

تنظیم و استفاده از عدم قطعیت هدف در اندازه‌گیری‌های شیمیایی

ویرایش اول - ۲۰۱۵

تنظیم و استفاده از عدم قطعیت هدف در اندازه‌گیری‌های شیمیایی

ویرایش اول - ۲۰۱۵

قدردانی

این سند، از سوی گروه کاری قابلیت ردیابی و عدم قطعیت اندازه‌گیری یوراکم / سیتک با ترکیب نفرات زیر ایجاد شده است. نویسندگان تشکر خود را از تمام افراد و سازمان‌هایی که با پیشنهادهای، توصیه‌ها و کمک‌های خود سهمی در این مجموعه داشته‌اند اعلام می‌دارند. موسسه علوم و تکنولوژی Fundação para a Ciência e a Tecnologia، PT، تا اندازه‌ای در تولید این راهنما نقش داشته است.

Editors

Ricardo Bettencourt da Silva Centro de Química Estrutural da Universidade de Lisboa, PT
Alex Williams Working Group Chair, UK

Composition of the Working Group

Alex Williams *Chairman (Ed.)* UK
Stephen L R Ellison *Secretary* LGC, Teddington, UK
Ricardo Bettencourt da Silva *(Ed.)* CQE-FCUL, Universidade de Lisboa, Portugal
Andrzej Brzyski Eurachem Poland
Ivo Leito University of Tartu, Estonia
Ovsij Levbarg Ukrmetrteststandart, Ukraine
Bertil Magnusson SP Technical Research Institute of Sweden
Olivier Pellegrino Instituto Português da Qualidade, PT
Máire Walsh Eurachem Ireland
Wolfhard Wegscheider Montanuniversität, Leoben, Austria

CITAC Representatives

Alan Squirrell ILAC
Ilya Kuselman National Physical Laboratory of Israel

Eurolab Representatives

Manfred Golze BAM, Germany

نقل قول پیشنهادی

این اثر می‌بایست با عنوان ذیل ذکر شود:

R. Bettencourt da Silva, A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1st ed. 2015).

قابل دسترس از طریق www.eurachem.org

E-mail: momohumer@yahoo.com

ترجمه به فارسی: محمد رحمانی

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

فهرست مطالب

۱	پیش‌گفتار
۲	۱. مقدمه
۲	۲. دامنه کاربرد
۳	۳. واژه‌شناسی
۳	۴. انتخاب ورودی‌ها برای تنظیم عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف
۴	۵. استفاده از اطلاعات موجود برای تنظیم عدم قطعیت هدف
۴	۱.۵ نهاد قانون‌گذاری یا مشخصه محصول
۴	۱.۱.۵ عدم قطعیت هدف تعریف شده
۴	۲.۱.۵ بازه انطباق تعریف شده
۴	۳.۱.۵ ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری تعریف شده
۸	۴.۱.۵ خطر تصمیم‌گیری تعریف شده
۹	۲.۵ معیار برآورد توافق یا مهارت
۹	۱.۲.۵ آزمون‌های مهارت
۹	۲.۲.۵ تجدیدپذیری اندازه‌گیری
۱۰	۳.۵ مطالعات هزینه / سود
۱۰	۴.۵ بزرگی روندهای مطالعه شده
۱۱	۵.۵ اطلاعات حاصل از حوزه‌های مختلف
۱۳	۶. تغییر عدم قطعیت هدف با مقدار کمیت
۱۴	۷. مقایسه عدم قطعیت تخمینی با عدم قطعیت هدف
۱۴	۸. بهینه‌سازی عدم قطعیت اندازه‌گیری
۱۵	۹. استفاده از عدم قطعیت هدف برای راهنمایی صحت‌گذاری
۱۶	۱۰. مثال‌ها
۱۶	۱.۱۰ بازه انطباق تعریف شده
۱۶	۲.۱۰ ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری تعریف شده
۱۶	۳.۱۰ خطر تصمیم‌گیری تعریف شده
۱۷	۴.۱۰ آزمون‌های مهارت
۱۷	۵.۱۰ تجدیدپذیری اندازه‌گیری
۱۷	۶.۱۰ بزرگی روندهای مطالعه شده
۱۷	۷.۱۰ اطلاعات حاصل از حوزه‌های مختلف
۱۸	۸.۱۰ تغییر عدم قطعیت هدف با مقدار کمیت
۱۹	کتاب‌شناسی

پیش‌گفتار

گروه کاری قابلیت ردیابی و عدم قطعیت اندازه‌گیری یوراکم / سیتک این سند را برای تکمیل مجموعه راهنماهایی تهیه کرد که هدف آن‌ها ارتقای تولید نتایج اندازه‌گیری قابل ردیابی به یک مرجع مناسب و گزارش عدم قطعیت به اندازه کافی کوچک و قابل اعتماد برای استفاده مورد نظر در اندازه‌گیری می‌باشد. این جنبه‌ها برای تفسیر رضایت‌بخش نتیجه اندازه‌گیری که در راهنمای یوراکم / سیتک با عنوان «استفاده از اطلاعات عدم قطعیت در ارزیابی انطباق» بحث و بررسی شده‌اند ضروری می‌باشند.

این سند به چگونگی تنظیم عدم قطعیت مجاز ماکسیمم می‌پردازد که در ویرایش سوم واژگان بین‌المللی اندازه‌شناسی از آن با نام «عدم قطعیت هدف» یاد شده است، و این نکته را بازبینی می‌کند که آیا کیفیت اندازه‌گیری کمی‌سازی شده با عدم قطعیت اندازه‌گیری، برآورده هدف می‌باشد یا خیر.

این راهنما برای زمینه‌های تجزیه‌ای که عدم قطعیت هدف از سوی نهاد نظارتی یا مشتری تنظیم نشده یا آن مواردی که حداقل اختلاف پارامتر مطالعه شده در آیت‌های یکسان یا متفاوت در کار تحقیق و توسعه می‌بایست تشخیص داده شود، قابل کاربرد می‌باشد. این راهنما با استفاده از اطلاعات کمترین اختلاف یا روند سیستم که می‌بایست به روش مطمئنی از یکدیگر تشخیص داده شوند، به بررسی چگونگی تنظیم عدم قطعیت هدف برای توسعه فرآیند و تحقیق علوم پایه و کاربردی می‌پردازد.

این راهنما می‌تواند برای مقامات مسئول و سهامداران که احساس می‌کنند به تعریف یا ارتقای معیارهای کیفیت اندازه‌گیری‌ها نیازمند می‌باشند، نیز مفید باشد. ممکن است در تنظیم مقادیر هدف برای آن چه که ویژگی‌های عملکردی متعارف (دقت، درستی و غیره) نامیده می‌شوند، کنترل مولفه‌های عدم قطعیت مهم در برآوردهای عدم قطعیت صحیح نادیده گرفته شوند.

گروه کاری یوراکم / سیتک اعتقاد دارد که این سند شکاف بین فهرست راهنماهای حاضر برای اندازه‌گیری‌های شیمیایی را پر کرده و می‌تواند در ایجاد اطمینان در اندازه‌گیری‌ها و پررنگ کردن نقش آن‌ها در مدیریت منافع اقتصادی - اجتماعی، همین طور توسعه‌های علمی و فن آوری در جامعه سهم به سزایی داشته باشد.

۱. مقدمه

طبق آخرین ویرایش واژگان بین‌المللی اندازه‌شناسی [1]، «حد بالای» عدم قطعیت «تصمیم‌گیری شده بر اساس استفاده مورد نظر نتایج اندازه‌گیری» به عنوان «عدم قطعیت هدف» نامیده می‌شود. تصمیم در مورد برازش یک روش اندازه‌گیری برای استفاده مورد نظر، نه تنها به عدم قطعیت اندازه‌گیری بلکه همچنین به دیگر اطلاعات نظیر گستره آنالیزی و در بعضی زمینه‌ها به بازیابی تصحیح نشده یا هزینه و مدت زمان آنالیز نیز بستگی دارد.

در بعضی از زمینه‌های کاری تجزیه، مشخصه و یا عدم قطعیت هدف لازم برای ارزیابی انطباق را مراجع قانونی تعریف می‌کنند [6.7]. با این حال، در زمینه‌های زیادی، اندازه‌گیری‌های مهم بدون تنظیم این پارامتر انجام می‌شوند. واقعیت این است که عدم قطعیت گزارش شده همراه با نتیجه اندازه‌گیری، برازش آن را برای استفاده مورد نظر تضمین نمی‌کند.

همه اندازه‌گیری‌ها، از ارزیابی انطباق محصول با یک مشخصه گرفته تا تعیین خواص یک ماده جدید، برای رسیدن به یک هدف انجام می‌شوند. برآورد رضایت‌بخش این هدف به برازش عدم قطعیت اندازه‌گیری [1.4] برای استفاده مورد نظر بستگی دارد. برای مثال، ارزیابی انطباق آلیاژ طلا با یک مشخصه برای مقدار طلا، به خاطر قیمت بالای این سازنده می‌بایست با یک عدم قطعیت پایین انجام شود. اندازه‌گیری گلوکز در خون می‌بایست با یک عدم قطعیت به اندازه کافی پایین اجرا شده تا امکان تشخیص قابل اعتماد انحراف‌ها از مقادیر گلوکز برای یک جمعیت از افراد سالم وجود داشته باشد. تعیین ویژگی یک شهاب سنگ برای تشخیص ترکیب آن از دیگر مواد معدنی می‌بایست با یک عدم قطعیت به اندازه کافی پایین انجام شود. بنابراین، در تنظیم الزامات اندازه‌گیری علاوه بر تعیین ویژگی‌های عملکردی نظیر بازیابی، تکرارپذیری و بایاس، تنظیم یک مقدار هدف برای عدم قطعیت نیز ضروری می‌باشد [5].

۲. دامنه کاربرد

این سند، راهنمای چگونگی تنظیم عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف را برای تجزیه‌گرها، ناظران و دیگر کاربران اطلاعات تجزیه‌ای فراهم می‌کند. بخش ۷ بررسی می‌شود. بخش ۸ به این نکته می‌پردازد که چطور می‌توان عدم قطعیت تخمینی را که بزرگ‌تر از مقدار هدف به دست آمده، کاهش داد و بخش ۹، چگونگی استفاده از عدم قطعیت هدف را برای صحت‌گذاری روش اجرایی اندازه‌گیری، با ارائه پیشنهاد مقادیر هدف برای ویژگی‌های عملکردی خاص توضیح می‌دهد. بخش ۱۰، به معرفی مثال‌های تنظیم عدم قطعیت هدف با استفاده از انواع مختلف اطلاعات و الگوریتم‌هایی می‌پردازد که در بخش‌های قبلی معرفی شده‌اند.

بخش ۳ (واژه‌شناسی) به توضیح واژه‌شناسی استفاده شده در این راهنما می‌پردازد.

این سند، راهنمای چگونگی تنظیم عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف را برای تجزیه‌گرها، ناظران و دیگر کاربران اطلاعات تجزیه‌ای فراهم می‌کند.

بخش ۴، ورودی‌هایی را مطرح می‌کند که برای تنظیم عدم قطعیت هدف در دسترس می‌باشند. بخش ۵، استفاده از این اطلاعات را برای تنظیم مقدار هدف پوشش می‌دهد.

بخش ۶، چگونگی تنظیم عدم قطعیت هدف را برای گستره ای از مقادیر کمیت که در ابتدا تنها برای بعضی از مقادیر کمیت تعریف می‌شوند را پوشش می‌دهد.

عدم قطعیت تخمینی به خاطر تغییرپذیری تخمین مولفه عدم قطعیت تغییر می‌کند و این که چطور عدم قطعیت تخمین عدم قطعیت می‌تواند تصمیم‌گیری برازش اندازه‌گیری

۳. واژه‌شناسی

خیر. برای هر یک از این موارد اصطلاح «حد مشخصه» یا به طور ساده «حد» استفاده خواهد شد.

