جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران
Institute of Standards and Industrial Research of Iran

استاندارد ملی ایران
۲- ۹۲۹۹
چاپ اول

ISIRI
9299-2
1st.Edition

قابلیت تشخیص –
قسمت دوم : روش شناسی در مورد
کالیبراسیون خطی

Capability of detection –
Part 2 : Methodology in the linear calibration case

بسمه تعالی» «

آشنایی با مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب قانون، تنها مرجع رسمی کشور است که عهده دار وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) میباشد.

تدوین استاندارد در رشته های مختلف توسط کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان مؤسسه، صاحبنظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی واقتصادی آگاه ومرتبط با موضوع صورت میگیرد. سعی بر این است که استانداردهای ملی، در جهت مطلوبیت ها و مصالح ملی وبا توجه به شرایط تولیدی، فنی و فن آوری حاصل از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع شامل: تولیدکنندگان ،مصرف کنندگان، بازرگانان، مراکز علمی و تخصصی و نهادها و سازمانهای دولتی باشد.پیش نویس استانداردهای ملی جهت نظرخواهی برای مراجع ذینفع واعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال میشود و پس از دریافت نظرات وپیشنهادها در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح ودر صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که توسط مؤسسات و سازمانهای علاقمند و ذیصلاح و با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می شود نیز پس از طرح و بـررسی در کمیته ملی مربوط و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی چاپ ومنتشرمی گردد. بدین ترتیب استانداردهایی ملی تلقی می شود که بر اساس مفاد مندرج در استاندارد ملی شماره ((۵)) تدوین و در کمیته ملی مربوط که توسط مؤسسه تشکیل میگردد به تصویب رسیده باشد.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد میباشد که در تدوین استانداردهای ملی ضمن تـوجه به شرایط کلی ونیازمندیهای خاص کشور، از آخرین پیشرفتهای علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهـای بین المـللی استفـاده می نماید.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون به منظور حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی وعمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردها را با تصویب شورای عالی استاندارد اجباری نماید. مؤسسه می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آنرا اجباری نماید.

همچنین بمنظور اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمانها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و گواهی کنندکان سیستم های مدیریت کیفیت ومدیریت زیست محیطی، آزمایشگاهها و کالیبره کنندگان وسایل سنجش، مؤسسه استاندارد اینگونه سازمانها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران مورد ارزیابی قرار داده و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آنها اعطا نموده و بر عملکرد آنها نظارت می نماید. ترویج سیستم بین المللی یکاها ، کالیبراسیون وسایل سنجش تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی از دیگر وظایف این مؤسسه می باشد.

نشانی مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران : کرج ـ شـهر صـنعتی، صـندوق پسـتی ۱۶۳-۳۱۵۸۵

دفتر مرکزی : تهران ـ ضلع جنوبی میدان ونک – صندوق پستی : ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵

تلفن مؤسسه در کرج: ۸-۲۸۰۶۰۳۱-۰۲۶۱

تلفن مؤسسه در تهران: ۵-۸۸۷۹۴۶۱-۰۲۱

دورنگار: کرج ۲۸۰۸۱۱۴-۰۲۶۱ ـ تهران ۸۸۸۷۱۰۳-۸۸۸۷۰۸۰ -۰۲۱

بخش فروش ـ تلفن: ۲۸۰۷۰۴۵-۰۲۶۱ دورنگار: ۲۸۰۷۰۴۵-۰۲۶۱

پیام نگار: Standard @ isiri.or.ir

بهاء ۴۳۷۵ ریال

Headquarters: Institute Of Standards And Industrial Research Of Iran

P.O.Box : 31585-163 Karaj – IRAN

Tel (Karaj): 0098 (261) 2806031-8

Fax (Karaj): 0098 (261) 2808114

Central Office: Southern corner of Vanak square, Tehran

P.O.Box : 14155-6139 Tehran-IRAN

Tel (Tehran): 0098 21 8879461-5

Fax (Tehran): 0098 21 8887080, 8887103

Email: Standard @ isiri.or.ir

Price: 4375 RLS

کمیسیون استاندارد " قابلیت تشخیص -
قسمت دوم: روش شناسی در مورد کالیبراسیون خطی "

رئیس	**سمت یا نمایندگی**
کارگر ، عباس (دکترای مهندسی برق)	عضو هیئت علمی و مدیر گروه برق دانشگاه شهرکرد
اعضاء	
ایمانی ایمانلو ، جمشید (لیسانس فیزیک هسته ای)	مدیر کنترل کیفیت شرکت گازسوزان فروزان
باقری ، ژیلا (لیسانس شیمی)	پژوهشگاه معلم شهرکرد
پناهی بروجنی ، علی (لیسانس مهندسی مکانیک)	مدیر کنترل کیفیت کارخانجات برفاب
جعفریان ، حشمت ا... (لیسانس مهندسی صنایع)	مسئول سیستم های کیفیت کارخانجات برفاب
حیدری ، غلامحسین (فوق لیسانس فیزیک)	عضو هیئت علمی دانشگاه بوعلی سینای همدان
دایی جواد ، حسین (لیسانس مهندسی متالورژی)	اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی چهارمحال و بختیاری
رضوی ، رخساره (لیسانس فیزیک)	مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران
رستمی چالشتری ، سیاوش (فوق لیسانس مهندسی شیمی)	شرکت ملی صنایع پتروشیمی - مجتمع پتروشیمی مارون

سلیمی ، بابک (لیسانس مهندسی الکترونیک)	شرکت پارس نت
سلیمیان ، فرشاد (لیسانس شیمی کاربردی)	سازمان حمایت از مصرف کنندگان و تولید کنندگان
علیمحمدی نافچی ، رحمت ا... (لیسانس ریاضیات)	وزارت صنایع و معادن
گل محمدی ، هاشم (لیسانس مهندسی مکانیک)	مدیر تضمین کیفیت شرکت جهان کار اصفهان
مصطفوی ، فرشاد (لیسانس مهندسی ماشین آلات)	مسؤل کنترل کیفیت شرکت توکل
نوروزی ، عباس (لیسانس شیمی کاربردی)	وزارت کار و امور اجتماعی

دبیر

علیمحمدی نافچی ، بهروز (فوق لیسانس ریاضیات)	اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی چهارمحال و بختیاری

فهرست مندرجات **صفحه**

پیشگفتار ..... ب

مقدمه.....پ

۱ ـ هدف و دامنهٔ کاربرد..... .. ۱

۲ ـ مراجع الزامی..... ۲

۳ ـ اصطلاحات وتعاریف..... ۳

۴ ـطرح آزمایشی..... ..... ۳

۵ ـ مقادیر بحرانی y_c و x_c و کمینه مقدار قابل تشخیص x_d مربوط به مجموعه اندازه گیری..... ۵

۶ – کمینه مقدار قابل تشخیص روش اندازه گیری..... ۱۴

۷ ـ گزارش دهی و استفاده از نتایج..... ۱۵

۸ ـ پیوست الف - نمادها و اختصارات(الزامی)..... ۱۷

۹ ـ پیوست ب - اثبات فرمول(اطلاعاتی)..... ۲۲

۱۰ – پیوست پ - مثال ها (اطلاعاتی).....۲۹

۱۱ – پیوست ت – کتابنامه (اطلاعاتی).....۳۵

پیشگفتار

استاندارد " قابلیت تشخیص – قسمت دوم : روش شناسی در مورد کالیبراسیون خطی " که توسط کمیسیون های مربوطه تهیه و تدوین شده و در شصت و چهارمین اجلاس کمیته ملی استاندارد اندازه شناسی و اوزان و مقیاس ها مورخ ۱۳۸۶/۶/۲۶ مورد تصویب قرار گرفته است ، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفتهای ملی و جهانی در زمینه صنایع ، علوم و خدمات ، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هرگونه پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استاندارد ارائه شود، در هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت . بنابراین برای مراجعه به استانداردهای ملی ایران باید همواره از آخرین تجدید نظر آنها استفاده کرد.

درتهیه وتدوین این استاندارد سعی شده است که ضمن توجه به شرایط موجود و نیازهای جامعه ، در حد امکان بین این استاندارد و استانداردهای بین المللی و استاندارد ملی کشورهای صنعتی و پیشرفته هماهنگی ایجاد شود.

منابع و موأخذی که برای تهیه این استاندارد به کار رفته به شرح زیر است:

1- ISO[1] 11843 -2:2000 , Capability of detection –
part 2 : Methodology in the linear calibration case

۲ – واژه ها و اصطلاحات آماری – مرکز آمار ایران ، سال ۱۳۸۲

۳ – واژه نامهٔ ریاضی و آمار – مرکز نشر دانشگاهی ، سال ۱۳۷۶

[1] - International Organization for Standardization

مقدمه

این استاندارد ، یک قسمت از مجموعه استاندارد ملی ایران شمارهٔ ۲-۹۲۹۹ ، "قابلیت تشخیص - قسمت دوم: روش شناسی در مورد کالیبراسیون خطی" است. الزامی مطلوب برای قابلیت تشخیص در مورد یک متغیر حالتِ منتخبِ حالت واقعی[1] هر سیستمِ مشاهده شده است که می تواند با قطعیت برابر یا متفاوت با حالت پایهٔ[2] آن طبقه بندی شود. با این وجود ، به لحاظ تغییر شکل های پی در پی سیستماتیک و تصادفی ، این الزام مطلوب نمی تواند برآورده شود زیراکه :

- در واقع تمامی حالت های مرجع شامل حالت پایه بر حسب متغیر حالت هرگز معلوم نیستند. بنابراین ، تمامی حالت ها فقط بر حسب اختلاف با حالت پایه یعنی بر حسب متغیر حالت خالص می توانند بطور دقیق توصیف شوند.

در عمل ، اغلب حالت های مرجع نسبت به متغیر حالت ، معلوم فرض می شوند. بعبارت دیگر ، مقدار متغیر حالت برای حالت پایه برابر با صفر قرار می گیرد. برای مثال در شیمی تحلیلی ، غلظت نامعلوم یا مقدار۳ آنالیز شونده در مادهٔ شاهد۴ معمولاً برابر با صفر فرض می شود و مقادیر غلظت خالص یا میزان بر حسب غلظت یا مقدارِ فرضی گزارش می شود. خصوصاً برای ردیابی در آنالیزهای شیمیایی ، این امر فقط برای برآوردِ اختلاف غلظت ها یا مقدار مورد نظر نسبت به مادهٔ شاهدِ موجود ، امکان پذیر است. بمنظور جلوگیری از تصمیم گیری های اشتباهی۵ ، عموماً توصیه می شود که اختلاف ها فقط از حالت پایه یعنی داده ها بر حسب متغیر حالت خالص۶ ، گزارش شوند.

یادآوری – در استانداردهای بین المللی Iso Guide 30 **و** Iso 11095 **، بین متغیرِ حالت و متغیر حالت** خالص **تمایزی قائل نشده است. در نتیجه در دو استاندارد مذکور ، حالت های مرجع[7] بدون توجیه نسبت به متغیر حالت ، معلوم فرض شده اند.**

- کالیبراسیون و فرآیندهای نمونه برداری و آماده سازی ، تغییرات تصادفی را به نتایج اندازه گیری می افزاید.

