



شرکت پردازش بنیان شهر



مرکز آموزش بازرگانی

ارزشیابی عدم قطعیت اندازه گیری در آزمایشگاهها

تهیه و تنظیم :
احمد فیض

محتوا

- ۵- عدم قطعیت در آزمون های شیمی
- ۵-۱ نمونه آزمون تهیه استاندارد کالیبراسیون
- ۵-۲ نمونه تعیین کادمیوم آزاد شده از ظروف سرامیکی به کمک طیف سنجی جذب اتمی
- ۶- رویکرد عدم قطعیت از بالا به پایین استفاده از داده های تکرارپذیری
- ۶-۱ نمونه عدم قطعیت میکروبیولوژی مواد
- ۶-۲ نمونه عدم قطعیت در آزمون خودرو
- ۶-۳ عدم قطعیت نمونه برداری
- ۷- نمونه ای دیگر، عدم قطعیت در آزمون تعیین محتوای گوشت

- ۱- تعاریف، معرفی و تشریح عدم قطعیت
- ۲- برآورد عدم قطعیت قدم به قدم :
- ۲-۱ - منابع عدم قطعیت
- ۲-۲ - توزیع احتمال
- ۲-۳ - عدم قطعیت استاندارد
- ۲-۴ ضریب حساسیت
- ۲-۵ - سهم عدم قطعیت
- ۲-۶ - عدم قطعیت مرکب
- ۲-۷ - عدم قطعیت بسط یافته
- ۳- عدم قطعیت نسبی
- ۴- تشریح درجه آزادی

مقدمه

- در ارزیابی های اولیه جهت اعتباردهی آزمایشگاه توسط موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران ، (تایید صلاحیت) تنها مولفه مورد نظر جهت تعیین بهترین توان اندازه گیری درستی دستگاه مرجع بود که تحت عنوان ”دقت کاری“ درج می شد.



ردیف	کمیت/ تجهیز	گستره	دقت (درستی تجهیز/ تولرانس ماده مرجع)
۱	اندازه گیری با میکرومتر	0~75 mm	0.01 mm
۲	حجم سنجی	10 to 1000 mL	0.5 mL
۳	pH	0 to 14 pH	0.2 pH
۴

- ولی مولفه های دیگر در این دقت یابی نادیده گرفته می شد.
- به این ترتیب مجموعه مولفه های تاثیرگذار بر پراکندگی داده های ناشی از آزمایش در یک تجزیه تحلیل آماری و منطقی وارد جدول ارائه توانمندی آزمایشگاهها در اعتباردهی شد.

چرا عدم قطعیت

- هرگز نمی‌توان به مقدار واقعی یک اندازه گیری رسید
- مثال؟

چند تعریف مهم اندازه شناسی



۱- دقت Precision

- میزان نزدیکی داده ها نسبت به همدیگر

Ref. weight	Data				
Unknown	5.1	5.0	4.8	5.3	4.9

۲- گرایش (Bias)

- فاصله ی میانگین داده ها تا مقدار واقعی



Ref. weight	Data				
5.00 g	5.1	5.0	4.8	5.3	4.9
Average=5.02					
Bias-5.02-5.00= +0.02					

- ۱- دقت اندازه گیری Precision

- میزان نزدیکی داده ها نسبت به همدیگر

- ۲- گرایش / صحت اندازه گیری (Bias)

- - فاصله ی میانگین داده ها تا مقدار واقعی

- ۳- درستی اندازه گیری (Accuracy)

- میزان توافقی نزدیکی داده ها تا مقدار واقعی

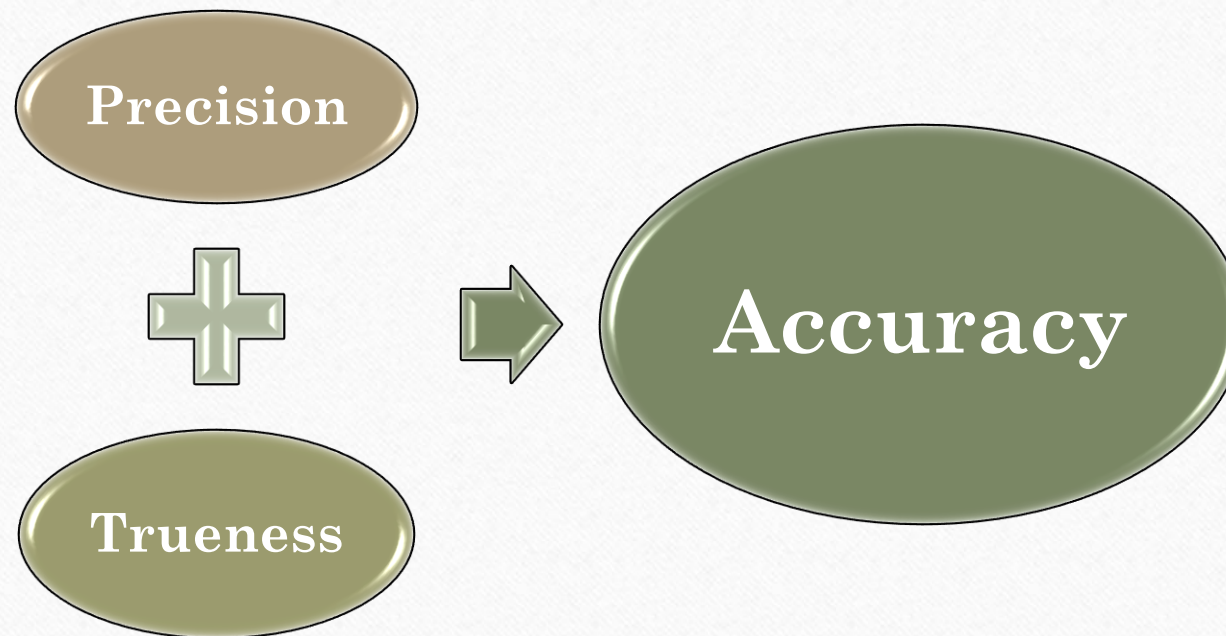
صحت Trueness

نزدیکی بین میانگین حاصل از تعداد نامتناهی مقدار کمیت اندازه گیری شده و مقدار کمیت واقعی از یک اندازه ده.

درستی Accuracy

دقت و صحت توأمآ با یکدیگر درستی را تشکیل می دهند.

داده های حاصل از اندازه گیری به یکدیگر نزدیک باشند و نزدیک به مقدار واقعی



دقت چگونه به دست می آید؟

با استفاده از محاسبه ی انحراف استاندارد

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

- $$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}}$$

- و واریانس s عبارت است از انحراف استاندارد به توان 2

- $$\left(s = \sigma^2 = \frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1} \right)$$

- به عبارت بهتر: انحراف استاندارد تجربی عبارت است از جذر واریانس

تکرار پذیری

Repeatability

شرایط تکرار پذیری :

- همان روند آزمایش
- همان آزمایشگر
- همان دستگاه اندازه گیری
- همان شرایط محیطی و همان محل
- تکرار در فاصله زمانی کوتاه

مثال

- فرض می شود که در یک آزمایش اندازه گیری ولتاژ با تکرار مقایسه ی دستگاه با مقدار مرجع $50V$ ، نتایج زیر حاصل شده است .

REF.	DATA															
۵۰	۵۶	۵۰	۵۲	۵۱	۴۸	۵۰	۵۱	۵۹	۵۲	۵۰	۵۶	۵۱	۴۵	۵۲	۴۸	۵۱

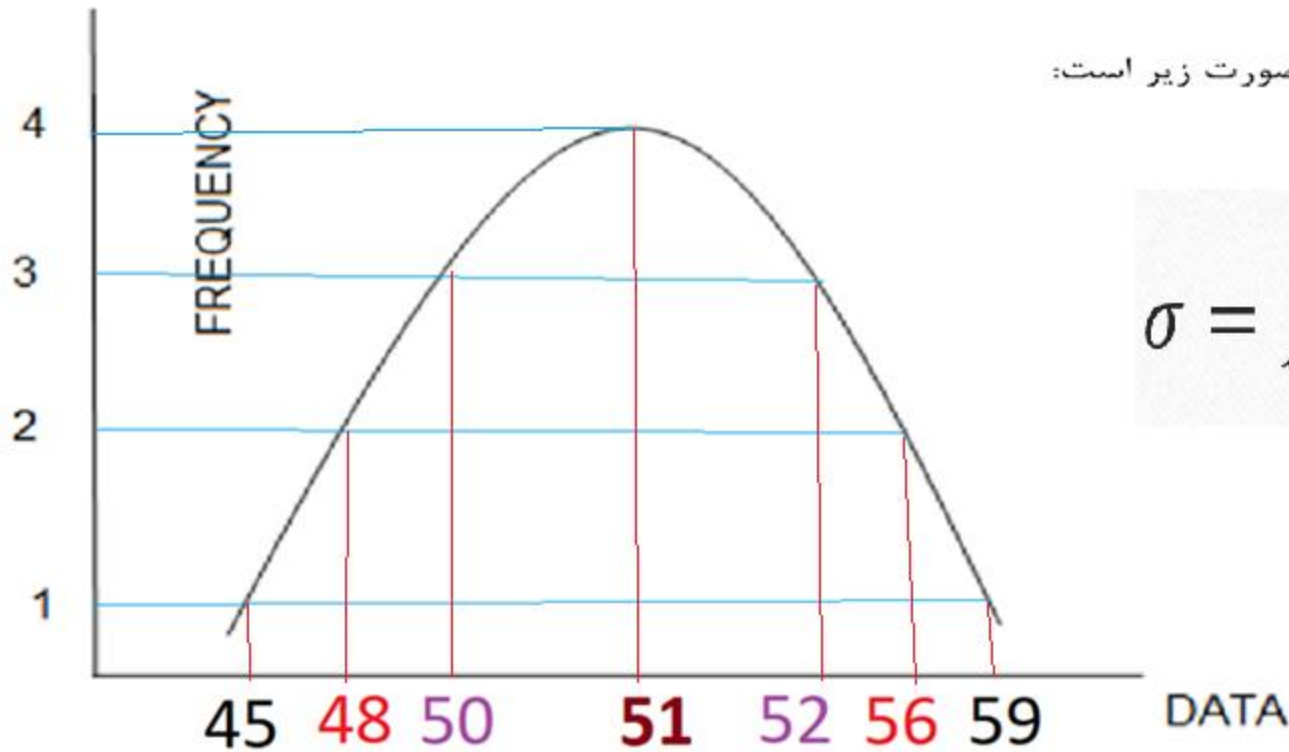
دقت فرایند اندازه گیری را به دست آورید.

مقدار عددی دقت چگونه به دست می آید؟

بر اساس دانسته های آماری، یکی از راههای به دست آوردن پراکندگی ناشی از داده ها (دقت) ، توسط انحراف استاندارد به صورت زیر به دست می آید:

- ۱- ردیف کردن از کوچک به بزرگ داده ها و به دست آوردن فراوانی تکرار هر داده
- ۲- رسم نمودار داده های حاصل

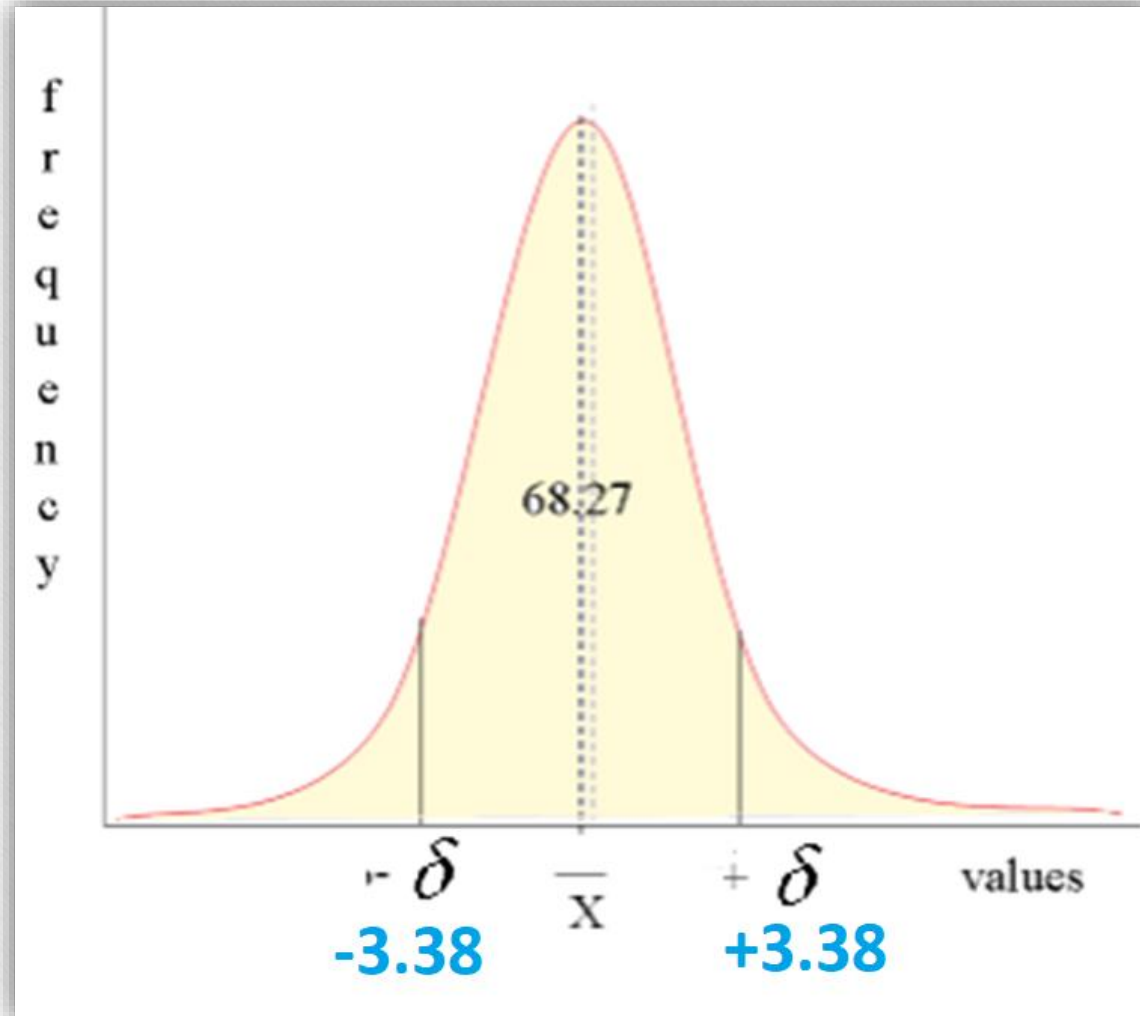
1	2	3	4	3	2	1									
45	48	48	50	50	50	51	51	51	51	52	52	52	56	56	59



رابطه آماری انحراف استاندارد تجربی به صورت زیر است:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}}$$

X(i)	Average	(X(i)-Ave.)	(X(i)-Ave.) ²
۴۵	۵۱,۳۷۵	-۶,۳۷۵	۴۰,۶۴
۴۸	۵۱,۳۷۵	-۳,۳۷۵	۱۱,۳۹
۴۸	۵۱,۳۷۵	-۳,۳۷۵	۱۱,۳۹
۵۰	۵۱,۳۷۵	-۱,۳۷۵	۱,۸۹۰
۵۰	۵۱,۳۷۵	-۱,۳۷۵	۱,۸۹
۵۰	۵۱,۳۷۵	-۱,۳۷۵	۱,۸۹
۵۱	۵۱,۳۷۵	-۰,۳۷۵	۰,۱۴
۵۱	۵۱,۳۷۵	-۰,۳۷۵	۰,۱۴
۵۱	۵۱,۳۷۵	-۰,۳۷۵	۰,۱۴
۵۱	۵۱,۳۷۵	-۰,۳۷۵	۰,۱۴
۵۲	۵۱,۳۷۵	۰,۶۲۵	۰,۳۹
۵۲	۵۱,۳۷۵	۰,۶۲۵	۰,۳۹
۵۲	۵۱,۳۷۵	۰,۶۲۵	۰,۳۹
۵۶	۵۱,۳۷۵	۴,۶۲۵	۲۱,۳۹
۵۶	۵۱,۳۷۵	۴,۶۲۵	۲۱,۳۹
۵۹	۵۱,۳۷۵	۷,۶۲۵	۵۸,۱۴
جمع توان ۲			۱۷۱,۷۵
تقسیم بر n-1			۱۱,۴۵
رادیکال عبارت			۳,۳۸



مثال ۲:

توان ۲ اختلاف بین داده ها و میانگین	اختلاف بین داده ها و میانگین	میانگین داده ها	داده های تکرار
0.0006	0.08	5.02	5.1
0.0004	-0.02		5
0.0484	-0.22		4.8
0.0784	0.28		5.3
0.0144	-0.12		4.9
0.142	جمع توان ۲ ها		
0.0355	تقسیم بر تعداد تکرار منهای یک (۴)		
0.192	رادیکال جواب		
±0.19			پراکندگی ناشی از تکرار

STDEV(B5:B9)

0.19235384 = **0.2**

Ref. weight	Data				
5.00 g	5.1	5.0	4.8	5.3	4.9
Average=5.02					
Standard deviation= ± 0.2 g					
And Bias=-0.02 g					

احتمال ۶۸,۳٪ یعنی از هر ۱۰۰۰ آزمایش، ۶۸۳ داده در زیر سطح منحنی در بازه $\pm \delta$ قرار می گیرد

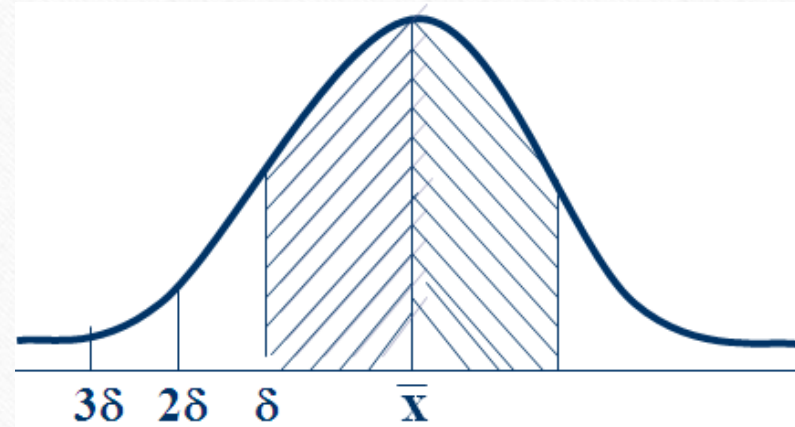
فاصله پوششی آماری

Statistical coverage interval

- یک فاصله که برای آن باید یک سطح اطمینان که حداقل بخش مشخصی از جامعه را در برمی گیرد، بیان شود.
- ضریب اطمینان – Confidence Coefficient = ضریبی است که سطح اطمینان – Confidence Level
یک فاصله آماری حول مقدار میانگین بدست آمده را برحسب درصد تعیین می نماید

ضرایب انحراف معیار استاندارد

ضرایب انحراف معیار استاندارد	درصد اطمینان
± 1	68.3
± 2	95.4
± 3	99.7
± 1.65	90.0
± 1.96	95.0
± 2.58	99.0



Ref. weight	Data				
5.00 g	5.1	5.0	4.8	5.3	4.9
Average=5.02					
Standard ± 0.2 g deviation= (68.3%)			$2*0.2=0.4g$ (95%)		
And Bias=-0.02 g					

احتمال ۹۵٪ یعنی از هر ۱۰۰۰ آزمایش، ۹۵۰ داده در زیر
سطح منحنی در بازه $\pm 2\sigma$ قرار می گیرد

تجدید پذیری

Reproducibility

• شرایط تغییر یافته ممکن است شامل موارد زیر باشد :

• - اصول اندازه گیری

• - روش اندازه گیری

• - آزمایش کننده

• - دستگاه اندازه گیری

• - محل

• - شرایط بکار گیری

• - زمان

واما تعریف عدم قطعیت

عدم قطعیت (اندازه گیری)

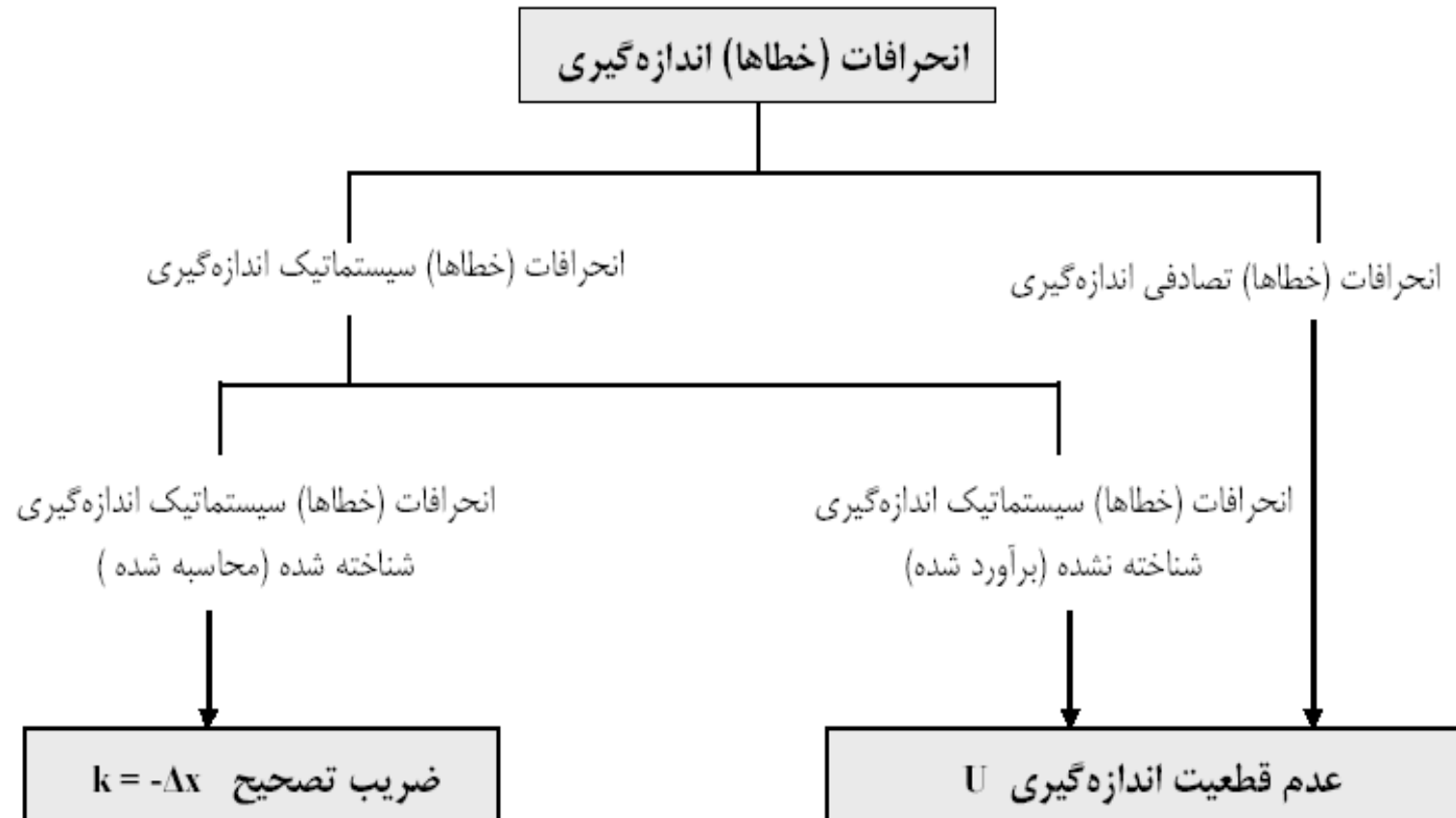
- **Uncertainty (of measurement)**
- پارامتری وابسته به نتیجه یک اندازه گیری که پراکندگی مقادیری را مشخص میکند که بطور معقول میتوان به اندازه ده نسبت داد.
- **نکته** : واژه عدم قطعیت اندازه گیری به معنای شک در باره اعتبار یک اندازه گیری نمی باشد ، بلکه به معنای افزایش اطمینان در اعتبار نتایج اندازه گیری می باشد.

