



مهندسی آب و فاضلاب

[www.abfaeng.ir](http://www.abfaeng.ir)

جلوتر از دیگران حرکت کنید

اطلاعات آموزشی

اطلاعات فنی و مهندسی

اخبار روز آب و فاضلاب

اخبار استخدامی کارفرمایان



[T.me/mohandesifazelab](https://t.me/mohandesifazelab)



[Instagram.com/abfaeng](https://www.instagram.com/abfaeng)



شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

معاونت نظارت بر بهره برداری

دفتر نظارت بر بهداشت آب و فاضلاب

## دستورعمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب

### قسمت اول

تدوین اولیه: تیر ماه ۱۳۹۴

## بسمه تعالی

با توجه به این که آزمایشگاه تنها ابزار سنجش کیفیت آب می باشد و تصمیم گیری های مدیریتی در خصوص کیفیت آب بر اساس نتایج حاصل از آزمایشگاه ها صورت می گیرد، صحت و دقت نتایج آزمایشگاهی بسیار حائز اهمیت است. به منظور افزایش دقت ، صحت و تضمین کیفیت نتایج آزمون های آب و فاضلاب ، شرکت های آب و فاضلاب بایستی فرآیندهای کنترل کیفیت ( QC ) را به طور مداوم در آزمایشگاه های خود بکار گیرند.

در همین راستا کمیته آزمایشگاه شورای سیاست گذاری کنترل کیفیت آب زیر نظر معاونت نظارت بر بهره برداری شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور اقدام به تدوین دستور عمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب (در پنج قسمت) بر گرفته از بخش ۱۰۰۰ کتاب مرجع استاندارد متد ویرایش ۲۰۱۲ نموده است.

ضمن تشکر از مدیر نظارت بر بهداشت آب و فاضلاب شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور، همکاران ایشان و اعضای کمیته آزمایشگاه که در تهیه این دستورعمل همت گماردند، امید است با به کارگیری آن، گامی موثر در تولید نتایج معتبر در آزمایشگاه های آب و فاضلاب برداشته شود.

**حمیدرضا تشیعی**

**معاون نظارت بر بهره برداری**

**تیر**

## اعضای تدوین دستورعمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب

رئیس :	سمت و/ یا نمایندگی
فرهاد پور، ژاله	کارشناس کنترل کیفیت شرکت مهندسی آبفای کشور
دبیر:	
باغبان، مهتاب	رئیس گروه کنترل کیفیت و بهداشت آب استان تهران

### اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا )

امیدوار مطلق مریم	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای خراسان رضوی
حاجیلاری، فاطمه	مسئول آزمایشگاه های آب و فاضلاب شرکت آبفا آذربایجان غربی
حبیب نیا، آزاده	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای خراسان رضوی
دادفر نژاد، آریتا	رئیس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفا اهواز
طاقانی، عبدالله	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای گلستان
طباطبایی، آمنه	کارشناس آزمایشگاه شرکت آبفا جنوب شرقی استان تهران
گرکانی، بیتا	کارشناس آزمایشگاه شرکت آبفا استان البرز
مظفری، زهره	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفا اهواز

شایان ذکر است ضمن تشکر ویژه از زحمات سرکار خانم دکتر فاطمه حاجیلاری و جناب آقای دکتر عبدالله

طاقانی و عهده دار مکاتبات این دستور عمل سرکار خانم مهندس مریم امیدوار (maryamomidvar@ymail.com)

می باشند.

**:PART ۱۰۱۰ A**

هدف از تدوین این دستورالعمل شرح فرایندهای آماری و تجزیه و تحلیل نتایج آزمونهای آب وفاضلاب شامل دامنههای گسترده آبها که خود شامل آبهای سطحی، زیرزمینی، آبهای شور، آبهای خانگی و صنعتی، خنککنندهها، آبدیگبخار و فاضلابهای صنعتی و خانگی تصفیه شده و تصفیه نشده کاربرد دارد. در درک و شناخت واحد های آب و فاضلاب و مدیریت حوضچه های آبریز، روش های تجزیه ای بر اساس اجزای تشکیل دهنده آب و نه براساس نوع آب طبقه بندی می شوند.

وقتی که روش های مناسب دیگری برای نمونه های با ترکیبات متفاوت ضروری باشد یک روش پایه برای انتخاب مناسب ترین روش ممکن جایگزین می شود. تلاش زیادی انجام گرفته است تا این روش ها برای موارد عمومی بکار گرفته شوند. به عنوان مثال در موارد خاص که نمونه ها دارای غلظت های بالا و یا ترکیبات غیر معمول از آنالیت باشند، اصلاح روش و جایگزینی با یک روش دیگر که مناسبتر است، ضروری می باشد. در این صورت آنها باید ماهیت اصلاح روش را هنگام گزارش نتایج به سادگی بیان کنند .

پروژه های مشخصی برای استفاده با لجن فعال و رسوبات در نظر گرفته شده است. در اینجا مجددا تلاش شده که متد های ارائه شده با کاربرد وسیع امکان پذیر گردد. با این حال این روش ها ممکن است نیاز به اصلاح داشته باشند و یا برای لجن های فعال شیمیایی، مایعات و یا نمونه های دیگر با ترکیب بسیار غیر معمول، نامناسب باشد. اغلب این روش ها توسط سازمان های نظارتی تایید شده است. به طور کلی سازمان های نظارتی ممکن است روش هایی را که بدون تصویب، اصلاح شده باشند را نپذیرند.

این روش ها شامل آنالیز مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب نمی شود. کمیته انجمن امور آب آمریکا (۱) (American Water Works Association committees) استانداردهای لازم برای مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب را تدوین می کند.

آزمایشگاه هایی که تمایل به تولید نتایج تجزیه ای با کیفیت شناخته شده (مثلا نتایجی که دقت ، صحت و عدم قطعیت را نشان می دهد) داشته باشند. باید فرآیندهای کنترل کیفیت (QC) را به طور مداوم بکار گیرند. این دستورالعمل (بخش ۱۰۰۰ استاندارد متد آب و فاضلاب ۲۰۱۲) مروری دقیق از کنترل کیفیت فرآیندهای مورد استفاده در روش های استاندارد ، استاندارد آب و فاضلاب را فراهم می کند.

۱. آمار ( ۱۰۱۰B )

### توزیع نرمال

اگر یک اندازه گیری چندین بار در شرایط کاملا یکسان تکرار شده باشد نتایج هر اندازه گیری ( X ) به دلیل خطای غیر قابل کنترل و یا خطای تجربی، به صورت تصادفی در نزدیکی های مقدار متوسط آنها خواهد بود.

اگر برای هر کدام از مقادیر ، تعداد نامتناهی از اندازه گیریها جمع آوری شده باشند، می توانند در یک منحنی توزیع نرمال و یا طبیعی (شکل I , ۱۰۱۰ I , ۱A : ۱۰۱۰) قرار گیرند.

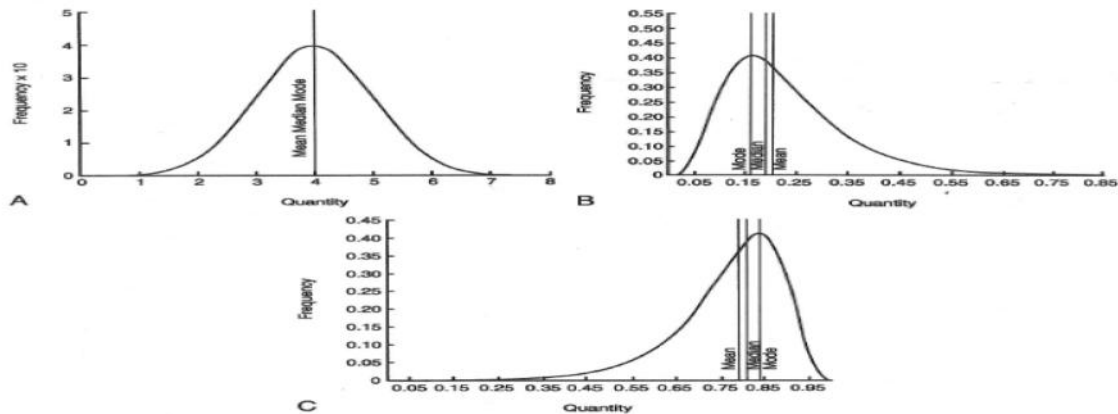


Figure 1010: I. Three types of frequency distribution curves—normal Gaussian (A), positively skewed (B), and negatively skewed (C)—and their measures of central tendency: mean, median, and mode. Courtesy: L. Malcolm Baker.

توزیعی که دقیقاً با مقدار متوسط ( $\mu$ ) و انحراف استاندارد شرح داده شده است .

متوسط و یا میانگین به سادگی شامل مجموع تمام مقادیر (حجم ها) ( $X_i$ ) تقسیم بر تعداد اعداد ( $n$ )

$$\mu = (\sum x_i)/n \text{ for entire population}$$

برای کل جامعه (جمعیت) :

از آنجا که هیچ کدام از اندازه گیری ها تکرار بی نهایت ندارند و فقط یک تخمین از میانگین ( $X$ ) می باشند ممکن است از روش جمع آوری استفاده شود اما معادل با تعداد محدودی از اندازه گیری های تکرار پذیر (مکرر) (۱۰ و ۲۰ و ۳۰ و...) هستند .

$$\bar{x} = (\sum x_i)/n \text{ for estimated mean}$$

برای تخمین میانگین :

انحراف استاندارد اندازه گیری شده برای کل جامعه به روش زیر است:

$$\sigma = [\sum (x_i - \mu)^2/n]^{1/2}$$

(تخمین) تجربی انحراف استاندارد نمونه ها ( $S^2$ ) به روش زیر است :

$$s = [\sum(x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)]^{1/2}$$

دامنه تغییرات انحراف استاندارد، شامل توزیع نرمال ثابت و همچنین بخش ثابتی از مقادیر رسم منحنی می باشد به عنوان مثال ۶۸,۲۷٪ اندازه گیری ها بین  $\mu \pm 1\sigma$ ، ۹۵,۴۵٪ بین  $\mu \pm 2\sigma$ ، ۹۹,۷۳٪ بین  $\mu \pm 3\sigma$  نهفته می باشد. این حالت به اندازه کافی دقیق است که بگوییم ۹۵٪ مقادیر بین  $\pm 2\sigma$  و ۹۹٪ بین  $\pm 3\sigma$  قرار دارند.

زمانیکه مقادیر به مضربی از  $\pm \sigma$  اختصاص داده شود به آن ها حدود ضریب اطمینان می گویند. مثلاً  $4 \pm 10$  حدود اطمینان ۶ و ۱۴ را نشان می دهند.

و مقادیر ۶ و ۱۴ نشان دهنده حدود اطمینان هستند. یکی دیگر از حالت‌های آماری مفید، خطای استاندارد از میانگین ( $\sigma_\mu$ ) است. انحراف استاندارد، تقسیم بر جذر تعداد (مقادیر) اعداد است ( $\sigma / \sqrt{n}$ ). این تخمینی از دقت متوسط است و نشان می دهد که میانگینی از نمونه های دیگری از همین جامعه آماری نیز باید یک متوسط بین برخی از حالت‌های چند گانه  $\sigma_\mu$  داشته باشد. مثلاً " ۶۸,۲۷٪ از اندازه گیری های نهفته بین  $\sigma_\mu \pm 1$  و ۹۵,۴۵٪ بین  $\sigma_\mu \pm 2$  و ۹۹,۷۳٪ بین  $\sigma_\mu \pm 3$ . در عمل تعداد نسبتاً کمی از مقادیر متوسط در دسترس هستند. به طوریکه حدود فواصل اطمینان میانگین به این شکل بیان می شود.

$$\bar{x} \pm ts / \sqrt{n}$$

که در آن  $t$  مقادیر برای سطح اطمینان ۹۵٪ می باشد.