در این استاندارد ، دو الزام زیر انتخاب شده اند :

1- Actual state
2- Basic state
3- Amount
4- The blank material
5- Erroneous
6- Net State variable
7- Reference states

- احتمال تشخیص برای یک سیستم که (به اشتباه) در حالت پایه قرار دارد در حالی که در حالت پایه نیست ، برابر با α است (به پیوست الف رجوع شود).
- احتمال عدمِ تشخیص (به اشتباه) β در مورد یک سیستم برای مقدار متغیر حالت خالص، برابر با کمینه مقدار قابل تشخیص x_d است که در حالت پایه قرار ندارد.

قابلیت تشخیص - قسمت دوم: روش شناسی در مورد کالیبراسیون خطی

۱ هدف و دامنهٔ کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روش های پایه برای موارد زیر است:

- طراحی آزمایش ها برای برآورد مقدار بحرانی[1] متغیر حالتِ خالص ، مقدار بحرانی متغیرِ پاسخ[2] و کمینه مقدار قابل تشخیصِ متغیر حالت خالص[3].
- برآورد مشخصه های بالا از داده های آزمایش ها برای مواردی که تابع کالیبراسیون خطی و انحراف معیار ، ثابت است یا بطور خطی با متغیر حالت خالص مربوط می شود.

روش های شرح داده شده در این استاندارد برای انواع گوناگون موقعیت ها از قبیل بررسی وجود یک مادهٔ خاص در هر جسم ، انتشار انرژی از نمونه ها یا گیاهان و یا تغییرات هندسی در سیستم های ایستایی[4] که تحت تغییر شکل پی در پی[5] قرار دارند ، به کار می رود.
مقادیر بحرانی می تواند از یک مجموعه اندازه گیری واقعی به منظور ارزیابی حالت های نامعلوم برای سیستم هایی که شامل مجموعه می شوند حاصل شود در صورتی که کمینه مقدار قابل تشخیصِ متغیر حالتِ خالص به عنوان یک مشخصهٔ روش اندازه گیری برای انتخاب فرآیندهای اندازه گیری مربوطه به کار گرفته شود. مقادیر بحرانی می تواند از یک مجموعه اندازه گیری واقعی برای ارزیابی حالت های نامعلوم در سیستم های مجموعه ، در مواردی که کمینه مقدار قابل تشخیصِ متغیر حالت خالص به عنوان یک مشخصهٔ روش اندازه گیری برای انتخاب فرآیندهای اندازه گیری مربوطه به کار گرفته می شود ، حاصل شود. به منظور توضیح یک فرآیند اندازه گیری ، یک روش آزمایشگاهی یا یک روش اندازه گیری اگر داده های مربوط برای هر سطحِ مرتبط از قبیل یک مجموعهٔ اندازه گیری ، یک فرآیند اندازه گیری ، یک روش آزمایشگاهی یا یک روش اندازه گیری در دسترس باشد ، کمینه مقدار قابل تشخیص می تواند تعیین شود. کمینه مقادیر قابل تشخیص ممکن است برای یک مجموعه اندازه گیری ، یک فرآیند اندازه گیری ، یک روش آزمایشگاهی یا یک روش اندازه گیری ، متفاوت باشد.

این استاندارد برای کمیت های اندازه گیری شده در مقیاس های به هم پیوسته ، بطور بنیادی به کار می رود. این استاندارد همچنین برای فرآیندهای اندازه گیری و انواع تجهیزات

1- Critical
2- Response
3- Minimum detectable value of the net state variable
4- Static systems
5- Distortion

اندازه گیری وقتی که یک رابطهٔ تابعی بین مقدار مورد انتظارِ[1] متغیر پاسخ و مقدار متغیرِ حالت بوسیلهٔ تابع کالیبراسیون توضیح داده شده باشد ، کاربرد دارد. اگر متغیر پاسخ یا متغیر حالت یک کمیت برداری[2] باشد ، مفاهیم ارائه شده در این استاندارد بطور جداگانه به مولفهٔ بردارها یا توابعِ مؤلفه ها اعمال می شود.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد به آنها ارجاع داده شده است . به این ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد محسوب می شود . در مورد مراجع دارای تاریخ چاپ و / یا تجدید نظر ، اصلاحیه ها و تجدید نظر های بعدی این مدارک مورد نظر نیست . معهذا بهتر است کاربران ذینفع این استاندارد ، امکان کاربرد آخرین اصلاحیه ها و تجدید نظرهای مدارک الزامی زیر را مورد بررسی قرار دهند . در مورد مراجع بدون تاریخ چاپ و/ یا تجدید نظر ، آخرین چاپ و / یا تجدید نظر آن مدارک ارجاع داده شده ، مورد نظر است .
استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است :

۲ – ۱ استاندارد ملی ایران شمارهٔ ۱- ۹۲۹۹ سال ۱۳۸۶ ، قابلیت تشخیص – قسمت اول: اصطلاحات و تعاریف.

2 – 2 ISO 3534 – 1: 1993 , Statistics – Vocabulary and symbols – part 1: Probability and general statistical terms.

2 –3 ISO 3534 – 2 : 1993 , Statistics - Vocabulary and symbols – part 2:
statistical quality control.

2 – 4 ISO 3534 – 3 : 1999 , Statistics - Vocabulary and symbols – part 3:
Design of experiments.

2 – 5 ISO 11095 : 1996 , Linear calibration using reference material.

2 – 6 ISO Guide 30 : 1992 , Terms and definitions used in connection with reference materials.

1- Expected value
2- Vectorial quantity

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد ، اصطلاحات و تعاریف ارائه شده در استاندارد ملی ایران شمارهٔ ۱- ۹۲۹۹ و استانداردهای بین المللی ISO 3534 – 1 ، ISO 3534 – 2 ، ISO 3534 – 3 ، ISO 11095 و ISO Guide 30 بکار می رود.

۴ طرح آزمایشی[1]

۴ – ۱ کلیات

روش اجرایی برای تعیین مقادیر حالت واقعیِ نامعلوم شامل نمونه برداری ، آماده سازی و اندازه گیری خود به خود است. همانگونه که هر مرحله از این روش اجرایی ممکن است ایجاد تغییر شکل پی در پی کند ، به کارگیری همان روش اجرایی برای تشخیص و استفاده در آماده سازی و تعیین مقادیر حالت واقعیِ نامعلوم برای تمامی حالت های مرجع و حالت پایهٔ مورد استفاده برای کالیبراسیون ، ضروری است.

به منظور تعیین اختلاف بین مقادیری که یک یا تعداد بیشتری از حالت های واقعیِ نامعلوم و حالت پایه را متمایز می کند ، انتخاب یک طرح آزمایشیِ مناسب برای مقایسه ضروری است. یکاهای آزمایشی برای چنین آزمایشی از حالت های واقعی مورد اندازه گیری و تمامی حالت های مرجع مورد استفاده برای کالیبراسیون ، بدست می آید. یک طرح مطلوب می تواند تمامی عواملِ شناخته شدهٔ تأثیرگذار بر خروجی و کنترل عوامل نامعلوم را از طریق فراهم آوردن یک ترتیبِ تصادفی[2] برای آماده سازی و انجام اندازه گیری ها ، ثابت نگاه دارد.

در حقیقت پیش رفتن به این روش وقتی که آماده سازی ها و تعیین مقادیرِ حالت های دخیل بطور پی در پی در یک دورهٔ زمانی اجرا شود ، ممکن است دشوار باشد. بنابراین ، به منظور تشخیص گرایش های عمده[3] که با زمان تغییر می کنند ، به شدت توصیه می شود که نیمی از کالیبراسیون قبل و نیم دیگر بعد از اندازه گیریِ حالت های نامعلوم انجام شود. با این وجود ، این امر فقط در صورتی امکان پذیر است که اندازهٔ مجموعهٔ اندازه گیری از پیش معلوم و زمان کافی نیز برای پیگیری این رویکرد وجود داشته باشد. چنانچه کنترل تمامی عوامل تأثیر گذار ممکن نباشد ، اظهاریه های شرطی شامل تمامی فرضیه های اثبات نشده باید ارائه شود.

بسیاری از روش های اندازه گیری ، یک تیمارِ[4] شیمیایی یا فیزیکیِ نمونه را پیش از اندازه گیری خود به خود الزام می کند. این دو مرحله در ارتباط با روش اجراییِ اندازه گیری ، موجب افزایش تغییرات در نتایج اندازه گیری می شود. اگر لازم باشد که اندازه گیری ها تکرار شوند ، عملِ تکرار منوط به یک تکرار کامل ، شامل آماده سازی و اندازه گیری می شود. به هرحال ، در بسیاری از موقعیت ها ، روش اجرایی اندازه گیری بطور کامل تکرار نمی شود ، به

1- Experimental design
2- Randomized order
3- Major biases
1- Treatment

خـصوص تمامی مراحـل آماده سـازی برای هر اندازه گیری تکـرار نـمی شـود (به یادآوری بند ۵ -۲ -۱ رجوع شود).

۴ – ۲ انتخاب حالت های مرجع

گسترهٔ مقادیر متغیر حالت خالص که بوسیلهٔ حالت های مرجع احاطه شده است باید شامل موارد زیر باشد:

- مقدار صفر متغیر حالت خالص ، برای مثال در شیـمی تـجـزیه یک نـمـونهٔ مادهٔ شاهد ، و
- دست کم یک مـقـدار نـزدیک به مـقـداری که بوسیـلهٔ یک منبع اطـلاعـاتی ارجح برای کمینه مقدار قابل تشخیص پیشنهاد شده باشد. اگر این الزام برآورده نشود ، بهتر است کالیبراسیون آزمایشی با سایر مقادیر متغیر حالت خالص به نحو مقتضی تکرار شود.

حالت های مرجع باید طوری انتخاب شوند که مقادیر متغیر حالت خالص (شامل مقادیر لگاریتمیِ مدرج شده[1]) در گسترهٔ بین کوچکترین و بزرگترین مقدار ، بطور تقریبی ، دارای فاصلهٔ مساوی باشد.

در مـواردی که حالت های مرجـع بوسـیلهٔ آمـاده سـازی مواد مرجـع ارائه می شود ، بهتر است حد امکان ترکیب آنها به ترکیب مادهٔ مورد اندازه گیری نزدیک باشد.

۴ – ۳ انتخاب تعداد حالت های مرجع I و تعداد تکرارهای روش اجرایی J، K و L

انتخاب حالت های مرجع ، تعداد آماده سازی ها و تکرار اندازه گیری ها باید به صورت زیر باشد:

- تعداد حالت های مرجع I مورد استفاده در کالیبراسیون آزمایشی باید کمینه ۳ باشد ، بنابراین $I = ۵$ توصیه می شود.
- بهتر است تعـداد آماده سـازی ها برای هر حالت مرجـع J (شـامل حالت پایـه) یکسان باشد ، دست کم دو آماده سازی ($J = ۲$) توصیه می شود.
- بهتر است تعـداد آماده سـازی ها برای حالت واقـعـی K با تـعـداد آمـاده سـازی ها بـرای هـر حالت مرجع J یکسان باشد.
- بهتر است تـعداد انـدازه گیری های تکـراری انجـام شـده به ازای هـر آمـاده سـازی L یکسان باشد ، دست کم دو اندازه گیری تکراری ($L = ۲$) توصیه شده است.