منابع عدم قطعیت – Uncertainty Sources

- عدم قطعیت در نتایج ممکن است از منابع زیادی ناشی گردد ، به عنوان مثال :
- - **تکرار** پذیری (خطا های **تصادفی**) ، تاثیرات شرایط **محیطی** ، **عدم قطعیت** در ارتباط با ”تجهیزات، سنجه ها یا استانداردهای مرجع“ ، تفکیک پذیری در تجهیزات اندازه گیری ، و اختلاف های به دست آمده از داده های کالیبراسیون دستگاه اندازه گیری

- جهت دخالت منابع عدم قطعیت لازم است که منابع تاثیر گذار بجز تاثیر درستی تجهیز مرجع نیز شناسایی شده و برآورد شوند، فعالیتی که در ارائه دقت کاری در ابتدای زمان اخذ صلاحیت توسط موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی دیده نشده بود .
- برای درک بیشتر مولفه های تاثیر گذار به اسلاید صفحه بعد رجوع می شود

تعاریف - نتایج اندازه گیری



Environmental Errors خطاهای محیطی

Temperature دما

Humidity رطوبت

Pressure فشار

Vibration ارتعاشات

Magnetic field

میدان مغناطیسی

Electrostatic field

میدان الکترواستاتیکی

Instrumental Errors خطاهای دستگاهی

Leveling تراز کردن

Zeroing صفر کردن

Wearing فرسودگی

Hysteresis پسماند

Loading بارگذاری

Random Errors خطاهای تصادفی

Draft جریان هوا

Radiation تشعشعات

Dirt آلودگی (گرد و غبار)

Noise سر و صدا (پارازیت)

Readability قابلیت خواندن

Observational Errors خطاهای شخصی (چشمی)

Parallax پارالاکس

Interpolation درون یابی

مولفه های عدم قطعیت

- همانطور که گفته شد تعریف خطا به صورت زیر مطرح می شود:
- Error=reading-actual

$$E = \bar{x} - s$$

- مقدار خوانده شده "خطاهای ناشناخته" خود را دارد و مقدار استاندارد هم "خطاهای ناشناخته" خود را:

- این ” خطاهای ناشناخته“ معادل ” مولفه های عدم قطعیت“ در یک آزمون / کالیبراسیون می باشند.

- ولی این منابع خطا به تنهایی نمی توانند مستقیما به عنوان مولفه استاندارد عدم قطعیت محسوب شوند

- بلکه باید فعالیت هایی روی آنها انجام داد.

- چگونه ؟

شناسایی پارامترهای تاثیرگذار (پراکندگی ها) (عدم قطعیت
کالیبراسیون فشارسنج مرجع، مقدار ناپایداری کوره....)

نرمالایز کردن هر يك از آنها

ترکیب مولفه ها با هم

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2}$$

محاسبه عدم قطعیت

- برای بدست آوردن هر یک از مولفه های عدم قطعیت، پراکندگی ها را پیدا کرده و به مولفه عدم قطعیت تبدیل می نماییم.

ستون سوم	ستون دوم	ستون اول
سهم عدم قطعیت هر مولفه	نرمالایز کردن مولفه ها	شناسایی مولفه ها
u1	1*	1
u2	2*	2
u3	3*	3

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2}$$

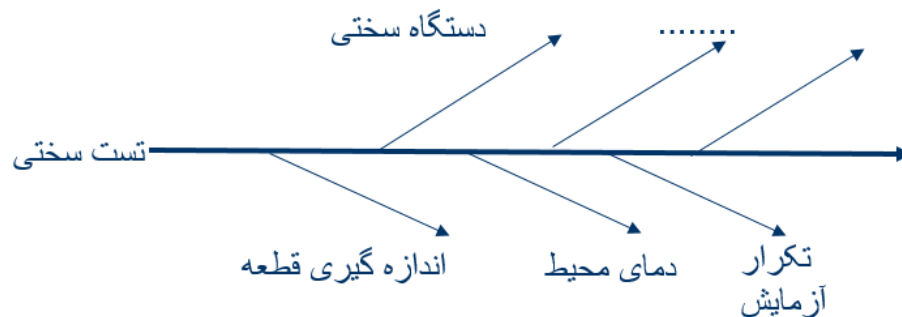
جدول بودجه عدم قطعیت

- جدولی است که به صورت **پله** به **پله** مولفه های **پراکندگی** های به دست آمده را به مولفه های عدم قطعیت **استاندارد** تبدیل می کند، به طوری که بتوان در نهایت مجموعه ای از مولفه ها را داشت که بتوان به صورت **برداری** با هم **جمع** کرد و عدم قطعیت **مرکب** را به دست آورد

ردیف	عنوان مولفه	طریقه استخراج	مقدار مولفه	توزیع احتمال	تبدیل به مولفه استاندارد	مولفه استاندارد U(i)
			Δx			
۱	---	---	---	---	---	---

ستون اول : شناسایی منابع عدم قطعیت

- ساده ترین راه جهت شناسایی منابع عدم قطعیت همان رابطه کمی بین اندازه گیری شونده و پارامترهای مربوطه می باشند.
- هر کدام از پارامترها می توانند بعنوان یک منبع صریح مورد بررسی قرار گیرند
- علاوه بر این بسیاری از پارامترها ممکن است به طور صریح در اندازه گیری کمیت مطرح نگردند ، ولی تاثیرات ضمنی آنها باید بعنوان منابع عدم قطعیت مدنظر قرار گیرند.
- بهترین راه یافتن مولفه های و منابع عدم قطعیت رسم دیاگرام علل و معلول – Fish Bone – می باشد.



محاسبه عدم قطعیت

- عدم قطعیت را می توان به دو صورت زیر برآورد نمود
- الف – به صورت انحراف استاندارد حاصل شده از یک سری نتایج که از توزیع آماری خاصی پیروی مینمایند-
Type A
- ب- به صورت بازه یک فاصله اطمینان که حاصل ارزیابی از یک توزیع احتمال مفروض یا بر اساس تجارب یا سایر اطلاعات باشد- Type B

۱. پراکندگی از تکرارپذیری آزمایش

- اولین مولفه کمی که برای کلیه آزمایش ها کاربرد دارد و شاید بتوان گفت که بیشتر خطاهای تصادفی را کاهش می دهد ، مولفه تکرار پذیری آزمایش است.
- در اکثر آزمایشات تنها مولفه Type A همین مولفه ذکر شده می باشد.:

گفتیم که پراکندگی ناشی از تکرار با انحراف استاندارد به دست می آید که رابطه آن هم طبق معادلات آماری مجذور واریانس بود

$$\bar{x} = \frac{\sum xi}{n}$$

$$S = \frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2$$
$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

- فرض می شود که در یک آزمایش توزین با پنج بار آزمایش نتایج زیر حاصل شده است .

NO.	1	2	3	4	5
Xi	54.5 g	54.3 g	54.5 g	54.4 g	54.5 g

- در صورتی که مقدار میانگین آن محاسبه شده و نمودار دو بعدی **فراوانی** بر حسب **مقدار** رسم شود ، موارد زیر حاصل می شود

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{54.5 + 54.3 + 54.5 + 54.4 + 54.5}{5} = 54.44$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{5-1} \sum_{i=1}^5 (x_i - 54.44)^2} = 0.089 \approx 0.09$$

$$\Rightarrow x = \bar{x} \pm s(\text{prob. } 68.3\%)$$

$$\Rightarrow x = 54.44 \pm 0.09$$

توجه : برای تبدیل این احتمال به سطح اطمینان ۹۵% چه باید کرد؟

توزین نرمال توزیع لاپلاس - گوس

normal distribution, Laplace, Gauss distribution

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

$-\infty < x < +\infty$

توزیع احتمال

- مولفه عدم قطعیتی که از این طریق استخراج می شود به عنوان مولفه Type A مطرح می شود
- ترکیب آماری مولفه های عدم قطعیت موقعی امکان پذیر است که مولفه ها به استاندارد تبدیل شوند.
- مولفه استاندارد ، توزیع حول میانگین را با احتمال مشخصی بیان می نمایند.
- بدین ترتیب می توان گفت : کلیه پراکندگی های به دست آمده، بایستی بر حسب انحراف استاندارد بیان شود.

● ثابت می شود که

با تقسیم پراکندگی به دست آمده بر عدد نرمال استاندارد (Z) ، پراکندگی ها به مولفه استاندارد قابل جمع با هم، تبدیل می شوند

$$\bullet S.u = a/z$$

- یعنی برای تبدیل "مقدار خطای تاثیر گذار" به "عدم قطعیت استاندارد" ، باید این مقدار را بر مقدار معینی تقسیم نماییم که با توجه به نوع توزیع احتمال ، مشخص می شود.
- این توزیع احتمال امکان جمع آماری مولفه ها با هم را فراهم می نماید

همانطور که گفته بودیم:

- $$s = \frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}$$

: انحراف استاندارد تجربی عبارت است از جذر واریانس

- $$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}}$$

عدم قطعیت استاندارد برای Type A Standard Uncertainty

- برای پراکندگی ناشی از تکرار آزمایش، هرگاه داده ها و فراوانی آنها از تابع گوسی پیروی نماید، توزیع احتمال، نرمال خواهد بود
- طبق نظریه های آماری مولفه عدم قطعیت استخراج شده از Type A عبارت است از مجذور میانگین واریانس

$$u_{rep} = \sqrt{\frac{S}{n}} = \frac{\sqrt{S}}{\sqrt{n}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\sqrt{n}}$$

=n تعداد نمونه های استخراج شده از یک جامعه

- به مثال اولیه در مورد تکرار داده ها توجه شود:

NO.	1	2	3	4	5
Xi	54.5 g	54.3 g	54.5 g	54.4 g	54.5 g

$$S_{mean} = S / n$$

$$u_{TYPEA} = \sqrt{S_{mean}} = \sqrt{\frac{S}{n}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{(n-1)} \sum (x_i - \bar{x})^2}{n}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum xi}{n} = \frac{54.5 + 54.3 + 54.5 + 54.4 + 54.5}{5} = 54.44$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{5-1} \sum_{i=1}^5 (xi - 54.44)^2} = 0.089 \approx 0.09$$

And: $u_{rep} = 0.09 / \sqrt{5} = 0.04$

درج داده های به دست آمده در بودجه عدم قطعیت

ردیف	عنوان مولفه	طریقه استخراج	مقدار مولفه	توزیع احتمال	مقسوم علیه	مولفه استاندارد $U(i) = \Delta x / Z$
			Δx		Z	
۱	تکرار پذیری آزمایش	به دست آوردن انحراف استاندارد	0.09	نرمال	$(\sqrt{n} = \sqrt{5}$ $= 2.23)$	$0.09 / \sqrt{5}$ $= 0.04$

● محاسبه عدم قطعیت به روش B:

در این روش عدم قطعیت بر اساس روشی غیر از روشهای آماری محاسبه می گردد.

- حداقل عوامل موثر زیر می تواند در این نوع محاسبه عدم قطعیت در نظر گرفته شود.



۱- مولفه دستگاه مرجع:

- ۱-۱- عدم قطعیت کالیبراسیون دستگاه و یا - درستی اعلام شده از طرف کارخانه سازنده
- ۱-۲ دریافت دستگاه مرجع
- ❖ ۲- داده های بدست آمده از اندازه گیری های قبلی (مانند خطاهای حاصله از گواهینامه های متوالی کالیبراسیون)
- ❖ ۳- مولفه درستی ، مواد یا سنج های مرجع:
- ۴- تفکیک پذیری دستگاه ، انحراف های غیر از خطای نشاندهی دستگاه (مانند آریبی یا هیستریزس در فشارسنج یا پایداری کوره یا تختی سطوح میکرومتر یا)

- حال هر کدام از این مولفه های تایپ B چگونه روی عدم قطعیت فرایند اندازه گیری تاثیر می گذارند؟

پراکندگی ناشی از عدم قطعیت کالیبراسیون تجهیز استاندارد

- برای موقعی که به گواهینامه کالیبراسیون مراجعه می شود و در گواهینامه کالیبراسیون مقدار عدم قطعیت با احتمال تعیین شده (معمولا 95%) ارائه شده است ،
- برای تبدیل به عدم قطعیت استاندارد و درج در جدول " بودجه عدم قطعیت " ، با توجه به ارتباط بین درصد اطمینان و ضریب پوشش ، مقدار ارائه شده را بر K (ضریب پوشش) که بیشتر مواقع معادل عدد ۲ میباشد، تقسیم می نماییم.

- برای ادامه مثال قبل ، فرض می شود که ترازوی استفاده شده، کالیبره شده و عدم قطعیت معادل $\pm 0.05 \text{ g}$ در سطح اطمینان ۹۵٪ ارائه شده است،
- طبق جدول بودجه عدم قطعیت، این مورد نیز به آن اضافه می شود.

ردیف	عنوان مولفه	طریقه استخراج	مقدار مولفه	توزیع احتمال	مقسوم علیه	مولفه استاندارد $U(i) = \Delta x/Z$
			Δx		Z	
۱	تکرار پذیری آزمایش	به دست آوردن انحراف استاندارد	0.09 g	نرمال	$\sqrt{5}$	$0.09/\sqrt{5} = 0.04 \text{ g}$
۲	عدم قطعیت ترازو	گواهینامه کالیبراسیون	0.05 g	نرمال	K (=2)	$0.05/2 = 0.025 \text{ g}$

تکرار مطالب گذشته

- ۱. پراکندگی ناشی از تکرار آزمایش – توزیع نرمال- مقسوم علیه v_n
- ۲. پراکندگی ناشی از عدم قطعیت کالیبراسیون تجهیز مرجع- توزیع نرمال- مقسوم علیه k - که بر اساس توصیه های BIPM برای کالیبراسیون همواره $K=2$ می باشد.
- به بیان دیگر

ضرایب انحراف معیار استاندارد	درصد اطمینان
± 1	68.3
± 2	95.4
± 3	99.7
± 1.65	90.0
± 1.96	95.0
± 2.58	99.0

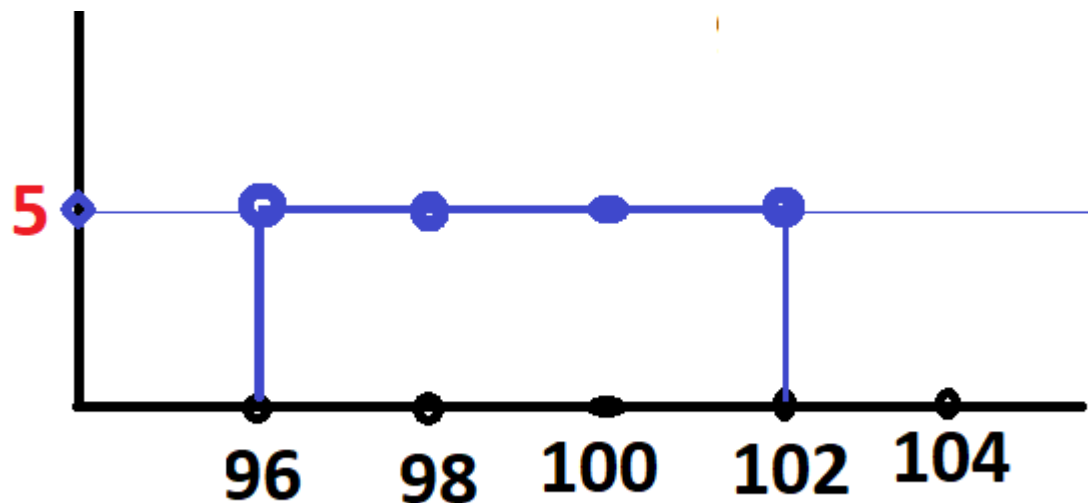
- مولفه کالیبراسیون تجهیز مرجع در سطح اطمینان ۹۵٪ داده شده که برای استاندارد کردن آن مولفه، باید به سطح اطمینان ۶۸/۳٪ تبدیل شود.
- این مقدار به عدد k (در اینجا ۲) تقسیم میشود.

سایر مولفه ها

- مثال مقدار رانش تجهیز مرجع
- رانش، Drift:
- تغییرات در مولفه های اندازه شناسی تجهیز در زمان طولانی (مثلا یک سال)
- پایداری ، Stability:
- تغییرات مشخصه های اندازه شناسی تجهیز در زمان کوتاه (مثلا در طول آزمایش، مثلا نیم ساعت)

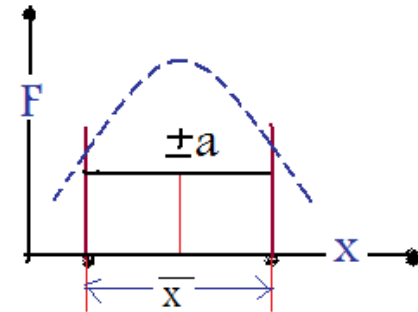
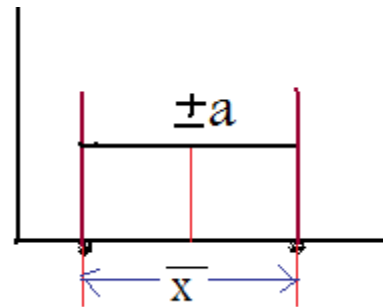
مثال

- بر اساس داده های ناشی از کاتالوگ دستگاه (یا سایر مراجع)، دریافت ترازوی استفاده شده معادل 0.02 g (در کل گستره ، مثلا در بازه ۹۶ گرم تا ۱۰۲ گرم در این مثال) ارائه شده است.
- از این داده چگونه می توان در برآورد مولفه عدم قطعیت اندازه گیری استفاده نمود؟



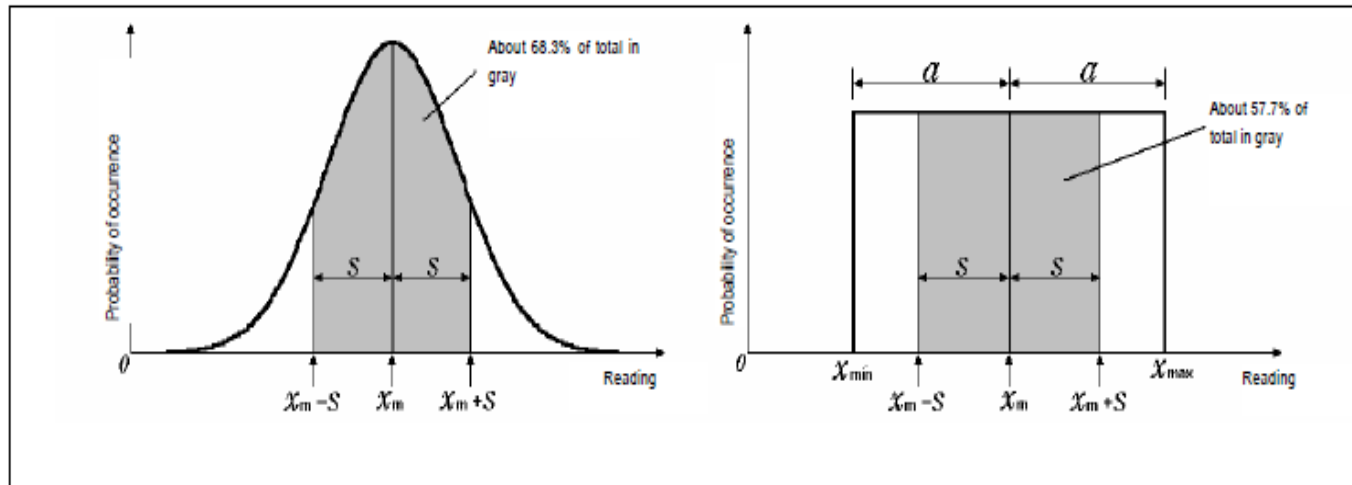
- توضیح اولیه

- با توجه به اینکه "درصد احتمال" ارائه نشده است ، چون احتمال تمامی مقادیر در این فاصله یکسان است ، پس توزیع آن یک توزیع مستطیلی است. به بیان دیگر احتمال ۱۰۰٪
- چون.....



● میتوان گفت:

- در صورتی که **عدم قطعیت** به صورت $\pm a$ مشخص شده ولی سطح اطمینان مشخص نباشد و احتمال وقوع نتایج نهایی در بازه بیشتر باشد، در این حالت فرض بر **توزیع مستطیلی** نتایج می باشد.



(a) Normal distribution (standard deviation s) (b) Rectangular distribution (standard deviation s)

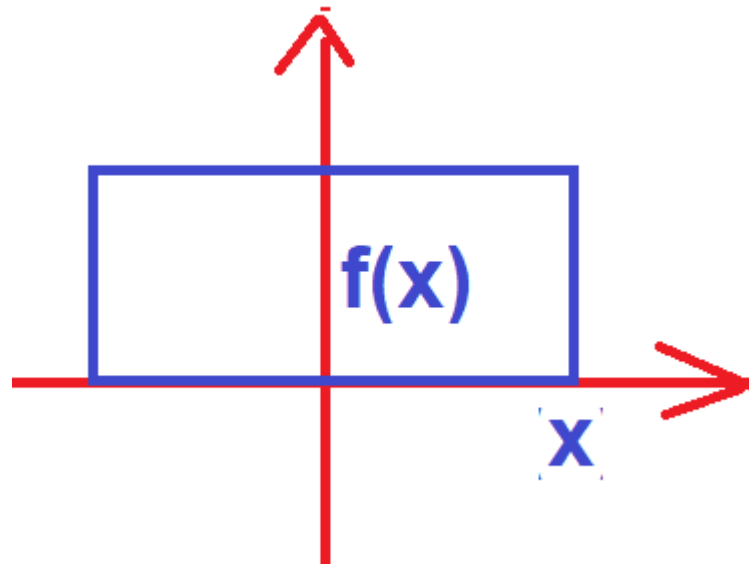
Figure 5.2 Standard deviation s of normal distribution (a) and rectangular distribution (b)

مساحت زیر منحنی فراوانی بر حسب مقدار، معادل ۱ ، (100%) می باشد ، پس :

$$f(x) = \frac{1}{2a} \quad (\mu - a \leq x \leq \mu + a)$$

$$= 0 \quad (x < \mu - a, x > \mu + a)$$

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot (x - \mu)^2 dx$$



$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot x^2 dx = \frac{1}{2a} \int_{-a}^{+a} x^2 dx$$

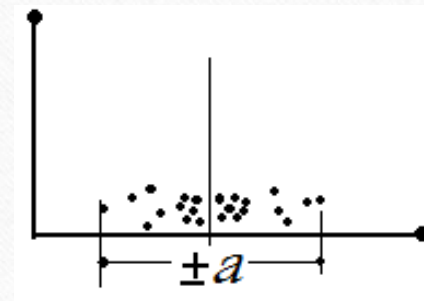
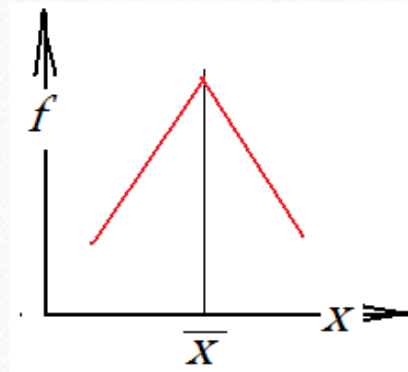
$$\sigma^2 = \frac{a^2}{3} \rightarrow \sigma = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

-
- پس جهت تبدیل این مولفه به عدم قطعیت استاندارد ، با توجه به عبارت فوق ، این مقدار بازه باید بر مقدار $\sqrt{3}$ تقسیم شود. یعنی مقسوم علیه یا divisor توزیع مستطیلی معادل $\sqrt{3}$ می باشد.
 - در اصل این مقدار یعنی $\sqrt{3}$ ناشی از تبدیل احتمال 100% به احتمال حدود 57.7% می باشد.

