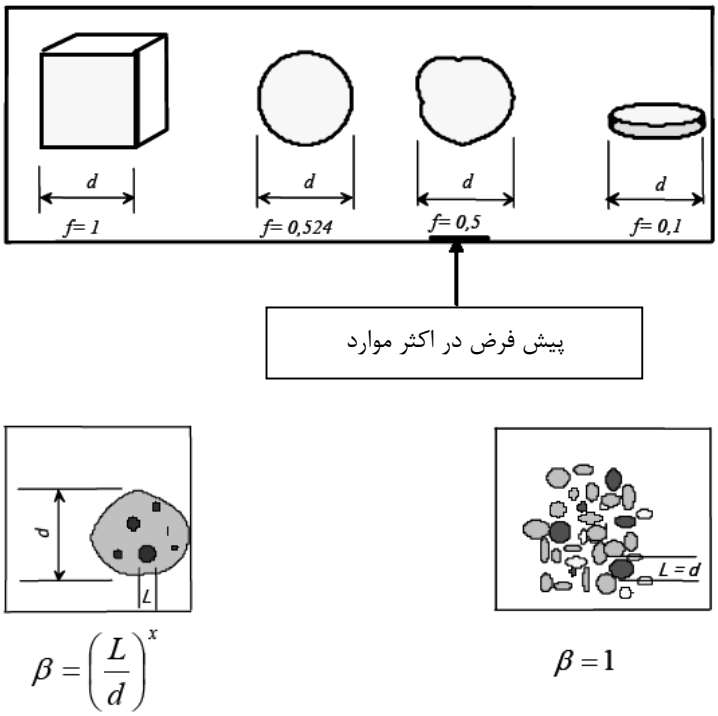
معادله ۷
$$c = \frac{\left[1-\frac{a_L}{\alpha}\right]^2}{\frac{a_L}{\alpha}}\rho_c + \left[1 - \frac{a_L}{\alpha}\right]\rho_m$$

در اینجا، a_L، غلظت متوسط بهر، α، غلظت آنالیت در ذرات بحرانی، ρ_c، دانسیته ذرات بحرانی و ρ_m، دانسیته ماتریکس یا ذرات رقیق‌ساز می‌باشند.

۹.۲.۱۰. اگر خواص مادی در دسترس نباشند و تخمین آن‌ها مشکل باشد، ثابت نمونه‌برداری C، می‌تواند به شکل آزمایشی تخمین زده شود. برای مثال، مواد مرجع گواهی‌دار، گروه خاصی از مواد هستند که برای آن‌ها ثابت نمونه‌برداری می‌تواند از داده‌های موجود تخمین زده شود.

۱۰.۲.۱۰. مثالی از نحوه عملی استفاده از مدل خطای نمونه‌برداری بنیادی در مثال A5، پیوست A ارائه شده است.

شکل ۴. تخمین فاکتورها برای تخمین خطای نمونه‌برداری بنیادی



فاکتور شکل ذره f (بخش بالایی) و فاکتور آزادسازی β برای ماده آزاد نشده (پایین چپ) و ماده آزاد شده (پایین راست). L، اندازه آزادسازی ذرات بحرانی است.

بخش ۴ـ مسائل مدیریتی

۱۱. مسئولیت کیفیت نمونه‌برداری

۱.۱۱. پیامدهای لحاظ کردن نمونه‌برداری به عنوان یک بخش جدایی‌ناپذیر از پروسه اندازه‌گیری، گسترده بوده و شامل مسائل مدیریتی نیز می‌شوند. سخت‌گیری‌هایی که برای ارزیابی و بهبود کیفیت فعالیت‌ها درون آزمایشگاه تجزیه به کار گرفته می‌شوند، می‌بایست به همین میزان برای روش‌های اجرایی نمونه‌برداری نیز به کار گرفته شوند. در اصل مسئولیت کیفیت کل پروسه اندازه‌گیری می‌بایست بر عهده یک سازمان باشد و افزون بر این، مسئولیت‌های بخش‌های مختلف پروسه نیز می‌بایست تعریف شوند.

به طور مشابه یک مجموعه می‌بایست مسئولیت تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری را بر پایه اطلاعات بدست آمده از تمام مشارکت‌کنندگان بر عهده داشته باشد. آن گاه این سازمان، می‌تواند سهم‌های ناشی از مراحل اصلی در روش اجرایی اندازه‌گیری را به تمام مشارکت‌کنندگان اطلاع دهد.

۱۲. انتخاب رویکرد تخمین عدم قطعیت

۱.۱۲. رویکردهای تجربی (بالا ـ پایین) و مدل‌سازی (پایین ـ بالا) هر یک در شرایط خاص، مزیت‌های خاص خود را دارند. این مزایا می‌بایست در انتخاب رویکرد برای یک تمرین نمونه‌برداری خاص لحاظ شوند.

- رویکرد تجربی تمام منابع عدم قطعیت را بدون این که دانشمند لازم باشد تا هویت آن‌ها را از پیش بداند، لحاظ می‌کند. برای مثال، این رویکرد به طور اتوماتیک برای آلاینده‌های خاص و کانی‌شناسی موجود در مکان‌های زمین‌شناسی قابل کاربرد می‌باشد. در انجام این محاسبات به هیچ گونه دانش پیشین از طبیعت ماده (برای مثال، اندازه دانه، گونه‌ای شدن آنالیت، میزان ناهمگنی) نیاز نمی‌باشد. این رویکرد برای کاربردهای عملی، نسبتاً ساده و سریع (بخصوص برای «متد دوبارتکرار») است. حداقل چهار گزینه در دسترس وجود دارند که توسط آن‌ها می‌توان به تدریج تخمین‌های عدم قطعیت را با صحت بیشتر محاسبه کرد (جدول ۵). بعضی از این متدها می‌توانند خطای سیستماتیک (نظیر بایاس نمونه‌برداری) را در تخمین عدم قطعیت محاسبه کنند. آزمون‌های مهارت نمونه‌برداری و اهداف نمونه‌برداری مرجع هنوز در مراحل اولیه تهیه و تکوین می‌باشند، هر چند که کاربرد آن‌ها آینده درخشانی را نوید می‌دهد.
- از معایب رویکرد تجربی این است که آن الزاماً نمی‌تواند هیچ یک از مؤلفه‌های منفرد عدم قطعیت (هر چند این دانش بتواند با تصمیم مشروط اضافه شود) را به طور کمی تعیین کند. این رویکرد بر اساس مدل تئوری نمونه‌برداری ذره‌ای پایه‌گذاری نشده است، هر چند این وضعیت ممکن است در کاربردهای آن برای موادی که در شکل خود به صورت ذره‌ای (برای مثال، گازها، مایعات، بیوتا) نیستند، یک مزیت به حساب آید. رویکرد تجربی تنها مقدار تقریبی عدم قطعیت را ارائه می‌دهد که فرض می‌شود در سرتاسر هدف ثابت است، اما این وضع در رویکرد مدل‌سازی نیز صادق است. مقادیر اکستریم در اندازه‌گیری‌های تکراری ممکن است منجر به تخمین بیش از حد مقدار عدم قطعیت شوند که در واقع نمی‌توانند نماینده اکثر اندازه‌گیری‌ها به حساب آیند. با این حال با استفاده از آماره‌های استوار می‌توان مقدار این اثر را به حداقل رساند.
- مزیت اصلی رویکرد مدل‌سازی این است که در آن امکان شناسایی بزرگترین منبع عدم قطعیت به راحتی وجود دارد، البته اگر آن در مدل واقع شده باشد. این رویکرد، متد شفافی را ارائه و نشان می‌دهد که کدام مؤلفه‌های عدم قطعیت در جمع‌بندی عدم قطعیت در نظر گرفته شده‌اند. و بالاخره، این که، اگر در جایی اطلاعات پیشین در دسترس باشد، رویکردهای مدل‌سازی در مقایسه با مطالعات تجربی گسترده از هزینه کمتری برخوردار می‌باشند.
- معایب رویکرد مدل‌سازی عدم قطعیت، شامل پیش‌بینی‌های تئوری عدم قطعیت می‌باشند که ممکن است به اندازه‌گیری‌های پیشین و جامع از کانی‌شناسی، اندازه ذره و گونه‌ای شدن آنالیت ماده نمونه‌برداری (مثل خاک) و چگونگی تغییر این اندازه‌گیری‌ها در سرتاسر هدف نمونه‌برداری، نیاز داشته باشند. بنابراین به فرض‌های ایده‌آل در مورد ساخت ماده (برای

مثال؛ کانی‌شناسی، اندازه دانه و گونه‌ای شدن آنالیت) نیاز است. در رویکرد مدل‌سازی با استفاده از تئوری نمونه‌برداری به تخمین‌ها یا فرض‌هایی در مورد هشت نوع خطای نمونه‌برداری و چگونگی تغییرات احتمالی آن‌ها در سرتاسر نمونه نیاز می‌باشد. هر دو رویکرد تئوری و تجربی نسبتاً وقت‌گیر بوده و به کارگیری آن‌ها نیز گران می‌باشد. تخمین‌های کلی نیز ممکن است خیلی عمومی باشند و نتوانند شرایط ویژه حاکم بر هر قسمت از هدف نمونه‌برداری خاص را منعکس کنند. به علاوه، امکان شناسایی تمام منابع عدم قطعیت وجود ندارد، که این حالت ممکن است به تخمین کمتر از حد عدم قطعیت کل منجر شود. بنابراین با در نظر گرفتن همه جوانب، عموماً متدهای تجربی از قابلیت کاربرد بیشتری در گستره وسیعی از مواد برخوردار هستند و بستگی شدیدی به دانش پیشین از سیستم یا تمام منابع عدم قطعیت ندارند. بدین ترتیب به کارگیری آن‌ها به زمان کمتری نیاز دارد و در نتیجه کاربرد آن‌ها نیز کم‌هزینه‌تر خواهد شد، موضوعی که بخصوص در آزمایش موردی و تک از اهداف نمونه‌برداری متفاوت، ارزشمند می‌باشد. از سوی دیگر، رویکردهای مدل‌سازی منجر به ارزیابی جامع‌تر از منابع منفرد و شناخته شده عدم قطعیت شده و هنگام توسعه یک طرح نمونه‌برداری طولانی مدت برای یک کاربرد با ویژگی خاص مناسب‌تر می‌باشند.

۱۳. کنترل کیفیت نمونه‌برداری

۱.۱۳. ارتباط بین صحه‌گذاری و کنترل کیفیت

۱.۱.۱۳. بعد از تخمین عدم قطعیتی که باعث می‌شود تا اندازه‌گیری‌ها برازنده هدف باشند، ارزیابی روش‌های اجرایی آنالیزی و نمونه‌برداری جهت تحقق آن اهداف پیشنهاد می‌شود. دو ابزار ارزیابی برای این هدف نیاز می‌باشد: صحه‌گذاری و کنترل کیفیت پیوسته.

۲.۱.۱۳. صحه‌گذاری، تخمین پیشین مؤلفه‌های عدم قطعیتی را شامل می‌شود که در آن، مؤلفه‌ها تحت شرایطی که انتظار می‌رود در استفاده روتین روش‌های اجرایی مشاهده شوند، تعیین می‌شوند. صحه‌گذاری ممکن است به طور کلی برای متد نمونه‌برداری (صحه‌گذاری اولیه) و نیز برای مکان خاص متد استفاده «در محل» جهت هدف انتخاب شده انجام شود (صحه‌گذاری در محل).

صحه‌گذاری اولیه وقتی استفاده می‌شود که نمونه‌برداری به شکل یک عملیات پیشین (نمونه‌برداری نقطه‌ای، برای مثال، بررسی محل آلوده شده) انجام شده باشد، صحه‌گذاری در محل نیز در فاصله‌های زمانی (نمونه‌برداری تکراری، برای مثال، نمونه‌برداری متناسب جریانی یا زمانی از فاضلاب) تکرار می‌شود. به طور خلاصه، صحه‌گذاری آن چه را که می‌توان به آن رسید را نشان می‌دهد و به نظر می‌رسد چنانچه صحه‌گذاری با الزامات برازش هدف مطابقت داشته باشد، روش‌های اجرایی برای استفاده روتین مناسب می‌باشند. متدهای صحه‌گذاری در بخش‌های قبلی این راهنما توضیح داده شده‌اند.

۳.۱.۱۳. با این حال صحه‌گذاری به تنهایی نمی‌تواند نتایج روتین، که در واقع برازنده هدف می‌باشند، را تضمین کند. شرایط روتین یا شرایط ویژه مکانی ممکن است از شرایط غالب هنگام صحه‌گذاری چه به شکل سیستماتیک و چه به صورت موقتی متفاوت باشند. این وضعیت بخصوص برای نمونه‌برداری در جایی که بخش بزرگتر مؤلفه عدم قطعیت از ناهمگنی هدف ناشی می‌شود، یعنی، جایی که میزان ناهمگنی ممکن است به طور قابل ملاحظه‌ای از یک هدف به هدف بعدی تغییر کند، صادق می‌باشد. این وضعیت همین طور، وقتی که یک متد نمونه‌برداری در مکان‌های مختلف به کار رود نیز صادق است. این شرایط بر ضرورت استفاده از کنترل کیفیت داخلی پیوسته که نمونه‌برداری را نیز شامل می‌شوند، تأکید کرده تا از شرایط حاکم در صحه‌گذاری (و در نتیجه عدم قطعیت مورد انتظار همراه با نتایج) اطمینان حاصل شده و بدین ترتیب، برای نمونه‌برداری‌ها و اجرای روش‌های آنالیزی در هر زمان قابل استفاده باشند. استفاده ترکیبی از صحه‌گذاری و کنترل کیفیت در جدول ۶ نشان داده شده است.

جدول ۶: توضیح استفاده ترکیبی صحه‌گذاری و کنترل کیفیت نمونه‌برداری

	یک متد در چندین مکان استفاده می‌شود.	**یک متد به صورت تکراری در یک مکان استفاده می‌شود.**
صحه‌گذاری	صحه‌گذاری اولیه، منجر به داده‌های عملکردی کلی می‌شود.	صحه‌گذاری در محل منجر به داده‌های عملکردی برای هدف خاص می‌شود.
کنترل کیفیت	کنترل کیفیت گسترده با تصدیق ویژه مکانی از داده‌های عملکردی کلی	کنترل کیفیت نقطه‌ای که انسجام داده‌های عملکردی را تصدیق می‌کند.

۴.۱.۱۳. در حال حاضر اهمیت الزام کنترل کیفیت داخلی نمونه‌برداری به طور جامع شناخته نشده و به غیر از بعضی موارد خاص مثل اکتشافات ژئوشیمیایی هنوز متدهای اجرایی آن به خوبی بیان نشده‌اند [21]. در منبع [22]، پیشنهادهای خاصی برای کنترل کیفیت نمونه‌برداری برای بعضی از ماتریکس‌های نمونه‌برداری زیست‌محیطی ارائه شده است. با این حال، در اینجا هم به غیر از اصلاحات جزئی، اصول جدیدی وجود نداشته و اصول کنترل کیفیت داخلی آنالیز نیز برای نمونه‌برداری قابل کاربرد می‌باشد [23.24.25]. به علاوه، متدهای مورد استفاده در صحه‌گذاری با اندکی ساده‌سازی برای کنترل کیفیت داخلی نیز قابل استفاده می‌باشند. دلیل ساده‌سازی این است که در صحه‌گذاری لازم است تا تخمین مناسبی از عدم قطعیت برآورده شود، در حالی که در کنترل کیفیت صرفاً لازم است تداوم و انسجام داده‌ها همراه با عدم قطعیت ایجاد شده در صحه‌گذاری طی پروسه زمانی و فضایی، نشان داده شود.

۲.۱۳. متدهای کنترل کیفیت داخلی نمونه‌برداری

۱.۲.۱۳. در اینجا تمرکز منحصراً به جنبه دقت مربوط می‌شود. کار بر روی بایاس در صحه‌گذاری مشکل است و تقریباً در کنترل کیفیت داخلی غیر ممکن می‌باشد. «هدف مرجع»، معادل مفهومی در نمونه‌برداری از یک ماده مرجع گواهی‌دار [26]، به ندرت در دسترس می‌باشد. به علاوه وجود آن، آن قدرها هم مفید نیست: چرا که در اینجا باید ببینیم آیا نتایج برای اهداف نمونه‌برداری منفرد، برازنده هدف هست یا خیر و این که آیا نتایج تجدیدپذیر و فاقد بایاس روی یک هدف مرجع غیر نماینده احتمالی قابل دسترسی هست یا خیر، مطرح نیست.

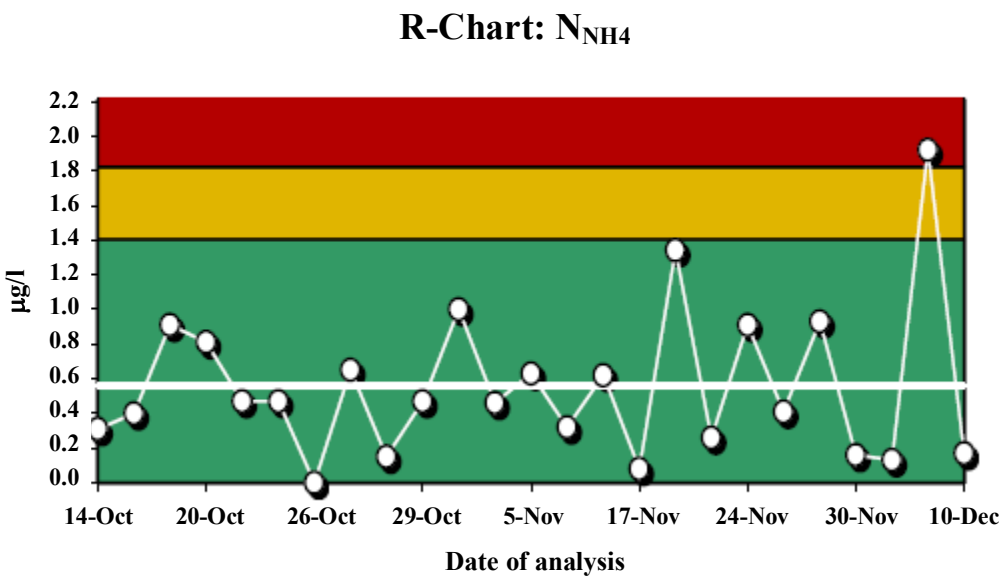
۲.۲.۱۳. تکرار ابزار اصلی می‌باشد. این کار حداقل با برداشتن دو نمونه از هر هدف (به شکل تصادفی مناسب) و با دوبارتکرار کامل از پروتوکل نمونه‌برداری اجرا می‌شود. هر نمونه یک بار آنالیز شده و اختلاف بین نتایج، $D = |x_1 - x_2|$ محاسبه می‌شود. اگر عدم قطعیت‌های صحه‌گذاری شده نمونه‌برداری و آنالیز به ترتیب u_S و u_a باشند، عدم قطعیت استاندارد مرکب عبارت خواهد شد از:

$$u_{\text{اندازه‌گیری}} = \sqrt{(u_S^2 + u_a^2)}$$

در نتیجه، یک چارت کنترلی، با گستره تغییرات یک‌طرفه با حد کنترل (در بازه اطمینان ۹۵ درصد) $2.83u_{\text{اندازه‌گیری}}$ و حد عمل (در بازه اطمینان ۹۹ درصد) $3.69u_{\text{اندازه‌گیری}}$ [25] (شکل ۵)، ایجاد می‌شود. مقدار خارج از کنترل d، نشان می‌دهد که نتیجه می‌بایست در صورت احتمالِ نابرازندگی هدف به دقت مورد بررسی قرار گیرد. یک چنین نتیجه‌ای جنبه تشخیصی ندارد و ممکن است از یک آشفتگی در نمونه‌برداری یا آنالیز ناشی شود. مورد آخر می‌بایست از طریق متدهای استاندارد کنترل کیفیت آنالیزی تشخیص داده شود.

۳.۲.۱۳. داده‌های کنترل کیفیت همچنین می‌توانند برای به روز کردن دقت متد نمونه‌برداری که در صحه‌گذاری متد و با استفاده از متدهای یکسان ANOVA یا محاسبات اختلاف نسبی، به دست آمده‌اند، مورد استفاده قرار گیرند.

شکل ۵. مثالی از یک چارت ـ R برای کنترل کیفیت نمونه‌برداری



برای ایجاد چارت ـ R راهنمای Nord test را ببینید [25].

۴.۲.۱۳. در بعضی موارد، هزینه مازاد نمونه‌برداری دوبارتکرار را می‌توان با استفاده از متد SAD (اختلاف مطلق شکاف) حذف کرد. در اینجا تعداد نرمال جزءهای افزایشی که قرار است برای تشکیل نمونه با هم ترکیب شوند، به شکل تصادفی به دو زیرمجموعه هم اندازه تفکیک و هر یک از آن‌ها به طور جداگانه تحت فرایند و آنالیز قرار خواهند گرفت [28 و 27]. اگر شرایط به کار رفته در صحه‌گذاری حفظ شود، اختلاف بین این نتایج دارای عدم قطعیت $\sqrt{4u_s^2 + 2u_a^2}$ خواهد بود. این حالت دوباره می‌تواند برای تعریف یک حد عمل در چارت کنترلی یک‌طرفه مورد استفاده قرار گیرد.

۱۴. گزارش و تفسیر عدم قطعیت

۱.۱۴. مقدمه

۱.۱.۱۴. کسب اطمینان از شفاف بودن گزارش‌ها برای اندازه‌ده ضروری می‌باشد. شفافیت، بخصوص در این زمینه که آیا نتیجه و عدم قطعیتش برای یک بخش آزمایشی تک، برای یک نمونه آزمایشگاهی، برای کل یک هدف نمونه‌برداری (مثلاً، ماده توده) یا برای یک سری از اهداف نمونه‌برداری به کار می‌روند یا خیر، مهم می‌باشد. با استفاده از اصول GUM [2]، و راهنمای قبلی یوراکم / سیتک [1]، عدم قطعیت در ابتدا به شکل یک عدم قطعیت استاندارد، u، تخمین زده خواهد شد که در آن تمام اثراتی که ممکن است به طور منطقی نتیجه را تحت تأثیر قرار دهند، لحاظ می‌شوند. عدم قطعیت ممکن است به همین شکل و بدون تغییر ذکر شود. با این حال، اغلب برای اطمینان بالا یا برای کاربری گسترده‌تر، گزارش آن به شکل‌های دیگر مفید می‌باشد. ضروری است تا هر گونه محدودیت در تخمین عدم قطعیت، نظیر کنار گذاشتن بایاس نمونه‌برداری یا دیگر اثرات چشم‌پوشی شده یادداشت شوند. پاراگراف‌های بعدی مهمترین مسائل و راهنمایی‌های لازم در مورد تفسیر نتایج را ارائه می‌کنند.

۲.۱۴. عدم قطعیت بسط‌یافته، U

۱.۲.۱۴. عدم قطعیت استاندارد u، برای یک نتیجه به شکل $x \pm u$ به کار رفته که با یک توزیع نرمال مرتبط بوده و بازه‌ای را توصیف می‌کند که تنها حدود ۶۸٪ مساحت توزیع را شامل می‌شود. این حالت معمولاً اشاره به این نکته دارد که بیش از ۳۲ درصد احتمال وجود دارد که مقدار اندازه‌ده خارج از این بازه قرار گیرد. این مقدار اطمینان برای بسیاری از کاربردهای عملی کافی نمی‌باشد. بنابراین به کارگیری یک ضریب مناسب در عدم قطعیت استاندارد معمول است و بدین ترتیب بازه ذکر شده

بخش بیشتری از پراکندگی را شامل خواهد شد. به طور قراردادی این ضریب معمولاً با *فاکتور پوششی* k نشان داده شده و حاصلضرب آن، یعنی $ku = U$، عدم *قطعیت بسط یافته* نامیده می‌شود.

۲.۲.۱۴. انتخاب k با جزئیات بیشتر در دیگر مقالات و کتاب‌های چاپ شده مورد بحث و بررسی قرار گرفته است، با این حال، اصول کلیدی عبارتند از:

- k می‌بایست طوری انتخاب شود که منعکس‌کننده یک بازه اطمینان تقریبی برای توزیع خاص باشد.
- اگر یک توزیع خاص برای کاربرد معلوم باشد، می‌بایست از آن استفاده کرد. در غیر این صورت، جایی که سهم‌های برجسته عدم قطعیت همگی به طور نرمال توزیع شده و یا چندین سهمِ تقریباً برابر از توزیع‌های اختیاری وجود داشته باشند، توزیع نرمال به عنوان یک فرض منطقی در نظر گرفته می‌شود. با این فرض، k، نوعاً بر پایه مقدار t ی استیودنت برای یک سطح اطمینان (دو طرفه) مناسب و تعداد درجات آزادی بنا نهاده می‌شود.
- در رویکرد مدل‌سازی، تعداد درجات آزادی به طور رسمی از درجات آزادی عدم قطعیت‌های سهیم و مطابق با فرمول منتشر شده [1 و 2] و یا به طور تقریبی از تعداد درجات آزادی برای سهم برجسته [1] بدست می‌آید. معمولاً فرض می‌شود که تعداد درجات آزادی به اندازه کافی بزرگ می‌باشد، بدین ترتیب انتخاب $k = 2$ برای اطمینان تقریبی ۹۵٪ می‌تواند توجیه شود.

مقدار $k = 2$، برای اغلب اهداف عملی قابل قبول بوده و گاهی اوقات این مقدار اجباری می‌باشد [29]. با این حال، هنگام گزارش‌دهی عدم قطعیت بسط‌یافته، بیان مقدار k مورد استفاده و سطح تقریبی اطمینانی که k بدان اشاره دارد، مهم می‌باشد.

۳.۱۴. بیان‌های عدم قطعیت نسبی

۱.۳.۱۴. اغلب مشخص شده که عدم قطعیت استاندارد ناشی از نمونه‌برداری، به طور تقریبی و متناسب با مقدار نتیجه افزایش می‌یابد. تحت این شرایط، اغلب جهت اهداف عملی، عدم قطعیت به شکل نسبی، نظیر انحراف استاندارد نسبی (u/x) یا بازه درصدی با استفاده از معادله ۴ (برای مثال ±۱۰٪)، ذکر می‌شود. مقدار نسبی ذکر شده معمولاً بر پایه تخمین عدم قطعیت برای یک یا تعداد بیشتری نتایج نماینده می‌باشد، هر چند برای گستره بزرگتری از مقادیر غلظت نیز می‌تواند به کار گرفته شود.

۲.۳.۱۴. نمی‌بایست انحراف استاندارد نسبی به سادگی تا غلظت صفر برون‌یابی شود، چرا که عدم قطعیت به طور نرمال در سطوح بسیار پایین به طور کامل از بین نرفته و فرض تناسب دیگر نمی‌تواند معتبر باشد. رویکردهای عمومی‌تر برای این وضعیت‌ها می‌توانند گستره‌ای از غلظت‌ها را تعیین کنند که مقدار عدم قطعیت نسبی در آن کاربرد داشته باشد [25]، در غیر این صورت، عدم قطعیت را به صورت تابعی از غلظت بیان می‌کنند [1 و 42].

۴.۱۴. سهم‌های عدم قطعیت

۱.۴.۱۴. می‌بایست مراحل دقیق تعیین هر یک از سهم‌های عدم قطعیت اندازه‌گیری بیان شوند. بسته به متد تخمینی به کار رفته، جزئیات طراحی آزمایش و بسته به شخص مورد نظری که اطلاعات برای او در نظر گرفته می‌شود، امکان تعیین کمّی بعضی از مؤلفه‌های خاص عدم قطعیت اندازه‌گیری وجود دارد. برای مثال، طراحی آزمایش در شکل ۲، تخمین‌های جداگانه‌ی از دو مؤلفه را با نام‌های «نمونه‌برداری» و «آنالیز» ارائه می‌کند. وقتی جزئیات به کارگیری خاص این طرح مورد بررسی قرار می‌گیرند، مشخص می‌شود که عدم قطعیت ناشی از تهیه نمونه فیزیکی، در عنوان عمومی «نمونه‌برداری» گنجانده می‌شود، در حالی که عدم قطعیت ناشی از تهیه شیمیایی نمونه، در عنوان «آنالیز» گنجانده می‌شود. جهت تخمین سهم جداگانه‌ای که هر مرحله خاص وارد می‌کند، چنانچه لازم باشد، امکان اضافه کردن سطح بیشتری از دوبارتکرارها در تهیه فیزیکی، درون طرح آزمایشی وجود دارد [30]. لازم است مراحل دقیقی که در سهم عدم قطعیت اندازه‌گیری گنجانده می‌شوند، به شکل مستند ارائه شوند. بهتر است برای کاربران کم تجربه‌تر اندازه‌گیری‌های آنالیزی، یک مقدار برای کل عدم قطعیت اندازه‌گیری گزارش شده و در پاورقی به این نکته اشاره شود که کدام منابع لحاظ شده‌اند.

۵.۱۴. قابلیت کاربرد تخمین‌ها

۱.۵.۱۴. با توجه به بحث مربوط به تعیین ویژگی اندازه‌ده (بخش ۵.۲)، کسب اطمینان از این که آیا گزارش‌های ارائه شده برای اندازه‌ده شفاف هستند یا نه مهم می‌باشد. همان طور که در بخش ۱۴.۱.۱ مشاهده شد، بخصوص بیان روشن این موضوع که آیا نتیجه و عدم قطعیتش برای یک بخش آزمایشی تک، یک نمونه آزمایشگاهی، کل هدف نمونه‌برداری، یا یک‌سری از اهداف نمونه‌برداری به کار می‌روند یا نه مهم می‌باشد. بر عکس تخمین‌های عدم قطعیت برای اندازه‌گیری آنالیزی، احتمال زیادی وجود دارد که هنگام به کارگیری پروتوکل نمونه‌برداری یکسان برای یک هدف نمونه‌برداری جدید، اندازه‌گیری‌های سطوح مختلف، عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری را ایجاد کنند. لذا، بخصوص هنگامی که دلیلی برای این فرض وجود دارد که میزان ناهمگنی تغییر کرده است، برای اهداف نمونه‌برداری که به طور قابل ملاحظه‌ای متفاوت هستند به تخمین‌های جدید نیاز خواهد بود.

۶.۱۴. تفسیر بیان‌های عدم قطعیت در مقابل حدود

۱.۶.۱۴. نتایج، اغلب جهت ارزیابی انطباق با یک الزام، با تولرانس‌ها یا حدود نظارتی مقایسه می‌شوند. در به کارگیری این مقایسه‌ها، ملاحظه عدم قطعیت مهم می‌باشد. بحث کامل این موضوع خارج از محدوده کاربردی راهنمای حاضر می‌باشد و جزئیات بیشتر در مراجع [1] و [31] قابل دسترسی می‌باشند. اصول پایه عبارتند از:

- تصمیم بگیرید که آیا تصمیم‌گیری به دلیل انطباق، عدم انطباق یا یک رویکرد «خطر مشترک» نیاز دارد یا نه، و سطح مناسبی از اطمینان را تنظیم کنید.
- برای دلیل انطباق، نتیجه و بازه عدم قطعیت آن می‌بایست به طور کامل درون گستره مجاز باشد.
- برای دلیل عدم انطباق، نتیجه و بازه عدم قطعیت آن می‌بایست به طور کامل خارج از گستره مجاز باشد.
- برای رویکردهای خطر مشترک، گستره‌ای برای نتایج اندازه‌گیری قابل قبول بر پایه بازه مجاز در نظر گرفته و آن را طوری تنظیم کنید که احتمال مشخص نرخ پذیرش غلط و نرخ رد غلط در آن لحاظ شود. در این رابطه راهنمای اخیر اطلاعات مفید و کاملی را مطرح می‌کند [32].

جهت اهداف نظارتی، مراجعه به مقررات ویژه کاربردی مهم می‌باشد، چرا که در حال حاضر راهنمای عمومی کاملی که تمام موارد را پوشش دهد، وجود ندارد. برای مثال عموماً، «پذیرش» ماده‌ای که انطباق آن اثبات نشده، به عنوان حالت نا ایمن در نظر گرفته شده و نیاز به رویکرد دلیل انطباق دارد.

با این حال، در اغلب کشورها، تعقیب کیفری جنایی به دلیل روشنی از عدم انطباق نیاز داشته و در این شرایط (برای مثال تعقیب‌های کیفری الکل خون)، معمول این است که دلیل عدم انطباق در سطوح بالای اطمینان بررسی شود.

۱۵. هزینه تخمین عدم قطعیت حاصل از نمونه‌برداری

۱.۱۵. به نظر منطقی می‌رسد که بودجه صحه‌گذاری و کنترل کیفیت نمونه‌برداری، هر دو با هم در برابر هزینه‌های ناشی از تصمیم‌های غلط بر پایه تخمین‌های ناکارآمد عدم قطعیت مورد قضاوت قرار بگیرند. آشکار است که به کارگیری تخمین عدم قطعیت، باعث افزایش هزینه‌های کل اندازه‌گیری خواهد شد. برای مثال، به کارگیری متد دوبارتکرار می‌تواند هزینه نمونه‌برداری را تا ۱۰٪ و هزینه آنالیز را تا ۳۰٪ (یعنی برای به کارگیری طرح متوازن تا ۱۰٪ اهداف نمونه‌برداری به سه آنالیز اضافی لازم می‌باشد) افزایش دهد. یک طرح آزمایشی نامتعادل نیز ممکن است اجرا شود، که در آن تنها یکی از نمونه‌های دوبارتکرار، دو بار آنالیز می‌شود، البته به شرط به کارگیری تیمار آماری مناسب.