یادآوری – فرمول برای مقادیر بحرانی و کمینه مقدار قابل تشخیص ارائه شده در بند ۵ فقط با این فرضـیه معتـبر است که تعداد اندازه گیری های تکـراری به ازای هر آمـاده سـازی برای تـمامی اندازه گیری های حالت های مرجع و حالت های واقعی ، یکسان باشد.

وقتی تغـییرات و هزینه های ناشـی از آمـاده سـازی معمولاً بسـیار بالاتر از تغییرات و هزینه های اندازه گیری است ، انتخاب بهینهٔ J ، K و L ممکن است از طریق بهینه سازی محدودیت ها با توجه به تغییرات و هزینه ها حاصل شود.

2- Log – Scaled values

۵ مقادیر بحرانی y_c و x_c و کمینه مقدار قابل تشخیص x_d مربوط به یک مجموعهٔ اندازه گیری

۵ – ۱ فرضیه های پایه

روش های اجـرایی زیر برای محـاسبـهٔ مـقادیر بحـرانی و کمینه مقـدار قابل تشخیص بر اساس فرضیه های ارائه شده در استاندارد بین المللی ISO 11095 است. روش های ارائه شده در استاندارد بین المللی ISO 11095 با یک نتیجه گیری کلی مورد استفاده قرار گرفته است (به بند ۵-۳ رجوع شود).

فرضیه های پایهٔ ارائه شده در استاندارد بین المللی ISO 11095 بشرح زیر می باشد:

۵ – ۱ – ۱ تابع کالیبراسیون خطی است.

۵ – ۱ – ۲ فرض می شود که اندازه گیری های متغیر پاسخ در مورد تمامی آماده سازی ها و حالت های مرجع مستقل هستند و با توزیع نرمال با انحراف معیار موسوم به " انحراف معیار باقیمانده[1] " توزیع شده اند.

۵– ۱ – ۳ انحراف معیارِ باقیمانده ثابت است ، برای مثال به مقادیر متغیر حالت خالص بستگی ندارد (حالت اول) ، یا انحراف معیارِ باقیمانده یک تابع خطی از مقادیر متغیر حالت خالص را تشکیل می دهد (حالت دوم).

بهتر است تصمیم گیری در مورد قابلیت به کار گیری این استاندارد و انتخاب یکی از دو حالت بالا بر اساس آگاهی های قبلی در این زمینه و همچنین بر اساس یک بررسی چشمی از داده ها باشد.

۵ – ۲ حالت اول – انحراف معیار ثابت

۵ – ۲ – ۱ الگو

الگوی زیر بر اساس فرضیه های خطی بودنِ تابع کالیبراسیون و انحراف معیار ثابت است و به صورت زیر ارائه می شود:

$$Y_{ij} = a + bx_i + \varepsilon_{ij} \qquad (۱)$$

که در آن:

x_i : نماد متغیر حالت خالص در حالت i ام است ،

ε_{ij}: متغیرهای تصادفی که مؤلفه های تصادفیِ خطای نمونه برداری ، آماده سازی و اندازه گیری را شرح می دهند.

1- Residual standard deviation

فرض می شود که متغیرهای تصادفی ε_{ij} مستقل هستند و با مقدار مورد انتظارِ صفر[1] و به طور نظری با انحراف معیار باقیماندهٔ σ با توزیع نرمال توزیع شده اند:

$$\sigma : \varepsilon_{ij} \sim N(۰, \sigma^۲)$$

بنابراین مقادیر Y_{ij} مربوط به متغیر پاسخ متغیرهای تصادفی با مقدار مورد انتظار $E(Y_{ij}) = a + bx_i$ و واریانس $V(Y_{ij}) = \sigma^2$ هستند که به x_i بستگی ندارند.

یادآوری – در مواردی که J حالت از نمونه ها برای اندازه گیری آماده می شوند و هر یک از آنها در L نوبت مورد اندازه گیری قرار می گیرند بطوریکه $J \cdot L$ حالت اندازه گیری با هم برای حالت مرجعِ i انجام می شود ، سپس Y_{ij} به میانگینِ تعداد L اندازه گیری بدست آمده بر روی نمونهٔ آماده شده مربوط می شود.

۵ – ۲ – ۲ برآورد تابع کالیبراسیون و انحراف معیارِ باقیمانده

برآوردها برای a ، b و $\sigma^۲$ بر طبق استاندارد بین المللی ISO 11095 (به یادآوری رجوع شود) از روابط زیر بدست می آید:

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=۱}^{I}\sum_{j=۱}^{J}(x_i - \bar{x})(\bar{y}_{ij} - \bar{y})}{s_{xx}} \qquad (۲)$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b}\bar{x} \qquad (۳)$$

$$\hat{\sigma}^۲ = \frac{۱}{I \cdot J - ۲}\sum_{i=۱}^{I}\sum_{j=۱}^{J}(\bar{y}_{ij} - \hat{a} - \hat{b}x_i)^۲ \qquad (۴)$$

نمادهای مورد استفاده در این استاندارد در پیوست الف تعریف شده اند.

یادآوری – برآوردهایی که بوسیلهٔ نماد $\wedge$ مشخص شده اند به منظور متمایز کردن آنها از پارامترهایی است که خود نامعلوم هستند.

۵ – ۲ – ۳ محاسبهٔ مقادیر بحرانی

مقدار بحرانی متغیر پاسخ از رابطهٔ زیر بدست می آید:

$$y_c = \hat{a} + t_{۰/۹۵}(v)\hat{\sigma}\sqrt{\frac{۱}{K} + \frac{۱}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^۲}{s_{xx}}} \qquad (۵)$$

1- Expectation zero

مقدار بحرانی متغیر حالت خالص از رابطهٔ زیر بدست می آید:

$$x_c = t_{۰/۹۵}(v)\frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}}\sqrt{\frac{۱}{K}+\frac{۱}{I\cdot J}+\frac{\bar{x}^{۲}}{s_{xx}}} \qquad (۶)$$

که در آن:

$t_{۰/۹۵}(v)$: چندکِ[1] ۹۵ درصد از توزیع t[2] با درجات آزادی[3] $v = I\cdot J - ۲$ است.

نحوهٔ استنباط فرمولهای مذکور در پیوست ب آورده شده است.

۵ – ۲ – ۴ محاسبهٔ کمینه مقدار قابل تشخیص

کمینه مقدار قابل تشخیص از رابطهٔ زیر بدست می آید:

$$x_d = \delta\frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}}\sqrt{\frac{۱}{K}+\frac{۱}{I\cdot J}+\frac{\bar{x}^{۲}}{s_{xx}}} \qquad (۷)$$

که در آن:

$\delta = (v,\alpha,\beta)$: مقدار پارامتر نامرکزیت[4] است و به روشی تعیین شده که یک متغیر تصادفی بعد از توزیع t نامرکزی با درجات آزادی $v = I\cdot J - ۲$ و پارامتر نامرکزیت $\delta, T(v,\delta)$ ، در معادلهٔ زیر صدق می کند :

$$P\left[T(v,\delta) \le t_{۱-\alpha}(v)\right] = \beta$$

که در آن:

$t_{1-\alpha}(v)$: چندک $(۱-\alpha)$ از توزیع t با درجات آزادی v است.

نحوهٔ استنباط فرمول مذکور در پیوست ب آورده شده است.

وقتی $\alpha = \beta$ و $v > ۳$ است ، یک تقریب خوب برای δ بصورت زیر داده شده است :

$$\delta(v,\alpha,\beta) \approx ۲t_{۱-\alpha}(v) \qquad (۸)$$

اگر $v = ۴$ و $\alpha = \beta = ۰/۰۵$ باشد ، خطای نسبی این تقریب ۵ درصد است ،

$t_{۱-\alpha}(v)$: چندک $(۱-\alpha)$ از توزیع t با درجات آزادی $v = I\cdot J - ۲$ است.

---

[1] - Quantile
[2] - t - Distribution
[3] - Degrees of freedom
[4] - Noncentrality

جدول ۱ مقادیر $\delta=(v,\alpha,\beta)$ را برای $\alpha=\beta=۰/۰۵$ و مقادیر مختلف v ارائه می دهد.
برای $\alpha=\beta$ و $v>۳$ ، x_d بوسیلهٔ رابطهٔ زیر تقریب شده است :

$$x_d \approx ۲t_{۰/۹۵}(v)\frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}}\sqrt{\frac{۱}{K}+\frac{۱}{I\cdot J}+\frac{\bar{x}^{۲}}{s_{xx}}}=۲x_c \qquad (۹)$$

جدول ۱ – مقادیر پارامتر نامرکزیت برای $\alpha=\beta=۰/۰۵$ و v درجهٔ آزادی

v	$\delta=(v,\alpha,\beta)$	v	$\delta=(v,\alpha,\beta)$	v	$\delta=(v,\alpha,\beta)$
۲	۵/۵۱۶	۱۹	۳/۴۱۵	۳۶	۳/۳۵۴
۳	۴/۴۵۶	۲۰	۳/۴۰۸	۳۷	۳/۳۵۲
۴	۴/۰۶۷	۲۱	۳/۴۰۲	۳۸	۳/۳۵۰
۵	۳/۸۷۰	۲۲	۳/۳۹۷	۳۹	۳/۳۴۹
۶	۳/۷۵۲	۲۳	۳/۳۹۲	۴۰	۳/۳۴۷
۷	۳/۶۷۳	۲۴	۳/۳۸۷	۴۱	۳/۳۴۶
۸	۳/۶۱۷	۲۵	۳/۳۸۳	۴۲	۳/۳۴۴
۹	۳/۵۷۵	۲۶	۳/۳۸۰	۴۳	۳/۳۴۳
۱۰	۳/۵۴۳	۲۷	۳/۳۷۶	۴۴	۳/۳۴۲
۱۱	۳/۵۱۷	۲۸	۳/۳۷۳	۴۵	۳/۳۴۱
۱۲	۳/۴۹۶	۲۹	۳/۳۷۰	۴۶	۳/۳۳۹
۱۳	۳/۴۷۹	۳۰	۳/۳۶۷	۴۷	۳/۳۳۸
۱۴	۳/۴۶۴	۳۱	۳/۳۶۵	۴۸	۳/۳۳۷
۱۵	۳/۴۵۱	۳۲	۳/۳۶۲	۴۹	۳/۳۳۶
۱۶	۳/۴۴۰	۳۳	۳/۳۶۰	۵۰	۳/۳۳۵
۱۷	۳/۴۳۱	۳۴	۳/۳۵۸		
۱۸	۳/۴۲۲	۳۵	۳/۳۵۶		

۵ – ۳ حالت دوم – وابستگی خطی انحراف معیار به متغیر حالت خالص

۵ – ۳ – ۱ الگو

الگوی زیر بر اساس فرضیه هایی است که تابع کالیبراسیون خطی و انحراف معیار بطور خطی به متغیر حالت خالص وابسته است و بوسیلهٔ رابطهٔ زیر بدست می آید:

$$Y_{ij} = a + bx_i + \varepsilon_{ij} \qquad (۱۰)$$

که در آن:

x_i ، a ، b و Y_{ij} مانند آنچه که در بند ۵-۲-۱ تعریف شده ، هستند و ε_{ij} مستقل است و با توزیع نرمال با مقدار مورد انتظارِ $E(\varepsilon_{ij})=۰$ و واریانسِ

$$V(\varepsilon_{ij}) = \sigma^۲(x_i) = (c + dx_i)^۲ \qquad (۱۱)$$

توزیع شده است.