- گفتیم که غیر از توزیع نرمال، **توزیع مستطیلی** هم وجود دارد که معنای آن این است که :
- اگر نوع منحنی توزیع مشخص نباشد همواره از منحنی مستطیل شکل استفاده می کنیم و این **بدترین حالت** است Worst case یعنی در کل بازه $\pm a$ مقدار خطا از اول تا انتهای بازه یکسان می باشد.
- **همانطور که گفته شد**، برای تبدیل به عدم قطعیت استاندارد به توزیع مستطیلی ، مقدار مولفه بر $\sqrt{3}$ تقسیم می شود.

توزیع مثلثی

- اگر ویژگی وسیله اندازه گیری بصورت تفرانس $\pm a$ بدون ذکر سطح اطمینان بیان شده ولی در عمل دلایلی وجود دارد که مقادیر بدست آمده در اطراف میانگین پخش شده باشد این وسیله دارای توزیع مثلثی است.



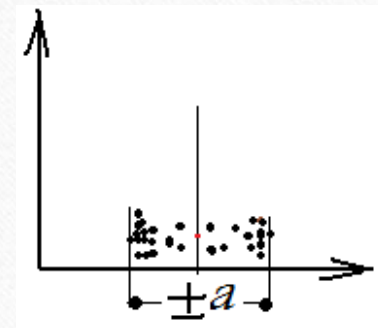
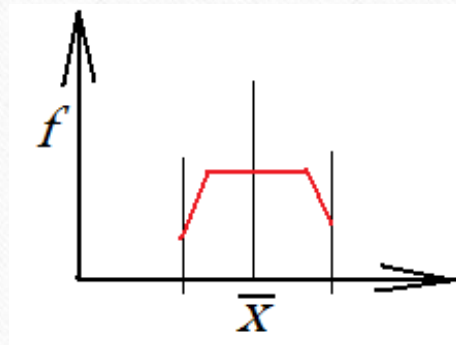
- انحراف معیار استاندارد توزیع مثلثی از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot x^2 dx \quad z = \sqrt{6} \quad S = \pm a / \sqrt{6}$$

- یعنی : برای تبدیل به عدم قطعیت استاندارد به توزیع مثلثی ، مقدار مولفه بر $\sqrt{6}$ تقسیم می شود.

توزیع ذوزنقه ای

- اگر احتمال وجود نتایج آزمون‌ها در مجاور حدود تولرانس وسیله اندازه‌گیری کمتر شود در اینصورت توزیع احتمال شکل ذوزنقه‌ای خواهد گرفت.



$$0 \leq \beta \leq 1$$

$$IF_{\beta} \rightarrow 1 \Rightarrow \text{توزیع مستطیلی}$$

$$IF_{\beta} \rightarrow 0 \Rightarrow \text{توزیع مثلثی}$$

$$U^2(x_i) = a^2 \frac{(1+B^2)}{6}$$

$$U(x_i) = a \sqrt{\left(\frac{1+B^2}{6} \right)}$$

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot x^2 dx$$

-
- همانطور که دیده می‌شود **توزیع مستطیلی عدد بیشتری** را ارائه می‌دهد .
 - و با توجه به اینکه در عمل در اندازه‌گیری‌ها سعی بر آن است که عدد مولفه عدم قطعیت بیشتر باشد تا اطمینان بیشتری برای نتایج بدست آید ، توزیع مستطیلی در اغلب موارد قابل استفاده می‌باشد.

با استناد به جدول بودجه عدم قطعیت ، خواهیم داشت :

مولفه استاندارد $U(i) = \Delta x/Z$	مقسوم علیه	توزیع احتمال	مقدار مولفه	طریقه استخراج	عنوان مولفه	ردیف
	Z		Δx			
$0.09/\sqrt{5}$ $=0.04 \text{ g}$	$\sqrt{5}$	نرمال	0.09 g	به دست آوردن انحراف استاندارد	تکرار پذیری آزمایش	۱
$0.05/2 =$ 0.025 g	K (=2)	نرمال	0.05 g	گواهینامه کالیبراسیون	عدم قطعیت ترازو	۲
$0.02 / \sqrt{5} =$ 0.01	$\sqrt{3}$	مستطیل	0.02 g	مرجع مرتبط	دریفت ترازو	۳

تکرار مطالب گذشته:

- 1. پراکندگی ناشی از تکرار آزمایش – توزیع نرمال- مقسوم علیه \sqrt{n}
- 2. پراکندگی ناشی از عدم قطعیت کالیبراسیون تجهیز مرجع- توزیع نرمال- مقسوم علیه k - که بر اساس قوانین BIPM برای کالیبراسیون همواره $K=2$ می باشد. (سطح اطمینان 95%)
- 3. سایر پراکندگی ها، : توزیع مستطیل، مقسوم علیه $\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$
- -مانند درستی تجهیز مرجع (در صورت عدم وجود عدم قطعیت گواهینامه کالیبراسیون)، رانش تجهیز مرجع، خطای ناشی از پسماند، رزولوشن تجهیز مورد کالیبره و

نکته

- در صورتی که مقدار به دست آمده، ناشی از اختلاف دو داده باشد، بایستی آن را نصف نمود تا به صورت پراکندگی حاصل شود.

- مثلا اگر دمای محیط آزمایشگاه از 18°C به 22°C تغییر کند، تغییرات عبارت است از:

$$22-18=4 \quad : \quad 4/2=2 \quad : \quad 20\pm 2$$

مثال برای پراکندگی و خطا مولفه ناشی از خطای صفر ترازو

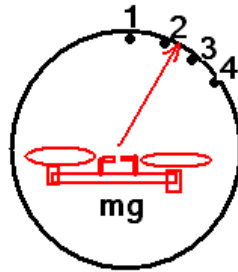
- در صورتی که داده های ناشی از تست ترازو (یا مراجعه به گواهینامه کالیبراسیون) مقدار صفر را ۰/۰۶ خوانده باشد، این مقدار به صورت اختلاف بین دو مقدار محسوب می شود
- لذا:
-

$$\Delta x_0 = 0.06 \Rightarrow \delta w_0 = 0.06 / 2 = \pm 0.03 \text{ g}$$

مقدار مولفه	توزیع احتمال	مقدار مولفه	طریقه استخراج	عنوان مولفه	ردیف	مقسوم علیه	مولفه استاندارد
						Z	$U(i) = \Delta x / Z$
0.09 g	نرمال	0.09 g	به دست آوردن انحراف استاندارد	تکرار پذیری آزمایش	۱	$\sqrt{5}$	$0.09 / \sqrt{5} = 0.04 \text{ g}$
0.05 g	نرمال	0.05 g	گواهینامه کالیبراسیون	عدم قطعیت ترازو	۲	K (=2)	$0.05 / 2 = 0.025 \text{ g}$
0.02 g	مستطیل	0.02 g	کارخانه سازنده	دریفت ترازو	۳	$\sqrt{3}$	$0.02 / \sqrt{3} = 0.011$
0.06/2 = 0.03	مستطیل	0.06/2 = 0.03	داده های کالیبراسیون	خطای صفر	۴	$\sqrt{3}$	$0.03 / \sqrt{3} = 0.017$

مثال دیگر

- رزولوشن ترازوی مورد کالیبره 0.01g می باشد. مقدار این تفکیک پذیری را برای کاربرد مولفه عدم قطعیت محاسبه نمایید



- جواب : با توجه به قوانین قرائت عقربه بین دو نشاندهی در گرد کردن قرائت ، توان نشاندهی در 0.5 واحد تفکیک پذیری قابل استناد است.

- یادآوری : تکنیک تفکیک پذیری دیجیتالی بر گرد کردن اتوماتیک می باشد.

$$\delta R = 0.01 / 2 = 0.005 \text{ g}$$

ردیف	عنوان مولفه	طریقه استخراج	مقدار مولفه		توزیع احتمال	مقسوم علیه	مولفه استاندارد $U(i) = \Delta x / Z$
			Δx	Z			
۱	تکرار پذیری آزمایش	به دست آوردن انحراف استاندارد	0.09 g		نرمال	$\sqrt{5}$	$0.09 / \sqrt{5} = 0.04 \text{ g}$
۲	عدم قطعیت ترازو	گواهینامه کالیبراسیون	0.05 g		نرمال	K (=2)	$0.05 / 2 = 0.025 \text{ g}$
۳	دریفت ترازو	کارخانه سازنده	0.02 g		مستطیل	$\sqrt{3}$	$0.02 / \sqrt{3} = 0.011 \text{ g}$
۴	خطای صفر	داده های کالیبراسیون	$0.06 / 2 = 0.03 \text{ g}$		مستطیل	$\sqrt{3}$	$0.03 / \sqrt{3} = 0.017 \text{ g}$
۵	رزولوشن ترازو	بررسی ترازو	$0.01 / 2 = 0.005 \text{ g}$		مستطیل	$\sqrt{3}$	$0.03 / \sqrt{3} = 0.003 \text{ g}$

عدم قطعیت مرکب

ردیف	عنوان مولفه	طریقه استخراج	مولفه استاندارد $U(i) = \Delta x / Z$
۱	تکرار پذیری آزمایش	به دست آوردن انحراف استاندارد	$0.09 / \sqrt{5} = 0.04 \text{ g}$ ↑
۲	عدم قطعیت ترازو	گواهینامه کالیبراسیون	$0.05 / 2 = 0.025 \text{ g}$ ↑
۳	دریافت ترازو	کارخانه سازنده	$0.02 / \sqrt{3} = 0.011 \text{ g}$ ←
۴	خطای صفر	داده های کالیبراسیون	$0.03 / \sqrt{3} = 0.017 \text{ g}$ ←
۵	رزولوشن ترازو	بررسی ترازو	$0.03 / \sqrt{3} = 0.003 \text{ g}$ ←

- در صورتی که همین تعداد مولفه ها را کافی بدانیم، عدم قطعیت ترکیبی فرایند اندازه گیری چگونه به دست می آید
- با توجه به مطالب گفته شده داریم:

$$u_c = \sqrt{\sum u^2(i)} = \sqrt{u_{\text{rep}}^2 + u_{\text{ref}}^2 + u_{\text{drift}}^2 + u_0^2 + u_{\text{res}}^2}$$

$$u_c = \sqrt{0.04^2 + 0.025^2 + 0.011^2 + 0.017^2 + 0.003^2}$$

$$u_c = 0.051$$

- با چه احتمالی؟

عدم قطعیت بسط یافته

● یا عدم قطعیت گسترده:

- ثابت می کنیم که توزیع نرمال است
- و بنابر این عدم قطعیت مرکب در سطح اطمینان ۶۸/۳٪ است
- و بنابر این برای به دست آوردن عدم قطعیت بسط یافته ، عدم قطعیت مرکب را باید در ۲ ضرب کنیم:

$$U_{\text{exp}} = K \times u_c$$

$$\text{And } K = 2$$

$$\text{Then } U_{\text{exp}} = 2 \times 0.051 = 0.102 \text{ g}$$

در سطح اطمینان ۹۵٪

● یعنی

اثبات توزیع نرمال بودن با قضیه حد مرکزی

- هرگاه بر هر یک از مولفه های عدم قطعیت توابع توزیع مختلفی حاکم باشد، تابع توزیع نهایی را میتوان نرمال در نظر گرفت.

ضریب حساسیت

- برخی موارد کمیت مورد اندازه گیری از ترکیب کمیت های مختلفی تشکیل شده است که با کمیت نتیجه اندازه گیری متفاوت است.
- در اینجا باید ضریبی را معرفی کرد که با ضرب آن در مقدار مولفه عدم قطعیت، واحد مولفه ، به واحد کمیت مورد اندازه گیری تبدیل شود.
- لازم به ذکر است که در صورتی که مولفه عدم قطعیت هم واحد و هم راستا با واحد نتیجه خروجی باشد، ضریب حساسیت ۱ منظور می شود.

- به این ضریب، ضریب حساسیت می گویند که از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x}$$

- که “X” تغییراتی است که در این کمیت مورد محاسبه عدم قطعیت استاندارد می باشد.

مثال

- در آزمون درصد خاکستر یک ماده پس از سوزاندن از رابطه زیر استفاده می شود.

$$\%Ash[f(x)] = \frac{W1-W2}{W1} \times 100$$

- توزین اول : $w1=20\text{ g}$
- توزین دوم: $w2=15\text{ g}$
- مولفه عدم قطعیت ترازوی توزین، با مقدار $U(\text{exp})=\pm 0.2\text{ g}$ در سطح اطمینان ۹۵٪ توسط گواهینامه کالیبراسیون ارائه شده است.

$$w_1=20 \text{ g}$$
$$w_2=15 \text{ g}$$

ضریب حساسیت

$$\%Ash[f(x)] = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100$$

$$\% ash = \frac{20 - 15}{20} \times 100 = 25\%$$

$$C_{w_1} = \left| \frac{\partial y}{\partial w_1} \right| = \frac{(1 * w_1) - 1(w_1 - w_2)}{w_1^2} * 100 = \frac{w_1 - w_1 + w_2}{w_1^2} * 100 = \frac{w_2}{w_1^2} * 100 = \frac{15}{20^2} * 100 = 3.8\% / g$$

$$C_{w_2} = \left| \frac{\partial y}{\partial w_2} \right| = \frac{(-1 * w_1) - 0}{w_1^2} * 100 = \frac{-1}{w_1} * 100 = \frac{-1}{20} * 100 = 5\% / g$$

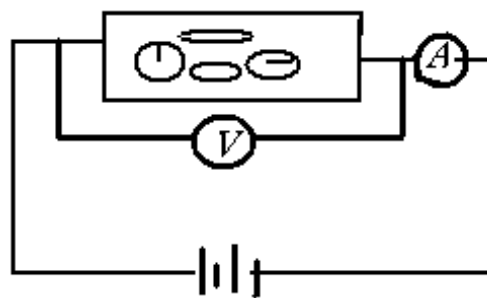
ردیف	عنوان مولفه	طریقه استخراج	مقدار مولفه Δx	توزیع احتمال	مقسوم علیه	مولفه نرمالایز شده	ضریب حساسیت C	سهم عدم قطعیت
					Z			$u(i) = C * \Delta x / Z$
۱	مولفه ترازو	گواهینامه کالیبراسیون	0.2 g	نرمال	2	$0.2/2=0.1g$	3.8 % / g	$0.1(g)*3.8(\%/g) = 0.38\%$
۲	مولفه ترازو	گواهینامه کالیبراسیون	0.2 g	نرمال	2	$=0.2/2=0.1g$	5 % / g	$0.1(g)*5(\%/g) = 0.5\%$
$u_c = \sqrt{0.38^2 + 0.5^2} = 0.62\%$ $U_{exp(95\%)} = 2 * 0.62 = 1.24\%$ % ash = 25% \pm 1.24%								

● تذکر:

- در صورتی که "واحد" عدم قطعیت استاندارد معادل "واحد" کمیت مورد محاسبه باشد، ضریب حساسیت معادل "1" در نظر گرفته میشود

- مثال : از دو تجهیز " آمپر متر " و " ولت متر " برای سنجش وات یک دستگاه طبق شکل زیر استفاده می شود.
- **تذکر** : در صورتی که از

یک دستگاه برای سنجش
آمپر و سنجش ولت استفاده
شود ، **کواریانس** نیز باید
محاسبه شود (پیوست)



- آمپر متر مقدار 2.0 Amp. و ولت متر مقدار 50.0 Vol. را نشان می دهد.
- پس: $W=V.I = 50.0*2.0=100W$
- با مراجعه به گواهی نامه کالیبراسیون ، عدم قطعیت آمپر متر معادل $\pm 0.25\%$ مقدار خوانده شده
- $(\pm 0.25\% \text{Reading})$ با ضریب پوشش $k=2$ (سطح اطمینان 95%) و عدم قطعیت ولت متر معادل $\pm 0.3\%$ مقدار خوانده شده با ضریب پوشش $k=2$ (سطح اطمینان 95%) ارائه شده است.

ردیف	عنوان مولفه	طریقه استخراج	مقدار مولفه	توزیع احتمال	مقسوم علیه	نرمالایز	ضریب حساسیت C	سهم عدم قطعیت $U(i) = C * \Delta x / Z$
			Δx		Z			
۱	عدم قطعیت ولت متر	گواهی نامه کالیبراسیون	$0.3\% * 50 = 0.15 \text{ v}$	نرمال	K (=2)	$0.15/2 = 0.075$	$\partial W / \partial V = I = 2$	$0.075 * 2 = 0.15 \text{ W}$
۲	عدم قطعیت آمپر متر	گواهی نامه کالیبراسیون	$0.25\% * 2 = 0.005 \text{ A}$	نرمال	K (=2)	$0.005/2 = 0.0025$	$\partial w / \partial I = V = 50$	$50V * 0.0025 = 0.125 \text{ W}$

$$u_c = \sqrt{u_I^2 + u_V^2} = \sqrt{0.15^2 + 0.125^2} = \pm 0.195, U_{\text{exp}}(95\%) = 2 * 0.195 = \pm 0.39W$$

نکته برای ضریب حساسیت

- ۱- برای بدست آوردن ضریب حساسیت می توان از تجربه نیز استفاده نمود در صورتی که هیچ رابطه محکم ریاضی برای آن وجود نداشته باشد.
- ۲- در بعضی از حالات می توان تاثیر تغییرات در یک اندازه گیری را با مراجعه به استانداردها بر حسب عدد بیان نمود
- مثال ۱ : تغییر دمای محیط در یک آزمایشگاه فشار نباید بیشتر از 0.5°C باشد تا تغییرات فشار در فشار سنج حداکثر 1ppm باشد.
- مثال ۲ : تاثیر مولفه شناوری بر یک وزنه معادل $1\text{ppm} \times w$

روش تجربی محاسبه ی ضریب حساسیت

- مثال :
- نفوذ پذیری یک نمونه از مقداری مایع چگال، در دمای 100 ± 10 C معادل 3.0 mm است. عدم قطعیت تغییرات دما روی نفوذ پذیری چه مقدار می باشد؟
- جواب : معادله ضریب حساسیت به صورت زیر تبدیل می شود.

$$c = \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta p}{\Delta T}$$

بنابر این آزمایش در دو دمای مختلف در گستره ی فوق تکرار
میشود و ضریب حساسیت بدست می آید:

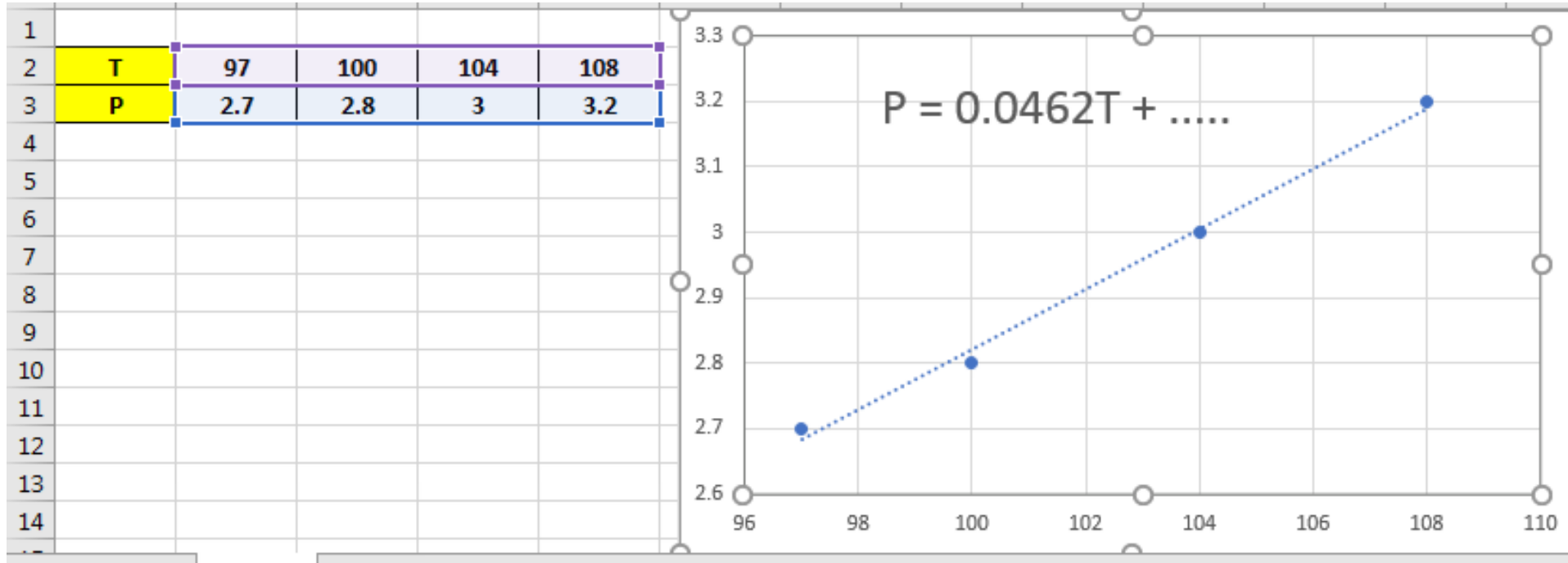
$$P(108C)=3.2 \text{ mm}$$

$$P(94 C)=2.7 \text{ mm}$$

پس

$$C_P = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{3.2 - 2.7}{108 - 97} = 0.045 \text{ mm}/T$$

و یا با نقاط بیشتر و از طریق اکسل



مولفه ناشی از درون یابی

- مولفه ناشی از درون یابی عبارت است از اختلاف بین مقادیر واقعی و مقادیر به دست آمده از معادله درون یابی شده برای مواردی که منحنی کالیبراسیون به صورت رابطه (خطی یا غیر خطی) به دست می آید
- این مولفه را می توان هر نقطه می توان این مقدار را به دست آورد
- و در کل، بزرگترین مقدار را می توان به عنوان مولفه dominant در محاسبات عدم قطعیت آورد