با این حال، این افزایش هزینه با اطلاعات اضافی بدست آمده و کاهش ضرر خطرهای احتمالی ناشی از تصمیم‌های غلط که ممکن است بدون دانش عدم قطعیت اتخاذ شده باشند، به طور منطقی قابل توجیه می‌باشد (بخش ۱۶).

۲.۱۵. برآورد هزینه‌های کلی برای متدهای دیگر تخمین عدم قطعیت بسیار مشکل می‌باشد. آزمون‌های نمونه‌برداری بین سازمانی مستلزم تأمین هزینه‌های حداقل هشت مشارکت‌کننده مختلف (برای رسیدن به یک سطح اطمینان قابل قبول [11])

می‌باشد و لذا به احتمال زیاد هزینه‌های آن‌ها بیشتر از هزینه‌های مربوط به متد دوبارتکرار خواهند شد. متدهای مدل‌سازی نیاز به اطلاعات جامع در مورد ماده نمونه‌برداری شده دارند. این مقادیر برای بعضی از مواد که در تعداد زیاد بچ‌ها، نسبتاً یک‌دست می‌باشند، ممکن است به طور کلی به کار گرفته شوند، در نتیجه هزینه‌های رویکرد مدل‌سازی در مقایسه با متدهای تجربی که تعداد بیشتری از اندازه‌گیری‌ها را روی هر بچ انجام می‌دهند، مقرون به صرفه‌تر است. بنابراین، در بحث هزینه‌ها میزانی که تا آن حد، مقدار عدم قطعیت در یک صحه‌گذاری اولیه برای ترکیب یک پروتوکل/ ماده خاص تخمین زده می‌شود، همین طور مدت زمانی که قرار است این مقدار به کمک طرح کنترل کیفیت نمونه‌برداری دائمی، به طور پیوسته پایش و یا به روز شود، نیز می‌بایست لحاظ شود (بخش ۱). لذا، لحاظ کردن کل بودجه صحه‌گذاری و کنترل کیفیت نمونه‌برداری با هم، و قضاوت آن در برابر هزینه‌های ناشی از تصمیم‌های غلط بر پایه تخمین‌های ناکارآمد عدم قطعیت منطقی به نظر می‌رسد.

۱۶. قضاوت در مورد برازش هدف اندازه‌گیری‌ها با استفاده از عدم قطعیت

۱.۱۶. درک صحیح عدم قطعیت نمونه‌برداری می‌بایست در چشم‌انداز وسیع‌تر برازش هدف مطرح و بررسی شود. سه رویکرد جهت تنظیم معیارهای برازش هدف پیشنهاد شده‌اند. رویکرد اول، تنظیم یک حد اختیاری روی مقدار ماکزیمم عدم قطعیت می‌باشد که به عنوان حالت قابل قبول در نظر گرفته می‌شود. این رویکرد به طور گسترده در بخش تجزیه‌ای که یک عدم قطعیت نسبی هدف در آن به کار می‌رود (برای مثال ۱۰٪) مورد استفاده قرار گرفته است. عیب این رویکرد این است که الزاماً با هدف مورد نظری که کاربر به اندازه‌گیری آن نیاز دارد، ارتباط ندارد.

۲.۱۶. رویکرد دوم، مقایسه واریانس ایجاد شده از اندازه‌گیری (نمونه‌برداری و آنالیز) با واریانس اندازه‌گیری‌های بین اهداف نمونه‌برداری متفاوت می‌باشد. وضعیت‌های زیادی وجود دارند که در آن‌ها، هدف اندازه‌گیری‌ها مقایسه غلظت‌های بین اهداف متفاوت می‌باشند، نظیر مورد اکتشاف معدن که در آن هدف، تعیین مکان یک هدف نمونه‌برداری با غلظت بالای عنصر مورد نظر (برای مثال طلا) می‌باشد. یکی از کاربردهای این رویکرد، تنظیم معیار برازش هدف به شکلی می‌باشد که سهم واریانس اندازه‌گیری بیشتر از ۲۰ درصد واریانس کل (تعریف شده در معادله ۲) نباشد [33].

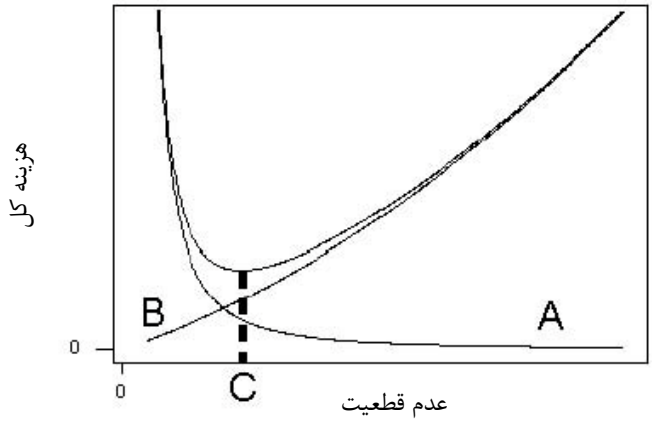
۳.۱۶. رویکرد سوم، که عموماً بیشترین کاربرد را دارد، رویکرد قضاوت برازش هدف اندازه‌گیری می‌باشد که اثر اندازه‌گیری را روی هدف نهایی‌اش در نظر می‌گیرد. تمامی اندازه‌گیری‌های آنالیزی بدین منظور اجرا می‌شوند تا از یک تصمیم حمایت کنند. تصمیم می‌تواند درست یا غلط باشد. تصمیم غلط هزینه‌های مازاد را در پی داشته و یک تصمیم غلط زمانی احتمال وقوع بیشتری دارد که عدم قطعیت زیاد باشد. برای مثال، ساخت یک ماده در برابر ویژگیِ ماکزیمم سطحِ قابل قبول از یک ناخالصی را در نظر بگیرید.[1] هر بچ از ماده برای تعیین مقدار ناخالصی آنالیز می‌شود. یک نتیجه «مثبت غلط» این پیامد را دارد که بچ ماده به شکل غیر ضروری و ظاهراً بخاطر کاستن از سطح غیر قابل قبول ناخالصی، کنار گذاشته و یا دو مرتبه به کار گرفته می‌شود. یک نتیجه «منفی غلط» بدین معنی است که یک بچ ناقص به دست مشتری می‌رسد، وضعیتی که ممکن است مستلزم جبران خسارت مالی باشد. هر دوی این وضعیت‌ها، چنانچه عدم قطعیت بالا باشد، به احتمال زیاد به وقوع خواهند پیوست. با این توضیحات به نظر می‌رسد که اندازه‌گیری می‌بایست طوری انجام شود که عدم قطعیت آن به کمترین مقدار ممکن برسد. با این حال، کاهش عدم قطعیت یک نتیجه اندازه‌گیری مستلزم بالا رفتن سریع هزینه‌ها می‌باشد. قانون مفید در اینجا این است که، جایی که تغییر تصادفی نقشِ برجسته را در عدم قطعیت دارد، هزینه یک اندازه‌گیری به طور معکوس با مربع عدم قطعیت متناسب می‌باشد، لذا یک کاهش در عدم قطعیت با فاکتور ۲ مستلزم افزایش هزینه با فاکتور ۴ می‌باشد.

۴.۱۶. هزینه واقعی یک تصمیم، مجموع هزینه‌های اندازه‌گیری و هزینه‌های اضافی تصمیم‌های غلط می‌باشد. از توضیح بالا می‌توان مشاهده کرد که این مجموع در سطوح خاصی از عدم قطعیت (شکل ۶) دارای یک مقدار حداقل بوده و مقدار این عدم قطعیت تعریف برازش هدف می‌باشد.

---

۱. این مفهوم به طور یکسان برای وضعیت‌هایی که برای مواد، حداقل غلظت‌های آنالیت تنظیم می‌شوند نیز کاربرد دارد. در هر حالت مفاهیم «انطباق غلط» و «عدم انطباق غلط» کاربرد دارند.

شکل ۶: طرح کلی وابستگی هزینه کل به عدم قطعیت اندازه‌گیری



خط A هزینه‌های اندازه‌گیری را نشان می‌دهد. خط B، هزینه‌های تصمیم‌های غلط را نشان می‌دهد. مجموع این دو خط (هزینه کل که در بالاترین خط نشان داده شده) حداقل هزینه را در نقطه C، نشان می‌دهد که آن عدم قطعیتی می‌باشد که می‌تواند به عنوان برازندگی هدف لحاظ شود.

۵.۱۶. تخصیص بهینه منابع بین آنالیز و نمونه‌برداری نیز از لحاظ هزینه در خور توجه می‌باشد. حتی یک ملاحظه مقدماتی (بدون لحاظ کردن هزینه‌ها) نشان می‌دهد که عدم قطعیت‌های نمونه‌برداری و آنالیز می‌بایست به طور تقریبی بالانس شوند. برای مثال اگر عدم قطعیت‌های نمونه‌برداری و آنالیز به ترتیب ۱۰ و ۳ هستند، عدم قطعیت کل اندازه‌گیری، $\sqrt{10^2+3^2} = 10.4$ خواهد شد. در اینجا عدم قطعیت کل چندان تحت تأثیر کاهش عدم قطعیت آنالیز قرار نمی‌گیرد و چنانچه مقدار آن (برای مثال) به ۱ واحد کاهش یابد، عدم قطعیت کل به مقدار $\sqrt{10^2+1^2} = 10.05$ کاهش خواهد یافت که یک تغییر جزئی می‌باشد. رویکرد پیچیده‌تر، هزینه‌های متفاوت آنالیز و نمونه‌برداری را لحاظ می‌کند. اگر هزینه‌های واحد نمونه‌برداری و آنالیز برای یک سطح مشخص و یکسان از عدم قطعیت A و B باشد، نسبت بهینه عدم قطعیت نمونه‌برداری $u_{\text{نمونه‌برداری}}$ به عدم قطعیت آنالیزی $u_{\text{آنالیزی}}$ با معادله زیر داده می‌شود:

$$\frac{u_{\text{نمونه‌برداری}}}{u_{\text{آنالیزی}}} = \left(\frac{A}{B}\right)^{\frac{1}{4}}$$

این نسبت، حداقل هزینه برای عدم قطعیت کل معین، $\sqrt{u_{samp}^2 + u_{anal}^2}$ و یا به عبارت دیگر، حداقل عدم قطعیت را برای یک هزینه معین ارائه می‌کند [34]. متدهای اصلاح عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری در پیوست E بحث می‌شوند. هر چند اجرای عملیات در «حداقل هزینه کل» همیشه قابل دسترسی و یا الزامی نمی‌باشد.

۱۷. الزامات برنامه نمونه‌برداری و استراتژی‌های اندازه‌گیری

۱.۱۷. کارشناسی و مشاوره

همان طور که بخش ۴ نشان می‌دهد، فرایندهای نمونه‌برداری و آنالیزی، گستره‌ای از فعالیت‌ها را شامل می‌شوند. اغلب بخش‌های مختلف فرایند به پرسنل مختلف سپرده شده که ممکن است دانش بسیار متفاوتی از اهداف و مهمتر از آن، شناخت متفاوت از اثر بخش‌های مختلف در فرایند داشته باشند. عموماً تمام اشخاص درگیر ممکن است تنها شناخت نسبی از بعضی بخش‌های پروسه داشته و فقط عده کمی قادر می‌باشند در مورد کل پروسه، راهنمایی‌های لازم را ارائه کنند. لذا مهم است که طراحان نمونه‌برداری، شیمیدان‌های تجزیه‌ای را درگیر کار کرده و هر جا که امکان داشته باشد در برنامه نمونه‌برداری از تکنسین‌های نمونه‌برداری باتجربه استفاده شود. همچنین در اغلب شرایط استفاده از متخصصین آمار عاقلانه به نظر می‌رسد. تصمیم‌گیرنده‌ها (یعنی مدیران تجاری و کسانی که روی نتایج فعالیت‌های نمونه‌برداری کار می‌کنند) نیز می‌بایست در

برنامه‌ریزی برای کاربردهای جدید مشارکت داشته باشند. از سوی دیگر، جایی که هدف یک پروتوکل، تایید یک دستورالعمل باشد، موضوع می‌بایست با مسئولان نظارتی نیز در میان گذاشته شود.

هر چند اصول این راهنما به طور گسترده قابل کاربرد می‌باشند، با این حال، راهنمایی کارشناس آمار همیشه مفید بوده و در بعضی شرایط حتی می‌بایست به عنوان یک امر ضروری لحاظ شود. این شرایط شامل موارد زیر می‌باشند:

- جایی که توزیع‌های فراوانی مورد انتظار یا مشاهده شده نرمال نباشند، برای مثال جایی که نتایج شامل بیش از ۱۰٪ داده‌های انحرافی بوده یا جایی که نتایج، توزیع‌های نامتقارن قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهند.
- وقتی پیامدهای اجتماعی یا مالی به تخمین قابل اطمینان از عدم قطعیت بستگی داشته باشند.
- جایی که به بازه‌های اطمینان برای تخمین‌های عدم قطعیت نیاز بوده و یا وقتی که به طرح‌های نمونه‌برداری پیچیده روی نتایج اندازه‌گیری نیاز باشد.
- جایی که استراتژی نمونه‌برداری پیچیده‌تر از نمونه‌برداری تصادفی ساده با اندازه‌گیری‌های تکراری می‌باشد، برای مثال، در به کارگیری نمونه‌برداری لایه لایه.

۲.۱۷. اجتناب از بایاس نمونه‌برداری

متدهای توصیف شده در این راهنما برای ثبت و تعیین تغییرپذیری نمونه‌برداری مناسب می‌باشند، اما تنها متدهای پیچیده‌تر می‌توانند عدم قطعیت‌های مرتبط با بایاس احتمالی در نمونه‌برداری را ارزیابی کنند. بخاطر همین، جهت به حداقل رساندن منابع احتمالی بایاس به توجه خاصی نیاز می‌باشد. این منابع، شامل بایاس احتمالی مرتبط با نمونه‌برداری دیفرانسیلی ناشی از اندازه ذره، دانسیته یا آهنگ جریان، بایاس در انتخاب نقاط نمونه‌برداری، اثر تجهیزات نمونه‌برداری مختلف و غیره می‌باشد. چنانچه ثابت شود این فاکتورها به طور کافی تحت کنترل نبوده و یا در یک پروتوکل نمونه‌برداری به طور کامل تعریف نشده باشند، در اجرای روش‌شناسی نمونه‌برداری می‌بایست مهارت خاصی به کار گرفته شود.

۳.۱۷. برنامه‌ریزی برای تخمین عدم قطعیت

تمرین‌های نمونه‌برداری، جهت ارزیابی عدم قطعیت نتایج، همیشه می‌بایست پیش‌بینی‌های لازم برای تدارک حداقل چند نمونه تکراری و اندازه‌گیری را داشته باشند.

۴.۱۷. معیارهای برازش هدف

به طور ایده‌آل برنامه‌ریزی می‌بایست با ایجاد طرح روشنی از معیارهای برازش هدف و لحاظ کردن هزینه‌ها و عدم قطعیت‌های نمونه‌برداری و آنالیز شروع شود. این موارد یا از قبل معلوم بوده و یا می‌بایست به طور منطقی تعیین شوند. بخش ۱۶ راهنمایی‌های لازم در رابطه با این که چطور هزینه نمونه‌برداری و آنالیزی می‌تواند بهینه شود را ارائه می‌دهد.

۵.۱۷. استفاده از داده‌های صحه‌گذاری قبلی

عدم قطعیت‌های اصلی مرتبط با اندازه‌گیری‌های آنالیزی، اغلب هنگام آنالیز، یا بر اساس صحه‌گذاری متد آنالیزی، یعنی پروسه‌ای که قبل از قابل استفاده شدن متد اجرا می‌شود، تخمین زده می‌شوند. لذا به این موضوع که آیا تغییرپذیری مشاهده شده به عنوان بخشی از آزمایش نمونه‌برداری می‌بایست جایگزین و یا اطلاع‌رسانی شود و یا خیلی ساده به عنوان یک بازبینی دائمی به کار رود یا خیر، همین‌طور به عدم قطعیت اندازه‌گیری آنالیزی ارزیابی شده با استفاده از اطلاعات قبلی نیز می‌بایست رسیدگی شود. با در نظر گرفتن این مسأله می‌بایست به این نکته توجه شود که تغییرپذیری مشاهده شده حین یک‌سری از آنالیزها در دوره زمانی نسبتاً کوتاه به ندرت برای تخمین عدم قطعیت کافی می‌باشد. معمولاً مطالعات طولانی مدت، بیشتر قابل اعتماد می‌باشند. از این رو، اعتماد بر داده‌های صحه‌گذاری قبلی می‌تواند ایمن‌تر باشد، مگر این که تغییر مشاهده شده به طور معناداری بالاتر باشد. عدم قطعیت‌های مرتبط با تغییرپذیری نمونه‌برداری، بخصوص جایی که یک برنامه نمونه‌برداری طولانی مدت طرح‌ریزی و اجرا شود، می‌توانند از قبل تخمین زده شوند. تحت این شرایط، معمولاً رسیدن به یک تخمین اولیه از عدم قطعیت نمونه‌برداری عاقلانه به نظر می‌رسد. آن گاه مطالعات در حال اجرا می‌توانند به عنوان بازبینی جهت اعتبار

پیوسته تخمین عدم قطعیت به کار گرفته شوند. برای مثال، استفاده از اصول کنترل کیفیت داخلی که در بخش ۱۳ بحث شد، می‌تواند در این زمینه مؤثر واقع شود.

۶.۱۷. قابلیت پذیرش عدم قطعیت نمونه‌برداری

قبل از گزارش اندازه‌گیری‌ها می‌بایست برآورد شود که آیا اندازه‌گیری‌ها قابل پذیرش و مطابق با اهداف کیفیتی تنظیم شده برای عدم قطعیت کل و مؤلفه نمونه‌برداری آن هستند یا خیر، و دیگر آن که آیا در این اندازه‌گیری‌ها بعضی از معیارهای برازش هدف برای نتایج رعایت شده‌اند یا خیر.

پیوست A: مثال‌ها

مقدمه

مؤثرترین شیوه در توصیف روش‌شناسی‌های توضیح داده شده در متن اصلی این راهنما، استفاده از مثال‌های کار شده می‌باشد. طرح این مثال‌ها به منظور پوشش‌دهی تمام شرایط نمی‌باشد و هدف آن نشان دادن این نکته است که چطور اصول عمومی مطرح شده می‌توانند برای وضعیت‌های گوناگون در بخش‌های مختلف به کار گرفته شوند. این بخش‌ها، شامل بخش غذایی (تولید و خرده‌فروشی)، خوراک دام و بخش زیست‌محیطی (آب و خاک) می‌باشند. مثال‌ها همگی دارای ساختار مشخصی بوده و جهت کمک به فهم و مقایسه آن‌ها با یکدیگر، از فرمت پایه یکسان در آن‌ها استفاده شده است.

مثال A1: نیترات در کاهوی پرورشی گلخانه‌ای

تخمین عدم قطعیت			اندازه‌ده			
آماره‌ها	طرح	هدف	هدف(های) نمونه‌برداری	بخش / ماتریکس	واحد	آنالیت / تکنیک
ANOVAی استوار	تجربی ـ متد دوبارتکرار	عدم قطعیت اندازه‌گیری کل، نمونه‌برداری و آنالیز	یک بِی[1] کاهوی پیچ پرورشی گلخانه	غذا / کاهو	$mgkg^{-1}$ به شکل دریافتی	نیترات / استخراج آب داغ و تعیین با HPLC

۱. محدوده مطالعه

تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری و سهم‌های ناشی از نمونه‌برداری و آنالیز، جهت پایش روتین کاهوی پرورشی گلخانه‌ای با استفاده از یک پروتوکل نمونه‌برداری استاندارد.

۲. سناریو و هدف نمونه‌برداری

نیترات برای سلامتی گیاه ضروری می‌باشد، با این حال، نگرانی‌هایی در مورد سلامتی انسان در رابطه با خوردن مقادیر بالای نیترات وجود دارد. غلظت‌های نیترات در کاهو به طور منظم با الزامات EC در خط پایش می‌شوند. تخمین‌های غلظت برای هر بِی از هر ۲۰۰۰۰ هِد[2] کاهو انجام شده و نتیجه بدست آمده برای هر بِی به طور منفرد در ارزیابی انطباق با دستورالعمل مرتبط مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین بجای این که هدهای جدا از هم کاهو به عنوان یک هدف نمونه‌برداری لحاظ شوند، از هر بِی به عنوان یک هدف نمونه‌برداری استفاده می‌شود. تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری جهت مقایسه قابل اعتماد غلظت‌های نیترات اندازه‌گیری شده در برابر حد آستانه نظارتی اروپایی [35] ($4500mgkg^{-1}$)، مطرح می‌باشد.

۳. پروتوکل نمونه‌برداری

پروتوکل پذیرفته شده برای این هدف تعریف می‌کند که یک نمونه مرکب از ۱۰ هِد کاهوی چیده شده از هر بِی کاهو تهیه می‌شود [36]. کاهوها با راه رفتن به شکل حرف W یا شکل تاس پنج نقطه‌ای از درون بِی مورد بررسی انتخاب می‌شوند. این پروتوکل بدون لحاظ کردن اندازه برای تمام بِی‌ها به کار می‌رود. نمونه‌ها صحیح برداشته شده و در صندوق‌های سرد حاوی یخ نگهداشته شده و تا حداکثر ۲۴ ساعت پس از نمونه‌برداری به آزمایشگاه تجزیه طرف قرارداد منتقل می‌شوند.

۴. طرح مطالعه ـ متد دوبارتکرار (بخش ۲.۴.۹)

حداقل هشت هدف جهت گنجاندن در پروتوکل تخمین عدم قطعیت انتخاب شدند. برای هر یک از این بِی‌ها یک نمونه ۱۰ هِدی ثانویه (S2)، علاوه بر نمونه روتین (S1) برداشته شد. این نمونه دوبارتکرار به شکلی برداشته شد که بتواند تغییر ناشی از اثر ابهام در پروتوکل نمونه‌برداری (برای مثال تعیین مکان شروع طرح W و جهت‌گیری آن) را نشان دهد.

---

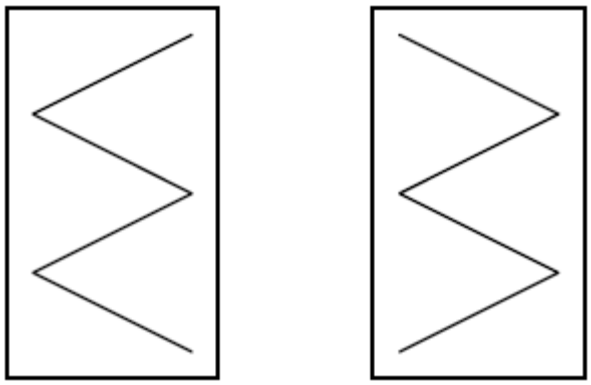
۱. bay: به مکان یا محفظه و یا مخزن پرورش کاهو یا به عبارت ساده‌تر به همان گلخانه اشاره دارد که می‌توان آن را معادل بچ نیز در نظر گرفت. [مترجم]

۲. head: در گیاه‌شناسی معمولاً به معنای برگ‌ها، کلاه‌پرک، سَر، خوشه و سنبله می‌باشد که در اینجا به همان قطعه کاهوی چیده شده اشاره دارد. [مترجم]

۵. نمونه‌برداری و آنالیز در آزمایشگاه

نمونه‌های اولیه موقع دریافت در آزمایشگاه منجمد بودند. یک کاهو (جزء افزایشی) از هر ۱۰ نمونه‌ی هِد به چهار ربع برابر برش داده شده و دو ربع نگه داشته می‌شود. این کار برای هر ۱۰ جزء افزایشی در نمونه تکرار می‌شود. ۲۰ ربع حاصل درون یک پروسسور هوبارت قرار داده و خیسانده شده تا نمونه مرکب حاصل شود. دو بخش آزمایشی آنالیزی (10g) برداشته می‌شود. هر بخش آزمایشی با استفاده از آب داغ تحت استخراج قرار گرفته و غلظت نیترات با HPLC (آشکارساز UV) تعیین شد. نمونه‌های کنترل کیفیتی (بازیابی نشانه)، همزمان با نمونه‌های واقعی آنالیز شدند. بایاس آنالیزی معناداری تشخیص داده نشد و در نتیجه تصحیح بایاس برای داده‌های حاصل نیز غیر ضروری تشخیص داده شد. مقادیر اندازه‌گیری خام برای تخمین عدم قطعیت به شکل مناسبی گرد شده و هیچ گونه پنهان‌کاری در مورد مقادیر کمتر از صفر یا حد تشخیص انجام نشد.

شکل A1.1: مثال «متد دوبارتکرار»



مثال این که چطور متد دوبارتکرار می‌تواند به کار رود. پروتوکل، استفاده از طرح W را قید می‌کند، اما چیزی در مورد مکان یا وضع جهت‌گیری نمی‌گوید. طرح «W» به احتمال زیاد می‌تواند از راست یا از چپ شروع شود. برای ایجاد یک نمونه مرکب برای یک هدف، ۱۰ هِد در امتداد طرح W برداشته می‌شوند.

۶. نتایج

بهترین تخمین‌های غلظت نیترات در هر هشت مکان هدف در جدول A1.1 نشان داده شده است.

جدول A1.1 اندازه‌گیری‌های غلظت نیترات ($mgkg^{-1}$) در هشت نمونه دوبارتکرار شده. نمونه‌های دوبارتکرار به ترتیب با S1 و S2 برچسب‌گذاری شدند. به طور مشابه، آنالیزهای دوبارتکرار نیز با A1 و A2 برچسب‌گذاری شدند. از این رو DS1A2 (مقدار $4754mgkg^{-1}$) آنالیز ۲، از نمونه ۱ و هدف نمونه‌برداری D می‌باشد.

Sample target	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A	3898	4139	4466	4693
B	3910	3993	4201	4126
C	5708	5903	4061	3782
D	5028	4754	5450	5416
E	4640	4401	4248	4191
F	5182	5023	4662	4839
G	3028	3224	3023	2901
H	3966	4283	4131	3788

قبل از به کارگیری متدهای آماری، بررسی داده‌ها جهت اطمینان از سطوح کلی تغییرپذیری، مفید می‌باشد. دوبارتکرارهای

آنالیزی (برای مثال BS1A1 و BS1A2) به طور کلی درون فاصله $300mgkg^{-1}$ از یکدیگر قرار گرفته، و بیانگر دقت آنالیزی کمتر از ۱۰٪ می‌باشند. دوبارتکرارهای نمونه (برای مثال DS1 و DS2) توافق کمتری با یکدیگر دارند، با این حال به طور کلی با مقدار کمتر از ۲۰٪ از یکدیگر اختلاف دارند. با این حال، یک هدف (C) اختلاف بزرگتر را نشان داده و بیانگر یک مقدار انحرافی می‌باشد.

تعیین کمّی مؤلفه تصادفی عدم قطعیت اندازه‌گیری و دو تا از مؤلفه‌های اصلی آن (نمونه‌برداری و آنالیز) با استفاده از آنالیز استوار واریانس (RANOVA، ضمیمه C3، با خروجی شکل A.1.2) انجام شد. در اینجا از ANOVAی استوار استفاده می‌شود، چرا که در این محیط کنترل شده نسبی، اهداف انحرافی وجود داشته و بجای این که منعکس‌کننده آماره جمعیتی اصلی باشند، بیشتر به شکل بی‌نظمی خود را نشان خواهند داد و چون این روش به عنوان یک اقدام احتیاطی در برابر داده‌های انحرافی آنالیزی به شمار می‌آید، لذا از آن استفاده شد.

نکته: جایی که داده‌های انحرافی ظاهری به عنوان بخشی از جمعیت نوعی جزءهای افزایشی نمونه‌برداری یا اهداف ناشی شوند، *نمی‌بایست* از متدهای استوار استفاده کرد، مگر این که به کارگیری ویژه آن، توزیع‌های غیرنرمال را برای بخشی از ساختار خطای فرضی به حساب آورد.

شکل A1.2

نتایج ANOVAی کلاسیک

میانگین = 4345.5625

انحراف استاندارد (کل) = 774.5296

مجموع مربعات =	1257713	4471511	351320
	بین ـ هدف	نمونه‌برداری	آنالیز
انحراف استاندارد	556.2804	518.16089	148.18063
درصد واریانس	51.583582	44.756204	3.6602174

نتایج ANOVAی استوار

میانگین = 4408.3237

انحراف استاندارد (کل) = 670.57617

	بین ـ هدف	نمونه‌برداری	آنالیز	اندازه‌گیری
انحراف استاندارد	565.39868	319.04834	167.94308	360.5506
درصد واریانس	71.090791	22.636889	6.2723172	28.909209
عدم قطعیت نسبی (در اطمینان 95%)	-	14.474814	7.6193626	16.357719

خروجی ANOVA برای داده‌های تولیدی از یک طرح آزمایشی متوازن (n =8، جدول A1.1) را تشکیل می‌دهد. هر دو تخمین کلاسیک و استوار برای مقایسه ارائه شده‌اند. تخمین‌های انحراف استاندارد برای «بین ـ هدف» ($s_{between-target}$)، «درون ـ هدف» (s_{samp}) و آنالیز شیمیایی ـ درون (s_{anal}) محاسبه می‌شوند. نتایج، همانند داده‌های ورودی به شکل واحدهای یکسان غلظت (یعنی $mgkg^{-1}$ در این مورد) هستند.

استخراج تخمین‌های استوار از این خروجی، مقادیر زیر را می‌دهد:

$$s_{samp} = 319.05 mgkg^{-1}$$
$$s_{anal} = 167.94 mgkg^{-1}$$

معادله (۱) می‌تواند برای محاسبه زیر مورد استفاده قرار گیرد:

$$s_{\text{اندازه‌گیری}} = \sqrt{\left(s^2_{\text{نمونه‌برداری}} + s^2_{\text{آنالیز}}\right)} = 360.55 mgkg^{-1}$$

این مقدار می‌تواند به عنوان تخمین مؤلفه تصادفی عدم قطعیت استاندارد (u) مورد استفاده قرار گیرد. عدم قطعیت نسبی بسط‌یافته با معادله ۳ به شکل زیر ارائه می‌شود:

$$u_{\text{اندازه‌گیری}}' = 200 * \frac{360.55}{4408} = 16.4\% \quad \text{(از مقدار غلظت)}$$

برای نمونه‌برداری تنها، عدم قطعیت نسبی بسط‌یافته (مؤلفه تصادفی) به طور مشابه با معادله زیر داده می‌شود:

$$u_{\text{نمونه‌برداری}}' = 200 * \frac{319.05}{4408} = 14.5\%$$

برای مقایسه عدم قطعیت بسط‌یافته برای سهم آنالیزی (مؤلفه تصادفی) در معادله زیر داریم:

$$u_{\text{آنالیز}}' = 200 * \frac{167.94}{4408} = 7.6\%$$

این مقدار، کمتر از حدود نرمال تنظیم شده در کنترل کیفیت تجزیه‌ای داخلی (برای مثال ۱۰٪) می‌باشد.

از نظر آماری تخمین‌های بازیابی آنالیزی متفاوت از بازیابی ۱۰۰٪ نبودند (یعنی هیچ گونه بایاس آنالیزی تشخیص داده نشد). بنابراین برای این مثال، نیازی به محاسبه اضافی عدم قطعیت مرتبط با بایاس آنالیزی نبود.

۷. اظهار نظر

این تخمین عدم قطعیت، هیچ گونه تخمین مرتبط با بایاس نمونه‌برداری احتمالی را شامل نمی‌شود.

۸. ارزیابی برازش هدف این اندازه‌گیری‌ها

قضیه برازش هدف ابتدا بر اساس درصد واریانس کل بررسی شد (بخش ۲.۱۶). هنگام استفاده از RANOVA، برنامه حساب می‌کند که تا چه مقدار واریانس آنالیزی و (یا نمونه‌برداری) بین ـ هدف و درون ـ هدف در واریانس کل (به شکل درصد) شرکت می‌کند (شکل A1.2).

برای این مطالعه نیترات در کاهو، ماکزیمم سهم در واریانس کل از تغییرپذیری بین ـ هدف (71.1%) ناشی می‌شود. با ترکیب سهم‌های نمونه‌برداری (22.6%) و آنالیزی (6.3%)، آشکار است که پروسه اندازه‌گیری مرکب تا 28.9% در واریانس کل سهم دارد. این مقدار اندکی بزرگتر از مقدار ایده‌آل ۲۰٪ می‌باشد. از این واریانس اندازه‌گیری، نمونه‌برداری، فاکتور غالب بوده و مسئول 78.2% از واریانس اندازه‌گیری می‌باشد.