$n$	$t$	$n$	$t$
2	12.71	5	2.78
3	4.30	10	2.26
4	3.18	$\infty$	1.96



استفاده از  $t$  برای تعداد محدودی از مقادیری که حداقل عدم قطعیت را دارند می باشد. برای  $n > 15$  استفاده از  $t = 2$  برای برآورد سطح اطمینان ۹۵٪ متداول است.

با این حال یکی دیگر از مدل های آماری انحراف استاندارد نسبی  $\sigma/n$  با تخمین  $S/x$  است که به عنوان ضریب تغییرات (Cv) شناخته شده که معمولاً " به صورت درصد بیان می شود .

این مدل آماری، انحراف استاندارد و گاهی مقایسه آسان بین آنالیزها که شامل طیف گسترده های از غلظت ها است، نرمال سازی می نماید برای مثال اگر در غلظت های پایین، عملکرد یک نتیجه از  $1.5 \pm 1.0$  mg/l و در غلظت های بالا عملکرد یک نتیجه از  $100 \pm 8$  mg/l باشد با انحراف استاندارد قابل مقایسه نیست . با این حال درصد انحراف استاندارد نسبی  $15\% = (1.5/1.0) \times 100$  و  $8\% = (8/100) \times 100$  نشان می دهد که تغییرات بزرگتر از آنچه که در ابتدا به نظر می رسید نمی باشند .

میانگین، میانه و مد برای هر نمودار در شکل I:  $1010$  به روش زیر محاسبه شده است .

۱. میانگین ( متوسط): مقادیری که در حدود  $50\%$  و یا متوسط مقدار محاسباتی است .

۲. مد: مقادیری که اغلب دیده می شود

۳. میانه: تخمینی به روش زیر می باشد .

$$\text{Median} = \frac{1}{2} (2 \times \text{Mean} + \text{Mode})$$

۲-۲. توزیع نرمال لگاریتمی:

در بسیاری از موارد نتایج بدست آمده از آنالیز نمونه های زیست محیطی، توزیع نرمال ندارند. (به عنوان مثال یک نمودار از داده های توزیع شده که به طور واضح تمایل به انحناء دارند شکل ( B C : 1010). بنابراین مد ، متوسط

و میانگین به طور آشکار اختلاف دارند. برای بدست آوردن یک توزیع تقریباً "نرمال" نتایج اندازه گیری های مختلف را به لگاریتم و سپس محاسبه  $S$  ,  $X$  تبدیل کنید . آنتی لگاریتم

$S$  ,  $X$  تخمینی از میانگین هندسی ( $X_g$ ) و انحراف استاندارد هندسی ( $S_g$ ) هستند .

$$\bar{x}_g = [\Pi(x_i)]^{1/n} = \text{antilog} \{1/n[\Sigma \log (x_i)]\}$$

### ۳-۲. ترسیم منحنی ارزش حداقل مربعات :

داده های منحنی کالیبراسیون می تواند با یک خط مستقیم و یا منحنی درجه دوم به روش حداقل مربعات ترسیم شود، که برای تعیین مقادیر ثابت از منحنی که نقاط بهتری دارند مناسب است . برای این کار معادله هایی که تناسب بهتری از نقاط کالیبره و فرض شده دارند را انتخاب کنید. که در آن  $X$  متغیر مستقل و  $Y$  متغیر وابسته است (مثلاً" استفاده از  $X$  برای پیش بینی مقادیر  $Y$ ) مجموع مربعات از اختلاف بین هر نقطه از دادهای واقعی و مقادیر پیش بینی شده که حداقل شده اند می باشد . برای حداقل مربعات خطی مناسب داریم  $y = mx + b$

شیب خط ( $a_1$ ) و عرض از مبدا ( $a_0$ ) به شکل زیر محاسبه می شوند .

$$m = \frac{(\Sigma x \Sigma y / n - \Sigma xy)}{[(\Sigma x)^2 / n - \Sigma x^2]}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m \Sigma x}{n}$$

$m$  ضریب همبستگی ( درجه تناسب ) برابر است .

$$r = m \left[ \frac{(\Sigma x \Sigma y / n) - \Sigma xy}{\Sigma y^2 - (\Sigma y)^2 / n} \right]^{0.5}$$

بهترین زمان وقتی است که  $r = 1$  باشد و هیچ گاه  $r = 0$  وجود ندارد.

برای حداقل مربعات درجه تناسب دوم  $y = a_2 x^2 + a_1 x + a_0$ ،  $a_1$ ،  $a_2$  باید محاسبه شوند. به طور معمول این محاسبات به وسیله نرم افزارهای ارائه شده توسط تولید کنندگان تجهیز و فروشندگان آزاد نرم افزار استفاده می شود.

برای توضیح بیشتر در مورد اقدامات لازم منابعی را که به آن اشاره شده ببینید.

TABLE 1010:I. CRITICAL VALUES FOR 5% AND 1% TESTS OF DISCORDANCY FOR A SINGLE OUTLIER IN A NORMAL SAMPLE

Number of Measurements $n$	Critical Value	
	5%	1%
3	1.15	1.15
4	1.46	1.49
5	1.67	1.75
6	1.82	1.94
7	1.94	2.10
8	2.03	2.22
9	2.11	2.32
10	2.18	2.41
12	2.29	2.55
14	2.37	2.66
15	2.41	2.71
16	2.44	2.75
18	2.50	2.82
20	2.56	2.88
30	2.74	3.10
40	2.87	3.24
50	2.96	3.34
60	3.03	3.41
100	3.21	3.60
120	3.27	3.66

SOURCE: BARNET, V. & T. LEWIS. 1995. Outliers in Statistical Data, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York, N.Y.

در این حالت ضریب همبستگی

$$r = \left\{ 1 - \frac{[\sum y^2 - a_0 \sum y - a_1 \sum xy - a_2 \sum x^2 y]}{\left[ \sum y^2 - \frac{1}{n} (\sum y)^2 \right]} \right\}^{0.5}$$

۴. رد کردن داده ها :

در یک سری از اندازه گیریها تعداد یک و یا چند نتیجه ممکن است تا حد زیادی متفاوت با بقیه باشد. از لحاظ تئوری این نتایج نباید خود سرانه (به دلخواه) رد شوند. چون ممکن است این داده ها نشان دهنده خطای روش و تکنیک و یا به طور واقعی انحراف از توزیع نتایج باشد.

در عمل بهتر است نتیجه هر آنالیزی را که در آن یک خطای شناخته شده رخ داده است رد کنیم (نپذیریم)

در مطالعات زیست محیطی غلظت های بسیار بالا و پایین از آلودگیها، هر دو ممکن است مشکل ساز و یا نقاط آلوده نشده را نشان دهند به طوریکه آنها نباید خودسرانه رد شوند .

آزمون هدف برای نقاط دور افتاده به شرح زیر است . اگر مجموعه ای از داده ها از بالا به پایین تنظیم شود ( $X_1, X_2, \dots, X_H$ ) و میانگین و انحراف استاندارد آنها محاسبه گردد سپس نقاط دور افتاده بالا و پایین مشکوک را می توان از طریق روشهای زیر ارزیابی نمود .

ابتدا از آزمون t آماری برای محاسبه نقاط خارج افتاده استفاده کنید .

$$T = (x_H - \bar{x})/s \text{ for a high value, or}$$

$$T = (\bar{x} - x_L)/s \text{ for a low value.}$$

مقدار t تجربی بدست آمده را با t جدول را با value T جدول I: ۱۰۱۰ برای هر کدام از سطوح معنی دار ، ۵٪ ارائه شده برای تعداد n اندازه گیری مقایسه کنید. اگر مقدار t تجربی بزرگتر از آن مقادیر باشد، پس  $X_H$  یا  $X_L$  یک نقطه خارج افتاده هستند. اطلاعات بیشتر در مورد روش های آماری در جاهای دیگر در دسترس می باشد .

## 5. References

1. SPIEGEL, M.R. & L.J. STEPHENS. 1998 Schaum's Outline—Theory and Problems of Statistics. McGraw-Hill, New York, N.Y.
2. LAFARA, R.L. 1973. Computer Methods for Science and Engineering. Hayden Book Co., Rochelle Park, N.J.
3. TEXAS INSTRUMENTS, INC. 1975. Texas Instruments Programmable Calculator Program Manual ST1. Statistics Library, Dallas, Texas.
4. BARNETT, V. & T. LEWIS. 1995. Outliers in Statistical Data, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, N.Y.
5. NATRELLA, M.G. 1963. Experimental Statistics, Handbook 91. National Bur. Standards, Washington, D.C.
6. SNEDECOR, G.W. & W.G. COCHRAN. 1980. Statistical Methods, Iowa State University Press, Ames.
7. VERMA, S.P. & A. QUIROZ-RUIZ. 2006. Critical values for 22 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering. *Revista Mexicana de Ciencias Geologicas* 23(3):302.

اصطلاحات (C) (۱۰۱۰):

این اصطلاحات، مفاهیم را تعریف می کند و شامل همه موارد به طور کامل نیست .

صحت<sup>۱</sup>: برابردقت از مقادیر اندازه گیری های نزدیک به هم نسبت به مقدار واقعی می باشد. که به صورت بایاس و دقت است .

آنالیت<sup>۲</sup>: عنصر، ترکیب و یا جزئی که اندازه گیری مقدار مورد نظر است.

بایاس<sup>۳</sup>: شامل انحراف مقدار اندازه گیری شده از مقدار واقعی ناشی از خطای سیستماتیک روش است .

استانداردهای کنترلی کالیبراسیون<sup>۴</sup>: Calibration check standard: استاندارد مورد استفاده جهت تعیین دقت دستگاه بین کالیبراسیون های مجدد .

ضریب اطمینان<sup>۵</sup>: احتمال وقوع (%) یک اندازه گیری که بین فاصله اطمینان ( حدود قابل اعتماد) قرار دارد .

فاصله اطمینان<sup>۶</sup>: مجموعه ای از مقادیر ممکن که با سطح اطمینان مشخص در بین مقدار واقعی قرار دارد.

حدود اطمینان<sup>۷</sup>: یکی از مقادیر حدی تعریف شده برای فاصله اطمینان است .

حدود تشخیص<sup>۸</sup>: مقادیر مختلف قابل استفاده که شامل عبارت های زیر می باشد.

۱-Accuracy

۲ -Analyte

۳ -Bias

۴ -Calibration check standard

۵-Confidence coefficient

۶ - Confidence interval

۷-Confidence limit

۸-Detection levels

**حد تشخیص دستگاه (IDL):** غلظتی از اجزای نمونه یا آنالیت سیگنالی بزرگتر از ۵ برابر نسبت سیگنال به نویز دستگاه را تولید کند. (IDL) همان حد بحرانی و معیاری از مقدار قابل شناسایی است که معادل ۱,۶۴۵ برابر انحراف استاندارد سیگنال بلانک (Sb) است .

**پایین ترین حدود تشخیص (LLD):** (همچنین حد تشخیص LOD نیز نامیده می شود ) غلظتی از اجزای نمونه یا آنالیت در آب مقطر که تولید سیگنالی به مقدار  $2 \times 1/645$  برابر یا بزرگتر از انحراف استاندارد سیگنال بلانک (Sb) نماید. این تعریف خطای نوع اول و نوع دوم در خطای سطح ۵٪ را تایید می کند. است پایین ترین حدود قابل شناسایی (LLD) همچنین حد تشخیص LOD نیز نامیده می شود. غلظت جزئی از آب مقطر که تولید یک سیگنال S (۱,۶۴۵) ۲ بالاتر از آنالیز شاهد (بلانک) است. این حالت خطای % ۵ است .