در این سند، اصطلاح عمومی «کمیت» بر بعضی از مثال‌های خاص نظیر غلظت، کسر جرمی، آهنگ تخلیه، pH و غیره ترجیح داده می‌شود.

تفسیر و کاربرد مفاهیم VIM برای اندازه‌گیری‌های شیمیایی در راهنمای یوراکم بحث شده است [2].

این سند از واژه‌شناسی معرفی شده در آخرین ویرایش واژگان بین‌المللی اندازه‌شناسی (VIM) استفاده می‌کند [1]. VIM (مدخل [1] ۲.۶ را ببینید). عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف را «عدم قطعیت اندازه‌گیری که به شکل یک حد بالا مشخص شده و بر اساس استفاده مورد نظرتان نتایج اندازه‌گیری، تصمیم‌گیری شده است» تعریف می‌کند.

اندازه‌گیری‌ها اغلب برای بازبینی این نکته انجام می‌شوند که آیا مقدار اندازه‌گیری (مدخل [1] ۲.۳ را ببینید). بالاتر یا پایین‌تر از ماکسیمم یا مینیمم مقدار کمیت مجاز هست یا

۴. انتخاب ورودی‌ها برای تنظیم عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف

وقتی مقادیر هدف، برای ویژگی‌های عملکردی مرتبط تعریف نشده باشند، عدم قطعیت هدف می‌تواند از ارزیابی حاصل از نتایج آزمون‌های مهارت (بخش ۱.۲.۵) در مورد چگونگی عملکرد اندازه‌گیری تعیین شود، البته به شرطی که در نمره عملکرد تخمینی، استفاده مورد نظر اندازه‌گیری لحاظ شده باشد. نتایج مطالعات جمعی یا دیگر مقایسه‌های بین آزمایشگاهی می‌توانند برای تعریف عدم قطعیت هدف (بخش ۳.۲.۵) استفاده شوند، البته اگر نتیجه‌گیری شود که توافق بین نتایج برای هدف آنالیز قانع‌کننده باشد. ممکن است در بعضی موارد تعیین عدم قطعیت هدف برای مطالعه مزایای اقتصادی کنترل فرآورده‌ها یا فرایندها با روش اجرایی اندازه‌گیری گران‌تری که عدم قطعیت کمتری دارد، ارزشمند باشد. (بخش ۳.۵).

چنانچه روندی در ترکیب یک سیستم نیاز به مطالعه داشته و یا لازم باشد که تفاوت‌ها در آیت‌های آنالیز شده از یکدیگر متمایز شوند، حداقل تغییر مقدار کمیت تشخیص داده شده می‌تواند برای تعریف عدم قطعیت هدف مورد استفاده قرار گیرد. (بخش ۴.۵).

در بعضی موارد، عدم قطعیت هدف ممکن است بر اساس تعریف ارائه شده برای مشکلات تصمیم‌گیری مرتبط یا مشابه از لحاظ فنی، به دست آید. (بخش ۵.۵)

جایی که نوعاً در مشخصات فنی و یا قوانین، یک حد ماکسیمم و یا مینیمم تعریف شده برای اندازه‌ده وجود دارد، این سند می‌بایست برای راهنمایی در باره مقدار قابل قبول عدم قطعیت مورد بازبینی قرار گیرد. (بخش ۱.۱.۵). این اطلاعات در راهنماها و گزارش‌های مربوط به ارزیابی انطباق با مشخصه یا موارد قانونی نیز در دسترس می‌باشند. منبع این مراجع و ارتباط آن با مشخصه فنی یا قانونی ذکر شده در بالا می‌بایست بازبینی شود.

عدم قطعیت هدف می‌تواند از بازه انطباق تعریف شده با حد ماکسیمم و مینیمم (بخش ۲ و ۱.۵) یا از مقدار کمیت بالاتر یا پایین‌تر از حد تک که فراتر از آن می‌بایست احتمال پایداری برای یک تصمیم انطباق نادرست وجود داشته باشد، استنباط شود. (بخش ۵.۱.۴).

در بعضی از زمینه‌ها، مقادیر هدف ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری، نظیر حد تشخیص، دقت و میانگین بازبایی آنالیت، تعریف می‌شوند. در این موارد، چنانچه این ویژگی‌های عملکردی، منعکس‌کننده عمده‌ترین اثرات سیستماتیک و تصادفی باشند که اندازه‌گیری‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند، خود می‌توانند به عدم قطعیت هدف تبدیل شوند. (بخش ۵.۱.۳). این عدم قطعیت هدف، یک الزام اضافی برای ویژگی‌های عملکردی تعریف شده است و این مزیت را دارد که الزامات تمام منابع عدم قطعیت، از جمله مواردی که در ویژگی‌های عملکردی مرسوم نشان داده نشده و معمولاً به شکل بازبینی نشده باقی ماندند را در یک پارامتر خلاصه می‌کند.

۵. استفاده از اطلاعات موجود برای تنظیم عدم قطعیت هدف

۲.۱.۵ بازه انطباق تعریف شده

در بعضی از زمینه‌های تجزیه‌ای، حد مشخصه بدون راهنمایی لازم در مورد کیفیت اندازه‌گیری‌های اجرا شده برای بازبینی انطباق با آن سطح تعریف می‌شود.

اگر یک حد مشخصه ماکسیمم یا مینیمم تعریف شود، حداقل می‌بایست کیفیت اندازه‌گیری نزدیک به این سطح ارزیابی شود.

اگر یک بازه انطباق برای کمیت تعریف شود (یعنی یک حد ماکسیمم و مینیمم)، آنگاه می‌بایست عملکرد اندازه‌گیری درون این بازه و نزدیک آن، ارزیابی شود.

عدم قطعیت هدف برای بازبینی انطباق با یک حد مشخصه تک (مینیمم یا ماکسیمم) می‌بایست با ملاحظه معیارهای بحث شده در بخش‌های بعدی تعریف شود.

اگر بازه انطباقی برای اندازه‌ده، نظیر مقدار ماده فعال در یک دارو یا آفت‌کش در یک فرمولاسیون برای محافظت از محصول تعریف شود، آنگاه تجزیه‌گر می‌تواند استنباط کند که برای تمایزگذاری کمیت‌های درون این بازه، عدم قطعیت باید به اندازه کافی کوچک باشد. اگر بازه انطباق بر اساس کمیت ماکسیمم Q^{max} یا مینیمم Q^{min} تعریف شود، عدم قطعیت بسط یافته هدف، نوعاً می‌بایست ۸ مرتبه کوچک‌تر از گستره بازه باشد:

$$U_{tg} = \frac{Q^{max} - Q^{min}}{8} \quad (1)$$

فاکتور ۸ انتخاب می‌شود، چرا که در تئوری این فاکتور با لحاظ کردن مینیمم توانایی تمایزگذاری درون این بازه می‌تواند هم‌زمان چهار نتیجه اندازه‌گیری گزارش شده ناهمپوشان با عدم قطعیت بسط یافته را در خود جای دهد. مقدار کمتر یا بزرگ‌تر از ۸ به تخمین عدم قطعیتی منجر خواهد شد که به نظر می‌رسد برای هدف نوعی یک بازه انطباق خیلی سخت‌گیرانه و یا خیلی انعطاف‌پذیر باشد.

۳.۱.۵ ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری تعریف شده

در بعضی از مشخصه‌های فنی یا قانونی، مقادیر هدف ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری مرتبط با مولفه‌های مطرح عدم قطعیت تعریف می‌شوند. ماکسیمم حد تشخیص و / یا تعیین کمی، ماکسیمم اختلاف نتایج اندازه‌گیری‌های دو بار تکرار یا ماکسیمم ضریب تغییر نتایج اندازه‌گیری‌های تکراری

این بخش به جزئیات چگونگی استفاده از انواع مختلف مراجع یا داده‌های توصیف شده در بخش ۴ برای تنظیم عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف می‌پردازد. توالی انواع داده‌های معرفی شده از منبع ایده‌آل عدم قطعیت هدف تا مواردی که از احتمال کمتری برای هماهنگ‌سازی برخوردارند، ادامه پیدا می‌کند.

۱.۵ نهاد قانون‌گذاری یا مشخصه محصول

به طور ایده‌آل، عدم قطعیت هدف صریحاً در یک سند مرجع بیان می‌شود. (بخش ۱.۱.۵). در دیگر مواقع، مقدار عدم قطعیت هدف به طور ضمنی از مقادیر هدف دیگر ویژگی‌های عملکردی (بخش ۳.۱.۵) یا از حد مشخصه (بخش‌های ۲.۱.۵ و ۴.۱.۵) به دست می‌آید.

۱.۱.۵ عدم قطعیت هدف تعریف شده

مورد ایده‌آل وضعیتی است که قانون‌گذار یا مشخصه محصول، عدم قطعیت هدف را تعریف می‌کند. متأسفانه در حال حاضر این حالت به ندرت مشاهده می‌شود. مثال‌ها عبارتند از:

- نظارت کمیسیون (EC) [6]333/2007، عدم قطعیت استاندارد هدف «ماکزیمم عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد» تعیین شده را برای تعیین Hg, Cd, Pb, قلع معدنی، 3-MCPD و بنزو(a)پیرن در مواد غذایی، تعریف می‌کند. عدم قطعیت هدف تعریف شده تابع حد تشخیص و ماکسیمم حد مشخصه، Q^{max} ، (غلظت مورد نظر) تعیین شده در مقررات است.
 - دستورالعمل 2008/50/EC در رابطه با کیفیت هوای محیط و هوای پاک‌تر برای اروپا [7]، عدم قطعیت بسط یافته نسبی هدف را برای اندازه‌گیری‌های پارامترهای مرتبط تعریف می‌کند. عدم قطعیت هدف برای اندازه‌گیری‌های «تثبیت شده» و «شاخص» متفاوت است. اندازه‌گیری‌های تثبیت شده در مناطقی اجرا می‌شوند که خطر تجاوز آلاینده‌ها از حدود بالاتر باشد. اندازه‌گیری‌های شاخص بدین منظور اجرا می‌شوند که امکان ارزیابی توزیع جغرافیایی آلاینده‌ها فراهم شود.
- معمولاً عدم قطعیت هدف برای نتایج اندازه‌گیری نزدیک به حد مشخصه تنظیم می‌شود.

نتایج اندازه‌گیری به دست آمده تحت شرایط دقت میانی یا تکرارپذیری (به طور خلاصه انحراف استاندارد دقت میانی یا تکرارپذیری) تخمین زده شود. دقت هدف اندازه‌گیری‌های اجرا شده نزدیک به LOD، حداقل تا مقدار LOQ قابل کاربرد می‌باشد، چرا که هر دو حد همراه با یکدیگر در یک گستره کمی باریک قرار می‌گیرند.

s^{tg} برای LOQ هدف، LOQ^{tg} ، $(s^{tg} = LOQ^{tg}/10)$ تعریف می‌شود که معمولاً بین LOD و $5LOQ$ قابل کاربرد می‌باشد.

LOD^{tg} و LOQ^{tg} برای شرایط دقت میانی تعریف می‌شوند، انحراف استاندارد حاصل (یعنی s^{tg}) برای تعیین کمی اثرات تصادفی عمده تأثیرگذار بر اندازه‌گیری‌ها کافی می‌باشد. انحراف استاندارد تکرارپذیری، اثرات تصادفی قابل مشاهده در اجزای مختلف را کمتر از حد مورد انتظار تخمین می‌زند.

سند [14] SANCO، پیشنهاد می‌دهد که وقتی یک مقدار هدف برای انحراف استاندارد تجدیدپذیری در دسترس نباشد، آن را می‌توان به طور تقریبی $3/2$ برابر بزرگ‌تر از انحراف استاندارد تکرارپذیری متناظر در نظر گرفت. بخش ۲.۲.۵ استفاده از مقادیر هدف انحراف استاندارد تجدیدپذیری را جهت تخمین عدم قطعیت هدف توصیف می‌کند.