برازش هدف همچنین می‌تواند با استفاده از روش‌شناسی عدم قطعیت بهینه شده ارزیابی شود. در این متد، ارزیابی برازش هدف بر اساس ملاحظات مالی انجام می‌گیرد (بخش ۳.۱۶) [37]. در این مورد می‌توان نشان داد که یک افزایش از ۱۰ هِد تا یک نمونه مرکب ۴۰ هِدی برای تحقق برازش هدف لازم می‌باشد (ضمیمه E، و [38]).

۹. گزارش‌دهی و تفسیر

برای هر بِی کاهو (هدف نمونه‌برداری)، غلظت نیترات از نمونه مرکب ۱۰ هِدی با مقدار حد آستانه ($4500 mgkg^{-1}$) قابل

مقایسه می‌باشد. هر غلظت نیترات می‌بایست با عدم قطعیت اندازه‌گیری (16.4% از مقدار اندازه‌گیری شده) جدول A1.2 گزارش شود. تفسیر این که آیا هر بچ بر اساس اندازه‌گیری و عدم قطعیتش از مقدار آستانه تجاوز می‌کند یا نه، بستگی به نحوه بیان آن در مقررات مربوطه دارد [32].

۱۰. خلاصه

عدم قطعیت اندازه‌گیری		
کل	**آنالیز**	**نمونه‌برداری**
16.4%	7.6%	14.5%

جدول A1.2

Sample target	S1A1	Expanded Uncertainty
A	3898	639.3
B	3910	641.2
C	5708	936.1
D	5028	824.6
E	4640	761.0
F	5182	849.8
G	3028	496.6
H	3966	650.4

غلظت نیترات مرتبط با S1A1 (نمونه روتین) با عدم قطعیت اندازه‌گیری مرتبط نشان داده شده (محاسبه شده از U = 16.4%) است. به عنوان یک مثال، هدف F دارای مقدار اندازه‌ده (یا مقدار واقعی) بین $4332 mgkg^{-1}$ و $6032 mgkg^{-1}$ می‌باشد.

مثال A2: غلظت سرب در خاک سطحی آلوده

تخمین عدم قطعیت			اندازه‌ده			
آماره‌ها	طرح	هدف	هدف(های) نمونه‌برداری	بخش / ماتریکس	واحد	آنالیت / تکنیک
ANOVA استوار	تجربی ـ متد دوبارتکرار	عدم قطعیت اندازه‌گیری کل نمونه‌برداری و آنالیز	۱۰۰ هدف، هر یک به مساحت 30 m × 30 m به عمق 0-150 mm	محیط زیستی / خاک رویی	$mgkg^{-1}$ بر اساس وزن خشک	سرب کل / ICP-AES

۱. محدوده مطالعه

تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری و سهم‌های ناشی از نمونه‌برداری و آنالیز در هر یک از ۱۰۰ هدف نمونه‌برداری مختلف در یک مکان و استفاده از یک پروتوکل نمونه‌برداری مرسوم.

۲. سناریو و هدف نمونه‌برداری

بررسی در یک مکان ۹ هکتاری به عنوان بخشی از ارزیابی زمین برای ساخت مجتمع مسکونی احتمالی در آینده انجام شد. مشخص شده که مهمترین عنصر آنالیت برای ارزیابی خطر سلامتی انسان عنصر سرب می‌باشد. تخمین غلظت سرب و عدم قطعیت اندازه‌گیری برای هر ۱۰۰ هدف نمونه‌برداری جهت مقایسه غلظت سرب در خاک با حد آستانه نظارتی ملی ($450mgkg^{-1}$) نیاز بود.

۳. پروتوکل نمونه‌برداری

یکصد نمونه از خاک رویی (عمق اسمی ـ 0-150 mm) به کمک مته دستی نمونه‌برداری خاک (قطر 25 mm) از ۱۰۰ مکان مختلف برداشته شد. این مکان‌ها روی یک شبکه منظم و با فاصله بین نمونه‌ای 30 m (جدول A2.1) توزیع شده‌اند و بنابراین هر یک نماینده یک مساحت 30 m در 30 m می‌باشند. عملیات نقشه‌برداری به کمک متر نواری و جهت‌یاب انجام شد.

۴. طرح مطالعه ـ متد دوبارتکرار (بخش ۲.۴.۹)

ده تا از نمونه‌ها (یعنی ۱۰٪ از تعداد کل)، در مکان‌های انتخاب شده تصادفی، به شکل دوبارتکرار و استفاده از طرح متوازن (شکل ۲) نمونه‌برداری شدند. نمونه‌های دوبارتکرار در فاصله 3 m از نمونه اولیه و در جهت تصادفی برداشته شدند. هدف این کار منعکس کردن ابهام در پروتوکل نمونه‌برداری، یعنی عدم قطعیت در تعیین مکان هدف نمونه‌برداری (برای مثال، خطای نقشه‌برداری) همین طور اثر ناهمگنی مقیاس کوچک در غلظت اندازه‌گیری شده درون هدف معین می‌باشد. ۶ ماده مرجع گواهی‌دار خاک (CRM) برای تخمین بایاس آنالیزی در گستره‌ای از غلظت انتخاب شدند.

۵. نمونه‌برداری و آنالیز در آزمایشگاه

نمونه‌های اولیه در آون و دمای $60°C$ طی یک شب خشکانده شده، بعد کلوخه‌ها از هم جدا و طوری الک شدند تا ذرات با اندازه دانه طبیعی بزرگتر از 2 mm (بر اساس تعریف خاک) از بقیه خاک جدا شوند. نمونه‌های الک شده (2 mm >) همگی آسیاب ($95\% < 100\mu m$) و بعد مخلوط شدند. بخش‌های آزمایشی 0.25 g برای انحلال با اسید نیتریک و اسید پرکلریک، قبل از تعیین سرب با ICP-AES [39]، برداشته شدند. اندازه‌گیری‌ها تحت کنترل کیفیت آنالیزی کامل (AQC) قرار داشته و جایی که مقادیر به طور آماری متفاوت از صفر بودند، برای غلظت‌های بلانک واکنشگر تصحیح شدند. هیچ یک از مقادیر

اندازه‌گیری خام استفاده شده برای تخمین عدم قطعیت گرد نشده و هیچ گونه پنهان‌کاری در مورد مقادیر کمتر از صفر یا حد تشخیص نیز انجام نشد.

۶. نتایج

بهترین تخمین‌های غلظت سرب در هر یک از ۱۰۰ مکان هدف به شکل یک نقشه (جدول A2.1) نشان داده شدند.

جدول A2.1: غلظت‌های سرب اندازه‌گیری شده در هر هدف روی شبکه نمونه‌برداری ($mgkg^{-1}$) با استفاده از شبکه نمونه‌برداری منظم در مختصات واقعی نشان داده شده‌اند (فاصله 30 m). آن‌ها میزان بالای تغییرپذیری بین ـ مکان‌ها را با فاکتور تقریبی ۱۰ نشان می‌دهند. تغییرپذیری درونِ ۱۰ مورد از این مکان‌ها که به شکل تصادفی انتخاب شدند (یعنی، A4، B7، C1، D9، E8، F7، G7، H5، I9 و J5) برای تخمین عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری (جدول A2.2)، استفاده شدند. این تغییر درون ـ هدف قابل ملاحظه است (برای مثال با فاکتور ۲). هر چند در مقایسه با تغییرپذیری بین ـ هدف به میزان چشمگیری کمتر می‌باشد.

Row	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	474	287	250	338	212	458	713	125	77	168
2	378	3590	260	152	197	711	165	69	206	126
3	327	197	240	159	327	264	105	137	131	102
4	787	207	197	87	254	1840	78	102	71	107
5	395	165	188	344	314	302	284	89	87	83
6	453	371	155	462	258	245	237	173	152	83
7	72	470	194	82.5	162	441	199	326	290	164
8	71	101	108	521	218	327	540	132	258	246
9	72	188	104	463	482	228	135	285	181	146
10	89	366	495	779	60	206	56	135	137	149

جهت تخمین عدم قطعیت، چهار اندازه‌گیری از طرح متوازن برای هر ۱۰ هدف نمونه انتخاب شده و دوبارتکرار، استفاده شد (جدول A2.2). با بررسی چشمی داده‌ها، امکان ارزیابی کیفی اولیه از اهمیت نسبی دو منبع عدم قطعیت اندازه‌گیری میسّر می‌باشد. سطح توافق پایین بین مقادیر غلظت ناشی از بعضی از دوبارتکرارهای نمونه، نشانگر سطح بالای عدم قطعیت نمونه‌برداری (برای مثال S1 در مقایسه با S2 برای هدف «D9») می‌باشد. با این حال، به طور کلی توافق بین دوبارتکرارهای آنالیزی (A1 و A2) برای اکثر نمونه‌ها (اختلاف ۱۰٪>) بهتر از توافق بین دوبارتکرارهای نمونه می‌باشد.

جدول A2.2: اندازه‌گیری غلظت ($mgkg^{-1}$) سرب روی ۱۰ نمونه دوبارتکرار شده از کل ۱۰۰ هدف در یک بررسی از زمین آلوده (جدول A2.1)، نمونه‌های دوبارتکرار دارای برچسب S1 و S2 می‌باشند، به همین ترتیب، آنالیزهای دوبارتکرار دارای برچسب A1 و A2 می‌باشند. D9S1A2 (مقدار $702mgkg^{-1}$) آنالیز ۲، از نمونه ۱ و از هدف نمونه‌برداری D9 می‌باشد. مقادیر برای شفافیت گرد شده و برای محاسبات بعدی استفاده شده‌اند، هر چند عموماً مقادیر گرد نشده برای این محاسبات ترجیح داده می‌شوند.

Sample target	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A4	787	769	811	780
B7	338	327	651	563
C1	289	297	211	204
D9	662	702	238	246
E8	229	215	208	218
F7	346	374	525	520
G7	324	321	77	73
H5	56	61	116	120
I9	189	189	176	168
J5	61	61	91	119

تعیین کمّی مؤلفه تصادفی عدم قطعیت اندازه‌گیری و دو مؤلفه اصلی آن (نمونه‌برداری و آنالیز) با استفاده از آنالیز استوار (RANOVA) انجام شد، که خروجی نوعی در شکل A2.1 نشان داده شده است. برای محاسبه مقادیر انحرافی که در این داده‌ها آشکار هستند (برای مثال، هدف A4، دوبارتکرار نمونه D9S1/S2، و دوبارتکرار آنالیز B7S2A1/A2) و دیگر مجموعه داده‌های مشابه (نکته در مثال A1، بخش ۶ را نگاه کنید) از آماره استوار استفاده شد. تخمین‌های عدم قطعیت با فرض این که عدم قطعیت به طور معناداری در این گستره غلظت تغییر نمی‌کند روی ۱۰ هدف معدل‌گیری شدند. عدم قطعیت در عبارت‌های نسبی بیان شده تا در این گستره غلظت قابل کاربرد باشد (بخش ۳.۱۴).

با استخراج تخمین‌های استوار از این خروجی داریم:

$$s_{\text{نمونه‌برداری}} = 123.8 mgkg^{-1}$$

$$s_{\text{آنالیز}} = 11.1 mgkg^{-1}$$

معادله ۱ می‌تواند برای محاسبه:

$$s_{\text{اندازه‌گیری}} = \sqrt{\left(s^2_{\text{نمونه‌برداری}} + s^2_{\text{آنالیز}}\right)} = 124.3 mgkg^{-1}$$

استفاده شود. این مقدار می‌تواند به عنوان تخمین مؤلفه تصادفی عدم قطعیت استاندارد (u) به کار رود. عدم قطعیت نسبی بسط‌یافته با معادله ۳ و فاکتور پوششی ۲ به شکل زیر ارائه می‌شود:

$$U_{meas'} = 200 * \frac{124.3}{297.3} = 83.63\% \quad \text{(از مقدار غلظت)}$$

به شکل مشابه برای نمونه‌برداری تنها، عدم قطعیت نسبی بسط‌یافته (مؤلفه تصادفی) داریم:

$$u_{samp'} = 200 * \frac{123.8}{297.3} = 83.29\%$$

جهت مقایسه عدم قطعیت بسط‌یافته برای سهم آنالیزی (مؤلفه تصادفی) داریم:

$$u_{anal'} = 200 * \frac{11.1}{297.3} = 7.5\%$$

این مقدار کمتر از حدود نوعی تنظیم شده در کنترل کیفیت آنالیزی داخلی (برای مثال ۱۰٪) می‌باشد.

شکل A2.1: خروجی ANOVA برای داده‌های ایجاد شده از یک طرح آزمایشی متوازن (جدول A2.2 و n = 10)

نتایج ANOVAی کلاسیک

میانگین = 317.79999

انحراف استاندارد (کل) = 240.19238

مجموع مربعات = 1738031.9 370075.5 6473

	بین ـ هدف	نمونه‌برداری	آنالیز
انحراف استاندارد	197.55196	135.43246	17.990274
درصد واریانس	67.646327	31.792678	0.5609926

نتایج ANOVAی استوار

میانگین = 297.30884

انحراف استاندارد (کل) = 218.48763

	بین ـ هدف	نمونه‌برداری	آنالیز	اندازه‌گیری
انحراف استاندارد	179.67409	123.81386	11.144044	124.31436
درصد واریانس	67.62655	32.113293	0.26015487	32.373447
عدم قطعیت نسبی (در اطمینان 95%)	-	83.289726	7.4966113	83.626415

برای مقایسه، هم تخمین‌های کلاسیک و هم تخمین‌های استوار ارائه شده‌اند. تخمین‌های انحراف استاندارد برای «بین ـ هدف» ($s_{\text{بین ـ هدف}}$)، «درون ـ هدف» ($s_{\text{نمونه‌برداری}}$) و درون ـ آنالیز شیمیایی ($s_{\text{آنالیز}}$) محاسبه می‌شوند. نتایج در واحدهای غلظت یکسان و همانند داده‌های ورودی (در این مورد $mgkg^{-1}$) می‌باشند.

وارد کردن بایاس آنالیز

بایاس آنالیزی با استفاده از یک رابطه تابع خطی ایجاد شده بین مقادیر اندازه‌گیری شده روی مقادیر گواهی‌دار از شش CRM (جدول A2.3)، مقدار 3.41% - (1.34% ±) تخمین زده شد [40].

در حال حاضر هنوز توافق همگانی، در رابطه با بهترین روش ترکیبِ اثرات تصادفی و اثرات سیستماتیک جهت تخمین عدم قطعیت وجود ندارد، هر چند چهار گزینه برای این منظور تعریف شده‌اند [30]. یک گزینه [25] لحاظ کردن بایاس آنالیزی تخمین زده شده (برای مثال ۳/۴۱٪-) به عنوان یک مقدار نوعی برای مشارکت‌کنندگان در یک آزمون بین سازمانی می‌باشد. اگر این بایاس و عدم قطعیت مربوطه‌اش (۱/۳۴٪) در ادامه به مؤلفه تصادفی عدم قطعیت (با استفاده از مجموع مربعات) اضافه شود، تا اندازه‌ای باعث افزایش واریانس خواهد شد که عملاً می‌تواند در یک چنین آزمونی واقع شود. منطق این رویکرد این است که عدم قطعیت اضافی که معمولاً در آزمون‌های بین سازمانی تشخیص داده می‌شود، ناشی از بایاس ناشناخته و غیر منتظره درون هر سازمان می‌باشد. جایی که بتوان تخمین را از واریانس اضافی ناشی از بایاس‌های بین آزمایشگاهی مختلف بدست آورد، این مقدار می‌تواند به مؤلفه تصادفی درون یک سازمان اضافه شود. در این مورد، عدم قطعیت آنالیزی نسبی استاندارد به مقدار $[= (3.75^2 + 3.41^2 + 1.34^2)^{0.5}]$ 5.24% افزایش پیدا خواهد کرد. آن گاه عدم قطعیت آنالیزی بسط‌یافته (10.48%) بزرگتر از مقدار هدف آنالیزی (۱۰٪) خواهد شد، هر چند این مقدار می‌تواند به شکل مفیدی با یک

تخمین مستقل عدم قطعیت اندازه‌گیری آنالیزی انجام شده درون آزمایشگاه مقایسه شود. در نتیجه عدم قطعیت بسط‌یافته برای کل اندازه‌گیری تا مقدار $[= (83.29^2 + 10.48^2)^{0.5}]$ 83.95% افزایش یافته که عملاً مشابه با مؤلفه تصادفی کاملاً خالص 83.63% می‌باشد.

جدول A2.3: مقادیر غلظت سرب گواهی‌دار برای CRMها و مقادیر اندازه‌گیری شده برای تخمین بایاس متد آنالیزی

نام CRM (n=4)	میانگین (mg kg^{-1})	انحراف استاندارد (mg kg^{-1})	مقدار گواهی‌دار (mg kg^{-1})	مقدار U گواهی‌دار (95% conf.)
NIST2709	19.7	3.2	18.9	0.5
NIST2710	5352.0	138.0	5532.0	80.0
NIST2711	1121.4	14.7	1162.0	31.0
BCR141	34.4	3.9	29.4	2.6
BCR142	36.2	4.6	37.8	1.9
BCR143	1297.5	33.0	1333.0	39.0

۷. اظهار نظر

این تخمین عدم قطعیت هیچ گونه بایاس نمونه‌برداری تشخیص داده نشده را لحاظ نمی‌کند (بخش ۹.۴.۲). با این حال، بخاطر این که عدم قطعیت اغلب به طور عمده تحت تأثیر ناهمگنی هدف نمونه‌برداری قرار می‌گیرد، لذا عدم قطعیت اضافی وارد شده توسط بایاس در نمونه‌برداری را در مقایسه با عدم قطعیت ناهمگنی می‌توان ناچیز فرض کرد (همان طور که برای بایاس آنالیزی نشان داده شد). جایی که تخمین عدم قطعیت با بالاترین کیفیت مد نظر باشد، مثلاً وقتی که پیامدهای مالی عمده بر اثر تخمین کمتر از حد عدم قطعیت مطرح باشد، ترجیحاً استفاده از یکی از متدهای مبسوط و استفاده از چند نمونه‌بردار و / یا چند پروتوکل پیشنهاد می‌شود (جدول ۵).

اگر اندازه‌ده (یا مقدار واقعی) به صورت غلظت میانگین سرب در کل مکان نمونه‌برداری تعریف شده بود، آن گاه عدم قطعیت می‌توانست شامل سهم ناشی از خطای استاندارد روی مقدار میانگین محاسبه شده باشد که به شکل $s_{total}/\sqrt{n}$ بیان می‌شود. برای این مثال s_{total} برابر با $403mgkg^{-1}$، n = 100 و در نتیجه عدم قطعیت روی میانگین، ($291.9mgkg^{-1}$)، 27.6% از مقدار، در ۹۵٪ اطمینان خواهد شد. این مقدار بدون دانستن سهم منفرد عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری یا آنالیز نیز می‌تواند محاسبه شود که در آن اغلب سهم $s_{between-sample}$ برجسته می‌باشد.

۸. ارزیابی برازش هدف این اندازه‌گیری‌ها

استفده از متد «درصد واریانس کل» (بخش ۱۶.۲)، منجر به خروجی شکل A2.1 می‌شود که به درصد واریانس کل ($\left[\text{انحراف استاندارد}\left(\text{کل}\right)\right]^2$) نسبت داده شده و در آن نمونه‌برداری (درون ـ هدف)، «بین ـ هدف» و آنالیز (درون ـ نمونه) سهم دارند. در این مثال خاص، به طور آشکار برتری واریانس «بین ـ هدف» (67.6% از واریانس کل) مشاهده می‌شود، با این حال، این مقدار کمتر از مقدار حد آستانه ایده‌آل 80% (بخش ۱۶.۲) می‌باشد. به علاوه، در واریانس اندازه‌گیری، سهم نمونه‌برداری با مقدار (32.11% از واریانس کل) بر سهم آنالیز شیمیایی با مقدار (0.26% از واریانس کل) برتری دارد.

در این مورد، واریانس نمونه‌برداری (یعنی درون ـ هدف) به عنوان سهم اصلی (99.2%) عدم قطعیت در پروسه اندازه‌گیری شناخته می‌شود. (یعنی $32.11/[32.11 + 0.26] * 100$).

ارزیابی برازش هدف اندازه‌گیری‌ها در بررسی زمین آلوده با استفاده از متد عدم قطعیت بهینه شده (بخش ۱۶.۳) در منابع دیگر توصیف شده است [41].

۹. گزارش‌دهی و تفسیر

در اندازه‌گیری‌های منفرد غلظت سرب که برای این اهداف گزارش می‌شوند، مقادیر عدم قطعیت برابر با 83.9% از مقدار غلظت می‌بایست پیوست شوند. این مقدار برای تمام مقادیر اندازه‌گیری شده (جدول A2.1) که حداقل ۱۰ مرتبه بزرگتر از حد تشخیص آنالیزی (در این مثال تخمین زده شده به صورت $2mgkg^{-1}$) می‌باشند، به کار می‌رود. در کاربردهایی که در آن، این وضعیت حاکم نیست، بیان عدم قطعیت به شکل تابعی از غلظت الزامی خواهد بود [42]. به علاوه، عدم قطعیت اندازه‌گیری‌های میانگین انجام شده در ۱۰ هدف که در آن‌ها نمونه‌های دوبارتکرار برداشته شد (برای مثال موارد فهرست شده در جدول A2.2) منجر به کاهش تخمین‌های عدم قطعیت تا مقدار $\left(\frac{83.9}{\sqrt{2}}\right) = 59.3\%$ شدند.

با دانستن مقدار عدم قطعیت، ارائه تفسیر احتمالی از سطح آلودگی سرب در مکان امکان‌پذیر خواهد شد [43].

۱۰. خلاصه

عدم قطعیت اندازه‌گیری*		
کل	آنالیز	نمونه‌برداری
83.9%	10.5%	83.3%

* با فاکتور پوششی ۲، (یعنی ۹۵٪ اطمینان)

مثال A3: آهن محلول در آب زیرزمینی

تخمین عدم قطعیت			اندازه‌ده			
آماره‌ها	طرح	هدف	هدف(های) نمونه‌برداری	بخش / ماتریکس	واحد	آنالیت / تکنیک
گستره تغییرات	دوبارتکرارهای تجربی استفاده شده در صحه‌گذاری و کنترل کیفیت	عدم قطعیت کل	آب زیرزمینیِ نزدیک چاه پایشی انتخاب شده در یک مجموعه آب زیرزمینی	محیط زیست / آب زیرزمینی	mgl^{-1}	آهن محلول / ICP-AES

۱. محدوده مطالعه

دامنه کاربرد، تعیین عدم قطعیت کل اندازه‌گیری آهن محلول در مطالعه صحه‌گذاری نمونه‌برداری و کنترل بعدی عدم قطعیت نمونه‌برداری هنگام پایش می‌باشد.

۲. سناریو و هدف نمونه‌برداری

از طریق پایش و نظارت یک مجموعه آب زیرزمینی که منبع مهم آب آشامیدنی برای شهر آروس، دومین شهر بزرگ دانمارک، به حساب می‌آید، مشخص شده که کیفیت آن بر اثر برداشت بی‌رویه آب آشامیدنی تنزل یافته و در معرض خطر می‌باشد. لذا یک برنامه پایش عملیاتی جهت کنترل رَوند توسعه کیفیت آب طرح‌ریزی شد.

مجموعه آب زیرزمینی درون ماسه یخ‌شُست همراه با ماسه‌های میوسن قرار دارد و خاک‌های رس در قسمت زیر و خاک‌های یخ‌نِهشت در قسمت بالا واقع شده‌اند. زمین‌شناسی منطقه به خاطر وجود چندین سفره آب‌دار محلی (لایه زیرزمینی از تخته‌سنگ نفوذپذیر به آب، یا مخلوط‌های نفوذپذیر از مواد سخت نشده) و آکی‌تاردها (آبخوان‌های ناتراوا)، (تشکیل لایه‌های زمین‌شناسی شامل خاک رس یا تخته‌سنگ‌های غیر متخلخل که جلوی جریان آب را از یک سفره به سفره دیگر محدود می‌کنند)، پیچیده می‌باشد. مجموعه آب زیرزمینی در منطقه 2 km × 2 km × 10 m و از 30 - 20 متری زیر سطح تعریف شد. کیفیت طبیعی آب زیرزمینی، بی‌هوازی بدون نیترات، همراه با سولفات و آهن احیا شده اما بدون هیدروژن سولفید و متان می‌باشد. یکی از تهدیدهای مجموعه آب زیرزمینی ورود اکسیژن به سفره آب زیرزمینی در نتیجه برداشت آب و فروکش کردن تختال آب زیرزمینی می‌باشد.

در مجموعه آب زیرزمینی، تعداد ۹ چاه حین پایش نظارتی برای آنالیز شیمیایی نمونه‌برداری شده بودند و در حال حاضر ۶ چاه برای نمونه‌برداری در دسترس می‌باشند. در برنامه پایش عملیاتی، تصمیم گرفته شد که پایش روی یک چاه و دو بار در سال هدفمند شود. هدف پایش عملیاتی این بود که ۹۵٪ احتمال برای شناسایی ۲۰٪ از وخامت کیفیتی وجود داشته باشد. تصمیم گرفته شد که از آهن محلول به عنوان یک پارامتر هدف استفاده شود، چرا که آن می‌تواند به عنوان اندیکاتور حساس اکسیداسیون سفره آب زیرزمینی (کاهش غلظت آهن با افزایش اکسیداسیون) وارد عمل شده و پتانسیل ردوکس نیز به عنوان یک سند این موضوع را حمایت می‌کند. اکسیژن، pH، هدایت الکتریکی و پتانسیل ردوکس به عنوان اندیکاتورهای آنلاین پایداری نمونه‌برداری و سدیم، کلسیم و کلراید به طور کلی به عنوان پارامترهای کیفیتی آب زیرزمینی استفاده شدند. در اینجا تنها دو پارامتر اصلی یعنی آهن محلول و پتانسیل ردوکس مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند.

رسیدن به هدف پایش، مستلزم تخمین یک عدم قطعیت اندازه‌گیری شامل نمونه‌برداری و آنالیز تا مقدار ماکسیمم ۱۰٪ (مقایسه دو میانگین، هر یک برای دو نمونه، ۹۵٪ بازه اطمینان، آزمون دو طرفه) است که آن معادل با عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط‌یافته ۲۰٪ می‌باشد. جهت کسب اطمینان از انطباق برنامه پایش با هدف بیان شده، در ابتدا یک مطالعه صحه‌گذاری

نمونه‌برداری بر روی تمام چاه‌های در دسترس انجام شد و بر اساس نتایج آن یک برنامه کنترل کیفیتی نمونه‌برداری روتین جهت به کارگیری برنامه پایش برای چاه پایشی انتخاب شده تنظیم شد.

خواص مجموعه آب زیرزمینی بر اساس فعالیت‌های پایشی قبلی (پایش نظارتی) خلاصه شد. جدول A3.1 خلاصه دو پارامتر اصلی شامل تغییرپذیری در زمان و فضا، همین طور عدم قطعیت اندازه‌گیری (نمونه‌برداری و آنالیز) را نشان می‌دهد.

جدول A3.1: پارامترهای شیمیایی اصلی برای نه چاه در مجموعه آب زیرزمینی، و پایش نظارتی

آهن محلول $mg\ l^{-1}$	پتانسیل ردوکس mV	
1.11	-123	**میانگین**
56%	27%	**انحراف استاندارد نسبی**
عملیات فیلتر کردن	تأثیر اکسیژن هنگام نمونه‌برداری و اندازه‌گیری آنلاین	**علت اصلی عدم قطعیت**

داده‌های شیمیایی نشان می‌دهند که ترکیب آب زیرزمینی تقریباً در سرتاسر زمان و مکان و با توجه به مؤلفه‌های اصلی (داده‌ها نشان داده نشده‌اند، انحراف استاندارد نسبی 16% ـ 1.9) یکنواخت می‌باشد، در حالی که تغییرپذیری برای پارامترهای ردوکس (اکسیژن، پتانسیل ردوکس و آهن محلول) بالا می‌باشد. به علل اصلی عدم قطعیت برای دو پارامتر کلیدی در جدول اشاره شده و این علل هنگام نمونه‌برداری کنترل شدند.

۳. پروتوکل نمونه‌برداری

نمونه‌برداری بر اساس پروتوکل پایش آب زیرزمینی آروس کنتی و با پمپ‌های خاص دائمی (Grundfos MP1) مستقر در وسط فاصله بررسی در هر چاه انجام شد. آهنگ پمپاژ بین $1 - 2m^3h^{-1}$ (تخلیه چاه) و با ۱۰٪ کاهش سرعت درست قبل از نمونه‌برداری بود. دو تا از شش حلقه چاه، چاه‌های برداشت با قطر بزرگ و مجهز به پمپ‌های بازدهی بالا بودند. این دو چاه جهت تخلیه مناسب، با سرعت $40 - 60m^3h^{-1}$ پمپ شده و سپس آهنگ پمپاژ درست قبل از نمونه‌برداری کاهش داده شد. حین تخلیه، میزان توسعه کیفیت آب با اندازه‌گیری‌های آنلاین اکسیژن، pH، هدایت الکتریکی و پتانسیل ردوکس دنبال شده و پس از رسیدن به قرائت‌های پایدار نمونه‌برداری‌ها انجام شدند. هنگام نمونه‌برداری، یک گزارش میدانی، شامل بازدهی پمپ، زمان‌های پمپاژ و اندازه‌گیری‌های جدول آب نیز تکمیل شد.

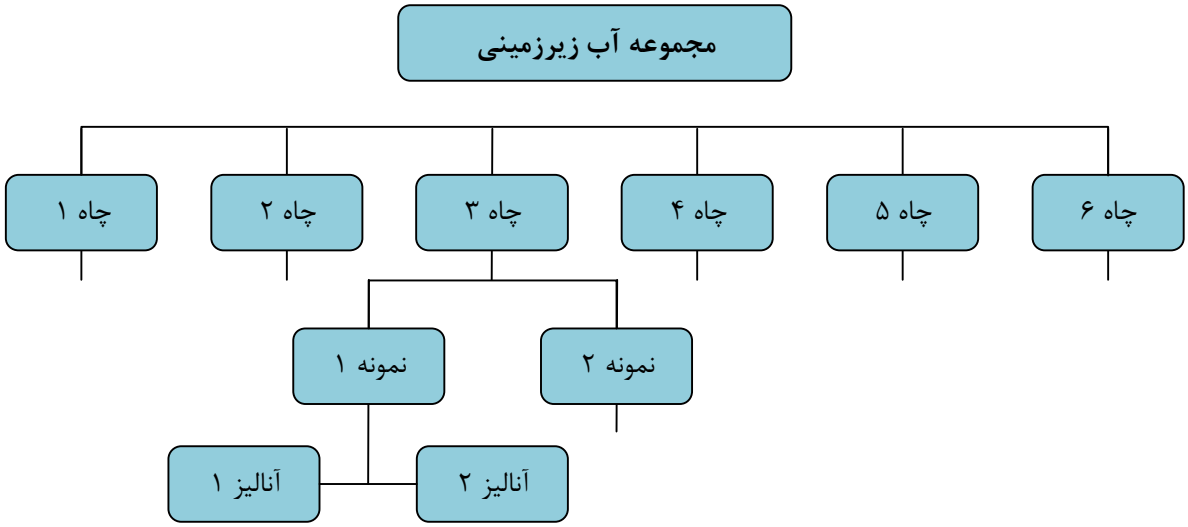
۴. طرح مطالعه ـ تجربی

جهت ارائه تخمین‌های ناهمگنی در مجموعه آب زیرزمینی (تغییر بین ـ هدف چاه به چاه و طی زمان) و عدم قطعیت اندازه‌گیری، عدم قطعیت نمونه‌برداری و عدم قطعیت آنالیزی به طور جدا از هم نشان داده شدند.

۱.۴. صحه‌گذاری

هدف برنامه صحه‌گذاری کسب اطمینان از این نکته بود که آیا یک عدم قطعیت اندازه‌گیری و قابل دسترسی می‌تواند اهداف کیفیتی تنظیمی را برآورده سازد یا خیر، به همین ترتیب هدف دیگر برنامه صحه‌گذاری توصیف مؤلفه‌های عدم قطعیت جهت شناسایی نقاط بهبود، در صورت لزوم بود. برنامه صحه‌گذاری با نمونه‌برداری از شش چاه، دو نمونه‌برداری مستقل به ازای هر چاه و دو زیرنمونه به ازای نمونه آنالیز شده اجرا شد (شکل A3.1 را ببینید).

شکل A3.1: طرح کلی برای صحه‌گذاری

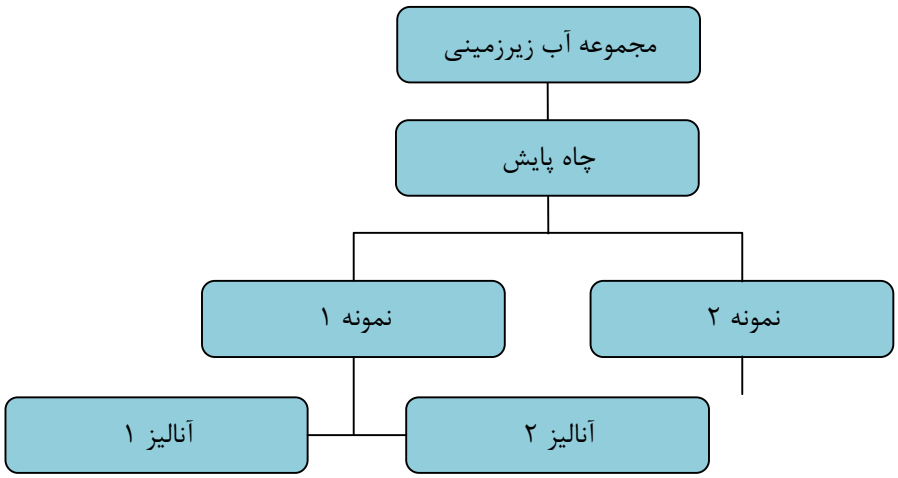


مجموعاً ۱۲ نمونه برداشته شده و ۲۴ زیرنمونه در یک دور نمونه‌برداری به عنوان یک مطالعه صحه‌گذاری جهت آنالیز ارسال شدند.