**حد تشخیص روش :** غلظتی از اجزای نمونه یا آنالیت که با روش مورد نظر سیگنالی می دهد که با احتمال ۹۹٪ متفاوت از سیگنال بلانک است. مقدار (MDL) برای هفت بار تکرار مقدار متوسط باید بزرگتر از  $S \times 3.14$  نتیجه بلانک باشد. که در آن S انحراف استاندارد هفت مرتبه تکرار است. محاسبه (MDL) از اندازه گیری های مکرر نمونه های اسپایک شده با غلظت مشخصی که بیش از یک تا ۵ برابر غلظت حد تشخیص روش باشد که در زمان های مختلف تخمین زده می شود.

مقدار MDL از مقدار LLD بزرگتر است چون تعداد تکرار ها از هفت تا کمتر است. علاوه بر این MDL متفاوت با ماتریکس خواهد بود .

**حد گزارش (RL):** پایین ترین حدود کمی، در محدوده دامنه کاری روش که به اندازه کافی قابل اعتماد فرض شود و برای گزارش آزمایشگاه مناسب باشد . حد گزارش ممکن است بر اساس اختیارات قانونی و یا ویژگی های مشتری و بر اساس سطح قابل اطمینان انتخاب شده باشد. مثال هایی از حد گزارش ها که معمولاً " علاوه بر MDL استفاده می شود عبارتند از :

**حد کمی (LOQ):** پایین ترین حد قابل اندازه گیری

**MQL:** غلظتی از آنالیت که تولید یک سیگنال به اندازه کافی قوی تر از بلانک را بکند که بتوان آن را با یک حد مشخص قابل اطمینان در طی کار معمول شناسایی کرد. به طور معمول غلظتی که تولید سیگنال  $S$  ۱۰ بالاتر از سیگنال آب مقطررا داشته باشد و باید با دقت و بایاس که در آن سطح(حد)می باشند تعریف شود.

**حداقل مقدار قابل گزارش (MRL):** حداقل غلظتی که می تواند به صورت کمی برای آنالیت هدف در نمونه گزارش داده شود. این غلظت تعریف شده نمی تواند کمتر از پایین ترین غلظت استاندارد کالیبراسیون برای آن آنالیت باشد و فقط زمانی می تواند مورد استفاده قرار گیرد. که معیارهای کنترل کیفیت (QC) قابل قبول برای این استاندارد وجود داشته باشد.

**تکرار کردن:** کمترین تعداد تکرار باید دو و یا ۲ نمونه ی تکراری (به عنوان مثال، دو نمونه که همزمان از یک محل گرفته شده)(تکراردرست مثل نمونه اول)ویاتکرارآنالیزنمونه توسط آزمایشگاه است.

**غنی سازی:** اضافه کردن یک مقدار شناخته شده از آنالیت به یک نمونه و یا بلانک برای افزایش غلظت آنالیت است که معمولا به منظور مقایسه با نتیجه آزمون بر روی نمونه غنی نشده و تخمین درصد بازیافت و یا اثرات ماتریس در آزمون برای ارزیابی دقت و صحت انجام می گردد.

**استاندارد داخلی:** ترکیب خالص اضافه شده به عصاره نمونه، درست قبل از آنالیز که اجازه جهت تصحیح در راندمان را می دهد.

**کنترل استاندارد آزمایشگاهی:** استاندارد ی که معمولا توسط یک سازمان بیرونی تایید شده و برای اندازه گیری بایاس روش استفاده می شود. برای ترکیبات و ماتریس های خاص، از استاندارد های موسسه ملی استاندارد و فناوری (NIST) و یا دیگر منابع قابل ردیابی ملی یا بین المللی (استاندارد مواد مرجع)، هنگامی که در دسترس هستند استفاده نمایند.

**میانگین:** متوسط ریاضی (مجموع مقادیر اندازه گیری شده تقسیم بر تعداد اندازه گیری ها از یک مجموعه داده ها).

**متوسط:** اگر تعداد داده فرد باشد، مقدار داده وسطی. و یا میانگین دو مقدار میانی (اگر تعداد داده زوج باشد) از مجموعه داده هایی که به ترتیب از کوچک به بزرگ قرار داده شده باشند.

**مد:** فراوانترین مقدار در مجموعه داده ها.

**درصد:** مقداری بین ۱ و ۱۰۰ است که نشان می دهد چند درصد از مجموعه داده ها با مقدار بیان شده وجود دارد.

**دقت:** اندازه گیری درجه توافق میان تکرار آنالیز نمونه که معمولا به صورت انحراف استاندارد بیان می شود. **ارزیابی**

**کیفیت:** فرآیندی برای تعیین کیفیت اندازه گیری آزمایشگاهی از طریق داده های کنترل کیفیت داخلی و خارجی.

**تضمین کیفیت (QA):** برنامه ای معین برای عملیات آزمایشگاهی که مشخص می کند تا اندازه گیری ها باید داده هایی با دقت و بایاس مشخص تولید کند.

**کنترل کیفیت:** مجموعه ای از اندازه گیری ها که در طول روش های تجزیه ای استفاده می شود تا اینکه مطمئن می نماید که فرآیند روش در محدوده پارامترهای کنترل شده خاص باشد.

**خطای تصادفی:** انحراف هر مرحله از یک روش تجزیه ای است که با تکنیک های آماری استاندارد قابل رفع باشد. خطای تصادفی یک جزء اصلی خطای اندازه گیری و عدم قطعیت می باشد.

**گستره:** اختلاف بین بزرگترین و کوچکترین مقادیر از مجموعه داده های تجزیه.

**تکرار:** تکرار یک عمل در طول فرآیند تجزیه ای. دو یا چند مرتبه آنالیز برای یک ترکیب مشابه در استخراج از یک نمونه و تکرار آزمایش.



استاندارد جایگزین: یک ترکیب خالص که در آزمایشگاه درست قبل از هر فرآیندی به نمونه اضافه می شود تا کارآیی کلی روش مشخص شود.

**خطای نوع اول (خطای نوع  $\alpha$ ):** نوعی احتمال که وجود یک ترکیب را نشان می دهد در حالیکه به طور واقعی آن ترکیب وجود ندارد.

**خطای نوع دوم (خطای نوع  $\beta$ ):** نوعی احتمال که وجود یک ترکیب را نشان نمی دهد، در حالی که به طور واقعی آن ترکیب وجود دارد.



شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

معاونت نظارت بر بهره برداری

دفتر نظارت بر بهداشت آب و فاضلاب

## دستورعمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب

قسمت دوم

تهیه شده در تیر ماه ۱۳۹۴

## اعضای تدوین دستورعمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب

رئیس :	سمت و/ یا نمایندگی
فرهاد پور، ژاله	کارشناس کنترل کیفیت شرکت مهندسی آبفای کشور
دبیر:	
باغبان، مهتاب	رئیس گروه کنترل کیفیت و بهداشت آب استان تهران

### اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا )

امیدوار مطلق مریم	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای خراسان رضوی
حاجیلاری، فاطمه	مسئول آزمایشگاه های آب و فاضلاب شرکت آبفا آذربایجان غربی
حبیب نیا، آزاده	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای خراسان رضوی
دادفر نژاد، آرزیتا	رییس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفا اهواز
طاقانی، عبدالله	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای گلستان
طباطبایی، آمنه	کارشناس آزمایشگاه شرکت آبفا جنوب شرقی استان تهران
گرکانی، بیتا	کارشناس آزمایشگاه شرکت آبفا استان البرز
مظفری، زهره	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفا اهواز

شایان ذکر است ضمن تشکر ویژه از زحمات سرکار خانم دکتر فاطمه حاجیلاری و جناب آقای دکتر عبدالله طاقانی

و عهده دار مکاتبات این دستور عمل سرکار خانم مهندس مریم امیدوار ([maryamomidvar@ymail.com](mailto:maryamomidvar@ymail.com))

می باشند.

## مقدمه :

هدف از تدوین این دستورالعمل شرح فرایند های آماری و تجزیه و تحلیل نتایج آزمون های آب وفاضلاب شامل دامنه های گسترده آب ها که خود شامل آب های سطحی، زیر زمینی، آب های شور، آب های خانگی و صنعتی ، خنک کننده ها، آب دیگ بخار و فاضلاب های صنعتی و خانگی تصفیه شده و تصفیه نشده کاربرد دارد. در درک و شناخت واحد های آب و فاضلاب و مدیریت حوضچه های آبریز، روش های تجزیه ای بر اساس اجزای تشکیل دهنده آب و نه براساس نوع آب طبقه بندی می شوند.

وقتی که روش های مناسب دیگری برای نمونه های با ترکیبات متفاوت ضروری باشد یک روش پایه برای انتخاب مناسب ترین روش ممکن جایگزین می شود. تلاش زیادی انجام گرفته است تا این روش ها برای موارد عمومی بکار گرفته شوند. به عنوان مثال در موارد خاص که نمونه ها دارای غلظت های بالا و یا ترکیبات غیر معمول از آنالیت باشند، اصلاح روش و جایگزینی با یک روش دیگر که مناسبتر است، ضروری می باشد. در این صورت آنها باید ماهیت اصلاح روش را هنگام گزارش نتایج به سادگی بیان کنند .

پروژه های مشخصی برای استفاده با لجن فعال و رسوبات در نظر گرفته شده است. در اینجا مجددا تلاش شده که متد های ارائه شده با کاربرد وسیع امکان پذیر گردد. با این حال این روش ها ممکن است نیاز به اصلاح داشته باشند و یا برای لجن های فعال شیمیایی ، مایعات و یا نمونه های دیگر با ترکیب بسیار غیر معمول ، نامناسب باشد. اغلب این روش ها توسط سازمان های نظارتی تایید شده است. به طور کلی سازمان های نظارتی ممکن است روش هایی را که بدون تصویب، اصلاح شده باشند را نپذیرند.

این روش ها شامل آنالیز مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب نمی شود. کمیته انجمن امور آب آمریکا (۱) (American Water Works Association committees) استاندارد های لازم برای مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب را تدوین می کند.

آزمایشگاه هایی که تمایل به تولید نتایج تجزیه ای با کیفیت شناخته شده (مثلا نتایجی که دقت ، صحت و عدم قطعیت را نشان می دهد) داشته باشند. باید فرآیندهای کنترل کیفیت (QC) را به طور مداوم بکار گیرند. این دستورالعمل (بخش ۱۰۰۰ استاندارد متد آب و فاضلاب ۲۰۱۲) مروری دقیق از کنترل کیفیت فرآیند های مورد استفاده در روش های استاندارد ، استاندارد آب و فاضلاب را فراهم می کند.

#### تضمین کیفیت (A۲۰۱۰) :

این بخش در مورد آنالیز های شیمیایی و رادیو شیمیایی به کار می رود . جهت آشنایی بیشتر با مفاهیم تضمین کیفیت ، کنترل مواد سمی و آنالیز میکروبیولوژی به بخش های ۸۰۲۰ و ۹۰۲۰ کتاب استاندارد متد آب و فاضلاب ۲۰۱۲ مراجعه کنید.