برای مثال انحراف معیار باقیمانده بطور خطی به x وابسته است :

$$\sigma(x_i) = c + dx_i \qquad (۱۲)$$

پارامترهای این الگو a ، b ، c و d با یک روش اجرایی دو قسمتی ارائه شده در بندهای ۵-۳-۲ و ۵-۳-۳ برآورد می شوند.

۵ – ۳ – ۲ برآورد رابطهٔ خطی بین انحراف معیار باقیمانده و متغیر حالت خالص

پارامترهای c و d بوسیلهٔ یک تحلیل رگرسیونِ[1] خطی با انحراف معیارهای

$$s_i = \sqrt{\frac{۱}{J-۱}\sum_{j=۱}^{J}(\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^۲} \qquad (۱۳)$$

بعنوان مقادیر متغیر وابستهٔ s و با متغیر حالت خالص x بعنوان متغیر مستقل ، برآورد می شوند. از آنجائیکه واریانس $V(S)$ با σ^2 متناسب است ، یک تحلیل رگرسیونِ موزون[2] (به مراجع ۱ و ۲ در کتابنامهٔ پیوستی رجوع شود) با وزن های[3] زیر باید انجام شود :

$$w_i = \frac{۱}{\sigma^۲(x_i)} = \frac{۱}{(c + dx_i)^۲} \qquad (۱۴)$$

به هر صورت ، واریانس های $\sigma^۲(x_i)$ به پارامترهای نامعلوم c و d که هنوز برآورد نشده اند ، بستگی دارد.

---

[1] - Regression
[2] - Weighted
[3] - Weights

بنابراین ، روش اجرایی تکرارِ زیر با وزن های :

$$\hat{w}_{qi} = \frac{۱}{(\hat{\sigma}_{qi})^{۲}} \qquad (۱۵)$$

توصیــه می شود. در اولین تکرار ، $(q = ۰)$ و $\hat{\sigma}_{.i} = s_i$ است که در آن مــقــادیرِ s_i انحــراف معیارهای تجربی[1] هستند. برای تکرارهای متوالی ... ، ۳ ، ۲ ، ۱ = q رابطهٔ زیر برقرار است :

$$\hat{\sigma}_{qi} = \hat{c}_q + \hat{d}_q x_i \qquad (۱۶)$$

محاسبــه با مقادیر کمکی بصورت زیر است:

$$T_{q+1,1} = \sum_{i=1}^{I} \hat{w}_{qi}$$

$$T_{q+1,2} = \sum_{i=1}^{I} \hat{w}_{qi} x_i$$

$$T_{q+1,3} = \sum_{i=1}^{I} \hat{w}_{qi} x_i^{\,2} \qquad (۱۷)$$

$$T_{q+1,4} = \sum_{i=1}^{I} \hat{w}_{qi} s_i$$

$$T_{q+1,5} = \sum_{i=1}^{I} \hat{w}_{qi} x_i s_i$$

و

$$\hat{c}_{q+1} = \frac{T_{q+1,3}T_{q+1,4} - T_{q+1,2}T_{q+1,5}}{T_{q+1,1}T_{q+1,3} - T_{q+1,2}^2} \qquad (۱۸)$$

و

$$\hat{d}_{q+1} = \frac{T_{q+1,1}T_{q+1,5} - T_{q+1,2}T_{q+1,4}}{T_{q+1,1}T_{q+1,3} - T_{q+1,2}^2} \qquad (۱۹)$$

این روش اجرایی بسرعت همگرا می شود بطوری که نتیجه برای ۳ = q به صورت رابطهٔ زیر است:

$$\hat{\sigma}_{۳} = \hat{c}_{۳} + \hat{d}_{۳} x$$

[1] - Emperical

می توان $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{۳} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}(\boldsymbol{x})$ ، $\hat{\boldsymbol{c}}_{۳} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{۰}$ و $\hat{\boldsymbol{d}}_{۳} = \hat{\boldsymbol{d}}$ در نظر گرفته شود و به عنوان نتیجهٔ نهایی رابطهٔ زیر ارائه شود:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}(\boldsymbol{x}) = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{۰} + \hat{\boldsymbol{d}}(\boldsymbol{x}) \qquad (۲۰)$$

۵ – ۳ – ۳ برآورد تابع کالیبراسیون

پارامترهای $\boldsymbol{a}$ و $\boldsymbol{b}$ بوسیلهٔ یک تحلیل رگرسیون خطی موزون (به مراجع ۱ و ۲ در کتابنامهٔ پیوستی رجوع شود) با $\bar{\boldsymbol{y}}_{ij}$ بعنوان مقادیر متغیر وابسته ، x_i بعنوان مقادیر متغیر مستقل و وزن های :

$$\boldsymbol{w}_i = \frac{۱}{\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{۲}(\boldsymbol{x}_i)}$$

برآورد می شوند ،

که در آن:

$\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{۲}(\boldsymbol{x}_i)$: مقدار پیش بینی شدهٔ واریانس در x_i بر طبق معادلهٔ (۲۰) است.

با

$$T_1 = J\sum_{i=1}^{I} w_i$$

$$T_2 = J\sum_{i=1}^{I} w_i x_i$$

$$T_3 = J\sum_{i=1}^{I} w_i x_i^{2}$$

$$T_4 = J\sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J} w_i \bar{y}_{ij} \qquad (۲۱)$$

$$T_5 = J\sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J} w_i x_i \bar{y}_{ij}$$

برآوردها برای $\boldsymbol{a}$ و $\boldsymbol{b}$ بصورت زیراست:

$$\hat{a} = \frac{T_3 T_4 - T_2 T_5}{T_1 T_3 - T_2^{2}} \qquad (۲۲)$$

$$\hat{b} = \frac{T_1 T_5 - T_2 T_4}{T_1 T_3 - T_2^2} \qquad (۲۳)$$

۵ – ۳ – ۴ محاسبــهٔ مقادیر بحرانی

مقدار بحرانی متغیر پاسخ بوسیلهٔ رابطهٔ زیر بدست می آید:

$$y_c = \hat{a} + t_{۰/۹۵}(v)\sqrt{\frac{\hat{\sigma}_۰^۲}{K} + \left(\frac{۱}{T_۱} + \frac{\bar{x}_w^۲}{s_{xxw}}\right)\hat{\sigma}^۲} \qquad (۲۴)$$

و مقدار بحرانی متغیر حالت خالص بصورت زیر داده شده است :

$$x_c = \frac{t_{۰/۹۵}(v)}{\hat{b}}\sqrt{\frac{\hat{\sigma}_۰^۲}{K} + \left(\frac{۱}{T_۱} + \frac{\bar{x}_w^۲}{s_{xxw}}\right)\hat{\sigma}^۲} \qquad (۲۵)$$

که در آن:

$$\bar{x}_w = \frac{T_2}{T_1} \qquad (۲۶)$$

$$s_{xxw} = T_3 - \frac{T_2^2}{T_1} \qquad (۲۷)$$

$$\hat{\sigma}^۲ = \frac{۱}{I \cdot J - ۲}\sum_{i=۱}^{I}\sum_{j=۱}^{J} w_i (\bar{y}_{ij} - \hat{a} - \hat{b}x_i)^۲ \qquad (۲۸)$$

و $t_{۰/۹۵}(v)$ ، چندکِ ۹۵ درصد از توزیعِ t با درجات آزادی $v = I \cdot J - ۲$ است و s_{xxw} در پیوست الف تعریف شده است.

۵ – ۳ – ۵ محاسبــهٔ کمینه مقدار قابل تشخیص

کمینه مقدار قابل تشخیص بوسیلهٔ رابطهٔ زیر بدست می آید:

$$x_d = \frac{\delta}{\hat{b}}\sqrt{\frac{\hat{\sigma}^۲(x_d)}{K} + \left(\frac{۱}{T_۱} + \frac{\bar{x}_w^۲}{s_{xxw}}\right)\hat{\sigma}^۲}$$

که در آن:

$\delta = (v, \alpha, \beta)$: مقدار پارامــتر نامرکزیت است که در بند ۵ – ۲ –۴ تعریف شده است.

چون $\hat{\sigma}^{۲}(x_d)$ به مقدار x_d که هنوز محاسبه نشده است بستگی دارد ، x_d باید بطور مکرر محاسبه شود.

تکرار با $\hat{\sigma}(x_d)_{.} = \hat{\sigma}_{.}$ شروع و به $x_{d.}$ نتیجه می شود. برای مرحلهٔ بعدی تکرار ، $\hat{\sigma}(x_d)_{۱} = \hat{\sigma}(x_{d.})$ محاسبه و در فرمول برای x_d مورد استفاده قرار می گیرد که منتج به $x_{d1},...$ می شود. در بسیاری از موارد حتی اولین مرحلهٔ تکرار مقدار x_d را بطور قابل ملاحظه ای تغییر نمی دهد. یک مقدار قابل پذیرش برای x_d در سومین مرحلهٔ تکرار بدست می آید.

۶ کمینه مقدار قابل تشخیص روش اندازه گیری

کمینه مقدار قابل تشخیص بدست آمده از یک کالیبراسیون خاص ، قابلیت فرآیند اندازه گیری کالیبره شده برای مجموعه اندازه گیری مرتبط ، برای تشخیص مقدار متغیر حالت خالص مربوط به یک حالت واقعی مشاهده شده که متفاوت از صفر باشد را نشان می دهد ، برای مثال این مقدار کوچکترین مقدار متغیر حالت خالص است که می تواند با یک احتمال $۱-\beta$ متفاوت از صفر تشخیص داده شود. این کمینه مقدار قابل تشخیص برای کالیبراسیون های گوناگون متفاوت است. کمینه مقادیر قابل تشخیص در مورد مجموعه اندازه گیری متفاوت برای موارد زیر :

- یک فرآیند اندازه گیری خاص بر اساس همان نوع فرآیند اندازه گیری ،
- یک نوع فرآیند اندازه گیری بر اساس همان روش اندازه گیری ، یا
- یک روش اندازه گیری

می تواند به عنوان تحقق پذیریِ[1] یک متغیر تصادفی تعبیر شود طوری که پارامترهای توزیع احتمال آنها بتوانند بترتیب مشخصه های فرآیند اندازه گیری ، نوع فرآیند اندازه گیری یا نوع روش اندازه گیری در نظر گرفته شود.