۲.۴. کنترل کیفیت

هدف برنامه کنترل کیفیت برای پایش عملیاتی، کسب اطمینان از این موضوع بود که عدم قطعیت اندازه‌گیری هنگام پایش با گذشت زمان افزایش پیدا نمی‌کند. برنامه کنترل کیفیت پس از ارزیابی محتاطانه نتایج مطالعه صحه‌گذاری ایجاد شد. کنترل کیفیت بر اساس یکی از دو نوبت نمونه‌برداری سالانه برنامه پایش، طوری طراحی شد که نمونه‌برداری دوبارتکرار و هر یک با آنالیز دوبارتکرار در آن گنجانده شود (شکل A3.2 را ببینید). در کل، شش نوبت نمونه‌برداری با ۱۲ نمونه و ۲۴ زیرنمونه آنالیز شده در فاز اول برنامه کنترل کیفیت گنجانده شد.

شکل A3.2 خطوط کلی طرح کنترل کیفیت، نشان داده شده برای یک نوبت نمونه‌برداری



۵. زیرنمونه‌برداری و آنالیز

پیش تیمار نمونه و آنالیز برای دو پارامتر اصلی (پتانسیل ردوکس و آهن محلول) اجرا شد که در جدول A3.2 نشان داده شده است.

جدول A3.2: برنامه آنالیزی و پیش‌تیمار

آهن محلول	پتانسیل ردوکس	
فیلتر شده به شکل آنلاین، حفظ شده با اسید نیتریک، آنالیز شده در آزمایشگاه	آنالیز شده به شکل آنلاین	پیش ـ تیمار

۱.۵. زیرنمونه‌برداری و پیش‌تیمار نمونه

اندازه‌گیری‌ها / زیرنمونه‌برداری‌های آنلاین دوبارتکرار برای آنالیز آزمایشگاهی با برداشتن جریان‌های نمونه شکافته شده و تیمار هر جریان به شکل مستقل از هم انجام شدند. این بدان معنا است که «عدم قطعیت آنالیزی» بدست آمده با طرح دوبارتکرار، زیرنمونه‌برداری و پیش‌تیمار، نظیر فیلتراسیون و جابجایی را هم شامل خواهد شد. تخمین عدم قطعیت آنالیزی به تنهایی می‌توانست از داده‌های کنترل کیفیت آزمایشگاهی بدست آید. (بخش ۳.۵ را ببینید).

نمونه‌ها به شکل آنلاین و با حذف اکسیژن از طریق فیلترهای غشایی استات سلولزی $0.45\mu m$ فیلتر شده و زیرنمونه‌ها برای آنالیز فلز به کمک اسیدی‌سازی با اسید نیتریک در میدان نگهداری شدند. زیرنمونه‌ها در ظروف پلی اتیلنی و در تاریکی و زیر دمای $10°C$ هنگام انتقال به آزمایشگاه تجزیه نگهداری شدند.

۲.۵. آنالیز میدانی

جریان نمونه از طریق یک آرایه اندازه‌گیری آنلاین از یک سل جریانی ـ عبوری با حسگرهای تعبیه شده به شکل سری پمپ شد. حسگر مورد استفاده برای پتانسیل ردوکس در جدول A3.3 توضیح داده شده است.

جدول A3.3: حسگر آنلاین مورد استفاده برای اندازه‌گیری‌های پتانسیل ردوکس

کالیبراسیون و کنترل	صحت ابزار	سل	ابزار	پارامتر
سرویس روزانه	±2 mV	Sensolyt pt	pH 340	پتانسیل ردوکس

هیچ گونه اقدام کنترل کیفیتی از اندازه‌گیری‌های آنلاین در میدان اجرا نشد.

۳.۵. آنالیز آزمایشگاهی

آنالیزها در یک آزمایشگاه اکرودیت (ISO 17025) و مستقل با استفاده از متدهای اکرودیت تحت اقدامات تضمین کیفیتی و کنترل کیفیت آنالیزی انجام شدند. متدها و داده‌های عملکردی بدست آمده از کنترل کیفیت در جدول A3.4 نشان داده شده‌اند.

جدول A3.4: متدها و داده‌های عملکردی بدست آمده از کنترل کیفیت برای آنالیزهای آزمایشگاهی

حد تشخیص	عدم قطعیت بسط‌یافته کل	تجدیدپذیری کل	تجدیدپذیری بین ـ سری‌ها	تکرارپذیری درون ـ سری‌ها	متد	
$0.01mgL^{-1}$	8.6%	4.3%	4.2%	0.95%	ICP-AES	آهن

ماده مرجع گواهی‌دار (CRM)، VKI Metal LL2، با غلظت اسمی $0.200mgFeL^{-1}$ و بازیابی 101.9% برای کنترل کیفیت استفاده شد (میانگین برای ۹۲ نتیجه کنترل).

۴.۵. متدهای محاسبه

داده‌های تکراری با استفاده از متد گستره تغییرات (ISO 3085) تیمار شدند. برای مقایسه، تخمین‌های عدم قطعیت با آنالیز واریانس‌ها (ANOVA) و ANOVAی استوار (RANOVA) و استفاده از نسخه 1.0.1، ROBAN (ضمیمه C3) محاسبه شدند.

متدهای محاسبه به کار رفته در بخش ۷ (زیر) نشان داده شده است. محاسبات گستره تغییرات به راحتی با استفاده از صفحه

گسترده‌های استاندارد انجام می‌شوند. در این زمینه می‌توان یک مثال از سایت زیر دانلود کرد:

http://team.sp.se/analyskvalitet/sampling/default.aspx

وقوع خطاهای نمونه‌برداری سیستماتیک به شکل کمّی ارزیابی نشدند، با این حال از انسجام نتایج بدست آمده به عنوان یک عامل کنترل کیفیت خطاهای سیستماتیک استفاده شد. برای مثال، اگر مقدار آهن محلول بالاتر از $0.1mgL^{-1}$ در نمونه یکسان و با اکسیژن تعیین شده بالای $0.1mgL^{-1}$ باشد، این وضع نشانگر یک خطای نمونه‌برداری سیستماتیک و/ یا خطای پیش تیمار می‌باشد. به طور مشابه، پتانسیل ردوکس و مقادیر اکسیژن نیز به منظور کنترل خطاهای سیستماتیک بازبینی شدند.

۶. نتایج

مجموع داده‌های بدست آمده از مطالعه صحه‌گذاری برای آهن محلول و محاسبات گستره تغییرات در جدول A3.8 نشان داده شده است. محاسبات پتانسیل ردوکس در مطالعه صحه‌گذاری برای آهن محلول و پتانسیل ردوکس هنگام کنترل کیفیت به طور مشابه انجام شدند.

داده‌های بدست آمده از مطالعه صحه‌گذاری (شش چاه مختلف) با استفاده از محاسبات گستره تغییرات در جدول A3.5 نشان داده شده‌اند.

جدول A3.5: عدم قطعیت بسط‌یافته نسبی (٪، فاکتور پوششی ۲) برای آنالیز، نمونه‌برداری و بین ـ هدف (بین چاه‌ها)، بدست آمده حین صحه‌گذاری و با استفاده از محاسبات گستره تغییرات

محاسبات تغییرات گستره	آنالیزها	نمونه‌برداری	بین ـ هدف
پتانسیل ردوکس	5.2%	15%	14%
آهن محلول	2.1%	10%	70%

برای مقایسه، تخمین‌های آماری بدست آمده با استفاده از ANOVA و RANOVA در جدول A3.6 نشان داده شده است.

جدول A3.6: عدم قطعیت بسط‌یافته نسبی (٪، فاکتور پوششی ۲)، برای آنالیز، نمونه‌برداری و بین ـ هدف (بین چاه‌ها) بدست آمده برای آهن محلول حین صحه‌گذاری و با استفاده از محاسبات ANOVA و RANOVA.

آهن محلول	آنالیزها	نمونه‌برداری	بین ـ هدف
ANOVA	1.6%	9.6%	70%
RANOVA	1.8%	9.9%	72%

تخمین‌های آماری بدست آمده با آماره‌های گستره تغییرات، حین کنترل کیفیت (شش نوبت نمونه‌براری) در جدول A3.7 نشان داده شده‌اند.

جدول A3.7: عدم قطعیت بسط‌یافته نسبی (٪، فاکتور پوششی ۲) برای آنالیز، نمونه‌براری و بین هدف (بین ـ نوبت‌ها)، بدست آمده حین کنترل کیفیت و با استفاده از محاسبات گستره تغییرات

	آنالیزها	نمونه‌برداری	بین ـ هدف
پتانسیل ردوکس	18%	3.8%	23%
آهن محلول	2.5%	3.6%	9.6%

هیچ یک از نمونه‌های آب زیرزمینی اندازه‌گیری‌های اکسیژن محلول و آهن محلول بالای $0.1mgL^{-1}$ نداشتند و پتانسیل ردوکس پایین اندازه‌گیری شده (200 mV- تا 110-) با غیاب اکسیژن ($< 0.1mgL^{-1}$) و غلظت‌های آهن محلول بالا ($2.8mgL^{-1}$ تا 0.92) مطابقت دارد.

جدول A3.8: نتایج و محاسبات گستره تغییرات برای مطالعه صحه‌گذاری آهن محلول، داده‌های اصلی به شکل پر رنگ آمده‌اند، نمادها تنها برای توصیف محاسبات استفاده شده‌اند.

(T: هدف، S: نمونه، A: آنالیز و R: اختلاف‌های مطلق، r: اختلاف‌های نسبی، n: تعداد)

Well number	S1A1 [h] mg l^{-1}	S1A2 mg l^{-1}	S2A1 mg l^{-1}	S2A2 mg l^{-1}	$R_1 = \lvert S_1A_1 - S_2A_2 \rvert$ mg l^{-1}	$\bar{S}_1 = \frac{S_1A_1 - S_2A_2}{2}$ mg l^{-1}	$r_1 = \frac{R_1}{\bar{S}_1} * 100$ %	$R_2 = \lvert S_2A_1 - S_2A_2 \rvert$ mg l^{-1}	$\bar{S}_2 = \frac{S_2A_1 - S_2A_2}{2}$ mg l^{-1}	$r_2 = \frac{R_2}{\bar{S}_2} * 100$ %	$\bar{S} = \frac{\bar{S}_1 + \bar{S}_2}{2}$ mg l^{-1}	$r = \frac{\lvert \bar{S}_1 + \bar{S}_2 \rvert}{\bar{S}} * 100$ %
99.474	**0.815**	**0.834**	**0.912**	**0.893**	0.019	0.825	2.30	0.019	0.903	2.11	0.864	9.03
99.468	**1.80**	**1.83**	**1.94**	**1.93**	0.030	1.82	1.65	0.010	1.94	0.517	1.88	6.40
99.469	**1.69**	**1.68**	**1.79**	**1.77**	0.010	1.69	0.593	0.020	1.78	1.12	1.73	5.48
99.916	**2.62**	**2.61**	**2.83**	**2.84**	0.010	2.62	0.382	0.010	2.84	0.353	2.73	8.07
99.327	**1.66**	**1.63**	**1.58**	**1.59**	0.030	1.65	1.82	0.010	1.59	0.631	1.62	3.72
99.371	**1.52**	**1.53**	**1.47**	**1.50**	0.010	1.53	0.656	0.030	1.49	2.02	1.51	2.66
							$\sum r_1 = 7.413$			$\sum \boldsymbol{r_2 = 6.750}$	$\sum \bar{\boldsymbol{S}} = \mathbf{10.32}$	$\sum \boldsymbol{r = 35.36}$
							$n_{r1} = 6$			$n_{r2} = 6$	$n_r = 6$	$n_r = 6$

آنالیز	$\boldsymbol{r_A = \frac{\sum r_1 + \sum r_2}{n_{r1} + n_{r2}}}$	$r_A = \frac{7.413 + 6.750}{6 + 6} = 1.18$	$CV_A = \frac{r_A}{n_{r1} + n_{r2}}$ [i]	$CV_A = \frac{1.18}{1.128} = 1.05$		
نمونه‌برداری	$\boldsymbol{r_{S+A} = \frac{\sum r}{n_r}}$	$r_{S+A} = \frac{35.36}{6} = 5.89$	$CV_{S+A} = \frac{r_{S+A}}{1.128}$	$CV_{S+A} = \frac{5.89}{1.128} = 5.22$	$CV_S = \sqrt{CV_{S+A}^2 - \frac{CV_A^2}{2}}$ [j]	$CV_S = \sqrt{5.22^2 - \frac{1.05^2}{2}} = 5.17$
بین ـ هدف	$\boldsymbol{S_{T+S+A} = \frac{\sum \bar{S}}{n_{\bar{r}}}}$	$S_{T+S+A} = \frac{10.32}{6} = 1.72$	$s_{T+S+A} = s_{\bar{S}}$ [k]	$s_{T+S+A} = 0.604$	$CV_{T+S+A} = \frac{s_{T+S+A}}{S_{T+S+A}} * 100$	$CV_{T+S+A} = \frac{0.604}{1.72} * 100 = 35.1$
					$CV_T = \sqrt{CV_{T+S+A}^2 - \frac{CV_{S+A}^2}{2}}$	$CV_T = \sqrt{35.1^2 - \frac{5.17^2}{2}} = 34.9$

[h] S1A1: نمونه ۱، آنالیز ۱

[i] انحراف استاندارد می‌تواند از میانگین اختلاف‌های نسبی بین اندازه‌گیری‌های دوبارتکرار و تقسیم بر فاکتور آماری 1.128 بدست آید.

[j] مجموع واریانس‌های نسبی عبارت است از $CV_{S+A}{}^2 = CV_S^2 + \frac{CV_A{}^2}{2}$ و فاکتور $\frac{1}{2}$ روی CV_A^2 ناشی از میانگین آنالیزهای دوبارتکرار مورد استفاده می‌باشد.

[k] s: انحراف استاندارد با n - 1 درجه آزادی بدست آمده از اکثر ماشین‌حساب‌های استاندارد و صفحه گسترده‌ها.

۷. اظهار نظر

به طور کلی، داده‌های صحه‌گذاری نشان می‌دهند که تغییرپذیری در سفره آب زیرزمینی، (بین ـ هدف) اثر غالب در عدم قطعیت کل برای آهن محلول می‌باشد، در حالی که عدم قطعیت‌های نمونه‌برداری و بین ـ هدف برای آهن محلول از اندازه‌های یکسانی برخوردار بودند. عدم قطعیت‌های آنالیز کوچک بودند (5% – 2) و برای آهن محلول، با تکرارپذیری بدست آمده در کنترل کیفیت آزمایشگاهی (به ترتیب عدم قطعیت بسط‌یافته 2.1% در مقایسه با 1.9%) قابل مقایسه بودند. اگر از چاه‌های مختلف نمونه‌برداری می‌شد، عدم قطعیت اندازه‌گیری بین 15% - 10% می‌شد.

تخمین‌های آماری بدست آمده برای آهن محلول اندازه‌گیری شده هنگام صحه‌گذاری، از محاسبات ANOVA و RANOVA، تنها مقدار اندکی با تخمین‌های آماری بدست آمده از محاسبات گستره تغییرات ساده تفاوت داشتند.

در طرح کنترل کیفیت پایش، تغییرپذیری بین نوبت‌های نمونه‌برداری (بین ـ هدف، 9.9%)، عدم قطعیت کل برای پارامترهای آنالیز شده به شکل آنالیز آزمایشگاهی (آهن محلول، 2.5% عدم قطعیت)، را به طور غالب تحت تأثیر قرار می‌دهد، در حالی که عدم قطعیت آنالیزی (18%) تقریباً به اندازه خود عدم قطعیت بین ـ هدف (23%) برای اندازه‌گیری‌های آنلاین (پتانسیل ردوکس) مهم بودند. علت سهم عمده ناشی از اندازه‌گیری‌های آنلاین این است که برخلاف مطالعه صحه‌گذاری که در آن از یک ابزار تک برای هر دو اندازه‌گیری دوبارتکرار استفاده می‌شود، در کنترل کیفیت، اندازه‌گیری‌های آنلاین دوبارتکرار با دو ابزار اندازه‌گیری مختلف انجام می‌شوند.

بنابراین، عدم قطعیت آنالیزی (تغییر ابزار به ابزار) برای پتانسیل ردوکس به طور قابل ملاحظه‌ای در کنترل کیفیت (18%) در مقایسه با مطالعه صحه‌گذاری (5.2%) بزرگتر بود.

عدم قطعیت آنالیزی در صحه‌گذاری و کنترل کیفیت آهن محلول قابل مقایسه با یکدیگر بودند (به ترتیب 2.1% و 2.5%). عدم قطعیت نمونه‌برداری هنگام نمونه‌برداری از یک چاه در نوبت‌های مختلف کنترل کیفیت (3.8% ـ 3.6) در مقایسه با نمونه‌برداری از چاه‌های مختلف به طور همزمان حین صحه‌گذاری (15% ـ 10) کمتر بود. عدم قطعیت بین ـ هدف (تغییر از یک نوبت نمونه‌برداری به نوبت بعدی) حین کنترل کیفیت برای آهن محلول، کم (9.6%) و برای پتانسیل ردوکس، زیاد (23%) بود.

اگر به کنترل پیوسته عدم قطعیت نمونه‌برداری نیاز می‌بود، آن گاه جهت رسیدن به سطح هشدار، داده‌های کنترلی می‌توانستند هنگام وقوع عدم قطعیت مازاد (خطاهای تصادفی) برای هر نوبت نمونه‌برداری، در چارت‌های کنترلی رسم شوند.

تعداد تکرارها (شش) در این مطالعه کمتر از تعداد تکرارهایی بودند که در اکثر موارد استفاده می‌شوند و لذا در تخمین‌های عدم قطعیت و برآورد نتایج خطر، می‌بایست اطمینان پایین لحاظ شود.

سهم عدم قطعیت ناشی از بایاس نمونه‌برداری، تنها از طریق ارزیابی انسجام اندازه‌گیری‌های بدست آمده از پارامترهای شیمیایی مختلف و مرتبط (اکسیژن، آهن محلول، ردوکس) مورد توجه قرار گرفت و ارزیابی انجام شده، این نتیجه را تأیید کرد که پیش‌تیمار نمونه و نمونه‌برداری بدون هرگونه بایاس ناشی از اثر اکسیژن و گرفتگی فیلتر به طور موفقیت‌آمیزی انجام شده است.

۸. خلاصه

عدم قطعیت اندازه‌گیری (٪ عدم قطعیت با فاکتور پوششی ۲) برای آهن محلول در زیر خلاصه شده است. داده‌ها نشان می‌دهند که الزام عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط‌یافته کمتر از ۲۰٪ می‌تواند برای آهن محلول محقق شود (صحه‌گذاری نمونه‌برداری) و دیگر آن که در واقعیت عدم قطعیت اندازه‌گیری مورد نیاز، هنگام پایش روتین (کنترل کیفیت نمونه‌برداری) قابل دسترسی بود. به علاوه داده‌ها نشان می‌دهند که اگر بهبود در عدم قطعیت پایش لازم بود، نکته آشکار بهبود در این زمینه می‌توانست افزایش دانسیته پایش برای آهن محلول (عدم قطعیت بین ـ هدف غالب) باشد، هر چند که بهبود عدم قطعیت اندازه‌گیری آنلاین نیز می‌توانست برای پتانسیل ردوکس مطرح باشد (سهم بزرگ عدم قطعیت آنالیز).

آهن محلول در آب زیرزمینی	عدم قطعیت بسط‌یافته، فاکتور پوششی ۲			تغییرپذیری بین ـ هدف
	نمونه‌برداری	آنالیز	اندازه‌گیری	
صحه‌گذاری	10%	2.1%	10%	35%[l]
کنترل کیفیت	3.6%	2.5%	4.4%	9.9%[m]

۹. تشکر و قدردانی

حمایت مالی این کار از سوی مرکز نوآوری نوردیک، کمیته آلودگی آب زیرزمینی و خاک شورای مشورتی علوم فنی دانمارک و آروس کانتی، دانمارک تأمین شده است. کار میدانی آن نیز با مهارت کامل توسط مورگنس ویوم، GEO انجام شده است.

l. در مطالعه صحه‌گذاری، تغییرپذیری بین هدف، تغییرپذیری بین چاه‌ها بود.

m. در کنترل کیفیت، تغییرپذیری بین هدف، تغییرپذیری بین نوبت‌های نمونه‌برداری بود.

مثال A4: ویتامین A در پاریج (حریره) کودک حاوی غلات آسیاب شده و میوه

تخمین عدم قطعیت			اندازه‌ده			
آماره‌ها	طرح	هدف	هدف(های) نمونه‌برداری	بخش / ماتریکس	واحد	آنالیت / تکنیک
ANOVAی یک‌طرفه	متد دوبارتکرار تجربی	عدم قطعیت اندازه‌گیری کل	بچ تولیدی	غذا / پودر پاریج کودک دارای میوه	$\mu g 100 g^{-1}$ در پودر	ویتامین A (به شکل رتینول) HPLC/

۱. محدوده مطالعه

محدوده مطالعه، تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری و سهم‌های ناشی از نمونه‌برداری و آنالیزها می‌باشد. تخمین‌ها بر اساس نمونه‌های بدست آمده از یک نوع پاریج کودک ـ برداشته شده از ۱۰ بچ مختلف ـ و با استفاده از یک پروتوکل نمونه‌برداری و جمع‌آوری نمونه‌های دوبارتکرار از هر بچ انجام شدند.

۲. سناریو و هدف نمونه‌برداری

در تولید غذای کودک، ویتامین A (رتینول) به صورت یک پیش مخلوط (همراه با ویتامین D و ویتامین C) اضافه می‌شود. پیش مخلوط یک جز سازنده فرعی می‌باشد. تمام اجزای سازنده قبل از توزیع بسته‌ها به شکل یک‌دست و کامل مخلوط می‌شوند. آنالیز اولیه در مقایسه با نتایج مورد انتظار، به یک تغییر بزرگ در نتیجه آنالیزی بین بسته‌ها اشاره داشت. در اینجا عدم قطعیت اندازه‌گیری 30% - 20% می‌تواند به عنوان مقدار قابل قبول لحاظ شود. سؤال اینجا بود که آیا تغییر عمدتاً ناشی از عدم قطعیت آنالیزی یا عدم قطعیت نمونه‌برداری می‌باشد.

یکی از تئوری‌ها پیشنهاد می‌کند که ویتامین به شکل موضعی و غیر یکنواخت درون بسته توزیع شده و بنابراین چنانچه بخش آزمایشی خیلی کوچک باشد (برای مثال 5 g – 3) به عدم قطعیت آنالیزی بزرگتری منجر خواهد شد. یک توضیح احتمالی از ناهمگنی این است که پیش مخلوط در نقاط داغ کوچک بر اثر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی با ذرات میوه در پودر پاریج به صورت کلوخه کلوخه درمی‌آید. تولیدکننده‌ها هنگام آنالیز ویتامین A، D و C در پودر پاریج کودک یک بخش آزمایشی ۵۰ ـ ۴۰ گرمی را پیشنهاد می‌کنند. تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری، برای مقایسه غلظت ویتامین Aی اندازه‌گیری شده در برابر مقادیر بیان شده و حد آستانه‌های نظارتی اروپا، مورد نظر می‌باشد.

جهت تعیین مؤلفه تصادفی عدم قطعیت اندازه‌گیری، یک رویکرد تجربی با استفاده از متد دوبارتکرار (بخش ۲.۴.۹ را ببینید) انتخاب شد. جهت تخمین مؤلفه سیستماتیک نیز یک مقایسه با مقدار مرجع انجام شد.[n]

۳. پروتوکل نمونه‌برداری

به طور نرمال یک رویکرد نمونه‌برداری نقطه‌ای به کار می‌رود که در آن از یک نمونه (یک بسته) از یک بچ به عنوان یک نمونه غربال‌گیری و مقایسه مقدار آن در برابر مقادیر بیان شده و حدود قانونی استفاده می‌شود.

صحه‌گذاری ــ در این مطالعه دو نمونه از هر ۱۰ بچ مختلف از یک نوع پودر پاریج کودک (یعنی ۱۰ هدف نمونه‌برداری) جمع‌آوری شد. هر نمونه معادل با یک بسته به مقدار تقریبی ۴۰۰ گرم پودر می‌باشد.

کنترل کیفیت ــ کنترل کیفیت (QC) نمونه‌برداری از انواع مختلف پاریج کودک با جمع‌آوری دو نمونه از هر هشت بچ از انواع

n. EN ـ 12823-1 ـ با عنوان «خوراک ـ تعیین ویتامین A با HPLC»، به یک نمونه آزمایشی تقریبی ۱۰ ـ ۲ گرم اشاره می‌کنند.

مختلف پاریج‌های کودک (یعنی هشت هدف نمونه‌برداری) انجام شد. تمام انواع پاریج‌ها علاوه بر غلات آسیاب شده دارای میوه نیز می‌باشند.

تولیدکننده برای کسب اطمینان از حفظ کیفیت در هر بسته از پودر پاریج تا زمان «بهترین تاریخ قبل از مصرف»، محصول را درون یک کیسه عاری از هوا و محافظ در برابر نور بسته‌بندی می‌کند. بنابراین فرض بر این است که تخریب ویتامین A تا هنگام تاریخ مصرف نرمال قابل چشم‌پوشی می‌باشد. نمونه‌برداری جهت صحه‌گذاری در محل تولید انجام شد. برای QC، بخشی از نمونه‌ها در محل تولید و بخش دیگر از خرده‌فروش‌ها خریداری شدند. هنگام خریداری و جمع‌آوری نمونه‌ها از خرده‌فروش‌ها سعی شد تا جمع‌آوری دو نمونه (از هر محصول) در خرده‌فروش‌های مختلف انجام شود، هر چند برای اطمینان بیشتر
نشانه‌گذاری بچ یکسان نمونه‌ها نیز در نظر گرفته شد.

اجتناب از افزودن تغییرات بین ـ بچ به عدم قطعیت نمونه‌برداری ظاهری مهم می‌باشد، چرا که در این مورد پروتوکل نمونه‌برداری، نمونه‌برداری از یک بچ خاص را تعریف می‌کند.

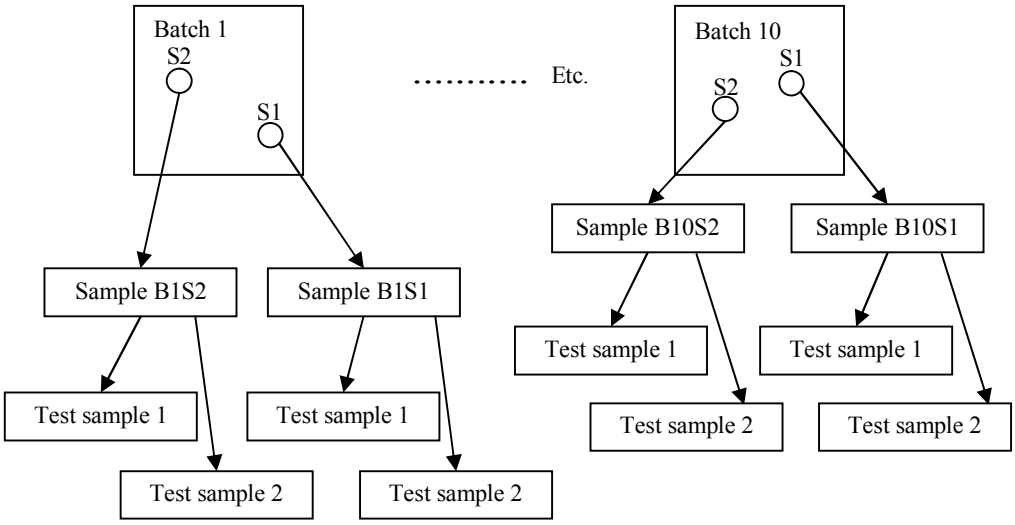
۴. طرح مطالعه ـ رویکرد تجربی

رویکرد تجربی (بالا ـ پایین) ـ متد دوبارتکرار برای ارائه تخمین‌های مؤلفه تصادفی عدم قطعیت نمونه‌برداری انتخاب شد. صحه‌گذاری روی یک نوع پاریج کودک حاوی غلات آسیاب شده و میوه اجرا شد. در نمونه‌برداری QC، برای مشاهده این که آیا تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری بدست آمده از مطالعه صحه‌گذاری، برای انواع مختلف پاریج‌های کودک حاوی غلات آسیاب شده و میوه مناسب می‌باشد یا نه، محصولات مختلف پاریج کودک (شامل غلات آسیاب شده و میوه) مورد آزمایش قرار می‌گیرند.

۱.۴. صحه‌گذاری

نمونه‌ها به صورت آنلاین (پس از عملیات پر شدن بسته‌ها) و در زمان‌های تصادفی جمع‌آوری می‌شوند. دو نمونه (دو بسته، هر یک به مقدار تقریبی ۴۰۰ گرم) از هر ۱۰ واحد تولیدی (بچ‌ها) از یک نوع پودر پاریج کودک جمع‌آوری می‌شوند.

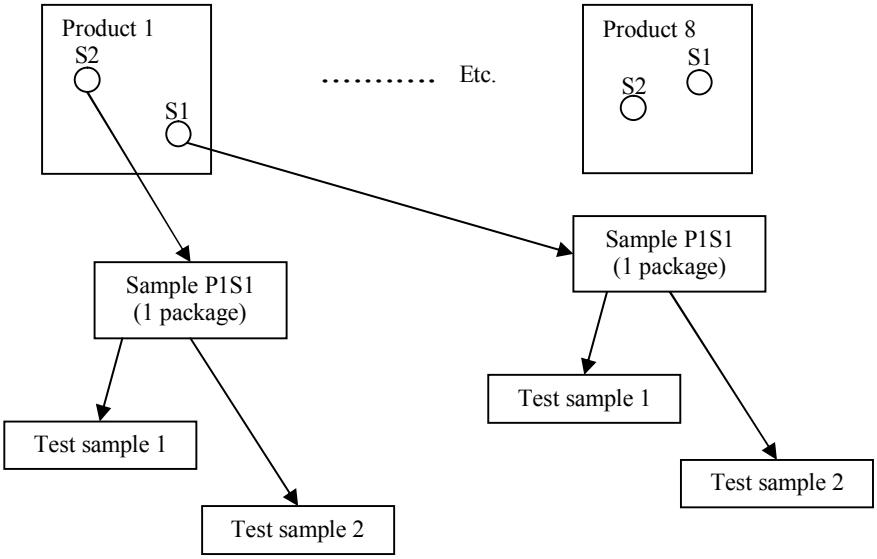
شکل A4.1: نمونه‌برداری برای صحه‌گذاری. دو نمونه از هر ۱۰ واحد تولیدی / بچ‌ها و از *نوع یکسان* پاریج کودک برداشته می‌شوند



۲.۴. کنترل کیفیت

برای کنترل کیفیت، دو نمونه از یک بچ و از هر هشت نوع مختلف پاریج‌های کودک حاوی غلات آسیاب شده و میوه جمع‌آوری شد. پاریج‌ها محصولات بدست آمده از سه تولیدکننده مختلف می‌باشند. نمونه‌ها (به استثنای دو نوع پاریج) از سوی دو تولیدکننده تهیه شده بودند. بقیه از خرده‌فروشی خریداری شدند.

شکل A4.2: نمونه‌برداری برای QC. دو نمونه از یک بچ و از هر هشت *نوع مختلف* پاریج کودک برداشته شدند



۵. نمونه‌برداری و آنالیز در آزمایشگاه

کار آنالیزی از سوی «انستیتوی ملی تحقیقات غذاهای دریایی و تغذیه» (NIFES) انجام شد. آزمایشگاه دارای تأیید صلاحیت EN ISO/IEC 17025 می‌باشد. آزمایشگاه در آزمون‌های مهارت آزمایشگاهی (Bipea و FAPAS) شرکت کرده و دارای نتایج شایسته (در دوره زمانی ۲۰۰۵ ـ ۲۰۰۰ و ۱> |نمره Z|) می‌باشد. متد با استفاده از ماده مرجع گواهی‌دار (CRM) صحه‌گذاری شد. داده‌های مرتبط با عملکرد آزمایشگاه در جدول A4.1 ارائه شده است.