تضمین کیفیت (QA) : برنامه ای از فعالیت های آزمایشگاه که اقدامات مورد نیاز برای تولید داده های قابل دفاع با دقت و صحت شناخته شده مشخص باشد. این برنامه شامل روش های کار ، دستور عمل های کاری ، و سوابق در کتابچه راهنمای تضمین کیفیت (QA) آمده است. کتابچه راهنمای تضمین کیفیت باید شامل سیاست هایی باشد که سطوح آماری و قابل اعتماد برای بیان دقیق استفاده از داده ها و بایاس و همچنین حدود تشخیص روش (MDLs) و حدود گزارش ها استفاده می شود. سیستمی کلی که شامل تمام سیاست های QA و کنترل کیفیت (QC) فرآیندهای مورد نیاز برای نشان دادن صلاحیت در آزمایشگاه و برای اعتبار بخشی و سندیت کیفیت داده های تحلیلی آن است. گواهینامه های سیستم های کیفیت برای آزمایشگاه هایی که به دنبال اعتبار باشند تحت نظارت مراجع ذیصلاح صدور گواهینامه معتمد آزمایشگاه ضروری است.

QA شامل هم کنترل کیفیت QC (B1020) وهم ارزیابی کیفیت (C1020) می شود. برای کسب اطلاعات در مورد ارزیابی کیفیت داده ها، به بخش 1030 نگاه کنید.

#### ۱. برنامه تضمین کیفیت :

کتابچه راهنمای QA و مدارک مرتبط عبارتند از آیتم هایی چون : برگه با امضا و تایید آن، بیانیه خط مشی کیفیت، ساختار سازمانی، مسئولیت های کارکنان، آموزش آزمایش کننده و عملکرد مورد نیاز، آزمون انجام شده توسط آزمایشگاه، روش رسیدگی و دریافت نمونه، روش های کنترل و مستندات نمونه، روش دستیابی به اندازه گیری قابل ردیابی، استاندارد عمده تجهیزات، ابزار دقیق اندازه گیری و مرجع مورد استفاده قرار گیرد. دستورالعمل های کاربردی استاندارد (دستورالعملهای عملیاتی استاندارد) برای هر یک از روش های تحلیلی، روش تولید، تصویب، و کنترل سیاست ها و روش ها می باشد. روش خرید مواد مرجع و منابع، روش تهیه و گرفتن سرویس های پیمانکاران فرعی، فعالیت QC داخلی، روش اندازه گیری و کالیبراسیون، تایید، و نگهداری ابزار و تجهیزات، شیوه های تأیید داده ها، از جمله مقایسه بین آزمایشگاهی و برنامه های آزمون مهارت، روش بازخورد و اقدامات اصلاحی هر زمان که آزمایش اختلاف قابل شناسایی داشته باشد. روش های استثنا مجاز به سیاست های مستند و همراه مدارک، روش سیستم و ممیزی عملکرد و بررسی، روش ارزیابی دقت داده ها و دقت و تعیین MDLs. روش کاهش داده ها، اعتبار سنجی، و گزارش دهی، روش جمع آوری سوابق آرشیو. روش ها و تست سیستم های کنترل محیط زیست، و روش برخورد با شکایات کاربران داده شده است.

همچنین، مسئولیت، و تعداد دفعات بررسی مدیریتی و به روز رسانی کتابچه راهنمای QA و مدارک مرتبط را تعریف کنیم.

در صفحه عنوان، که شامل امضای تایید شده، شماره نسخه، و بیانیه ای که در کتابچه راهنما بازبینی شده است می آید و برای دامنه، حجم و دامنه فعالیت های آزمون که در آزمایشگاه مناسب است،

تعیین می شود.

و همچنین نشان می دهد که مدیریتی است برای حصول اطمینان از کیفیت سیستم تعریف شده در

کتابچه راهنمای QA اجرا شده و به دنبال آن متعهد شدن در همه زمانها.

راهنمای QA همچنین باید به وضوح مشخص و مسئولیت های مدیریتی مستندسازی شده باشد. قدرت، اهداف، کیفیت، اهداف و تعهد نسبت به کیفیت. و بنابراین ارسال منوال (راهنما)، واضح و

قابل درک باشد تا تمام پرسنل آزمایشگاه نقش ها و مسئولیت های خود را درک کنند.

پیاده سازی و مراحل ردیابی نمونه، از جمله زنجیره ای تحت بازداشت مراحل قانونی (توسط کاربران به

عنوان داده های مورد نیاز) را که اطمینان حاصل شود، مراحل حفظ و نگهداری مستندات برای هر

نمونه قابل دنبال باشد. روش سازمان برای ردیابی نمونه و مشتقات آن از طریق تمام مراحل از جمله

جمع آوری از طریق تجزیه و تحلیل، گزارش نتایج نهایی و دور انداختن نمونه موجود باشد. به طور

معمول انجام مراحل اسناد کافی و کامل، مهم است چون اطمینان حاصل شود که داده ها قابل دفاع می

باشد، برای دیدن اعتبار بخشی آزمایشگاه / شرایط صدور گواهینامه، باید اطمینان حاصل شود که تمام

آزمایش و نمونه به طور کامل قابل ردیابی است.

دستورالعملهای اجرایی استاندارد و توصیف روشهای تحلیلی که در آزمایشگاه استفاده می شود با جزئیات

کافی که صلاحیت آزمایشگر با روشی آسان میتواند یک بررسی قابل اعتماد انجام و/ یا به دست آورد که

نتایج قابل قبول باشد. دستورالعملهای اجرایی استاندارد باید شامل، روش هایی باشد که قابل اجرا

باشد، موارد زیر: عنوان اشاره شده، روش توافق شده در مورد آزمون، ماتریس نمونه و یا ماتریس، MDL،

دامنه و نرم افزار، خلاصه ای از SOP، تعاریف، مزاحمت ها، ملاحظات ایمنی، مدیریت مواد زائد،

دستگاه، تجهیزات، و لوازم، معرفیها و استانداردها، جمع آوری نمونه، حفظ، حمل و نقل، ذخیره سازی و

الزامات، شیوه های کنترل کیفیت خاص، فرکانس، معیار پذیرش، و اقدامات اصلاحی مورد نیاز اگر معیار

پذیرش را برآورده نمی کند، کالیبراسیون و استاندارد، جزئیات بیشتر در مورد روش آزمون واقعی، از

جمله آماده سازی نمونه، محاسبات، صلاحیت ها و عملکرد مورد نیاز برای تحلیلگران (از جمله تعداد و نوع تجزیه و تحلیل). داده های ارزیابی مدیریت/اطلاعات، منابع، و هر گونه جداول، فلوجارت و اعتبار و یا عملکرد روش داده حداقل اعتبار SOP جدید قبل از استفاده توسط اولین تعیین کننده MDL و انجام اقدامات اولیه جهت قابلیت استفاده از دستورالعمل های نظارتی مربوطه. (به MDL توجه داشته باشید: بیولوژیکی، میکروبیولوژیکی، و آزمون رادیولوژیکی صدق نمی کند).

روشهای تعمیر و نگهداری پیشگیرانه دقیقی را برای ابزار و تجهیزات استفاده کنید. برنامه ای موثر جهت پیشگیری، اختلال در عملکرد دستگاه را کاهش خواهد داد، حفظ کالیبراسیون، بیشتر سازگار و مقرون به صرفه است، و باعث کاهش خرابی می گردد. در کتابچه راهنمای QA یا SOP مناسب، شامل اندازه گیری قابلیت ردیابی به موسسه ملی استاندارد و فناوری (NIST) مواد استاندارد مرجع (SRMS) و یا اقدامات کنترل می باشد.

**تضمین کیفیت:** طرح قطعی برای عملیات آزمایشگاهی که مقادیر داده ها و نتایج تولید شده همراه با دقت و بایاس مشخص را تعیین می کند.

**کنترل کیفیت:** مجموعه ای از اقدامات مورد استفاده در یک روش تجزیه ای است که اطمینان می هد تا فرآیندها در محدوده پارامترهای کنترل شده و مشخص باشد.

**خطا تصادفی:** انحراف در مراحل مختلف روش تجزیه ای است که می تواند توسط روش های آماری استاندارد تصحیح شود. خطای تصادفی یکی از اجزاء مهم خطای اندازه گیری و عدم قطعیت است. **محدوده:** تفاوت بزرگترین و کوچکترین مقدار در بین داده ها می باشد.

## ۲. B ۱۰۲۰: کنترل کیفیت

ارزیابی اولیه صلاحیت (IDC): هر آزمایشگر باید قبل از انجام آنالیز روی هر نمونه حداقل برای یکبار ارزیابی اولیه را انجام دهد تا کارآیی روش و کسب نتایج قابل قبول برای هر آنالیت را بررسی نماید. هم چنین این ارزیابی



برای بررسی اینکه روش اصلاح شده آزمایشگاهی نتایج قابل قبولی از نظر صحت و دقت همانند روش مرجع و استانداردارائه می دهد استفاده می شود. روشی که حداقل یک محلول شاهد و ۴ تا LFB با غلظت ۱۰ برابر MDL و نقطه میانی منحنی کالیبراسیون مورد نیاز می باشد. اثبات اولیه صلاحیت را بعد از آنالیز همه استانداردهای مورد نیاز جهت کالیبراسیون انجام دهید و اطمینان پیدا کنید که غلظت آنالیت مورد نظر در محلول شاهد بزرگتر از نصف MQL (سطح اختصاصی هر روش) نیست. همچنین مطمئن شوید که دقت و صحت محاسبه شده برای LFBs با حدود تعیین شده در روش و یا آنچه که در آزمایشگاه مشخص شده مطابقت دارد.

برای پی بردن و اجرای حدود دقت و صحت در آزمایشگاه، محدوده کنترلی بالا و پایین را از مقدار متوسط بازبایی و انحراف استاندارد آن برای حداقل ۲۰ نقطه محاسبه کنید.

$$\text{Upper control limit} = \text{Mean} + 3(\text{Standard deviation})$$

$$\text{Lower control limit} = \text{Mean} - 3(\text{Standard deviation})$$

## ۲-۲ محدوده کاربردی :

قبل از استفاده از یک روش جدید و یا یک دستگاه جدید مشخص کنید محدوده کاربردی ( حدود بالاتر و پایین تر ) چقدر است و یا اینکه دست کم تعیین کنید حدود مورد نظر شما در این محدوده قرار دارد یا نه. برای هر موردی که اندازه گیری می شود از غلظت های استاندارد استفاده نمایید که پاسخ صعودی از دستگاه و یا روش آزمایش داشته باشد. آزمایشگاهها باید برای محدوده کارکردی خود معیار های قابل قبولی از کتابچه تضمین کیفیت تعریف نمایند.

## ۲-۳ کنترل کیفیت مداوم:

کنترل کیفیت مداوم به منظور اطمینان از اینکه آزمایشگاه تحت کنترل است، انجام می گردد.

۲-۴ حد تشخیص روش (MDL): قبل از آنالیز نمونه، حد تشخیص روش را برای جزء مورد آزمایش و

یا روش کار تعیین نمایید. غلظت انتخاب شده برای شروع اندازه گیری حد تشخیص حدود ۵ برابر مقدار

حد تشخیص واقعی می باشد. یک مقدار مشخص از آنالیت رابه شاهد و ماتریکس نمونه بیافزایید تا به

غلظت مطلوب برسد. این محلول را در بیش از ۳ روز و هفت مرتبه آنالیز کنید، تا اطمینان بیابید که اندازه

گیری حد تشخیص یک امر ضروری و بسیار مهمتر از انجام اندازه گیری های روتین-آزمایشگاه می

باشد. مقدار بازیافت نتایج اندازه گیری باید بین ۵۰ تا ۱۵۰٪ با  $RSD < ۲۰$  باشد انحراف استاندارد اندازه

گیری را برای هفت بار تکرار محاسبه و مقدار آنرا برای درجه آزادی ۶ با سطح اطمینان ۹۹٪ بدست آورید

این مقدار ۳,۱۴ برآورد محاسبه انحراف استاندارد ضربدر S است  $MDL = ۳,۱۴ S$ .