برای اندازه‌گیری‌های اجرا شده بالای LOQ، ضریب تغییر هدف یا گستره هدف اندازه‌گیری‌های تکراری (جدول ۱) می‌توانند برای تخمین انحراف استاندارد دقت میانی هدف، s^{tg} استفاده شوند. عدم قطعیت استاندارد هدف اثرات تصادفی مرتبط u_{ra}^{tg} به شکل s^{tg} (یعنی $u_{ra}^{tg} = s^{tg}$) تخمین زده می‌شود.

خطای میانگین مجاز $|\bar{E}|^{tg}$ به شکل ماکسیمم گستره بین میانگین مقادیر کمی اندازه‌گیری شده تکراری و مقدار مرجع مشاهده شده از آنالیز مواد مرجع هنگام صحت‌گذاری تعریف می‌شود که می‌تواند برای تخمین عدم قطعیت استاندارد هدف مرتبط با بایاس تصحیح نشده u_{sy}^{tg} به صورت $(u_{sy}^{tg} = |\bar{E}|^{tg}/l)$ استفاده شود. در اینجا l ، به توزیع فرضی برای $|\bar{E}|^{tg}$ بستگی دارد. این فرمول هنگامی کاربرد دارد که بایاس از تعداد زیاد اندازه‌گیری‌های مواد مرجع تخمین زده شده باشد. (جدول ۱)

عدم قطعیت مرکب هدف u_c^{tg} منعکس‌کننده ترکیب تخمین دقت و عدم قطعیت بایاس است که با استفاده از قانون انتشار عدم قطعیت به شکل زیر محاسبه می‌شود:

به دست آمده تحت شرایط دقت مختلف و بازیابی‌های مجاز، بعضی از این مثال‌ها هستند.

مثال ۱:

AOAC ویژگی‌های عملکردی متد هدف را که برای تخمین عدم قطعیت هدف مناسب می‌باشند، برای فهرست جامعی از آنالیت‌ها در برنامه SMPR (الزامات عملکردی متد استاندارد) منتشر می‌کند. در حال حاضر الزامات اخیر شامل عدم قطعیت هدف نیز می‌باشند. [8].

بعضی مواقع، ویژگی‌های عملکردی با واژه‌شناسی متفاوت از آن چه که در VIM آمده [1]، معرفی می‌شوند (مثال ۲). بنابراین، تجزیه‌گرها می‌بایست قبل از بازیابی عملکرد اندازه‌گیری، چگونگی تعریف اصطلاح‌ها در مرجع مربوطه را بازیابی کنند. اگر این مستندات در مورد جزئیات شفاف نباشند، نظیر شرایط دقت، می‌بایست به دیگر مستندات یا گزارش‌های کاربردی مرجع مراجعه شود.

مثال ۲:

دستورالعمل [9]98/83/EC در رابطه با کیفیت آب آشامیدنی ماکسیمم مقادیر را برای درستی تعریف می‌کند، اما این تعریف با تعریف VIM یکسان نیست. [1].

اگر مقادیر هدف ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری منعکس‌کننده اثرات سیستماتیک و تصادفی عمده، تعریف شوند، از آن‌ها می‌توان برای تخمین عدم قطعیت هدف استفاده کرد. عدم قطعیت هدف یک الزام اضافی برای موارد اجباری تنظیم شده در الزام قانونی یا مشخصه به شمار می‌آید. عدم قطعیت هدف همچنین ارزیابی این نکته را که آیا مولفه‌های عدم قطعیتی که در مشخصه یا الزام قانونی ناچیز فرض شده‌اند قابل چشم‌پوشی هستند یا خیر، امکان‌پذیر می‌سازد.

جدول ۱، بعضی از ویژگی‌های عملکردی که گاهی اوقات برای آن‌ها مقادیر هدف ذکر شده و می‌توانند برای تعریف مقادیر هدف برای عدم قطعیت مرتبط با اثرات سیستماتیک یا تصادفی استفاده شوند را معرفی می‌کند.

حد تشخیص هدف (LOD^{tg}) ، یک مقدار هدف برای انحراف استاندارد، s^{tg} نتایج تعریف می‌کند که تحت شرایط دقت معین، بین «مقدار صفر» و حد تعیین کمی (LOQ) به دست آمده و انتظار می‌رود که دقت آن به طور تقریبی ثابت باشد. مقدار هدف برای انحراف استاندارد، بسته به قرار داد استفاده شده برای محاسبه LOD برابر با مقدار $s^{tg} = LOD^{tg}/3.3$ ، $s^{tg} = LOD^{tg}/3$ تعریف می‌شود. LOD می‌تواند به شکل 3 یا 3.3 برابر انحراف استاندارد

می‌تواند از خطای میانگین مجاز یا یک پارامتر معادل تخمین زده شود.

$$u_c^{tg} = \sqrt{(u_{ra}^{tg})^2 + (u_{sy}^{tg})^2} \quad (5)$$

مقایسه عدم قطعیت هدف با عدم قطعیت مربوط به نتیجه اندازه‌گیری در بخش ۷ بحث می‌شود.

در اینجا u_{ra}^{tg} می‌تواند از مقادیر هدف برای LOD, LOQ, ضریب تغییر یا گستره اندازه‌گیری‌های تکراری یا حتی دیگر پارامترهای توصیف‌کننده اثر یکسان تخمین زده شود. u_{sy}^{tg}

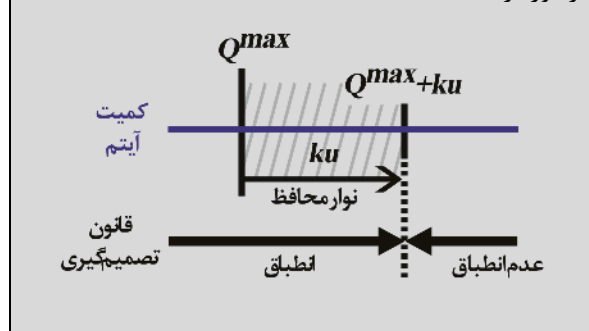
جدول ۱: ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری که برای آن‌ها مقادیر هدف تعریف شده و می‌توانند برای تخمین عدم قطعیت هدف استفاده شوند.

ویژگی عملکردی اندازه‌گیری	توصیف
حد تشخیص (LOD)	<p>حد تشخیص (LOD) تحت شرایط دقت میانی یا تکرارپذیری تخمین زده می‌شود. برای متدهای دستگاهی آنالیز که به کالیبراسیون روزانه دستگاه نیاز می‌باشد، LOD تخمین زده شده تحت شرایط تکرارپذیری، تنها برای اجرای روزانه قابل کاربرد می‌باشد. LOD تخمین زده شده از دقت اندازه‌گیری‌های حاصل از کالیبراسیون‌های مختلف می‌تواند برای مقیاس زمان طولانی‌تر قابل کاربرد باشد. در این سطح کمی، چنانچه LOD با ضریب انحراف استاندارد اندازه‌گیری در عدد 3 یا 3.3 محاسبه شود، انحراف استاندارد نسبی اندازه‌گیری به ترتیب 30% یا 33% خواهد شد [10]. از آنجا که دقت در یک گستره کمی باریک ثابت است، انحراف استاندارد اندازه‌گیری‌ها در LOD برای تخمین دقت بین «مقدار صفر» و حد تعیین کمی (LOQ) (تقریباً 3 یا 3.3 برابر بزرگ‌تر از LOD) مورد استفاده قرار می‌گیرند. به ندرت اتفاق می‌افتد که عدم قطعیت حاصل از اثرات سیستماتیک برای اندازه‌گیری‌های نزدیک LOD (یعنی بین «صفر» و دو برابر LOD، $[0, 2LOD]$) مهم باشد.</p> <p>انحراف استاندارد استفاده شده در محاسبات LOD، بسته به قرارداد استفاده شده برای تخمین LOD، برابر با $LOD/3$ یا $LOD/3.3$ می‌باشد. بنابراین، اگر یک LOD هدف تعریف شود، LOD^{tg}، انحراف استاندارد هدف برای دقت، s^{tg}، تحت شرایط دقت تعیین شده در تخمین LOD، بسته به چگونگی تخمین LOD عبارت خواهد شد از:</p> $s^{tg} = \frac{LOD^{tg}}{3} \text{ یا } s^{tg} = \frac{LOD^{tg}}{3.3} \quad (2)$
حد تعیین کمی (LOQ)	<p>محاسبه حد تعیین کمی شبیه به محاسبه اجرا شده برای تخمین LOD می‌باشد، که در آن فاکتور ضرب شده به جای 3 یا 3.3 رقم 10 می‌باشد. در این سطح از غلظت، اثرات سیستماتیک می‌توانند مطرح شوند. انحراف استاندارد به دست آمده تحت شرایط دقت یکسان، همانند شرایط استفاده شده در تخمین LOQ، مقدار $LOQ/10$ می‌باشد. معمولاً انحراف استاندارد تخمینی می‌تواند بین LOD و دو یا پنج برابر LOQ به کار رود.</p> <p>مانند معادله (۲)، اگر یک LOQ هدف، LOQ^{tg} تعریف شود، داریم:</p> $s^{tg} = \frac{LOQ^{tg}}{10} \quad (3)$ <p>در اینجا، s^{tg} دقت هدف، تحت شرایط مشخص شده در تعریف LOQ^{tg} می‌باشد.</p>
گستره اندازه‌گیری‌های تکراری	<p>هر زمان که یک گستره هدف برای نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های دوبار تکرار تعریف شود، می‌بایست سطح اطمینان و شرایط دقت استفاده شده بازبینی شود. اگر سطح اطمینان بیان نشود، مقدار 95% می‌بایست فرض شود. حدود تکرارپذیری یا دقت میانی تخمین زده شده برای سطح اطمینان 95%، 2.8 برابر بزرگ‌تر از انحراف استاندارد اندازه‌گیری تحت شرایط دقت یکسان می‌باشد، لذا گستره هدف می‌تواند با تقسیم آن بر مقدار 2.8 به انحراف استاندارد هدف تبدیل شود.</p> <p>اگر مقدار هدف گستره نتایج، بر اساس تعداد بیشتری اندازه‌گیری‌های دوبار تکرار تعریف شود، آنگاه می‌بایست ضرایب فاکتور مربوطه برای تخمین گستره بحرانی ناشی از تخمین دقت، برای محاسبه دقت ناشی از گستره هدف تعریف شده، استفاده شوند [11].</p>