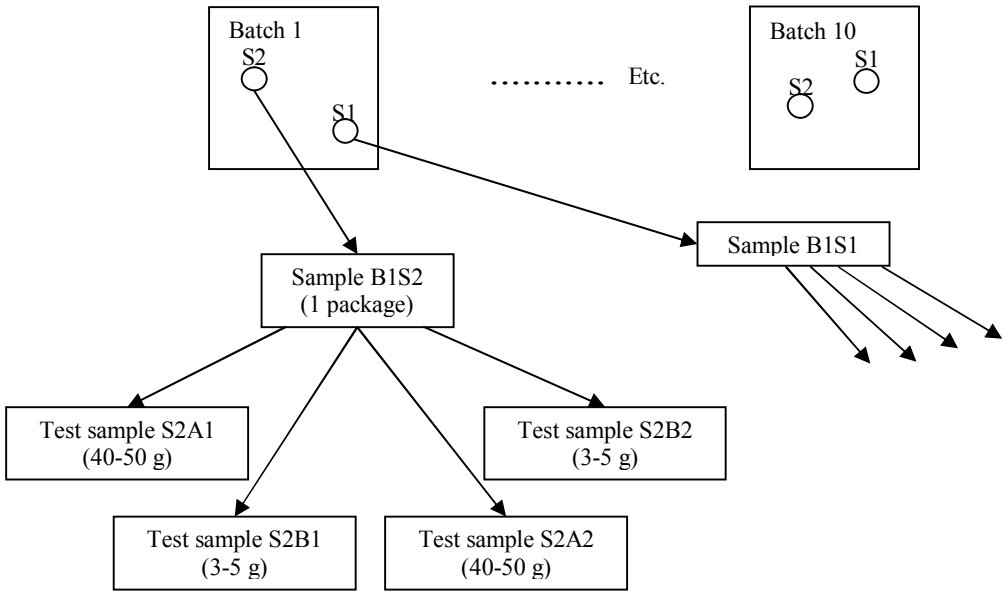
جدول A4.1: متدها و داده‌های عملکرد ناشی از کنترل کیفیت ـ آنالیزهای آزمایشگاهی

پارامترها	ـ ویتامین A ـ تعیین شده به صورت رتینول
متد	HPLC ـ ستون فاز نرمال ـ آشکارسازی UV
تکرارپذیری	2RSD (%) = 6
تجدیدپذیری ـ درون	2RSD (%) = 8
عدم قطعیت اندازه‌گیری	(بازه اطمینان ۹۵٪) 14%
بازیابی	➢ افزایش استاندارد در آزمایشگاه: 90 – 110% ➢ بر اساس آزمون‌های مهارت آزمایشگاهی (در دوره زمانی 2005 - 1995)، ماتریکس‌های مختلف: 88 – 113%، میانگین بازیابی، 100.5%
حد تعیین کمّی (LOQ)	$0.14 mgkg^{-1}$
CRM استفاده شده	غذای کودک (ترکیب غذای مخلوط) ـ ۲۳۸۳ ـNIST
➢ سطح گواهی ـ CRM	(بازه اطمینان ۹۵٪) $0.80 \pm 0.15 mgkg^{-1}$
➢ مقدار آنالیز شده ـ CRM	(بازه اطمینان ۹۵٪ و n=28) $0.77 \pm 0.14 mgkg^{-1}$

۱.۵. نمونه‌برداری ثانویه

از یک تقسیم‌گر نمونه مکانیکی (Retsch) برای شکافتن نمونه‌ها استفاده می‌شود. از هر یک از نمونه‌های اولیه، چهار نمونه آزمایشی جمع‌آوری می‌شوند: دو بخش به مقدار تقریبی ۵ ـ ۳ گرم و دو بخش به مقدار تقریبی ۵۰ ـ ۴۰ گرم.

شکل A4.3: شکافتن نمونه اولیه برای ساخت چهار نمونه آزمایشی



۲.۵. آنالیزها

متد آنالیزی بر اساس EN-12823-1 (خوراک‌ها ـ تعیین ویتامین A با HPLC، بخش ۱: اندازه‌گیری رتینول تمام ترانس و ۱۳ ـ سیس ـ رتینول می‌باشد). رتینول با استفاده از پتاسیم هیدروکسید اتانولی حاوی آنتی اکسیدانت‌ها صابونی می‌شود. ویتامین A با استفاده از هگزان استخراج می‌شود. آنالیز با استفاده از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) و آشکارساز UV اجرا می‌شود. در صحه‌گذاری، برای هر یک از نمونه‌های اولیه، دو آنالیز روی نمونه‌های آزمایشی ۵۰ ـ ۴۰ گرمی و دو آنالیز روی نمونه‌های آزمایشی ۵ ـ ۳ گرمی انجام شد. در QC، دو آنالیز روی نمونه‌های آزمایشی ۵۰ ـ ۴۰ گرمی انجام می‌شود. روی هر نمونه آزمایشی تنها یک تعیین آنالیزی انجام می‌شود (بدون دوبارتکرارهای آنالیزی).

۶. اطلاعات تولیدکننده

داده‌ها برای تخمین «مقدار واقعی» ویتامین A در پاریج کودک از سوی تولیدکننده (نستله) محصول فراهم شده که جهت صحه‌گذاری انتخاب شدند (جدول A4.2 را ببینید).

جدول A4.2: داده‌های محصول اعلام شده از سوی تولیدکننده

محصول	پاریج بلغور جو با موز و زردآلو (نستله)
وزن بچ، شامل پیش‌مخلوط ۲ ظرف مخلوط = بچ ۱	1092 kg
وزن ویتامین ـ پیش‌مخلوط افزوده شده در بچ	1.228 kg
ویتامین A در پیش‌مخلوط (داده‌های ناشی از گواهی آنالیز)	$9016\mathrm{IU}g^{-1} = 2705\mu g g^{-1}$ (رتینول)
ویتامین A افزوده شده به بچ	$304\mu g 100 g^{-1}$ (رتینول)
ویتامین A در اجزای سازنده بر اساس ویژگی محصول	$45\mu g 100 g^{-1}$ (رتینول)
«مقدار واقعی» ویتامین A تخمینی	$349\mu g 100 g^{-1}$ (رتینول)
ویتامین A بیان شده به شکل	(مجموع ترانس وسیس رتینول) ـ رتینول

۷. نتایج

نمونه آزمایشی ۴۰ گرم ـ پاریج کودک

جدول A4.3: داده‌های صحه‌گذاری ـ از محصول یکسان، نتایج بر حسب $\mu g 100 g^{-1}$ پودر ارائه شده‌اند

Batch	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
B1	402	325	361	351
B2	382	319	349	362
B3	332	291	397	348
B4	280	278	358	321
B5	370	409	378	460
B6	344	318	381	392
B7	297	333	341	315
B8	336	320	292	306
B9	372	353	332	337
B10	407	361	322	382

S2 و S1: نمونه‌های اولیه از محل نمونه‌برداری ۱ و ۲ و از یک بچ تولیدی

A2 و A1: آنالیزهای نمونه‌های آزمایشی دوبارتکرار از یک نمونه اولیه S، با مقدار میانگین آنالیز شده (نمونه آزمایشی g ۴۰): $348 \mu g 100 g^{-1}$

نمونه آزمایشی ۴ گرم ـ پاریج کودک

جدول A4.4: داده‌های صحه‌گذاری ـ از محصول یکسان، نتایج برحسب $\mu g 100 g^{-1}$ پودر ارائه شده‌اند

Batch	S1B1	S1B2	S2B1	S2B2
B1	400	491	323	355
B2	413	159	392	434
B3	315	391	252	454
B4	223	220	357	469
B5	462	343	262	293
B6	353	265	305	456
B7	298	234	152	323
B8	425	263	417	353
B9	622	189	291	272
B10	292	397	142	568

S2 و S1: نمونه‌های اولیه از محل نمونه‌برداری ۱ و ۲ از یک بچ تولیدی

B2 و B1: آنالیزهای نمونه‌های آزمایشی دوبارتکرار از یک نمونه اولیه S، مقدار میانگین آنالیز شده (نمونه آزمایشی ۴ گرم): $341 \mu g 100 g^{-1}$

۱.۷. محاسبات

محاسبه ANOVA می‌تواند با استفاده از ابزارهای در دسترس در Excel، Minitab، SPSS و غیره انجام شود. در این مطالعه محاسبات در یک صفحه گسترده اکسل انجام و جزئیات آن در بخش ۱۰ ـ محاسبات ANOVA نشان داده شده است.

محاسبه عدم قطعیت آنالیزها، ANOVAی یک‌طرفه، نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی

جدول A4.5: نتایج بدست آمده از محاسبات ANOVA ـ عدم قطعیت آنالیزها ـ مجموع مربع‌های اختلاف‌ها، درون گروه‌ها (خطای ـ SS). برای جزئیات بخش A4.11 را ببینید.

$SS_{E\text{-}Anal}$ $(\mu g\ 100\ g^{-1})^2$	Degrees of freedom (df)	Variance = $SS_{E\text{-}Anal}$ /df $(\mu g\ 100\ g^{-1})^2$	Standard deviation, SD_{anal} $=\sqrt{(SS_{EAnal}/df)}$ $(\mu g\ 100\ g^{-1})$	Relative standard deviation $RSD_{anal}(\%)$ $= (SD / \bar{X}_a)*100\%$
16595	20	829.75	28.805	8.28

محاسبه عدم قطعیت نمونه‌برداری، ANOVAی یک‌طرفه، نمونه آزمایشی ۴ گرمی.

جدول A4.6: نتایج بدست آمده از محاسبات ANOVA ـ عدم قطعیت نمونه‌برداری ـ مجموع مربع‌های اختلاف‌ها. برای جزئیات بخش A4.11 را ببینید.

SS_S $(\mu g\ 100\ g^{-1})^2$	Degrees of freedom (df)	Variance V_{Samp} = $(SS_S/df_S – SSE_{Anal}/df_A)/2$ $(\mu g\ 100\ g^{-1})^2$	Standard deviation, SD_{samp} $= \sqrt{V_{Samp}}$ $(\mu g\ 100\ g^{-1})$	Relative standard deviation $RSD_{samp}(\%)$ $= (SD / \bar{X}_s)*100\%$
14231	10	296.7	17.22	4.95

محاسبه عدم قطعیت اندازه‌گیری ـ نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی

مقدار درصد RSD بدست آمده از محاسبه ANOVA می‌تواند به عنوان تخمین عدم قطعیت استاندارد u(٪) استفاده شود. آزمایشگاه تجزیه عدم قطعیت استاندارد آنالیزی را 7% تخمین زده است که کمتر از مؤلفه آنالیزی تصادفی برای این نوع نمونه (8.28%) می‌باشد. مقدار بالاتر این دو تخمین در محاسبات استفاده می‌شود. ترکیب مقادیر RSD از جداول A4.5 و A4.6 با معادله ۱، منجر به نتایج نوشته شده در جدول A4.7 می‌شود.

$$u_{\text{اندازه‌گیری}} = \sqrt{\left(u_{\text{نمونه‌برداری}}\right)^2 + \left(u_{\text{آنالیز}}\right)^2} \qquad (\text{معادله } A1)$$

جدول A4.7: عدم قطعیت اندازه‌گیری ـ نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی

نمونه‌های آزمایشی g ۴۰ ـ محاسبات ANOVA و عدم قطعیت اندازه‌گیری			
	نمونه‌برداری	آنالیز	کل
u(%) عدم قطعیت	4.95	8.28	9.7
U(%) = 2*U عدم قطعیت بسط‌یافته با یک فاکتور پوششی۲ (یعنی ۹۵٪ اطمینان)	9.9	17	20

محاسبه عدم قطعیت آنالیزها، ANOVAی یک‌طرفه، نمونه آزمایشی ۴ گرمی

همان محاسبات انجام شده برای اندازه نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی به کار گرفته می‌شوند (جدول A4.14، در بخش ۱۱ این مثال را ببینید).

جدول A4.8: نتایج بدست آمده از محاسبات ANOVA ـ عدم قطعیت آنالیزها، نمونه آزمایشی ۴ گرمی ـ مجموع مربع‌های اختلاف‌ها، درون گروه‌ها (خطای ـ SS)

SS_E $(\mu g\ 100\ g^{-1})^2$	Degrees of freedom (df) $(N*2-N)=20$	Variance $= SS_E/df$ $(\mu g\ 100\ g^{-1})^2$	Standard deviation, $SD_{anal} = \sqrt{SS_E/df}$ $(\mu g\ 100\ g^{-1})$	Relative standard deviation $RSD_{anal}(\%)$ $= (SD / \bar{X}_a)*100\%$
312206.5	20	15610.325	*124.9413*	36.6800

محاسبه عدم قطعیت نمونه‌برداری، ANOVAی یک‌طرفه، نمونه آزمایشی ۴ گرمی.

جدول A4.9: نتایج بدست آمده از محاسبات ANOVA ـ عدم قطعیت نمونه‌برداری، نمونه آزمایشی ۴ گرمی ـ مجموع مربع‌های اختلاف‌ها

SS_S $(\mu g\ 100\ g^{-1})^2$	Degrees of freedom (df)	Variance $V_{Samp} = (SS_S/df_S - SSE_{Anal}/df_A)/2$ $(\mu g\ 100\ g^{-1})^2$	Standard deviation, $SD_{samp} = \sqrt{V_{Samp}}$ $(\mu g\ 100\ g^{-1})$	Relative standard deviation $RSD_{samp}(\%)$ $= (SD / \bar{X}_s)*100\%$
102860.25	10	-2662.15	$\sqrt{-2662.15}$ صفر لحاظ کنید	طبق قرارداد صفر لحاظ کنید

محاسبات یکسان همانند اندازه نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی به کار گرفته می‌شوند (جدول A4.15، بخش ۱۱ این مثال).

مقدار منفی V_{Samp} در جدول A4.9 اشاره می‌کند که SD_{Samp} در مقایسه با مقدار محاسبه شده SD_{anal} کوچک می‌باشد. در این موارد، تخمین‌های SD_{anal} و SD_{Samp} با استفاده از ANOVAی استوار، انحراف استاندارد نمونه‌برداری کوچکتر را تأیید کرد، نتایج تخمین‌های ANOVAی استوار عبارت بودند از: $u_{Samp}(\%) = 6.9\%$ و $u_{anal}(\%) = 30\%$.

از آنجا که نمونه‌برداری برای آزمایش‌های انجام شده با نمونه‌های آزمایشی ۴۰ گرمی و ۴ گرمی یکسان می‌باشد (و بنابراین عدم قطعیت نمونه‌برداری نیز می‌بایست یکسان باشد)، لذا از $RSD_{Samp}(\%) = 5\%$ (≈ 4.95، جدول A4.7 را ببینید)، به عنوان یک تخمین استفاده می‌شود.

محاسبه عدم قطعیت اندازه‌گیری ـ نمونه آزمایشی ۴ گرمی

استفاده از مقدار RSD (٪) در جدول A4.5 و A4.6 به عنوان تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری و ترکیب آن با معادله A1، نتایج نوشته شده در جدول A6.10 را می‌دهد.

جدول A4.10: عدم قطعیت اندازه‌گیری ـ نمونه آزمایشی ۴ گرمی

محاسبات ANOVA، عدم قطعیت اندازه‌گیری ـ نمونه‌های آزمایشی ۴ گرمی			
	نمونه‌براری*	آنالیز	اندازه‌گیری
عدم قطعیت $u(\%)$	5	36.7	37
عدم قطعیت بسط‌یافته $U(\%) = 2*u$ با فاکتور پوششی ۲ (95% اطمینان)	10	73.4	74

* مقدار u(%) از محاسبات با استفاده از نمونه‌های آزمایشی g ۴۰ بدست می‌آید.

۲.۷. اثر اندازه نمونه آزمایشی روی عدم قطعیت اندازه‌گیری

پودر پاریج کودک در ظاهر همگن به نظر می‌رسد و بنابراین عدم قطعیت اندازه‌گیری پایین (u) مورد انتظار می‌باشد، با این حال، آنالیزهای پودر هنگام استفاده از یک نمونه آزمایشی ۴ گرمی (CEN ـ استاندارد، EN-12823-1، که به یک اندازه نمونه آزمایشی تقریبی ۱۰ ـ ۲ گرم اشاره می‌کند) به طور غیر قابل انتظاری به u بزرگ منجر شد. تولیدکنندگان استفاده از یک نمونه آزمایشی ۵۰ ـ ۴۰ گرمی را پیشنهاد دادند.

آزمایش‌های صحه‌گذاری به نتایج زیر منتهی شدند.

جدول A4.11: مقایسه عدم قطعیت اندازه‌گیری ـ نمونه‌های آزمایشی ۴۰ گرمی و ۴ گرمی

اندازه نمونه آزمایشی	عدم قطعیت اندازه‌گیری (u_{meas})	U_{meas} عدم قطعیت اندازه‌گیری‌های بسط‌یافته
40 g test sample	9.7%	20%
4 g test sample	37%	74%

می‌توان نتیجه‌گیری کرد که $u_{40g} \ll u_{4g}$ است. یک u_{meas} به مقدار تقریبی ۲۰٪، با توجه به معیار ۳۰٪ ـ ۲۰٪ سازنده قابل قبول است، در حالی که u_{meas}، ۷۴٪ با توجه به شرایط تولید و ماتریکس این نوع محصول خیلی بالا می‌باشد.

بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که وزن نمونه آزمایشی ۴ گرمی هنگام آنالیز ویتامین A (رتینول) در پودر پاریج کودک دارای غلات آسیاب شده و میوه «برازنده هدف» نمی‌باشد. یک نمونه آزمایشی ۵۰ ـ ۴۰ گرمی پیشنهاد می‌شود. این نظریه که احتمالاً ویتامین به شکل غیریکنواخت بر اثر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی در «نقاط داغ» توزیع شده است، نیز تأیید می‌شود.

۳.۷. کنترل کیفیت

طبق بخش ۲.۲.۱۳ این راهنما، ابزار اصلی کنترل کیفیت، تکرار می‌باشد. این کار با برداشتن دو نمونه از هر هدف و دوبارتکرار کامل پروتوکل نمونه‌برداری (و به طور مناسب به شکل تصادفی) اجرا می‌شود. تنها لازم است تا نمونه یک بار آنالیز و اختلاف بین نتایج $D = |x_1 - x_2|$ محاسبه شود. در این مطالعه هر نمونه دو بار آنالیز و مقایسه بین آنالیزهای هر نمونه (مجموعه دوبل) انجام شد. در مطالعه کنترل کیفیت، بخش‌های آزمایشی ۴۰ گرمی استفاده شدند. طبق اظهارنامه‌ها، محصولات دارای مقادیر مختلفی از ویتامین A می‌باشند.

جدول A4.12: داده‌های کنترل کیفیت برای بخش آزمایشی ۴۰ گرمی از محصولات مختلف

محصول	تولیدکننده	اجزای سازنده پودر پاریج	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
P1	1	جو، برنج و گلابی	322	319	350	375
P2	1	جو، چاودار، برنج و گلابی	332	317	358	393
P3	1	گندم، موز و سیب	443	430	461	388
P4	1	گندم و سیب	318	383	390	334
P5	2	جو، برنج و موز	252	219	265	227
P6	2	گندم و سیب	274	239	233	217
P7	2	جو، برنج و سیب	206	225	198	195
P8	3	گندم، اسپلت، جو و سیب (تولیدات ارگانیک)	392	335	375	416

S1 و S2: نمونه‌های اولیه (نمونه‌های آزمایشگاهی) بدست آمده از مکان‌های نمونه‌برداری ۱ و ۲ از یک بچ از هر محصول

A1 و A2: آنالیزهای روی دو نمونه آزمایشی بدست آمده از هر نمونه آزمایشگاهی

کنترل کیفیت ـ محاسبه و چارت کنترل

عدم قطعیت‌های تأیید شده نمونه‌برداری و آنالیز به ترتیب u_{samp} و u_{anal} می‌باشند. ایجاد یک چارت کنترلی در بخش ۱۳.۲ توصیف می‌شود. در مورد پاریج کودک (نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی) محاسبات زیر می‌توانند انجام شوند.

حد هشدار : $WL = 2.83 * \sqrt{u_{anal}^2 + u_{samp}^2} = 2.83 * \sqrt{(4.95^2 + 8.28^2)\%} = 27\%$

حد عمل : $AL = 3.69 * \sqrt{(4.95^2 + 8.28^2)\%} = 36\%$

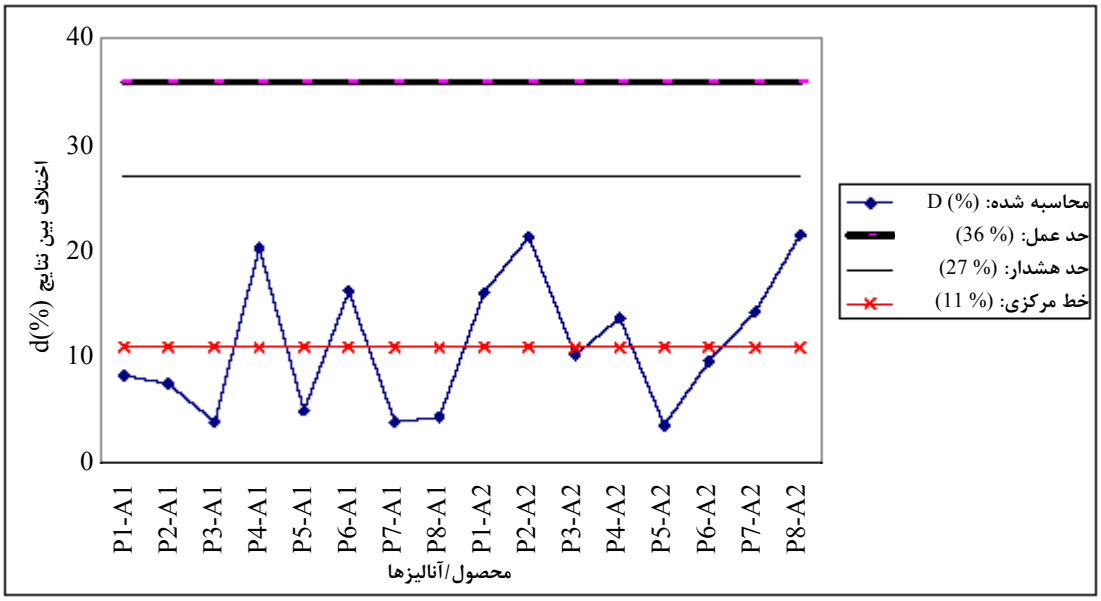
خط مرکزی : $CL = 1.128 * \sqrt{(4.45^2 + 8.28^2)\%} = 11\%$

جدول A4.13: کنترل کیفیت: محاسبه اختلاف‌های D و D (٪) ـ بین نمونه‌ها از یک بچ

Product	Analyses	Sample S1 X_{S1}	Sample S2 X_{S2}	$D = \lvert x_{S1} - x_{S2} \rvert$	$\bar{x}$	$D(\%) = (D/\bar{x}) * 100\%$
P1	A1	322	350	28	336	8
P2		332	358	26	345	8
P3		443	461	18	452	4
P4		318	390	72	354	20
P5		252	265	13	259	5
P6		274	233	41	254	16
P7		206	198	8	202	4
P8		392	375	17	384	4
P1	A2	319	375	56	347	16
P2		317	393	76	355	21
P3		430	388	42	409	10
P4		383	334	49	359	14
P5		219	227	8	223	4
P6		239	217	22	228	10
P7		225	195	30	210	14
P8		335	416	81	376	22

D (%) محاسبه شده در جدول A4.13 می‌تواند به طور مستقیم با حد عمل مقایسه شده و یا این که نتایج در یک چارت کنترلی نمایش داده شوند (شکل A4.4 را ببینید).

شکل A4.4: چارت کنترل: آنالیزهای کنترل کیفیت ویتامین A در پاریج کودک حاوی غلات و میوه‌ها



چارت کنترل شکل A4.4 نشان می‌دهد که هنگام جمع‌آوری نمونه‌های دوبارتکرار از بچ یکسان، اختلاف بین نتایج آنالیزی (٪) D کوچکتر از حد عمل می‌باشد. تمام اختلاف‌های محاسبه شده در واقع کوچکتر از حد هشدار 27% می‌باشند.

بنابراین عدم قطعیت اندازه‌گیری تعیین شده در مرحله صحه‌گذاری برای کنترل کیفیت نمونه‌برداری پاریج کودک حاوی غلات آسیاب شده و میوه مناسب می‌باشد.

اگر روش اجرایی نرمال، آنالیز یک نمونه از هر بچ باشد، پیشنهاد می‌شود که نمونه‌های دوبارتکرار از بچ یکسان و حداقل در یکی از ده بچ نمونه‌برداری شده، جمع‌آوری شوند.

عدم قطعیت اندازه‌گیری

عدم قطعیت نمونه‌برداری

محاسبات بدست آمده از مطالعه صحه‌گذاری منجر به عدم قطعیت نمونه‌برداری بسطیافته $U_{Samp}(\%) = 10\%$ (نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی ـ جدول A4.7 را ببینید) شد. عدم قطعیت محاسبه شده، سهم‌های عدم قطعیت ناشی از اختلاف‌های «بین پروتوکل» و «بین نمونه‌بردارها» را شامل نمی‌شود.

عدم قطعیت آنالیزی

محاسبه بدست آمده از مطالعه صحه‌گذاری منجر به عدم قطعیت اندازه‌گیری بسطیافته آنالیزها با مقدار (U_{anal}) 17% از نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی شد. آزمایشگاه، تخمین عدم قطعیت آنالیزی خود را به شکل (جدول A4.1 را ببینید)، $2 * RSD_{inlab}(\%) = 14\%$ گزارش می‌کند. مقدار $2 * RSD_{inlab}(\%)$ به عنوان تخمین U_{anal} در آزمایشگاه استفاده می‌شود. U_{anal} بدست آمده در مطالعه صحه‌گذاری در سطح یکسانی می‌باشد، هر چند اندکی بزرگتر از U_{anal} گزارش شده توسط آزمایشگاه بود.

ماده مرجع گواهی‌دار (CRM) استفاده شده (NIST) 2383 برای ترکیب خوراک کودک است. CRM، مخلوطی از غذاهای مختلف با منشأ گیاهی و حیوانی است و عدم قطعیت بدست آمده هنگام آنالیز CRM ممکن است با عدم قطعیت بدست آمده هنگام آنالیز پودر پاریج کودک یکسان نباشد. داده‌های آزمایشگاهی برای CRM 2383 در جدول زیر گنجانده شده است.

CRM 2383	مقدار میانگین mg kg^{-1}	$U(\%)_{95\%}$	بایاس آزمایشگاهی (%)
گواهی‌دار	0.80 ± 0.15	18.8	-
آنالیز شده	0.77 ± 0.14	18.2	- 3.75

عدم قطعیت اندازه‌گیری و بایاس تعیین شده برای CRM می‌توانستند در عدم قطعیت اندازه‌گیری آنالیزی (همانند راهنمای Nord Test UFS، مثال ۲) لحاظ شوند، اما از آنجا که ماتریکس در مطالعه صحه‌گذاری از ماتریکس CRM مورد استفاده متفاوت است، لذا در این مطالعه آن را لحاظ نکردیم.

عدم قطعیت اندازه‌گیری کل

محاسبات بدست آمده از مطالعه صحه‌گذاری منجر به عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط‌یافته $U_{meas}(\%) = 20\%$ (نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی ـ جدول A4.7 را ببینید) شد.

بایاس سیستماتیک

آزمایشگاه یک بازیابی با مقدار نرمال 110% – 90 را گزارش می‌کند. بازیابی بر پایه آزمون‌های مهارت آزمایشگاهی - 1999 2005: بین 113% – 88 بود. نتایج PT به هیچ گونه بایاس (یا خیلی کوچک) سیستماتیکی اشاره نمی‌کنند. آنالیزهای CRM، 2383 در آزمایشگاه منجر به یک مقدار میانگین آنالیز شده 96.3% از مقدار گواهی‌دار ـ که به یک بایاس کوچک (-3.7%) اشاره می‌کند ـ می‌شود. از آنجا که ماتریکس CRM «ترکیب غذای کودک» از پاریج کودک متفاوت می‌باشد، و متد آنالیز نیز شامل استخراج می‌باشد، لذا بایاس تعیین شده هنگام آنالیز CRM امکان دارد نماینده آنالیزهای پاریج کودک نباشد.

در مطالعه صحه‌گذاری، مقدار میانگین رتینول حدود $348\mu g100g^{-1}$ تعیین شد (هنگام استفاده از یک نمونه آزمایشگاهی ۴۰ گرمی). طبق داده‌های فراهم شده از سوی تولیدکننده (جدول A4.2 را ببینید)، «مقدار واقعی» برای رتینول $349\mu g100g^{-1}$ پودر پاریج محاسبه شد. این وضع منجر به بازیابی 99.7% از «مقدار واقعی» شده و اشاره می‌کند که خطای سیستماتیک ناشی از نمونه‌برداری و آنالیزها کوچک بوده و هنگام آنالیز پودر پاریج کودک شامل غلات آسیاب شده و میوه‌ها ممکن است قابل چشم‌پوشی باشد. ـ البته در شرایطی که یک نمونه آزمایشی ۵۰ ـ ۴۰ گرمی استفاده شود.

۸. اظهار نظر

وقتی که یک نمونه آزمایشی تقریبی ۴۰ گرمی استفاده شود، غلظت رتینول C در پودر پاریج شامل غلات آسیاب شده و میوه می‌بایست با عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط‌یافته، یعنی C±20% مقدار اندازه‌گیری شده C (۹۵٪ اطمینان) گزارش شود.

هنگام آنالیز پودر پاریج کودک شامل غلات آسیاب شده و میوه به جای استفاده از مقدار ۱۰ ـ ۲ گرم اشاره شده در متد CEN رسمی (EN – 12823 - 1)، نمونه آزمایشی نسبتاً بزرگ و مقدار تقریبی ۵۰ ـ ۴۰ گرم پیشنهاد می‌شود. از آنجا که عدم قطعیت آنالیزی (نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی) بزرگتر از عدم قطعیت آنالیزی نرمال آزمایشگاهی بود، حتی نمونه‌های بیشتر از ۴۰ گرم را نیز می‌توان مد نظر داشت.

۹. خلاصه

نمونه	عدم قطعیت اندازه‌گیری برای نمونه‌های آزمایشی **۴۰ گرمی**			
تغییر بین ـ هدف نوعی $RSD_B(\%)$ مقادیر میانگین آنالیزهای بچ‌ها در آزمون صحه‌گذاری (جدول A4.15 را ببینید)	کل	آنالیز	نمونه‌برداری	
8.2	9.7	8.3	4.95	عدم قطعیت $u(\%)$ = RSD (%)
16.4	19.4	16.6	9.9	عدم قطعیت بسط یافته # $U(\%) = 2*u$

با فاکتور پوششی ۲ (95% اطمینان)

۱۰. تشکر و قدردانی

از شرکت نستله نروژ بخاطر همکاری صمیمانه در تهیه نمونه‌ها برای انجام پروژه (مطالعه کنترل کیفیت و صحه‌گذاری) قدردانی می‌شود. همین طور از شرکت سمافولک ـ تاین نورسک مایریر بخاطر این که با روی باز نمونه‌های مطالعه کنترل کیفیت را در اختیار ما گذاشتند، قدردانی می‌شود. از انستیتوی ملی تحقیق غذاهای دریایی و تغذیه (NIFES) بخاطر همکاری در آنالیز (آنالیزها و اطلاعات در رابطه با سیستم QA آزمایشگاه) تشکر می‌شود. مطالعه با حمایت مالی مرکز نوآوری نوردیک و سازمان نظارت ایمنی غذای نروژ انجام شد.

۱۱. محاسبه ANOVA، ویتامین A در پاریج کودک ــ جزئیات

محاسبه عدم قطعیت آنالیزها، ANOVAی یک‌طرفه، نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی.

جدول A4.14: محاسبات ANOVA، عدم قطعیت آنالیزها ــ مجموع مربع‌های اختلاف‌ها، درون گروه‌ها (خطای SS)

Sample	Analyses (μg 100 g^{-1}) $A1 = x_{ij} = x_{i1}$	$A2 = x_{ij} = x_{i2}$	Mean value – each sample (μg 100 g^{-1}) $\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2})/2$	Squares of differences – within groups (μg 100 g^{-1})^2 $(x_i - \bar{x}_i)^2$
B1-S1	402	325	363.5	1482.25
B2-S1	382	319	350.5	992.25
B3-S1	332	291	311.5	420.25
B4-S1	280	278	279	1
B5-S1	370	409	389.5	380.25
B6-S1	344	318	331	169
B7-S1	297	333	315	324
B8-S1	336	320	328	64
B9-S1	372	353	362.5	90.25
B10-S1	407	361	384	529
B1-S2	361	351	356	25
B2-S2	349	362	355.5	42.25
B3-S2	397	348	372.5	600.25
B4-S2	358	321	339.5	342.25
B5-S2	378	460	419	1681
B6-S2	381	392	386.5	30.25
B7-S2	341	315	328	169
B8-S2	292	306	299	49
B9-S2	332	337	334.5	6.25
B10-S2	322	382	352	900
Mean value of measurements: $\bar{X}_a = 1/20 * \sum_{i=1}^{20} \bar{x}_i = 347.85\ \mu g\ 100\ g^{-1}$			[2]**SS-Error** (SS_E): $= \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 + (x_{i2} - \bar{x}_i)^2] = \sum_{i=1}^{20} 2 * (x_i - \bar{x}_i)^2$	
SS_E (μg 100 g^{-1})^2	Degrees of freedom (df) (N*2-N)=20	Variance $= SS_E$ /df (μg 100 g^{-1})^2	Standard deviation, SD_{anal} $= \sqrt{SS_E/df}$ (μg 100 g^{-1})	Relative standard deviation RSD_{anal}(%) = (SD / $\bar{X}$ a)*100%
16595	20	829.75	*28.80538*	8.280978

نکته‌های جدول A4.14

۱. محاسبه **SS-Error**: در این مورد، دو نمونه آزمایشی برای هر نمونه آزمایشگاهی آنالیز شدند.

$$(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 = (x_{i2} - \bar{x}_i)^2 \rightarrow SS_E = \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 + (x_{i2} - \bar{x}_i)^2] = 2 \sum_{i=1}^{20} (x_{i1} - \bar{x}_i)^2$$

چنانچه تعداد نمونه‌های آزمایشی آنالیز شده بزرگ‌تر از دو باشد، مربعات اختلاف‌ها برابر نبوده و محاسبه به شکل زیر انجام خواهد شد:

$$SS_E = \sum_{i=1}^{20}\sum_{i=1}^{n}\left(\mathrm{x_{ij}} - \bar{x}_i\right)^2$$

۲. df = (N*n-N)=(20*2-20)= 20 که در اینجا N، تعداد نمونه‌ها و n، تعداد نمونه‌های آزمایشی آنالیز شده از هر بچ.