مثال

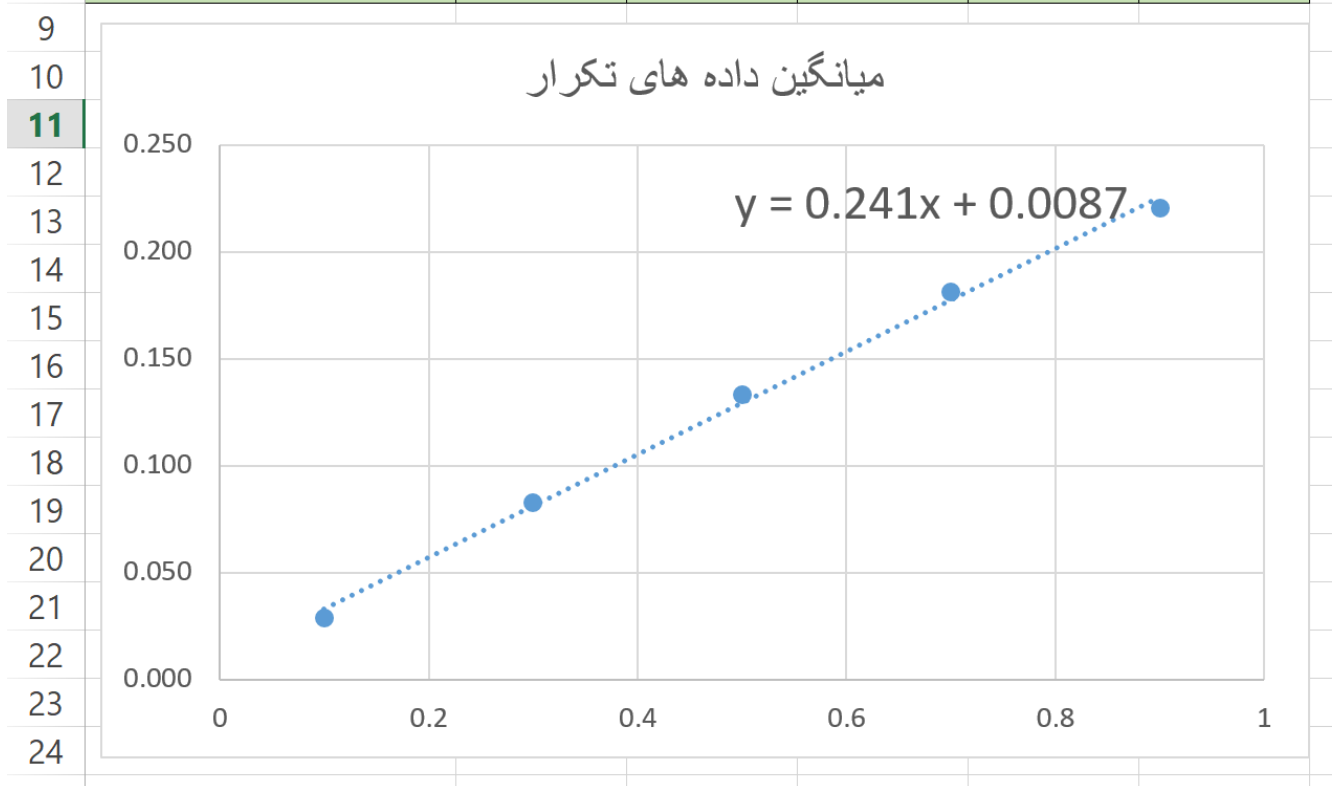
- در آزمون تعیین مقدار کادمیوم آزاد شده از ظروف سرامیکی به کمک طیف سنجی جذب اتمی AAS، از ۵ ماده مرجع استاندارد کادمیوم برای کالیبراسیون دست

جدول A5.2: نتایج کالیبراسیون

غلظت [mg L^{-1}]	جذب (تکرارها)			میانگین داده های تکرار
	1	2	3	
0.1	0.028	0.029	0.029	0.029
0.3	0.084	0.083	0.081	0.083
0.5	0.135	0.131	0.133	0.133
0.7	0.180	0.181	0.183	0.181
0.9	0.215	0.230	0.216	0.220

- هر ماده مرجع سه بار تکرار می شود
- نتایج در جدول زیر آمده است

	A	B	C	D	E	F
1						
2	داده های مرجع	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
3	تکرار 1	0.028	0.084	0.135	0.18	0.215
4	تکرار 2	0.029	0.083	0.131	0.181	0.23
5	تکرار 3	0.029	0.081	0.133	0.183	0.216
6	میانگین داده های تکرار	0.029	0.083	0.133	0.181	0.220
7	$y = 0.241x + 0.0087$	0.0328	0.081	0.1292	0.1774	0.2256
8	$y(r)-y(eq)$	0.004	-0.002	-0.004	-0.004	0.005



عدم قطعیت نسبی

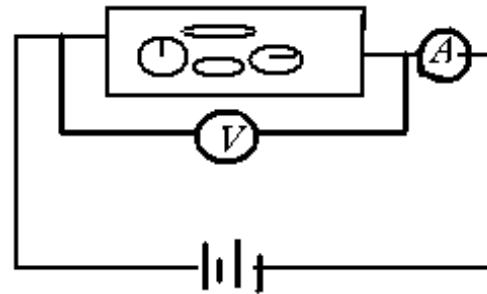
- در برخی آزمون ها معادله روابط بین نتیجه اندازه گیری و مولفه عدم قطعیت شفاف نمی باشد
- برای مثال ابعاد آجری را با کولیس با درستی $\pm 0.1 \text{ mm}$ اندازه گیری کرده و سپس تحت آزمون مقاومت فشار با درستی فشارسنجی $\pm 1 \text{ bar}$ قرار می دهیم.
- ترکیب مولفه های عدم قطعیت چگونه می باشد؟

- برای ایجاد ترکیب صحیح این مولفه ها با هم دیگر از مولفه های نسبی استفاده می شود.
- مولفه نسبی عدم قطعیت بدون بعد (دیمانسیون) بوده و یا بر حسب درصد بیان میشوند.
- مولفه عدم قطعیت نسبی عبارت است از مقدار مولفه بر واحد آن کمیت

$$u_r(x) = \frac{u(x)}{x}$$

مثال قبل

- مثال : از دو تجهیز ” آمپر متر ” و ” ولت متر ” برای سنجش وات یک دستگاه طبق شکل زیر استفاده می شود.



● آمپر متر مقدار 2.0 Amp. و ولت متر مقدار 50.0 Vol. را نشان می دهد.

● پس: $W=V.I = 50.0*2.0=100W$

● با مراجعه به گواهی نامه کالیبراسیون ، عدم قطعیت آمپر متر معادل $\pm 0.25\%$ مقدار خوانده شده

$(0.25\% \text{Reading}) \pm$ با ضریب پوشش $k=2$ (سطح اطمینان 95%) و عدم قطعیت ولت متر

معادل $\pm 0.3\%$ مقدار خوانده شده با ضریب پوشش $k=2$ (سطح اطمینان 95%) ارائه شده

است.

سهم عدم قطعیت $U(i) = (u(x)/x) * y$	نتیجه خروجی y	عدم قطعیت نسبی $u(x)/x$	مقدار نسبت داده شده x	مولفه استاندارد $u(x) = (\Delta x/z)$	مقسوم علیه	توزیع احتمال	مقدار مولفه	طریقه استخراج	عنوان مولفه	no
					Z		Δx			
$=0.15 W$	100 w	$0.075/50 = .0015$	50	$=0.15/2 = 0.075$	K (=2)	نرمال	$0.3% * 50 = 0.15 v$	گواهینامه کالیبراسیون	عدم قطعیت ولت‌متر	۱
$=0.125 W$	100 w	$0.002/2 = 0.00125$	2	$=0.005/2 = 0.0025$	K (=2)	نرمال	$0.25% * 2 = 0.005$	گواهینامه کالیبراسیون	عدم قطعیت آمپر متر	۲

$$u_c = \sqrt{u_I^2 + u_V^2} = \sqrt{0.15^2 + 0.125^2} = \pm 0.195, U_{\text{exp}}(95\%) = 2 * 0.195 = \pm 0.39W$$

مثال

- طول يك ميله فلزي با كولييس با عدم قطعيت $\pm 0.1 \text{ mm}$ (طبق مراجعه به گواهینامه كالیبراسیون مرتبط- ۹۵%) معادل 201.25 mm اندازه گيري شده. اين ميله درست تحت نيروي میانگین کشش 78 kgf با عدم قطعیت معادل $\pm 1 \text{ kgf}$ (طبق گواهینامه كالیبراسیون مرتبط) از هم گسسته مي شود. عدم قطعیت فرایند را برآورد نمایید

سهم عدم قطعیت $u(i) = (u(x)/x) * y$	نتیجه خروجی y	عدم قطعیت نسبی $u(x)/x$	مقدار نسبت داده شده x	مولفه استاندارد $u(x) = (\Delta x/z)$	مقسوم علیه	توزیع احتمال	مقدار مولفه	طریقه استخراج	عنوان مولفه	no
					Z		Δx			
=0.016 kgf	78 kgf	0.05/201.25 =.0002	201.25 mm	=0.1/2 =0.05 mm	K (=2)	نرمال	0.1 mm	گواهینامه کالیبراسیون	عدم طولی	۱
0.5 kgf	78 kgf	0.5/78= 0.006	78 kgf	=1/2 =0.5 kgf	K (=2)	نرمال	1 kgf	گواهینامه کالیبراسیون	عدم قطعیت کششی	۲

$$u(c) = 0.5003$$

$$U(\text{exp}/95\%) = 1.001$$

مثال ۲

- وزن مقداری دانه آجر معادل ۷۰ گرم می‌باشد. این مقدار پس از گذر از الک با قطر چشمه ۰/۵ میلیمتر دوباره توزین شده و مقدار گذرنده از الک ۵۰ گرم وزن می‌شود.
- بنابر این درصد توزین معادل زیر می‌باشد:
- در صورتی که عدم قطعیت کالیبراسیون ترازو ۰/۰۱ گرم طبق گواهینامه و عدم قطعیت کالیبراسیون الک ۰/۵ میکرومتر (0.0005 mm) طبق گواهینامه باشد (۹۵٪)، عدم قطعیت فرایند؟

$$Q = \frac{70 - 50}{70} * 100 = 28.6\%$$

جدول بودجه عدم قطعیت

سهم عدم قطعیت $U(i) = (u(x)/x)*y$	نتیجه خروجی y	عدم قطعیت نسبی $u(x)/x$	مقدار نسبت داده شده x	مولفه استاندارد $u(x) = (\Delta x/z)$	مقسوم علیه	توزیع احتمال	مقدار مولفه	طریقه استخراج	عنوان مولفه	no
					Z		Δx			
=0.002 %	28.6%	$0.005 / 70 = 0.00007$	70 g	$0.01/2 = 0.005$	K (=2)	نرمال	0.01	گواهینامه کالیبراسیون	عدم قطعیت توزین اول	۱
=0.014 %	28.6%	$0.0003/0.5 = 0.0005$	0.5 mm	$0.0005/2 = 0.0003$ mm	K (=2)	نرمال	0.0005	گواهینامه کالیبراسیون	عدم قطعیت الک کردن	۲
=0.003 %	28.6%	$0.005 / 50 = 0.0001$	50 g	$0.01/2 = 0.005$	K (=2)	نرمال	0.01	گواهینامه کالیبراسیون	عدم قطعیت توزین دوم	3

$$u_c = \sqrt{0.002^2 + 0.014^2 + 0.003^2} = 0.0145\% \quad U_{exp}(95\%) = 2 * 0.0145 = 0.029\%$$

پس جدول نهایی

سهم عدم قطعیت $U(i) =$ ----- $(u(x)/x)*y$ ----- $[C_i*u(x)]$	نتیجه خروجی	عدم قطعیت نسبی	مقدار نسبت داده شده	ضریب حساسیت	مولفه استاندارد	مقسوم علیه	توزیع احتمال	مقدار مولفه	طریقه استخراج	عنوان مولفه	no
	y	$u(x)/x$	x	$\partial F / \partial x$	$u(x) = (\Delta x/z)$	Z		Δx			
											۱
											۱

درجه آزادی

- انتخاب ضریب همپوشانی **K** می توانند براساس موارد زیر تعیین گردد:
- ۱- سطح اطمینان مورد نیاز مشتری و یا استاندارد محصول یا توصیه استانداردهای مرتبط
- - الزامات خاص آئین نامه های بهداشت و ایمنی یا مقررات
- - الزام سایکو در SPC و یا MSA
- - تکنیک های مختلف کنترل فرایند آماری (۶ σ)
- - اطلاعات مربوط به تابع توزیع احتمال
- - تعداد دفعات تکرار آزمایش
-
- **درجه آزادی را به دست می آورند تا بتوان ضریب پوشش **k** را به طور دقیق محاسبه کرد**

- در اکثر موارد اگر تابع توزیع احتمال يك تابع نرمال باشد (بویژه در کالیبراسیون) $K(P) = 2$ انتخاب می شود که تقریبا معادل سطح اطمینان ۹۵ درصد می باشد.
- ولی در یک محاسبه دقیق تر باید از جدول درجه آزادی استفاده شود.

درجه آزادی degree of freedom

- ۱- در حالت کلی درجه آزادی عبارت است از تعداد جملات در یک مجموع منهای تعداد قید های موجود در جملات آن مجموع
- ۲- برای محاسبه درجه آزادی موثر باید درجه آزادی هر مقوله عدم قطعیت استاندارد را بدست آورد .
- الف- برای مولفه های عدم قطعیت که از روش A بدست می آیند درجه آزادی برابر است با تعداد دفعات آزمایش منهای یک $(n-1)$
- ب- برای مولفه های عدم قطعیت که از روش B بدست می آید، درجه آزادی از روش تجربه و آزمایش بدست می آید.

نتیجه گیری ۱

- دانستن توزیع احتمال می تواند ضریب همپوشانی را ارائه دهد.
- - برای مشخص کردن ضریب همپوشانی، درجه آزادی را برای تک تک مولفه ها باید تعیین نمود.
(سپس با معادله تعمیم داد)
- - برای حالت **تکرار پذیری**، مولفه عدم قطعیت با **n-1 درجه آزادی** باید محاسبه شود.
- مقدار **نرمال** هم با تعداد نمونه جامعه - یکی کمتر درجه آزادی باید محاسبه شود.
- - در صورتی که تعداد **نمونه** جامعه "**بینهایت**" باشد، درجه آزادی = **بینهایت**
- - برای حالت های دیگر مانند **توزیع مستطیلی**، مولفه عدم قطعیت با **بینهایت** درجه آزادی باید محاسبه شود.

قضیه حد مرکزی

- می خواهیم مشخص کنیم که نتیجه نهایی از چه توزیعی پیروی مینماید.
- و با در نظر گرفتن درجه آزادی های مشخص شده ، درجه آزادی موثر را تعیین نماییم.
- هرگاه بر هر یک از مولفه های عدم قطعیت توابع توزیع مختلفی حاکم باشد، تابع توزیع نهایی را میتوان نرمال در نظر گرفت.
- بر اساس این قضیه ضریب پوشش k مطابق با مراحل زیر تعیین می شود.

- ۱- مقدار عددی عدم قطعیت استاتادارد و تعداد درجات آزادی مربوط به هر عامل تاثیرگذار یا کمیت تاثيرگذار ورودی را به صورت "سهم عدم قطعیت" یعنی $u_1(y), u_2(y), \dots, u_i(y)$ و درجه های آزادی مربوطه را به صورت v_1, v_2, \dots, v_i محاسبه نمایید.

- ۲- تعداد درجات آزادی موثر V_{eff} مربوط به عدم قطعیت مرکب استاندارد $u_c(y)$ را از رابطه زیر محاسبه نمایید:

$$V_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{V_i}}$$

- ۳- متناسب با V_{eff} بدست آمده از رابطه بالا مقدار k را از جدول اسلایدهای بعدی انتخاب نمایید.

Table G.2 - Value of $t_p(\nu)$ from the t -distribution for degrees of freedom ν that defines an interval $-t_p(\nu)$ to $+t_p(\nu)$ that encompasses the fraction p of the distribution

Degrees of freedom ν	Fraction p in percent					
	68,27 ^(a)	90	95	95,45 ^(a)	99	99,73 ^(a)
1	1,84	6,31	12,71	13,97	63,66	235,80
2	1,32	2,92	4,30	4,53	9,92	19,21
3	1,20	2,35	3,18	3,31	5,84	9,22
4	1,14	2,13	2,78	2,87	4,60	6,62
5	1,11	2,02	2,57	2,65	4,03	5,51
6	1,09	1,94	2,45	2,52	3,71	4,90
7	1,08	1,89	2,36	2,43	3,50	4,53
8	1,07	1,86	2,31	2,37	3,36	4,28
9	1,06	1,83	2,26	2,32	3,25	4,09
10	1,05	1,81	2,23	2,28	3,17	3,96
11	1,05	1,80	2,20	2,25	3,11	3,85
12	1,04	1,78	2,18	2,23	3,05	3,76
13	1,04	1,77	2,16	2,21	3,01	3,69
14	1,04	1,76	2,14	2,20	2,98	3,64
15	1,03	1,75	2,13	2,18	2,95	3,59

Degrees of freedom ν	Fraction p in percent					
	68,27 ^(a)	90	95	95,45 ^(a)	99	99,73 ^(a)
16	1,03	1,75	2,12	2,17	2,92	3,54
17	1,03	1,74	2,11	2,16	2,90	3,51
18	1,03	1,73	2,10	2,15	2,88	3,48
19	1,03	1,73	2,09	2,14	2,86	3,45
20	1,03	1,72	2,09	2,13	2,85	3,42
25	1,02	1,71	2,06	2,11	2,79	3,33
30	1,02	1,70	2,04	2,09	2,75	3,27
35	1,01	1,70	2,03	2,07	2,72	3,23
40	1,01	1,68	2,02	2,06	2,70	3,20
45	1,01	1,68	2,01	2,06	2,69	3,18
50	1,01	1,68	2,01	2,05	2,68	3,16
100	1,005	1,660	1,984	2,025	2,626	3,077
∞	1,000	1,645	1,960	2,000	2,576	3,000

^(a)For a quantity z described by a normal distribution with expectation μ_z and standard deviation σ , the interval $\mu_z \pm k\sigma$ encompasses $p = 68,27, 95,45,$ and $99,73$ percent of the distribution for $k = 1, 2,$ and $3,$ respectively.

Table G.2 - Value of $t_p(v)$ from the t -distribution for degrees of freedom v that defines an interval $-t_p(v)$ to $+t_p(v)$ that encompasses the fraction p of the distribution

Degrees of freedom v	Fraction p in percent					
	68.27 ^(a)	90	95	95.45 ^(a)	99	99.73 ^(a)
1	1.84	6.31	12.71	13.97	63.65	235.80
2	1.32	2.92	4.30	4.53	9.92	19.21
3	1.20	2.35	3.18	3.31	5.84	9.22
4	1.14	2.13	2.78	2.87	4.60	6.62
5	1.11	2.02	2.57	2.65	4.03	5.51
6	1.09	1.94	2.45	2.52	3.71	4.90
7	1.08	1.89	2.36	2.43	3.50	4.53
8	1.07	1.86	2.31	2.37	3.36	4.28
9	1.06	1.83	2.28	2.32	3.25	4.09
10	1.05	1.81	2.23	2.28	3.17	3.96
11	1.05	1.80	2.20	2.25	3.11	3.85
12	1.04	1.78	2.18	2.23	3.05	3.76
13	1.04	1.77	2.16	2.21	3.01	3.69
14	1.04	1.76	2.14	2.20	2.98	3.64
15	1.03	1.75	2.13	2.18	2.95	3.59
16	1.03	1.75	2.12	2.17	2.92	3.54
17	1.03	1.74	2.11	2.16	2.90	3.51
18	1.03	1.73	2.10	2.15	2.88	3.48
19	1.03	1.73	2.09	2.14	2.86	3.45
20	1.03	1.72	2.09	2.13	2.85	3.42
25	1.02	1.71	2.06	2.11	2.79	3.33
30	1.02	1.70	2.04	2.09	2.75	3.27
35	1.01	1.70	2.03	2.07	2.72	3.23
40	1.01	1.68	2.02	2.06	2.70	3.20
45	1.01	1.68	2.01	2.05	2.69	3.18
50	1.01	1.68	2.01	2.05	2.68	3.16
100	1.005	1.660	1.984	2.025	2.626	3.077
∞	1.000	1.645	1.960	2.000	2.576	3.000

^(a)For a quantity z described by a normal distribution with expectation μ_z and standard deviation σ_z , the interval $\mu_z \pm k\sigma_z$ encompasses $p = 68.27$, 95.45 , and 99.73 percent of the distribution for $k = 1, 2$, and

ردیف	عنوان مولفه	طریقه استخراج	مولفه استاندارد $U(i) = \Delta x/Z$
۱	تکرار پذیری آزمایش 5 بار تکرار	به دست آوردن انحراف استاندارد	$0.09/\sqrt{5} = 0.04 \text{ g}$
۲	عدم قطعیت ترازو	گواهینامه کالیبراسیون	$0.05/2 = 0.025 \text{ g}$
۳	دریافت ترازو	کارخانه سازنده	$0.02 / \sqrt{3} = 0.011 \text{ g}$
۴	خطای صفر	داده های کالیبراسیون	$0.03 / \sqrt{3} = 0.017 \text{ g}$
۵	رزولوشن ترازو	بررسی ترازو	$0.03 / \sqrt{3} = 0.003 \text{ g}$

مثال

$$V_{eff} = \frac{0.051^4}{\frac{0.04^4}{4} + \frac{0.025}{\infty} + \frac{0.011}{\infty} + \frac{0.017}{\infty} + \frac{0.003}{\infty}}$$

$$V_{eff} = \frac{0.0000068}{0.00000064} = 10.57$$

$$u_c = \sqrt{\sum u^2(i)} = \sqrt{u_{rep}^2 + u_{ref}^2 + u_{drift}^2 + u_0^2 + u_{res}}$$

$$u_c = \sqrt{0.04^2 + 0.025^2 + 0.011^2 + 0.017^2 + 0.003^2}$$

$$u_c = 0.051$$

● با مراجعه جدول درجه آزادی، عدد 10.57 را می یابیم:

9	1.56	1.83	2.20	2.28	3.17	3.95
10	1.05	1.81	<u>2.23</u>	2.28	3.17	3.95
11	1.05	1.80	2.20	2.25	3.11	3.85
12	1.04	1.78	2.18	2.23	3.05	3.76
13	1.04	1.77	2.16	2.21	3.01	3.69

$$U_{exp} (95\%) = 2.23 * 0.051 = 0.114 \text{ g}$$

$$V_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{V_i}}$$

عدم قطعیت در آزمون های شیمی

● شیمی

منابع نوعی عدم قطعیت عبارتند از:

● نمونه برداری:

- هر جا که نمونه برداری درون سازمانی یا میدانی به عنوان بخشی از روش اجرایی انجام شود،
- اثراتی نظیر تغییرات تصادفی بین نمونه های مختلف و هرگونه بایاس احتمالی در روش نمونه برداری، مولفه های عدم قطعیتی را تشکیل میدهند که نتیجه نهایی را تحت تأثیر قرار میدهند.