بهتر است از دادهای چندپراتوربه جای یک نفر استفاده شود که در این حالت باید از انحراف استاندارد

غنی شده استفاده نمود. انحراف استاندارد غنی شده برابر مجذور مجموع انحراف مربعات میانگین هر

آزمایش گر که بر تعداد درجات آزادی کل تقسیم شده است .

$$S_{pooled} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^{N_1} (X_i - \bar{X}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (X_j - \bar{X}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (X_k - \bar{X}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 \dots - N_t} \right]^{1/2}$$

اگر حد تشخیص محاسبه شده در محدوده ۰/۱ مقدار مشخص اضافه شده قرار نگیرد، حد تشخیص اندازه گیری

را در غلظتی مناسبتر تکرار کنید. از حد تشخیص روش برای گزارش نتایج نمونه ها به شیوه زیر استفاده نمایید.

نتایج کمتر از مقدار حد تشخیص را به صورت غیر قابل تشخیص گزارش کنید.

نتایج بین حد تشخیص و حد اندازه گیری روش (MQL) را کمی گزارش نمایید.

## ۲-۵ محلول شاهد معرف :

محلول شاهد معرف شامل تمام وکنشگرها به جز آنالیت است که همانند نمونه آنالیز می شود. محلول شاهد جهت اطمینان از عدم قطعیت ناشی واکنشگرها و مراحل تجزیه ای را نشان می دهد. حداقل به ازای هر نمونه (نمونه های پیوسته) و یا ۵٪ کل نمونه ها (هر ۲۰ نمونه) یک شاهد را در نظر بگیرید. همچنین بعد از کالیبراسیون و پس از اندازه گیری نمونه ای که غلظت آن بالاست از محلول شاهد استفاده کنید. نتایج نمونه شاهد را جهت پی بردن به آلودگی بررسی کنید. اگر آلودگی غیر قابل پذیرش در نمونه شاهد مشاهده شود، منبع آلودگی را شناسایی و آن را حذف کنید.

اگر نتایج یا سیگنال شاهد معرف کمتر از حد تشخیص روش باشد و یا نتایج نمونه ها بیشتر از MQL باشد، هیچ اقدامی اصلاحی نیازی نیست .

اگر مقدار شاهد معرف از حد تشخیص روش بزرگتر اما از MQL کمتر است و نتایج نمونه ها بزرگتر از MQL باشد، نتایج باید بررسی گردد تا آنالیت افزوده شده محلول شاهد شناسایی گردد.

اگر مقدار محلول شاهد بزرگتر از MQL باشد، تصحیح و عملیات بیشتری مورد نیاز است.

## ۲-۶ شاهد آزمایشگاهی غنی شده / استاندارد کنترل آزمایشگاه:

شاهد LFB نمونه آبی است که یک مقدار مشخص از آنالیت مورد نظر به آن اضافه شده است. LFB برای ارزیابی کارایی آزمایشگاه و بازیافت آنالیت در ماتریکس شاهد استفاده می شود. غلظت LFB طوری باشد که به راحتی و با دقت بالا قابل اندازه گیری باشد. حداقل به ازای هر سری نمونه و یا ۵٪ کل نمونه ها (هر ۲۰ نمونه) آنالیز یک شاهد آزمایشگاهی غنی شده را تکرار کنید. غلظت LFB باید به گونه ای انتخاب شود که قسمت های مختلف منحنی کالیبراسیون را تحت پوشش قرار دهد. غلظت اضافه شده باید حداقل ۱۰ برابر LMD و کمتر و یا مساوی نقطه میانی کالیبراسیون و یا همان سطح اختصاصی شرح داده شده در هر روش باشد . محلول افزوده

شده را می توان از منبع مورد استفاده برای کالیبراسیون ( در صورتی که استانداردهای کالیبراسیون توسط منبع ثانویه تایید شده باشد) و یا از منبع ثانویه دیگر تهیه نمود. درصد بازیافت را برای آنالیت اضافه شده محاسبه و با نتایج تخصیص یافته در روش ، کنترل چارتهها و یا معیارهای تصویب شده دیگر مقایسه کنید. اگر نتایج LFB خارج از کنترل باشد باید اقدام اصلاحی صورت گیرد. در صورت نیاز نمونه باید مجدداً تهیه و آنالیز گردد.

$$\text{مقدار خوانده شده} \times 100 = \text{درصد بازیافت}$$

مقدار واقعی

## ۷-۲ بافت آزمایشگاهی غنی شده :

LFM نمونه واقعی است که یک مقدار مشخص از آنالیت مورد نظر قبل از آماده سازی نمونه، به آن اضافه افزوده شده است. برخی از آنالیت ها-برای آنالیزهای LFM مناسب نیستند. جداول ۴۰۲۰، ۵۰۲۰، ۶۰۲۰ کتاب استاندارد مت آب و فاضلاب ۲۰۱۲ را مشاهده نمایید. LFM برای ارزیابی بازیافت آنالیت در ماتریکس نمونه استفاده می شود. حداقل به ازای هر سری نمونه و یا ۵٪ کل نمونه ها ( هر ۲۰ نمونه) آنالیز یک شاهد آزمایشگاهی غنی شده را تکرار کنید. غلظت اضافه شده باید حداقل ۱۰ برابر MRL و کمتر و یا مساوی نقطه میانی کالیبراسیون و یا همان سطح اختصاصی شرح داده شده در همان روش باشد. ترجیحاً از همان غلظتی که برای LFB به کار می برید استفاده کنید، تا اثرات ماتریکس از عملکرد آزمایشگاه جدا باشد. LFM را از همان منبع LFB تهیه کنید. نتایج بدست آمده برای LFM را برای صحت و درصد بازیافت ارزیابی نمایید. اگر نتایج LFM خارج از کنترل باشد باید اقدام اصلاحی برای تصحیح اثرات ماتریکس صورت گیرد. روش دیگری که می توانید استفاده کنید روش افزایش استاندارد و اگر داده ای گزارش کرده اید آن را نشاندار کنید.

## ۸-۲ تکرار نمونه (نمونه های دوتایی) / تکرار بافت آزمایشگاهی غنی شده:

نمونه های دوتایی به صورت تصادفی ، جهت ارزیابی دقت در حین آنالیز انجام می گیرد. اگر آنالیت به ندرت در ماتریکس شناسایی شود از LFM دوتایی استفاده کنید. LFM دوتایی قسمت دوم نمونه ای است که مقدار مشخص از آنالیت مورد نظر قبل از تهیه نمونه به آن اضافه شده است. اگر حجم نمونه به اندازه کافی باشد نمونه

را به دو بخش تقسیم کرده و به همان روش LFM دو تایی، و اگر به مقدار کافی وجود نداشت همان نمونه را دو بار به صورت متناوب اندازه گیری نمایید تا داده های دقت جمع آوری گردد. نمونه های دوتایی و یا LFM دو تایی را برای هر دسته نمونه و یا بر اساس ۵٪ کل نمونه (هر کدام که بیشتر است) تکرار نمایید.

نتایج LFM دو تایی را برای دقت و صحت ارزیابی کنید. (دقت به تنهایی برای نمونه تکراری). اگر نتایج LFM دوتایی خارج از کنترل باشد باید برای تصحیح اثرات ماتریسی اقدام اصلاحی صورت گیرد. از روش های دیگر، روش افزایش استاندارد هم می توان استفاده نمود، و در صورت ارائه گزارش داده ای آن را نشان دار نمایید. در صورت خارج از کنترل بودن نمونه های دوتایی، نمونه را مجدداً "تهیه و آنالیز نمایید.

هنگامی که مقدار یکی و یا هر دو نمونه تکراری کمتر از یا برابر با پنج برابر حد گزارش (MRL) در آزمایشگاه باشد، ممکن است MRL به عنوان حد کنترل استفاده شود و نتایج تکراری استفاده نمی شود. روش، انتخابی را برای معیار پذیرش خاص برای تکرار LFM و یا نمونه های تکراری داشته، تا اعتبار آماری آزمایشگاه توسعه یابد، به معیارهای عملکرد خاص آزمایشگاهی مراجعه کنید. اگر محدودیت روشی را که انتخاب می کنید موجود نیست، محدوده اولیه از IDC را محاسبه کنید. نمونه پایه پذیرش در نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل LFB به جای تکرار LFM به تنهایی، ممکن است با عملکرد روش تداخل داشته باشد چرا که ماتریس نمونه LFM است.

## ۹-۲ استانداردهای داخلی:

استاندارد داخلی برای آنالیز مواد آلی به روش کروماتوگرافی گازی / طیف سنجی جرمی (MS / GC)، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)، کروماتوگرافی مایع / طیف سنجی جرمی (MS / LC)، برخی از آنالیزها با روش GC، کروماتوگرافی یون (IC)، و آنالیز برخی از فلزات به روش پلاسما جفت شده القایی/طیف سنجی جرمی (ICP/MS) استفاده می شود. یک استاندارد داخلی آنالیتی منحصر به فرد که به هر محلول استاندارد و نمونه ها درست قبل از آنالیز نمونه به هر عصاره نمونه /نمونه هضم شده اضافه می شود.

استانداردهای داخلی باید از آنالیتها پیروی کند، اما با آنالیت تداخل نداشته باشد. استاندارد داخلی را طوری انتخاب نمایید که زمان بازداری و یا طیف جرمی مجزا داشته باشند و یا در یک ناحیه مشخص از کروماتوگرام شویش شود. استانداردهای داخلی برای ثبت زمان بازداری، محاسبه پاسخ نسبی، و یا برای اندازه گیری های کمی آنالیتهای مورد نظر در هر نمونه یا نمونه استخراج شده/هضم شده استفاده می شود. وقتی که با روش استاندارد داخلی آنالیز کمی انجام می دهید، تمام پاسخ های آنالیت را نسبت پاسخ استاندارد داخلی محاسبه نمایید، اگر چه مزاحمت مشکوک نیز وجود دارد. اگر نتایج استاندارد داخلی خارج از کنترل هستند، اقدام اصلاحی انجام داده و در صورت لزوم روش انتخابی برای استانداردهای داخلی خاص و معیارهای پذیرش آن را مجدداً تهیه و آنالیز نمایید.

## ۲-۱۰ جایگزین ها و ردیاب ها:

جایگزین ها و ردیاب ها برای ارزیابی عملکرد روش در هر نمونه استفاده می شود. استانداردهای جایگزین برای آنالیز مواد آلی استفاده می شود. استانداردهای ردیاب برای آنالیز یک شاخه از شیمی که با مواد شیمیایی رادیواکتیو سرو کار دارد بکار می رود. استانداردهای جایگزین، استاندارد مشخصی از یک ترکیب منحصر به فرد که قبل از استخراج به هر نمونه اضافه می شود. استاندارد جایگزین تابع آنالیتهای مورد نظر در نمونه بوده و با ترکیبات موجود در نمونه هیچ تشابهی ندارند. (به عنوان مثال، ترکیبات فلئوئوردار و یا پایدار، آنالیت های مشابه ایزوتوپی). استاندارد ردیاب، ایزوتوپ های مختلف از آنالیت یا عنصر مورد نظر می باشند. استانداردهای جایگزین و ردیاب ها برای نظارت بر بازده استخراج و درصد بازیابی هر نمونه قبل از استخراج به نمونه اضافه می گردد. اگر نتایج استاندارد های جایگزین و یا ردیاب ها خارج از کنترل باشند، اقدام اصلاحی انجام داده و در صورت لزوم مجدداً تهیه و آنالیز گردد.