اگر برای یک فرآیند اندازه گیری خاص ، m کالیبراسیون متوالی بمنظور تعیین کمینه مقدار قابل تشخیص متغیر حالت خالص ، x_d ، انجام شود ، m کمینه مقادیر قابل تشخیص $x_{d۱}, x_{d۲},...,x_{dm}$ می تواند برای تعیین کمینه مقدار قابل تشخیص مربوط به فرآیند اندازه گیری تحت شرایط زیر مورد استفاده قرار گیرد :

الف) فرآیند اندازه گیری تغییر نکرده باشد ،

ب) توزیع مقادیر x_d تک مدی[2] باشد و مقادیر دور افتادهٔ[3] x_d وجود نداشته باشد ، و

پ) طرح آزمایش (شامل تعداد حالت های مرجع I و تعداد تکرارهای روش اجرایی J ، K و L) برای هر یک از کالیبراسیون ها یکسان باشد.

---

[1] - Realization
[2] - Unimodal
[3] - Outlying values

تحت شرایط فوق ، میانـهٔ[1] مقادیر x_{di} برای $i = ۱,۲,...,m$ بعنوان کمینه مقدار قابل تشخیصِ فرآیند اندازه گیری توصیه می شود. اگر آمارهٔ اختصاری دیگری از مقادیر x_{di} بجای میانه استفاده گردد ، آمارهٔ مورد استفاده باید گزارش شود.

اگر هر کدام از شرایط فوق نقض شود ، کمینه مقدار قابل تشخیص فرآیند اندازه گیری بطور شایسته و مناسب تعریف نشده است و برای تعیین یک مقدار رایج نباید کوشش شود.

اگر همان روش اندازه گیری یکسان در p آزمایشـگاه اعمال شود و مقـرر شود برای هر یک از آنها کمینه مقدار قابل تشخیصِ فرآیند اندازه گیری در آزمایشـگاه تعیین شود ، سپس تحت همان شـرایط یکسان برای تـعیـیـن کمینه مقدار قابل تشخیص فرآیـند اندازه گیری ، میانهٔ p مـورد کمینه مـقـادیر قـابـل تشـخیـصِ آزمایشـگاهها بعنـوان کمینه مقدار قـابـلِ تشـخیـص روش اندازه گیری توصیه می شود. اگر آمارهٔ اختصاری دیگری در مورد کمینه مقادیر قابل تشخیص آزمایشگاهها بجای میانه استفاده شود ، آمارهٔ مورد استفاده باید گزارش شود.

۷ گزارش دهی و استفاده از نتایج

یادآوری – مثالهای مربوط به تعیین مقادیر بحرانی و کمینه مقادیر قابل تشخیص در پیوست پ ارائه شده است.

۷ – ۱ مقادیر بحرانی

برای تصمیم گیری در مورد بررسی حالت های واقعی ، فقط مقدار بحرانی متغیر حالت خالص یا مـقـدار بحـرانی متـغـیر پاسـخ به کـار می رود. مقادیری که از کالیبراسیـون فـرآیـندِ اندازه گیری حاصـل می شـوند ، حدود تصمیم گیری هایی هسـتند که به منظور ارزیابی حالت های نامعلومِ سـیستم های مـوجود در این مجموعه مورد استفاده قرار می گیرند. نـگاهی به کالیبراسیون های متوالی از همان فرآیند اندازه گیری بیانگر مقادیر بحرانی است که ممکن است از یک کالیبراسیون به کالیبراسیون دیگر تفاوت کند. با این وجود ، چون هـر یک از مـقـادیر بحـرانی ، یک حـدِ تصمـیـم گیری متـعلق به یک مجموعهٔ اندازه گـیری خـاص است ، پس تمامی مـقـادیر بحـرانی درهمهٔ کالـیـبراسیـون ها محاسـبه می شود و بطور مـنـطـقی اسـتفـاده از این مقادیر بحرانی نامناسب است.

اگر یک مـقدار متـغیر حالت خالـص یا یک مـقدار متغـیر پاسـخ بزرگتر از مقدار بـحرانی نباشد ، می توان اختلاف بین حالت واقعی مشاهده شده و حالت پایه ای را که نشان داده نمی شود ، تصریح کرد. با این وجود ، به دلیل امکان رخ دادن خطای نوع دوم ، این مقدار را نباید به عنوان اثـبات قرار دادن قطـعی سیـستم مشـاهده شده در حالت پایه تلقـی کرد. بنابراین گزارش چنین نتیجه ای به عنوان "صـفر" یا بعنوان "کوچکتر از کمینه مـقدار قابل تشـخیص" مجـاز نیست. مقدار (و

[1] - Median

عدم قطعیت[1] آن) باید همـواره گـزارش شود و اگـر این مـقـدار از مـقـدار بحـرانی تجاوز نکند ، عبارتِ توضیحی "تشخیص داده نشده" باید اضافه شود.

۷ – ۲ کمینه مقادیر قابل تشخیص

کمینه مقدار قابل تشخیص حاصل از یک کالیبراسیون خاص نشان می دهد که آیا قابلیت تشخیص در مورد فرآیند اندازه گیری واقعی برای هدف مورد نظر کفایت می کند یا خیر؟ اگر کافی نباشد ، ممکن است تعداد J ، K و L تغییر کند.

کمینه مقدار قابل تشخیص حاصل از یک مجموعهٔ کالیبراسیون با شرایط ذکر شده در بند ۶ ، بترتیب ممکن است برای مـقـایسه ، انتخاب یا قضـاوت در مـورد آزمایشگـاه ها یا روش های مختلف بکار گرفته شود.

[1] - Uncertainty

پیوست الف
نمادها و اختصارات
(الزامی)

$\boldsymbol{a}$	عرض از مبدأ رابطهٔ $\boldsymbol{y = a + bx + \varepsilon}$
$\hat{\boldsymbol{a}}$	برآورد عرض از مبدأ a
$\boldsymbol{b}$	شیب رابطهٔ $y = a + bx + \varepsilon$
$\hat{b}$	برآورد شیب b
$\boldsymbol{c}$	عرض از مبدأ رابطهٔ $\boldsymbol{\sigma(x) = c + dx}$ برای انحراف معیار باقیمانده
$\hat{\boldsymbol{c}}$	برآورد عرض از مبدأ $\boldsymbol{c}$
$\boldsymbol{d}$	شیب رابطهٔ $\boldsymbol{\sigma(x) = c + dx}$ برای انحراف معیار باقیمانده
$\hat{\boldsymbol{d}}$	برآورد برای شیب $\boldsymbol{d}$
$\boldsymbol{E(\ )}$	مقدار مورد انتظار (مربوط به متغیر تصادفی ارائه شده در کمانک)
$\boldsymbol{I}$	تعداد حالت های مرجع مورد استفاده در کالیبراسیون آزمایشی
$\boldsymbol{i = ۱,\ldots,I}$	متغیر شناسایی برای حالت های مرجع
$\boldsymbol{J}$	تعداد آماده سازی ها برای هر حالت مرجع
$\boldsymbol{j = ۱,\ldots,J}$	متغیر شناسایی برای آماده سازی ها در حالت مرجع و حالت پایه
$\boldsymbol{K}$	تعداد آماده سازی ها برای حالت واقعی
$\boldsymbol{k = ۱,\ldots,K}$	متغیر شناسایی برای آماده سازی ها در حالت واقعی
L	تعداد اندازه گیری های تکرار شده برای هر آماده سازی

$l = ۱,\ldots,L$	متغیر شناسایی برای اندازه گیری های تکرار شده به ازای هر آماده سازی
M	ضریب
m	تعداد کالیبراسیون های متوالی
N	تعداد آماده سازی ها در آزمایش کالیبراسیون. اگر تعداد آماده سازی ها برای هر حالت مرجع یکسان باشد ، آنگاه $N = I \cdot J$ و تعداد کل اندازه گیری ها در کالیبراسیون آزمایشی $N \cdot L$ است.
$q = ۰,۱,۲,\ldots$	تعداد مرحله های تکرار
s	انحراف معیار تجربی
$s_{xx} = J\sum_{i=۱}^{I}(x_i - \bar{x})^۲$	مجموع انحراف های مربع شدهٔ مقادیر منتخب متغیر حالت خالصِ ، برای حالت های مرجع (شامل حالت پایه) از متوسط
$s_{xxw} = J\sum_{i=۱}^{I} w_i (x_i - \bar{x}_w)^۲$	مجموع موزونِ انحراف های مربع شدهٔ مقادیر منتخبِ متغیر حالت خالص برای حالت های مرجع (شامل حالت پایه) از متوسطِ موزون
T	مقدار کمکی برای تحلیل رگرسیون خطی موزون
$V(\ )$	واریانس (مربوط به متغیر تصادفی ارائه شده در کمانک)
w_i	وزن در x_i
$\hat{w}_{qi}$	وزن در x_i و در q امین مرحلهٔ تکرار
X	متغیر حالت خالص $X = Z - z_.$
x	یک مقدار ویژهٔ متغیر حالت خالص

$x_1,\ldots,x_I$	مقادیر منتخبِ متغیر حالت خالص X برای حالت های مرجع شامل حالت پایه
x_c	مقدار بحرانی متغیر حالت خالص
x_d	کمینه مقدار قابل تشخیص متغیر حالت خالص
$\bar{x} = \frac{1}{I}\sum_{i=1}^{I} x_i$	متوسط مقادیر منتخب متغیر حالت خالص برای حالت های مرجع (شامل حالت پایه)
$\hat{x} = \frac{\bar{y}_a - \hat{a}}{\hat{b}}$	مقدار برآورد شدهٔ متغیر حالت خالص برای یک حالت واقعیِ معین
$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^{I} w_i x_i}{\sum_{i=1}^{I} w_i}$	متوسط موزونِ مقادیر منتخب متغیر حالت خالص برای حالت های مرجع (شامل حالت پایه)
Y	متغیر پاسخ
y_c	مقدار بحرانی متغیر پاسخ
y_{ijl}	l امین اندازه گیریِ j امین آماده سازی مربوط به i امین حالت مرجع
$y_{k1},\ldots,y_{kl}$	مقادیر حاصل شدهٔ متغیر پاسخ برای k امین آماده سازی مربوط به یک حالت واقعی مشخص در مجموعه اندازه گیری ها
$\bar{y}_a = \frac{1}{K.L}\sum_{k=1}^{K}\sum_{l=1}^{L} y_{kl}$	متوسط مقادیر مشاهده شده برای یک حالت واقعی مشخص
$\bar{y} = \frac{1}{I \cdot J \cdot L}\sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J}\sum_{l=1}^{L} y_{ijl}$	متوسط مقادیر اندازه گیری شدهٔ y_{ijl}
$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{L}\sum_{l=1}^{L} y_{ijl}$	متوسط مقادیر اندازه گیری شدهٔ j امین آماده سازی مربوط به i امین حالت مرجع

