

۴- Validation and method performance

۴-۱- Verification تصدیق

Provision of objective evidence that a given item fulfills specified requirements (VIM 2.44)

stipulation

شرایطی از شواهد عینی مبنی بر برآورده شدن الزامات تعیین شده برای ابزار/روش مورد مطالعه.

مفاهیم "تصدیق" و "صحه گذاری" ارتباط نزدیکی دارند.

۴-2- Validation صحه گذاری

Verification, where the specified requirements are adequate for an intended use (VIM 2.45)

عمل تصدیق است هرگاه الزامات تعیین شده مورد مطالعه، برای منظور و هدف استفاده (از ابزار/روش) کفایت نماید.

برای توضیح این دو مفهوم، مثالی را در نظر بگیرید که در آن آزمایشگاهی ابزاری را میخرد. بعد از این که ابزار در آزمایشگاه نصب میشود، تکنسینی (تحلیلگر) یک سری آزمایش را طراحی میکند تا عملکرد ابزار را در مقابل ویژگیهایی که مورد ادعای سازنده بوده، کنترل و مقایسه نماید. این روند تصدیق نامیده میشود. تحلیلگر نتایج عینی را بدست خواهد آورد (از تجربه انجام شده) که بیانگر عملکرد ابزار و اختصاصات سازنده میباشد. هرگاه تأیید شود که نتایج رضایت بخش میباشد، به عنوان بخشی خاص از روش اندازه گیری، استفاده خواهد شد.

ویژگی عملکردی روش procedure توسط آزمایشگاه تعیین شده و تناسب آن با هدف مورد نظر، مورد توافق مشتری قرار گرفته است. در اینحال تحلیلگر مجموعه دیگری از آزمایشها را طراحی میکند تا روش اندازه گیری را در مقابل الزامات مورد نیاز مشتری بسنجد. این روند صحه گذاری نامیده میشود. Validation-تحلیلگر خواننده هائی به دست می آورد تا نشان دهد عملکرد روش اندازه گیری برای منظور تعیین شده توسط مشتری کفایت مینماید.

در VIM 3، صحه گذاری Validation، کنترل نمودن و یا تصدیق Verification این امر است که روش و یا ابزار اندازه گیری مورد نظر، برای دستیابی به منظور تعیین شده توسط مشتری، کفایت مینماید/ دارد. (مناسب است) این بررسی از طریق نشان دادن برآورده شدن الزامات مورد نیاز ویژگیهای عملکردی مانند محدوده اندازه گیری، درستی، دقت Selectivity، و عدم قطعیت اندازه گیری انجام میشود.

Verification-تصدیق، در طراحی تجربیات و آزمایشهایی که ارزشهای (values) پارامترهای عملکردی را تولید میکند مشارکت مینماید و این "شواهد عینی" است.

توجه نمائید که تمامی این تعاریف بر مبنای مفهومی از توضیح صحت گذاری Validation در ISO/IEC 17025 میباشد. واژه تصدیق verification قبلاً برای مطالعاتی با جزئیات کمتر استفاده میشدز مانیکه آزمایشگاه میتوانست به ویژگیهای روش از پیش صحت گذاری شده، دسترسی داشته باشد. مانندروش یک استاندارد ISO. این توضیح و توضیح واژه تصدیق در نسخه جاری VIM³، میتوانددریک امتدادباشند.

بطور مثال برای "روش استانداردایزو" شواهدعینی به این منظور بدست می آیند تانشان دهند که پرسنلی که دریک آزمایشگاه از این روش استفاده میکنند قادر به دستیابی ویژگی تعیین شده برای روش میباشند.

در ادامه، پارامترهای عملکردی که بطور معمول در صحت گذاری و تصدیق مورد مطالعه قرارمیگیرندتعریف میشوند.

۴-۳ محدوده اندازه گیری Measuring Interval

Set of values of Quantities of the same kind that can be measured by agiven measuring instrument or measuring system with specified instrumental measurment uncertainty, under defined conditions(VIM^{4/7})

مجموعه ارزشهای کمیتهائی از یک جنس که توسط یک سیستم ویا یک ابزار اندازه گیری با عدم قطعیت تعیین شده ابزار اندازه گیری وتحت شرایط از پیش تعریف شده بدست آید.

در محدوده اندازه گیری یک روش معین، کمیتهای عددی (بطورمثال mass concentration) میتوانند با عدم قطعیت مشخص بدست آیند. عبارتهای دیگر رایج عبارتند از "دامنه کاری"، "دامنه اندازه گیری" و "دامنه"

(ISO/IEC 17025).

موارد معمول استفاده از واژه " دامنه اندازه گیری measuring range/measurment range " در (توجه ۱) توضیحات VIM³ آمده است. اگرچه باید توجه شود که در VIM³ واژه " محدوده" معطوف به مجموعه ای از اعداداست که به واسطه عددهای انتهائی محدوده تعریف میشونددر حالیکه واژه "دامنه" ویا "دامنه محدوده" به تفاوت کمترین و بیشترین عدد یک محدوده اطلاق میشود. در مثال شکل ۸، "محدوده اندازه گیری ۰/۳ تا ۰/۹ میلی گرم در لیتر است و" دامنه" برابر است با ۰/۶ میلی گرم در لیتر.

حد پائین "محدوده اندازه گیری" measuring interval معمولاً به عنوان حد (limit of Quantitation LOQ) تلقی میشود(دیدگاهی که در VIM³ تعریف نشده است). حد بالائی بطور معمول از تغییر غیر قابل قبول مقدار عدم قطعیت اندازه گیری ویا حساسیت مشخص میشود. شکل ۸ نشان دهنده ارتباط برخی از واژه های کلیدی با "محدوده اندازه گیری" میباشد. حد تشخیص (limit of detection(LOD) پائین حد limit of Quantitation میباشد. حساسیت سیستم اندازه گیری (VIM4.31) sensitivity of a measuring system در یک ارتباط خطی، از شیب منحنی کالیبراسیون بدست می آید.

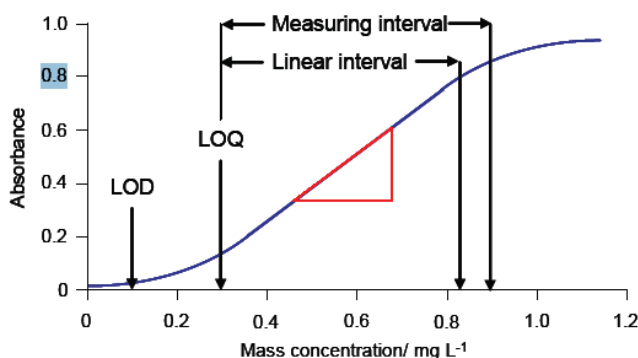


Figure 8 A calibration diagram showing absorbance versus mass concentration where the measuring interval, linear interval, LOQ and LOD are identified. The triangle illustrates the calculation of the sensitivity or the slope of the calibration curve ($\Delta \text{indication} / \Delta \text{quantity} = \Delta \text{absorbance} / \Delta \text{mass conc.}$).

۴/۴ حد سنجش (تشخیص) ؟ Detection Limit

VIM حد سنجش را با واژه ارزش اندازه گیری کمیت **measured quantity value** بیان میکند. (ارزش کمیت اندازه گیری شده؟)

Measured quantity value , obtained by a given **measurement procedure** ,for which the probability of falsely claiming the absence of component in a material is β , given a probability α of falsely claiming its presence(VIM 4.18)

مقدار کمی اندازه گیری شده، با استفاده از روش اندازه گیری داده شده، که در آن بتا احتمال به اشتباه ادعای عدم وجود کامپننت در ماده می باشد. در حالیکه آلفا احتمال اشتباهی مدعی وجود آن شدن می باشد یا (ارزش اندازه گیری شده کمیت با یک روش اندازه گیری، که برای آن روش، احتمال ادعای اشتباه عدم وجود جزئی در یک ماده β است و احتمال ادعای کاذب وجود آن جزء α است.؟؟؟)

این تعریف با معانی ای که در حال حاضر در شیمی تجزیه توسط IUPAC و دیگران بکار میرود و به ارزش واقعی کمیت به جای ارزش اندازه گیری شده، اشاره میکند هم سو نمیباشد.. روشن نیست که این تفاوت گذاری عمدی است و اگر اینگونه است چگونه اجرا میشود. بنابراین توضیحات ذیل توصیه های IUPAC، برای تعیین ظرفیت تشخیص متد های تجزیه را دنبال مینماید.

بسیاری از تحلیلگرها **analysts** با روش محاسبه حد سنجش **limit of detection** برای یک روش اندازه گیری که از ضرب فاکتور مناسبی (معمولاً ۳ یا ۵) در انحراف معیار بدست میاید، آشنا هستند. (انحراف معیار از نتایج اندازه گیری/تجزیه نمونه بلانک و یا نمونه ای که حاوی مقادیر بسیار کم ماده مورد اندازه گیری میباشد بدست میاید.) فاکتوری که ضرب میشود بر مبنای دلایل آماری میباشد و در ادامه سابقه استفاده از فاکتورهای رایج ۳/۳ بیان میگردد.