<p>اگر یک ضریب تغییر هدف بدون مشخص کردن شرایط دقت استفاده شده تعریف شود، (نوعاً شرایط دقت میانی یا تکرارپذیری)، می‌توان فرض کرد که دقت میانی آموزنده‌تر که حاوی اطلاعات بیشتر است، گزارش می‌شود. از آنجا که بسیاری از مراجع از واژه‌شناسی آخرین ویرایش VIM و یا ویرایش‌های قبلی آن برای ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری استفاده نمی‌کنند، لذا نیاز به بازبینی محتاطانه مفاهیم و معانی اصطلاح‌ها می‌باشد. در گذشته، اصطلاح تجدیدپذیری برای مفهومی استفاده می‌شد که در آخرین ویرایش VIM دقت میانی نامیده می‌شود. بر اساس آخرین ویرایش VIM [1]، تجدیدپذیری به توافق نتایج به دست آمده برای اندازه‌دهه یکسان از آزمایشگاه‌های مختلف با استفاده از روش‌های اجرایی اندازه‌گیری مختلف یا یکسان اشاره دارد.</p> <p>بعضی مستندات، الزامات دقت را به صورت یک مقدار هدف برای دو برابر انحراف استاندارد نتایج تخمینی تحت شرایط معین، تعریف می‌کنند [9].</p> <p>انحراف استاندارد تکرارپذیری تنها بیانگر اثرات تصادفی تحت شرایط عملیاتی و محیطی خاص (یعنی، برای یک ترکیب تجزیه‌گر / تجهیزات) است و دقت میانی نیز منعکس‌کننده اثرات سیستماتیک مطرح در بعضی از اندازه‌گیری‌ها، نظیر آن چه که بایاس متد یا آزمایشگاه خوانده می‌شود، نمی‌باشد [12].</p>	<p>ضریب تغییر</p>
<p>بعضی مراجع ماکسیمم بایاس مجاز تأثیرگذار بر اندازه‌گیری‌ها را تعریف می‌کنند. اغلب ماکسیمم و مینیمم خطاهای علامت‌دار نسبی مجاز تعریف می‌شوند. خطاهای نسبی معمولاً از طریق بازیابی‌ها (یعنی نسبت بین مقادیر کمیت تخمینی و مورد انتظار) بیان می‌شوند.</p> <p>در بعضی زمینه‌های تجزیه‌ای، بازیابی‌های میانگین و تک مجاز برای وضعیت‌های متفاوت تعریف می‌شوند [13]. بازیابی‌های مجاز برای یک آزمون تک، جهت بازبینی کیفیت اندازه‌گیری برای بچ نمونه‌های کنترل شده از طریق آنالیز آزمون بازیابی تک تعریف می‌شوند. بازیابی میانگین مجاز، هنگام صحنه‌گذاری روش اجرایی اندازه‌گیری، جهت بازبینی این که آیا بایاس قابل پذیرش است یا خیر استفاده می‌شود.</p> <p>گستره‌های خطای مجاز برای آزمایش‌های بازیابی تک در مقایسه با آزمایش‌های بازیابی میانگین پهن‌تر هستند. از آنجا که خطای میانگین، تخمین بایاس اندازه‌گیری است، لذا می‌تواند به طور تقریبی برای تعیین کمی مولفه عدم قطعیت بایاس استفاده شود. اگر یک خطای میانگین ماکسیمم (\bar{E}_{max}) و یک خطای میانگین مینیمم (\bar{E}_{min})، بالا و پایین یک مقدار صفر یا میانگین تعریف شود، عدم قطعیت استاندارد یک بایاس تصحیح نشده می‌تواند با کاهش سطح اطمینان نصف گستره خطا $(\bar{E}_{max} - \bar{E}_{min})/2$ و تقسیم آن بر یک فاکتور مناسب، بسته به توزیع انتخاب شده از گستره، محاسبه شود. اگر یک توزیع مثلثی یا مستطیلی با سطح اطمینان 100% لحاظ شود، به ترتیب فاکتور $\sqrt{3}$ یا $\sqrt{6}$ می‌بایست استفاده شود. توزیع مثلثی، هر وقت که انتظار وقوع خطای میانگین بیشتر در وسط بازه محتمل باشد، ترجیح داده می‌شود. $[\bar{E}_{min}, \bar{E}_{max}]$ معادله 4، تخمین عدم قطعیت استاندارد هدف بایاس، u_{sy}^{tg} را بر اساس اندازه‌گیری‌هایی که برای خطای میانگین تصحیح نشده‌اند ارائه می‌دهد.</p> $u_{sy}^{tg} = \frac{\bar{E}_{max} - \bar{E}_{min}}{2\sqrt{6}} \quad (4)$	<p>ماکسیمم خطای مجاز</p>

قطعیت نمونه‌برداری یا میزان نمایندگی نمونه مورد سوال قرار نمی‌گیرد. اگر هدف اندازه‌گیری، استنباط اطلاعات در مورد ترکیب یک جمعیت نمونه‌برداری شده بزرگ باشد، عدم قطعیت هدف می‌بایست عدم قطعیت نمونه‌برداری و عدم قطعیت بعد از نمونه‌برداری را نیز شامل شود.

شکل ۱: معیار تصمیم برای انطباق کمیت یک آیتم با یک کمیت ماکسیم Q^{max} ، که در آن یک «نوار محافظ» این اطمینان را به وجود می‌آورد که مقدار کمیت اندازه‌گیری شده از میزان احتمال پایین تصمیم عدم انطباق نادرست برخوردار باشد.



برای مثال، شرایط زیر برای تصمیم‌گیری انطباق محصول قابل کاربرد می‌باشند (C_1 تا C_4):

C_1 توزیع اندازه‌گیری: مقادیر قابل استناد به اندازه‌ده Q ، حاصل از مقدار کمیت اندازه‌گیری شده q دارای توزیع نرمال تقریبی باشند.

C_2 یک حد ماکزیمم، Q^{max} تعریف شود.

C_3 قانون تصمیم‌گیری: محصول نامنطبق لحاظ می‌شود، چنان چه حداقل، یک احتمال بالای P_1 وجود داشته باشد که مقدار Q از مقدار Q^{max} تجاوز کند، یعنی، مقدار کمیت اندازه‌گیری شده، q ، منهای یک ضریب مناسب از عدم قطعیتش، ku بالای Q^{max} واقع شود. (یعنی $(q - Ku > Q^{max})$). فاکتور ضرب شونده ku عدم قطعیت استاندارد u ، نوعا t استیودنت یک طرفه، t_1 برای سطح اطمینان P_1 و درجات آزادی v خواهد شد. [15]. کمیت ku نوار محافظ ارزیابی انطباق بوده و برای نگه داشتن اندازه نوار محافظ تا یک سطح قابل قبول می‌بایست مقدار ماکسیمم u نیز تعیین شود.

C_4 ریسک تصمیم‌گیری: به طور ضمنی، روش تنظیم مقدار ماکسیمم u ، تنظیم حد بر اساس مقدار کمیت اندازه‌گیری شده ماکسیمم q^{max} می‌باشد که برای بیان انطباق نمونه قابل قبول است، برای مثال، $q^{max} = Q^{max}(1 + x)$ در تنظیم مقدار x می‌بایست به این نکته توجه شود که برای یک مقدار کمیت اندازه‌گیری شده، $Q^{max}(1 + x)$ ، 50%

۴.۱.۵ خطر تصمیم‌گیری تعریف شده

همان طور که در مقدمه اشاره شد، یک دلیل مهم برای تنظیم عدم قطعیت هدف، استفاده از عدم قطعیت در ارزیابی انطباق می‌باشد که با جزئیات بیشتر در مرجع [15] آورده شده است. نکته کلیدی در ارزیابی انطباق، مفهوم «قوانین تصمیم‌گیری» است. این قوانین، بر پایه مقدار کمیت اندازه‌گیری شده و عدم قطعیتش، حد یا حدود مشخصه و سطح قابل قبول احتمال تصمیم‌گیری غلط، رهنمودهایی را در رابطه با پذیرش یا رد یک محصول ارائه می‌دهند. بر اساس قوانین تصمیم‌گیری، یک «ناحیه پذیرش» و یک «ناحیه رد» طوری تعیین می‌شوند که اگر مقدار کمیت اندازه‌گیری شده در ناحیه پذیرش قرار گیرد، محصول منطبق و چنان چه در ناحیه رد قرار گیرد، محصول نامنطبق بیان خواهد شد. در اصل، اثر به کارگیری قانون تصمیم‌گیری افزایش یا کاهش حد، Q ، با مقدار ku می‌باشد که «نوار محافظ» نامیده می‌شود. مقدار k و این که آیا نوار محافظ می‌بایست از مقدار Q کم شده و یا به آن افزوده شود، به انتخاب قانون تصمیم‌گیری بستگی دارد. لذا مقدار هدف برای عدم قطعیت استاندارد، بر اساس آن چه که مقدار قابل قبول اندازه برای نوار محافظ به شمار می‌آید، انتخاب می‌شود.

برای مثال، هنگام بازبینی انطباق در برابر یک حد ماکسیمم Q^{max} ، قبل از بیان عدم انطباق، قانون تصمیم‌گیری به احتمال بالایی نیاز دارد تا از حد مورد نظر تجاوز نشود، بدین ترتیب لازم است تا نوار محافظ به Q^{max} اضافه شود. این بدان معنی است که یک نتیجه اندازه‌گیری به بزرگی $(Q^{max} + Ku)$ به بیان انطباق منجر شده [15] و مقدار هدف u می‌بایست طوری انتخاب شود که این وضع قابل قبول باشد. (شکل ۱).

اگر مقدار کمی، q^{max} ، در آیتم آنالیز شده بزرگ‌تر از Q^{max} تعریف شود، بالای آن مقدار، آیتم می‌بایست به درستی و با احتمال بزرگ‌تر از P_1 به صورت نامنطبق بیان شود، که در این حالت آن می‌تواند برای تعریف عدم قطعیت هدف استفاده شود.

در ادامه، یک سناریوی خاص کنترل ریسک پذیرش یک آیتم، جایی که تصمیم انطباق بر اساس کمیت اندازه‌گیری شده نمونه آزمایشگاهی اتخاذ شده و هیچ تخمینی هم در مورد میزان نمایندگی مقدار اندازه‌گیری شده در ارتباط با هدف نمونه‌برداری در آن وجود ندارد توضیح داده می‌شود. در اکثر دستورالعمل‌ها یک تصمیم‌گیری انطباق بر اساس نتیجه یک اندازه‌گیری بر روی نمونه آزمایشگاهی جمع‌آوری شده و یک روش اجرایی تنظیم شده اتخاذ می‌شود، لذا عدم

۲.۲.۵ تجدیدپذیری اندازه‌گیری

هر وقت که تجدیدپذیری اندازه‌گیری S_R یا حد تجدیدپذیری، R (در اینجا $R = 2.83S_R$)، [11] در روش اجرایی استاندارد یا در گزارش مقایسه بین آزمایشگاهی برای یک متد خاص که برازندگی آن برای هدف مورد نظر پذیرفته شده، در دسترس باشد، آن گاه S_R می‌تواند در تنظیم عدم قطعیت استاندارد هدف برای مقدار کمیت خاص استفاده شود. چنان چه S_R تخمینی برای ارزیابی توافق نتایج حاصل از آزمایشگاه‌های مختلف (برای مثال، از طریق محاسبه حد تجدیدپذیری) برازنده باشد، آنگاه این داده‌های آزمایشگاهی می‌توانند به یک مقدار عملکردی هدف تبدیل شوند. اگر S_R از یک مطالعه جمعی، که در آن توافق بین مقادیر کمی اندازه‌گیری شده قابل قبول است، حاصل شده باشد، در این صورت S_R به سادگی می‌تواند در تنظیم u_c^{tg} ($u_c^{tg} = S_R$) مورد استفاده قرار گیرد. با این حال، اگر S_R نتایج حاصل از آزمایشگاه‌ها تخمین زده شده و این نتیجه‌گیری حاصل شود که توافق جدی بین نتایج مشاهده نمی‌شود، اطلاعات بین آزمایشگاهی برای تعریف u_c^{tg} رضایت‌بخش نخواهند بود.

برای تعیین این که آیا لازم است دیگر منابع عدم قطعیت در تخمین u_c^{tg} لحاظ شوند یا خیر، می‌بایست شرایطی که تحت آن مطالعه تجدیدپذیری انجام شده بررسی شوند. در بعضی موارد، تجدیدپذیری برای آخرین مراحل پروسه اندازه‌گیری تخمین زده شده و ارزیابی عدم قطعیت مراحل پیشین آنالیز یا مراحل آنالیزی اولیه نیز می‌بایست انجام شود.

در اندازه‌گیری‌های منطقی^۱ چنان چه S_R با تنوع کافی در

۱. اندازه‌گیری‌های منطقی، اندازه‌گیری‌های اندازه‌دهه‌هایی هستند (اندازه‌دهه‌های منطقی) که به شکل مستقل از روش اجرایی اندازه‌گیری تعریف شده و استفاده می‌شوند. بر عکس، اندازه‌گیری‌های تجربی یا عملیاتی، اندازه‌گیری‌های اندازه‌دهه‌های (اندازه‌دهه‌های تجربی) تعریف شده برای یک روش اجرایی اندازه‌گیری خاص هستند.