$\bar{y}_i = \frac{۱}{J \cdot L}\sum_{j=۱}^{J}\sum_{l=۱}^{L} y_{ijl}$	متوسط مقادیر اندازه گیری شدهٔ i امین حالت مرجع
$\bar{y}_.$	متوسطِ $K \cdot L$ مقادیر اندازه گیری در $x=0$
Z	متغیر حالت
$z_.$	مقدار متغیر حالت در حالت پایه
α	احتمال رد کردن به اشتباه صفر فرضی بر اساس اینکه "حالت تحت بررسی نسبت به متغیر حالت از حالت پایه متفاوت نیست" برای هر یک از حالت های واقعی مشاهده شده در مجموعه اندازه گیری ها که برای آنها این فرض صفر صحیح است (احتمال خطای نوع اول) بهتر است در صورت عدم وجود توصیه های مشخص ، مقدار α ثابت باشد ، α=۰/۰۵
β	احتمال پذیرش به اشتباه صفر فرضی بر اساس اینکه "حالت تحت بررسی نسبت به متغیر حالت از حالت پایه متفاوت نیست" برای هر یک از حالت های واقعی مشاهده شده در مجموعه اندازه گیری ها که برای آنها متغیر حالت خالص با کمینه مقدار قابل تشخیص که قرارست تعیین شود ، برابر است (احتمال خطای نوع دوم) در صورت عدم وجود توصیه های مشخص ، مقدار β باید ثابت باشد ، β =۰/۰۵
δ	پارامتر نامرکزیت مربوط به توزیع نامرکزی t
ε	مؤلفهٔ اندازه گیری متغیر پاسخ که مؤلفهٔ تصادفی خطاهای نمونه برداری ، آماده سازی و اندازه گیری را بیان می کند

$\boldsymbol{v}$	درجات آزادی
$\boldsymbol{\sigma_{diff}}$	انحراف معیارِ اختلاف بین متوسط $\bar{y}$ و عرض از مبدأ برآورد شده $\hat{a}$
$\boldsymbol{\hat{\sigma}}$	برآورد انحراف معیار باقیمانده
$\boldsymbol{\hat{\sigma}_{qi}}$	انحراف معیار در x_i و در q امین مرحلهٔ تکرار
$\boldsymbol{\hat{\sigma}_{\cdot}}$	برآورد انحراف معیار باقیمانده $x = 0$

پیوست ب
اثبات فرمول
(اطلاعاتی)

ب – ۱ حالت اول – انحراف معیار ثابت

با فرضیه های ارائه شده در بند ۵ – ۱ و در حالت انحراف معیار ثابت ، برآوردهای ضرایب رگرسیون $\hat{a}$ و $\hat{b}$ با توزیع نرمال است ، با مقادیر مورد انتظار :

$$E(\hat{a}) = a \qquad , \qquad E(\hat{b}) = b$$

و واریانس های :

$$V(\hat{b}) = \frac{\sigma^{۲}}{s_{xx}} \qquad , \qquad V(\hat{a}) = \left(\frac{۱}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^{۲}}{s_{xx}}\right)\sigma^{۲}$$

که در آن:

σ^2 : واریانسِ باقیمانده های متوسط تعداد L اندازه گیری تکرار شده برای هر آماده سازی است.

اگر متغیر پاسخ $K \cdot L$ مرتبه در حالت پایه $(z = z_{.}, x = ۰)$ اندازه گیری شود ، اختلاف بین متوسط $\bar{y}_0$ مربوط به مقادیر $K \cdot L$ و عرض از مبدأ برآورد شده $\hat{a}$ از یک توزیع نرمال پیروی می کند با مقدار مورد انتظار :

$$E(\bar{y}_0 - \hat{a}) = E(\bar{y}_0) - E(\hat{a}) = a - a = 0$$

و واریانس :

$$V(\bar{y}_{.} - \hat{a}) = V(\bar{y}_{.}) + V(\hat{a}) = \frac{\sigma^{۲}}{K} + \left(\frac{۱}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^{۲}}{s_{xx}}\right)\sigma^{۲} = \left(\frac{۱}{K} - \frac{۱}{I \cdot J} - \frac{\bar{x}^{۲}}{s_{xx}}\right)\sigma^{۲}$$

وقتی که $(\bar{y}_{.} - \hat{a})$ توزیع نرمال است ، متغیر تصادفی :

$$U = \frac{\bar{y}_{.} - \hat{a}}{\sigma_{diff}}$$

از توزیع نرمال استاندارد پیروی کرده و نامساوی :

$$\frac{\bar{y}_{.} - \hat{a}}{\sigma_{diff}} \le u_{۰/۹۵}$$

با احتمال ۰/۹۵ برقرار است. چونکه σ^2_{diff} نامعلوم است می تواند بصورت زیر برآورد شود :

$$\hat{\sigma}^{۲}_{diff} = \left(\frac{۱}{K} + \frac{۱}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^{۲}}{s_{xx}}\right)\hat{\sigma}^{۲}$$

که در آن:

$\hat{\sigma}^2$: واریانسِ باقیماندهٔ برآورد شدهٔ تحلیل رگرسیون است که باید جایگزین و مورد استفاده قرار گیرد. متغیر تصادفی :

$$T(v) = \frac{\bar{y}_{.} - \hat{a}}{\hat{\sigma}_{diff}}$$

از توزیع t با $v = I \cdot J - ۲$ درجات آزادی پیروی می کند و نامساوی :

$$\frac{\bar{y}_{.} - \hat{a}}{\hat{\sigma}_{diff}} \le t_{۰/۹۵}(v)$$

یا

$$\bar{y}_{.} \le \hat{a} + t_{۰/۹۵}(v)\hat{\sigma}_{diff} = \hat{a} + t_{۰/۹۵}(v)\hat{\sigma}\sqrt{\frac{۱}{K} + \frac{۱}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^{۲}}{s_{xx}}}$$

که در آن:

$t_{۰/۹۵}(v)$: چندکِ ۹۵٪ با توزیع t با درجات آزادی ν و با احتمال ۰/۹۵ برقرار است.

طرف راست نامساوی مقدار بحرانی متغیر پاسخ است که بصورت زیر نمایش داده می شود :

$$y_c = \hat{a} + t_{۰/۹۵}(v)\hat{\sigma}\sqrt{\frac{۱}{K} + \frac{۱}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^{۲}}{s_{xx}}}$$

و مقدار بحرانی متغیر حالت خالص برابرست با :

$$x_c = \frac{y_c - \hat{a}}{\hat{b}} = t_{۰/۹۵}(v)\frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}}\sqrt{\frac{۱}{K} + \frac{۱}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^{۲}}{s_{xx}}}$$

عـبارات مشابهی وقتی سایر چندک های توزیع t مورد نظر است ، این مقادیر را توضیح می دهد.

به منظور تعیین کمینه مقدار قابل تشخیص x_d برای متغیر حالت خالص ، بررسی توزیع $\frac{(\bar{y} - \hat{a})}{\hat{\sigma}_{diff}}$ در حالت یکسان بودن مقدار حقیقی x برای متغیر حالت خالص با کمینه مقدار قابل تشخیص x_d برای متغیر حالت خالص ، $x = x_d$ ، ضروری است. تشخیص این حالت با احتمال $1-\beta$ الزامی است. برای مثال :

$$P\left[\frac{\bar{y} - \hat{a}}{\hat{\sigma}_{diff}} > t_{۰/۹۵}(v) \;\middle|\; x = x_d\right] = ۱ - \beta$$

یا

$$P\left[\frac{\bar{y}-\hat{a}}{\hat{\sigma}_{diff}} \le t_{۰/۹۵}(v) \;\middle|\; x = x_d\right] = \beta$$

اگر $x = x_d$ باشد ، مقدار مورد انتظار $\bar{y}$ برابر است با :

$$E(\bar{y}) = a + bx_d$$

و بنابراین:

$$E(\bar{y}-\hat{a}) = bx_d$$

با در نظر گرفتن اینکه:

$$V(\bar{y}-\hat{a}) = \sigma^{۲}_{diff}$$

برای وقتی $x = 0$ است.

$$P\left[\frac{\bar{y}-\hat{a}}{\hat{\sigma}_{diff}} \le t_{۰/۹۵}(v) \;\middle|\; x = x_d\right]$$

$$= P\left[\frac{(\bar{y}-\hat{a}) - bx_d + bx_d}{\hat{\sigma}_{diff}} \le t_{۰/۹۵}(v) \;\middle|\; x = x_d\right]$$

$$= P\left[\frac{\dfrac{\bar{y}-\hat{a}-bx_d}{\sigma_{diff}} + \dfrac{bx_d}{\sigma_{diff}}}{\dfrac{\hat{\sigma}_{diff}}{\sigma_{diff}}} \le t_{۰/۹۵}(v)\right]$$

$$= P\left[\frac{U+\delta}{\sqrt{\chi^{۲}(v)/v}} \le t_{۰/۹۵}(v)\right]$$

$$= P\left[T(v,\delta) \le t_{۰/۹۵}(v)\right]$$

چون $U = \dfrac{(\bar{y}-\hat{a}-bx_d)}{\sigma_{diff}}$ از توزیع نرمال استاندارد پیروی می نماید و $\dfrac{\hat{\sigma}_{diff}}{\sigma_{diff}}$ مستقل از U نیز از توزیع $\sqrt{\chi^{۲}(v)/v}$ پیروی می کند ، متغیر تصادفی $T(v,\delta)$ از توزیعِ نامرکزی t با v درجات آزادی و پارامتر نامرکزیتِ δ که برای $\alpha = ۰/۰۵$ از رابطهٔ $\delta = \delta(v,\alpha,\beta)$ یا سایر مقادیر مربوطه پیروی می کند ، در صورت لزوم مقدار پارامتر نامرکزیت در مورد توزیع نامرکزی t با v درجات آزادی تعیین می شود:

$$P\left[T(v,\delta) \le t_{1-\alpha}(v)\right] = \beta$$

از :

$$\delta = \frac{bx_d}{\sigma_{diff}}$$

مفهوم زیر برای کمینه مقدار قابل تشخیص متغیر حالت خالص به کار می رود :

$$x_d = \delta \frac{\sigma_{diff}}{b} = \delta \frac{\sigma}{b} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}}$$

برای پیش بینی ، برآوردهای b و σ در فرمول اعمال می شود تا کمینه مقدار قابل تشخیص توسط رابطهٔ زیر بدست آید :

$$\hat{x}_d = \delta \frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}}$$

مقدار بحرانی متغیر پاسخ y_c ، مجموع $\hat{a}$ و مضربی از $\hat{\sigma}$ است و مقدار بحرانی متغیر حالت خالص مضربی از $\frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}}$ است. بر طبق توصیه ها ، اگر مقادیر متغیر حالت خالص مربوط به حالت های مرجع با کوچکترین مقدار یعنی صفر مساوی باشد و α = ۰/۰۵ و K مقادیر زیر را داشته باشد:

- K = ۱ (تعداد یک آماده سازی برای اندازه گیری حالت واقعی) یا
- $K = J$ (تعداد آماده سازی ها برای اندازه گیری حالت واقعی برابر با این برای حالت های مرجع)

ضریب M از رابطهٔ زیر بدست می آید:

$$M = t_{.95}(v) \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}}$$

در مفاهیم مقادیر بحرانی ، فقط یک تابع برای تعداد حالت های مرجع ، I ، و تعداد آماده سازی های هر حالت مرجع ، J ، است. برای برخی موارد ضرایب M در جدول ب-۱ ارائه شده است.

