

تعیین کمی عدم قطعیت در اندازه‌گیری تجزیه‌ای

گروه کاری مشترک Eurachem & CITAC

مترجم: مهندس محمد رحمانی

www.ketab.ir

عنوان و نام پدیدآور	: تعیین کمی عدم قطعیت در اندازه گیری تجزیه ای / گروه کاری مشترک [یوراکم و سیتک]؛ مترجم محمد رحمانی.
مشخصات نشر	: قزوین: سایه گستر، ۱۳۹۳.
مشخصات ظاهری	: ۱۴۴ ص.: جدول، نمودار؛ ۲۹×۲۲ س.م.
شابک	: 978-600-374-027-3
وضعیت فهرست نویسی	: فیبا
یادداشت	: عنوان اصلی: Quantifying uncertainty in analytical measurement.
یادداشت	: کتابنامه
موضوع	: شیمی تجزیه — کمی
موضوع	: عدم یقین
موضوع	: اندازه گیری
موضوع	: اشتباه ها — نظریه
شناسه افزوده	: رحمانی، محمد، ۱۳۵۹ -، مترجم
شناسه افزوده	: یوراکم Eurachem
شناسه افزوده	: سیتک CITAC انجمن پژوهشگران بالینی کارآموز کانادا
شناسه افزوده	: Clinician Investigator Trainee Association of Canada
رده بندی کنگره	: QD ۱۰۱ / ۲ ت ۶۶ ۱۳۹۳
رده بندی دیویی	: ۵۴۵
شماره کتابشناسی ملی	: ۳۶۹۴۱۸۱



آدرس: قزوین، چهارراه نادری، جنب داروخانه قانون، پلاک ۳۱۰، طبقه ۲، ۳۳۲۲۳۸-۳۳۲۲۳۵۳۰۵-۰۲۸

- نام کتاب: تعیین کمی عدم قطعیت در اندازه گیری تجزیه ای
- تألیف: گروه کاری مشترک Eurachem & CITAC (یوراکم و سیتک)
- مترجم: محمد رحمانی
- صفحه آرا: سیده سودابه احمدی
- نوبت چاپ: اول - ۱۳۹۳
- شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه
- قیمت: ۱۴۰۰۰ تومان
- شابک: ۳-۰۲۷-۳۷۴-۶۰۰-۹۷۸
- لیتوگرافی، چاپ و صحافی: عمران
- وب سایت شرکت گلوکوزان: www.glucosan.ir
- این اثر با حمایت مالی شرکت گلوکوزان به چاپ رسیده است.

فهرست مطالب

۹	مقدمه مترجم
۱۲	سخنی با خوانندگان
۱۴	مقدمه ویرایش سوم
۱۶	۱. محدوده مورد مطالعه و زمینه کاربردی
۱۷	۲. عدم قطعیت
۱۷	۱.۲. تعریف عدم قطعیت
۱۷	۲.۲. منابع عدم قطعیت
۱۷	۳.۲. مولفه‌های عدم قطعیت
۱۸	۴.۲. خطا و عدم قطعیت
۱۹	۵.۲. تعریف VIM3 از عدم قطعیت
۲۰	۳. اندازه‌گیری تجزیه‌ای و عدم قطعیت
۲۰	۱.۳. صحت‌گذاری متد
۲۱	۲.۳. راهنمای اجرای مطالعات آزمایشگاهی عملکرد متد
۲۲	۳.۳. قابلیت ردیابی
۲۳	۴. فرایند تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری
۲۵	۵. گام ۱. ویژگی اندازه‌ده
۲۷	۶. گام ۲. شناسایی منابع عدم قطعیت
۲۹	۷. گام ۳. تعیین کمی عدم قطعیت
۲۹	۱.۷. مقدمه
۲۹	۲.۷. روش تخمین عدم قطعیت
۳۰	۳.۷. ارتباط با مطالعات پیشین
۳۰	۴.۷. تخمین عدم قطعیت با کمی سازی مولفه‌های مجزا
۳۰	۵.۷. مواد مرجع گواهی‌دار کاملاً مناسب
۳۰	۶.۷. تخمین عدم قطعیت با استفاده از توسعه متد مشترک پیشین و داده‌های مطالعه صحت‌گذاری
۳۱	۷.۷. تخمین عدم قطعیت با استفاده از مطالعات صحت‌گذاری و توسعه درون سازمانی
۳۴	۸.۷. استفاده از داده‌های آزمون مهارت
۳۵	۹.۷. تخمین عدم قطعیت برای متدهای تجربی
۳۵	۱۰.۷. تخمین عدم قطعیت برای متدهای ویژه
۳۶	۱۱.۷. تعیین کمی مولفه‌های مجزا
۳۶	۱۲.۷. تخمین آزمایشی سهم‌های منفرد عدم قطعیت
۳۶	۱۳.۷. تخمین بر پایه دیگر نتایج یا داده‌ها
۳۷	۱۴.۷. مدل‌سازی از اصول تئوری
۳۷	۱۵.۷. تخمین بر اساس قضاوت
۳۸	۱۶.۷. معنادار بودن بایاس