تعیین طلای کل در یک نمونه محصول معدنی مثالی از یک اندازه‌گیری منطقی است، چرا که روش‌های اجرایی مختلف می‌توانند برای اندازه‌گیری کمیت یکسان مورد استفاده قرار گیرند. روش‌های اجرایی تهیه نمونه مختلف می‌توانند قبل از مرحله تعیین کمی به کار گرفته شوند. از سوی دیگر تعیین طلای قابل استخراج تیزاب سلطانی در یک نمونه محصول معدنی، با استفاده از روش A، کمیت تجربی را تخمین می‌زند که به سهم‌های نسبی بخش آنالیزی و مخلوط اسید و شرایط دمایی تعریف شده در روش A، بستگی دارد. یعنی روش اجرایی A،

احتمال وجود دارد که مقدار Q از این حد تجاوز کرده و $(1 - P_1)$ مقدار احتمال وجود دارد که از مقدار $(1 + 2x)$ Q^{max} تجاوز کند.

در این مورد، u^{tg} بر اساس معادله زیر تخمین زده می‌شود:

$$u^{tg} = \frac{q^{max} - Q^{max}}{t_1} \quad (6)$$

اگر یک حد مینیمم، Q^{min} ، شرایط تعریف شده باشد، قانون تصمیم‌گیری برای مقادیر کوچک‌تر از Q^{min} (یعنی، $Q^{min} < (q + Ku)$)، معادل با C3 شده و یک مقدار ماکسیمم از u به روش مشابه و به طور ضمنی تنظیم می‌شود، آن گاه u^{tg} بر اساس معادله (۷) تخمین زده می‌شود:

$$u^{tg} = \frac{Q^{min} - q^{min}}{t_1} \quad (7)$$

در اینجا q^{min} حداقل مقدار اندازه‌گیری شده است که برای بیان انطباق نمونه، قابل قبول است.

۲.۵ معیار برآورد توافق یا مهارت

اگر اسناد مرجع حد یا حدود مشخصه برای اندازه‌دهه، الزامات کیفیت اندازه‌گیری را تعریف نکنند، این اطلاعات می‌توانند از نحوه ارزیابی اندازه‌گیری‌ها در آزمون‌های مهارت (۱.۲.۵) یا از پراکندگی نتایج حاصل از آزمایشگاه‌های مختلف (۲.۲.۵) استنباط شوند، البته اگر ارزیابی توافق این نتایج کافی باشند.

۱.۲.۵ آزمون‌های مهارت

در اکثر زمینه‌های تجزیه‌ای، عملکردها در آزمون‌های مهارت با محاسبه نمرات σ ارزیابی می‌شوند. σ از نسبت بین خطای اندازه‌گیری و انحراف استاندارد اسمی تخمین زده می‌شود.

$$Z = \frac{x_i - X_{Ref}}{\sigma} \quad (8)$$

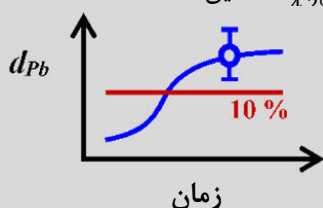
در اینجا، x_i مقدار گزارش شده آزمایشگاه، مقدار مرجع و σ ، انحراف استاندارد تعریف شده برای این ارزیابی می‌باشد. σ توسط برگزارکننده آزمون مهارت برای بررسی برازندگی متدهای تحت مطالعه تنظیم می‌شود که می‌تواند برای تعریف عدم قطعیت استاندارد هدف ($u_c^{tg} = \sigma$) نیز استفاده شود. در آنالیز آب آشامیدنی برای سازنده‌های اصلی معمولاً از مقدار σ 7.5-10% از X_{Ref} استفاده می‌شود [16,17]. مقدار σ در اروپا برای پایش باقیمانده‌های آفت‌کش در مواد غذایی، 25% مقدار مرجع X_{Ref} است [13].

اطلاعات کافی در مورد ترکیب یک آیتم آنالیز شده وجود نداشته باشد، اجرا می‌شوند.

پایش کاهش یک آلاینده در آب رودخانه، مطالعه توزیع یک دارو در اندام‌های مختلف حیوانات آزمایشی و تعیین ترکیب یک شهاب‌سنگ تنها مثال‌هایی از این دست هستند. در این موارد، می‌بایست کیفیت اندازه‌گیری برای تشخیص روندهای با معنا یا اختلاف‌های آیتم‌های آنالیزی رضایت‌بخش باشد. عدم قطعیت استاندارد اندازه‌گیری، می‌بایست حداقل چهار مرتبه کوچک‌تر از روندها یا اختلاف‌هایی باشد که لازم است تشخیص داده شوند. (پاراگراف بعدی را برای استنباط این فاکتور ملاحظه کنید). (مثال ۳).

مثال ۳:

اگر تشخیص کاهش سرب (d_{Pb}) خاک آلوده تا بیش از 10% لازم باشد، روش اندازه‌گیری می‌بایست طوری توسعه یابد که محاسبه آهنگ کاهش را با عدم قطعیت استاندارد کوچک‌تر یا برابر با 2.4% (یعنی $\frac{10\%}{4} = 2.4\%$) تضمین کند.



ضریب ۴، از معادله‌ای ناشی می‌شود که برای بازبینی سازگاری نتایج اندازه‌گیری در سطح اطمینان 99% استفاده می‌شود. [1]. معمولاً برای اطمینان از این که احتمال خطای تیپ I (یعنی احتمال رد یک معادل درست) تنها 1% باشد، این ارزیابی‌ها در سطح اطمینان 99% انجام می‌شوند.

برای دو نتیجه اندازه‌گیری $(x_A \pm k_A \cdot u_A)$ و $(x_B \pm k_B \cdot u_B)$ ، که x_i و k_i به ترتیب مقدار کمیت، فاکتور پوششی و عدم قطعیت استاندارد اندازه‌گیری i می‌باشند، $\{B \text{ یا } A\}$ ، عدم قطعیت استاندارد u_d ، اختلاف $(x_A - x_B)$ عبارت خواهد شد از:

$$u_d = \sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2} \quad (10)$$

برای این که اختلاف‌ها در سطح اطمینان 99% معنادار باشند داریم:

$$\rho_{AB} = |x_A - x_B| > t_d \sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2} \quad (11)$$

روش‌های اجرایی اندازه‌گیری^۱ تخمین زده نشود، بایاس نسبت داده شده به اصول فیزیکی - شیمیایی روش اجرایی، δ ، می‌تواند معنادار باشد، که در این صورت بایاس هدف، δ^{tg} ، نیز می‌بایست در محاسبه u^{tg} لحاظ شود. در این حالت، S_R و بایاس، δ^{tg} می‌بایست طبق معادله زیر با هم ترکیب شوند: [18]:

$$u^{tg} = \sqrt{S_R^2 + \left(\frac{\delta^{tg}}{l}\right)^2} \quad (9)$$

در اینجا l با فرض این که δ^{tg} توزیع مستطیلی یا مثلثی داشته باشد، با سطح اطمینان 100% به ترتیب $\sqrt{3}$ یا $\sqrt{6}$ است. چنان چه برای هدف معمول اندازه‌گیری‌ها، پراکندگی نتایج مشاهده شده از آزمایشگاه‌ها خیلی بالا باشد، این معادله برای تعریف مقادیر عملکرد هدف کافی نمی‌باشد.

در بخش صنایع غذایی، معادله هورویتز [19]، یا معادله اصلاح شده هورویتز [20] برای تعریف تجدیدپذیری هدف S_R^{tg} برای آنالیز سازنده‌های آلی یا معدنی، جزئی و یا عمده استفاده می‌شود. بنابراین، این رابطه می‌تواند برای تعریف عدم قطعیت هدف نیز استفاده شود. با این حال، از آنجا که معادله هورویتز یک مدل پیشگویانه از تجدیدپذیری می‌باشد که کسر جرمی آنالیت را لحاظ می‌کند، لذا شایستگی عدم قطعیت هدف برای استفاده مورد نظر اندازه‌گیری‌ها می‌بایست تصدیق شود.

۳.۵ مطالعات هزینه / سود

فیرن و همکاران [21]، استفاده از مدل‌های تغییر هزینه اندازه‌گیری با عدم قطعیت، پیامدهای اقتصادی تصمیم‌های غلط حاصل از اندازه‌گیری‌ها و توزیع احتمال کمیت اندازه‌گیری شده در آیتم‌های مطالعاتی را برای انتخاب شرایط اندازه‌گیری مناسب جهت به حداقل رساندن هزینه کلی کنترل بررسی کردند. با این حال به کارگیری این رویکرد در مواردی که کمی‌سازی یا مدل‌سازی اثر اقتصادی اندازه‌گیری مشکل می‌باشد، کار سختی است.

۴.۵ بزرگی روندهای مطالعه شده

بسیاری از اندازه‌گیری‌های مهم برای اندازه‌گیری یک روند، تمایزگذاری بین آیتم‌های با منشا مختلف، یا جایی که

کمیت اندازه‌گیری شده را تعریف می‌کند.

۱. بر اساس VIM [1]، تجدیدپذیری اندازه‌گیری به توافق نتایج حاصل از آزمایشگاه‌های مختلف اشاره می‌کند، که از روش اجرایی اندازه‌گیری یکسان یا مختلف برای تعیین اندازه‌ده یکسان استفاده می‌کنند.

نمی‌باشند، و آزمون‌های مهارت یا دیگر مقایسه‌ها نیز به طور منظم برگزار نمی‌شوند.

در این موارد، عدم قطعیت هدف می‌تواند با لحاظ کردن مقادیر هدف برای ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری‌ها برای اهداف مشابه یا مرتبط تعریف شود.

حدود مشخصه و عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری هدف بر اساس نوع استفاده کمیت اندازه‌گیری شده تعریف می‌شوند که از مدیریت الزامات بهداشت عمومی یا فردی گرفته تا مدیریت منافع مالی را شامل می‌شوند. اگر مشابهت بین موارد استفاده شناسایی شود، عدم قطعیت هدف برای یک «هدف آنالیت/ماتریکس/اندازه‌گیری» تعریف می‌شود. ترکیب می‌تواند برای تعریف عدم قطعیت هدف در دیگر مشکلات تجزیه‌ای مورد استفاده قرار گیرد. هر اندازه مسائل تجزیه‌ای شبیه‌تر و یا مرتبط به یکدیگر باشند، ارزیابی راحت‌تر خواهد شد.

وقتی یک تفاوت آشکار در تقاضای کنترل دو کمیت مشاهده شود، این وضع می‌تواند برای توجیه یک نسبت معین بین عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری هدف مربوطه استفاده شود (مثال ۵ و ۶).

مثال ۵:

عدم قطعیت هدف مرتبط با تعیین کمی طلا در آلیاژهای طلای خالص، می‌بایست کوچکتر از مقدار تعریف شده آن برای آنالیز طلا در محصولات معدنی باشد.

مثال ۶:

عدم قطعیت هدف اندازه‌گیری‌های سرب در آب آشامیدنی می‌بایست کوچکتر از مقدار مرتبط با اندازه‌گیری‌های سرب در فاضلاب‌ها باشد.

این برون‌بایی یا تخمین، چنان چه پارامترهای مختلف مطالعه شوند، کمتر آشکار است، اگر چه امکان آن وجود دارد. (مثال ۷)

مثال ۷:

عدم قطعیت هدف اندازه‌گیری‌های آلاینده‌ها در آئروسول‌های هوا، نظیر سرب کل، می‌بایست کمتر از مقدار آن برای اندازه‌گیری سولفات در کسر محلول آبی آئروسول‌های استفاده شده برای شناسایی منشأ طبیعی یا انسانی باشد. [22]

عدم قطعیت هدف می‌تواند درون بخش آنالیزی یکسان نیز انتقال داده شود. معمولاً این مقادیر از مولفه‌های عمده تا

در اینجا ρ_{AB} ، گستره مقادیر و t_d ، مقدار بحرانی t_f استیودنت برای سطح اطمینان 99% و درجه آزادی مرتبط با u_d است.