این بخش در بحث حد سنجش T به مورد کمیت غلظتی مپردازد اما شامل بقیه کمیتها هم میشود بطور مثال **mass fraction**

هدف تعیین حد سنجش ، تعیین کمترین غلظت قابل سنجش از ماده مورد اندازه گیری در نمونه، با روش اندازه گیری و درجه اطمینان مشخص میباشد. تعیین حد تشخیص یک روند دو مرحله ای است. ابتدا ارزش بحرانی تعیین میشود "critical value". این ارزش به این منظور تعیین میشود که اگر نمونه واقعا دارای ماده مورد اندازه گیری نمی باشد احتمال بدست آوردن نتیجه اندازه گیری که از مقدار بحرانی بالاتر است، از α بیشتر نباشد.

"حد سنجش" شاخصی برای مثبت بودن نمونه تعیین میکند. بطور معمول احتمال مثبت کاذب برابر با $\alpha=0.05$ در نظر گرفته میشود که منجر به حد بحرانی تقریبی $1/65$ انحراف معیار میگردد. (s انحراف معیار تعداد زیاد نتایج بدست آمده از نمونه بلانک/شاهد و یا نمونه ای که حاوی مقدار کم از ماده مورد اندازه گیری است، میباشد و $1/65$ ارزش تست آماری t -student-value یکطرفه است برای درجه آزادی بی نهایت در یک میزان معنی دار $\alpha=0.05$)!!!!!!!

حد بحرانی بر روی محور عمودی شکل ۹ نشان داده شده برای تاکید بر اینکه مقداری است اندازه گیری شده.

(measured value) حد بحرانی معمولا با واحد غلظت بیان میشود اگر چه که در اصل از هرگونه مشاهده میتوان استفاده کرد. نتایج بیش از حد بحران باید مثبت تلقی شود.

اگر مقدار غلظت واقعی ماده مورد اندازه گیری، دقیقا همان غلظت مقدار بحران باشد انتظار میرود تقریباً نیمی از نتایج اندازه گیری در محدوده کمتر از مقدار بحران قرار گیرد و منفی کاذب 50% بدست آید. توضیح آن در توزیع با خط شکسته شکل ۹ نشان داده شده است. مقدار 50% منفی کاذب اشکارا بیش از آن است که بتواند عملاً مورد استفاده قرار گیرد و روش بتواند نتایج قابل اطمینانی ارائه دهد.

.....

خطای کاذب منفی، بنا به طور معمول برابر با خطای کاذب مثبت انتخاب میشود که بیشتر به خاطر سابقه قبلی است (IUPAC میزان انتخابی را $\alpha=0.05 = \beta$ توصیه میکند). در حالیکه $\alpha=0.05 = \beta$ باشد LOD باید $1/65$ انحراف معیار بیش از مقدار تعیین شده برای ارزش بحران باشد. این توضیح در توزیع باهاشور در محور افقی در شکل ۹ نشان داده شده است. فاکتور محاسبه LOD در حالیکه $\alpha=0.05 = \beta$ باشد برابر خواهد بود با $3/3 = 1/65 + 1/65$. (مبحث ۳/۳)

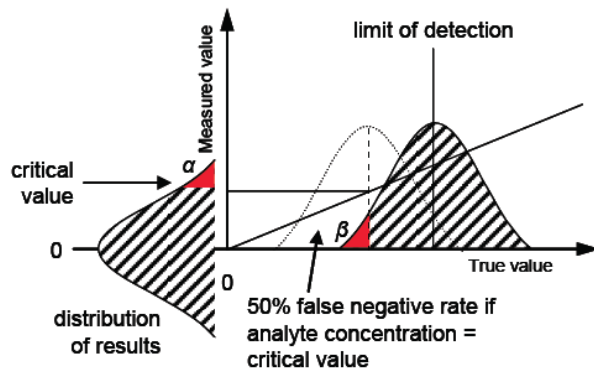


Figure 9 Illustration of statistical basis of detection limit calculations.

۴-۵ انتخابی بودن سیستم اندازه گیری Selectivity of measuring system

Property of a **measuring system**, used with a specified **measurement procedure**, whereby it provides measured **quantity values** for one or more **measurands** such that the of each measurand are independent of other measurands or other quantities in the phenomanon, body ,or substance being investigated.(VIM 4.13)

توانایی یک سیستم اندازه گیری با روش اندازه گیری مشخص درحالیکه ارزشهای کمی یک یا چند کمیت را چنان تعیین میکند که گویی این کمیتها مستقل ازیکدیگر وسایر کمیتهای آن ماده ، بدن و یا پدیده مورد بررسی می باشند.

تعریف انتخابی بودن selectivity در VIM3 با تعریف شناخته شده تر IUPAC در تناقض نمی باشد:"گستره استفاده از یک روش برای تعیین آنالیت خاص در ماده ویا یک مخلوط ، بدون تداخل با سایر اجزایی که دارای کردار مشابه هستند." [۳۴]

بطور مثال روش گاز کروماتوگرافی با دتکتور (GC-MS) بیشتر انتخابی تلقی میشود تا روش گاز کروماتوگرافی با دتکتور یونیزاسیون شعله ای(GC-FID) به این عنوان که اسپکترومتری جرمی اطلاعات اضافه ای را که به تائید کمک میکند فراهم میسازد. استفاده از واژه "اختصاصی بودن Specifity توسط IUPAC توصیه نشده و در VIM3 نیامده است.

۴/۶ درستی اندازه گیری Measurement Truness

Closeness of agreement between the average of an infinite number of replicate **measured quantity vaues** and a **reference quantity value** (VIM 2.14)

نزدیکی توافق بین میانگین ارزش کمی اندازه گیری شده تعداد نامحدودی از اندازه گیری های چندتایی و مقدار ارزش مرجع .

درستی اندازه گیری ، توانایی فرضی روش اندازه گیری را برای دستیابی به نتایج نزدیک به ارزش مرجع، مانند ارزش ماده مرجع تائید شده (Certified reference material)(CRM) بیان میکند.(VIM 5.14)

درستی یک مقدار کمی نیست بنابراین نمی تواند بطور عددی بیان شود. اگرچه درستی بطور معکوس یا خطای اندازه گیری سیستماتیک در ارتباط است.(VIM2.17) و میتواند به عنوان تورش Bias سیستماتیک مورد اندازه گیری قرار گیرد(VIM 2.18) مثالی از تخمین تورش به عنوان فاصله بین ارزش میلنگین نتایج چند اندازه گیری و مقدار ارزش مرجع در شکل ۱۰ نشان داده شده است. تورش Bias همچنین میتواند به عنوان نسبت ارزش اندازه گیری شده و ارزش کمی مرجع گزارش شود.

اثر شناخته شده خطاهای سیستماتیک بر روی نتایج اندازه گیری میتواند در جایگاه مناسب ویرمینای تورش تخمین زده شده تصحیح (Correction) گردد. (VIM2.53) بطور مثال قرانت یک دماستج دیژیتال میتواند ویرمینای تورش مشاهده شده هنگام کالیبراسیون، تصحیح گردد. اگرچه هرگونه فاکتوری که در تصحیح بکار رود با عدم قطعیت دخیل خواهد بود.

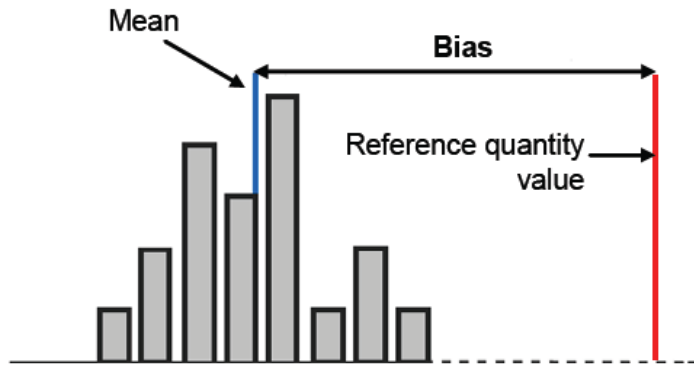


Figure 10 Schematic illustration of the estimation of measurement bias. The mean of several measurement results is compared with a reference quantity value (note that the uncertainty in the reference value is not shown).

تورش اندازه گیری **measurement bias** ممکن است بطور مثال بر اثر **کالیبراسیون نامناسب** و یا مشکل در ویژگی انتخابی بودن **selectivity** باشد (section 4.5)

تخمین تورش در اندازه گیری نتایج در یک آزمایشگاه میتواند از اندازه گیری چند باره ارزش کمی یک ماده مرجع (VIM 5.13) تحت شرایط قابلیت تکرار **repeatability conditions** (VIM 2.20) و یا با شرایط دقت بینابینی (VIM 2.22) **intermediate precision conditions**، و محاسبه ارزش میانگین بدست آید. تخمین تورش از طریق تعیین اختلاف ارزش بدست آمده میانگین و ارزش مرجع محاسبه میگردد.