● شرایط انبارش:

- هر جا که آیتیم های آزمایشی برای یک دوره خاص قبل از آنالیز نگهداری شوند، شرایط انبارش آنها ممکن است بر روی نتایج تأثیر بگذارد.
- بنابراین مدت زمان انبارش و همچنین شرایط حین انبارش نیز می بایست به عنوان منابع عدم قطعیت لحاظ شوند.

● اثرات دستگاہی:

- برای مثال ممکن است شامل موارد زیر باشند:
- **حدود صحت کالیبراسیون** ترازوی آزمایشگاهی،
- کنترل کننده **دما** که ممکن است دمای متوسط آن (در محدوده مشخصات) متفاوت از نقطه تنظیمی خودش
- باشد، و

● **خلوص واکنشگر:**

- غلظت یک محلول حجم سنجی حتی اگر ماده والد **parent material** آن، مورد آزمون قرار گرفته باشد، به طور دقیق مشخص نخواهد شد؛
- چرا که مقداری از عدم قطعیت‌های مرتبط با روش تست ماده والد همچنان باقی خواهند ماند.
- برای مثال: بسیاری از مواد رنگی آلی دارای **خلوص ۱۰۰٪** نبوده و میتوانند شامل ایزومرها و نمک‌های معدنی نیز باشند.
- خلوص چنین موادی معمولاً توسط سازنده و به صورت **نه کمتر از یک مقدار مشخص** بیان میشوند.
- هر گونه **فرضی** در رابطه با **درجه خلوص** یک ماده منجر به شکل‌گیری یک **المان عدم قطعیت** خواهد شد.
- واکنشگر **Reagent** به ماده یا ترکیبی گفته می‌شود که آن را به یک سامانه اضافه می‌کنند تا یک ترکیب شیمیایی روی دهد یا آن را به یک سامانه اضافه می‌کنند تا ببینند آیا واکنش شیمیایی امکان‌پذیر است یا خیر.

- **شرایط اندازه گیری:**

- برای مثال **ظروف شیشه ای** حجم سنجی ممکن است در **دمای** محیطی متفاوت از دمای کالیبراسیون مورد استفاده قرار گیرند.
- اثرات دمایی خام می بایست تصحیح شوند.

- با این حال هر گونه عدم قطعیت در دمای مایع یا شیشه میبایست لحاظ شود.
- به شکل **مشابه، رطوبت** هم در جایی که ممکن است مواد به **تغییرات احتمالی** رطوبت **حساس** باشند، از اهمیت بالایی برخوردار است.

● اثرات محاسباتی:

- انتخاب مدل کالیبراسیون، برای مثال استفاده از کالیبراسیون خط مستقیم روی یک پاسخ منحنی منجر به برازش ضعیفتر و عدم قطعیت بزرگتر خواهد شد.
- کوتاه کردن و گرد کردن اعداد میتواند منجر به نادرستی هایی در نتیجه نهایی شوند و از آنجا که این موارد به ندرت قابل پیش بینی هستند امکان حضور آنها را نیز میبایست در نظر گرفت.

- **تصحیح بلانک blank:** یک عدم قطعیت هم بر روی مقدار و هم بر روی تناسب تصحیح بلانک وجود خواهد داشت.
- تصحیح بلانک به خصوص در آنالیز مقادیر بسیار ناچیز مهم است.
- **اثرات اپراتور:** احتمال قرائت همیشگی یک اندازه یا مقیاس به مقادیر بالا یا پایین، امکان برداشت های متفاوت از متد (حتی به صورت جزئی).
- **اثرات تصادفی:** اثرات تصادفی در تمام آزمایشها در عدم قطعیت مشارکت دارند.
- طبیعتاً این مدخل نیز می بایست در فهرست گنجانده شود.
- **نکته:** این منابع الزاماً مستقل نمیباشند.

مثال ۱: تهیه استاندارد کالیبراسیون

● هدف:

- یک استاندارد کالیبراسیون از یک فلز با خلوص بالا (کادمیم) با غلظت تقریبی 1000 mg/L تهیه شود.
- غلظت در 20°C تعریف شده است.
- به دلیل الزام عدم قطعیت کوچک، استفاده از راه حل های کالیبراسیون تجاری امکان پذیر نیست.

مراحل عملیات به تفکیک عبارتند از:

- **i. سطح فلز با خلوص بالا، با مخلوط اسیدی** تحت عملیات قرار می گیرد تا هرگونه **آلودگی** متالاکسید از **بین** برود. روش **تمیز** کردن باید مطابق دستورالعمل سازنده فلر ، (برای **حصول** از مقدار **خلوص** درج شده در گواهینامه) انجام شود.
- **ii** بالن حجمی (ظرف شیشه ای 100mL) هم **بدون فلز خالص** شده و هم **با فلز خالص** شده در درون آن، وزن می شود. **ترازو** مورد استفاده دارای رزولوشن **0.01 mg** می باشد.

- **iii:** 1mL اسید نیتریک (0.65% m/m) و 3mL آب بدون یون ion free به بالن اضافه می شود تا کادمیوم حل شود.
- پس از آن بالن، با آب بدون یون ion-free تا سطح نشانه پر می شود و پس از بستن درب آن، با برعکس کردن های متوالی (حداقل سی بار) مخلوط کردن به خوبی انجام می شود.
- **iv:** غلظت از معادله روبرو محاسبه می شود

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot pur}{V} \quad (\text{mg / l})$$

محاسبه:

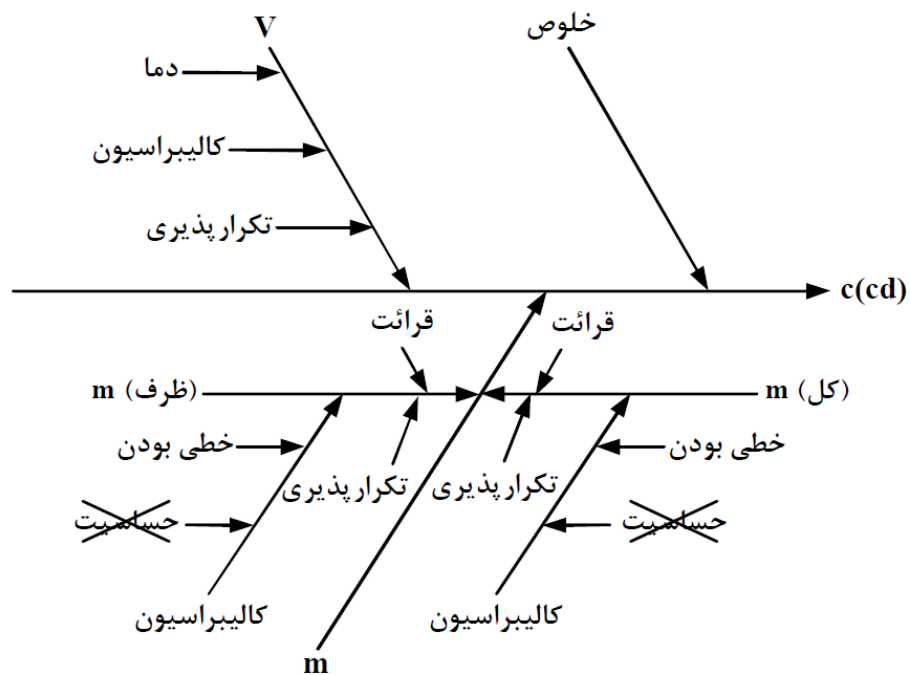
- اندازه ده در این مثال، **غلظت** محلول استاندارد کالیبراسیون می باشد که به **توزین فلز** با خلوص بالا Cd ، **خلوص** آن و **حجم مایعی** که در آن حل میشود، بستگی دارد.
- **غلظت** با فرمول زیر ارائه میشود

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot pur}{V} \quad (\text{mg/l})$$

- که در این رابطه
- c_{Cd} : **غلظت استاندارد** کالیبراسیون (mg/L)
- 1000: **ضریب** تبدیل از (mL) به (L)
- m: **جرم** فلز با خلوص بالا (mg)
- pur: **خلوص** فلز به صورت کسر جرمی (% m/m)
- V: **حجم مایع** استاندارد کالیبراسیون (mL)

گام ۲: شناسایی و تجزیه و تحلیل منابع عدم قطعیت

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



- هدف مرحله دوم، فهرست کردن تمام منابع عدم قطعیت برای هر یک از پارامترهای تأثیرگذار بر مقدار اندازه ده است.

- **خلوص:**

- خلوص فلز Cd در **گواهینامه** تأمین کننده به صورت $(99.99 \pm 0.01)\%$ بیان میشود.

- بنابراین این **Pur** برابر است با 0.9999 ± 0.0001

- این مقادیر به مؤثر بودن **تمیزسازی** سطح فلز با خلوص بالا وابسته میباشند.

- اگر روش اجرایی سازنده مو به مو رعایت شود، دیگر **نیازی** به افزودن عدم قطعیت اضافی ناشی از **آلودگی** سطح با اکسید فلزی به مقدار ارائه شده در گواهینامه **نمی باشد**.

- مرحله دوم تهیه شامل توزین فلز با خلوص بالا میباشد.
- مقدار 100 mL از یک محلول کادمیم 1000 mg/L می بایست تهیه شود

- **جرم** مربوط به کادمیم با صفر کردن وزن ظرف، رقم $m=0.10028\text{ g}$ را نشان میدهد.
- براساس توضیحات سازنده سه منبع عدم قطعیت برای عملیات توزین با صفر کردن وزن ظرف شناسایی میشود:
- (۱) **قرائت** (تفکیک رقمی) ترازو، (۲) **تکرارپذیری** و (۳) سهم ناشی از **عدم قطعیت** در تابع کالیبراسیون.
- تابع کالیبراسیون دارای دو عدم قطعیت احتمالی میباشد که به صورت **حساسیت ترازو و خطی بودن** آن شناسایی میشود.
- به خاطر اینکه تفاوت جرم به وجود آمده روی ترازوی یکسان در گستره بسیار محدودی ثابت باقی میماند، لذا میتوان از **حساسیت چشم پوشی** کرد

● حجم V:

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

● (۱) **عدم قطعیت** موجود در حجم داخلی خود **بالن** که دارای گواهینامه است

● (۲) **تغییر** در پر کردن **بالن** تا خط نشانه

● (۳) **تفاوت دمایی** محلول و **بالن** «از دمایی که حجم **بالن** در آن **کالیبره**» شده است

گام ۳: تعیین کمی مؤلفه های عدم قطعیت

- در گام ۳ اندازه هر یک از منابع احتمالی عدم قطعیت، چه به صورت اندازه گیری مستقیم و چه تخمین آنها با استفاده از موارد زیر شناسایی می شود:
- نتایج آزمایشگاهی قبلی
- یا نتایج ناشی از تجزیه و تحلیل تئوری

● خلوص

- خلوص کادمیوم در گواهی به صورت 0.9999 ± 0.0001 ارائه شده است
- از آنجا که اطلاعات اضافی در مورد مقدار عدم قطعیت وجود ندارد، توزیع **مستطیلی** در نظر گرفته میشود.
- جهت رسیدن به عدم قطعیت استاندارد $u(P)$ مقدار 0.0001 باید بر $\sqrt{3}$ تقسیم شود

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

● جرم: m

- عدم قطعیت مرتبط با جرم کادمیوم با استفاده از داده های گواهی کالیبراسیون و توضیحات مربوط به تخمین عدم قطعیت از سوی سازنده 0.05 mg تخمین زده می شود
- این برآورد ، سه سهم شناسایی شده قبلی را نیز در نظر میگیرد (گام ۲ ، خلوص ، جرم ، حجم)

● حجم: V

- حجم سه عامل تأثیرگذار عمده دارد:
- (۱) کالیبراسیون ،
- (۲) تکرارپذیری
- (۳) و اثرات دما.

● (۱) کالیبراسیون

● از طرف شرکت سازنده سازنده ، حجم بالن ۱۰۰ میلی لیتری در دمای ۲۰ درجه سلسیوس معادل $100\text{mL} \pm 0.1$ mL (بدون سطح اطمینان) ارائه شده است (درستی)

● لذا، عدم قطعیت استاندارد محاسبه شده با فرض توزیع مثلثی انجام میشود.

● نکته:

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

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

● بنابراین داریم:

● (ii) تکرارپذیری:

- عدم قطعیت ناشی از تغییرات در پر کردن بالن میتواند از یک آزمایش تکرارپذیری بر روی یک مثال نوعی از بالن مورد استفاده تخمین زده شود.

- یک سری آزمایش با ده بار پر کردن و توزین یک بالن 100mL نوعی ، منجر به انحراف استاندارد 0.02mL شده است.
- $(D_{rep}/n^{0.5})$

- این عدد میتواند به صورت مستقیم به عنوان عدم قطعیت استاندارد مورد استفاده قرار گیرد.

● (iii) دما:

- براساس توضیحات سازنده، بالن در دمای 20 C کالیبره شده است، در حالی که دمای آزمایشگاه بین حد $\pm 4C$ تغییر می کند
- عدم قطعیت این اثر می تواند از تخمین گستره دما و ضریب انبساط حجمی محاسبه شود.
- انبساط حجم مایع به طور قابل ملاحظه ای بزرگتر از انبساط بالن است.
- لذا تنها انبساط حجم مایع میبایست لحاظ شود

- ضریب انبساط حجمی آب $1/0C.1$ $(/ml /1ml)$ $1*10^{-4}$ که منحصراً به تغییر حجم به صورت زیر می شود:

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

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

- سه سهم با یکدیگر ترکیب شده و منجر به عدم قطعیت استاندارد $u(V)$ حجم V می شوند

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

$0.1/6^{0.5}$ rep

گام ۴: محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب

- غلظت کادمیوم با معادله زیر محاسبه میشود:

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

- با استفاده از این مقادیر غلظت استاندارد کالیبراسیون عبارت خواهد شد از:

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

کمی سازی مؤلفه های عدم قطعیت:

جدول A1.1: مقادیر و عدم قطعیت‌ها

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

● البته می توان از اکسل هم استفاده کرد

component	x		Delta(x)	dist.	divisor	u	u/x
pur	0.9999	1-0.9999	1E-04	rectangular	3 ^{0.5}	5.78E-05	5.8E-05
m	100.28		0.1	normal	2	0.05	0.0005
v	100		0.14	normal	2	0.07	0.0007
c(cd)	1002.7		1.6	rectangular	3 ^{0.5}	0.924855	0.00092

● عدم قطعیت استاندارد مرکب برای تهیه یک استاندارد کالیبراسیون کادمیم به غلظت 1002.7 mg/L و 0.9mg/L می باشد

- برای این بیان مضربی ساده، عدم قطعیت های مرتبط با هر مؤلفه به شکل زیر ترکیب میشوند:

$$\frac{u_c(c_{Cd})}{c_{Cd}} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$
$$= \sqrt{0.000058^2 + 0.0005^2 + 0.0007^2} = 0.0009$$

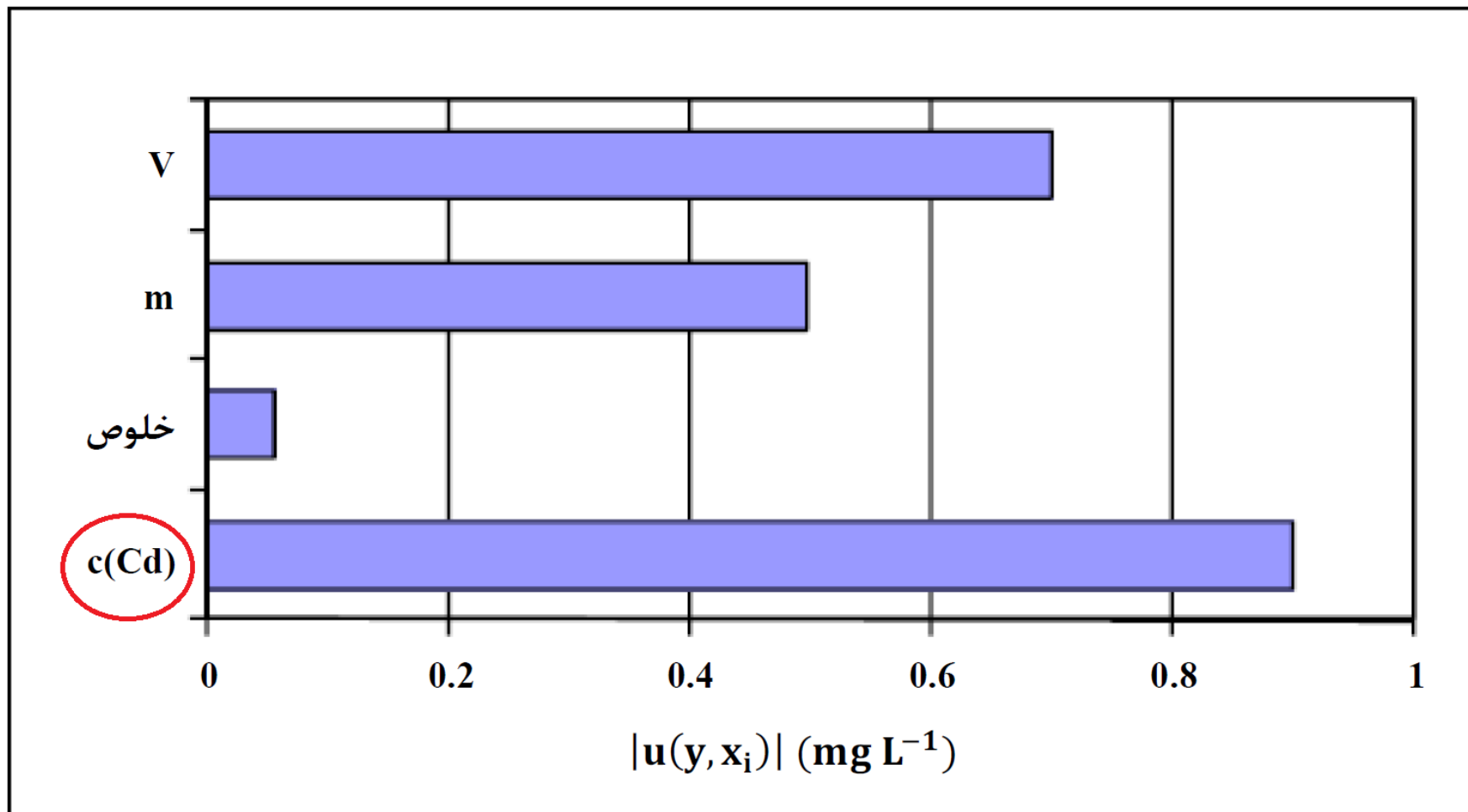
$$u_c(c_{Cd}) = c_{Cd} \times 0.0009$$

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

- سهم عدم قطعیت حجم بالن، بزرگترین سهم و سهم عدم قطعیت روش توزین نیز مشابه آن است.
- عدم قطعیت خلوص کادمیم تقریباً هیچ اثری روی عدم قطعیت کل ندارد.
- عدم قطعیت بسط یافته:

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

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



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

مثال ۲: تعیین کادمیوم آزاد شده از ظروف سرامیکی به کمک طیف سنجی جذب اتمی AAS Atomic Absorption Spectrometry

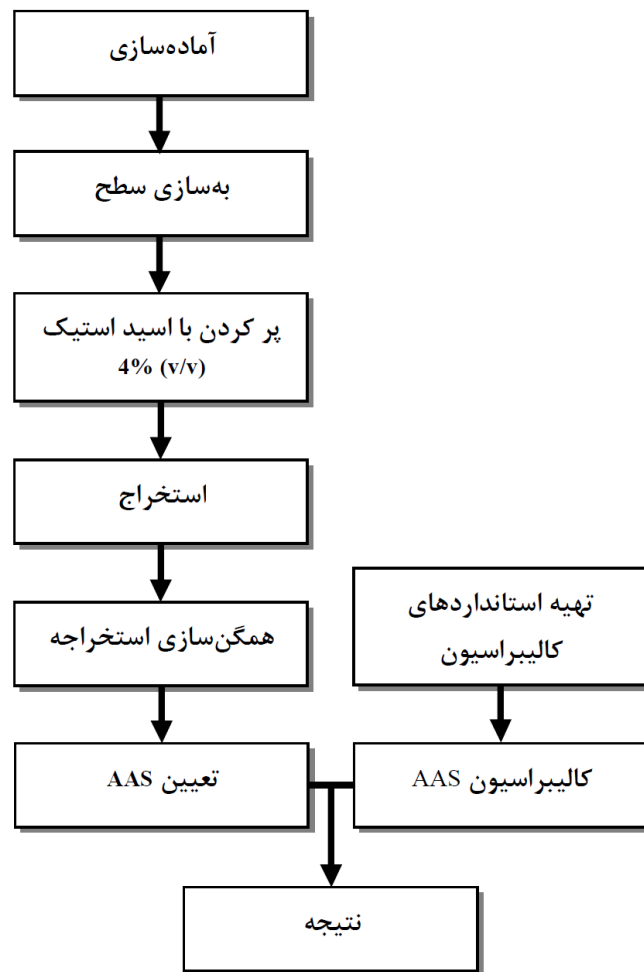
- هدف:
- مقدار کادمیم آزاد شده از ظروف سرامیکی با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی تعیین میشود.
- متد استاندارد تعریف شده BS 6748