جدول (ب-۱) – تعیین ضریب M

برای K = ۱					
M	$t_{.95}(v)$	$\sqrt{1 + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}}$	$I \cdot J$	J	I

۸/۵۲	۶/۳۱	۱/۳۵	۳	۱	۳
۲/۵۴	۲/۱۳	۱/۱۹	۶	۲	۳
۲/۹۷	۲/۳۵	۱/۲۶	۵	۱	۵
۲/۱۲	۱/۸۶	۱/۱۴	۱۰	۲	۵
۱/۸۶	۱/۷۳	۱/۰۷	۲۰	۴	۵
برای $K = J$					
M	$t_{۰/۹۵}(v)$	$\sqrt{\frac{I+۱}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^۲}{s_{xx}}}$	$I \cdot J$	J	I
۸/۵۴	۶/۳۱	۱/۳۵	۳	۱	۳
۲/۰۴	۲/۱۳	۰/۹۶	۶	۲	۳
۲/۹۷	۲/۳۵	۱/۲۶	۵	۱	۵
۱/۶۶	۱/۸۶	۰/۸۹	۱۰	۲	۵
۱/۰۹	۱/۷۳	۰/۶۳	۲۰	۴	۵

ب – ۲ حالت دوم – بستگی خطی انحراف معیار به متغیر حالت خالص

با فرضیه های ارائه شده در بند ۵- ۱ و در حالتی که انحراف معیار بطور خطی به متغیر حالت خالص وابسته است ، برآوردهای ضرایب رگرسیون $\hat{a}$ و $\hat{b}$ با توزیع نرمال است ، با مقادیر مورد انتظار :

$$E(\hat{a}) = a \qquad , \qquad E(\hat{b}) = b$$

و واریانس های :

$$V(\hat{a}) = \left(\frac{T_۳}{T_۱T_۳ - T_۲^۲}\right)\sigma^۲ = \left(\frac{۱}{T_۱} + \frac{\bar{x}_w^۲}{s_{xxw}}\right)\sigma^۲$$

$$V(\hat{b}) = \left(\frac{T_۱}{T_۱T_۳ - T_۲^۲}\right)\sigma^۲ = \frac{\sigma^۲}{s_{xxw}}$$

که در آن:

$\sigma^۲$: بصورتی تعریف شده است که $w_i\sigma^۲$ واریانس باقیمانده های متوسط L اندازه گیری تکرار شده برای آماده سازی i است.

اگر متغیر پاسخ $K \cdot L$ مرتبه در حالت پایه $(Z = z_{\cdot} \ , \ X = \cdot)$ اندازه گیری شود ، اختلاف بین متوسط $\bar{y}$ مربوط به مقادیر $K \cdot L$ و عرض از مبدأ برآورد شده $\hat{a}$ از یک توزیع نرمال پیروی می کند با مقدار مورد انتظار :

$$E(\bar{y} - \hat{a}) = E(\bar{y}) - E(\hat{a}) = a - a = \cdot$$

و واریانس :

$$V(\bar{y} - \hat{a}) = V(\bar{y}) + V(\hat{a}) = \frac{\sigma_{\cdot}^{۲}}{K} + \left(\frac{۱}{T_{۱}} + \frac{\bar{x}_{w}^{۲}}{s_{xxw}} \right) \sigma^{۲} = \sigma_{diff}^{۲}$$

$\sigma_{diff}^{۲}$ نامعلوم است اما می تواند بصورت زیر برآورد شود :

$$\hat{\sigma}_{diff}^{۲} = \frac{\hat{\sigma}_{\cdot}^{۲}}{K} + \hat{V}(\hat{a}) = \frac{\hat{\sigma}_{\cdot}^{۲}}{K} + \left(\frac{۱}{T_{۱}} + \frac{\bar{x}_{w}^{۲}}{s_{xxw}} \right) \hat{\sigma}^{۲}$$

که در آن:

$\hat{\sigma}_{\cdot}^{۲}$: نتیجهٔ معادلهٔ (۲۰) است و $\hat{\sigma}^{۲}$ واریانس باقیماندهٔ برآورد شده از تحلیل رگرسیونِ موزون است که باید جایگزین شده و مورد استفاده قرار گیرد.

در مقایسه با حالت اول ، مقدار بحرانی متغیر پاسخ برابرست با :

$$y_c = \hat{a} + t_{\cdot/۹۵}(v) \hat{\sigma}_{diff} = \hat{a} + t_{\cdot/۹۵}(v) \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_{\cdot}^{۲}}{K} + \left(\frac{۱}{T_{۱}} + \frac{\bar{x}_{w}^{۲}}{s_{xxw}} \right) \hat{\sigma}^{۲}}$$

و مقدار بحرانی متغیر حالت خالص برابرست با :

$$x_c = t_{\cdot/۹۵}(v) \frac{\hat{\sigma}_{diff}}{\hat{b}} = \frac{t_{\cdot/۹۵}(v)}{\hat{b}} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_{\cdot}^{۲}}{K} + \left(\frac{۱}{T_{۱}} + \frac{\bar{x}_{w}^{۲}}{s_{xxw}} \right) \hat{\sigma}^{۲}}$$

عبارات مشابهی وقتی سایر چندک های توزیع t مورد نظر است این مقادیر را توضیح می دهد.
این فرمولها شامل حالت انحراف معیار ثابت است که در آن تمامی وزن ها برابر با یک هستند ، $w_i = ۱$ برای $i = ۱,\ldots,I$ بطوریکه $T_{۱} = I \cdot J$ ، $\bar{x}_w = \bar{x}$ ، $s_{xxw} = s_{xx}$ و $\hat{\sigma}_{\cdot}^{۲} = \hat{\sigma}^{۲}$ است.
کمینه مقدار قابل تشخیصِ متغیر حالت خالص برابر است با :

$$x_d = \delta \frac{\sigma_{diff}}{b}$$

که برای $x = x_d$ داریم :

$$\sigma^{۲}_{diff,x_d} = V(\bar{y} - \hat{a} \mid x = x_d) = V(\bar{y} \mid x = x_d) + V(\hat{a})$$

برای پیش بینی ، برآوردهای b ، $\sigma^{۲}_{diff,x_d}$ ، $\hat{b}$ و رابطهٔ زیر :

$$\hat{\sigma}^{۲}_{diff,x_d} = \hat{V}(\bar{y} \mid x = x_d) + \hat{V}(\hat{a}) = \frac{\hat{\sigma}^{۲}(x_d)}{K} + \left(\frac{۱}{T_۱} + \frac{\bar{x}^{۲}_w}{s_{xxw}}\right)\hat{\sigma}^{۲}$$

در فرمول اعمال می شود بطوریکه کمینه مقدار قابل تشخیص متغیر حالت خالص توسط رابطهٔ زیر بدست می آید:

$$x_d = \frac{\delta}{b}\sqrt{\frac{\hat{\sigma}^{۲}(x_d)}{K} + \left(\frac{۱}{T_۱} + \frac{\bar{x}^{۲}_w}{s_{xxw}}\right)\hat{\sigma}^{۲}}$$

چـون $\hat{\sigma}^{۲}(x_d)$ به مقدار x_d که هـنوز محاسـبه نشده ، بستگی دارد ، روش اجـراییِ تکراری بند ۵ – ۳ – ۵ باید مورد استفاده قرار گیرد.

پیوست پ
مثال ها
(اطلاعاتی)

پ – ۱ مثال ۱

محتوی جیوه از مواد نباتی (بر حسب نانو گرم بر گرم[۱]) توسط طیف نمایی جذب اتمی[۲] مورد اندازه گیری قرار گرفت. هر نمونه با استفاده از فنِ ریز موج[۳] تجزیه گردید و در محلول اسید نیتریک/ دی کرومات پتاسیم قرار داده شد. این محلول ها از طریق سیستم واریانِ کاهش بخار سرد[۴] عبور و به سیستم تمرکز با صفحهٔ طلا اندود[۵] قبل از اندازه گیریهای تکراری جذب اتمی هدایت شدند و سپس مورد بررسی قرار گرفتند. بمنظور برآورد تابع کالیبراسیون و تعیین قابلیتِ تشخیص ، هر یک از شش نمونه های مرجع که بیانگر غلظت شاهد ($x = ۰$) و غلظت های خالص

---

[1] - 1 part per billion (ppb) = $10^{-۹}$ g/g = 1 ng/g

۱- استفاده از آن نهی شده اشت.

[2] - Atomic Absorbtion Spectroscopy

[3] - Micrwave (MLS-1200) technique

[4] - Varian VGA-76 cold vapour reduction system (MCA-90)

[5] - Gold-Plated foil concentration system (MCA-90)

$x = ۰/۲ \quad ng/g$ ، $x = ۰/۵ \quad ng/g$ ، $x = ۱ \quad ng/g$ ، $x = ۲ \quad ng/g$ و $x = ۳ \quad ng/g$ هستند در سه نوبت آماده شده و هر نمونهٔ آماده شده یکبار مورد اندازه گیری قرار گرفت. بنابراین $I = ۶$ ، $J = ۳$ و $L = ۱$ است.

فرض می شود فرضیه ها در مورد خطی بودن تابع کالیبراسیون ، انحراف معیار ثابت و توزیع نرمال مربوط به متغیر پاسخ برقرار بوده و α و β از قبل ثابت و برابر با $\alpha = \beta = ۰/۰۵$ باشند.

برای تعیین غلظت جیوه در مادهٔ مورد آنالیز ، دو رویکرد متفاوت تحت بررسی قرار می گیرد :

الف) یک اندازه گیری انجام شود و یا

ب) سه نمونه برای اندازه گیری آماده شود و هر یک از آنها یکبار اندازه گیری شود ($K = ۳$ و $L = ۱$) و متوسط $\bar{y}_a$ از مقادیر مشاهده شده به عنوان نتایج اندازه گیری مورد استفاده قرار گیرد.

نتایج آزمایش کالیبراسیون در جدول پ-۱ ارائه گردیده است.

جدول (پ-۱) – نتایج کالیبراسیون آزمایشی برای تعیین محتوی جیوه در غذا و دارو

نمونهٔ مرجع i	غلظت خالص جیوه x_i ng/g	جذب y_{ij}		
۱	۰	۰/۰۰۳	-۰/۰۰۱	۰/۰۰۲
۲	۰/۲	۰/۰۰۴	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵
۳	۰/۵	۰/۰۱۱	۰/۰۱۱	۰/۰۱۲
۴	۱	۰/۰۲۳	۰/۰۲۳	۰/۰۲۳
۵	۲	۰/۰۴۸	۰/۰۴۷	۰/۰۴۸
۶	۳	۰/۰۷۱	۰/۰۷۲	۰/۰۷۲

تحلیل های آماری نتیجه می دهد که :

$$\bar{x} = ۱/۱۱۶۷ \quad ng/g$$

$$s_{xx} = ۲۰/۴۲۵$$

$$\hat{a} = ۹/۹۹۵۹ \times 10^{-5}$$

$$\hat{b} = ۰/۰۲۳۷۴$$

$$\hat{\sigma} = ۱/۱۰۹۹ \times 10^{-3}$$

و چون $v = N - ۲ = ۱۶$ ، لذا

$$t_{۰/۹۵}(v) = t_{۰/۹۵}(۱۶) = ۱/۷۴۶$$

$$\delta(v,\alpha,\beta) = \delta(۱۶ \ , \ ۰/۰۵ \ , \ ۰/۰۵) = ۳/۴۴۰$$
$$(۲ \ t_{۰/۹۵}(v) = ۳/۴۹۲)$$

نتایج رویکرد الف بشرح زیر است:

مقدار بحرانی متغیر پاسخ برابر با $y_c = ۰/۰۰۳۰۵$ است ، (به معادلهٔ (۵) رجوع شود).