باید توجه داشت که در اینحال **عدم قطعیت اندازه گیری Measurement Uncertainty** وابسته به عدم قطعیت تورش و عدم قطعیت های ارزش میانگین و ارزش مرجع می باشد.

مثال: چون فقط نحوه محاسبه تورش و مربوط به سیمان بود ترجمه نشد!!!

۴/۷ اندازه گیری دقت **Measurement precision**

Closeness of agreement between **indications or measured quantity values** obtained by replicate **measurements** on the same or similar objects under specified conditions. (VIM 2.15)

نزدیکی توافق بین شاخصه ها و یا مقادیر کمی اندازه گیری شده که از چندین بار اندازه گیری بر روی یک نمونه، تحت شرایط مشخص و تعریف شده، به دست آمده است. (VIM 2.15).

در محاوره های روزمره، واژه دقت precision مترادف واژه صحت accuracy است اما این واژه در علم اندازه گیری به بیان تغییرات اتفاقی، محدود میشود.

دقت اندازه گیری Measurement precision به خطای اتفاقی اندازه گیری random measurement error مربوط (VIM 2.19)، و میزانی از نزدیکی نتایج به یکدیگر میباشد.

نتایج اندازه گیری نمی توانند به منظور از بین بردن اثر خطای اتفاقی تصحیح شوند ولی میزان خطای اتفاقی Random error را میتوان از طریق چندین بار اندازه گیری و محاسبه میانگین کاهش داد.

دقت اندازه گیری، از طریق اندازه گیری عدم دقت imprecision با محاسبه انحراف معیار نتایج اندازه گیری شده بر روی یک نمونه مناسب و تحت شرایط تعریف شده، بصورت عددی بیان میشود.

VIM3 سه وضعیت اندازه گیری را تعریف میکند: وضعیت قابلیت تکرار (repeatability conditions (VIM2.20)، وضعیت دقت بینابینی (intermediate precision condition (VIM2.22) و وضعیت تجدید پذیری (reproducibility condition (VIM2.24).

اندازه گیری قابلیت تکرار (measurement repeatability (VIM2.21) و اندازه گیری دقت بینابینی (intermediate measurement (VIM2.23) در یک آزمایشگاه انجام میشوند.

در وضعیت اندازه گیری قابلیت تکرار Repeatability condition of measurement، اندازه گیری ها بر روی بخش هایی از یک نمونه، با استفاده از یک روش، تحت شرایط یکسان و توسط یک نفر در محدوده زمانی کوتاه انجام میشود. این اندازه گیری معمولاً برای تخمین تغییرات نتایج درون یک سری within-batch variability انجام میشود.

در وضعیت اندازه گیری دقت intermediate measurement conditions اندازه گیری ها بر روی بخش های یک نمونه و با یک روش ولی در مدت زمان طولانی و احتمالاً توسط چند نفر و با استفاده از ابزار متفاوت (مانند سمپلر) انجام میشود. این نوع اندازه گیری اغلب برای تخمین تغییرات بین سری between batch variability انجام میشود، شرایط آن توسط استفاده کننده تعیین شده و همیشه باید ثبت گردند. (توجه شود که برخی آزمایشگاهها از واژه تجدید پذیری درون آزمایشگاهی within-laboratory reproducibility برای دقت بینابینی intermediate precision استفاده میکنند).

از آنجا که اندازه گیری قابلیت تکرار تغییرات در نتایج را فقط در یک دوره کوتاه زمانی منعکس میکند برای نشان دادن تغییرات نتایج در استفاده روزمره روشهای آزمایشگاهی کفایت نمیکند. با فرض اینکه از روش مناسب اندازه گیری در مدت ارزیابی استفاده شده است اندازه گیری دقت بینابینی، تخمین واقعی تری از تغییرات نتایج آزمایشگاهی، در دوره زمانی بلندمدت بدست میدهد.

تجدید پذیری اندازه گیری measurement reproducibility از نتایج بدست آمده در آزمایشگاههای متفاوت بدست می آید. (VIM2.25). وضعیت تجدید پذیری در اندازه گیری به اندازه گیری هائی که بر روی بخش های یک نمونه توسط پرسنل متفاوت و در مکانهای مختلف انجام شده است باز میگردد.

در مطالعاتی که ارزیابی با همکاری چند مرکز انجام میشود همه آزمایشگاهها از یک روش استفاده میکنند. اگرچه واژه وضعیت تجدید پذیری reproducibility condition شامل مقایسه ای بین آزمایشگاهی در حالیکه روش های متفاوت برای نمونه یکسان استفاده میشود، نیز میگردد (note1-VIM2.24) بطور مثال در آزمونهاى مهارت حرفه ای. بنابراین مشخص نمودن شرایطی که ارزیابی تجدید پذیری در آن شرایط انجام شده، بسیار مهم است.

شکل ۱۱ ارتباط بین اندازه گیری قابلیت تکرار **measurement repeatability**، اندازه گیری دقت بینابینی **intermediate measurement precision** و اندازه گیری تجدید پذیری **measurement reproducibility** به عنوان عدم دقت مشاهده شده از طریق محاسبه انحراف معیار نشان داده است. در شکل، **between injections** به تکرار آخرین مرحله اندازه گیری در یک روش اندازه گیری چند مرحله ای اطلاق شده است. (بطور مثال تکرار تزریق بخشی از ماده تست در گاز کروماتوگرافی). تکرار این مرحله، **قابلیت تکرار آخرین مرحله اندازه گیری** را تعیین میکند بدون اینکه **خطاهای اتفاقی** ناشی از مراحل آماده سازی نمونه و یا پاکسازی را دخیل نماید.

واژه **within-batch replicates** معرف تکرار کل روش اندازه گیری **measurement procedure** در وضعیت **repeatability conditions** است.

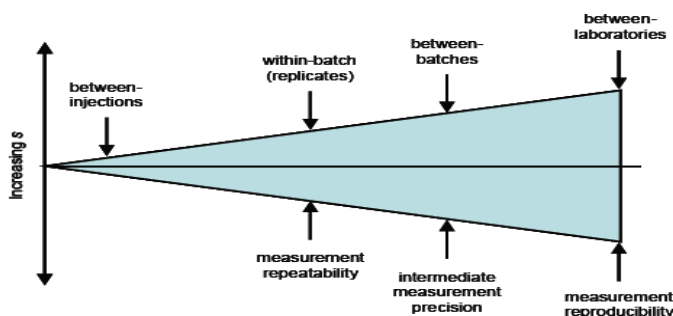


Figure 11 Schematic diagram illustrating the expected relationship between precision estimates obtained under different measurement conditions, shown in terms of the magnitude of the observed imprecision. As the conditions of measurement become more variable (e.g. moving from replicating only part of the measurement procedure ('between-injections') to replicating the entire measurement procedure under repeatability or intermediate precision conditions) the standard deviation of measurement results generally increases.

۴-۸ اندازه گیری صحت Measurement accuracy

Closeness of agreement between a measured quantity value and a true quantity value of a measurand(VIM2.13)

نزدیکی توافق بین یک ارزش کمی اندازه گیری شده و ارزش کمی واقعی ماده اندازه گیری شده (VIM2.13)

در استفاده رایج خارج از حیطه مترولوژی، صحت مترادف دقت است و در نکته ۳ VIM2.13 قید شده که اندازه گیری صحت گاهی به معنای "نزدیکی توافق ارزش های کمی اندازه گیری شده" درک شده است. استفاده این مفهوم در شیمی تجزیه غیرقابل قبول میباشد.

صحت اندازه گیری Measurement Accuracy نزدیکی یک تک خوانده اندازه گیری measurement result را به ارزش واقعی کمیت true quantity value بیان میکند. (VIM 2.11)

بنابراین صحت Accuracy شامل اثرات تواما دقت precision و درستی trueness میشود. Accuracy صحت، با ارزش عددی نمیتواند بیان شود ولی میتوان گفت نتایج اندازه گیری measurement results از صحت بیشتری برخوردار خواهند بود هنگامیکه خطاهای اندازه گیری measurement errors و نتایج عدم قطعیت اندازه گیری measurement uncertainty کاهش یابند. (شکل ۱۲)

اندازه گیری صحت Measurement accuracy نمی تواند به عنوان شاخصه کمی اطمینان reliability از نتایج اندازه گیری measurement results استفاده شود. برای این منظور اندازه گیری عدم قطعیت measurement uncertainty مورد نیاز است. (به بخش ۳ مراجعه شود)

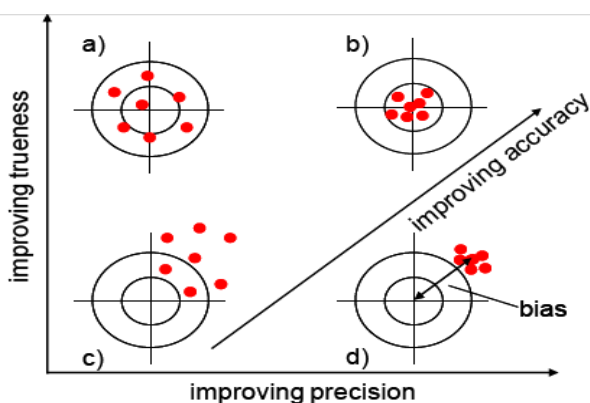


Figure 12 The 'shots' on the target represent individual measurement results; the reference quantity value is the centre of the target. The best accuracy (lowest measurement uncertainty) is achieved in case b) where the individual results are all close to the reference value. In cases a) and b) there is no significant bias as the results are all clustered in the centre of the target. However, the precision is poorer in case a) as the results are more widely scattered. The precision in case d) is similar to that in case b). However, there is a significant bias in case d) as all the results are off-set from the centre in the same area of the target. The accuracy is poorest in case c) as the results are widely scattered and are off-set to the right of the target.