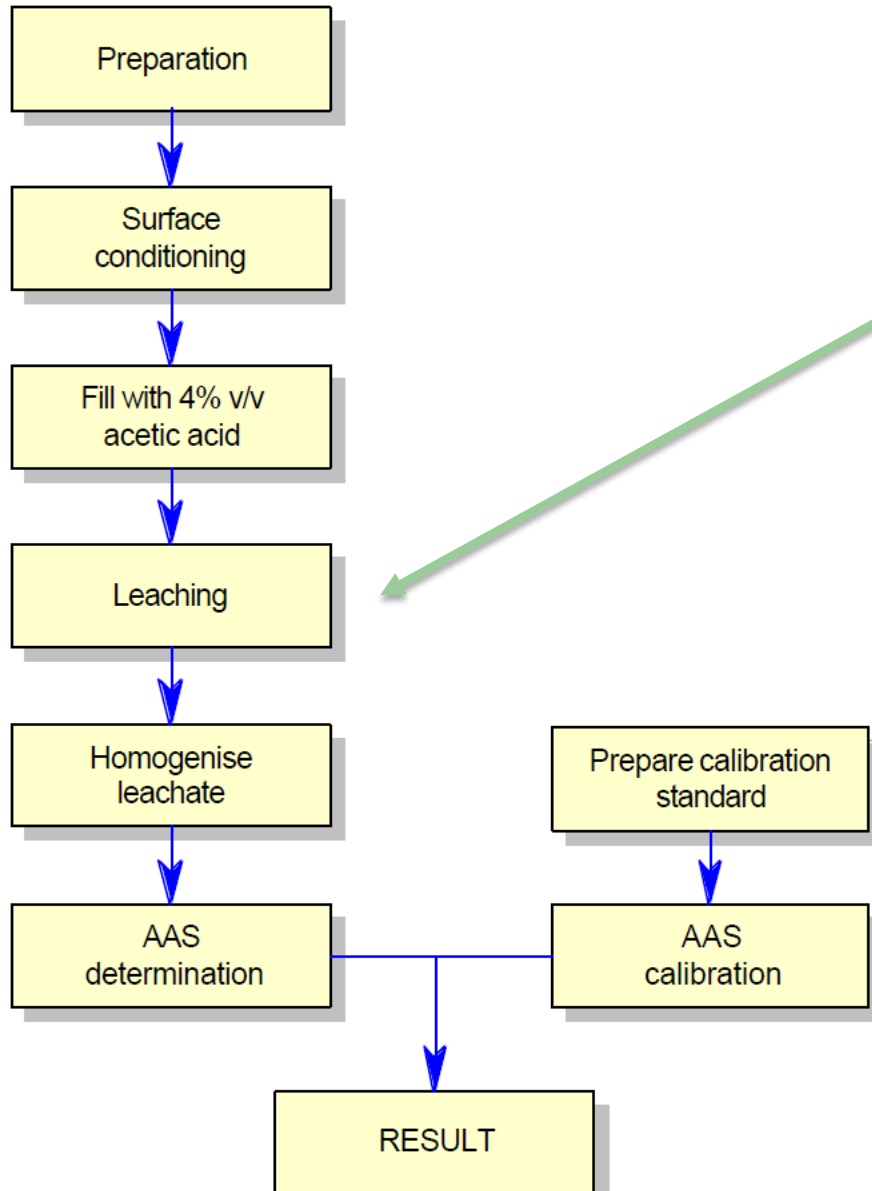
ویژگیهای واکنشگرها و دستگاه ها

- **ویژگی های واکنشگرهایی که مولفه های عدم قطعیت را تحت تأثیر قرار میدهند عبارتند از:**
- - **محلول تازه تهیه شده ۰.۴٪ حجمی - حجمی (۴% v/v)** استیک اسید گلاسیال (شکل رقیق نشده (بی آب) ترکیب شیمیایی اسید استیک) با رقیق سازی 40 mL از استیک اسید تا حجم ۱ لیتر
- - یک محلول **سرب** استاندارد (1000 ± 1) mg/L در استیک اسید 4% v/v
- - محلول **کادمیوم** استاندارد (500 ± 0.5) mg/L در استیک اسید 4% v/v
- - لوازم آزمایشگاهی **شیشه** ای می بایست حداقل کلاس B بوده و حین اجرای روش آزمایش، مقادیر قابل تشخیص سرب یا کادمیوم را در استیک اسید 4% v/v آزاد **نکنند**.
- - طیف سنج جرم اتمی ASS نیز می بایست دارای حدود تشخیص حداکثر 0.2mg/L برای سرب و 0.02 mg/L برای کادمیوم باشد

روش اجرایی- خلاصه

شکل A5.1: روش فلز قابل استخراج





توضیح: لیچینگ - Leaching - یا استخراج «مایع - جامد»، فرآیندی است در شیمی و صنایع شیمیایی، که طی آن ماده ای مشخص، با انحلال در حلال از ماده تفکیک شده و سپس ماده هدف به روش های مختلف از حلال استخراج می شود

روش اجرایی عمومی

- ویژگیهای تأثیرگذار بر تخمین عدم قطعیت عبارتند از:

- (i) نمونه در دمای بین $(22 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ برای شرایط آزمایش آماده میشود.
- هر جا که نیاز باشد مساحت سطح تعیین میشود
- در این مثال ، مساحت سطح 5.73dm^2 به دست آمده است
- (ii) نمونه آماده شده با محلول $4\% \text{ v/v}$ اسید در دمای $(22 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ تا درون 1mm از نقطه سرریز اندازه گیری شده از دور (لبه) بالایی نمونه و یا تا میزان 6mm از لبه انتهایی یک نمونه با دور پهن یا شیب دار پر می شود
- (iii) مقدار استیک اسید $4\% \text{ v/v}$ لازم یا مورد استفاده تا درستی $\pm 2\%$ ثبت می شود (در این مثال 332 میلی لیتر اسید استیک استفاده شد)

- به نمونه اجازه داده می شود تا در دمای $(22 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ به مدت ۲۴ ساعت و با احتیاط لازم جهت جلوگیری از تبخیر (در تاریکی) باقی بماند

- (V) پس از این مدت، محلول برای همگن سازی به اندازه ی کافی هم خورده، یک بخش آزمایشی برداشته شده و در صورت نیاز با یک فاکتور d رقیق و با استفاده از طول موج مناسب توسط جذب اتمی آنالیز میشود.
- در این مثال، از منحنی کالیبراسیون کمترین مربعات استفاده میشود.

- (VI) نتیجه محاسبه شده و به صورت مقدار سرب و یا کادمیم در حجم کل محلول استخراجی به شکل میلی گرم های سرب یا کادمیم به ازای «دسیمتر مربع مساحت سطح»

- و یا به شکل میلی گرم های سرب یا کادمیم «در لیتر» حجم گزارش می شود

گام ۲: شناسایی و تجزیه و تحلیل منابع عدم قطعیت

- چون متد از روش استاندارد استخراج شده است، بایاس متد صفر تعریف میشود.
- بنابراین تخمین بایاس به عملکرد آزمایشگاه مرتبط بوده و ربطی به بایاس ذاتی متد ندارد.

- کمیت‌های این تأثیرات عبارتند از
- (۱) زمان، (۲) دما، (۳) جرم، (۴) حجم‌ها و غیره.

- در این مثال ، نتایج مدت تجربی به شکل جرم r سرب یا کادمیم استخراج شده به ازای واحد سطح بیان می شوند
- r با معادله زیر تعیین می شود:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d = \frac{V_L \cdot (A_0 - B_0)}{a_v \cdot B_1} \cdot d \quad \text{mg dm}^{-2}$$

- در اینجا پارامترهای اضافی عبارتند از:

r : جرم Cd یا Pb استخراج شده به ازای واحد سطح
[mg dm⁻²]

V_L : حجم استخراجه [L]

a_v : مساحت سطح هلالی مایع [dm²]

d : فاکتور رقیق سازی نمونه

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1} \text{mg L}^{-1}$$

در اینجا

c_0 : غلظت سرب یا کادمیم در محلول استخراجی [mg L⁻¹]

A_0 : جذب فلز در استخراجه نمونه

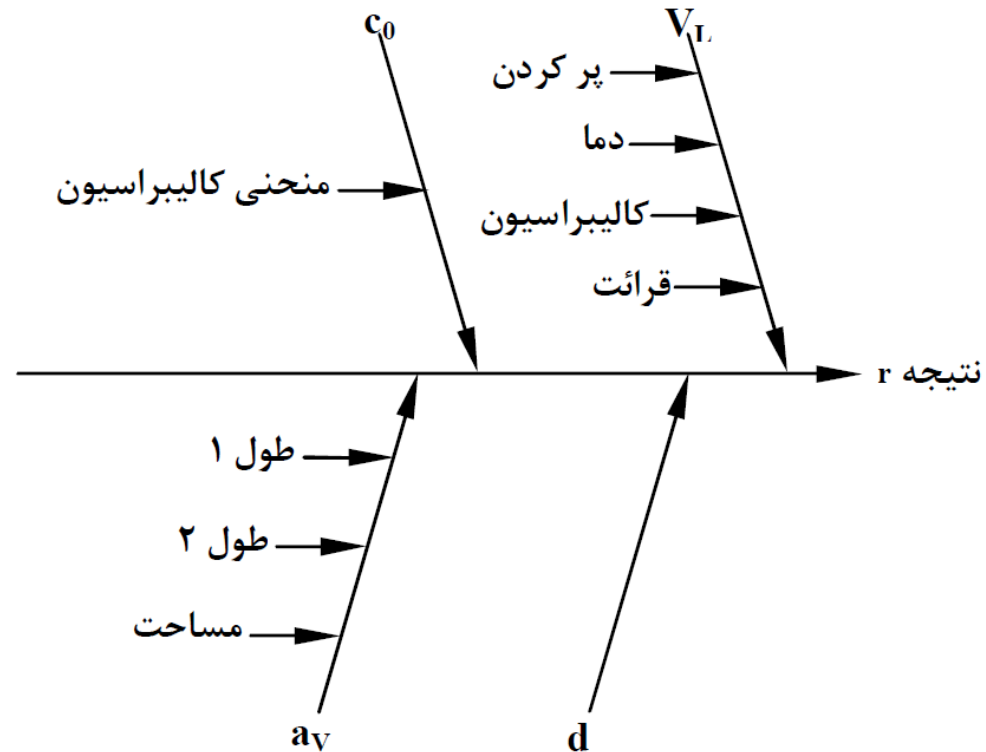
B_0 : عرض از مبدأ منحنی کالیبراسیون

B_1 : شیب منحنی کالیبراسیون

غلظت c_0 سرب یا کادمیوم در استیک اسید ، پس از رقیق سازی با طیف سنجی جرم اتمی تعیین و با استفاده از معادله مجاور محاسبه می شود

قسمت اول معادله بالا از اندازه ده برای طراحی دیاگرام پایه علت و معلولی استفاده میشود

شکل A5.5: دیاگرام علت و معلولی اولیه



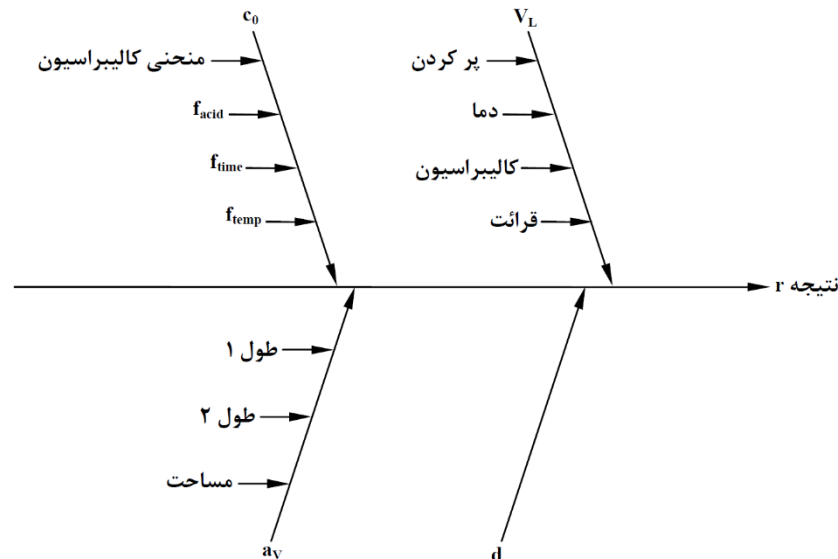
- هیچگونه ماده مرجع گواهی دار برای این متد تجربی جهت برآورد عملکرد آزمایشگاهی وجود ندارد.
- لذا تمام کمیتهای تأثیرگذار عملی نظیر **دما**، **زمان** پروسه استخراج و **غلظت** اسید میبایست لحاظ شوند.
- برای لحاظ کردن کمیتهای تأثیرگذار اضافی، معادله با فاکتورهای تصحیح مربوطه بسط یافته خواهیم داشت:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp}$$

- در این جا این فاکتورهای اضافی،

تأثیرات موثر بر C_0 می باشند

شکل A5.6: دیاگرام علت و معلولی با فرضهای پنهان اضافه شده (فاکتورهای تصحیح)



● حجم V_L

● پر کردن Filling:

- متد تجربی مستلزم پر کردن ظرف «تا درون یک میلی متری از لبه ظرف» یا برای ظرف کم عمق با دور شیب دار «تا درون ۶ میلی متری از لبه ظرف» می باشد
- برای یک ظرف تقریباً استوانه ای شکل مربوط به لوازم آشپزخانه یا ظرف نوشیدنی نوعی، 1mm بیانگر حدود 1% ارتفاع ظرف می باشد.
- بنابر این ظرف می بایست تا مقدار $99.5 \pm 0.5\%$ (یعنی V_L تقریباً حدود 0.995 ± 0.005 حجم ظرف خواهد شد) پر شود

● **دما:**

- دمایی استیک اسید میبایست $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ باشد
- این گستره دمایی منجر به یک عدم قطعیت در حجم میشود
- و این به خاطر **انبساط** حجم قابل ملاحظه **مایع** در مقایسه با ظرف میباشد.
- با توجه به مطالب گفته شده، عدم قطعیت استاندارد یک حجم 322mL، با فرض توزیع مستطیل عبارت است از

$$\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 332 \times 2}{\sqrt{3}} = 0.08 \text{mL}$$

قرائت Reading:

- حجم V_L استفاده شده می بایست تا درون 2% ثبت شود.
- در عمل استفاده از یک استوانه مدرج منجر به نادرستی حدود 1% یعنی 0.01V می شود
- عدم قطعیت با فرض توزیع مثلثی محاسبه می شود
- کالیبراسیون: حجم، بر اساس مشخصات سازنده برای یک استوانه مدرج 500mL، درون گستره ±2.5mL کالیبره می شود
- عدم قطعیت استاندارد با توزیع مثلثی محاسبه می شود
- در این مثال حجم 332mL بوده و چهار مولفه عدم قطعیت به شکل زیر با هم ترکیب می شوند.
- (پر کردن- دما- قرائت- کالیبراسیون)
- $$u(V_L) = \sqrt{\left(\frac{0.005 \cdot 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0.08)^2 + \left(\frac{0.01 \cdot 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2.5}{\sqrt{6}}\right)^2} = 1.83 \text{mL}$$

● غلظت کادمیم C_0

● مقدار کادمیم استخراج شده با کمک یک منحنی کالیبراسیون تهیه شده دستی محاسبه میشود.

- بدین منظور، پنج استاندارد کالیبراسیون با غلظت های (0.9 , 0.7, 0.5, 0.3, 0.1) mg/L از یک استاندارد مرجع کادمیم به غلظت 500 ± 0.5 mg/L تهیه شدند
- منحنی کالیبراسیون مطابق آن چه که در قبل گفته شد توسط مثلا اکسل ایجاد می شود
- پنج استاندارد کالیبراسیون سه بار اندازه گیری شدند

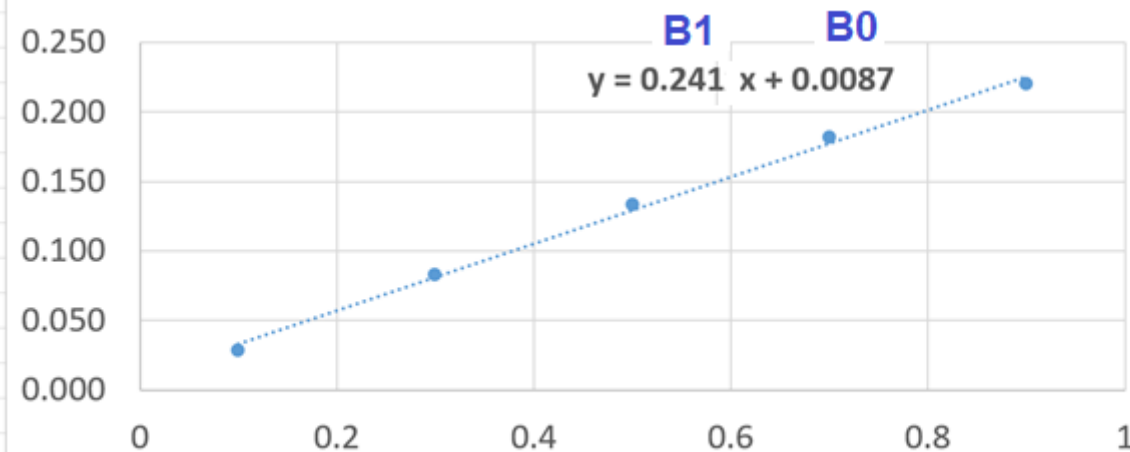
جدول A5.2: نتایج کالیبراسیون

غلظت [mg L^{-1}]	جذب (تکرارها)			میانگین داده های تکرار
	1	2	3	
0.1	0.028	0.029	0.029	0.029
0.3	0.084	0.083	0.081	0.083
0.5	0.135	0.131	0.133	0.133
0.7	0.180	0.181	0.183	0.181
0.9	0.215	0.230	0.216	0.220

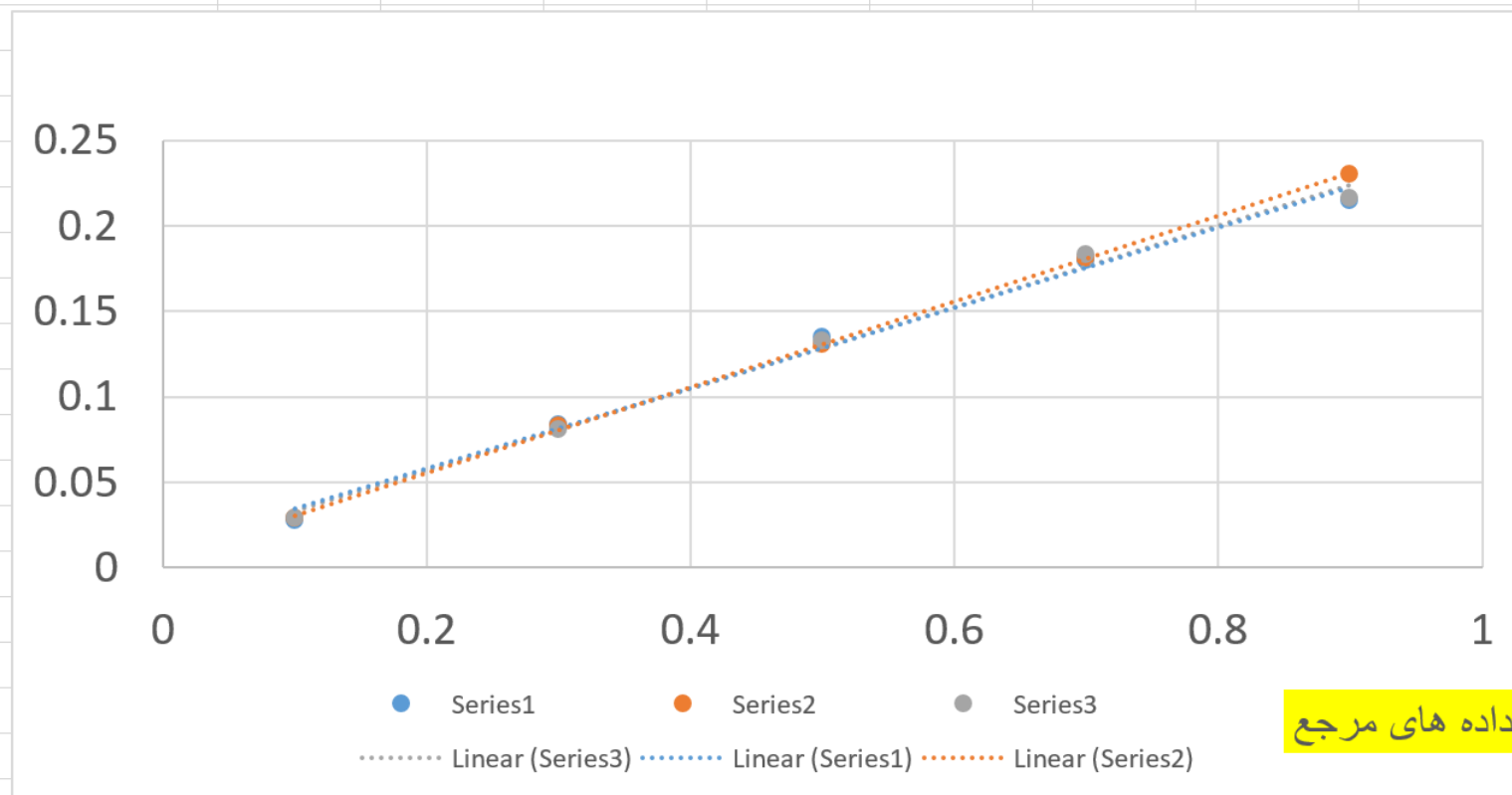
مؤلفه ناشی از کالیبراسیون

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		داده های مرجع	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	
3		تکرار 1	0.028	0.084	0.135	0.18	0.215	
4		تکرار 2	0.029	0.083	0.131	0.181	0.23	
5		تکرار 3	0.029	0.081	0.133	0.183	0.216	
6		میانگین داده های تکرار در هر ماده (ستون جدول)	0.029	0.083	0.133	0.181	0.220	
7								
8								
9								

میانگین داده ها



داده های مرجع	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	کنترل + انتخاب سطر
تکرار 1	0.028	0.084	0.135	0.18	0.215	کنترل + انتخاب این سه سطر
تکرار 2	0.029	0.083	0.131	0.181	0.23	
تکرار 3	0.029	0.081	0.133	0.183	0.216	



Quantifying Uncertainty

Appendix E – Statistical Procedures

E.4 Uncertainties from linear least squares calibration

E.4.1 An analytical method or instrument is often calibrated by observing the responses, y , to different levels of the analyte, x . In most cases this relationship is taken to be linear viz:

$$y = b_0 + b_1x \quad \text{Eq. E3.1}$$

This calibration line is then used to obtain the concentration x_{pred} of the analyte from a sample which produces an observed response y_{obs} from

$$x_{\text{pred}} = (y_{\text{obs}} - b_0)/b_1 \quad \text{Eq. E3.2}$$

It is usual to determine the constants b_1 and b_0 by weighted or un-weighted least squares regression on a set of n pairs of values (x_i, y_i) .

E.4.2 There are four main sources of uncertainty to consider in arriving at an uncertainty on the estimated concentration x_{pred} :

- Random variations in measurement of y , affecting both the reference responses y_i and the measured response y_{obs} .
- Random effects resulting in errors in the assigned reference values x_i .
- Values of x_i and y_i may be subject to a

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = \frac{\text{var}(y_{\text{obs}}) + x_{\text{pred}}^2 \cdot \text{var}(b_1) + 2 \cdot x_{\text{pred}} \cdot \text{covar}(b_0, b_1) + \text{var}(b_0)}{b_1^2} \quad \text{Eq. E3.3}$$

and the corresponding uncertainty $u(x_{\text{pred}}, y)$ is $\sqrt{\text{var}(x_{\text{pred}})}$.

From the calibration data.

The above formula for $\text{var}(x_{\text{pred}})$ can be written in terms of the set of n data points, (x_i, y_i) , used to determine the calibration function:

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = \text{var}(y_{\text{obs}}) / b_1^2 + \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left(\frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{(\sum w_i x_i^2) - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i} \right) \quad \text{Eq. E3.4}$$

where $S^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{\hat{i}})^2}{(n - 2)}$, $(y_i - y_{\hat{i}})$ is the

residual for the i^{th} point, n is the number of data points in the calibration, b_1 the calculated best fit gradient, w_i the weight assigned to y_i and $(x_i - \bar{x})$ the difference between x_{pred} and the

• این مقدار معادل 0.018 mg/L می شود

(شرح چگونگی حاصل در بند A5.4)

استاندارد QUAM:2012 ایجاد شده

و در پیوست E4 همان استاندارد

تشریح شده است)

- یا به طور تخمینی و غیر دقیق تر محاسبه بیشینه اختلاف داده های هر ستون (ماکزیمم از مینیمم هر ستون)
- (به هر حال ما در اینجا همان ۰/۰۱۸ را منظور می کنیم)

	A	B	C	D	E	F
1	داده های مرجع	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
2						
3	تکرار 1	0.028	0.084	0.135	0.18	0.215
4	تکرار 2	0.029	0.083	0.131	0.181	0.23
5	تکرار 3	0.029	0.081	0.133	0.183	0.216
6						
7	اختلاف مقادیر ماکزیمم از مینیمم	0.001	0.003	0.004	0.003	0.015
8						

- مولفه ناشی از مساحت $a(v)$

- اندازه گیری طول:

- مساحت سطح به صورت مساحت سطح هلالی مایع تشکیل شده حین پر شدن لحاظ می شود.