تا زمانی که آزمایشگاه اعتبار آماری و معیارهای عملکرد خاص آزمایشگاهی را بهبود می دهد، به روش انتخابی برای استاندارد جایگزین و یا ردیاب و معیار پذیرش آنها مراجعه کنید.

## ۱۱-۲ کالیبراسیون :

کالیبراسیون اولیه را حداقل برای سه نمونه استاندارد از آنالیت مورد نظر و یک محلول شاهد برای منحنی های خطی و پنج استاندارد و یک محلول شاهد برای منحنی های غیر خطی انجام دهید. پایین ترین و بالاترین غلظت را در محدوده کالیبراسیون انتخاب کنید. اطمینان حاصل شود که محدوده کالیبراسیون تمام مقادیر غلظت های تجزیه ای به جزء نمونه ها و رقیق سازی مورد نیاز نمونه ها را شامل شود. غلظت محلول های استاندارد کالیبراسیون را طوری انتخاب کنید که بین غلظت ها بیشتر از ۱۰ مرتبه بزرگی وجود نداشته باشد.

از عامل های کالیبراسیون زیر استفاده کنید:

فاکتور پاسخ برای کالیبراسیون استاندارد داخلی، فاکتور کالیبراسیون برای استاندارد خارجی، منحنی کالیبراسیون. منحنی کالیبراسیون ممکن است تا مبدا خطی باشد و یا غیر خطی. بعضی از عوامل غیر خطی می توانند با تبدیلات ریاضی (تبدیل پاسخ ها به لگاریتم آنها) به نمودار خطی تبدیل شوند. اگر برای رسم منحنی کالیبراسیون از رگرسیون خطی استفاده شود کمترین ضریب خطی بودن منحنی کالیبراسیون ۰/۹۹۵ می باشد.

به منظور اعتبار دهی به کالیبراسیون، آزمایش کننده ها، باید به صورت دوره ای از یک استاندارد کالیبره شده استفاده نمایند تا مطمئن شوند که کارایی آن تجهیز تغییر پیدا نکرده است. این اعتبار دهی براساس زمان و یا تعداد نمونه ها باید زمانبندی شده باشد، مثلاً "هر ۱۲ ساعت یکبار و یا براساس تعداد نمونه های آزمایش شده (مثلاً" بعد از هر ۱۰ نمونه) انجام گیرد. کالیبراسیون را با آنالیز محلول های استاندارد در محدوده غلظت های میانی منحنی کالیبراسیون مورد ارزیابی و بازبینی کنید. در صورتی که اعتبار دهی کالیبراسیون خارج از کنترل باشد باید اقدام اصلاحی صورت گیرد. که می تواند شامل کالیبراسیون مجدد و یا آنالیز دوباره نمونه ها باشد. اگر LFB از منبع ثانویه تهیه نشده باشد، استاندارد استفاده شده جهت اعتبار دهی به منحنی کالیبراسیون باید از منبع ثانویه باشد.

## ۱۲-۲ محاسبات QC:

در زیر مجموعه ای از معادلات که غالباً در محاسبات QC استفاده می شود آمده است.

A: کالیبراسیون اولیه:

فاکتور پاسخ نسبی (RRF):

$$RRF(x) = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_x}$$

where:

- RRF* = relative response factor,
- A* = peak area or height of characteristic ion measured,
- C* = concentration,
- is* = internal standard, and
- x* = analyte of interest.

Response factor (RF):

$$RF(x) = \frac{A_x}{C_x}$$

where:

- RF* = response factor,
- A* = peak area or height,
- C* = concentration, and
- x* = analyte of interest.



Calibration factor (CF):

$$CF = \frac{\text{Peak area (or height) of standards}}{\text{mass injected}}$$

Relative standard deviation (%RSD):

$$\% RSD = \frac{s}{(\bar{x})} \times 100\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}}$$

where:

$s$  = standard deviation,

$n$  = total number of values,

$x_i$  = each individual value used to calculate mean, and

$\bar{x}$  = mean of  $n$  values.

Relative standard deviation for duplicate sample<sup>4</sup> (% RSD) is given as:

$$\%RSD = \frac{|(\text{sample result} - \text{duplicate result})|}{(\text{sample result} + \text{duplicate result})} \times \sqrt{2} \times 100\%$$

*b. Calibration verification*

% Difference (% D) for response factor:

$$\%D = \frac{\overline{RF}_i - RF_c}{RF_i} \times 100\%$$

where:

$\overline{RF}_i$  = average RF or RRF from initial calibration, and

$RF_c$  = relative RF or RRF from calibration verification standard.

% Difference (%D) for values:

$$\%D = \frac{\text{true value} - \text{found value}}{\text{true value}} \times 100\%$$

c. *Laboratory-fortified blank (laboratory control sample):*

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{found value}}{\text{true value}} \times 100\%$$

d. *Surrogates:*

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{quantity measured}}{\text{quantity added}} \times 100\%$$

e. *Laboratory-fortified matrix (LFM) sample (matrix spike sample):*

% Recovery =

$$\left[ \frac{(\text{LFM sample result} \times f - \text{sample result}) \times (\text{sample volume})}{\text{spike solution concentration} \times (\text{spike volume/sample volume})} \right] \times 100\%$$

where:

$$f = \text{spike dilution factor} = \frac{(\text{total mixed volume of sample} + \text{spike})}{(\text{volume of sample before spiking})}$$

f. *Duplicate sample:*

Relative percent difference (RPD):<sup>3</sup>

$$\text{RPD} = \frac{|\text{sample result} - \text{duplicate result}|}{(\text{sample result} + \text{duplicate result})/2} \times 100\%$$

g. *Method of standards addition:*

$$\text{Sample concentrations} \times \text{mg/L} = \frac{S_2 \times V_1 \times C}{(S_1 - S_2) \times V_2}$$

where:

$C$  = concentration of the standard solution, mg/L,

$S_1$  = signal for fortified portion,

$S_2$  = signal for unfortified portion,

$V_1$  = volume of standard addition, L, and

$V_2$  = volume of sample portion used for method of standard addition, L.

## ۲-۱۳ نمودار کنترلی

به طور معمول از دو نوع نمودار کنترلی در آزمایشگاه استفاده می شود:

نمودار صحت (متوسط) و نمودار دقت (گستره).

۲-۱۳-۱ نمودار صحت : این نمودار برای نمونه های کنترل کیفی QC (معرف شاهد، LCSs، استانداردهای کالیبراسیون، LFBs، LFMs، و جایگزین) از میانگین مقادیر و انحراف استاندارد تعداد مشخصی از اندازه گیری یک نوع آنالیت مورد نظر ایجاد می گردد. (شکل ۱: ۱۰۲۰). این نمودار شامل سطوح هشدار بالا و پایین (WLS) و سطوح کنترل بالا و پایین (CLS) می باشد. روش معمول این است که از حدود  $\pm 2s$  و  $\pm 3s$  به ترتیب برای سطوح هشدار و سطوح کنترل که s نشان دهنده انحراف استاندارد داده ها است استفاده نمایند. این حدود از مقادیر اعلام شده یا اندازه گیری شده برای مواد مرجع اقتباس شده است. تعداد اندازه گیری (N) یا (N-۱) برای تعیین برآورد انحراف استاندارد که حدود اطمینان در سطح ۹۵٪ برای سطوح هشدار و در سطح ۹۹٪ برای سطوح کنترلی را مشخص می کند، استفاده می شود. نمودار صحت را با استفاده از میانگین مقادیر محاسبه شده، انحراف استاندارد و یا درصد بازیابی تنظیم کنید. اگر غلظت ها متفاوت باشد محاسبه درصد بازیافت الزامی است. نمودار صحت را برای هر روش تجزیه ای رسم نمایید. نتایج را هر بار که نمونه ای آنالیز می گردد، در نمودار وارد کنید.

۲-۱۳-۲ نمودار دقت : این نمودار نیز از میانگین و انحراف معیار تعداد مشخصی از داده های یک اندازه گیری (RSD % و RPD) برای تکرار و یا آنالیز دوتایی آنالیت مورد نظر رسم می گردد. اگر انحراف استاندارد روش معلوم باشد، از فاکتورهای جدول ۱-۱۰۲۰ برای تعیین خط مرکزی و سطوح هشدار و کنترلی همانطور که در شکل ۲-۱۰۲۰ نشان داده شده استفاده کنید. اختلاف عددی از مقدار صفر را بین نتایج تکراری و آنالیزهای دوتایی، زمانی که از هم کم می شود، را کاهش دهید. در این صورت خط پایه در مقدار عددی صفر قرار می گیرد. بنابراین برای نمودار دقت، فقط سطوح هشدار و کنترلی بالایی (WLS و CLs) دارای معنی خواهد بود. انحراف استاندارد به دامنه تبدیل شده و کافی است که آزمایشگر برای رسم نمودار دقت دو نتیجه را از هم کسر نماید.

محاسبه دامنه متوسط برای آنالیزهای جفت:

$$\bar{R} = D_2 s$$

$$CL = \bar{R} \pm 3s(R) = D_4 \bar{R}$$

and the WL as

$$WL = \bar{R} \pm 2s(R) = \bar{R} \pm 2/3(D_4 \bar{R} - \bar{R})$$

where:

- $\bar{R}$  = mean range
- $D_2$  = factor to convert  $s$  to the mean range (1.128 for duplicates, as given in Table 1020:I),
- $s(R)$  = standard deviation of the range, and
- $D_4$  = factor to convert mean range to  $CL$  (3.267 for duplicates, as given in Table 1020:I).

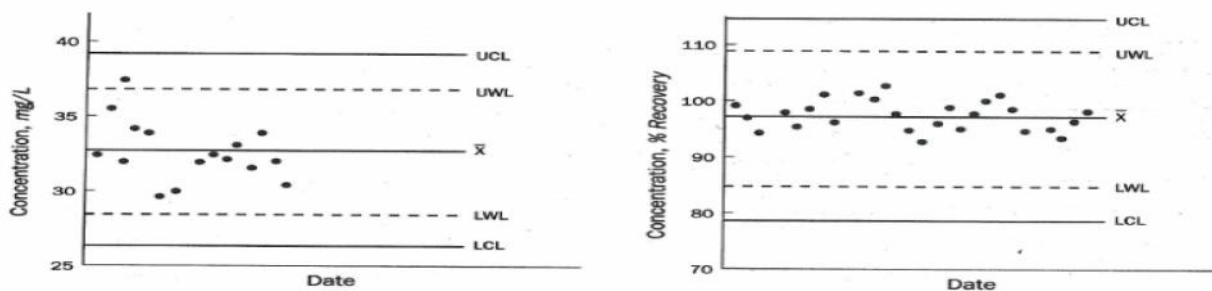


Figure 1020:1. Control charts for means.

TABLE 1020:I. FACTORS FOR COMPUTING LINES ON RANGE CONTROL CHARTS

Number of Observations $n$	Factor for Central Line ( $D_2$ )	Factor for Control Limits ( $D_4$ )
2	1.128	3.267
3	1.693	2.575
4	2.059	2.282
5	2.326	2.114
6	2.534	2.004

SOURCE: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2002. Manual on Presentation of Data and Control Analysis, 7th Ed. MNL7A, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa.