اگر x_A و x_B با تعداد درجات آزادی بالاتر تخمین زده شوند، k_d تقریباً رقم 3 خواهد شد. با فرض u_B و u_A برابر $(u_A = u_B = u)$ ، چرا که x_B و x_A مشابه هستند، نتایج اندازه‌گیری از نظر اندازه‌شناسی سازگار نبوده و در نتیجه، چنانچه شرط زیر معتبر باشد، می‌تواند مقادیر کمیت متفاوت را نشان دهد:

$$\rho_{AB} > 3\sqrt{2}u \quad (12)$$

در نتیجه، عدم قطعیت استاندارد هدف، u^{tg} ، لازم برای تمایزگذاری حداقل گستره، ρ^{min} ، بین x_B و x_A عبارت خواهد شد از $(\rho^{min}/3\sqrt{2})$ ، یعنی u ، می‌بایست، حداقل $(3\sqrt{2} = 4.2)$ برابر، کوچک‌تر از ρ^{min} باشد تا بتواند این گستره حداقل را تشخیص دهد.

اگر u_d در ترکیب با تعداد درجات آزادی پایین مورد انتظار باشد، آن گاه k_d می‌بایست بر اساس آن تنظیم شود.

اگر یکسان بودن بعضی از اثرات سیستماتیک تأثیرگذار در تعیین x_B و x_A مشخص شده باشد، نمی‌بایست آن‌ها را در تخمین u_d لحاظ کرد. برای مثال، اگر تعیین مقدار سرب در خاک، قبل و بعد از تیمار در آزمایشگاه یکسان و کالیبراسیون یکسان، اجرا شود، بعضی از اثرات سیستماتیک تأثیرگذار بر x_B و x_A به صورت منفرد بر ρ_{AB} تأثیر نخواهند داشت. در این حالت، به جای ترکیب u_B و u_A تخمینی با استفاده از معادله (۱۰)، ارزیابی تابع ρ_{AB} با تمام متغیرهای مستقل و مشترک آن (مثال ۴) ترجیح داده می‌شود. متدهای عددی برای ترکیب مولفه‌های عدم قطعیت نظیر متدهای کراگتن و مونت کارلو [4]، به خصوص برای این وضعیت‌های پیچیده مفید هستند.

مثال ۴:

اگر کالیبراسیون یکسان برای اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری تقاضای اکسیژن شیمیایی (COD) فاضلاب قبل و بعد از یک تیمار خاص استفاده شود، و هر دو نمونه محلول جهت اندازه‌گیری در گستره غلظتی مشابه رقیق‌سازی شوند، بایاس مرتبط با کالیبراسیون در روند تخمینی مقدار COD حذف خواهد شد.

۵.۵ اطلاعات حاصل از حوزه‌های مختلف

بسیاری از اندازه‌گیری‌های تجزیه جایی انجام می‌شوند که مقادیر هدف ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری در دسترس

و تعادلی بین اطمینان در پذیرش آن از سوی فرد یا اجتماع، و قابلیت دسترسی به عدم قطعیت هدف، ایجاد کند. اشخاص بدون پیش زمینه تجزیه‌ای یا اندازه‌شناسی در زمینه خاص اندازه‌گیری، تمایل به درخواست عدم قطعیت پایین و غیر واقع‌بینانه دارند. در این موارد، تجزیه‌گر می‌بایست توضیح دهد که چرا عدم قطعیت هدف پیشنهاد شده قانع‌کننده است.

جزیی تغییر می‌کنند. در بعضی موارد، به خاطر محدودیت‌های تجزیه‌ای، عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری هدف برای پارامترهای آلی، بزرگ‌تر از پارامترهای معدنی می‌باشند.

هر گونه استفاده عدم قطعیت هدف از دیگر زمینه‌های تجزیه‌ای می‌بایست به طور آشکار توجیه شود. از برون‌یابی متوالی عدم قطعیت هدف، بین مسائل تجزیه‌ای مختلف می‌بایست اجتناب شود، چرا که احتمال هماهنگ‌سازی آن‌ها کمتر خواهد شد.

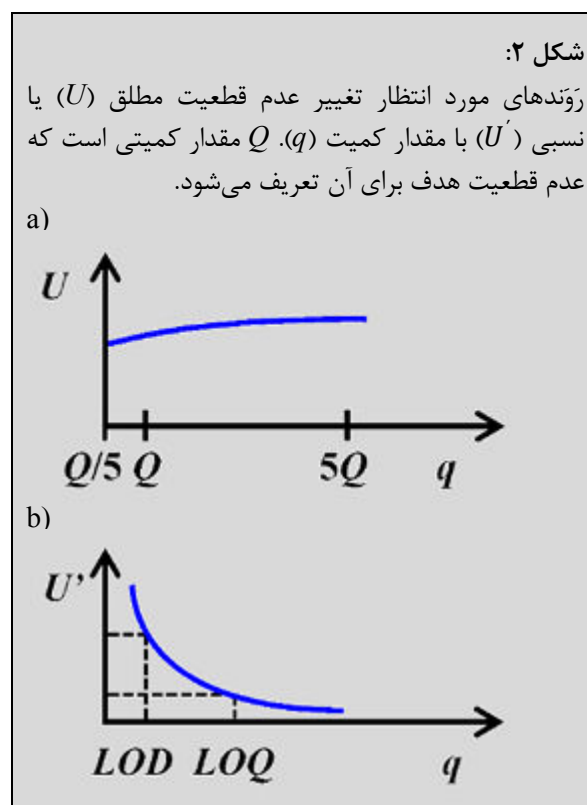
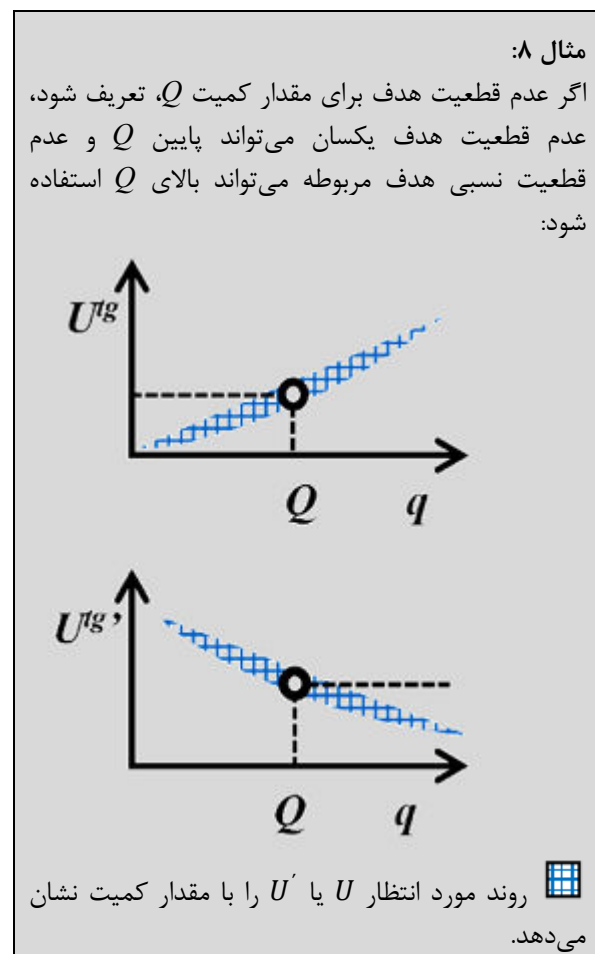
در بعضی موارد، تعریف عدم قطعیت هدف می‌بایست وضعیت امروزی روش‌های اجرایی اندازه‌گیری را لحاظ کند

۶. تغییر عدم قطعیت هدف با مقدار کمیت

این روندهای معمول [22 - 23]، نشان می‌دهند که تنظیم عدم قطعیت نسبی هدف در یک مقدار کمیت بالای این سطح عملی بوده و یک عدم قطعیت تا پنج مرتبه پایین این سطح قابل کاربرد می‌باشد. (مثال ۸). در بسیاری موارد، عدم قطعیت هدف حتی می‌تواند در مقادیر باز هم پایین‌تر قابل کاربرد باشد، چرا که عدم قطعیت تمایل دارد که با کاهش کمیت کاهش یابد.

اگر عدم قطعیت هدف، تنها برای بعضی از مقادیر کمیت تعریف شده باشد، عملکرد اندازه‌گیری می‌بایست در سرتاسر بازه مقادیر کمیت بازبینی شود. در این حالت تغییر مورد انتظار عدم قطعیت با کمیت، همراه با مقدار u^{tg} تعریف شده برای بعضی از کمیت‌های خاص، برای تعریف u^{tg} کل بازه مورد استفاده قرار می‌گیرد.

عدم قطعیت، U ، تمایل دارد اندکی با کمیت افزایش یابد، و تنها در بازه‌های کمیت باریک است که به طور تقریبی ثابت باقی می‌ماند. برای سادگی، در بسیاری موارد فرض بر این است که عدم قطعیت بین پنج مرتبه کمتر ($Q/5$) و پنج مرتبه بیشتر ($5Q$) از یک مقدار کمیت Q (یعنی از $5Q$ تا $Q/5$) (شکل 2a) ثابت باقی می‌ماند.



از آنجا که عدم قطعیت هدف به ویژه در حد مشخصه مهم است، لذا کارآمدی عدم قطعیت هدف در هر برون‌یابی تا آن مقدار بحرانی، می‌بایست لحاظ شود.

عدم قطعیت نسبی، U' ، وقتی مقدار کمیت افزایش می‌یابد، کاهش یافته که این کاهش از LOD تا حدود $2LOQ$ بیشتر خود را نشان می‌دهد. عدم قطعیت نسبی بالای سطح $2LOQ$ ، تمایل دارد که به طور تقریبی ثابت باقی بماند. (شکل 2b).

۷. مقایسه عدم قطعیت تخمینی با عدم قطعیت هدف

با تغییرپذیری تخمین انحراف استاندارد جمعیتی با تعداد کم نتایج نشان دهند. (پاراگراف E4.3 در [3]).
تولرانس %20-30 با لحاظ کردن درجات آزادی معمول عدم قطعیت‌های استاندارد اندازه‌گیری‌ها در شیمی و مدل‌های تغییرپذیری آن‌ها تعریف می‌شود.

در اصل عدم قطعیت می‌بایست کوچک‌تر از مقدار هدف باشد، اما اگر عدم قطعیت هدف در دستورالعمل یا مشخصه تعریف نشده باشد، برای لحاظ کردن تغییرپذیری فرایند تخمین عدم قطعیت تولرانس اضافی %20-30 در نظر گرفته می‌شود. بر اساس GUM، تجزیه‌گرها می‌بایست از تغییرپذیری فرایند تخمین عدم قطعیت آگاه باشند و آن را

۸. بهینه‌سازی عدم قطعیت اندازه‌گیری

ارزیابی عدم قطعیت، مدل‌های مناسبی را برای بهینه‌سازی فراهم می‌کند. هر وقت این اطلاعات در دسترس نباشند و / یا تغییرات در روش اجرایی اندازه‌گیری یا مواد مرجع استفاده شده، عدم قطعیت را تا سطح رضایت‌بخشی کاهش دهند و مولفه دقت نیز معنادار باشد، تجزیه‌گر می‌تواند عدم قطعیت را با گزارش میانگین اندازه‌گیری‌های تکراری نمونه‌ها کاهش دهد.