محاسبه عدم قطعیت نمونه‌برداری ـ ANOVAی یک‌طرفه، نمونه آزمایشی ۴۰ گرمی.

جدول A4.15: محاسبات ANOVA ـ عدم قطعیت نمونه‌برداری ـ مجموع مربع‌های اختلاف‌ها

$\bar{x}$ $S1A1 = x_{i1}$	$S1A2 = x_{i2}$	$S2A1 = x_{i3}$	$S2A2 = x_{i4}$	$\bar{x}_i$	$\left(\frac{x_{i1}+x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$	$\left(\frac{x_{i3}+x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$
402	325	361	351	359.75	14.0625	14.0625
382	319	349	362	353	6.25	6.25
332	291	397	348	342	930.25	930.25
280	278	358	321	309.25	915.0625	915.0625
370	409	378	460	404.25	217.5625	217.5625
344	318	381	392	358.75	770.0625	770.0625
297	333	341	315	321.5	42.25	42.25
336	320	292	306	313.5	210.25	210.25
372	353	332	337	348.5	196	196
407	361	322	382	368	256	256

$$SS_{Samp} = \sum_{i=1}^{10}\left[\left(\frac{x_{i1}+x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i1}+x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i3}+x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i3}+x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2\right]$$
$$= \sum_{i=1}^{10}\left[2*\left(\frac{x_{i1}+x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + 2*\left(\frac{x_{i3}+x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2\right] = 14231$$

Mean value of all measurements $\bar{x} = 347.85$	$RSD_{Samp}(\%)=(SD_{Samp}/\bar{x})*100\% = 4.95\%$
SSE_{Anal} = 16595 (see Table A4.14)	df_S =10 (see table note) df_A = 20 (see Table A4.14)
Variance $V_{Samp}= (SS_S/df_S - SS_A/df_A)/2$ = (14231/10 – 16595/20)/2 = 296.675	$SD_{Samp} = \sqrt{V_{samp}} = 17.224$

نکته‌های جدول A4.15

۱. اختلاف d، بین مقدار میانگین $\bar{x}$ از دو مقدار $\left(\frac{x_{i1}+x_{i2}}{2}\right)$ و $\left(\frac{x_{i3}+x_{i4}}{2}\right)$ برای هر یک از مقادیر یکسان است، لذا بیان ریاضی می‌تواند به شکل زیر نوشته شود:

$$SS_{Samp} = \sum_{i=1}^{10} 4*d_i^2 = \sum_{i=1}^{10}\left[4*\left(\frac{x_{i1}+x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2\right]$$

۲. dfs= (NB*n-NB)=(10*2-10)= 10 که در اینجا NB، تعداد بچ‌ها و n، تعداد نمونه‌های اولیه (= نمونه‌های آزمایشگاهی) آنالیز شده برای هر بچ می‌باشد.

مثال A5: آنزیم در خوراک جوجه

تخمین عدم قطعیت			اندازه‌ده			
آماره‌ها	طرح	هدف	هدف(های) نمونه‌برداری	بخش / ماتریکس	واحد[1]	آنالیت / تکنیک
جمع واریانس‌های مؤلفه	مدل سازی با تئوری نمونه‌برداری گی (Gy)	عدم قطعیت کل (اتصال‌های ضعیف در زنجیره اندازه‌گیری)	کیسه ۲۵ کیلوگرمی	غذا و خوراک / خوراک جوجه	%m/m (یعنی، کسر جرمی)	آنزیم / HPLC

۱. شامل گزارش‌دهی مبنا

۱. محدوده مطالعه

محدوده مطالعه، تخمین عدم قطعیت نمونه‌برداری با پروتوکل نمونه‌برداری معین و به کارگیری تئوری نمونه‌برداری گی (بخش ۲.۱۰) می‌باشد. آنالیت، جز سازنده آنزیم اضافه شده در خوراک می‌باشد. تئوری نمونه‌برداری تنها زمانی که تمام عملیات‌های شکاف‌دهی نمونه و نمونه‌برداری اجرا شده از قوانین درستی نمونه‌برداری تبعیت کنند، می‌تواند تخمین‌های واقع‌بینانه‌ای را ارائه دهد. در این مثال فرض شده است که هیچ گونه خطای درشت وجود نداشته و «خطاهای نمونه‌برداری نادرست» نیز قابل چشم‌پوشی هستند.

۲. سناریو و هدف نمونه‌برداری

یک محصول آنزیمی به عنوان یک افزودنی در خوراک جوجه (دانسیته $0.67cm^{-3}$) اضافه می‌شود. غلظت اسمی آنزیم $0.05\%m/m$ است. پودر آنزیم دارای دانسیته $1.08gcm^{-3}$ می‌باشد. پودرها با احتیاط مخلوط می‌شوند. توزیع اندازه ذرات آنزیمی مشخص بوده و نوعاً تخمین زده شده که اندازه ذره خاص، d=1.00mm و فاکتور اندازه، g=0.5 می‌باشد. هدف این تمرین، تخمین عدم قطعیت کل پروتوکل (یعنی، خطای نمونه‌برداری بنیادی، بخش ۷.۲.۱۰ و شکل ۴) است که برای تخمین مقدار متوسط در هر کیسه 25 kg محصول ارسالی به مشتری‌ها به کار می‌رود.

۳. طرح مطالعه، استفاده از رویکرد مدل‌سازی (پایین ــ بالا)

یک مدل با استفاده از تئوری نمونه‌برداری، همانند روش توصیفی بخش ۲.۱۰ ایجاد می‌شود. پارامترها یا به صورت مستقیم اندازه‌گیری و یا تخمین زده می‌شوند و فرض می‌شود که آن‌ها مقادیر تک بوده و در بین و درون هر کیسه ثابت می‌باشند.

۴. نمونه‌برداری و آنالیز در آزمایشگاه

غلظت واقعی آنزیم در هدف نمونه‌برداری که به شکل یک کیسه ۲۵ کیلوگرمی تعریف می‌شود، با برداشتن یک نمونه اولیه ۵۰۰ گرمی از آن تخمین زده می‌شود. ماده بدست آمده از نمونه اولیه تا اندازه <0.5mm آسیاب می‌شود. سپس آنزیم با استفاده از یک حلال مناسب از بخش آزمایشی ۲ گرمی استخراج و غلظت آن با استفاده از کروماتوگرافی مایع تعیین می‌شود. انحراف استاندارد نسبی اندازه‌گیری کروماتوگرافی، تخمین زده شده از داده‌های کنترل کیفیت آزمایشگاهی ۵٪ است.

۵. نتایج

جهت تخمین خطای نمونه‌برداری بنیادی (FSE، بخش ۷.۲.۱۰، شکل ۴ را ببینید) دو مرحله نمونه‌برداری، می‌بایست خواص ماده را ارزیابی کنیم (جدول A5.1).

جدول A5.1: مقادیر ورودی برای تخمین عدم قطعیت نمونه‌برداری با رویکرد مدل‌سازی و استفاده از تئوری نمونه‌برداری.

توضیح	نمونه ثانویه	نمونه اولیه
اندازه‌های نمونه	M_2= 2.0 g	M_1 = 500 g
اندازه‌های بهر (هدف نمونه‌برداری)	M_{L2}= 500 g	M_{L1}= 25,000 g
اندازه‌های ذره	d_2= 0.05 cm	d_1= 0.1 cm
فاکتورهای توزیع اندازه تخمین زده شده	g_2 = 0.25	g_1 = 0.5
	هر دو نمونه	
غلظت میانگین آنزیم در بهر	a_L= 0.05% m/m	
غلظت آنزیم در ذرات آنزیم	α = 100% m/m	
دانسیته ذرات آنزیم	ρ_c= 1.08 g cm^{-3}	
دانسیته ذرات ماتریکس	ρ_m= 0.67 g cm^{-3}	
فاکتور شکل پیش فرض برای ذرات کروی	f= 0.5	
فاکتور آزادسازی برای ذرات آزاد شده	β= 1	

این خواص مادی برای فاکتور ساختاری (معادله ۷) به مقدار $c = 2160gcm^{-3}$ و برای ثوابت نمونه‌برداری (معادله ۶) به مقادیر C، $C_2 = 270gcm^{-3}$ و $C_1 = 540gcm^{-3}$ منجر می‌شوند.

جهت ارائه تخمین‌های انحراف استاندارد برای هر مرحله نمونه‌برداری، معادله ۵ می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد (به شکل تخمین‌های عدم قطعیت استاندارد).

نمونه اولیه ..... $s_{r1} = 0.033 = 3.3\%$

نمونه ثانویه ..... $s_{r2} = 0.13 = 13\%$

تعیین آنالیزی ..... $s_{r3} = 0.05 = 5\%$

حال، انحراف استاندارد نسبی کل (s_t، عدم قطعیت مرکب) می‌تواند با به کارگیری قانون انتشار خطاها؛ تخمین زده شود، برای «i» خطا داریم:

$$s_t = \sqrt{\sum s_{ri}^2} = 0.143 = 14.3\%$$

بنابراین عدم قطعیت بسط‌یافته نسبی، با فاکتور پوششی ۲، مقدار 28.6% خواهد شد (البته با لحاظ نکردن عدم قطعیت‌های مرتبط با اثرات سیستماتیک، نظیر بایاس آنالیزی).

۶. اظهار نظر

بزرگترین منبع عدم قطعیت در کل پروسه اندازه‌گیری موقع تهیه بخش آزمایشی (2g) برای استخراج آنزیم ایجاد می‌شود.

محاسبات اضافی دیگری برای عدم قطعیت‌های مرتبط با اثرات سیستماتیک حین آنالیز انجام نشد و خطاهای نمونه‌برداری نادرست (و بایاس نمونه‌برداری) نیز ناچیز فرض شدند.

۷. ارزیابی برازش هدف این اندازه‌گیری‌ها

اگر تصمیم گرفته شود که عدم قطعیت کل 28.6% برازنده هدف نمی‌باشد (بخش ۱۶)، آن گاه برای کاهش عدم قطعیت کل، می‌بایست مرحله‌ای که در آن بخش آزمایشی تهیه شده اصلاح شود. بدین ترتیب که، یا می‌بایست نمونه بزرگتر برای استخراج استفاده شود، و یا می‌بایست نمونه اولیه به اندازه ذرات ریزتری آسیاب شود. و هر کدام که در عمل اقتصادی‌تر است می‌بایست

انجام شود. مدل همچنین می‌تواند برای پیش‌بینی این که آیا افزایش در جرم یا کاهش اندازه ذره برای رسیدن به عدم قطعیت برازنده هدف لازم است یا خیر، مورد استفاده قرار گیرد (برای مثال پیوست E).

۸. گزارش و تفسیر

در گزارش اندازه‌گیری غلظت آنزیم برای هر کیسه ۲۵ کیلوگرمی می‌بایست همراه با عدم قطعیت 28.6 درصدی از مقدار غلظت پیوست شود. استفاده دائمی از این مقدار عدم قطعیت به بازبینی‌های دوره‌ای صحت مقادیر و فرض‌های مورد استفاده در محاسبه بستگی خواهد داشت.

۹. خلاصه

عدم قطعیت اندازه‌گیری*		
کل	آنالیزی	نمونه‌برداری
28.6% (rel)	10.0% (rel)	26.8% (rel)

* با فاکتور پوششی ۲ (یعنی ۹۵٪ اطمینان)

مثال A6: کادمیم و فسفر در خاک سطحی کشاورزی با رویکرد مدل‌سازی

تخمین عدم قطعیت			اندازه‌ده			
آماره‌ها	طرح	هدف	هدف(های) نمونه‌برداری	بخش / ماتریکس	واحد	آنالیت / تکنیک
مجموع واریانس‌های مؤلفه	رویکرد مدل‌سازی (استفاده از اندازه‌گیری‌های اکتشافی برای اثرات تک)	عدم قطعیت کل (با سهم‌های ناشی از هر اثر نمونه‌برداری)	خاک زراعی 143×22m و عمق 30cm	محیط زیست / خاک رویی کشاورزی	$mgkg^{-1}$ بر بر اساس وزن خشک شده در هوا	Cd: GF-ZAAS نمونه‌برداری جامد مستقیم P: متد کلسیم ـ استات لاکتات (CAL)

۱. محدوده مطالعه

تخمین عدم قطعیت کل اندازه‌گیری با جمع سهم‌های عدم قطعیت منفرد حاصل از نمونه‌برداری، تهیه نمونه و آنالیز با استفاده از رویکرد مدل‌سازی.

۲. سناریو و هدف نمونه‌برداری

هدف بررسی، تخمین میانگین غلظت کادمیم و فسفر در خاک رویی یک هدف، یعنی یک زمین زراعی به وسعت 0.32 هکتار (تعریف اندازه‌ده) می‌باشد. در نمونه‌برداری، از نمونه‌های مرکب پروتوکلی استفاده شد که به طور معمول برای کنترل کشاورزی به کار می‌رود.

۳. پروتوکل نمونه‌برداری

منطقه هدف با استفاده از پروتوکل لایه لایه و تراکم نمونه‌برداری تقریبی ۲۰ جزء افزایشی به ازای هر هکتار و تا عمق 30cm و با استفاده از مته دستی خاک، نمونه‌برداری شد.

۴. طرح مطالعه ـ رویکرد مدل‌سازی علت و معلول (بخش ۱.۱۰)

۱.۴. شناسایی اثرات در اندازه‌گیری

منابعی که در ادامه می‌آیند را می‌توان به طور کلی به عنوان مشارکت‌کننده‌های اصلی احتمالی عدم قطعیت در نظر گرفت.

۱.۱.۴. نمونه‌برداری

توزیع فضایی آنالیت روی یک شی دو بعدی، دو مؤلفه عدم قطعیت متفاوت، «خطای انتخاب نقطه در گستره وسیع» (پیوست C2.3) ایجاد می‌کند.

- *واریانس نمونه‌برداری* مقدار آنالیت بین نمونه‌های مرکب حاصل از مکان‌های مختلف، «توزیع آماری» آنالیت را در منطقه هدف، تعیین می‌کند. این مقدار اغلب به فاصله بین نقاط نمونه‌برداری / مکان‌های نمونه‌برداری بستگی دارد.
- چنانچه الگوی فضایی آنالیت در منطقه با الگوی نمونه‌برداری (استراتژی نمونه‌برداری) نمایانده نشود، ممکن است بایاس نمونه‌برداری واقع شود.

با استفاده از یک ابزار نمونه‌برداری، اثرات مختلفی مثل خطای تحقق نقطه‌ای (شکل ۳) ممکن است ظاهر شود. این خطا ممکن است بخاطر تعریف نادرست سطح مرجع خاک (برای مثال، ناشی از موجدار بودن سطح خاک یا مشکلات موجود در تعریف

افق‌ها یا ترازها)، یا تغییر در عمق نمونه واقعی یا تراکم خاک (برای مثال، ناشی از مقدار رطوبت)، یا اُفت گزینشی ماده خاک از وسیله نمونه‌برداری، به وقوع بپیوندد.

چنانچه یک گرادیان عمق در مقدار آنالیت (یک «بعد سوم» به مجموعه هدف) وجود داشته باشد، این اثرات تنها به یک سهم عدم قطعیت منجر خواهند شد. به این دلیل، از آنجا که تعیین تک تک این اثرات مشکل می‌باشد، لذا همه آن‌ها را خلاصه کرده و مجموعاً تحت عنوان «*اثر عمق*» مطرح می‌کنند.

۲.۱.۴. تهیه نمونه

تهیه نمونه فیزیکی، شامل مرحله نمونه‌برداری میدانی تا نمونه آزمایشگاهی می‌شود. *تیمار مکانیکی*، نظیر مراحل خرد کردن، الک کردن، آسیاب کردن، شکافتن، مقدار ماده خاک را کاهش می‌دهند. در این مراحل، خطاها ممکن است ناشی از تغییر در مدت زمان و شدت نیروهای تیمار مکانیکی، ناهمگنی، تفکیک کسرهای (ذرات) خاک مختلف و توزیع اندازه ذرات باشند. یک خطای انتخاب نقطه‌ای دوره‌ای (شکل ۳)، ممکن است بر اثر *تغییر در مقدار رطوبت* نمونه خاک خشک شده با جذب سطحی / و جذب آب از هوا تا رسیدن به حالت تعادل (بسته به رطوبت و خواص ماده نمونه، برای مثال، اندازه ذره) ایجاد شود.

۳.۱.۴. آنالیز

آنالیز، سومین مرحله پروسه اندازه‌گیری می‌باشد که با انواع مختلف اثرات مرتبط بوده که خود به سهم‌های عدم قطعیت منجر می‌شوند. عدم قطعیت آنالیزی نمونه‌های آزمایشگاهی می‌تواند با روش‌های اجرایی از قبل منتشر شده تخمین زده شود [35 و 1]. با جداسازی نمونه آزمایشگاهی به نمونه‌های آزمایشی آنالیزی به مقدار عدم قطعیت نمونه‌برداری افزوده شده و ممکن است یک «خطای بنیادی» دیگر به وقوع بپیوندد. با این حال، مؤلفه تصادفی این اثر نمونه‌برداری در دقت تکرارپذیری آنالیزی بین نمونه‌های آزمایشی لحاظ می‌شود. هر چند می‌بایست با اختلاط صحیح پودر نمونه‌برداری از وقوع یک مؤلفه سیستماتیک مهم اجتناب شود.

۲.۴. دیاگرام علت و معلول

شکل A6.1، «دیاگرام علت و معلولی» برای پروسه اندازه‌گیری را نشان می‌دهد. در مراحل نمونه‌برداری و تهیه نمونه، منابع سهم‌های عدم قطعیت ارائه شده‌اند و برای مرحله آنالیز، تنها به پارامترهای کیفیتی آنالیزی اشاره شده است.

۳.۴. معادله مدل

«کمیت ورودی» اثرات نمونه‌برداری بحث شده در بالا، جزء بخش‌های سازنده معادله‌ای که از آن نتیجه اندازه‌گیری محاسبه می‌شود، نمی‌باشند. با این حال، با ارائه فاکتورهای تصحیح اسمی مربوطه روی نتیجه آنالیزی می‌توان معادله مدل را برای پروسه اندازه‌گیری کل ایجاد کرد.

$$x_{site} = \bar{x}_{anly} \times f_{b-loc} \times f_{strat} \times f_{depth} \times f_{prep} \times f_{dry}$$

که

x_{site} : نتیجه اندازه‌گیری

$\bar{x}_{anly}$: میانگین حاصل از آنالیز نمونه‌های آزمایشی

f_{b-loc} : فاکتور تصحیح برای انحراف «بین مکان‌ها»

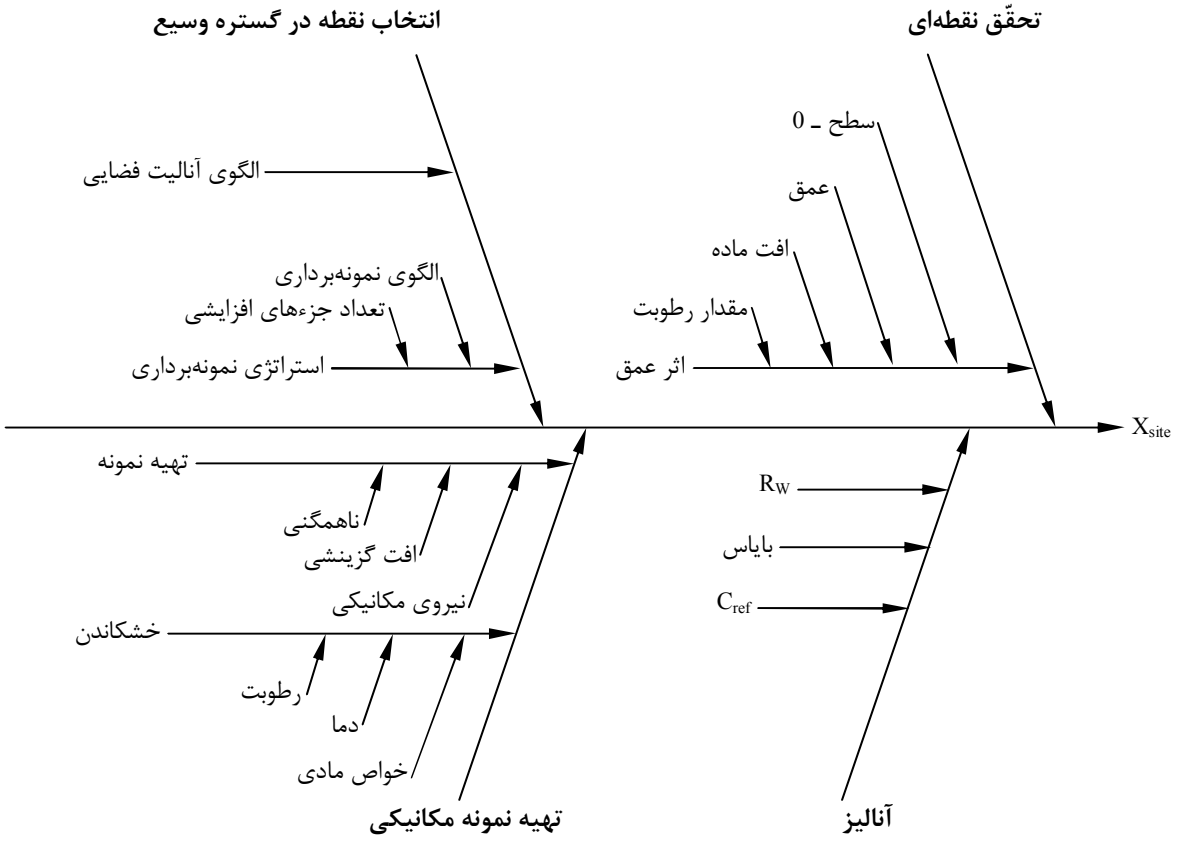
f_{strat} : فاکتور تصحیح برای بایاس ناشی از استراتژی نمونه‌برداری

f_{depth} : فاکتور تصحیح برای «اثر عمق»

f_{prep} : فاکتور تصحیح برای خطاها، هنگام تهیه نمونه مکانیکی

f_{dry} : فاکتور تصحیح برای انحراف مقدار رطوبت

شکل A6.1: دیاگرام علت و معلول برای نمونه‌برداری خاک رویی زمین زراعی (R_w، تجدیدپذیری درون ـ آزمایشگاه می‌باشد)



اگر بایاس قابل ملاحظه‌ای تشخیص داده نشود، تمام فاکتورهای تصحیح را می‌توان به شکل واحد در نظر گرفته و بدین ترتیب بهترین تخمین برای اندازه‌ده به شکل زیر ارائه خواهد شد:

$$X_{site} = \bar{X}_{anly}$$

به علت سادگی معادله مدل (تنها فاکتورها)، و فرض استقلال بین فاکتورها، عدم قطعیت مرکب، با افزایش واریانس عدم *قطعیت‌های استاندارد نسبی* ناشی از اثرات گوناگون قابل دسترسی می‌باشد:

$$u_{site} = \sqrt{u_{anly}^2 + u_{b-loc}^2 + u_{strat}^2 + u_{depth}^2 + u_{prop}^2 + u_{dry}^2}$$

۵. نمونه‌برداری و آنالیز در آزمایشگاه

جرم نمونه با مخروط‌سازی و چارک‌سازی کاسته شده و بعد در هوا خشکانده و برای انتخاب اندازه‌های دانه <2mm الک شد. آنالیز با متدهای زیر برای کادمیم و استفاده از Zeeman-GF-AAS (نمونه‌برداری جامد مستقیم) و برای فسفر با استفاده از متد، کلسیم ـ استات ـ لاکتات (روش‌های اجرایی اندازه‌گیری در پروتوکل‌های جداگانه توصیف شده‌اند) اجرا شد.

۶. نتایج برآورد اثرات منفرد در این مطالعه

تخمین عدم قطعیت استاندارد حاصل از توزیع آنالیت در منطقه هدف بر اساس نمونه‌برداری جزء افزایشی اصلاح شده و پروتوکل نمونه‌برداری پایه‌گذرای شد. برای توصیف برآیند اثرات تک، اندازه‌گیری‌های اکتشافی اضافی انجام شدند.

۱.۶. تغییر «بین مکان‌ها»

منطقه به نُه مربع (3 و 2 و 1 × C و B و A) تقسیم شد و سه جزء افزایشی از هر پنج مربع (به شکل ضربدری در منطقه) برداشته شد. جزءهای افزایشی هر مربع با هم ترکیب و به پنج نمونه مرکب جدا منجر شدند. این نمونه‌ها به صورت جداگانه تیمار و آنالیز شدند. میانگین نتایج اندازه‌گیری تک با ویژگی اندازه‌ده مطابقت داشتند. نتایج آنالیزی برای هر دو آنالیت مورد بررسی در جدول A6.1 نشان داده شده‌اند. انحراف استاندارد بین این مقادیر (s_{sqr})، منعکس‌کننده تغییر بین نمونه‌های مرکب برای هر مربع معرفی شده می‌باشد.

عدم قطعیت استاندارد در مقدار میانگین کل (یعنی نتیجه اندازه‌گیری) ناشی از این اثر را می‌توان با لحاظ کردن تعداد نمونه‌های «بین مکان‌ها» و استفاده از خطای استاندارد روی میانگین به شکل زیر تخمین زد:

$$u_{b-loc} = \frac{s_{sqr}}{\sqrt{n_{b-loc}}}$$

جدول A6.1: غلظت اندازه‌گیری شده کادمیم و فسفر در پنج مربع

Square	Cd mg kg^{-1}	P mg kg^{-1}
A1	0.270	124
A3	0.285	112
B2	0.343	120
C1	0.355	118
C3	0.343	105
$\bar{x}_{sqr}$	0.319	116
s_{qrs}	0.039	8.0
	(12%)	(6.5%)
u_{b-loc}	5.4%	2.9%

جدول، مقدار میانگین برای پنج مربع (نتیجه اندازه‌گیری)، انحراف استاندارد محاسبه شده از این مقادیر (s_{sqr}) و سهم عدم قطعیت تخمینی از خطای استاندارد روی میانگین (u_{b-loc}) را نشان می‌دهد.

۲.۶. استراتژی نمونه‌برداری

بررسی مقادیر آنالیت بین مربع‌ها (جدول A6.1) برای فسفر، اختلاف‌های قابل ملاحظه‌ای در هیچ یک از جهت‌ها (نه عمودی، نه افقی، و نه قطری) نشان نمی‌دهد. بنابراین، برای این آنالیت و از این منبع، هیچ گونه بایاس قابل ملاحظه و معناداری (برای مثال $\leq 0.5\%$) در نتیجه اندازه‌گیری نمی‌توان انتظار داشت.

برای کادمیم، هر دو مربع A، در مقایسه با مربع B و C مقدار آنالیت کمتر و قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهند. این اختلاف برای این منطقه خاص قابل انتظار بود، چرا که مربع‌های C، در روی خط مرزی جنگل قرار داشتند، در حالی که مربع‌های A با علفزار هم‌مرز بودند و مربع‌های ۱ و ۳ بین دیگر نواحی قابل کشت قرار می‌گیرند. آشکار است که در لایه‌های افقی بالاتر خاک‌های جنگلی، تجمع فلزات سنگین واقع شده که می‌تواند بر نواحی مجاور تأثیر داشته باشد.

یک الگوی نمونه‌برداری «بر پایه فرضیه» برای جستجوی چنین اثری به کار گرفته شد و مقادیر اندازه‌گیری شده با این استراتژی نمونه‌برداری تنها یک اثر سیستماتیک جزئی را نشان دادند. بنابراین یک عدم قطعیت استاندارد $\leq 1\%$ در بودجه عدم قطعیت کادمیم برای استراتژی نمونه‌برداری وارد شد.

۳.۶. «اثر عمق»

برای آشکارسازی مجموع اثراتی که به نام «اثر عمق» شناخته می‌شوند، آزمایش اکتشافی زیر انجام شد.

مغزه‌های جزء افزایشی برای عمق 35 cm درون پنج «مربع آزمایشی» برداشته می‌شوند. از این مغزه‌ها، بخش‌های 25-30cm و 30-35cm جدا و با یکدیگر ترکیب شدند. جدول A6.2 نتایج آنالیزی این نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول A6.2 آزمایش‌های عمق

	Cd mg kg^{-1}	P mg kg^{-1}
c-(25–30 cm)	0.14	47
c+(30–35 cm)	0.10	35
x - x+ Δx	0.34 0.30 0.04	124 109 15
u_{depth}	3.5%	3.7%

جدول، مقدار میانگین ترازهای عمق از پنج مغزه از مکان‌های مختلف، حدود مقدار محاسبه شده و سهم عدم قطعیت تخمینی را نشان می‌دهد.

هر دو آنالیت، یک گرادیان منفی معنادار آماری نسبت به عمق نشان می‌دهند. عدم قطعیت ناشی از اثر عمق، با در نظر گرفتن مقدار آنالیت لایه‌های خاک در پایین و بالای عمق مرجع (c_+ و c_-) بر اساس مدل زیر تخمین زده شد. فرض می‌شود که ماکسیمم تغییر در عمق نمونه‌برداری بیشتر از ±10% (یعنی 27-33cm) نمی‌باشد. از این داده‌ها، حدود مقادیر بالا و پایین (x_+ و x_-) مرتبط با مقدار میانگین یک مغزه مته دستی با عمق اسمی، طبق رابطه زیر تخمین زده شدند:

$$X_- = \frac{\bar{X} - 0.1C_-}{0.9} \qquad X_+ = \frac{\bar{X} + 0.1C_+}{1.1}$$

فرض می‌شود که اختلاف بین X_- و X_+ ($\Delta X_{\text{عمق}}$)، ماکزیمم انحراف از محتوای میانگین ناشی از تغییر عمق جزءهای افزایشی می‌باشد.

اگر یک توزیع مستطیلی برای انحراف در عمق فرض شود، عدم قطعیت استاندارد مقدار میانگین می‌تواند طبق رابطه زیر (جدول A6.2) تخمین زده شود:

$$u_{depth} = \frac{\Delta X_{depth}/2}{\sqrt{3}}$$

۴.۶. شکافتن

نمونه‌های میدانی اولیه به نصف شکافته شدند، هفت مرتبه مخروط‌سازی و چارک‌سازی به نمونه آزمایشگاهی منجر شد که $\frac{1}{64}$ جرم اولیه بود. برای نشان دادن «اثر شکافتن» آزمایش زیر اجرا شد.

در اولین گام شکاف‌دهی، نیمه دوم ماده دور ریخته نشد، و به عنوان یک نمونه دوبارتکرار لحاظ شد که شبیه نمونه اصلی به طور جداگانه تیمار و آنالیز شد. جدول A6.3 انحراف استاندارد نسبی بین دوبارتکرارهای هر پنج مربع را برای هر دو آنالیت نشان می‌دهد.

به عنوان یک تقریب ساده، میانگین انحراف استانداردهای نسبی به عنوان عدم قطعیت استاندارد مرحله شکاف‌دهی لحاظ شد.

$$u_{split} = \bar{s}_{split}$$

نکته: می‌بایست پراکندگی وسیع انحراف استانداردهای مشاهده شده بین دوبارتکرارها را انتظار داشت. توزیع χ^2 برای df=1، یک احتمال بالا برای مقادیر خیلی پایین و یک احتمال متوسط برای مقادیر بزرگ را نشان می‌دهد.