هنگامی که آنالیز تکراری از یک استاندارد استفاده می‌شود نمودار کنترلی دقت نسبتاً ساده (شکل ۱۰۲۰:۲) کتاب استاندارد متد آب و فاضلاب (۲۰۱۲) بدست می‌آید. برای آنالیز های تکراری از نمونه ها، به دلیل تغییرات در غلظت نمونه های مختلف شکل منحنی کمی متفاوت ظاهر می شود. اگر در گستره غلظت مورد نظر، یک RSD ثابت فرض شود R متوسط و D<sup>\*</sup>R به روش های فوق و با استفاده از جدول ۱۰۲۰:۱ محاسبه می شود، که در این صورت یک منحنی صاف و در نتیجه گستره قابل قبول برای نتایج

تکراری، در میان نقاط بدست آمده، ترسیم خواهد شد. (شکل ۱۰۲۰:۳ کتاب استاندارد متد آب و فاضلاب ۲۰۱۲).

به طور معمول گستره می تواند به عنوان تابعی از RSD (ضریب تغییرات) بیان شود. گستره را می توان با تقسیم کردن به مقدار متوسط میانگین نرمال سازی کرد. گستره متوسط و واریانس (مربع انحراف استاندارد) برای آنالیزهای دوتایی را به صورت زیر حساب کنید.

$$\bar{R} = (\sum R_i)/n$$

and the variance (square of the standard deviation) as

$$s_R^2 = (\sum R_i^2 - n\bar{R}^2)/(n - 1)$$

سپس خطوط نمودارهای کنترلی را در  $R+3RS$  و  $R+2SR$  رسم کنید. برای هر یک از آنالیزهای دوتایی محدوده نرمال را محاسبه کنید و نتیجه را در نمودار وارد کنید (شکل ۱۰۲۰:۴)

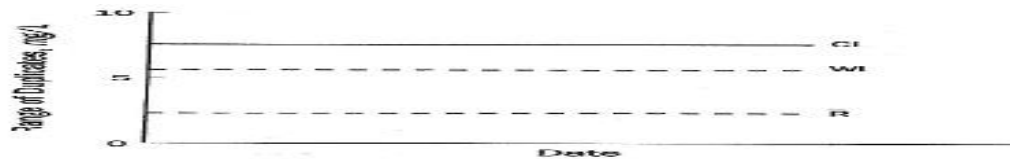


Figure 1020:2. Duplicate analyses of a standard.

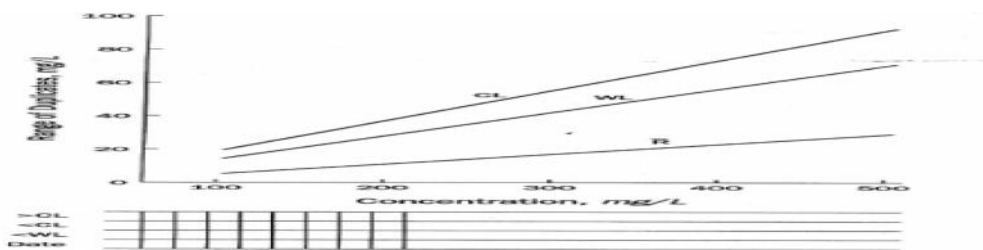


Figure 1020:3. Range chart for variable concentrations.



Figure 1020:4. Range chart for variable ranges.

۳-۱۳-۲ تجزیه و تحلیل چارت: اگر  $WLS$  در سطح اطمینان ۹۵٪ می باشد، ۱ نقطه از ۲۰ نقطه، به طور متوسط، از حد تجاوز خواهد کرد، در حالی که فقط ۱ نقطه از ۱۰۰ نقطه بیش تر از  $CLs$  خواهد بود. از راهنمایی های زیر، که بر اساس پارامترهای آماری (شکل ۵: ۱۰۲۰) پایه گذاری شده است، استفاده کنید.

**حد کنترل** ، اگر یک اندازه گیری از مقدار  $CLs$  تجاوز کند، بلافاصله آنالیز را تکرار نمایید. اگر مقدار اندازه گیری شده در گستر  $CLs$  باشد، آنالیز را ادامه دهید و در غیر اینصورت آنالیز را متوقف نموده و مشکل را حل نمایید.

**حد هشدار:** اگر دو نقطه از سه نقطه متوالی، از  $WL$  تجاوز کند، نمونه دیگری را آنالیز کنید، اگر نقطه بعدی در داخل گستره  $WL$  باشد، آنالیز را ادامه دهید. اگر نقطه بعدی بیش از  $WL$  باشد، ارزیابی بایاس ذاتی را انجام داده و لازم است تا مشکل رفع گردد.

**انحراف استاندارد:** اگر مقدار چهار نقطه استاندارد از پنج نقطه متوالی، از  $s$  تجاوز کند، و یا روند نزولی و یا صعودی کاهشی یا افزایشی داشته باشد، باید نمونه دیگری را آنالیز کنید. اگر نقطه بعدی کمتر از  $1s$  باشد، است، یا تغییر جهت داشته باشید، آنالیز ادامه و در غیر این صورت، آنالیز متوقف گردد.

**گرایش،** اگر هفت نمونه ی متوالی در یک سمت خط مرکزی قرار داشته باشد، آنالیز متوقف شود تا مشکل رفع گردد .

اما ملاحظات فوق زمانی بکار می رود که که شرایط بدست آمده بگونه ای است که مقادیر یا در سمت بالا و یا در سمت پایین خط مرکزی قرار گرفته باشند، (به عنوان مثال، چهار مورد از پنج مقدار بدست آمده باید بیشتر از  $(+1s, +1s)$  و یا  $(-1s, -1s)$  باشد. پس از رفع مشکل، نمونه هایی را که در بین آخرین مقادیر اندازه گیری کنترل شده و اندازه گیری خارج از کنترل باشد، را دوباره آنالیز نمایید.

یکی دیگر از عملکردهای مهم نمودار کنترلی، ارزیابی پیشرفت دقت روش است. اگر در نمودارهای کنترل صحت و دقت، اندازه گیریها هیچ گاه بیش از حد هشدار (WL) نباشد و یا به ندرت بیش از WL باشد، مقادیر WL و CL را دوباره با استفاده از ۱۰ تا ۲۰ نقطه از داده های اخیر حساب کنید. اگر تعداد متوسط نمونه های در حال اجرا در حدود ۱۰ تا ۲۰ نقطه ثابت نگهداشته شود، مایل شدن در منحنی دقت را می توان بلافاصله تشخیص داد. این تمایل خطای سیستماتیک را نشان می دهد. خطای تصادفی را با می توان با زیاد شدن اتفاقی داده ها از مقادیر WLs یا CLs نشان داد. به عنوان یک جایگزین برای دستور العمل نمودارهای کنترلی، یک حدود ثابت از بانک اطلاعاتی و یا لیستی از WLs، CLs و تمایل استفاده کنید.

#### ۱۴. بررسی QC برای نمونه های با اندازه کوچک:

نمونه با اندازه کوچک (به عنوان مثال، اشکال میدانی و نمونه های تکراری) ممکن است برای ارزیابی QC با نمودارهای کنترل مناسب باشد. تکنیک های ارزیابی QC برای نمونه کوچک مورد بحث قرار نمی گیرد.

#### ۱۵. اقدام اصلاحی :

داده های QC که خارج از محدوده پذیرش هستند و یا یک تمایل ( روند صعودی یا نزولی) نشان دهند، شواهدی از خطای غیر قابل قبول در فرآیند تجزیه ای را نشان می دهند. دارند، جهت تعیین و از بین بردن منبع خطا بلافاصله اقدام اصلاحی را انجام دهید. تا زمانی که منابع خطا مشخص نشده باشد و یا تصحیح و یا شناسایی نشوند، از دادن گزارش نتایج خودداری کنید. (جدول ۲: ۱۰۲۰). داده های شناخته شده نیازهای اقدام اصلاحی را خذف نمی کنند، بلکه به آزمایشگر اجازه می دهد تا این که داده های با کیفیت شناخته شده را زمانی که امکان انجام دوباره آنالیز نمونه ها وجود ندارد، گزارش دهند. تمام حوادث خارج از کنترل، علل های تعیین شده و اقدامات اصلاحی صورت گرفته شده را نگهداری کنید. هدف از اقدامات اصلاحی نه تنها برای از بین بردن چنین رویدادهایی است، بلکه جهت کاهش علل تکرار آنها است.

وقتی که یک فرایند از کنترل خارج شده است، اقدامات اصلاحی با آزمایشگرهایی که مسئول شناخت و تحلیل بوده و زمانی که فرآیندهای تجزیه ای خارج از کنترل باشند، آغاز می شود. آزمایشگرها زمانی که نتایج بررسی کنترل کیفیت بیش از حدود قابل قبول باشند و یا تمایل در روند نتایج مشاهده نمایند، باید اقدامات اصلاحی را شروع کنند و تمام مشاهدات خارج از کنترل را به مسئول یا سرپرست واحد گزارش دهند. (به عنوان مثال، نقاط دورافتاده QC، خطای مدت زمان نگهداری، از دست دادن نمونه، اختلال در عملکرد تجهیزات و شواهدی از آلودگی نمونه). اقدامات اصلاحی توصیه شده برای داده های غیر قابل قبول QC به شرح زیر است:

- برای محاسبه خطا و یا نسخه برداری، داده ها را بررسی کنید. اگر خطا رخ داده است نتایج را تصحیح نمایید.
- تعیین اینکه آیا نمونه با توجه به روش مورد تایید و SOP تهیه و آنالیز شده است. اگر نه، آماده سازی نمونه و آزمون را دوباره انجام دهید.
- بررسی استانداردهای کالیبراسیون با استاندارد های مستقل و یا مواد مرجع. اگر استانداردهای کالیبراسیون خراب شده باشد، آنها را دوباره آماده کنید، دستگاه را کالیبره نمایید و آنالیز تمام نمونه های تحت تاثیر قرار گرفته را تکرار کنید.
- اگر LFB رد شود LFB دیگری را آنالیز کنید.
- اگر LFB دوم رد شد ماده مرجع مستقل را چک کنید. اگر منبع دوم قابل قبول باشد، دوباره آن را آماده کرده و آنالیز تمام نمونه های تحت تاثیر قرار گرفته را تکرار کنید.
- اگر LFM رد شد LFB را چک کنید. اگر LFB قابل قبول باشد، داده هایی را برای نمونه LFM مشخص کنید، و از روش های دیگر و یا از روش افزایش استاندارد استفاده نمایید.
- اگر یک LFM و LFB مرتبط با آن، دارای خطا باشند، دوباره آماده سازی انجام داده و نمونه های تحت تاثیر قرار گرفته را دوباره آنالیز کنید.
- اگر شاهد معرف مردود شود، شاهد معرف ~~معرف~~ دیگری را آنالیز کنید. اگر شاهد معرف ~~بلاتک~~ دوم نیز رد شود، دوباره آماده سازی و آنالیز مجدد نمونه های تحت تاثیر قرار گرفته را انجام دهید. گردد.



- اگر استاندارد جایگزین یا استاندارد داخلی با مقدار شناخته شده دارای خطا باشند، و هیچ خطاهای محاسباتی و گزارشی وجود نداشته باشند، دوباره نمونه های تحت تاثیر قرار گرفته را آماده سازی و دوباره آنها را آنالیز کنید.