۴۰	۸. گام ۴. محاسبه عدم قطعیت مرکب
۴۰	۱.۸. عدم قطعیت‌های استاندارد
۴۰	۲.۸. عدم قطعیت استاندارد مرکب
۴۲	۳.۸. عدم قطعیت بسط یافته
۴۴	۹. گزارش عدم قطعیت
۴۴	۱.۹. عمومی
۴۴	۲.۹. اطلاعات لازم
۴۴	۳.۹. گزارش عدم قطعیت استاندارد
۴۴	۴.۹. گزارش عدم قطعیت بسط یافته
۴۵	۵.۹. بیان عددی نتایج
۴۵	۶.۹. بازه‌های نامهارن
۴۵	۷.۹. انطباق در برابر حدود
۴۷	ضمیمه A: مثال‌ها
۴۹	مثال A1: تهیه یک استاندارد کالیبراسیون
۵۵	مثال A2: استانداردسازی محلول هیدروکسید سدیم
۶۵	مثال A3: تیتراسیون اسید - باز
۷۴	مثال A4: تخمین عدم قطعیت از مطالعات صحنه‌گذاری درون سازمانی؛ تعیین آفت‌کش‌های ارگانوفسفر در نان
۸۶	مثال A5: تعیین کادمیوم آزاد شده از ظروف سرامیکی به کمک طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)
۹۵	مثال A6: تعیین فیبر خام در خوراک دام
۱۰۳	مثال A7: تعیین مقدار سرب در آب با استفاده از رقیق‌سازی ایزوتوپی دوپل و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای کوپل شده القایی
۱۱۰	ضمیمه B: تعاریف
۱۱۳	ضمیمه C. عدم قطعیت‌ها در پروسه‌های آنالیزی
۱۱۴	ضمیمه D. آنالیز منابع عدم قطعیت
۱۱۶	ضمیمه E. روش‌های آماری مفید
۱۱۶	E.1. توابع توزیع
۱۱۸	E.2. متد صفحه گسترده برای محاسبه عدم قطعیت
۱۲۰	E.3. تخمین عدم قطعیت با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو
۱۲۷	E.4. عدم قطعیت‌های ناشی از کالیبراسیون کمترین مربعات خطی
۱۲۹	E.5. مستندسازی عدم قطعیت وابسته به مقدار آنالیت
۱۳۳	ضمیمه F. عدم قطعیت اندازه‌گیری در حد تشخیص / حد تعیین
۱۳۸	ضمیمه G: منابع متداول و مقادیر عدم قطعیت
۱۴۴	ضمیمه H. کتاب‌نامه

بسمه تعالی

«و ما قدروا الله حق قدره.» (زمر/۶۷)