- مساحت سطح کل $a(v)$ برای ظرف نمونه از قطر اندازه گیری شده $d=2.7 \text{ dm}$ و رابطه زیر محاسبه می شود:

$$a_v = \pi \frac{d^2}{4} = 3.142 \times \left(\frac{2.77}{2}\right)^2 = 5.73 \text{ dm}^2$$

- با استفاده از تبدیل عدم قطعیت اندازه گیری طولی به عدم قطعیت مساحت با توجه به معادلات تبدیل قطر به مساحت و وجود ضریب حساسیت مرتبط ، عدم قطعیت مساحت a_v معادل 0.19 dm^2 به دست می آید.

● اثر دما $f(\text{temp})$

- مطالعات زیادی در رابطه با اثر دما روی فلز آزاد شده از ظروف سرامیکی انجام شده است.
- به طور کلی اثر دما چشمگیر بوده و یک افزایش تقریباً اکسپونانسیلی در میزان فلز آزاد شده تا رسیدن به مقادیر محدود با تغییر دما مشاهده میشود.
- تنها یک مطالعه، شاخص های مربوط به اثرات دما در گستره 20 to 25°C را ارائه می کند
- اطلاعات گرافیکی نتیجه می شود که تغییر در آزاد شدن فلز با دمای تقریبی نزدیک به 25°C تقریباً به شکل خطی بوده و با گرادیان $5\%/^{\circ}\text{C}$ تغییر می کند.
- برای گستره $\pm 2^{\circ}\text{C}$ مجاز متد تجربی، این وضع منجر به فاکتور $f(\text{temp})$ حدود 1 ± 0.1 می شود
- با فرض توزیع مستطیل خواهیم داشت

$$u(f_{\text{temp}}) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.06$$

● اثر زمان $f(\text{time})$

- برای پروسه ی نسبتاً آرامی مثل استخراج، مقدار ماده استخراج شده به طور تقریبی با تغییرات کوچک زمانی متناسب میباشد.
- با آزمایشات تجربی روی غلظت های استاندارد توسط آقایان کرینیتز و فرانکو در زمان های ۶ ساعته، فاکتور تصحیح زمان برای بازه زمانی ۲۴ ساعته به مقدار 1 ± 0.0015 حاصل شد

$$u(f_{\text{time}}) = \frac{0.0015}{\sqrt{3}} \cong 0.001$$

- با فرض مستطیل بودن

- غلظت اسید $f(\text{acid})$

- این مورد هم به صورت تجربی و در یک آزمایش جدا، مورد بررسی قرار گرفت
- در یک آزمایش جدا غلظت و عدم قطعیت استاندارد مربوطه با استفاده از تیتراسیون با یک تیترا NaOH استاندارد شده تغییرات کوچک 0.0008 v/v (عدم قطعیت استاندارد) در نتیجه خروجی خواهد گذاشت

- عدم قطعیت مرکب

محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب

- در ابتدا نتیجه خروجی که همان مقدار کادمیم استخراج شده به ازای واحد سطح و فرض عدم رقیق سازی، با معادله زیر داده میشود:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v}$$

$$r = \frac{0.26 \times 0.332}{5.73}$$

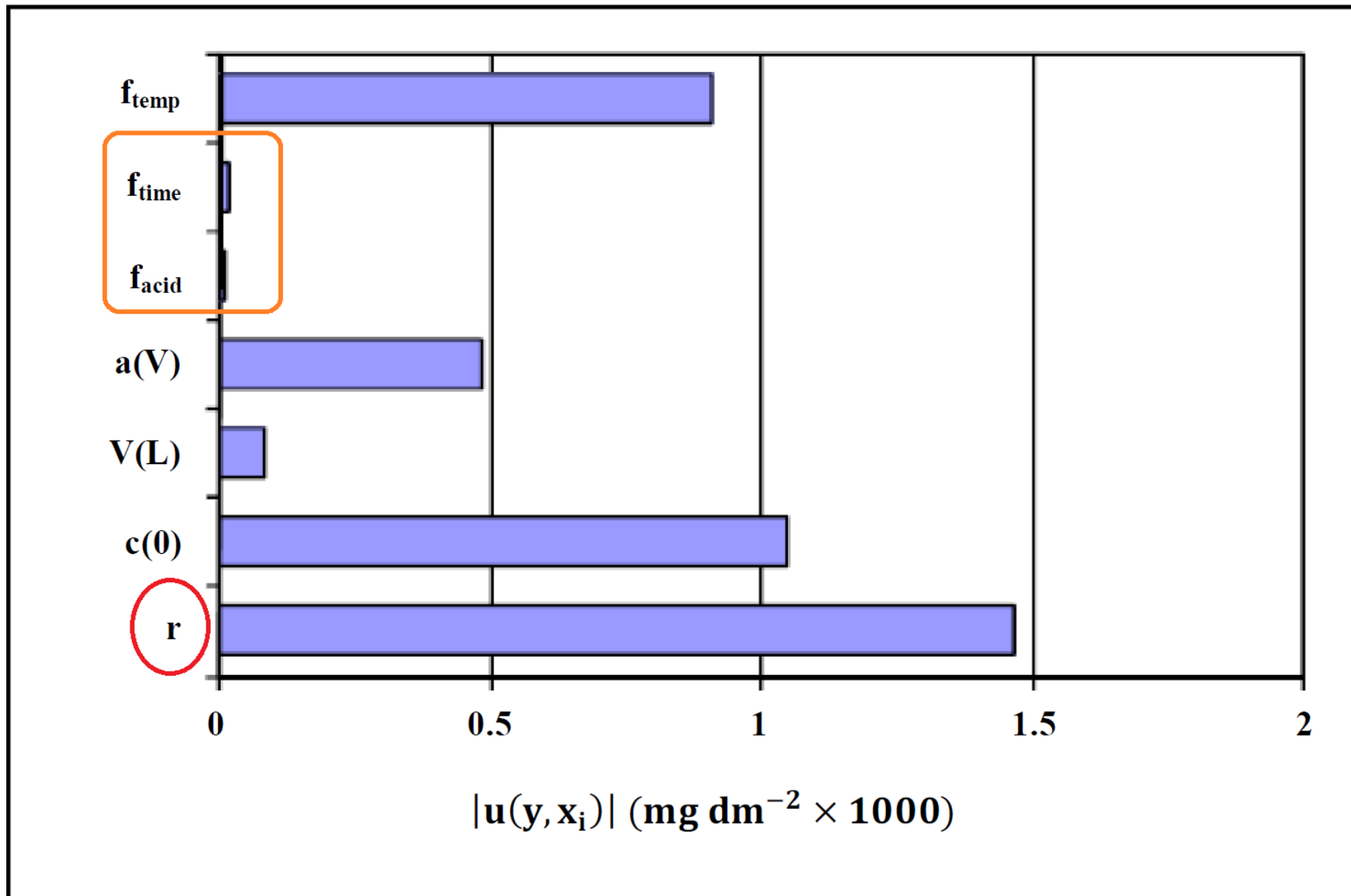
$$r = 0.015 \text{mg dm}^{-2}$$

و جدول بودجه عدم قطعیت

جدول A5.3: مقادیر میانی و عدم قطعیت‌ها برای آنالیز کادمیم قابل استخراج

	توصیف	مقدار	عدم قطعیت استاندارد $u(x)$	عدم قطعیت استاندارد نسبی $u(x)/x$
c_0	مقدار کادمیم در محلول استخراجی	0.26 mg L^{-1}	0.018 mg L^{-1}	0.069
V_L	حجم استخراج	0.332 L	0.0018 L	0.0054
a_v	مساحت سطح مایع	5.73 dm^2	0.19 dm^2	0.033
f_{acid}	تأثیر غلظت اسید	1.0	0.0008	0.0008
f_{time}	تأثیر زمان	1.0	0.001	0.001
f_{temp}	تأثیر دما	1.0	0.06	0.06

شکل A5.8: عدم قطعیت‌های موجود در تعیین کادمیم قابل استخراج



مقادیر $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ از جدول A5.4 گرفته شده‌اند.

دو نوع رویکرد تخمین عدم قطعیت

- **رویکرد اول:** تجربی، آزمایشی، رو به عقب و **<< بالا به پایین >>** = استفاده از سطح مشخصی از تکرار روش = حصول عدم قطعیت در نتیجه اندازه گیری
- **رویکرد دوم:** یعنی رویکرد مدل سازی، تئوری، پیش بینانه، یا **پایین به بالا** (کمی سازی تمام منابع عدم قطعیت)
(مانند آن چه که تاکنون گفته شد)

ISO 21748

- راهنمای استفاده از تخمین های تکرارپذیری، تکرارپذیری و صحت در تخمین عدم قطعیت اندازه گیری

اصول کلی استفاده از داده های **تکرارپذیری** در ارزیابی عدم قطعیت گاهی اوقات رویکرد "**بالا به پایین**" نامیده می شود.

پراکندگی نتایج به دست آمده در یک مطالعه مشترک اغلب به طور مفید با تخمین های عدم قطعیت اندازه گیری به دست آمده با استفاده از روش های GUM به عنوان آزمونی برای درک کامل روش مقایسه می شود.

چنین مقایسه هایی با توجه به یک روش منسجم برای تخمین پارامتر مشابه با استفاده از داده های مطالعه مشترک مؤثرتر خواهند بود.

- انحراف معیار تجدید پذیری S_R برای n تعداد نمونه ماتریکس معین طبق فرمول زیر حساب می شود

$$S_R = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(y_{iA} - y_{iB})^2}{2}}$$

- که در آن:
- Y_{IA} و Y_{IB} عبارتند از داده های هر آزمایشگاه
- و i تعداد نمونه ($n \geq 10$) تا n تا $i=1$

نمونه : میکروبیولوژی مواد

- روش جز به جز در آزمون میکروبیولوژی مواد غذایی به نحو رضایتبخشی قابل اجرا نیست، زیرا برپایی یک مدل واقعا جامع از فرآیند اندازه گیری به سختی امکان پذیر است.
- چنانچه یک منبع مهم عدم قطعیت نادیده گرفته شود، امکان تخمین کمتر از مقدار واقعی وجود دارد که منجر به بروز مخاطره بالایی خواهد شد.
- علاوه بر این، به نظر می رسد که تعیین دقیق سهم هر یک از مراحل فرآیند آزمون در میکروبیولوژی مواد غذایی به دلایل زیر مشکل باشد:
- الف) موضوع آزمون، یک موجود زنده است که موقعیت فیزیولوژیکی آن می توان خیلی متغیر باشد
- ب) این موجود شامل جنس ها گونه ها و سویه های مختلف است.

شیوه فراگیر برای تخمین عدم قطعیت اندازه گیری

- اساس این شیوه برای تغییرپذیری جامع فرایند آزمون که خروجی آن نتیجه آزمون است قرار دارد
- این تغییر پذیری جامع شامل دقت قابل مشاهده (مولفه های تصادفی) و اریبی یا بایاس (مولفه های سیستماتیک می باشد
- در عمل در حوزه میکروبیولوژی فقط دقت در محاسبه دخالت داده می شود.
- این شیوه برای تخمین عدم قطعیت از تخمین تجربی انحراف **معیار تجدیدپذیری نتیجه نهایی** فرآیند کامل اندازه گیری به دست می آید (هم ارز عدم قطعیت استاندارد مرکب)

● منابع اصلی عدم قطعیت ضمن فرآیند آزمون عبارت اند از :
آزمایشگر / زمان، تجهیزات، محیط های کشت و واکنشگرها،
خطاهای تصادفی باقیمانده آن هایی هستند که توسط منابع قبلی
شرح داده نشده اند و اغلب در آزمایشگاه تحت شرایط تکرار
پذیری مورد ارزیابی قرار می گیرند.

● در مجموع، پذیرش رویکرد فراگیر مستلزم آن است که نتایج حاصل از روش های اندازه گیری تحت کنترل بودن خود را نشان دهند.

تجدید پذیری درون آزمایشگاهی

- تجدید پذیری درون آزمایشگاهی به عنوان بیان موجزی از عدم قطعیت مورد استفاده قرار می گیرد
- این اصطلاح همچنین به عنوان تجدیدپذیری میانی یا دقت میانی (زمان، تجهیزات، کاربر) شناخته شده است
- نحوه ارزیابی به این صورت تحلیل می شود که نتیجه آزمون یک نمونه هنگامی که توسط کارکنان دیگر همان آزمایشگاه ولی با تجهیزات، محیط کشت، شرایط آزمون و گرمخانه های مختلف دیگر قرار می گیرد، تاچه حد مقدار ممکن است تحت تاثیر قرار گرفته باشد

محاسبات

- بر حسب روال طبیعی پیش از انجام یک اقدام مقدماتی، داده ها (نتایج شمارش میکروبی) باید از cfu/ml یا cfu/g به صورت لگاریتم طبیعی
- $\log_{10} (cfu/ml)$ یا
- $\log_{10} (cfu/g)$
- تبدیل شود

- انحراف معیار تجدید پذیری S_R برای n تعداد نمونه ماتریکس معین طبق فرمول زیر حساب می شود

$$S_R = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(y_{iA} - y_{iB})^2}{2}}$$

- که در آن:

- Y_{IA} و Y_{IB} عبارتند از داده های تبدیل شده به لگاریتم طبیعی $\log_{10} (\text{cfu/ml})$ یا $\log_{10} (\text{cfu/g})$
- برای شرایط A و شرایط B
- و i تعداد نمونه ($n \geq 10$) تا n تا $i=1$

مثالی از شمارش باکتری های مزوفیل هوازی

i	x_{iA}	x_{iB}	$y_{iA} = \log_{10}(x_{iA})$	$y_{iB} = \log_{10}(x_{iB})$	$\frac{(y_{iA} - y_{iB})^2}{2}$
1	6.7×10^4	8.7×10^4	4.83	4.94	0.006 4
2	7.1×10^6	6.2×10^6	6.85	6.79	0.001 7
3	3.5×10^5	4.4×10^5	5.54	5.64	0.004 9
4	1.0×10^7	4.3×10^6	7.00	6.63	0.067 2
5	1.9×10^7	1.7×10^7	7.28	7.23	0.001 2
6	2.3×10^5	1.5×10^5	5.36	5.18	0.017 2
7	5.3×10^8	4.1×10^8	8.72	8.61	0.006 2
8	1.0×10^4	1.2×10^4	4.00	4.08	0.003 1
9	3.0×10^4	1.3×10^4	4.48	4.11	0.065 9
10	1.1×10^8	2.2×10^8	8.04	8.34	0.045 3

- با به کار گیری داده های تبدیل شده به لگاریتم y_{iA} و y_{iB} ، انحراف معیار تجدید پذیری روش تجربی انجام یافته چنین خواهد بود

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_{iA} - y_{iB})^2}{2n}} = \sqrt{\frac{0.0064 + 0.0017 + \dots + 0.0453}{10}}$$
$$= \sqrt{0.0234} = 0.15(\log_{10})\text{cfu} / \text{g}$$

نتیجه آزمون می تواند به صورت یکی از حالات زیر گزارش شود

- $y \pm 2S_R$ (log)
- $y \log [y - 2S_R, y + 2S_R];$
- x cfu/g
- cfu/ml $[10^{y-2S(R)}, 10^{y+2S(R)}];$

با توجه به استاندارد ملی شماره ۵۲۷۲ مبنی بر اینکه

- اختلاف بین هیچ دو نتیجه ای تحت شرایط تجدید پذیری نباید بیشتر از حدود انحراف معیار تجدید پذیری (۰/۴۵ واحد لگاریتم) باشد
- و نظر به اینکه مقدار عدم قطعیت گسترده آزمون مذکور که به میزان ۰/۱۵ واحد لگاریتم بوده و کمتر از حد انحراف معیار تجدید پذیری عنوان شده است،

- لذا تخمین عدم قطعیت آزمون شمارش کلی باکتری های مزوفیل هوازی گوشت مرغ قابل قبول ارزیابی می شود.

مثال:

- در آزمونی، انحراف معیار تجدید پذیری برابر با $\pm 0.15 \log_{10}$ حاصل شده است. در نتیجه عدم قطعیت گسترده U با ضریب پوشش ۲ (سطح اطمینان ۹۵٪) برابر با $0.15 * 2 = 0.3 \log$ می باشد.
- اگر نتیجه آزمون $5.0 \log_{10} \text{ cfu/g}$ باشد، بنابر این نتیجه آزمون و عدم قطعیت آن می توان به صورت یکی از حالات زیر گزارش شود:

- $5.0 \log \pm 0.3 \log$
- : $[4.7, 5.3] 5.0 \log$
- $[5 \cdot 10^4, 2 \cdot 10^5] 10^5 \text{ cfu/g}$
- $[10^5 - 50\%, 10^5 + 100\%] 10^5 \text{ cfu/g}$

- نتیجه نهایی را طبق استاندارد باید ارزیابی کرد که
- یا به صورت خبرگی تایید می شود و یا در مقایسه با انحراف معیارهای استاندارد آزمون قرار می گیرد
- کمتر از این مقدار قابل قبول می باشد

● نمونه ۲: اندازه گیری مونوکسید کربن CO در خودرو

- قبل از عرضه خودرو به بازار، خودروهای سواری باید مورد آزمایش نوع قرار گیرند تا بررسی شود که نوع وسیله نقلیه با الزامات قانونی مربوط به انتشار گازهای آلاینده مونوکسید کربن توسط موتور و سیستم اگزوز مطابقت دارد.
- حد بالایی برای تایید ۲,۲ گرم در کیلومتر مشخص شده است.
- طبق روش استاندارد تست در آن مشخصات زیر بیان شده است:
- - چرخه رانندگی driving cycle (یورو ۹۶) تابعی از سرعت (بر حسب کیلومتر در ساعت)، زمان (بر حسب ثانیه) و دنده گیری می باشد.
- ماشین مورد آزمایش روی یک نیمکت غلتکی مشخص قرار می گیرد تا چرخه را انجام دهد.

- - تجهیزات اندازه گیری یک واحد آنالیز CO مشخص شده است.
- - محیط با استفاده از یک سلول مانیتورینگ آلودگی مشخص شده کنترل می شود.
- - پرسنل آموزش های مشخصی را گذرانده اند.
- چنین آزمایش انطباق را می توان در آزمایشگاه تست یک واحد تولیدی یک سازنده خودرو یا در یک آزمایشگاه تست مستقل انجام داد

● داده های مطالعه مشارکتی

- قبل از اتخاذ و استفاده معمول از چنین روش آزمایشی، لازم است **اثرات عوامل تجربی** یا منابع تأثیر بر نتایج روش آزمون (و در نتیجه بر **عدم قطعیت نتایج آزمون**) ارزشیابی شود.

- این از آزمایش های انجام شده در **آزمایشگاه های مختلف** انجام می شود.
- به منظور کنترل روش آزمایش، یک آزمایش بین آزمایشگاهی بر اساس **ISO 5725-2** طراحی و اجرا می شود.

- **هدف** از این آزمایش بین آزمایشگاهی **تخمین دقت** روش آزمایش در صورت اعمال معمول در مجموعه معینی از آزمایشگاه های آزمایش است.
- **برآورد دقت** از داده های جمع آوری شده با آزمایش **بین آزمایشگاهی**، با تجزیه و تحلیل آماری انجام شده بر اساس **ISO 5725-2** ساخته شده است.

- مطالعه به گونه‌ای انجام می‌شود که هر شرکت‌کننده تمام فرآیندهای لازم برای انجام اندازه‌گیری را انجام می‌دهد و بر این اساس همه عوامل تأثیرگذار مربوطه در نظر گرفته می‌شوند.
- ثابت شده است که **تکرارپذیری‌های** آزمایشگاه‌ها **تفاوت معنی داری ندارند** و انحراف استاندارد تکرارپذیری روش آزمایش را می‌توان 0.22 g/km تخمین زد.
- انحراف استاندارد تجدید پذیری روش آزمایش را می‌توان 0.28 g/km تخمین زد.

● کنترل بایاس

● ارزیابی صحت (کنترل بایاس در برابر یک مرجع) سوالات روش شناختی و فنی را مطرح می کند.

● هیچ "ماشین مرجع" به معنای ماده مرجع وجود ندارد.

● بر این اساس صحت باید با کالیبراسیون سیستم آزمایش کنترل شود.

● به عنوان مثال، کالیبراسیون یک یونیت آنالیز CO را می توان با گاز مرجع و کالیبراسیون نیمکت غلتکی را می توان برای مقادیری مانند زمان، طول، سرعت و شتاب انجام داد.

- از دانش نرخ انتشار در سرعت‌های مختلف و از اطلاعات مشابه، تأیید می‌شود که عدم قطعیت‌های مرتبط با این کالیبراسیون‌ها منجر به مشارکت عدم قطعیت قابل توجه مرتبط با نتیجه اندازه‌گیری نمی‌شود

- (یعنی همه عدم قطعیت‌های محاسبه‌شده بسیار کمتر از تجدید پذیری هستند).

- بر این اساس، بایاس تحت کنترل مناسب در نظر گرفته می‌شود.

● **دقت،**

- تکرار معمول تست‌ها توسط آزمایشگاه ثابت کرده‌اند که تکرارپذیری تقریباً 0.2 g/km است.

- این در محدوده تکرارپذیری یافت شده در مطالعه بین آزمایشگاهی است.

- بر این اساس دقت تحت کنترل خوبی در نظر گرفته می‌شود.

- **ارتباط ارقام تست**

- **دامنه** این متد ، آن را برای همه وسایل نقلیه در محدوده "خودروهای **مسافری**" مناسب می داند.

- در حالی که **اکثر خودروها** نسبتاً به راحتی به انطباق می‌رسند و عدم قطعیت در **سطوح آلاینده‌گی کمتر، کمتر** است، عدم قطعیت در سطوح نزدیک به **حد قانونی** مهم است.

- بنابراین تصمیم گرفته شد که **عدم قطعیت** تخمین زده شده نزدیک به **حد قانونی** به عنوان یک تخمین منطقی و تا حدودی **محافظه کارانه** از عدم قطعیت برای **سطوح پایین انتشار CO** در نظر گرفته شود.

- توجه داشته باشید که در جایی که یک آزمایش نشان می‌دهد که یک وسیله نقلیه به طور قابل ملاحظه‌ای بیش از حد مجاز داشته باشد، ممکن است انجام مطالعات عدم قطعیت اضافی در صورتی که مقایسه‌ها حیاتی باشد، ضروری باشد.