مقدار بحرانی غلظت خالص برابر با $x_c = ۰/۰۸۶ \ ng/g$ است ، (به معادلهٔ (۶) رجوع شود).

کمینه غلظت خالص قابل تشخیص $x_d = ۰/۱۷۳ \ ng/g$ است ، (به معادلهٔ (۷) رجوع شود).

بنابراین

- کوچکترین مقدار جذب برابر است با $y_c = ۰/۰۰۳۰۵$ یعنی (مقدار بحرانی متغیر پاسخ) و می تواند تفسیر شود که از نمونه ای با غلظت خالص جیوه بزرگتر از غلظت شاهد حاصل شده است.
- کوچکترین غلظت خالص جیوه در نمونه برابر است با $x_d = ۰/۱۷۳ \ ng/g$ یعنی (کمینه مقدار قابل تشخیصِ غلظت خالص) و می تواند (با احتمال $\beta = ۰/۹۵$ -۱) از غلظت شاهد متمایز شود.

نتایج رویکرد ب بشرح زیر می باشد :

مقدار بحرانی متغیر پاسخ برابر با $y_c = ۰/۰۰۲۳۰$ است ، (به معادلهٔ (۵) رجوع شود).

مقدار بحرانی غلظت خالص برابر با $x_c = ۰/۰۵۵ \ ng/g$ است ، (به معادلهٔ (۶) رجوع شود).

کمینه غلظت خالص قابل تشخیص $x_d = ۰/۱۱۰ \ ng/g$ است ، (به معادلهٔ (۷) رجوع شود).

پ – ۲ مثال ۲[1]

مقدار تولوئن در استخراج های ۱۰۰ میکرو لیتری با استفاده از کروماتوگرافی گازی که با طیف سنج جرمی دارای اشتراک است (GC/MS) ، مورد اندازه گیری قرار گرفت. نمونه های ۱۰۰ میکرو لیتری (μl) به سیستم کروماتوگرافی گاز/ اسپکترومتر جرمی تزریق گردید. شش نمونهٔ مرجع حاوی تولوئن در مقادیر معلوم در گسترهٔ ۴/۶ پیکوگرم (Pg) بر ۱۰۰ میکرو لیتر (μl) تا ۱۵۰۰۰ پیکوگرم (Pg) بر ۱۰۰ میکرو لیتر (μl) مورد استفاده قرار گرفت. هر نمونه تزریق شد و چهار دفعه اندازه گیری شد. نتایج اندازه گیری در جدول پ-۲ آورده شده است.

[1] - D.M. Rocke and S. Lorenzato. A two-component model for measurement error in Analytical Chemistry. Technometrics, 1995,37, pp. 181-182.

نگاهی به نمایش ترسیمی نتایج اندازه گیری نشان می دهد رابطهٔ بین مقدار تولوئن و متغیر پاسخ (ناحیهٔ قله[1]) بطور رضایتبخشی خطی است و انحراف معیار ناحیهٔ قله بطور خطی به مقدار تولوئن بستگی دارد. با فرضیه های اضافی در مورد توزیع نرمال متغیر پاسخ ، قابلیت تشخیص می تواند طبق بند ۵ – ۳ تعیین شود.

[1] - Peak area

جدول (پ – ۲) – نتایج کالیبراسیون آزمایشی برای مقدار تولوئن در استخراج ۱۰۰ میکرو لیتری

(۱)	(۲)	(۳)				(۴)	(۵)	(۶)	(۷)
نمونهٔ مرجع	مقدار خالص تولوئن	ناحیهٔ قله				انحراف معیار تجربی	انحراف معیار پیش بینی شدهٔ تکرارها		
i	x_i $Pg/۱۰۰\ \mu l$	y_{ij}				s_i	۱ $\hat{\sigma}_{۱i}$	۲ $\hat{\sigma}_{۲i}$	۳ $\hat{\sigma}_{۳i}$
۱	۴/۶	۲۹/۸۰	۱۶/۸۵	۱۶/۶۸	۱۹/۵۲	۶/۲۰	۴/۵۶	۵/۱۷	۵/۱۵
۲	۲۳	۴۴/۶۰	۴۸/۱۳	۴۲/۲۷	۳۴/۷۸	۵/۶۵	۷/۰۷	۷/۹۳	۷/۹۲
۳	۱۱۶	۲۰۷/۷۰	۲۲۲/۴۰	۱۷۲/۸۸	۲۰۷/۵۱	۲۱/۰۲	۱۹/۷۳	۲۱/۸۷	۲۱/۸۸
۴	۵۸۰	۸۹۴/۶۷	۸۲۱/۳۰	۷۷۳/۴۰	۹۳۶/۹۳	۷۳/۱۹	۸۲/۹۱	۹۱/۴۳	۹۱/۵۷
۵	۳۰۰۰	۵۳۵۰/۶۵	۴۹۴۲/۶۳	۴۳۱۵/۷۹	۳۸۷۹/۲۸	۶۵۲/۹۸	۴۱۲/۴۶	۴۵۴/۲۲	۴۵۵/۰۲
۶	۱۵۰۰۰	۲۰۷۱۸/۱۴	۲۴۷۸۱/۶۱	۲۲۴۰۵/۷۶	۲۴۸۶۳/۹۱	۲۰۰۵/۰۲	۲۰۴۶/۵۴	۲۲۵۳/۱۴	۲۲۵۷/۲۳

در روش اجراییِ برآورد c و d یک تحلیل رگرسیون خطیِ موزونِ تکراری که توابع رگرسیون خطیِ برآورد شدهٔ زیر را ایجاد می کند بر طبق بند (۵-۳-۲) انجام می شود:

تکرار اول : $\hat{\sigma}_{۱i} = ۳/۹۳۳۲۳ + ۰/۱۳۶۱۷۴\, x_i$

تکرار دوم : $\hat{\sigma}_{۲i} = ۴/۴۸۲۸۴ + ۰/۱۴۹۹۱۱\, x_i$

تکرار سوم : $\hat{\sigma}_{۳i} = ۴/۴۶۲۲۸ + ۰/۱۵۰۱۸۵\, x_i$

انحراف معیارهای پیش بینی شدهٔ متناظر در ستونهای ۵ تا ۷ در جدول پ-۲ ارائه شده است. پس از سومین تکرار نتایج بگونه ای پایدار شده اند که تابع مربوط به تکرار سوم می تواند به عنوان نتیجهٔ قسمت اول روش اجراییِ برآورد کردن مورد استفاده قرار گیرد. به عبارت دیگر:

$$\hat{\sigma}(x) = ۴/۴۶۲۲۸ + ۰/۱۵۰۱۸۵\, x$$

$$\hat{\sigma}_{۰} = ۴/۴۶۲۲۸$$

پارامترهای a و b مربوط به تابع کالیبراسیون بوسیلهٔ یک تحلیل رگرسیون خطی موزون بر طبق بند ۵-۳-۳ با y_{ij} از ستون ۳ بعنوان مقادیر متغیر وابسته و x_i از ستون ۲ بعنوان مقادیر متغیر مستقل و وزن های زیر برآورد می شوند :

$$w_i = \frac{۱}{\hat{\sigma}^{۲}(x_i)} = \frac{۱}{(۴/۴۶۲۲۸ + ۰/۱۵۰۱۸۵ x_i)^{۲}}$$

این تحلیل رگرسیون ، موارد زیر را نتیجه می دهد:

$$T_{۱} = J \sum_{i=۱}^{I} w_i = ۰/۲۲۳۳۰۶$$

$$\bar{x}_w = ۱۵/۵۶۶۹$$

$$S_{xxw} = ۶۰۶/۲۲۴$$

$$\hat{a} = ۱۲/۲۱۸۵$$

$$\hat{b} = ۱/۵۲۷۲۷$$

$$\hat{\sigma}^{۲} = ۱/۰۵۹۵۴$$

$$v = N - ۲ = ۲۲$$

$$t_{۰/۹۵}(v) = t_{۰/۹۵}(۲۲) = ۱/۷۱۷$$

بنابراین برای K = ۱ ، موارد زیر بدست می آید :

مقـدار بحـرانی متـغـیر پاسـخ برابر با $y_c = ۲۰/۸۲$ است ، (به معـادلهٔ (۲۴) رجوع شود).

مقدار بحرانی میزان تولوئن خالص در استخراج ۱۰۰ میکرو لیتری برابر با $x_c = ۵/۶۳ \ Pg$ است ، (به معادلهٔ (۲۵) رجوع شود).

کمینه مقدار قابل تشخیص بطور تکراری بشرح زیر محاسبه می شود :

بـرای $\alpha = \beta = ۰/۰۵$ ، داریـم $\delta(v,\alpha,\beta) = \delta(۲۲ \ , \ ۰/۰۵ \ , \ ۰/۰۵) = ۳/۳۹۷$ (به جـدول ۱ رجـوع شـود) و با $\hat{\sigma}(x_d)_{.} = \hat{\sigma}_{.}$ ، اولـیـن مـقـدار بـرای x_d برابر با $x_{d.} = ۱۱/۱۳۹$ است ، (به معادلهٔ (۲۹) رجوع شود) . در ادامه $\hat{\sigma}(x_d)_{۱} = ۶/۱۳۵۲$ و $x_{d۱} = ۱۴/۵۵۳$ حاصـل می شـونـد. با $\hat{\sigma}(x_d)_{۲} = ۶/۶۴۷۹$ ، تکـرار دوم منـجـر به $x_{d۲} = ۱۵/۶۲۷ \ Pg/۱۰۰\mu l$ مـی شـود و با $\hat{\sigma}(x_d)_{۳} = ۶/۸۰۹۲$ نـهـایـتـاً $x_d = x_{d۳} = ۱۵/۹۶۷ \ Pg/۱۰۰\mu l$ حاصل می شود.

کوچکترین ناحیهٔ قله که می تواند تعبیر شود از یک نمونه با غلظت تولوئنِ خالص ، بزرگتر از غلظتِ شاهد ناشی شده است ، برابر با $y_c = ۲۰/۸۲$ یعنی مقدار بحرانی متغیر پاسخ است .

کوچکترین مقدار خالص تولوئن در یک نمونهٔ استخراج ۱۰۰ میکرولیتری که می تواند (با یک احتمالِ $۱ - \beta = ۰/۹۵$) از غلظت شاهد متمایز شود ، برابر با $x_d = ۱۵/۹۷ \ Pg/۱۰۰\mu l$ یعنی کمینه مقدار قابل تشخیص غلظت تولوئن خالص است .

پیوست ت

کتابنامه

(اطلاعاتی)

1- Draper N.R. and Smith H. Applied Regression Analysis. Whley, New York, 1981.

2- Montgomery D.C. and Peck E.A. Introduction to Linear Regression Analysis.Wiley, New York,1992.

3- Currie L.A. Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Qualification Capabilities. IUPAC Recommendations 1995. Pure and Applied Chemistry, 67, 1995, pp. 1699-1723.

ICS: 03.120.30 ; 17.020

صفحه : ۳۵