جدول A6.3: انحراف استانداردهای نسبی بین نمونه‌های شکافته شده دوبارتکرار و میانگین این انحراف استانداردها برای هر دو آنالیت

Square	Cd (%)	P (%)
A1	0.44	1.49
A3	9.17	2.80
B2	5.32	0.84
C1	3.24	8.88
C3	0.44	1.81
$\bar{s}_{split}$	3.7	3.3

۵.۶. خشکاندن

برای اثر خشکاندن هیچ گونه آزمایشی انجام نشد، بلکه از اطلاعات نوشته‌های علمی برای تخمین اثر استفاده شد. مقدار رطوبت برای تعداد زیادی از نمونه‌های خاک خشک شده در هوا، بین ۱٪ و ۳٪ مشخص شده است [44]. طبق پروتوکل نمونه‌برداری، اندازه‌ده به خاک خشک شده در هوا اشاره دارد. در نتیجه، برای اندازه‌گیری‌های غلظت نیازی به تصحیح مقدار رطوبت نمی‌باشد. با این حال، یک گستره اختلاف $\Delta x_{dry} = 2\%$ در مقدار رطوبت می‌بایست لحاظ شود. با فرض توزیع مستطیلی در این گستره، عدم قطعیت استاندارد برای هر دو آنالیت به شکل زیر تخمین زده می‌شود:

$$u_{dry} = \frac{\Delta x_{dry}/2}{\sqrt{3}} = 0.6\%$$

۶.۶. آنالیز

عدم قطعیت ناشی از پروسه آنالیز برای کادمیم و فسفر (جدوال A6.4 و A6.5) از داده‌های کنترل کیفیت و با استفاده از رویکرد Nord test تخمین زده شدند [25].

جدول A6.4: مؤلفه‌های عدم قطعیت استاندارد و عدم قطعیت مرکب در آنالیز نمونه خاک برای کادمیم

R_w	عدم قطعیت ناشی از تجدیدپذیری درون ـ آزمایشگاه، تخمین زده شده از انحراف استاندارد تکرارپذیری میانگین حاصل از n=10 نمونه آزمایشی و پایداری دستگاهی طی یک جلسه کاری در یک روز	$U_{R_w} = 3.6\%$
C_{ref}	عدم قطعیت مقدار گواهی‌دار از یک CRM	$U_{ref} = 2.7\%$
بایاس	از آنجا که نتایج برای بایاس روز به روز اندازه‌گیری‌های CRM تصحیح می‌شوند، هیچ گونه سهم عدم قطعیت از بایاس آزمایشگاهی مشاهده نشد.	-
S_{bias}	سهم عدم قطعیت ناشی از انحراف استاندارد میانگین (n=3) از آنالیز روز به روز CRM	$U_{bias} = 2.7\%$
	عدم قطعیت آنالیزی مرکب	$U_{anly} = 5.2\%$

جدول A6.5: مؤلفه‌های عدم قطعیت استاندارد و عدم قطعیت مرکب در آنالیز نمونه خاک برای فسفر

$U_{R_w} = 1.7\%$	عدم قطعیت ناشی از تجدیدپذیری درون آزمایشگاهی، تخمین زده شده از انحراف استاندارد تکرارپذیری میانگین حاصل از n=1 نمونه آزمایشی	R_w
$U_{bias} = 9.5\%$	عدم قطعیت برای درستی نتایج تخمین زده شده به شکل دقت تجدیدپذیری s_R حاصل از یک مقایسه بین آزمایشگاهی (تخمین حالت بدتر)	C_{ref} بایاس S_{bias}
$U_{anly} = 9.7\%$	عدم قطعیت آنالیزی مرکب	

۷.۶. بودجه عدم قطعیت و نتیجه اندازه‌گیری

جدول A6.6، عدم قطعیت استاندارد تخمینی حاصل از اثرات تحت مطالعه را فهرست می‌کند. عدم قطعیت مرکب از این سهم‌ها محاسبه می‌شود.

جدول A6.6: عدم قطعیت‌های استاندارد ناشی از اثرات مورد نظر و عدم قطعیت مرکب برای هر دو آنالیت

اثر	عدم قطعیت استاندارد نسبی (%)	
	P	Cd
تغییر بین مکان‌ها	2.9	5.4
استراتژی نمونه‌برداری	0.5	1.0
عمق	3.7	3.5
شکافدهی	3.3	3.7
خشکاندن	0.6	0.6
آنالیز	9.7	5.2
عدم قطعیت مرکب	**11.3**	**9.1**

نتایج اندازه‌گیری:

$Cd: 0.32 \pm 0.06 mgkg^{-1}$

$P: 116 \pm 26 mgkg^{-1}$

(فاکتور پوشش ۲، برای سطح اطمینان تقریبی ۹۵ درصد)

۷. اظهار نظر

۱.۷. سهم اثرات

جدول A6.6 نشان می‌دهد که پروسه نمونه‌برداری / تهیه نمونه سهم قابل ملاحظه‌ای از عدم قطعیت اندازه‌گیری کل را به خود اختصاص می‌دهد. جهت شناسایی و ارزیابی ارتباط مراحل اثرات تک / پروسه چندین جنبه را می‌بایست در نظر گرفت:

۱.۱.۷. اثر «*بین ـ مکان*» به همگنی ناحیه هدف و تعداد کل جزءهای افزایشی برداشته شده از هر مربع بستگی دارد. بررسی‌های قبلی نشان می‌دهند که ۲۰ جزء افزایشی به ازای هر هکتار از زمین زراعی به یک سهم عدم قطعیت، در حدود عدم قطعیت آنالیزی منجر می‌شوند.

۲.۱.۷. تعیین کمّی «*خطای ناشی از استراتژی نمونه‌برداری*» مشکل است، با این حال اغلب می‌تواند بسیار بزرگتر از مقدار مشاهده شده در این مطالعه موردی باشد. به طور عملی، این خطا تنها با «قضاوت کارشناسانه» از توزیع مقیاس وسیع آنالیت در منطقه و انتخاب یک استراتژی نمونه‌برداری مناسب می‌تواند کنترل شود.

۳.۱.۷. در محاسبه مدل *اثر عمق*، با آن به شکل یک خطای سیستماتیک *مجهول* رفتار می‌شود، بدین معنی که، انحراف در عمق در تمام جزءهای افزایشی (کم و بیش) و در یک جهت یکسان واقع می‌شود. این وضع ممکن است تحت شرایط خاصی واقع‌بینانه باشد. برای مثال، خاک ماسه‌ای خشک تمایل دارد تا در انتهای پایین‌تر مته دستی جمع شود، در نتیجه معدل عمق جزء افزایشی می‌تواند خیلی کوچک باشد. اگر یک چنین اثری تشخیص داده شد، آن گاه تصحیح انحراف سیستماتیک امکان‌پذیر بوده و تنها مؤلفه خطای تصادفی می‌بایست لحاظ شود (یعنی، عدم قطعیت با فاکتور $\frac{1}{\sqrt{n_{incr}}}$ کاهش می‌یابد). آموزش نمونه‌بردار ممکن است این «خطای تحقق نقطه‌ای» را کاهش دهد.

۴.۱.۷. کنترل *اثر شکافت* سخت است، چرا که کاهش جرم اولیه اغلب در میدان اجرا می‌شود. این اثر چنانچه متد کاهش جرم نادرست بوده و یا با بی‌دقتی انجام شود، می‌تواند سهم چشمگیری داشته باشد. در نتیجه آموزش پرسنل نمونه‌برداری در این مورد از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد.

۵.۱.۷. به نظر می‌رسد *اثر مقدار رطوبت* برای نمونه‌های خاک خشک شده در هوا در این مورد ناچیز و قابل چشم‌پوشی باشد.

۶.۱.۷. عدم قطعیت *پروسه آنالیزی* می‌تواند در بخش عمده عدم قطعیت اندازه‌گیری مرکب سهم برجسته‌ای را به خود اختصاص دهد (برای مثال کادمیم). اگر متدهای استاندارد تضمین کیفیت آنالیزی به دقت اجرا شوند (برای مثال، استفاده دوره‌ای از CRMها و مشارکت در مقایسه‌های بین آزمایشگاهی)، این سهم عدم قطعیت را می‌توان کنترل کرد. عدم قطعیت ناشی از این منبع وقتی که غلظت آنالیت نزدیک حد تشخیص آنالیزی باشد، ممکن است بسیار غالب و برجسته شود.

۷.۱.۷. اثراتی که در این مطالعه موردی در نظر گرفته نشدند، شامل مدت زمان و مقدار و شدت نیروهای مورد استفاده در پروسه آسیاب و الک کردن، و همین طور خیسی مجموعه خاک حین پروسه نمونه‌برداری بودند. تأثیر این عوامل به شکل چشمگیر و قابل ملاحظه در نظر گرفته نشدند، هر چند که این فرض‌ها نیز می‌بایست تصدیق شوند.

۸. ارزیابی برازش هدف این اندازه‌گیری‌ها

طبق پروتوکل نمونه‌برداری، برای اندازه‌گیری روتین یک نمونه مرکب حاصل از تقریباً ۱۰ جزء افزایشی می‌بایست آنالیز دوبارتکرار اجرا شود.

در این مطالعه موردی برای تخمین سهم‌های عدم قطعیت ناشی از اثرات تک، ۱۰ جزء افزایشی اضافی برداشته شده و کلاً ۲۰ نمونه (مرکب) تهیه و آنالیز شد.

این تلاش و هزینه اضافی برای اندازه‌گیری‌های روتین مناسب نمی‌باشد. هر چند، وقتی که اندازه‌گیری‌های انجام شده روی زمین زراعی وظیفه اصلی بررسی یک آزمایشگاه باشد، انجام یک چنین بررسی اکتشافی ممکن است برای رسیدن به یک مقدار نوعی از مؤلفه «خطای نمونه‌برداری» برای این اندازه‌گیری‌ها ارزشمند باشد. به علاوه، ارزیابی مؤلفه‌های خطا (یعنی بودجه عدم قطعیت) نیز برای بهینه‌سازی پروسه اندازه‌گیری مفید خواهند بود.

۹. گزارش و تفسیر

اندازه‌گیری‌های میانگین غلظت این ناحیه از خاک رویی دارای مقادیر عدم قطعیت‌های مرکبی می‌باشند که می‌توانند به شکل $0.06mgkg^{-1}$ یا 18.2% از مقدار غلظت برای کادمیم و $26mgkg^{-1}$ یا 22.6% برای فسفر بیان شوند.

۱۰. خلاصه

	عدم قطعیت اندازه‌گیری[1]		
آنالیت	نمونه‌برداری	آنالیز	کل
Cd	15.0%	10.4%	18.2%
P	11.6%	19.4%	22.6%

۱. با فاکتور پوششی ۲ (یعنی برای اطمینان ۹۵٪)

پیوست B: واژه‌شناسی

اندازه‌ده کمیت خاص در معرض اندازه‌گیری

$ISO\ GUM(1993)[2]$

اندازه نمونه تعداد آیتم‌ها یا کمیت مادّی سازنده یک نمونه.

$ISO\ 11074-2: 4.26(1998)[45]. ISO\ 7002: A.40\ 1989[42]$

آماده‌سازی نمونه مجموعه عملیات‌های مادّی (نظیر کاهش اندازه‌ها، اختلاط، تقسیم و غیره) که ممکن است برای انتقال نمونه توده یا انباشته شده به یک نمونه آزمایشی یا آزمایشگاهی لازم باشند.

نکته: تهیه نمونه تا آنجا که امکان دارد نمی‌بایست تغییری در توانایی نمونه جهت نمایندگی جمعیتی که از آن برداشته می‌شود، ایجاد کند.

برگرفته از $ISO\ 3534-1: 4.30\ (1993)[9]$

بایاس اختلاف بین مقدار مورد انتظار نتیجه آزمایش و یک مقدار مرجع پذیرفته شده.

نکته: بایاس در مقایسه با خطای تصادفی، معیاری از خطای سیستماتیک کل می‌باشد. ممکن است یک یا تعداد بیشتری از مؤلفه‌های خطای سیستماتیک در بایاس سهم داشته باشند. یک اختلاف سیستماتیک بزرگتر از مقدار مرجع پذیرفته شده در یک مقدار بایاس بزرگتر خود را نشان می‌دهد.

$ISO\ 3534-1: 3.13(1993)[9]$

بایاس نمونه‌برداری بخش بایاس اندازه‌گیری کل، ناشی از نمونه‌برداری

$AMC(2005)[50]$

بخش آزمایشی کمیتی از ماده با اندازه مناسب برای اندازه‌گیری غلظت یا دیگر خواص مورد انتظار که از نمونه آزمایشی برداشته می‌شود.

$IUPAC(1990)[46], ISO\ 11074-2: 3.17(1998)[45], AMC(2005)[50]$

برازش هدف میزانی که داده‌های تولید شده با پروسه اندازه‌گیری، کاربر را قادر می‌سازد تا بتواند بر اساس آن تصمیم‌های فنی و اجرایی برای یک هدف بیان شده را اتخاذ کند.

نکته: همانند تعریف ارائه شده برای علم تجزیه

$Thompson\ and\ Ramsey\ (1995)[24]$

برنامه نمونه‌برداری روش اجرایی از قبل تعیین شده برای انتخاب، برداشت، نگهداری، جابجایی و تهیه بخش‌های برداشته شده از یک جمعیت به عنوان یک نمونه.

$IUPAC(1990)[46], ISO\ 11074-2(1998)[45], AMC(2005)[50]$

پیش‌تیمار نمونه اسم جامع برای تمام روش‌های اجرایی مورد استفاده برای آماده‌سازی نمونه تا حالت تعریف شده که از طریق آن امکان آزمایش یا آنالیز بعدی یا انبارش طولانی مدت امکان‌پذیر می‌شود.

برگرفته از $ISO\ 11074-2:6.1(1992)[45]$

جزء افزایشی بخش منفرد ماده جمع‌آوری شده با یک عملیات تک از یک وسیله نمونه‌برداری

$IUPAC(1990)[46], AMC(2005)[50]$

خطای تصادفی نتیجه مؤلفه خطایی که در جریان تعدادی از نتایج آزمایشی برای ویژگی یکسان ثابت باقیمانده و یا به شکل غیر قابل پیش‌بینی تغییر می‌کند.

نکته: امکان تصحیح خطای تصادفی وجود ندارد.

$ISO\ 3534-1:3.9(1993)[9]$

خطای سیستماتیک نتیجه یک مؤلفه خطا که در جریان تعداد زیادی از نتایج آزمایشی برای ویژگی یکسان ثابت باقیمانده و یا به شکل قابل پیش‌بینی تغییر می‌کند.

نکته: خطاهای سیستماتیک و علت‌هایشان ممکن است معلوم یا مجهول باشند.

$ISO\ 3534-1:3.10(1993)[9]$

خطای نتیجه نتیجه آزمایش منهای مقدار مرجع (از ویژگی) پذیرفته شده.

نکته: خطا، مجموع خطاهای تصادفی و خطاهای سیستماتیک می‌باشد.

$ISO\ 3534-1:3.8(1993)[9]$

درستی نزدیکی توافق بین مقدار میانگین بدست آمده از مجموعه‌های بزرگ نتایج آزمایشی و مقدار مرجع پذیرفته شده.

نکته‌ها:

۱ـ معیار درستی معمولاً بر اساس بایاس بیان می‌شود.

۲ـ به واژه‌ی درستی، «صحت میانگین» نیز می‌گویند که استفاده از آن پیشنهاد نمی‌شود.

$ISO\ 3534-1:3.12(1993)[9]$

دقت نزدیکی توافق بین نتایج آزمایش مستقل بدست آمده تحت شرایط قید شده.

نکته‌ها:

۱ـ دقت تنها به توزیع خطاهای تصادفی وابسته بوده و به مقدار واقعی یا مقدار مشخص شده ارتباطی ندارد.

۲ـ معیار دقت معمولاً بر اساس بی‌دقتی بیان شده و به شکل انحراف استاندارد نتایج آزمایش محاسبه می‌شود. انحراف استاندارد بزرگتر، نشان‌دهنده دقت کمتر است.

۳ـ «نتایج آزمایش مستقل» یعنی، نتایج به طریقی بدست می‌آیند که تحت تأثیر هیچ یک از

نتایج قبلی روی هدف آزمایشی مشابه یا یکسان قرار نمی‌گیرند. معیارهای کمّی دقت به طور بحرانی به شرایط قید شده بستگی دارند. شرایط تکرارپذیری و تجدیدپذیری مجموعه‌های خاصی از شرایط قید شده اکستریم می‌باشند.

$ISO\ 3534-1:3.14(1993)$[9]

دقت نمونه‌برداری بخش دقت اندازه‌گیری کل ناشی از نمونه‌برداری

$AMC(2005)$[50]

روش اجرایی نمونه‌برداری الزامات عملیاتی و یا دستورات مرتبط با استفاده از یک برنامه نمونه‌برداری خاص، یعنی، متد برنامه‌ریزی شده‌ی انتخاب، برداشت و تهیه نمونه(ها) از یک بهر تا کسب اطلاعات مربوط به ویژگی(ها)ی آن بهر.

$ISO\ 3534-1:4.5(1993), ISO\ 1170-4.2$[45]

برگرفته از $AMC(2005)$[50]

زیرنمونه نمونه‌ای که از یک نمونه از جمعیت برداشته می‌شود.

نکته‌ها:

۱ـ زیرنمونه ممکن است با متد یکسانی که در انتخاب نمونه اصلی استفاده شده، انتخاب شود، هر چند لازم نیست که حتماً با آن یکسان باشد.

۲ـ در نمونه‌برداری از مواد توده، زیرنمونه‌ها اغلب با تقسیم نمونه تهیه می‌شوند. زیرنمونه بدست آمده را «نمونه تقسیم شده» نیز می‌نامند.

$ISO\ 3534-1:4.8(1993)$[9]

زیرنمونه‌برداری (تقسیم نمونه) فرایند گزینش یک یا چند زیرنمونه از یک نمونه از یک جمعیت

$ISO\ 11074-2(1998)$[45]

صحت نزدیکی توافق بین یک نتیجه آزمایش و مقدار مرجع پذیرفته شده.

نکته: واژه صحت، وقتی برای یک مجموعه از نتایج آزمایش به کار رود شامل ترکیبی از مؤلفه‌های تصادفی و یک خطای سیستماتیک مرسوم یا مؤلفه بایاس می‌باشد.

$ISO\ 3534-1:3.11(1993)$[9]

عدم قطعیت نمونه‌برداری عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری را ببینید.

عدم قطعیت (اندازه‌گیری) پارامتر مرتبط با نتیجه اندازه‌گیری که پراکندگی مقادیری را که می‌توانند به طور منطقی به اندازه‌ده نسبت داده شوند را توصیف می‌کند.

نکته‌ها:

۱ـ برای مثال، پارامتر ممکن است یک انحراف استاندارد (یا مضربی از آن) یا نیمه پهنای یک بازه با سطح اطمینان بیان شده باشد.

۲ـ معمولاً عدم قطعیت اندازه‌گیری 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 بر اساس انحراف استانداردهای آزمایشی تعیین 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.

۳ـ مسلم است که نتیجه اندازه‌گیری بهترین تخمین از مقدار اندازه‌ده و تمام مؤلفه‌های عدم قطعیت، شامل مؤلفه‌های ناشی از اثرات سیستماتیک، نظیر مؤلفه‌های مرتبط با تصحیح‌ها و استانداردهای مرجع می‌باشد که در پراکندگی سهیم می‌باشند.

۴ـ اگر اندازه‌ده بر اساس کمیت درون هدف نمونه‌برداری تعریف شود، آن گاه عدم قطعیت حاصل از نمونه‌برداری، درون عدم قطعیت اندازه‌گیری لحاظ خواهد شد.

$ISO\ GUM: B.2.18(1993)[2]$

عدم قطعیت حاصل از نمونه‌برداری بخش عدم قطعیت اندازه‌گیری کل حاصل از نمونه‌برداری.

نکته: عدم قطعیت نمونه‌برداری نیز نامیده می‌شود.

$IUPAC(2005)[49]$

محل نمونه‌برداری جایی که در آن، نمونه‌برداری درون هدف نمونه‌برداری واقع می‌شود. ممکن است برای مکانی که درون آن نمونه‌های دوبارتکرار (یا تکراری) در نقاط نمونه‌برداری خاص برداشته شده نیز استفاده شود.

نقطه نمونه‌برداری جایی که نمونه‌برداری درون محل نمونه‌برداری واقع می‌شود. امکان دارد که برای نقطه خاصی که نمونه دوبارتکرار (تکراری) از درون محل نمونه‌برداری برداشته شده نیز به کار رود.

نکته: صحتی که در آن یک نقطه نمونه‌برداری در فضا یا زمان واقع می‌شود، به متد بررسی و نقشه‌برداری بستگی دارد. نمونه‌های دوبارتکرار از نقاط نمونه‌برداری برداشته می‌شوند که نمایانگر این صحت باشند.

نمونه بخش مادّی انتخاب شده از یک مقدار بزرگتر از ماده.

$IUPAC(1990)[46], ISO\ 11074-2(1992)[45] AMC(2005)[50]$

نمونه اولیه مجموعه‌ای از یک یا چند جزء افزایشی یا واحدهای افزایشی که در آغاز از یک جمعیت برداشته می‌شوند.

نکته: اصطلاح اولیه در این مورد، به کیفیت نمونه برنمی‌گردد، بلکه به این واقعیت برمی‌گردد که نمونه هنگام اولین مرحله اندازه‌گیری برداشته شده است.

$IUPAC\ (1990)[46], AMC(2005)[50]$

نمونه آزمایشگاهی نمونه‌ای که برای ارسال به آزمایشگاه آماده شده و قرار است روی آن بررسی یا آزمایش انجام شود.

$ISO\ Standard\ 78-2(1999)[47]$

نمونه آزمایشی
نمونه تهیه شده از نمونه آزمایشگاهی که از آن بخش‌های آزمایشی جهت آزمایش یا آنالیز برداشته می‌شوند.

نمونه تصادفی
یک نمونه از n واحد نمونه‌برداری برداشته شده از یک جمعیت به طریقی که هر ترکیب محتمل از n واحد نمونه‌برداری از یک احتمال خاص برداشته شدن برخوردار باشد.

$ISO\ 3534-1: 4.8(1993)[9]$

نمونه دوبارتکرار (تکراری)
یکی از دو (تعداد بیشتر★) نمونه‌ها یا زیرنمونه‌های بدست آمده به طور جداگانه و همزمان با روش اجرایی نمونه‌برداری یا روش اجرایی زیرنمونه‌برداری یکسان. (★برای نمونه تکراری).

نکته: هر نمونه دوبارتکرار از یک «نقطه نمونه‌برداری» جدا و درون «محل نمونه‌برداری» بدست می‌آید.

برگرفته از، $ISO\ 11074-2: 2.14(1998)[45], 1998, ISO$ که به طور رسمی از $ISO\ 3534-1(1993)[9]$، $AMC\ (2005)[50]$ اقتباس شده بود.

نمونه مرکب (همین طور نمونه متوسط و انباشته)
دو یا تعداد بیشتری از جزءهای افزایشی / زیرنمونه‌های مخلوط شده با یکدیگر در بخش‌های مناسب، که به شکل مجزا یا پیوسته (نمونه مرکب در هم آمیخته) با هم مخلوط شده و ممکن است، مقدار متوسط یک ویژگی دلخواه از آن بدست آید.

$ISO\ 1107-4-2: 3.10(1998)[45], AMC(2005)[50]$

نمونه نماینده
نمونه حاصل از یک برنامه نمونه‌برداری که می‌توان انتظار داشت خواص مورد نظر در جمعیت والد را به اندازه کافی منعکس کند.

$IUPAC(1990)[46], ISO11074-2: 1.9(1998)[45], AMC(2005)[50]$

نمونه‌بردار
شخص (یا گروهی از افراد) که روش‌های اجرایی نمونه‌برداری را در نقطه نمونه‌برداری اجرا می‌کنند.

نکته: واژه «نمونه‌بردار» به ابزار مورد استفاده برای نمونه‌برداری، یعنی «وسیله نمونه‌برداری» اشاره نمی‌کند.

برگرفته از $ISO\ 11074-2(1992)[45]$

نمونه‌برداری
فرایند نمونه‌برداری یا ایجاد یک نمونه.

نکته: در بررسی خاک، واژه «نمونه‌برداری» همچنین به انتخاب مکان‌ها برای آزمایش در جای انجام شده در میدان، بدون برداشتن ماده مرتبط می‌باشد. (برگرفته از ISO 1998).

$ISO\ 11074-2(1998)[45], ISO\ 3534-1(1993)[9]$

نمونه‌برداری تصادفی: نمونه‌برداری تصادفی ساده
برداشتن n آیتم از یک بهر N آیتمی، طوری که تمام ترکیب‌های محتمل از n آیتم، از احتمال یکسان انتخاب شدن برخوردار باشند.

نکته‌ها:

۱ـ گزینش تصادفی هرگز نمی‌بایست با انتخاب بی‌نظم معمولی یا انتخاب به ظاهر بی‌هدف

جایگزین شود، این روش‌های اجرایی معمولاً برای تضمین حالت تصادفی ناکافی می‌باشند.

۲ـ عبارت نمونه‌برداری تصادفی همچنین برای نمونه‌برداری از توده یا مواد پیوسته نیز به کار می‌رود، با این حال معنی آن مستلزم ارائه تعریف خاص برای هر کاربرد می‌باشد.

$ISO\ 7002: A.34(1986)[48]$

نمونه‌برداری سیستماتیک نمونه‌برداری از طریق چند متد سیستماتیک.

$ISO\ 3534-1: 4.15(1993)[9], ISO\ 11074-2[45]$

نمونه‌برداری مرجع تعیین ویژگی یک ناحیه با استفاده از یک وسیله نمونه‌برداری تک و یک آزمایشگاه تک به طور جامع جهت ایجاد یک مدل توزیع برای پیش‌بینی غلظت‌های عنصری با عدم قطعیت معلوم در هر نقطه از نمونه‌برداری.

$IUPAC(2005)[49]$

هدف نمونه‌برداری بخشی از ماده در یک زمان خاص که نمونه قرار است نماینده آن باشد.

نکته‌ها:

۱ـ هدف نمونه‌برداری می‌بایست قبل از طراحی برنامه نمونه‌برداری تعریف شود.

۲ـ هدف نمونه‌برداری ممکن است با دستورالعمل‌ها (برای مثال اندازه بهر) تعریف شود.

۳ـ اگر خواص و ویژگی‌های (برای مثال، ترکیب شیمیایی) ناحیه یا دوره خاص مورد نظر بوده که می‌بایست شناخته شوند، آن گاه، آن نیز می‌تواند یک هدف نمونه‌برداری در نظر گرفته شود.

$AMC(2005)[50]$

هدف نمونه‌برداری مرجع مشابه نمونه‌برداری از یک ماده مرجع یا ماده مرجع گواهی‌دار (در آنالیز شیمیایی).

نکته: یک هدف نمونه‌برداری، هدفی است که یک یا تعداد بیشتری از غلظت‌های عنصری‌اش به شکل مناسب بر اساس تغییرپذیری فضایی / زمانی تعیین شده است. مشابه نمونه‌برداری از یک ماده مرجع یا یک ماده مرجع گواهی‌دار (در آنالیز شیمیایی). (نکته‌ها از پیشنهادهای پیش‌نویس $IUPAC$ (2003) گرفته شده‌اند که در اصل در راهنمای ISO 30: 1992 تعریف شده‌اند).

$Thompason\ and\ Ramsoy$ (1995)[24]

همگنی، ناهمگنی میزانی که یک ویژگی یا سازنده به طور یکنواخت در سرتاسر کمیت ماده توزیع می‌شود.

نکته‌ها:

۱ـ یک ماده ممکن است نسبت به یک آنالیت یا ویژگی همگن و نسبت به دیگری ناهمگن باشد.

۲ـ میزان ناهمگنی (عکس همگنی) فاکتور تعیین‌کننده خطای نمونه‌برداری می‌باشد.

$IUPAC(1990)[46]: ISO\ 11074-2: 1.6(1998)[45]$

پیوست C: روش‌های آماری مفید

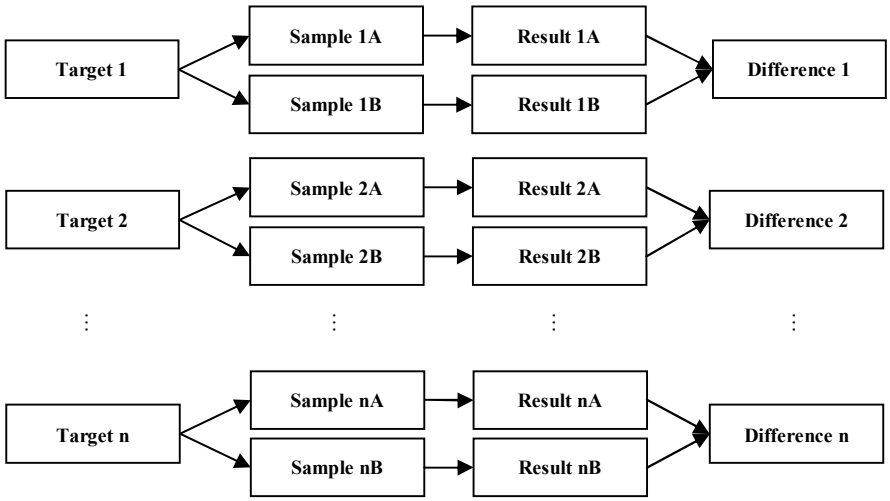
C1. تخمین بایاس بین دو متد نمونه‌برداری با استفاده از نمونه‌های دو به دو

متد نمونه دو به دو بر اساس هر دو پروتوکل نمونه‌برداری مورد نظر و هر یک با تعداد زیاد هدف (ترجیحاً n>20)، تحت تأثیر جمع‌آوری یک نمونه قرار می‌گیرد.

متد، بخصوص برای مقایسه یک پروتوکل نامزد جدید در برابر یک پروتوکل رسمی ثبت شده در استفاده روتین مناسب می‌باشد، هر چند به طور عمومی نیز قابل استفاده می‌باشد. برای هر متد، روش اجرایی نمونه‌برداری می‌بایست تا حدی به صورت تصادفی درآید، برای مثال با شروع جمع‌آوری جزءهای افزایشی در یک مکان تصادفی درون هدف و جهت‌گیری شبکه جزء افزایشی در جهت تصادفی. نمونه‌های جمع‌آوری شده تحت شرایط تکرارپذیری تصادفی آنالیز شده و بدین ترتیب بایاس آنالیزی نیز حذف می‌شود.

طرح نشان داده شده در شکل C1.1، حداقل کار انجام شده در هر هدف را نشان می‌دهد، بدین ترتیب آزمایش می‌تواند با هزینه پایین و بدون قطع جریان نمونه‌برداری روتین اجرا شود. بخاطر این که داده‌های جمع‌آوری شده از تعداد زیادی اهداف نوعی اما متفاوت بدست آمده‌اند، نتیجه ناهموار می‌باشد. بنابراین نتیجه به جای این که بیانگر بایاس مشاهده شده در یک هدف تک باشد، که ممکن است نامعمول به نظر برسد، بیانگر بایاس متوسط بین نتایج دو پروتوکل می‌باشد.

شکل C1.1: طرح آزمایش برای تخمین بایاس بین دو متد نمونه‌برداری

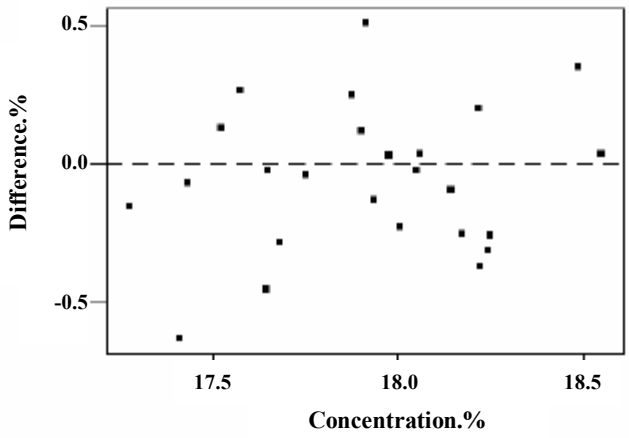


طرح آزمایش برای تخمین بایاس بین دو متد نمونه‌برداری A و B، با جمع‌آوری نمونه‌های دو به دو در هر هدف.