۲- ردیابی مترولوژیک Metrological Traceability

این مبحث به واژه های مربوط به ردیابی اندازه گیری می پردازد. اطلاعات بیشتر در مورد چگونگی ایجاد ردیابی در نتایج یک اندازه گیری، در راهنمای ردیابی در اندازه گیری های شیمیایی Eurachem/CITAC آمده است [VIM 2.41]

۲-۱ ردیابی مترولوژیک Metrologic Traecability

Property of a **measurement** results whereby the result can be related to a reference through a documented unbroken chain of **calibrations** each contributing to the **measurement uncertainty**. (VIM 241)

توانایی (قابلیت) نتایج اندازه گیری هنگامی که این نتایج از طریق زنجیره کالیبراسیون های پیوسته به یک مرجع مربوط باشند. (VIM 241) هر یک از کالیبراسیون ها در زنجیره کالیبراسیون، معرف بخشی از عدم قطعیت اندازه گیری هستند.

اکثر تجزیه های شیمیایی در مقایسه نتایج آزمایشگاهی با ارزشها و مقادیر متفاوتی که در زمانها و مکانهای مختلف بدست آمده اند، قرار میگیرند بطور مثال نتایجی که از روشهای متفاوت اندازه گیری بدست آمده اند و یا ارزشهای مورد تأیید و یا قانونی.

Metrological Traceability ردیابی مترولوژیک برای بامعنی نمودن نتایج حاصل از اندازه گیری، امری اساسی است زیرا به نشان دادن اعتبار علمی چنین مقایسه هائی کمک میکند. مقایسه طول زمین فوتبال و فاصله بین چراغهای خیابان معنی دار است چون هر دو با معیار متر-مواد یکسان اندازه گیری-مقایسه میشوند. اگرچه که قابل ردیابی بودن مترولوژیک نتایج metrological traceable، به این معنی نیست که نتایج حاصله برای هدف مورد استفاده مناسب می باشند همچنین این امر تضمینی بر این نیست که عدم قطعیت اندازه گیری **measurement Uncertainty** مقدار مناسبی است.

بطور مثال نتایج حاصل از اندازه گیری وزن کلرورسدیم، با استفاده از یک ترازوی تکنیکال کالیبر شده قابل ردیابی مترولوژیک به کیلوگرم است (شکل ۲) و این وضعیت ممکن است برای استفاده به منظور آماده سازی محلولها مانند بافر ها مناسب باشد ولی احتمالاً برای آماده سازی محلولهای کالیبراسیون برای اندازه گیری مقادیر کم سدیم در آب از صحت کافی برخوردار نخواهد بود. به علاوه برای اطمینان از اینکه نتایج اندازه گیری، مناسب هدف اندازه گیری هستند روش اندازه گیری باید معتبر بوده/ ارزیابی شده (به بخش ۴ رجوع شود) (validated) و روش های جاری کنترل کیفیت کافی و مناسب باشند.

Reference points ۲/۱/۱

بر مبنای VIM 3 سه نوع مرجع وجود دارد. (به نکته ۱ تعریف ردیابی مترولوژیک metrological traceability مراجعه شود).

- یک واحد اندازه گیری **measurement unit**، بطور مثال مول بر لیتر، گرم، ... (بخش ۲/۱/۲ را ببینید)
- یک روش اندازه گیری **Measurement procedure**، که کاملاً تعریف شده و مورد توافق بین المللی است بطور مثال روش تعریف شده IFCC فدراسیون شیمیستهای بالینی **primery reference procedure** برای اندازه گیری غلظت فعالیت کاتالیتیک اسپاراتات آمینو ترانسفراز [۱۸].

- یک استاندارد اندازه گیری **measurement standard** بطورمثال ماده مرجع تائید شده **Certified Reference Material (CRM)** SRM 2193a CacO3 PH STANDARD (VIM 5.14) درجه سانتی گراد است با عدم قطعیت $Ph = 12.645$ در 20 درجه سانتی گراد است با عدم قطعیت اندازه گیری $0.011(k=2)$ (VIM 2.35).Expanded measurement uncertainty

برای اکثر نتایج اندازه گیری ، مرجع ، واحد اندازه گیری میباشد ولی در برخی موارد ، سایر مراجع مترولوژیک مانند روش اندازه گیری نیز مورد نیاز میباشد. در چنین مواردی این مراجع به همراه هم استفاده میشوند.

"زنجیره پیوسته کالیبراسیون" **unbroken chain of calibration** یک زنجیره ردیابی **traceability chain** است (VIM 2.35). فلوجارت ردیابی مترولوژیک در شکل ۲ نشان داده شده است. جهت افزایش عدم قطعیت **measurement uncertainty** و طبقه بندی کالیبراسیون **calibration hierarchy** (VIM 2.14) مشخص شده است. طبقه بندی کالیبراسیون ، مقطعی از روند کالیبراسیون است از مرجع انتخابی تا سیستم اندازه گیری نهائی در حالیکه خروجی هر کالیبراسیون به کالیبراسیون قبلی وابسته است. زنجیره ردیابی **traceability chain** با طبقه بندی کالیبراسیون **calibration heirarchy** انتخاب شده تعریف میشود.

نتیجه همیشه باید به یک نقطه مرجع مناسب قابل ردیابی باشد و یک آزمایشگاه معتبر (اعتبار سنجی شده) باید قادر به ارائه این ردیابی باشد. آزمایشگاه میتواند با مطالعه مستندات ابزار، کالیبراتور و روش های مورد استفاده رایج ، زنجیره ردیابی خود را ترسیم نماید. مثالهای زنجیره ردیابی ژنریک در استاندارد ISO17511 آمده است. [13] پیش نویس مستند IUPAC برای ایجاد ردیابی شامل ۷ مثال از زنجیره های ردیابی میباشد.

- مقدار غلظت اسید در یک ماده.
- pH یک محلول
- نسبت عددی ایزوتوپهای یک عنصر در یک ماده
- Mass fraction گلیکوفسفات در یک ماده شیمائی کشاورزی
- مقدار غلظت کراتینینیوم در پلاسما
- Mass fraction پروتئین در غلات

۲/۱/۲ شناسائی عملی یک واحد آزمایشگاهی **Practical realisation of a measurement unit**

در مواردی که ردیابی مترولوژیک **metrological traceability** به یک واحد اندازه گیری است، مرجع این ردیابی، شناسائی آن واحد **unit** از طریق عملی است. تعریف یک واحد در عمل، روش روشی است که با استفاده از آن یک ارزش / مقدار **value** یک کمیت همراه با مقدار عدم قطعیت اندازه گیری به عنوان واحد ، برای کمیت یکسان ، تعیین میشود. (VIM 1.2). جرم و مقدار (mass and amount) یک ماده، دو کمیت پایه ای هستند. (VIM 1.4) ایندو معرف واحدهای پایه کیلوگرم و مول میباشدند (VIM 1.10) .

کیلوگرم به عنوان جرم نمونه اولیه بین المللی کیلوگرم تعریف شده است. جرم مرجع نمونه بین المللی ، از طریق پیروی از یک روش کاملاً تشریح شده بدست آمده است. [21] واحد اندازه گیری و یا ضرایبی از آن در شکل وزنه های کالیبره مجسم شده اند. این تجسم و شناسائی (realisation) از طریق یک اندازه گیری **measurement** با استفاده از یک روش اولیه مرجع **primary reference measurement procedure** و یک سیستم اندازه گیری **measuring system** برای محاسبه یک ارزش کمی **quantity value** و عدم قطعیت اندازه گیری **measurement uncertainty** ، انجام شده است.

مول ، مقداری از ماده است که این مقدار ماده حاوی اتمهای ، معادل اتمهای ۰/۰۱۲ کیلوگرم کربن ۱۲ باشد.