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

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

تجارت جهانی باز هم بیشتر به اندازه‌گیری‌ها وابسته است. مثلاً مقدار نفتی که توسط کشتی‌های نفت‌کش از جنوب ایران و دمای حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد به کشورهای اروپایی صادر می‌شود را در نظر بگیرید. اصول اندازه‌گیری آن دقیقاً شبیه ایستگاه‌های پمپ بنزین است که مقدار فلو را برای تعیین حجم اندازه‌گیری می‌کنند. نفت‌کش‌های عظیم‌الجثه پیشرفته می‌توانند تا ۴۵۰۰۰۰ تن نفت را حمل کنند. اگر اندازه‌گیری فلو انحراف ۱٪ داشته باشد، مقدار نفت حمل شده با این تانکر می‌تواند تا ۴۵۰۰ تن تغییر یابد! اگر قیمت هر بشکه نفت را ۱۰۰ دلار فرض کنیم، یک تن نفت حدود ۷۳۵ دلار ارزش خواهد داشت. (یک تن نفت حدود ۷/۳۳ بشکه است.) بنابراین انحراف در قیمت نفت بر اثر اندازه‌گیری ناکارآمد می‌تواند حدود $\frac{۳}{۳} \times ۷۳۳ \approx ۴۵۰۰$ میلیون دلار آمریکا شود. بدین ترتیب خریدار در واقع تقریباً حدود ۳ میلیون دلار کمتر یا بیشتر بابت نفت خریداری شده پرداخت خواهد کرد!

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

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

سؤالات مشابهی هم در رابطه با ساخت محصولات با تکنولوژی بالا می‌تواند مطرح شود. برای مثال، دقت پروسه تولید نقش کلیدی در ماشین‌های مسابقه‌ای فرمول یک ایفا می‌کند. در اینجا با دور موتور ۲۰۰۰ دور بر دقیقه سروکار داریم.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

همچنین از آقای مهندس سلیمی، مدیر عامل محترم شرکت گلوکوزان و آقای مهندس صادقیان، مدیر کارخانه شرکت گلوکوزان بخاطر حمایت مالی ایشان در چاپ این اثر و اولویت‌بخشی به مباحث علمی، تشکر می‌نمایم.

و من الله توفیق

محمد رحمانی

E-mail: momohumer@yahoo.com

بسمه تعالی

کارشناسان اقتصادی پیش‌بینی می‌کنند که تجارت جهانی در نیمه اول قرن بیست و یکم، سه تا چهار برابر سریع‌تر از اقتصاد داخلی کشورها رشد پیدا خواهد کرد. جهانی شدن، فشار رقابتی را افزایش داده و مرزهای سنتی اقتصادی را از میان برمی‌دارد. موفقیت در یک چنین بازار رقابتی و بزرگی مستلزم داشتن محصولات با کیفیت، به روز و کارآمد می‌باشد. برای رویارویی با این چالش‌های جدی، سازمان‌ها و شرکت‌ها در سرتاسر جهان راهکارهای مختلفی را دنبال می‌کنند که یکی از آنها آماده‌سازی بستری برای مواجهه با چالش‌های جدید در آینده نزدیک می‌باشد.

امروزه مشخص شده است که دیگر نه «راه‌حل‌های ساده» برای مشکلات پیچیده جهان وجود دارند و نه «موفقیت‌های یک شبه». تغییر اساسی و بنیادی نیاز به زمان دارد و برای ایجاد تغییر عمیق و ماندگار نیاز به قدرت و توانایی بیشتر نیست؛ بلکه تنها چیز مورد نیاز، استفاده از پتانسیلی است که در خود سازمان یا شرکت وجود دارد.

حیات دینامیک یک سازمان در عصر سرعت و شتاب، مستلزم انطباق‌پذیری و انعطاف آن با تغییرات آنی در زمینه اقتصاد و تکنولوژی می‌باشد. سازمان باید آماده باشد، هرگونه تغییر سازنده را در جهت منافع اقتصادی پذیرفته و این پتانسیل را داشته باشد که تغییرات موثر در عملکرد سازمان را با روی باز بپذیرد.