اولین گام در بررسی نتایج، بازبینی این نکته است که آیا اختلاف‌های دو به دو به غلظت آنالیت وابسته هستند یا خیر. این وضعیت بخصوص زمانی که گستره غلظت مشاهده شده در اهداف متوالی، پهن باشد، احتمال دارد که به وقوع بپیوندد. نمودار پراکندگی یک بازبینی چشمی مفید را فراهم می‌کند. هر جا که وابستگی وجود نداشته باشد، تخمین بایاس، میانگین اختلاف‌های دو به دوی علامت‌دار بوده و این میانگین می‌تواند برای اختلاف معنادار از صفر به روش معمول مورد آزمایش قرار گیرد. در مثال نشان داده شده در شکل C1.2، ظاهراً وابستگی معناداری بین اختلاف علامت‌دار و غلظت وجود نداشته و بایاس بین متدها به طور معناداری متفاوت از صفر در ۹۵٪ سطح اطمینان با آزمون tی دو نمونه نمی‌باشد. جایی که بایاس آشکارا به غلظت وابسته است، مثل شکل C1.3، بایاس می‌بایست به شکل تابع غلظت بیان شود. در مثال توصیف شده، دلیلی (ایجاد شده با متد رابطه تابعی [40]) از یک بایاس گردشی معنادار با یک رَوَند وجود دارد که به کمک معادله زیر بیان می‌شود:

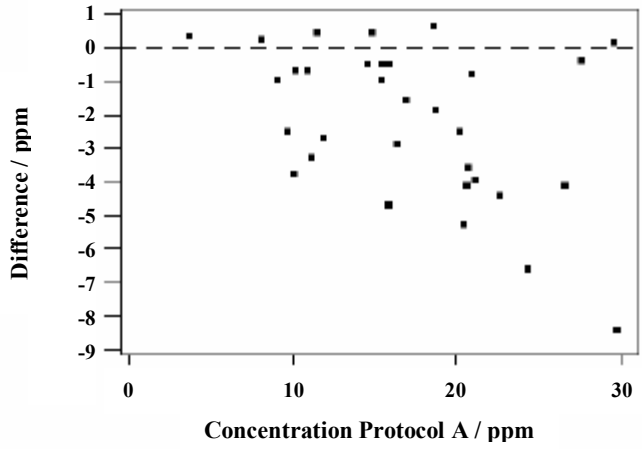
$$\text{نتیجه}\,(B) = \text{نتیجه}\,(A) \times 1.2$$

شکل C1.2: بایاس معنادار یا رَوَند وجود ندارد



اختلاف‌ها بین نتایج دو پروتوکل نمونه‌برداری به کار رفته برای ۲۵ هدف، به شکل تابع غلظت. بایاس معنادار وجود نداشته و هیچ پیشنهادی هم در رابطه با بستگی بایاس به غلظت وجود ندارد.

شکل C1.3: بایاس معنادار و رَوَند



اختلاف‌های بین نتایج دو پروتوکل نمونه‌برداری به کار رفته برای ۳۳ هدف که به شکل تابعی از غلظت رسم شده است. یک بایاس چشمگیر و معنادار (چرا که ۲۷/۳۳ نتایج منفی هستند) وجود داشته و بایاس مطلق با افزایش غلظت افزایش می‌یابد.

C2. توصیف بیشتر خطاهای نمونه‌برداری بر اساس تئوری نمونه‌برداری

C2.1. خطای وزن‌بخشی (SWE) که کلاس خودش را تشکیل می‌دهد. این خطا، برای مثال زمانی تولید می‌شود که بهر (هدف نمونه‌برداری) شامل زیر بهرهایی با اندازه‌های مختلف باشد، هر چند که غلظت میانگین به شکل یک میانگین ساده و بدون لحاظ کردن اندازه‌های زیر بهرها تخمین زده می‌شود. با این حال متد صحیح، محاسبه میانگین موزون با استفاده از اندازه‌های زیر بهرها به عنوان وزنه‌ها می‌باشد. در آنالیز مواد در حال حرکت، چنانچه سرعت فلو تغییر کند خطای وزن‌بخشی ایجاد می‌شود، و اگر چه در محاسبه میانگین لحاظ نمی‌شود، با این حال در این مورد، سرعت‌های فلو می‌بایست همزمان با نمونه‌برداری ثبت شده و به عنوان وزن‌ها در محاسبه میانگین استفاده شوند. گزینه دیگر، استفاده از یک وسیله نمونه‌برداری می‌باشد که اندازه کل نمونه را متناسب با سرعت فلو برش داده و از اندازه‌های نمونه به عنوان وزن‌ها در محاسبه میانگین استفاده کند. به این نکته می‌بایست توجه شود، چنانچه یک نمونه مرکب از زیرنمونه‌ها ساخته شود، آن گاه از نمونه‌برداری تناسبی می‌بایست استفاده شود؛ در غیر این صورت یک خطای وزن‌بخشی در نمونه مرکب ایجاد خواهد شد.

C2.2. خطای گروه‌بندی و تفکیک (GSE) دومین واژه، خطای مرتبط با خطاهای گستره کوتاه می‌باشد. این خطا بر اثر این واقعیت ایجاد می‌شود که نمونه به طور نرمال به شکل جزء جزء برداشته نشده و به شکل گروهی از جزءها برداشته می‌شود. اگر تفکیک در ماده وجود داشته باشد، این وضعیت منجر به این نوع خطا خواهد شد. این خطا به طور نرمال تخمین زده نمی‌شود. با این حال، گی نشان داده است که اگر نمونه‌برداری به درستی انجام شود، GSE، کوچکتر و یا در ماکسیمم مقدار، برابر با خطای نمونه‌برداری بنیادی (FSE) خواهد شد.

C2.3. خطای انتخاب نقطه (PSE)

وقتی میانگین یک شی پیوسته (برای مثال، جریان پروسه، رودخانه، مکان آلوده و ...) با استفاده از نمونه‌های گسسته تخمین زده شود، عدم قطعیت میانگین به استراتژی نمونه‌برداری بستگی خواهد داشت، چرا که نتایج معمولاً خودهم‌بسته می‌باشند. این خطا، خطای انتخاب نقطه (PSE) نامیده شده و به استراتژی نمونه‌برداری بستگی دارد. سه استراتژی اصلی می‌تواند برای انتخاب نمونه‌ها به کار رود. (شکل C2.1 را ببینید):

۱) **نمونه‌برداری تصادفی:** زمان یا محل نقاط نمونه‌برداری به شکل تصادفی در امتداد هدف توزیع می‌شوند.
۲) **نمونه‌برداری لایه لایه (تصادفی):** بهر ابتدا به N زیر بهر از اندازه‌های برابر تقسیم شده و درون هر زیر بهر، نقطه نمونه‌برداری به طور تصادفی تعیین می‌شود.
۳) **نمونه‌برداری سیستماتیک (لایه لایه):** تمامی N نمونه‌ها در فاصله‌های برابر (حالت تک بعدی) یا بر روی یک الگوی متقارن تثبیت شده (اهدافی که از نقطه نظر نمونه‌برداری دارای دو یا تعداد بیشتری بُعد می‌باشند) جمع‌آوری می‌شوند.

تخمین انحراف استاندارد میانگین بهر

نمونه‌برداری تصادفی: $s(a_L) = \frac{s_P}{\sqrt{N}}$

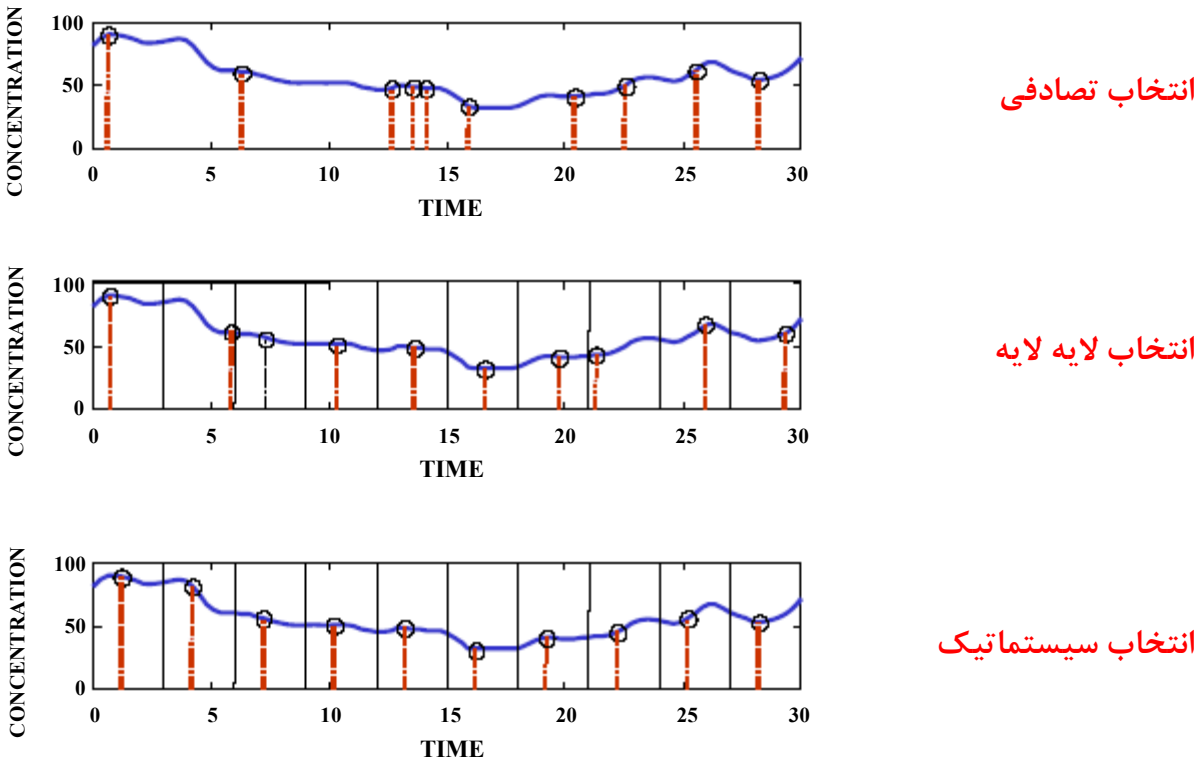
نمونه‌برداری لایه لایه: $S(a_L) = \frac{s_{strat}}{\sqrt{N}}$

نمونه‌برداری سیستماتیک: $S(a_L) = \frac{s_{sys}}{\sqrt{N}}$

s_{strat} و s_{sys} تخمین‌های انحراف استاندارد هستند که در آن‌ها خودهم‌بستگی لحاظ شده است.

به استثنای وقتی که در نمونه‌برداری سیستماتیک، فراوانی نمونه‌برداری، مضرب فراوانی پروسه است، ترتیب به صورت $s_P > s_{strat} > s_{sys}$ می‌باشد. در این حالت، نمونه‌برداری سیستماتیک بدترین انتخاب بوده و میانگین ممکن است همراه با بایاس باشد.

شکل C2.1: استراتژی‌های نمونه‌برداری



ده نمونه انتخاب شده از هدف با استفاده از انتخاب نمونه لایه لایه سیستماتیک و تصادفی لایه لایه و تصادفی.

تخمین PSE

ناهمگنیِ توزیع یک بهر یک بعدی می‌تواند با اجرای آزمایش واریوگرافی، یعنی جمع‌آوری N نمونه از هدف با استفاده از انتخاب نمونه سیستماتیک تعیین شود. N حداقل می‌بایست ۳۰ و ترجیحاً ۶۰ ... ۱۰۰ باشد. می‌بایست نمونه‌برداری جریان متقاطع تناسبی استفاده شود و اگر امکان‌پذیر نباشد (وقتی که جریان‌های بزرگ مایع یا گاز نمونه‌برداری شوند)، می‌بایست سرعت فلو همزمان با زمان نمونه‌برداری ثبت شود. از این نتایج، ناهمگنی آزمایشگاهی h_i می‌تواند به صورت تغییر نسبی اطراف میانگین بهر (یا میانگین هدف نمونه‌برداری) محاسبه شود. وقتی N نمونه با اندازه M_i جمع‌آوری و آنالیز شود (نتایج a_i هستند) و چنانچه امکان نمونه‌برداری متناسب وجود نداشته باشد، M_i همچنین می‌تواند سرعت فلو باشد.

$$h_i = \frac{a_i - a_L}{a_L}\frac{M_i}{\overline{M}} \; (i = 1,2 \ldots, N)$$

در اینجا a_L میانگین موزون بهر می‌باشد:

$$a_L = \frac{\sum M_i a_i}{\sum M_i} = \frac{1}{N}\sum\left(\frac{M_i}{\overline{M}}\right) a_i$$

انحراف استاندارد ناهمگنی h با *انحراف استاندارد نسبی* بهر یا پروسه، s_P، برابر است.

یک تغییرنگار (واریوگرام) آزمایشی از ناهمگنی‌ها برای توصیف تغییرپذیری پروسه، به شکل زیر محاسبه می‌شود:

$$V_j = \frac{1}{2(N-j)}\sum_{i=1}^{N-j}\left(h_{i+j} - h_i\right)^2, \qquad j = 1,2,\ldots,\frac{N}{2}$$

تغییرنگار (واریوگرام) می‌بایست جهت تخمین PSE برای استراتژی‌های نمونه‌برداری مختلف انتگرال‌گیری شود. گی، از انتگرال‌گیری عددی استوار استفاده می‌کند.

C3. منابع نرم‌افزاری برای محاسبات

تحلیل واریانس (ANOVA) کلاسیک در اغلب نرم‌افزارهای صفحه گستره عمومی برای ANOVAی یک طرفه در دسترس می‌باشد. آزمون‌های F و دیگر آزمون‌های آماری استاندارد برای توزیع نرمال نیز در اکثر صفحه گسترده‌ها می‌توانند اجرا شوند.

برنامه‌های لازم برای متدهای آماری استوار عمومی، به طور کلی و برای ANOVAی استوار به طور خاص، از RSC/AMC قابل دسترس می‌باشند.

(http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp)

آزمون‌های داده‌های انحرافی (برای مثال آزمون گروبس یا دیکسون)، همین طور نرم‌افزار لازم برای متد گستره تغییرات عموماً کمتر در دسترس می‌باشند. با این حال، متد گستره تغییرات می‌تواند نسبتاً ساده و با استفاده از توابع ماکسیمم و مینیمم در یک صفحه گسترده اجرا شود.

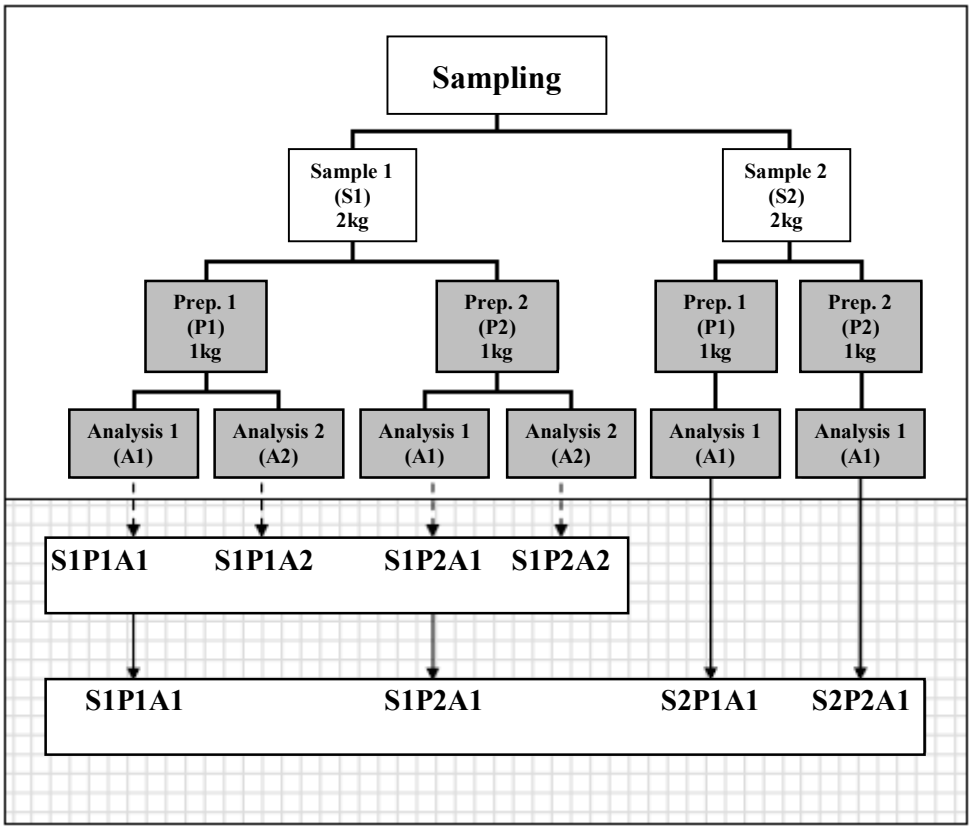
محاسبات گستره تغییرات (توصیف شده در بخش ۷ از پیوست A3) به سادگی با استفاده از صفحه گسترده‌های استاندارد اجرا شده و یک مثال می‌تواند از سایت زیر دانلود شود: http://team.sp.se/analyskvalitet/sampling/default.aspx

پیوست D: طرح‌های آزمایشی جایگزین برای تخمین عدم قطعیت تجربی

۱. طرح‌های چند سطحی جهت تخمین دیگر اثرات مؤلفه

طرح متعادل عمومی برای تخمین تجربی عدم قطعیت، (شکل ۲) عدم قطعیت حاصل از تهیه نمونه فیزیکی و مرحله «نمونه» را در بر می‌گیرد. یک طرح آزمایشی جایگزین (شکل D.1) می‌تواند برای تخمین جداگانه عدم قطعیت از این منبع (s_{prep}) مورد استفاده قرار گیرد. دو زیرنمونه از هر دو نمونه‌های اولیه به طور جداگانه تهیه می‌شود. (جعبه‌های خاکستری در شکل D.1). بخش‌های آزمایشی دوبارتکرار از این نمونه‌ها برداشته شده و بدین ترتیب سهم آنالیزی نیز می‌تواند تخمین زده شود. ANOVAی استوار استاندارد می‌تواند برای جداسازی تمامی این منابع واریانس (شکل A1.2 و ضمیمه C3) با انتخاب دو زیر مجموعه متفاوت از چهار اندازه‌گیری، مورد استفاده قرار گیرد (شکل D.1). جزئیات کامل کاربرد این طرح برای نمونه‌برداری غذایی در منابع دیگر آورده شده است [30].

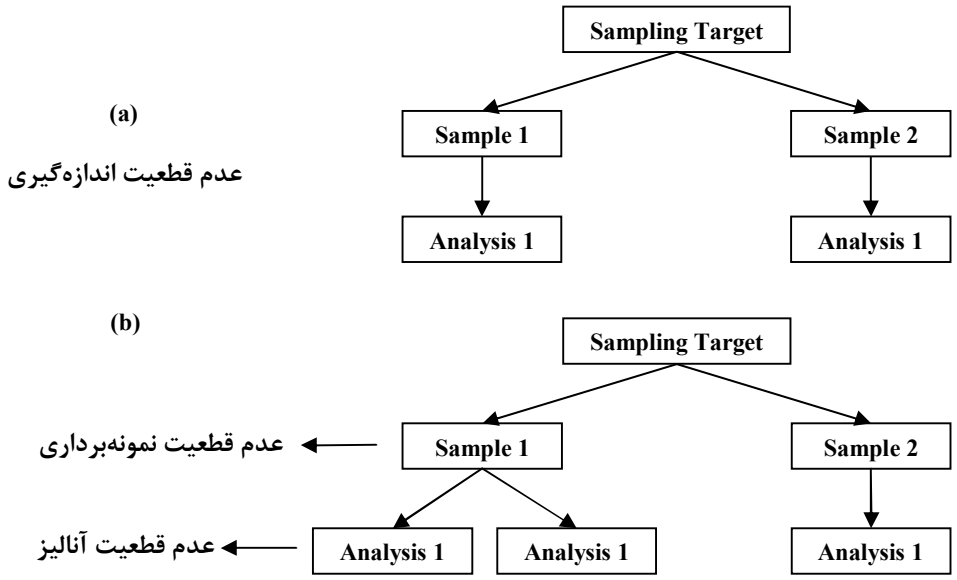
شکل D.1: طرح آزمایشی مورد استفاده برای تخمین عدم قطعیت ناشی از تهیه نمونه و همین طور عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری و آنالیز



* بخش بالا، طرح آزمایشی نامتعادل و سه‌لایه را به تصویر می‌کشد. لایه اضافی در این طرح آزمایشی، برای برآورد s_{prep} لازم می‌باشد که با مستطیل‌های خاکستری نشان داده شده است. بخش پایین (سایه‌دار) گروه‌بندی‌های داده‌های لازم برای کاربرد ANOVA برای تخمین s_{samp}، s_{prep} و s_{anal} یعنی طرح آماری را نشان می‌دهد. شکل از منبع [30] و با اجازه از انجمن سلطنتی شیمی گرفته شده است.

۲. طرح‌های ساده شده و نامتعادل برای کاهش هزینه اجرایی

شکل D.2: دو جایگزین ساده شده برای طرح تمام متعادل (شکل ۲) که می‌تواند برای کاهش هزینه تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری با استفاده از رویکرد تجربی به کار گرفته شود: (a) طرح متعادل ساده شده و (b) طرح نامتعادل



طرح ساده شده (شکل D.2a) همانند طرح تمام متعادل (شکل ۲) دارای نمونه‌های دوبارتکرار شده یکسان می‌باشد. با این تفاوت که شامل آنالیزهای شیمیایی دوبارتکرار شده نمی‌شود. عدم قطعیت تخمین زده شده با استفاده از این طرح بدون مقادیر مؤلفه‌های عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری یا آنالیز، به عدم قطعیت اندازه‌گیری کل منجر می‌شود. اگر به این مؤلفه‌ها نیاز باشد، عدم قطعیت آنالیزی می‌تواند به شکل ظاهری توسط آزمایشگاه تخمین زده شده و سپس از عدم قطعیت کل کسر شود، بدین ترتیب تخمین جداگانه عدم قطعیت نمونه‌برداری با استفاده از معادله ۱ امکان‌پذیر خواهد شد. مزیت اصلی این طرح، این است که در اینجا هزینه آنالیزی به کار رفته تنها نصف هزینه به کار رفته برای طرح تمام متعادل، با تعداد یکسان نمونه‌های دوبارتکرار شده می‌باشد. به عبارت دیگر، جهت افزایش میزان نمایندگی نمونه‌ها با هزینه یکسان در آنالیز شیمیایی، در واقع می‌توان از دو برابر تعداد هدف‌ها، دو برابر تعداد نمونه‌های دوبارتکرار را برداشت کرد.

طرح نامتعادل (شکل D.2b) حد واسط بین این دو طرح است که تنها یک، دوبارتکرار آنالیزی روی یکی از نمونه‌های دوبارتکرار انجام می‌شود. مزیت این طرح، این است که به تخمین‌هایی از مؤلفه‌های نمونه‌برداری و آنالیزی عدم قطعیت، همین طور عدم قطعیت اندازه‌گیری کل (با هشدارهای یکسان بیان شده برای طرح تمام متعادل بخش ۹.۴.۲) منجر می‌شود.

هزینه‌های آنالیزی، در مقایسه با طرح‌های مورد استفاده برای حالت تمام متعادل تا 25% کاهش می‌یابند. درجات آزادی این حالت برای هر دو تخمین‌های واریانس آنالیز و نمونه‌برداری شبیه یکدیگر بوده که در مقایسه با درجات آزادی اضافی برای عدم قطعیت آنالیزی در حالت تمام متعادل مقرون به صرفه‌تر می‌باشد.

ANOVAی کلاسیک می‌تواند برای خروجی هر دوی این طرح‌ها با استفاده از تعداد زیادی از بسته‌های نرم‌افزاری صفحه گسترده مختلف (پیوست C3) به کار گرفته شود، هر چند هنوز برای این حالت ANOVAی استوار توسعه پیدا نکرده است.

پیوست E: اصلاح عدم قطعیت نمونه‌برداری با استفاده از پیش‌بینی‌های تئوری نمونه‌برداری

بعد از این که عدم قطعیت ناشی از نمونه‌برداری تخمین زده شده و مشخص شد که برازنده هدف نمی‌باشد، ممکن است اصلاح این سطح عدم قطعیت لازم باشد.

با استفاده از تئوری نمونه‌برداری (بخش ۲.۱۰) می‌توان پیش‌بینی‌هایی را در رابطه با چگونگی رسیدن به این اصلاح انجام داد. چندین تئوری پیش‌بینی می‌کنند که واریانس نمونه‌برداری به طور معکوس با جرم نمونه برداشته شده متناسب می‌باشد (برای مثال معادله ۵). این تئوری به این پیش‌بینی منجر می‌شود که هر گونه اصلاح لازم در عدم قطعیت نمونه‌برداری (از $u_{sampl\ 1}$ تا $u_{sampl\ 2}$) می‌تواند با تغییر جرم نمونه (از m_1 تا m_2) و با استفاده از رابطه:

$$m_{S2} = \left(u_{samp\ 1}/u_{samp\ 2}\right)^2 . m_{S1} \qquad \text{(معادله E1)}$$

محاسبه شود.

این رویکرد به طور مفید می‌تواند با استفاده از مطالعه موردی نیترات در کاهو در مثال A1 نشان داده شود.

نشان داده شد که عدم قطعیت نمونه‌برداری (با متد مورد استفاده در بخش ۱۶.۳) برازنده هدف نبوده و عدم قطعیت محاسبه شده بهینه مورد نیاز با فاکتور تقریبی ۲ از آن کمتر می‌باشد. معادله E1، پیش‌بینی می‌کند که با افزایش جرم نمونه با فاکتور ۴ (یعنی 2^2) می‌توان به حالت مورد نظر رسید. امکان رسیدن به کاهش پیش‌بینی شده در عدم قطعیت نمونه‌برداری در این مورد (یعنی با فاکتور 1.80 که از لحاظ آماری به طور معناداری متفاوت از بهبود پیش‌بینی شده با فاکتور ۲ نمی‌باشد)، با استفاده از این پیش‌بینی و افزایش تعداد جزءهای افزایشی از ۱۰ هد تا ۴۰ هد کاهو به ازای هر بچ، وجود داشت [38]. در عمل همیشه امکان رسیدن به یک چنین پیش‌بینی‌های موفقیت‌آمیزی وجود ندارد. در یک مثال متفاوت مربوط به تعیین رطوبت در کره، محاسبه شد که برای یک کاهش پیش‌بینی شده 3.7 در u_{samp} نیاز به یک افزایش در m_s با فاکتور ۱۴ می‌باشد. در عمل، این افزایش در جرم نمونه تنها یک بهبود آزمایشی 1.3 را ایجاد کرد. ناتوانی این مدل برای پیش‌بینی تغییر در عدم قطعیت نمونه‌برداری احتمالاً ناشی از طبیعت ناهمگن آنالیت‌ها در این ماده خاص بود [51].

پیوست F: مراجع

1 Ellison S L R, Roesslein M, Williams A (eds) (2000) Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Eurachem, 2nd edition, ISBN 0 948926 15 5. Available from the Eurachem secretariat, or from LGC Limited (London).

2 ISO (1993) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). Geneva (2nd printing 1995).

3 Ellison S L R, Roesslein M, Williams A (eds) (1995) Eurachem Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Eurachem, 1st edition.

4 Analytical Methods Committee (1995) Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science. Analyst, 120, 2303–2308.

5 ISO/TS 21748 (2004) Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO, Geneva.

6 Gy P M (1979) Sampling of Particulate Materials – Theory and Practice. Elsevier, Amsterdam, 431pp.

7 Codex (2004) General Guidelines on Sampling. CAC/GL-2004 (http://www.codexalimentarius.net/download/standards/10141/CXG_050e.pdf)

8 Nordtest (2007) Uncertainty from sampling. A Nordtest handbook for sampling planners and sampling quality assurance and uncertainty estimation. NT tec 604/TR604 (www.nordicinnovation.net)

9 ISO 3534-1: 1993 Statistics – Vocabulary and Symbols, International Organization for Standardization, Geneva

10 Ramsey M H, Squire S, Gardner M J (1999) Synthetic reference sampling target for the estimation of measurement uncertainty. Analyst, 124 (11), 1701–1706.

11 Ramsey M H (1998) Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13, 97–104.

12 Lyn J A, Ramsey M H, Coad D S, Damannt A P, Wood R, Boon K A The duplicate method of uncertainty estimation: are 8 targets enough? (Submitted to Analyst)

13 De Zorzi P, Belli M, Barbizzi S, Menegon S, Deluisa A (2002) A practical approach to assessment of sampling uncertainty. Accreditation and Quality Assurance, 7, 182–188.

14 Kurfurst U, Desaules A, Rehnert A, Muntau H (2004) Estimation of measurement uncertainty by the budget approach for heavy metal content in soils under different land use. Accreditation and Quality Assurance, 9, 64–75.

15 Minkkinen P (2004) Practical applications of sampling theory. Chemometrics and Intelligent Lab. Systems, 74, 85–94.

16 Gy P M (1998) Sampling for Analytical Purposes. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

17 Gy P M (1992) Sampling of Heterogeneous and Dynamic Material Systems. Elsevier, Amsterdam.

18 Gy P M (2004) Proceedings of First World Conference on Sampling and Blending. Special Issue of Chemometrics and Intelligent Lab. Systems, 74, 7–70.

19 Pitard F F (1993) Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice. CRC Press, Boca Raton, 2nd edition.

20 Smith P L (2001) A Primer for Sampling Solids, Liquids and Gases – Based on the Seven Sampling Errors of Pierre Gy. ASA SIAM, USA.

21 Ramsey M H (1993) Sampling and analytical quality control (SAX) for improved error estimation in the measurement of heavy metals in the environment, using robust analysis of variance. Applied Geochemistry, 2, 149–153.

22 Nordtest Sampler Certification, Version 1-0, Nordic Innovation Centre (2005).

23 Thompson M, Wood R (1995) Harmonised guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories. Pure and Applied Chemistry, 67, 649–666.

24 Thompson M, Ramsey M H (1995) Quality concepts and practices applied to sampling – an exploratory study. Analyst, 120, 261–270.

25 Magnusson B, Naykki T, Hovind H, Krysell M (2003) Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty. NORDTEST report TR 537 (project 1589-02). Can be obtained from

www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm under link Rapporter.

26 Ramsey M H, Squire S, Gardner M J (1999) Synthetic reference sampling target for the estimation of

measurement uncertainty. Analyst, 124 (11), 1701–1706.

27 Thompson M, Coles B J, Douglas J K (2002) Quality control of sampling: proof of concept. Analyst, 127, 174–177.

28 Farrington D, Jervis A, Shelley S, Damant A, Wood R, Thompson M (2004) A pilot study of routine quality control of sampling by the SAD method, applied to packaged and bulk foods. Analyst, 129, 359–363.

29 Codex (2004) Guidelines on measurement uncertainty CAC/GL 54-2004.

30 Lyn J A, Ramsey M H, Fussel RJ, Wood R (2003) Measurement uncertainty from physical sample preparation: estimation including systematic error. Analyst, 128 (11), 1391 – 1398

31 Uncertainty and Assessment of Compliance Eurachem (in preparation).

32 Measurement Uncertainty and Conformance Testing: Risk Analysis. Joint Committee on General Metrology, Working group 1/Subcommittee 3 (in preparation).

33 Ramsey M H, Thompson M, Hale M (1992) Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. Journal of Geochemical Exploration, 44, 23– 36.

34 Thompson M, Fearn T (1996) What exactly is fitness for purpose in analytical measurement? Analyst, 121, 275–278.

35 Commission Regulation (EC) No 563/2002 of 2 April 2002 amending Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, Official Journal of the European Communities, L 86/5 to L 86/6.

36 European Directive 79/700/EEC. OJ L 207, 15.8.1979, p26.

37 Ramsey M H, Lyn J A, Wood R (2001) Optimised uncertainty at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose in food analysis. Analyst, 126, 1777–1783.

38 Lyn, J A, Palestra I M, Ramsey M H, Damant A P, Wood R (2007) Modifying uncertainty from sampling to achieve fitness for purpose: a case study on nitrate in lettuce. Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement, 12, 67-74.

39 Thompson M, Walsh J N A (1989) Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Blackie, Glasgow.

40 Analytical Methods Committee (2002) Technical Brief No.10, Royal Society of Chemistry, London.

41 Ramsey M H, Taylor P D, Lee J C (2002) Optimized contaminated land investigation at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose. Journal of Environmental Monitoring, 4 (5), 809–814.

42 Lee J C, Ramsey M H (2001) Modelling measurement uncertainty as a function of concentration: an example from a contaminated land investigation. Analyst, 126 (10), 1784–1791.

43 Ramsey M H, Argyraki A (1997) Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. Science of the Total Environment, 198, 243– 257.

44 Dahinden R, Desaules A (1994) Die Vergleichbarkeit von Schwermetallanalysen in Bodenproben von Dauerbeobachtungsflächen, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene. Liebefeld, Switzerland, p27.

45 ISO 11074-2: 1998 Soil Quality – Vocabulary. Part 2: Terms and definitions related to sampling, International Organization for Standardization, Geneva.

46 IUPAC (1990) Nomenclature for sampling in analytical chemistry (Recommendations 1990), prepared for publication by Horwitz W, Pure and Applied Chemistry, 62, 1193–1208.

47 ISO Standard 78-2: Chemistry – Layouts for Standards – Part 2: Methods of Chemical Analysis (Second Edition, 1999).

48 ISO 7002: 1986 Agricultural food products – Layout for a standard method of sampling from a lot, First Edition, International Organization for Standardization, Geneva.

49 IUPAC (2005) Terminology in Soil Sampling (IUPAC Recommendations 2005), prepared for publication by De Zorzi P, Barbizzi S, Belli M, Ciceri G, Fajgelj A, Moore D, Sansone U, and Van der Perk M. Pure and Applied Chemistry, 77 (5), 827–841.

50 AMC (2005) Analytical Methods Committee Technical Brief No 19. Terminology – the key to understanding analytical science. Part 2: Sampling and sample preparation

(http://www.rsc.org/images/brief19_tcm18-25963.pdf).

51 Lyn J A, Ramsey M H, Damant A, Wood R (2005), Two stage application of the OU method: a practical assessment, Analyst, 130, 1271-1279

Eurachem & CITAC

Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry

Measurement Uncertainty Arising from Sampling

First Edition - 2007