هنگامی که مول استفاده میشود جوهر و ماهیت اولیه باید مشخص شود که ممکن است اتمها، مولکولها ، یونها ، الکترونها و یا سایر اجزا و یا گروههایی از آنها باشند. تجسم رایج مول از طریق توزین بدست می آید. مقدار ماده n در یک نمونه

خالص از طریق مشخص کردن جرم ماده m و تقسیم آن بر جرم مولکولی M بدست می آید
$$n = \frac{m}{M}$$

این روش فقط زمانی قابل استفاده است که ماهیت ماده شیمیایی در مورد اندازه گیری، شناخته شده باشد. در غیر این صورت مقدار ماده به این روش قابل اندازه گیری نیست در این موارد از سایر کمیت ها مانند جرم، که نیاز به شناخته بودن ماهیت ندارند، میتوان استفاده کرد. برای گزارش نتایج اندازه گیری به سیستم واحد بین المللی استاندارد SI (VIM 1.16) و ایدمول، تجسم بیان مول ممکن است نیاز به اندازه گیری اولیه استاندارد (VIM 5.4) primary measurement standard برای هر یک از میلیونها ترکیب ماده شیمیایی داشته باشد. برای فائق آمدن به این مشکل کمیته مشورتی مقدار ماده (CCQM) Consultative Committee for Amount of Substance اصول و روشهای اندازه گیری را انتخاب کرده است (VIM2.5 - VIM2.4) که توانایی محاسبه ارزشهای کمی را برحسب مول یا واحدهای مشتق از آن (VIM1.11) را برای کمیتی در ماده که بعد کالیبراتور اولیه میشود ، دارند. بطور مثال مواد مرجع تائید شده Certified Reference Material .

۲/۱/۳ مسیر دستیابی به ردیابی مترولوژیک Route to achieving metrological traceability

دستیابی و نشان دادن ردیابی مترولوژیک در شیمی، اغلب مستقیم و آسان نیست. یک علت آن این است که ممکن است برای بدست آوردن نتیجه از یک مورد اندازه گیری ، چندین راه و طریقه اندازه گیری وجود داشته باشد. بطور مثال تجزیه کمی مس در نمونه آب ممکن است با استفاده از انواع مختلف ابزار اسپکترومتری، با و یا بدون مراحل جداسازی و ... انجام شود. علاوه بر این پیچیده بودن ماده مورد آزمایش، به این معنی است که غالباً مراحل آماده سازی نمونه و پاکسازی قبل از آزمایش مورد نیاز است که مقایسه مستقیم بین استانداردهای اندازه گیری و نمونه را مشکل میسازد.

استاندارد ثانویه اندازه گیری (VIM 5.5) secondary measurement standard که در شکل شماتیک ۲ نشان داده شده است به عنوان کالیبراتور در سیستم اندازه گیری با روش اندازه گیری مرجع معلوم/ذکر شده، عمل میکند . این روش اندازه گیری مرجع همان روشی است که کالیبراتور با آن تعیین ارزش شده است به عنوان مثال CRM مورد استفاده آزمایشگاه هنگام تجزیه نمونه های روتین. انتخاب کالیبراتور بستگی به روش اندازه گیری و هدفی که اندازه گیری برای آن انجام میشود دارد. آزمایش کننده ها باید در ردیابی مترولوژیک، تاثیر کل روند اندازه گیری و نمونه گیری در اندازه گیری نتایج ، را بررسی نماید.

سازندگان بطور معمول میتوانند مواد مختلفی را برای آماده سازی استانداردهای کاری اندازه گیری ، جهت کالیبراسیون در اندازه گیری های روتین معرفی کنند. (VIM 5.7) بطور مثال.....

عدم قطعیت ارزش کالیبراتور، بطور مستقیم عدم قطعیت اندازه گیری نتایج نهایی را مورد تاثیر قرار میدهد و بنابراین اینجا انتخاب (کیفیت... مترجم!!!). با شیمیست است

تعداد کمی زاستانداردها مناسب عنوان استاندارد ثانویه اندازه گیری Secondary measurement standards هستند و استانداردهای اندازه گیری اولیه primary measurement standards حتی از آن هم کمتر میباشند (VIM 5.4) و همچنین دستور العمل های اولیه اندازه گیری که در دسترس باشند.. بنابراین اگرچه قسمتهای پائینی زنجیره در شکل ۲

متفاوت هستند، اندازه گیری غلظت مس در آزمایشگاههای مختلف، قابل رد یابی به نقطه پایانی تعیین شده از طریق کالیبراتور اولیه و یا روش اجرائی یکسان میباشد. بسیاری از اندازه گیری های ترانسفرین سرم که در آزمایشگاههای تشخیص طبی انجام میشوند قابل رد یابی به واحد SI گرم بردسی لیتر⁻¹ L از طریق ماده مرجع CRM ERM DA 470k/IFCC [22] میباشد.

ردیابی مترولوژیک فرآیند یک نتیجه است. در مثال ژنریک ۲، نتیجه اندازه گیری، ارزشی کمی است با عدم قطعیت اندازه گیری آن و هرگونه اطلاعات مربوط به نمونه.

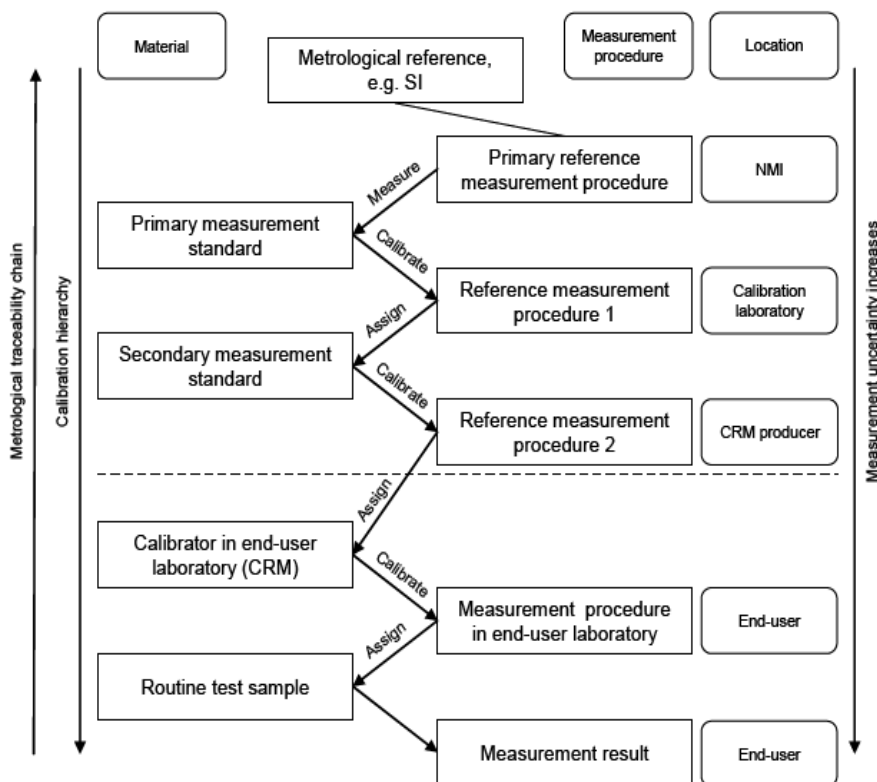


Figure 2 Example of a generic traceability chain. The traceability chain relates the measurement result for a routine test sample to the reference point (here the SI) via a sequence of calibrations (the arrows). Uncertainties, present in all procedures and calibrators, are propagated to the final result. The arrows to the left illustrate the direction of the traceability chain (upwards) and the direction of the calibration hierarchy (downwards). The arrow on the right indicates the measurement uncertainty increasing from the metrological reference to the measurement result.

Practical demonstration of metrological traceability

مثالهای چگونگی دستیابی به ردیابی مترولوژیک در بسیاری از راهنماها یافت میشود. [17,20,23] برای آزمایشهای روتین آزمایشگاهی بیشتر اطلاعات مورد نیاز هر آزمایشگاه برای ایجاد و نشان دادن ردیابی مترولوژیک در خود آزمایشگاه در دسترس میباشد.