چنانچه عدم قطعیت اندازه‌گیری در مقایسه با عدم قطعیت هدف، برازندگی مورد نظر را نشان ندهد، مقدار آن می‌بایست کاهش یابد. در این حالت اگر مولفه‌های عدم قطعیت عمده به حداقل رسانده شوند، عدم قطعیت اندازه‌گیری می‌تواند کاهش یابد. جایی که بتوان ارتباط‌های مستقیم بین بهبودهای مراحل تجزیه‌ای یا اثرات و کاهش عدم قطعیت کل ایجاد کرد، رویکرد پایین - بالای [12]،

۹. استفاده از عدم قطعیت هدف برای راهنمایی صحت‌گذاری

آزمون‌های درستی، شامل تعیین خطای اندازه‌گیری (یعنی مقدار کمیت اندازه‌گیری شده منهای یک مقدار کمیت مرجع) می‌باشد. خطا، بر عکس درستی، یک خاصیت کمی است. خطای مشاهده شده هنگام برآورد خطی بودن اندازه‌گیری یا هنگام آنالیز یک ماده مرجع نمی‌بایست بیشتر از نصف عدم قطعیت استاندارد هدف باشد. به نظر می‌رسد که معیارهای خطاهای مشاهده شده در مقایسه با معیارهای دقت کمتر سختگیرانه باشند، با این حال آن‌ها چگونگی مشارکت این مولفه در عدم قطعیت را نشان می‌دهند. (جدول ۱).

مثال ۹:

برای تعیین تقاضای اکسیژن شیمیایی فاضلاب‌ها (COD) و بازیابی انطباق آن با دستورالعمل 91/271/EEC، یک عدم قطعیت استاندارد نسبی هدف 10% [23] برای حد 125mgL^{-1} تعریف می‌شود. [26]. بنابراین، در 125mgL^{-1} ، عدم قطعیت استاندارد هدف 12.5mgL^{-1} است. از آنجا که عدم قطعیت می‌بایست به طور تقریبی بین مقادیر 25mgL^{-1} و 625mgL^{-1} (یعنی پنج مرتبه کمتر و بیشتر از 125mgL^{-1})، ثابت باشد، u در 89mgL^{-1} مقدار 14% ($0.14 = 12.5/89$) خواهد شد. و این رقم مقدار ماکسیمم برای حد تعیین کمی 89mgL^{-1} خواهد شد.

معیار حاضر برای ویژگی‌های عملکردی مختلف تنها می‌بایست یک شاخص باشد، چرا که با مقدار کوچک‌تر یک اثر، امکان ارزیابی انعطاف‌پذیرتر دیگر اثرات برآورده خواهد شد.

عدم قطعیت هدف تعریف شده با پیشنهاد مقادیر هدف برای ویژگی‌های عملکردی مختلف تعیین شده قبل از برآورد عدم قطعیت، نظیر تکرارپذیری، دقت میانی، حد تعیین کمی یا بازیابی میانگین، می‌تواند برای راهنمایی صحت‌گذاری روش اجرایی اندازه‌گیری استفاده شود. الگوریتم‌های استفاده شده برای تبدیل داده‌های عملکردی به مولفه عدم قطعیت، می‌بایست در این ارزیابی استفاده شوند. (جدول ۱)

معمولاً، صحت‌گذاری درون سازمانی یا تصدیق یک روش اجرایی، شامل ارزیابی تکرارپذیری، دقت میانی، درستی، خطی بودن، حد تعیین کمی و عدم قطعیت است.

برای لحاظ کردن سهم دیگر مولفه‌های عدم قطعیت، انحراف استاندارد تکرارپذیری نمی‌بایست بزرگ‌تر از $1/5$ تا $1/3$ عدم قطعیت استاندارد هدف باشد.

انحراف استاندارد دقت میانی که یک مولفه عدم قطعیت عمده در اکثر اندازه‌گیری‌ها در شیمی است، نمی‌بایست بزرگ‌تر از $1/3$ تا نصف عدم قطعیت استاندارد هدف باشد [24].

عدم قطعیت هدف می‌تواند در تعریف حد تعیین کمی هدف، چنانچه این حد تحت شرایط دقت میانی تخمین زده شود، مورد استفاده قرار گیرد. از آنجا که ضریب تغییر در LOQ، 10% است [25]، مقدار کمیتی که از این دقت انتظار می‌رود می‌بایست متناظر با LOQ باشد.

با فرض این که مربع دقت میانی، نیمی از مربع عدم قطعیت استاندارد را تشکیل می‌دهد، عدم قطعیت استاندارد نسبی مورد انتظار در LOQ، 14% ($0.14 = \sqrt{(0.1)^2 + (0.1)^2}$) است. بر این اساس، مدل‌های پیشگویانه عدم قطعیت نزدیک LOQ می‌توانند برای تعریف مقدار هدف برای حد، مورد استفاده قرار گیرند. (مثال ۹).

۱۰. مثال‌ها

مقدار پارامتری (یعنی، حد بالا) برای Cd در آب آشامیدنی، $5\mu\text{gL}^{-1}$ و برای φ و τ ، $0.5\mu\text{gL}^{-1}$ است.

$$(\tau = \varphi = 10\% 5\mu\text{gL}^{-1})$$

بر اساس معادله (۵) داریم:

$$u_c^{tg} = \sqrt{(u_{ra}^{tg})^2 + (u_{sy}^{tg})^2} = \sqrt{\left(\frac{\tau}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{\varphi}{2}\right)^2} = 0.32\mu\text{gL}^{-1} \quad (13)$$

اگر برای مثال، عدم قطعیت استاندارد اندازه‌گیری، u ، $0.39\mu\text{gL}^{-1}$ باشد، اندازه‌گیری این الزام را برآورده نمی‌کند، چرا که بیشتر از الزام عملکردی اجباری تعیین شده در دستورالعمل می‌باشد.

در واقع، اگر u ، بزرگ‌تر از u_c^{tg} باشد، حداقل، یکی از الزامات عملکردی قانون‌گذار برآورده نشده است. با این حال، اگر نتایج کمی Cd به صورت میانگین دو دوبار تکرار اجرا شده از سوی دو تجزیه‌گر فرض شود، $u(\text{mean})$ از u_c^{tg} کوچکتر خواهد شد. ($u(\text{mean}) = 0.31\mu\text{gL}^{-1}$). (بخش ۸ را ملاحظه کنید) گزارش نتایج اندازه‌گیری دوبار تکرار از سوی دو تجزیه‌گر، در ارتباط با معیار عملکردی تعیین شده در دستورالعمل، برای دقت نتیجه نهایی کافی خواهد بود. در این حالت، می‌توان تصمیم گرفت که عدم انطباق مقدار کادمیم در آب آشامیدنی، طبق دستورالعمل 98/83/EC، بر اساس میانگین اندازه‌گیری‌های دوبار تکرار اجرا شده از سوی دو تجزیه‌گر پایه‌گذاری شده است.

۳.۱۰ خطر تصمیم‌گیری تعریف شده

در عملیات‌های تولید خوب آلیاژهای طلا/نقره/مس، که در ساخت مصنوعات طلایی استفاده می‌شوند، به خاطر عدم قطعیت خلوص معلوم و توزین فلزات خالص، مقادیر طلای تولیدی نباید بیش از 5% از ترکیب هدف انحراف داشته باشند، بنابراین، انحراف‌های بزرگ‌تر از 5% در مقدار طلای این آلیاژها تنها زمانی انتظار می‌رود که عملیات تولید ضعیف بوده و یا تقلبی صورت گرفته باشد. اگر ثابت شود که مقدار طلا بالای این حد است، می‌توان مصنوعات ساختگی را با عیار 19.2 (برای مثال 800% طلا) علامت‌گذاری می‌کرد، که در این حالت، ارزیابی انطباق بدون لحاظ کردن عدم قطعیت اجرا خواهد شد. تنها وقتی که مقدار طلای اندازه‌گیری شده بالای 800% باشد، محصول برای عیار

بخش‌های بعدی، مثال‌های تعریف عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف بحث شده در سناریوهای قبلی را معرفی می‌کنند.

۱.۱۰ بازه انطباق تعریف شده

در اتحادیه اروپا، کیفیت آب آبتنی، در حالت جاری یا راکد، آب شیرین یا آب دریا از سوی دستورالعمل 76/160/EEC [27] تنظیم می‌شود که مبنای برنامه‌های پایش ملی است. این قانون، حدودی را برای پارامترهای میکروبی و فیزیکوشیمیایی و بعضی از آلاینده‌ها ایجاد می‌کند. pH آب آبتنی می‌بایست بین 6-9 باشد، اما منابعی وجود دارند که تحت شرایط خاصی از این حدود تجاوز می‌کنند. بنابراین، تعیین pH در آب آبتنی می‌بایست قادر باشد تا مقادیر pH درون این بازه را از یکدیگر تشخیص دهد. بر اساس اندازه‌شناسی پیشنهاد شده در بخش ۲.۱.۵ عدم قطعیت بسط یافته می‌بایست کوچکتر یا برابر با مقدار $U^{tg} = 0.38$ [(9-6)/8] واحد pH، (یعنی $U^{tg} = 0.38$) باشد. این عملکرد به سادگی با تعیین‌های پتانسیومتری با یک الکتروود شیشه مرکب قابل دسترسی می‌باشد.

۲.۱۰ ویژگی‌های عملکردی اندازه‌گیری تعریف شده

در اتحادیه اروپا، پایش کیفیت آب آشامیدنی می‌بایست از طریق اندازه‌گیری‌های انجام شده با روش‌های اجرایی برآوردکننده الزامات معرفی شده در دستورالعمل شورایی 98/83/EC [9]، تأیید شوند. این دستورالعمل، ماکسیمم مقادیر برای «حد تشخیص»، «درستی» و «دقت» را که به طور متفاوت در آخرین ویرایش VIM تعریف شده‌اند، تنظیم می‌کند. [1]. مقادیر ماکسیمم تعریف شده برای ویژگی‌های عملکردی، مضرب‌های «مقدار پارامتری» یعنی، حد تنظیمی برای اندازه‌ده مورد نظر هستند.

در دستورالعمل 98/83/EC، «درستی» به صورت اختلاف بین مقدار میانگین تخمینی از تعداد زیاد اندازه‌گیری‌هایی تکراری و مقدار واقعی قراردادی تعریف می‌شود و از آنجا که مقدار آن معلوم نیست، لذا تا اندازه‌ای به تفسیر نیازمند است. دقت φ «دو برابر انحراف استاندارد نسبی» اندازه‌گیری‌های اجرا شده «درون و بین بچ» می‌باشد. با استفاده از واژه‌شناسی VIM [1]، «درستی» به خطای τ (یعنی مقدار کمیت اندازه‌گیری شده منهای یک مقدار کمیت مرجع) مربوط است و «دقت»، دو برابر انحراف استاندارد دقت میانی یا تکرارپذیری در دستورالعمل تعریف می‌شود.

مدنظر باشد، تعیین کاهش COD می‌بایست با یک عدم قطعیت استاندارد حداکثر 1.2% انجام شود. (یعنی $1.2\% = 5\%/4.2$)، (بخش ۴.۵ را ببینید). در عدم قطعیت تعیین‌های کاهش COD که در مقایسه با برنامه‌های تیمار مختلف در نظر گرفته می‌شوند، تنها می‌بایست مولفه‌های عمده عدم قطعیت انحراف‌های کاهش‌های COD لحاظ شوند. برای مثال، اگر بخش‌هایی از فاضلاب یکسان در برنامه‌های تصفیه رقابتی تیمار شوند، می‌بایست عدم قطعیت تعیین مقدار COD ورودی از این محاسبات کنار گذاشته شود. به طور مشابه، اگر در هر دو تعیین COD از مرجع یکسان استفاده شود، عدم قطعیت مرتبط با این مرجع، نسبت را تحت تأثیر قرار نخواهد داد.

۷.۱۰ اطلاعات حاصل از حوزه‌های مختلف

دستورالعمل اروپایی 2008/50/EC [7]، در باره کیفیت هوای محیط، ماکسیمم حدود چندین آلاینده در هوا و همین طور عدم قطعیت‌های هدف برای اندازه‌گیری آن‌ها را تعریف می‌کند. اندازه‌گیری‌های کیفیت هوا به دو مقوله «تثبیت شده» و «شاخص» تقسیم می‌شوند که الزامات کیفیتی برای اندازه‌گیری‌های شاخص در مقایسه با انواع ثابت از محدودیت کمتری برخوردارند.