اگر تصویری واقع‌گرایانه از آینده دور و نزدیک ترسیم کرده و برای خود، اهداف قابل اندازه‌گیری داشته باشیم، آنگاه قادر خواهیم بود تا در دنیایی که ترس از تغییر در آن کاملاً طبیعی به نظر می‌رسد، بدون ترس و واکنش به حرکت خود ادامه دهیم. ترس، زمانی ایجاد می‌شود که متوجه نباشیم چه تغییری در حال رخ دادن است، از سوی دیگر یکدندگی و مقاومت در برابر تغییر نیز تنها شما را از صحنه رقابت حذف خواهد کرد.

تجربه و تاریخ نشان می‌دهد، تنها سازمان‌ها یا شرکت‌هایی که به نحو شایسته به تغییرات ناگهانی عکس‌العمل نشان داده و تغییرات احتمالی آینده را از قبل پیش‌بینی کرده‌اند، قادر بوده‌اند در دنیای رقابت اقتصادی به حیات خود ادامه دهند.

شرکت گلوکوزان نیز در همین راستا با پذیرش اصل تغییر، در کنار فعالیت تولیدی و صنعتی خود در زمینه تکنولوژی نشاسته و انواع شربت‌های گلوکوز، سعی نموده است، هر چند ناچیز، انجام کارهای تحقیقاتی و علمی، همین‌طور همکاری با مراکز علمی را مدنظر داشته و یکی از نیازهای ضروری در راستای تغییر کمی و کیفی را نیز در قالب ترجمه این اثر مرتفع سازد.

اگر از چشم‌انداز کیفیت به این مقوله نگاه کنیم، به کارگیری علم اندازه‌شناسی در آنالیزهای شیمیایی می‌تواند تا حد زیادی باعث ایجاد نوعی فهم متقابل و عمیق بین خریدار و فروشنده شده و هر دو طرف درک روشن و منطقی از خواسته‌های خود خواهند داشت. بدین ترتیب هر دو طرف یک شاخص کمی برای کیفیت نتایج مورد انتظار خود در دسترس داشته و از طریق آن در سفارش‌های بین خریدار و

فروشنده، عددها و ارقامی رد و بدل خواهند شد که دیگر خام نبوده و دارای معناهای آماری دقیق می‌باشند؛ در نتیجه رضایت دوطرفه حاصل خواهد شد. چرا که تنها با ارائه این شاخص کمی، نتایج اندازه‌گیری قابل مقایسه با یکدیگر بوده و می‌توان از روی آنها تصمیم‌های لازم را اتخاذ کرد.

برای تحقق این امر لازم است تا یک روش اجرایی ساده، قابل فهم، کاربردی و پذیرفته شده از سوی مراکز و سازمان‌های معتبر اندازه‌شناسی در دنیا جهت تعیین کیفیت نتیجه یک اندازه‌گیری یعنی «برآورد عدم قطعیت اندازه‌گیری» وجود داشته باشد.

از سوی دیگر در عصر جهانی شدن و توسعه جهانی تجارت لازم است تا روش برآورد عدم قطعیت برای مقایسه اندازه‌گیری‌های انجام شده، در کشورهای مختلف جهان یکسان باشد. از این رو متد ایده‌آل تخمین و بیان عدم قطعیت می‌بایست جهانی و منطقی باشد؛ کاری که در این کتاب بدان پرداخته شده است.

در پایان امید است شرکت گلوکوزان توانسته باشد، علی‌رغم بار سنگین تولید و فعالیت صنعتی در عرصه اقتصاد کشور، جهت اعتلای علمی کشور و هموارسازی بستر تغییر و رشد نیز گامی محکم و استوار برداشته باشد.

و من الله توفیق

کاوس سلیمی

مدیر عامل شرکت گلوکوزان

بهمن ۱۳۹۳

www.ketab.ir