- توضیح مورد اندازه گیری **Measurand**: شامل نوع کمیت (مانند غلظت جرم)، کمیت مورد اندازه گیری **analyte** (مانند متیل مرکوری) و نمونه ها (مانند آب تازه، فرآورده های شیری...)
- بیان یک دستورالعمل اندازه گیری **measurement procedure**: شامل جزئیات همه گامها، ابزار، و مواد مورد نیاز در سیستم اندازه گیری و مدل (VIM 2.48) که نشاندهنده چگونگی محاسبه نتایج باشد.
- **عدم قطعیت هدف در اندازه گیری the target measurement uncertainty (VIM 2.34)**: حداکثر عدم قطعیت قابل قبول. این مقدار بستگی به درخواست و هدف استفاده از ابزار توسط مشتری داشته و یا میتواند به اختصاصات اندازه گیری ارجاع داده شود. انتخاب مراجع مناسب در اندازه گیری نیازمند آگاهی از مقدار قابل قبول عدم قطعیت اندازه گیری **target measurement uncertainty** است
- **مرجع Reference**: نقطه پایانی در زنجیره ردیابی **traceability chain** (بطور مثال یک واحد اندازه گیری **measurement unit**، ماده ای با مقدار مشخص کمی **quantity value** و یا یک روش اجرایی اندازه گیری **measurement procedure**)
- **طبقات/لایه های کالیبراسیون Calibration heirarchy (VIM 2.40)** آزمایشگاه احتمالاً میتواند انتخابی بین چندین کالیبراتور کاری داشته باشد که هر کدام زنجیره ثابت ردیابی **traceability chain** خود را خواهند داشت. هرگاه انتخاب آزمایشگاه معلوم شود، طبقات کالیبراسیون **Calibration heirarchy** با رجوع به مستندات کالیبراتور انتخابی میتواند تعیین شود.
- **نمایش ردیابی مترولوژیک metrologic traceability**: بسیاری از اندازه گیری ها با کمیت های وارده چندتایی **(VIM 2.50) multiple input quantities** و کمیت های تاثیر گذار **(VIM 2.52) influence quantities** درگیرند. همه این موارد باید بصورت مترولوژیک قابل ردیابی **metrological traceable** بوده و منجر به تشکیل لایه های کالیبراسیون **Calibration heirarchy** با شاخه های ساختمانی آن شوند. ردیابی اندازه گیری و کمیت های وارده مربوط و کمیت های تاثیر گذار باید توسط آزمایشگاه بوسیله مستندات کالیبراسیون نشان شود. فعالیت های مربوط به ایجاد ردیابی مترولوژیک برای هر کمیت باید با اندازه گیری نتایج آن متناسب باشد.

The effort involved in establishing metrological traceability for each quantity should be commensurate with its relative contribution to the measurement result.

هرگونه تصحیح **(VIM 2.53) corrections** نیز قبل از ارائه نتایج اندازه گیری باید قابل ردیابی باشد بطور مثال تصحیح نتایج برای تورش اندازه گیری **(VIM 2.18) measurement bias**.

- فرآیند های مربوط کالیبراتورها - مقادیر کمی، عدم قطعیت و ردیابی مترولوژیک باید از نظر متناسب بودن با هدف استفاده، کنترل شوند.

۲/۱/۵ ابزار مناسب و درجات کنترل Appropriate equipment and degree of control

با آگاهی از مقدار عدم قطعیت هدف ، شیمیست می‌تواند ابزار و استانداردهای مناسب اندازه‌گیری را انتخاب کند. برای کنترل مناسب عدم قطعیت اندازه‌گیری کمیته‌ها، شناسایی کمیته‌های وارده و کمیته‌های تأثیر گذار که بر روی نتایج اندازه‌گیری ، اثرات مشخصی دارند بسیار مهم است. بطور مثال در اندازه‌گیری حجم مایع انتخابهای متعددی از ابزار در دسترس وجود دارد مانند سیلندر های اندازه‌گیری، فلاسک های حجمی ، پیپتها و غیره . عدم قطعیت اندازه‌گیری حجم با هر یک از این ابزار، متفاوت خواهد بود. هنگام آماده‌سازی معرفی که غلظت آن برای اندازه‌گیری نتایج مهم نیست استفاده از سیلندر اندازه‌گیری ممکن است قابل قبول باشد. برعکس ، غلظت یک محلول کالیبراسیون اثر مستقیم بر نتایج اندازه‌گیری دارد بنابراین میزان بالاتری از صحت (مقدار کمتر عدم قطعیت) در اندازه‌گیری حجم مورد نیاز است. بعلاوه هنگام تهیه یک محلول کالیبراسیون درجات مختلفی از مواد شیمیایی در دسترس هستند و برای هر منظور خاص، باید ماده با درجه مناسب (کیفیت) ، انتخاب شود. مثال نامربوط.....

همانطور که قبلاً اشاره شد انتخاب کالیبراتور، طبقات /لایه های کالیبراسیون و نتیجتاً زنجیره ردیابی را تعیین مینماید. به عنوان یک قاعده کلی، عدم قطعیت مرحله‌ای از روش اندازه‌گیری که تأثیر معنی داری بر روی نتایج دارد باید مساوی یا کمتر از یک پنجم ($1/5 \leq$) مقدار عدم قطعیت هدف باشد. در اینصورت گامهای فرادای بعدی اثر قابل توجهی بر روی عدم قطعیت اندازه‌گیری نخواهد داشت. هنگام انتخاب استانداردهای اندازه‌گیری ، گواهی های ثانویه آنالیز و کالیبراسیون که در صحنه گذاری و اعتبار سنجی ها ، ارائه شده می‌باید مورد توجه قرار گیرد. گواهی هایی که توسط سازمانهای نامعتبر/ بدون اعتبار/ (اعتبار سنجی نشده) ارائه شده باشند ممکن است درجه ای از ردیابی مترو لوژیک را که مورد انتظار مصرف کننده نهائی باشد ، بر آورده ننمایند.

۲/۲ کالیبراسیون Calibration

Operation that, under specified conditions, in a first step, establishes a relation between the **quantity values** with a **measurement uncertainties** provided by **measurement standards** and corresponding **indications** with associated measurement uncertainties and in a second step, uses this information to establish a relation for obtaining a measurement result from an indication (VIM 2.39)

عملیاتی است در شرایط تعریف شده، که در اولین گام بین ارزشهای کمی دارای عدم قطعیت اندازه‌گیری که از طریق استانداردهای اندازه‌گیری تهیه شده اند و نشانه‌های/شاخصه های متناظر دارای عدم قطعیت مربوط ارتباط برقرار کرده و در دومین گام از این اطلاعات ، برای ایجاد رابطه ای که بتواند از هر نشانه/شاخصه ، نتیجه اندازه‌گیری را تعیین کند، استفاده مینماید.

کالیبراسیون در شیمی تجزیه با کالیبر نمودن ابزار اندازه‌گیری و یا سیستم اندازه‌گیری مرتبط است. حالت های شاخص آن ها عبارتند از:

- شامل ابزار کروماتوگرافیک و/یا اسپکترومیک میشوند
- نیازمند کالیبراسیون های مکرر هستند. (روزانه، هفتگی و ماهیانه)

- نشانه/شاخصه بطور مثال سیگنال یک ابزار یا سیستم، متناظر یک کمیت غیر از کمیت مورد اندازه گیری است مثل شارژ الکتریکی یا پتانسیل بجای غلظت ماده یا جرم.
- در VIM3 ، توضیح کالیبراسیون به دو بخش تقسیم میشود. شکل ۳ نشان دهنده اولین بخش از دیاگرام/نقشه /نمودار کالیبراسیون است. (VIM 4.30)

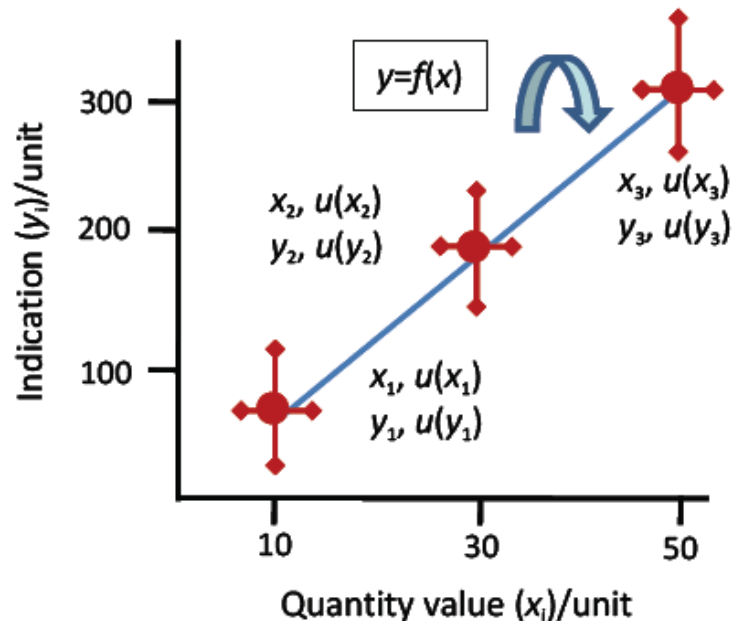


Figure 3 Schematic of the first clause of the definition of calibration. Indications (“signals” y_i) from measurement standards (calibrators) with quantity values x_i give the relation (the function) $y = f(x)$. The vertical and horizontal arrows indicate the standard uncertainties of the indication and quantity values respectively (these are not to scale).

یک شیمیست معمولاً برای کالیبراسیون مجموعه ای از محلولهای کالیبراسیون (که کالیبراتورها، محلولهای استاندارد، یا استانداردهای کاری نیز خوانده میشوند VIM 5.7) را آماده میکند بطور مثال مجموعه ای از “استانداردهای اندازه گیری”. وقتی اندازه گیری انجام میشود هر کدام از آنها افزایشی در یک شاخص ایجاد میکنند (سیگنال، واکنش/پاسخ) (signal, response).