این دستورالعمل، اجرای کامل تعیین کمی آلاینده‌ها را با تعیین منشا طبیعی اثروسل‌ها یا منشا انسانی پیشنهاد می‌دهد. کسرهای جرمی بعضی از یون‌ها در بخش محلول در آب اثروسل‌ها، پارامترهای کلیدی برای شناسایی منشأ آن‌ها می‌باشند. با این حال، هیچ‌گونه حدود مشخصه یا عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری هدف برای این پارامترها در دستورالعمل تعریف نشده است.

از آنجا که کسر جرمی یک یون خاص در بخش محلول در آب اثروسل با هیچ‌گونه حدود مشخصه مقایسه نمی‌شود، به نظر می‌رسد که الزامات کیفیتی برای اندازه‌گیری‌های شاخص آلاینده‌ها، مرجع مناسبی برای اندازه‌گیری‌های این عوامل با سمیت پایین باشد.

اندازه‌گیری‌های شاخص پارامترهای مختلف، دارای عدم قطعیت بسط یافته نسبی هدف بین 25-50% می‌باشند. بنابراین، به نظر می‌رسد که یک عدم قطعیت بسط یافته نسبی هدف 40% برای تعیین کسر جرمی کلراید، نیترات و سولفات محلول در آب اثروسل‌ها کافی باشد. [22].

اگر تغییرپذیری فرایند تخمین عدم قطعیت نیز لحاظ شود، در این صورت، u می‌تواند کمتر از 48% باشد ($u^{max} = 1.2 * 40 = 48\%$).

19.2 منطبق است. برای اطمینان از این که حداقل یک شانس 99%ی تصمیم‌گیری انطباق در مورد محصولی با میزان طلای حداقل 5% بالای 800% (یعنی 805%) وجود دارد، تعیین می‌بایست حداکثر با عدم قطعیت استاندارد $[u^{tg} = 5\% / t_1 = 5\%/2.33 = 2.1\%]$ انجام شود. (بخش ۴.۱.۵). در اینجا $t_1 = 2.33$ ، مقدار بحرانی یک طرفه t استیودنت برای تعداد درجات آزادی بالا و سطح اطمینان 99% می‌باشد.

۴.۱۰ آزمون‌های مهارت

تقلب روغن گیاهی با روغن معدنی در محصولات تجاری وارداتی به اروپا، تشخیص داده شده است. این وضعیت، باعث راه‌اندازی آزمون مهارت برای تعیین مقدار روغن معدنی در روغن آفتابگردان از سوی انستیتوی مواد مرجع و اندازه‌گیری‌های (IRMM) کمیسیون اروپایی شد که بر اساس آن کیفیت اندازه‌گیری‌های انجام شده در اروپا ارزیابی می‌شوند. تأمین کننده آزمون مهارت، مهارت آزمایشگاهی را از طریق محاسبه نمره Z تعیین شده با استفاده از میانه نتایج مشارکت‌کنندگان و انحراف استاندارد اسمی 25% میانه، ارزیابی کرد. این انحراف استاندارد مرجع در یک کارگاه آموزشی بین‌المللی تعریف شد. لذا انتظار می‌رود که آن منعکس‌کننده وضعیت تعداد نماینده‌های کارشناس باشد.

از این رو برای این اندازه‌گیری‌ها، عدم قطعیت استاندارد نسبی هدف، u^{tg} ، 25% انتخاب شد.

۵.۱۰ تجدیدپذیری اندازه‌گیری

استفاده از پنتاکلروفنل (PCP) برای نگهداری چرم، به خاطر سمیت و ماندگاری بالای آن در چند کشور اروپایی ممنوع شده و یا تحت نظارت می‌باشد. استاندارد ایزو 17070، [30]، روش اجرایی اندازه‌گیری PCP در چرم را توصیف می‌کند. این استاندارد، مقادیری را برای تجدیدپذیری در کسرهای جرمی مختلف ارائه می‌کند که از آزمون جمعی تخمین زده شده است. برای مثال، در 5mgkg^{-1} ، انحراف استاندارد تجدیدپذیری بیان شده 0.6mgkg^{-1} است. بنابراین، عدم قطعیت استاندارد هدف برای نتایج اندازه‌گیری در گستره 1mgkg^{-1} تا 25mgkg^{-1} ، می‌تواند 0.6mgkg^{-1} لحاظ شود.

۶.۱۰ بزرگی روندهای مطالعه شده

بهینه‌سازی برنامه تصفیه فاضلاب، با تغییر شرایط در پلنت آزمایشی از طریق کاهش درصد تقاضای اکسیژن شیمیایی (COD) و تیمار، کنترل می‌شود. اگر کاهش COD، 5%

۸.۱۰ تغییر عدم قطعیت هدف با مقدار کمیت

شناسایی و تعیین کمی پنتاکلروفنل (PCP) در چرم بر اساس استاندارد ایزو 17070 انجام می‌شود. [30]. در این سند، تکرارپذیری و تجدیدپذیری تخمین زده شده در مطالعه مشترک برای سه کسر جرمی PCP گزارش شده است. جدول ۲، تجدیدپذیری مشاهده شده در این کسرهای جرمی را نشان می‌دهد.^۱

اندازه‌گیری‌های توصیف شده در جدول ۲، برای استفاده مورد نظر برانزده هستند و داده‌های عملکردی مربوطه نیز برای تعریف عدم قطعیت هدف توصیف شده در بخش ۲.۲.۵ کافی می‌باشند.

جدول ۲:

انحراف استاندارد، s_R ، و انحراف استاندارد نسبی، s'_R تجدیدپذیری اندازه‌گیری‌های کسر جرمی PCP، w_{PCP} ، در چرم با تبعیت از استاندارد ایزو 17070. [30].

w_{PCP} (mg kg ⁻¹)	s_R (mg kg ⁻¹)	s'_R (%)
5.0	0.6	12.0
6.7	0.8	11.9
16.8	2.1	12.5

از آنجا که عدم قطعیت نسبی تمایل دارد که با مقدار کمیت کاهش یابد و عدم قطعیت تمایل دارد که در یک بازه کمیت کوتاه ثابت باقی بماند، مدل تغییر عدم قطعیت هدف می‌تواند استفاده شود. (جدول ۳)

جدول ۳:

مدل تغییر عدم قطعیت استاندارد هدف، u^{tg} ، یا عدم قطعیت استاندارد هدف نسبی، u^{tg} ، با کسر جرمی PCP، w_{PCP} .

w_{PCP} (mg kg ⁻¹)	u^{tg} (mg kg ⁻¹)	u^{tg} (%)
1–5.0	0.6	-
5.0–16.8	-	12.5§
16.8–(...)	-	12.5

§ - ماکسیمم مقدار s'_R (جدول ۲).

از آنجا که تخمین عدم قطعیت متغیر است، ماکسیمم عدم قطعیت استاندارد تخمینی مجاز، u^{max} 1.2 مرتبه بزرگ‌تر از عدم قطعیت هدف، u^{tg} است. جدول ۴، u^{max} را در یک بازه کسر جرمی پهن نشان می‌دهد.

جدول ۴:

مدل تغییر ماکسیمم عدم قطعیت استاندارد تخمینی مجاز، u^{max} ، یا عدم قطعیت نسبی استاندارد، u^{max} با کسر جرمی PCP، w_{PCP} .

w_{PCP} (mg kg ⁻¹)	u^{max} (mg kg ⁻¹)	u^{max} (%)
1–5.0	0.72	-
5.0–16.8	-	15
16.8–(...)	-	15

عدم قطعیت هدف تخمینی با استفاده از انحراف استاندارد تجدید پذیری در سه کسر جرمی صحیح‌تر از مقدار هدف تخمینی با استفاده از اطلاعات در یک سطح است. (بخش ۵.۱۰ را ببینید).

۱. مثال ۵.۱۰ به بررسی استفاده از داده‌های تجدیدپذیری مشاهده شده در یک سطح برای تعریف عدم قطعیت هدف می‌پردازد.

کتاب‌شناسی

1. Joint Committee for Guides in Metrology, International vocabulary of metrology – basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd edition – 2008 edition with minor corrections, JCGM 200, BIPM, 2012 (www.bipm.org).
2. V. J. Barwick, E. Prichard (eds.), Eurachem Guide: Terminology in analytical measurement – Introduction to VIM 3, Eurachem, 2011, ISBN 978-0-948926-29-7, www.eurachem.org.
3. Joint Committee for Guides in Metrology, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), JCGM 100, BIPM, 2008 (www.bipm.org).
4. S. L. R. Ellison, A. Williams (eds.), Eurachem/CITAC Guide CG4: Quantifying uncertainty in analytical measurement, 3rd ed., Eurachem, 2012, www.eurachem.org.
5. M. L. J. Weitzel, W. M. Johnson, Using target uncertainty to determine fitness for purpose, *Accred. Qual. Assur.*, 2012, 17, 491.
6. Commission Regulation (EC) 333/2007 of 28 March 2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs.
7. Directive 2008/50/EC of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
8. AOAC, Guidelines for standard method performance requirements, AOAC Official Methods of Analysis, USA, 2012.
9. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
10. B. Magnusson, U. Örnemark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for purpose of analytical methods – A Laboratory guide to method validation and related topics, 2nd ed., Eurachem, 2014, ISBN 978-91-87461-59-0, <http://www.eurachem.org>.
11. ISO5725-6:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy values, ISO, Geneva, Switzerland, 1994.
12. Analytical Methods Committee, Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science, *Analyst*, 1995, 120, 2303.
13. SANCO, Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, SANCO/12571/2013, 2013.
14. SANCO, Technical material and preparations: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre- and post-registration data requirements for Annex II (part A, Section 4) and Annex III (part A, Section 5) of Directive 91/414, SANCO/3030/99 rev.4 11/07/00, 2000.
15. S. L. R. Ellison, A. Williams (eds.), Eurachem/CITAC Guide: Use of uncertainty information in compliance assessment, Eurachem, 2007, www.eurachem.org.
16. RELACRE, EAA – Ensaios de Aptidão de Águas - Programa de Execução, EAA 2012 ed.: 01, 2012/02/02.
17. LGC Standards, Aquacheck Proficiency Testing Scheme – Scheme Description, January 2015.
18. ISO 21748:2010, Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, ISO, Geneva, Switzerland, 2010.
19. W. Horwitz, Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs, *Anal. Chem.*, 1982, 54(1), 67A.
20. M. Tompson, Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, 2000, 125, 385.
21. T. Fearn, S. A. Fisher, M. Thompson, S. L. R. Ellison, A decision theory approach to fitness for purpose in analytical measurement, *Analyst*, 2002, 127, 818.

22. A. Arias, R. J. N. B. Silva, M. F. G. F. C. Camões, C. M. R. R. Oliveira, Evaluation of the performance of the determination of anions in the water soluble fraction of atmospheric aerosols, *Talanta*, 2013, 104, 10.
23. A. M. E. V. Silva, R. J. N. B. Silva, M. F. G. F. C. Camões, Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters, *Anal. Chim. Acta*, 2011, 699, 161.
24. H. Hovind, B. Magnusson, M. Krysell, U. Lund, I. Mäkinen, Internal quality control - Handbook for chemical laboratories, Nordtest Report TR 569, Oslo, Norway, 2011.
25. A. G. Correia, R. J. N. B. Silva, F. Pedra, M. João Nunes, Assessment of the determination of heavy metals in organic soil improvers by ICP-OES, *Accred. Qual. Assur.*, 2014, 19, 87.
26. Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment.
27. Council Directive 76/160/EEC of 8 December 1975 concerning the quality of bathing water.
28. C. Corti, R. Holliday (Ed.), *Gold – Science and Application*, CRC Press – Taylor & Francis Group, NW, USA, 2010.
29. L. Karasek, T. Wenzl and F. Ulberth, Proficiency test on the determination of mineral oil in sunflower oil – Final Report, EUR 23811EN, 2009.
30. ISO 17070:2006, *Leather – Chemical tests – Determination of pentachlorophenol content*, ISO, Geneva, Switzerland, 2006.

Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurements

First Edition - 2015