- اما در عمل چنین وسیله نقلیه ای به هیچ وجه بدون تغییر برای فروش عرضه نمی شود.

- برآورد عدم قطعیت
- از آنجایی که **مطالعات قبلی** کنترل مناسبی بر **بایاس و دقت** را در آزمایشگاه آزمایش ایجاد کرده است، و هیچ فاکتوری از **مهارت تست (انسانی)** **دخالته نداشته** است،
- انحراف استاندارد **تجدید پذیری** برای تخمین عدم قطعیت استاندارد استفاده می شود که منجر به عدم قطعیت گسترده $U=0.56 \text{ g/km}$ ، با ضریب پوشش $k=2$ که سطح اطمینان تقریباً ۹۵٪ را ارائه می دهد.

● عدم قطعیت نمونه برداری

- عملیات نمونه برداری عدم قطعیت ایجاد می کنند:
- **ناهمگنی** در منابع عدم قطعیت نمونه برداری در تئوری نمونه برداری / ناهمگنی ساختاری
- **(ناهمگنی** : میزانی که یک خاصیت به طور **یکنواخت** در سرتاسر یک کمیت مادی توزیع شده باشد)
- **روند** نمونه برداری در فضا یا طی زمان
- **آلودگی** (ماده خارجی در نمونه)

- آفت ها (جذب سطحی میعان رسوب و غیره)
- تغییر ترکیب شیمیایی به دلیل نگهداری
- تغییر ترکیب فیزیکی (انباشتگی، خرد شدن ذرات، رطوبت و غیره)
- خطاهای ناخواسته (سهل انگاری)
- خطاهای عمدی (مانند غنی سازی سنگ معدن طلا)

عدم قطعیت اندازه‌گیری حاصل از نمونه‌برداری

جدول ۳: سهم‌های عدم قطعیت در رویکرد تجربی

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

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

منابع عدم قطعیت

- چهار منبع مهم عدم قطعیت در نمونه برداری:
- دقت نمونه برداری
- دقت آنالیزی
- بایاس نمونه برداری
- بایاس آنالیزی

جدول ۴: تخمین سهم‌های عدم قطعیت در رویکرد تجربی

کلاس اثر		پروسه
سیستماتیک (بایاس)	تصادفی (دقت)	
برای مثال، مواد مرجع گواهی دار	برای مثال، آنالیزهای دوبار تکرار	آنالیز
هدف نمونه برداری مرجع، آزمون نمونه برداری بین سازمانی	نمونه‌های دوبار تکرار	نمونه برداری

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

- متدهای تخمین سه خطا از این چهار خطا به خوبی انجام شده اند
- (۱) دقت نمونه برداری و (۲) دقت آنالیزی = با استفاده از دو بار تکرار از یک بخش (مثلا از ۱۰٪)
- (۳) بایاس آنالیزی را می توان با اندازه گیری بایاس روی CRM به دست آورد
- (۴) و اما تخمین بایاس نمونه برداری: استفاده از یک هدف نمونه برداری مرجع، / اندازه گیری های آزمون های نمونه برداری بین سازمانی (که در آن بایاس نمونه برداری از سوی هر مشارکت کننده وارد شده و در تخمین عدم قطعیت بر پایه تغییر پذیری کل گنجانده می شود)

- چنانچه دلیل مناسبی وجود داشته باشد که اثرات سیستماتیک کوچک و تحت کنترل مناسب میباشند **انجام تخمین بایاس نمونه برداری غیر ضروری** به نظر میرسد.
- یک چنین دلیلی میتواند از نوع **کیفی**، مثل **دانش قبلی** از طبیعت شیمیایی یا فیزیکی هدف نمونه برداری، و یا **کمی**، مثل اطلاعات بدست آمده از اندازه گیریهای قبلی روی بچ های کامل باشد

مثال A1: نیترات در کاهوی پرورشی گلخانه‌ای

1	2	3	4	5	6	7
آنالیت / تکنیک	واحد	بخش / ماتریکس	هدف(های) نمونه‌برداری	هدف	تخمین عدم قطعیت طرح	آماره‌ها
نیترات / استخراج آب داغ و تعیین با HPLC	$mg\ kg^{-1}$ به شکل دریافتی	غذا / کاهو	یک بی ¹ کاهوی پیچ پرورشی گلخانه	عدم قطعیت اندازه‌گیری کل، نمونه‌برداری و آنالیز	تجربی - متد دوبار تکرار	ANOVA ی استوار

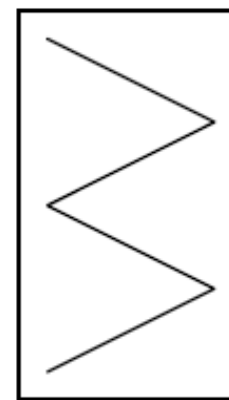
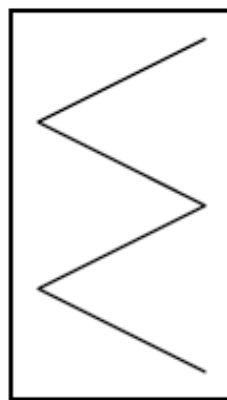
- bay : به مکان یا محفظه و یا مخزن پرورش کاهو یا به عبارت ساده‌تر به همان گلخانه اشاره دارد که میتوان آن را معادل بچ نیز در نظر گرفت.

- ۱- محدوده مطالعه
- تخمین عدم قطعیت اندازه گیری و سهم های ناشی از نمونه برداری و آنالیز، جهت پایش روتین کاهوی پرورشی گلخانه ای با استفاده از یک پروتکل نمونه برداری استاندارد.
- ۲- سناریو و هدف نمونه برداری نیترات برای سلامتی گیاه ضروری میباشد، با این حال، نگرانی هایی در مورد سلامتی انسان در رابطه با خوردن مقادیر بالای نیترات وجود دارد.
- تخمین های غلظت برای هر بی - bay - از هر ۲۰۰۰۰ هد - head - کاهو انجام شده و نتیجه بدست آمده برای هر بی به طور منفرد در ارزیابی انطباق با دستورالعمل مرتبط مورد استفاده قرار میگیرد.
- (head): در گیاه شناسی معمولاً به معنای برگ ها، کلاهپرک، سر، خوشه و سنبله میباشد که در اینجا به همان قطعه کاهوی چیده شده اشاره دارد)

- بنابراین بجای این که هدهای head جدا از هم کاهو به عنوان یک هدف نمونه برداری لحاظ شوند، از هر پی bay به عنوان یک هدف نمونه برداری استفاده میشود.
- تخمین عدم قطعیت اندازه گیری جهت مقایسه قابل اعتماد غلظت های نیترات اندازه گیری شده در برابر حد آستانه نظارتی اروپایی **4500 mg / kg** مطرح میباشد.

● ۳- پروتکل نمونه برداری:

- پروتکل پذیرفته شده برای این هدف تعریف میکند که یک نمونه مرکب از ۱۰ هد **head** کاهوی چیده شده از هر پی **bay** کاهو تهیه میشود.
- کاهوها با راه رفتن به شکل حرف **W** یا شکل تاس پنج نقطه ای از درون پی **bay** مورد بررسی انتخاب میشوند.



۴- طرح مطالعه متد دوبار تکرار:

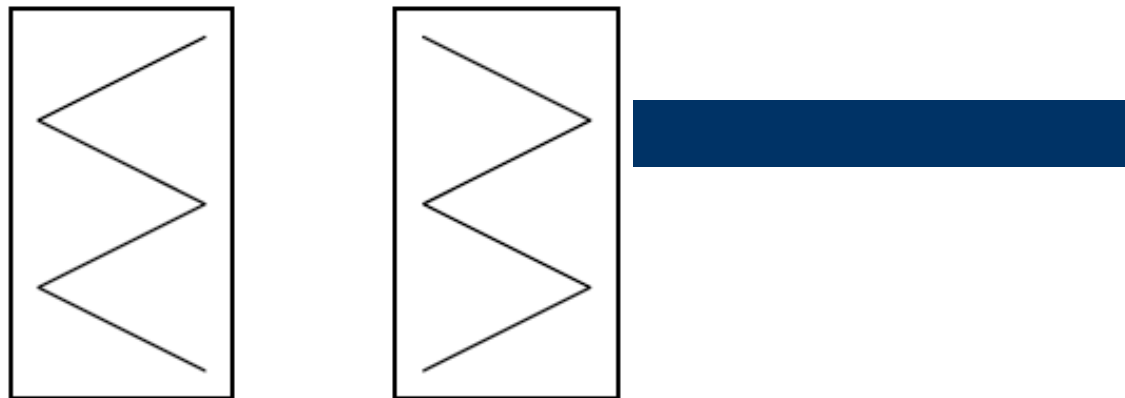
- این پروتکل بدون لحاظ کردن اندازه برای تمام بی‌ها به کار میرود.
- نمونه‌ها صحیح برداشته شده و در صندوقهای سرد حاوی یخ نگداشته شده و تا حداکثر ۲۴ ساعت پس از نمونه برداری به آزمایشگاه تجزیه طرف قرارداد منتقل میشوند حداقل هشت هدف جهت گنجاندن در پروتکل تخمین عدم قطعیت انتخاب شدند.
- برای هر یک از این بی‌ها یک نمونه ۱۰ هدی head ثانویه (S2) علاوه بر نمونه روتین (S1) برداشته شد.
- این نمونه دوبار تکرار به شکلی برداشته شد که بتواند تغییر ناشی از اثر ابهام در پروتکل نمونه برداری (برای مثال تعیین مکان شروع طرح W و جهت گیری آن) را نشان دهد.

نمونه برداری و آنالیز در آزمایشگاه

- نمونه های اولیه موقع دریافت در آزمایشگاه منجمد بودند.
- یک کاهو (جزء افزایشی) از هر ۱۰ نمونه ی هد به چهار ربع برابر برش داده شده و دو ربع نگه داشته میشود.
- این کار برای هر ۱۰ کاهو در نمونه تکرار میشود.
- ۲۰ ربع حاصل درون یک پروسسور هوبارت قرار داده و خیسانده شده تا نمونه مرکب حاصل شود.
- دو بخش آزمایشی آنالیزی (10 g) برداشته میشود
- هر بخش آزمایشی با استفاده از آب داغ تحت استخراج قرار گرفته و غلظت نیترات با HPLC (آشکارساز UV) تعیین شد.

- نمونه های کنترل کیفیتی (بازیابی نشانه)، همزمان با نمونه های واقعی آنالیز شدند.
- بایاس آنالیزی معناداری تشخیص داده نشد و در نتیجه تصحیح بایاس برای داده های حاصل نیز غیر ضروری تشخیص داده شد.
- مقادیر اندازه گیری خام برای تخمین عدم قطعیت به شکل مناسبی گرد شده و هیچ گونه پنهان کاری در مورد مقادیر کمتر از صفر یا حد تشخیص انجام نشد.

مثال : متد دوبار تکرار



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

- بهترین تخمینهای غلظت نیترات در هر هشت مکان هدف در جدول زیر نشان داده شده است.
- اندازه گیریهای غلظت نیترات mg / kg در هشت نمونه دوبار تکرار شده.

- نمونه های دوبار تکرار به ترتیب با S1 و S2 برچسب گذاری شدند.
- به طور مشابه، آنالیزهای دوبار تکرار نیز با A1 و A2 برچسب گذاری شدند.
- از این رو DSIA2 (مقدار $4754 mg / kg$) آنالیز ۲ از نمونه ۱ و هدف نمونه برداری D می باشند

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

- قبل از به کارگیری متدهای آماری، بررسی داده ها جهت اطمینان از سطوح کلی تغییرپذیری، مفید میباشد.
- دوبار تکرارهای آنالیزی (برای مثال BS1A1 و BS1A2) به طور کلی درون فاصله 300 mg / kg از یکدیگر قرار گرفته، و بیانگر دقت آنالیزی کمتر از ۱۰٪ میباشد.
- دوبار تکرارهای نمونه (برای مثال DS1, DS2) توافق کمتری با یکدیگر دارند، با این حال به طور کلی با مقدار کمتر از ۲۰٪ از یکدیگر اختلاف دارند.
- با این حال، یک هدف (C) اختلاف بزرگتر را نشان داده و بیانگر یک مقدار انحرافی میباشد.

- تعیین کمی مؤلفه تصادفی عدم قطعیت اندازه گیری و دو تا از مؤلفه های اصلی آن (نمونه برداری و آنالیز) با استفاده از آنالیز استوار واریانس (ANOVA) - نرم افزار به سایت زیر و شکل خروجی اسلاید بعدی) انجام شد.
- در اینجا از ANOVA ی استوار استفاده می شود چرا که در این محیط کنترل شده نسبی، اهداف انحرافی وجود داشته و بجای این که منعکس کننده آماره جمعیتی اصلی باشند، بیشتر به شکل بی نظمی خود را نشان خواهند داد و چون این روش به عنوان یک اقدام احتیاطی در برابر دادههای انحرافی آنالیزی به شمار میآید، لذا از آن استفاده شد.

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

نتایج ANOVA ی کلاسیک

میانگین = 4345.5625

انحراف استاندارد (کل) = 774.5296

مجموع مربعات	351320	4471511	1257713
آنالیز	نمونه برداری	بین - هدف	
انحراف استاندارد	148.18063	518.16089	556.2804
درصد واریانس	3.6602174	44.756204	51.583582

نتایج ANOVA ی استوار

میانگین = 4408.3237

انحراف استاندارد (کل) = 670.57617

اندازه گیری	آنالیز	نمونه برداری	بین - هدف	
360.5506	167.94308	319.04834	565.39868	انحراف استاندارد
28.909209	6.2723172	22.636889	71.090791	درصد واریانس
16.357719	7.6193626	14.474814	-	عدم قطعیت نسبی

(در اطمینان 95%)

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

● استخراج تخمین های استوار از این خروجی، مقادیر زیر را میدهد

- 1- $S(\text{sample}) = 319.05 \text{ mg / kg}$
- 2- $S(\text{analysis}) = 167.94 \text{ mg / kg}$

● 3-
$$s_{\text{اندازه گیری}} = \sqrt{\left(s_{\text{نمونه برداری}}^2 + s_{\text{آنالیز}}^2 \right)} = 360.55 \text{ mg kg}^{-1}$$

● این مقدار میتواند به عنوان تخمین مؤلفه تصادفی عدم قطعیت استاندارد u عدم قطعیت نسبی بسط یافته به شکل زیر ارائه میشود:

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

- برای نمونه برداری تنها، عدم قطعیت نسبی بسط یافته (مؤلفه تصادفی) به طور مشابه با معادله زیر داده میشود

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

- برای مقایسه عدم قطعیت بسط یافته برای سهم آنالیزی (مؤلفه تصادفی) در معادله زیر داریم:

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

- این مقدار، کمتر از حدود نرمال تنظیم شده در کنترل کیفیت تجزیه ای داخلی (برای مثال ۱۰٪) می باشد.
- از نظر آماری تخمین های بازیابی آنالیزی متفاوت از بازیابی ۱۰۰٪ نبودند (یعنی هیچ گونه بایاس آنالیزی تشخیص داده نشد).
- بنابراین برای این مثال، نیازی به محاسبه اضافی عدم قطعیت مرتبط با بایاس آنالیزی نبود.

- ۷. اظهار نظر
- این تخمین عدم قطعیت، هیچ گونه تخمین مرتبط با بایاس نمونه برداری احتمالی را شامل نمیشود.
- ۸. ارزیابی برآزش هدف این اندازه گیریها
- برای این مطالعه نیترا در کاهو، ماکزیمم سهم در واریانس کل از تغییرپذیری بین هدف (% ۷۱/۱) ناشی میشود.
- سهم های نمونه برداری (% ۲۲/۶) و آنالیزی (% ۶/۳)، آشکار است که پروسه اندازه گیری مرکب تا % ۲۸/۹ در واریانس کل سهم دارد.
- این مقدار اندکی بزرگتر از مقدار ایده آل ۲۰ % میباشد.
- از این واریانس اندازه گیری، **نمونه برداری**، فاکتور **غالب** بوده و مسئول % ۷۸/۲ از واریانس اندازه گیری میباشد.

۱۰. خلاصه

عدم قطعیت اندازه‌گیری		
نمونه برداری	آنالیز	کل
14.5%	7.6%	16.4%

جدول A1.2

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

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

مثال : تعیین محتوای گوشت

- **کلیات**
- محصولات گوشتی برای اطمینان از اینکه محتوای گوشت به درستی اعلام شده است تنظیم می شود.
- **محتوای گوشت** به عنوان ترکیبی از محتوای **نیتروزن** (تبدیل شده به پروتئین کل) و محتوای **چربی** تعیین می شود.
- مثال حاضر اصل ترکیب مشارکت‌های مختلف در عدم قطعیت را نشان می‌دهد، که هر کدام خود عمدتاً از تخمین‌های **تجدید** پذیری ناشی می‌شوند.

● معادلات پایه

● **کل محتوای گوشت** W_{meat} در فرمول C1 - زیر - تعریف شده است:

$$W_{meat} = W_{pro} + W_{fat}$$

● W_{pro} **کل پروتئین گوشت** است که به صورت **درصد بر حسب جرم** بیان می شود.

● W_{fat} **مقدار کل چربی** است که به صورت **درصد بر حسب جرم** بیان می شود

● پروتئین گوشت W_{pro} از فرمول - زیر - C.2 محاسبه می شود:

$$W_{pro} = 100 W_{mN} / f_N$$

● f_N یک فاکتور نیتروژن خاص برای ماده است.

● W_{mN} **محتوای نیتروژن کل گوشت** است.

- **مراحل آزمایش در تعیین محتوای گوشت**

- مراحل آزمایش درگیر در تعیین محتوای گوشت به شرح زیر است.

- الف) میزان چربی، W_{fat} را تعیین کنید.

- ب) مقدار نیتروژن W_{mN} را با استفاده از روش Kjeldahl (میانگین اندازه گیری های تکرار شده duplicated) تعیین کنید.

- ج) محتوای کل پروتئین گوشت، W_{pro} را با استفاده از f_N
$$W_{pro} = 100 W_{mN} / f_N$$

- د) **کل محتوای گوشت**، W_{meat} را محاسبه کنید

مولفه های عدم قطعیت

- مولفه های عدم قطعیت که باید در نظر گرفته شوند، آنهایی هستند که با هر یک از کمیت های فهرست شده در اسلاید قبل مرتبط هستند.
- مهمترین آنها مربوط به **کل پروتئین** W_{pro} است که حدود ۹۰ درصد **کل محتوای گوشت** W_{meat} را تشکیل می دهد.
- بزرگترین عدم قطعیت های مرتبط با W_{pro} از موارد زیر ناشی می شود:
- (الف) عدم قطعیت در عامل f_N به دلیل دانش ناقص از مواد؛ f_N یک فاکتور نیتروژن خاص برای ماده).
- (ب) تغییرات در تجدید پذیری روش، هم از اجرا در اجرای حاضر و هم در اجرای دقیق در دراز مدت.
- (ج) عدم قطعیت مرتبط با بایاس روش.
- (د) عدم قطعیت در میزان چربی W_{fat} .

تخمین مولفه های عدم قطعیت

- -- عدم قطعیت مرتبط با f_N
- عدم قطعیت مرتبط با f_N را می توان از طیفی از مقادیر منتشر شده تخمین زد.
- استاندارد آزمایش، نتایج یک مطالعه گسترده در مورد عوامل نیتروژن در گوشت گاو را ارائه می دهد که تنوع واضحی را بین منابع مختلف و برش های گوشت نشان می دهد.
- همچنین امکان محاسبه یک انحراف استاندارد مشاهده شده برای $f_N = 0,052$ و یک انحراف استاندارد نسبی 0.014 را برای طیف وسیعی از انواع نمونه ها فراهم می کند.
- توجه: فاکتورهای نیتروژن تعیین شده در استاندارد از روش کجدال استفاده کردند و بر این اساس مستقیماً برای هدف حاضر قابل استفاده هستند.

● عدم قطعیت مرتبط با W_{tN}

- اطلاعات در دو کارآزمایی مشترک امکان برآورد عدم قطعیت ناشی از اشتباهات در تجدید پذیری یا اجرای روش را فراهم می کند.
- بررسی دقیق شرایط آزمایش اولاً نشان می دهد که هر یک در طیف وسیعی از انواع نمونه ها و با طیف وسیعی از آزمایشگاه های با صلاحیت انجام شده است و دوم اینکه انحراف استاندارد تجدید پذیری S_R به خوبی با سطح نیتروژن مرتبط است.
- برای هر دو آزمایش، بهترین خط با $S_R = 0,021 W_{tN}$ داده می شود.
- همین مطالعه همچنین نشان می دهد که انحراف استاندارد تجدید پذیری تقریباً متناسب با W_{tN} است، با $s_r = 0,018 W_{tN}$ و یک عبارت بین آزمایشگاهی $S_L = 0,011 W_{tN}$.

- این روش مشخص می کند که هر اندازه گیری تکرار می شود و میانگین گرفته می شود.
- عبارت تکرارپذیری، که تخمینی از تکرارپذیری نتایج منفرد است، باید بر این اساس برای در نظر گرفتن تأثیر میانگین دو نتیجه در آزمایشگاه تنظیم شود (به نظر مربوط به s_r در جدول ۱ مراجعه کنید). عدم قطعیت استاندارد $u(w_{tN})$ مرتبط با محتوای نیتروژن مطابق فرمول (C.3) است:

$$u(w_{tN}) = w_{tN} \sqrt{s_L^2 + \frac{s_r^2}{2}} = w_{tN} \sqrt{0,011^2 + \frac{0,018^2}{2}} = 0,017w_{tN}$$

- فرمول (C.3) بهترین برآورد عدم قطعیت در w_tN ناشی از تغییرات معقول در اجرای روش را تشکیل می دهد.
- مقدار تکرارپذیری نیز به عنوان معیاری برای پذیرش دقت آزمایشگاه فردی استفاده می شود. این روش مشخص می کند که اگر اختلاف خارج از فاصله اطمینان ۹۵٪ مربوطه (تقریباً برابر با $1.96 S_r \sqrt{2}$ باشد، نتایج باید رد شوند. این بررسی تضمین می کند که دقت درون آزمایشگاهی برای آزمایشگاهی که آزمایش را انجام می دهد مطابق با آنچه در مطالعه مشترک یافت می شود.

Table C.1 — Uncertainty budget for meat content

Quantity	Value of x_i % (mass fraction)	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$
Fat content, w_{fat}	5,50	0,110	0,020
Nitrogen content, w_{mN}	3,29	0,056	0,017
Nitrogen factor, f_N	3,65	0,052	0,014
Meat protein, w_{pro}	90,1	$90,1 \times 0,022 = 1,98$	$\sqrt{0,017^2 + 0,014^2} = 0,022$
Total meat content, w_{meat}	95,6	$\sqrt{1,98^2 + 0,110^2} = 1,98$	0,021

A level of confidence of approximately 95 % is required. This is provided by multiplying the combined standard uncertainty by a coverage factor k of 2, giving (on rounding to two significant figures) an expanded uncertainty U on the meat content of $U = 4,0$ %; that is, $w_{meat} = 95,6 \pm 4,0$ %.

NOTE “Meat content” can legitimately exceed 100 % in some products.