رابطه $y=f(x)$ بین شاخص induction و ارزش متناظر کمی corresponding quantity value ، منحنی کالیبراسیون calibration curve خوانده میشود. (VIM 4.31) . عدم قطعیت کالیبراسیون شامل مجموعه عدم قطعیت استانداردهای اندازه گیری، تنوع شاخص ها، و محدودیتهای مدل محاسباتی در هنگام ایجاد $y=f(x)$ میگردد.

سپس شیمیست نمونه مجهول را مورد آزمایش قرار داده و شاخصه (y_s) را برای محاسبه مقدار متناظر (x_s) از منحنی کالیبراسیون و معادله $x = f^{-1}(y)$ استفاده میکند. توضیح این بخش دوم، در شکل ۴، دیاگرام/نمودار کالیبراسیون نشان داده شده است. بطور مثال اگر $f(x)$ با معادله $y = a + bx$ تعریف شده در حالیکه b شیب منحنی و a هنگامی که $x=0$ است برابر است با y -axis intercept و $f^{-1}(y)$ برابر است با $x = (y-a)/b$.

عدم قطعیت های نشانه/ شاخصه ، کالیبراسیون و سایر تصحیحات (VIM 2.53) منجر به عدم قطعیت اندازه گیری میگردند.

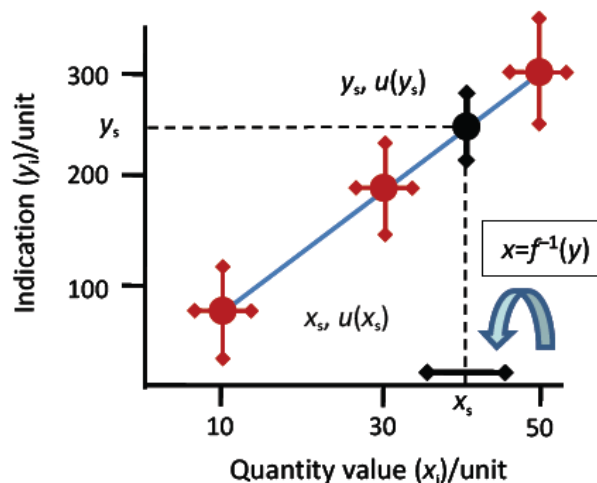


Figure 4 Schematic calibration diagram illustrating the second clause of the definition of calibration. The indication ('signal' y_s) from a sample corresponds to a quantity value x_s . The vertical and horizontal arrows indicate the standard uncertainty of the indication and of the quantity value respectively.

۲/۳ رانش ابزار Instrument drift

Continuous incremental change over time in **indication**, due to changes in metrological properties of a **measuring instrument** (VIM 4.21)

تغییرات پیوسته افزایشی یک شاخص در طول زمان ، ناشی از تغییرات فرآیندهای مترولوژیک در یک ابزار اندازه گیری.

رانش اندازه گیری ، تغییری تدریجی شاخصی از یک ابزار اندازه گیری، در طول زمان است. (تغییر در هر جهت) هرگاه پارامترهای واقعی کالیبراسیون، در فاصله زمانی بین کالیبراسیون و انجام آزمایش تغییر پیدا کرده باشند ، رانش، درستی نتایج اندازه گیری را **trueness of the results**، مورد تاثیر قرار خواهد داد. آغاز رانش در شاخصه ، میزان بسامد/تناوب کالیبراسیون مورد نیاز ابزار را نشان میدهد. در شیمی تجزیه، "استاندارد تصحیح رانش drift را **correction standard**" با مقدار کمی مشخص ، میتوان به منظور بررسی تنظیمات وضعیت ابزار و تعداد کالیبراسیون های مورد نیاز، بطور منظم مورد اندازه گیری و پایش قرار داد .

۲/۴ استاندارد اندازه گیری Measurement Standard

Realization of the definition of a given quantity , with stated quantity value and associated measurement uncertainty, used as a reference.(VIM 5.1)

کمیت استفاده شده به عنوان مرجع ، با مقدار کمی و عدم قطعیت اندازه گیری مشخص .

یک آزمایشگاه تجاری بطور منظم میزان کادمیوم آب آشامیدنی را اندازه گیری میکند. کمیت مورد اندازه گیری ، غلظت جرمی کادمیم است. برای کالیبراسیون ابزار اندازه گیری، آزمایشگاه از ماده مرجع تأیید شده ای (CRM) certified reference material استفاده میکند (VIM5.14) که مقدار غلظت جرمی آن (3 ± 1005) میلیگرم برلیتر است. در این مورد مقدار کمی برابر با ۱۰۰۵ میلیگرم برلیتر و مقدار عدم قطعیت اندازه گیری ۳ میلیگرم برلیتر است. CRM مثالی از استاندارد اندازه گیری است. استانداردهای اندازه گیری در همه زمینه های علمی استفاده میشوند. معیار های مواد **Material measures (VIM3.6)** بطور مثال فلاسک های حجمی ، مواد مرجع تأیید شده و یک سیستم اندازه گیری میتوانند به عنوان استانداردهای اندازه گیری عمل کنند. هنگامیکه آزمایشگاهیان در باره کالیبراتور ها و یا Calibrants صحبت میکنند منظورشان ، استانداردهای اندازه گیری هستند که در عمل کالیبراسیون استفاده میگردند.

۲/۴/۱ /طبقه بندی / طبقات / لایه های استانداردهای اندازه گیری A hierarchy of measurement standards

واژه های مختلفی برای نشان دادن فرآیندها و یا موارد مصرف استانداردهای اندازه گیری استفاده شده اند. شکل ۵ ارتباط بین انواع استاندارد را نشان میدهد.

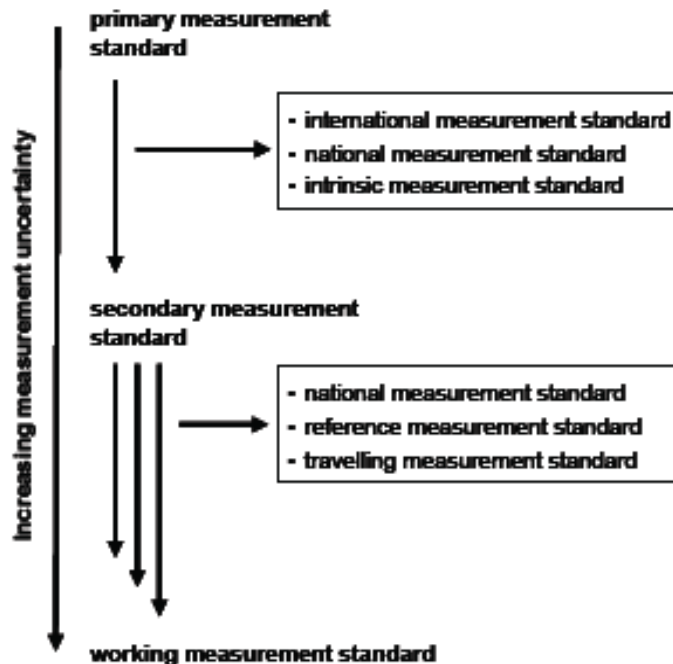


Figure 5 Illustration of hierarchy of measurement standards.

(VSMOW2) "Vienna Standard Mean Ocean Water" یک استاندارد بین المللی است (VIM5.2) برای افتراق اندازه گیری نسبت ایزو توپهای پایدار. بسیاری از انستیتو های مترولوژیک دارای نمونه اولیه ای از کیلوگرم به عنوان استاندارد ملی اندازه گیری جرم، می باشند. (VIM5.3). نمونه اولیه بین المللی کیلوگرم، یک استاندارد اندازه گیری اولیه **primary measurement standard** است. بنابر VIM3 یک شیمیست میتواند، از توزین صحیح و حل نمودن گلوکز با خلوص مشخص در حجم مشخص، یک استاندارد اولیه به شکل محلولی با غلظت مشخص بسازد.

استانداردهای ذکر شده و استاندارد اندازه گیری ثانویه **Secondary measurement standard** (VIM5.5) و همچنین سایر استانداردهای اندازه گیری مرجع **Reference measurement standards** (VIM5.6) مورد نیاز تولید کنندگان مواد مرجع، تولید کنندگان ابزار و آزمایشگاههای مرجع (VIM5.13) میباشند. به علاوه آزمایشگاههای روتین میتوانند از استانداردهای کاری **working standards** (VIM5.7) برای سیستم های اندازه گیری **measuring systems** استفاده نمایند.

"دو نوع دیگر از استانداردهای اندازه گیری در شکل ۵ نشان داده شده اند.

intrinsic measurement standard استاندارد اندازه گیری ذاتی (VIM5.10) استاندارد اندازه گیری است بر مبنای فرآیند ذاتی فیزیکی و یا محتوی ثابت فیزیکی. استاندارد اندازه گیری مسافرتی **Traveling measurement standard** استاندارد اندازه گیری است که برای انتقال بین دو محل کاربرد دارد.؟؟؟؟"

۲/۵ کالیبراتور Calibrator

Measurement standard used in calibration (VIM5.2)

شیمیستهای تجزیه /آنالیزگر، اغلب از واژه های **calibrant**، کالیبراتور و یا استاندارد برای استانداردهای اندازه گیری هنگام کالیبراسیون، استفاده میکنند. بسیاری از اندازه گیری ها با استفاده از ابزار و یا سیستم هایی که نیازمند کالیبراسیون های منظم میباشند، انجام میشود. یکی از کارهای طبیعی و روزانه یک شیمیست آماده سازی و یا نگهداری استانداردهای اندازه گیری است.

استانداردهای اندازه گیری، با اهداف متفاوتی تهیه و استفاده میشوند. مستندات متعددی برای راهنمایی انتخاب استانداردهای مناسب اندازه گیری وجود دارد. به طور مثال مرجع ۲۴. تمام موادی که توسط تولیدکننده و توزیع کننده، به عنوان استانداردهای اندازه گیری معرفی میشوند، مناسب کالیبراسیون نیستند. مصرف کننده باید موارد احتیاطی را هنگام خرید "استانداردها" رعایت کند زیرا تولید کننده ممکن است الزامات را بر مبنای VIM3 رعایت نکرده باشد.

بسیاری از سیستم های اندازه گیری طوری طراحی شده اند که نمونه ها را به تنهایی و یا بدون نیاز به آماده سازی غلظت (رقت سازی) استفاده نمایند. در چنین مواردی لازم است که با کالیبراتور به همان نحوی که با نمونه ها برخورد میشود، رفتار کرد. زمانی که سازنده یا مصرف کننده، تبدیل پذیری **commutability** یک ماده مرجع را بررسی میکنند از موارد ذکر شده است. (به بخش ۲/۶ رجوع شود)

ذیلا مثالهایی از مواد رایج مورد استفاده شیمیستها هنگام کالیبراسیون، ذکر میشود.

- مواد تولید شده توسط سازنده به منظور کالیبراسیون و یا تصدیق یک سیستم اندازه گیری تجاری بطور مثال استاندارد کاری اندازه گیری با مقدار کمی و عدم قطعیت تعیین شده (VIM 5.7) ، برای مقدار غلظت گلوکز در سرم انسانی به عنوان بخشی از یک وسیله تشخیص پزشکی.
- مواد مرجع Reference Materials (VIM 5.13) و مواد مرجع ثانیه شده (VIM 5.14)

(CRM) certified reference material

- مواد ی که برای مصارف معین و محدود توسط اشخاص قابل اطمینان بطور مثال فارماکوپه ملی یا بین المللی تهیه شده
- موادی که توسط آزمایشگاه و در آزمایشگاه تهیه و تعیین ویژگی شده به طور مثال در عدم دسترسی به محصولات تجاری

برای استفاده این مواد به عنوان کالیبراتور، این گونه مواد، باید دارای اظهارنامه ای از عدم قطعیت و رد یابی مترولوژیک باشند.

۲/۵/۱ کنترل موارد مصرف Check the intended use

محتوی و شکل مستنداتی که با مواد مرجع همراه دارند دارای تنوع زیادی هستند.. (VIM 5.13) عنوان، ممکن است نیاز مندی بخش خاصی را بیان کند و همیشه واضح نیست که آیا کاربر میتواند از این ماده به عنوان کالیبراتور استفاده کند یا خیر.

توضیح و بیان " موارد مصرف " همیشه بخش مهمی از تائیدیه برای CRM است. هدف اولیه ای که ماده مرجع برای آن تهیه شده همیشه باید توسط سازنده عنوان گردد. بسیاری از مواد دارای عنوان "ماده مرجع تایید شده" نیستند اما با این وجود ممکن است به عنوان کالیبراتور معتبر باشند. مستندات و موارد مورد نیاز کاری خود را چک کنید بطور مثال برای آزمایشگاههای تشخیص پزشکی *invitro Diagnostic Directive 98 / 79 / CE*

برخی مواد ممکن است بسیار مناسب دارای مشخصه های کالیبراتور باشند اما منظور سازنده ماده و یا ابزار اندازه گیری متفاوت باشد بطور مثال سازنده یک سیستم اندازه گیری فقط در شرایطی مسئولیت را میپذیرد که سیستم با کالیبراتور تعیین شده استفاده شود. اگرچه ممکن است آزمایشگاه تمایل داشته باشند نتایج را با استفاده از استانداردهای اندازه گیری دیگری کنترل نماید و بدنبال "کنترل درستی" *trueness control* مناسب برای بررسی تورش اندازه گیری باشد. (VIM 2.18) سه مثال از توضیحات همراه، در زیر آمده است.

- اولین مورد استفاده این ماده، برای کنترل کالیبراسیون دستگاه *automatic density meter* است که در صنعت برای سنجش الکل استفاده میشود.
- اولین مورد استفاده این ماده ، برای کالیبراسیون استانداردهای پروتئین با زمینه سرمی و مواد کنترلی سازمانهایی هستند که چنین موادی را برای سنجش *C-reactive protein* با روش ایمنواسی ارائه میدهند.
- هدف اولیه، استفاده از این ماده به عنوان کنترل عملکرد روش مرجع IFCC است. هنگامیکه از این ماده به عنوان کالیبراتور در موارد بخصوص استفاده میشود همخوانی با روش مورد نظر باید ارزیابی و تائید شود.

۲/۶ همخوانی/ سازگاری یک ماده مرجع Cummutibility of reference material

Property of a **reference material**, demonstrated by the closeness of agreement between the relation among the **measurement results** for a stated **quantity** in this material, obtained according to two given **measurement procedures**, and the relation obtained among the measurement results for other specific materials (VIM5.15)

فرآیندی از ماده مرجع که توسط نزدیکی توافق ارتباط نتایج اندازه گیری یک کمیت در این ماده توسط دو روش و ارتباط نتایج اندازه گیری (همان کمیت) برای مواد دیگر نشان داده میشود.

لغات استفاده شده در این توضیح کمی با آنهایی که در برخی استانداردها و راهنماهای ایزو بکاررفته اند متفاوت میباشد ولی اصول یکسان هستند. همانطور که در بخش ۲/۵ گفته شد کنترل عملکرد همسان ماده مرجعی که به عنوان کالیبراتور انتخاب شده با نمونه مورد بررسی، بسیار حائز اهمیت است. همخوانی/سازگاری، هنگامیکه که روشها بسیار به زمینه نمونه و یا به شکل فیزیکی کمیت مورد نظر حساس هستند، نیازمند توجه خاص است.

در چنین مواردی، برای یک اندازه گیری صحیح، کالیبراسیون با مواد بسیار مشابه امری اساسی است. همچنین هنگامیکه یک روش اندازه گیری توسط کاربر قابل تغییر نبوده و مواد مرجع در دسترس مشابه نمونه نباشند سازگاری این مواد مرجع بسیار مهم است. آزمایشگاههای پزشکی هنگامیکه از تجزیه گره های خودکار با کالیبراتور ارائه شده توسط سازنده استفاده میکنند ممکن است با این مسئله روبرو شوند.

" دیگر مواد که در این توضیح به آن اشاره شده معمولا نمونه هایی هستند که روزانه مورد اندازه گیری قرار میگیرند. دیدگاه سازگاری بصورت دیاگرام در شکل ۶ نشان داده شده است. و نشاندهنده این است که ماده مرجع M1 دارای سازگاری است در حالیکه ماده مرجع M2 سازگار نمی باشد.

نشانه های M1 و M2 معرف شاخصه های مواد مرجع M1 و M2 و S1 نشانه نمونه میباشد. شاخصه ممکن است سیگنال یک وسیله و یا یک ارزش کمی خاص باشد.

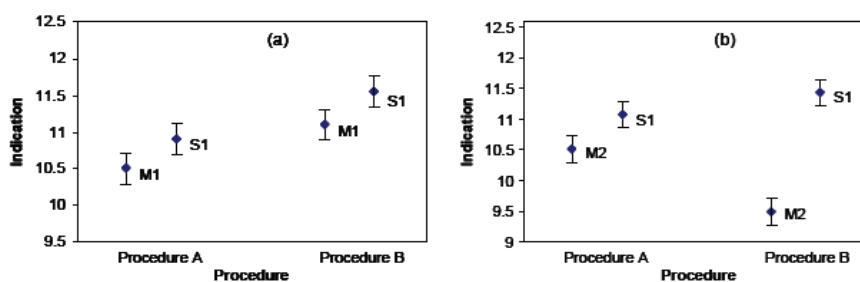


Figure 6 Schematic to illustrate the commutability of a reference material, showing the measurement results and their associated confidence intervals. In case (a) the reference material is considered to be commutable – the relation between the indication obtained for the reference material (M1) and the indication obtained for the sample (S1) is independent of the measurement procedure. In case (b) the reference material is not commutable – the relation between the indication obtained for the reference material (M2) and the indication obtained for the sample (S1) is different for the two measurement procedures.