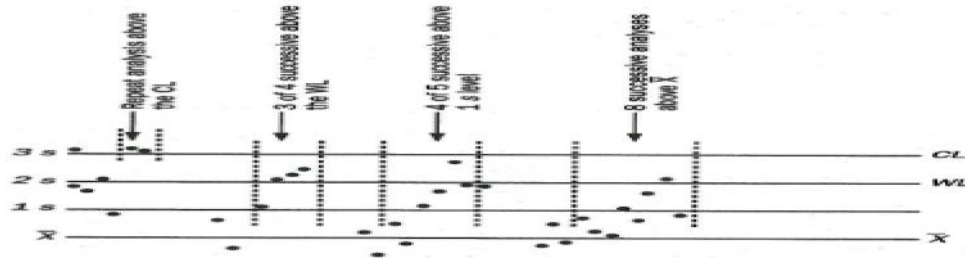


Figure 1020:5. Means control chart with out-of-control data (upper half).

TABLE 1020:II. EXAMPLE DATA QUALIFIERS\*

Symbol	Explanation
B	Analyte found in reagent blank. Indicates possible reagent or background contamination.
E	Estimated reported value exceeded calibration range.
J	Reported value is an estimate because concentration is less than reporting limit or because certain QC criteria were not met.
N	Organic constituents tentatively identified. Confirmation is needed.
PND	Precision not determined.
R	Sample results rejected because of gross deficiencies in QC or method performance. Re-sampling and/or re-analysis is necessary.
RND	Recovery not determined.
U	Compound was analyzed for, but not detected.

\* Based on U.S. Environmental Protection Agency guidelines.<sup>1</sup>

#### 16. References

1. Skoog, D.A., D.M. West, F.J. Holler & S.R. Crouch, 2004. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th Ed. Thomson, Brooks/Cole, Belmont, Calif.
2. U.S. Environmental Protection Agency, 2007. *Solution to Air Quality Criteria Problems with Clean Water Act Methods*, EPA 821-R-07-002. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
3. U.S. Environmental Protection Agency, 1979. *Handbook for Analytical Quality Control in Water and Wastewater Laboratories*, EPA-600/4-79-019. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Environmental Criteria and Control, Office.
4. U.S. Environmental Protection Agency, 1984. *National Performance Criteria for Pesticide Data Review*, EPA-600/R-84-013. U.S. Environmental Protection Agency, Contract Laboratory Program, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D.C.

#### 17. Bibliography

1. U.S. Environmental Protection Agency, 1990. *Quality Assurance/Quality Control Criteria for Groundwater Activities, Sampling QA/QC Plan and Data Validation Procedures*, EPA-600/3-90/004. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

## ۱۰۲۰ C. Quality Assessment

ارزیابی کیفیت فرایندی است که اطمینان می دهد که اندازه گیری های کنترل کیفیت به طور شایسته ای انجام گرفته و کیفیت نتایج آزمایشگاه را تعیین می کند این ارزیابی شامل نمونه مهارت، نمونه مقایسه آزمایشگاهی، و عملکرد ممیزی است. این نمونه ها برای آزمون دقت، صحت و حد تشخیص از روش مورد استفاده، و برای ارزیابی پایبندی به الزامات SOP بکار می رود.

#### ۱. نمونه های بررسی آزمایشگاهی (مهارت داخلی)

مهارت و کارایی برای هر آنالیت و روش بکار گرفته را با استفاده از آنالیز نمونه های بررسی آزمایشگاهی به صورت دوره ای ارزیابی کنید. برای تعیین درصد-بازیابی هر روش، از نمونه بررسی آزمایشگاهی شامل مقدار معلوم از آنالیت های مورد نظر که توسط یک سازمان بیرونی و یا نمونه اضافی دیگری که به طور مستقل در آزمایشگاه تهیه شده است، استفاده نمایید.

به طور کلی، عملکرد روش از قبل مشخص شده است. درصد بازیابی قابل قبول شامل مقادیری که در گستره پذیرش قرار می گیرند. برای مثال، اگر گستره قابل قبول برای درصد بازیابی یک ماده ۸۵-۱۱۵ باشد، پس آزمایشگرها انتظار دارند که برای نمونه های بررسی آزمایشگاهی به بازیابی مورد نظر در این گستره برسند، و اگر نتایج خارج از آن باشند، اقدام اصلاحی انجام شود.

#### ۲. نمونه مقایسه ای آزمایشگاهی :

یک برنامه ارزیابی کیفیت خوب، نیاز به شرکت در دوره مطالعات داخلی و مقایسه آزمایشگاهی دارد. شرکت های تجاری یا برنامه های دولتی، نمونه های مقایسه ای آزمایشگاهی شامل یک یا چند ترکیب در ماتریس های مختلف را تامین می کنند. تعداد دفعات شرکت در این برنامه مطالعات مقایسه ای، بایستی به کیفیت نتایج تولید شده توسط آزمایشگرها وابسته باشد. برای روش های معمول، آنالیز شش ماهه مرسوم می باشد. اگر خطایی رخ دهد، اقدام اصلاحی و آنالیز نمونه های بررسی آزمایشگاهی انجام گردد تا با بررسی بیشتر عملکرد قابل قبول به دست آید.

### ۳. پذیرش ممیزی:

پذیرش ممیزی منوط به این ارزیابی است که آیا آزمایشگاه مطابق با SOP یا توافقنامه روش قابل اجرا می‌باشد که ادعا می‌کند در آزمایشگاه انجام می‌دهد هست یا نه، ممیزی را می‌توانند طرفین داخلی و خارجی انجام داده باشند. چک لیست می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد با سندی مبنی بر اینکه چگونه یک نمونه از زمان وصول تا گزارش نهایی در تکمیل نتیجه انجام شده است. (هدف از جدول: ۱۰۲۰ II رعایت بررسی برای تشخیص هر گونه انحراف از روش SOP یا توافق تا اقدام اصلاحی می‌باشد) که بازدید کننده می‌تواند انجام دهد.

### ۴. آزمایشگاه سیستم های کیفیت ممیزی:

طراحی برنامه سیستم های کیفیت ممیزی بررسی تمام پارامتر های سیستم مدیریت کیفیت آزمایشگاه و رسیدگی و نشان دادن هرگونه مسئله ای که از جنبه های مختلف بررسی شده است می‌باشد. سیستم کیفیت ممیزی باید توسط بازرسان واجد شرایط که آگاه در مورد بخش و یا تجزیه و تحلیلی که ممیز هستند انجام شود. تمام پارامتر های عمده سیستم کیفیت حداقل سالانه ممیزی می‌شود. ممیزی سیستم مدیریت کیفیت ممکن است به صورت داخلی و یا خارجی انجام شود. هر دو نوع باید بر اساس یک برنامه منظم رخ دهد و باید به صورت محرمانه باشد. ممیزی های داخلی برای ارزیابی و بهبود خود آزمایشگاه استفاده می‌شود. ممیزی خارجی برای اعتباربخشی، آموزش در مورد نیاز مشتری، و موافقت در نحوه استفاده از داده ها استفاده می‌شود. اقدامات اصلاحی باید در تمام یافته های ممیزی بکار گرفته شود و قبل از ممیزی برنامه ریزی شده بعدی اثرات خود را مورد بررسی قرار دهد.

### ۵. بررسی مدیریتی:

بررسی و تجدید نظر در سیستم مدیریت کیفیت جهت حفظ و اثربخشی آن بسیار حیاتی است. و توسط

مدیران آزمایشگاه انجام حداقل سالانه، این بررسی باید جهت اثر بخشی سیستم مدیریت کیفیت و پیاده سازی اقدامات اصلاحی ارزیابی گردد، و باید نتایج ممیزی های داخلی و خارجی، نتایج ارزیابی عملکرد نمونه، اطلاعات کافی از شکایت کاربر نهایی، و اقدامات اصلاحی باشد. این بررسی دوره ای و تجدید نظر به منظور حفظ و اجرای سیستم مدیریت کیفیت آزمایشگاه مؤثر و حیاتی است.

TABLE 1020:III. AUDIT OF A SOIL ANALYSIS PROCEDURE

Procedure	Comment	Remarks
1. Sample entered into logbook	yes	lab number assigned
2. Sample weighed	yes	dry weight
3. Drying procedure followed	no	maintenance of oven not done
4 a. Balance calibrated	yes	once per year
b. Cleaned and zero adjusted	yes	weekly
5. Sample ground	yes	to pass 50 mesh
6. Ball mill cleaned	yes	should be after each sample



شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

معاونت نظارت بر بهره برداری

دفتر نظارت بر بهداشت آب و فاضلاب

## دستورعمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب

قسمت سوم

تدوین شده در تیر ماه ۱۳۹۴

## اعضای تدوین دستورعمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب

رئیس :	سمت و/ یا نمایندگی
فرهاد پور، ژاله	کارشناس کنترل کیفیت شرکت مهندسی آبفای کشور
دبیر:	
باغبان، مهتاب	رئیس گروه کنترل کیفیت و بهداشت آب استان تهران

### اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا )

امیدوار مطلق مریم	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای خراسان رضوی
حاجیلاری، فاطمه	مسئول آزمایشگاه های آب و فاضلاب شرکت آبفا آذربایجان غربی
حبیب نیا، آزاده	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای خراسان رضوی
دادفر نژاد، آرزیتا	رییس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفا اهواز
طاقانی، عبدالله	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای گلستان
طباطبایی، آمنه	کارشناس آزمایشگاه شرکت آبفا جنوب شرقی استان تهران
گرکانی، بیتا	کارشناس آزمایشگاه شرکت آبفا استان البرز
مظفری، زهره	کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفا اهواز

شایان ذکر است ضمن تشکر ویژه از زحمات سرکار خانم دکتر فاطمه حاجیلاری و جناب آقای دکتر عبدالله طاقانی

و عهده دار مکاتبات این دستور عمل سرکار خانم مهندس مریم امیدوار ([maryamomidvar@ymail.com](mailto:maryamomidvar@ymail.com))

می باشند.

## مقدمه

هدف از تدوین این دستورالعمل شرح فرایند های آماری و تجزیه و تحلیل نتایج آزمون های آب وفاضلاب شامل دامنه های گسترده آب ها که خود شامل آب های سطحی، زیر زمینی، آب های شور، آب های خانگی و صنعتی ، خنک کننده ها، آب دیگ بخار و فاضلاب های صنعتی و خانگی تصفیه شده و تصفیه نشده کاربرد دارد. در درک و شناخت واحد های آب و فاضلاب و مدیریت حوضچه های آبریز، روش های تجزیه ای بر اساس اجزای تشکیل دهنده آب و نه براساس نوع آب طبقه بندی می شوند.

وقتی که روش های مناسب دیگری برای نمونه های با ترکیبات متفاوت ضروری باشد یک روش پایه برای انتخاب مناسب ترین روش ممکن جایگزین می شود. تلاش زیادی انجام گرفته است تا این روش ها برای موارد عمومی بکار گرفته شوند. به عنوان مثال در موارد خاص که نمونه ها دارای غلظت های بالا و یا ترکیبات غیر معمول از آنالیت باشند، اصلاح روش و جایگزینی با یک روش دیگر که مناسبتر است، ضروری می باشد. در این صورت آنها باید ماهیت اصلاح روش را هنگام گزارش نتایج به سادگی بیان کنند .

پروسه های مشخصی برای استفاده با لجن فعال و رسوبات در نظر گرفته شده است. در اینجا مجددا تلاش شده که متد های ارائه شده با کاربرد وسیع امکان پذیر گردد. با این حال این روش ها ممکن است نیاز به اصلاح داشته باشند و یا برای لجن های فعال شیمیایی ، مایعات و یا نمونه های دیگر با ترکیب بسیار غیر معمول ، نامناسب باشد. اغلب این روش ها توسط سازمان های نظارتی تایید شده است. به طور کلی سازمان های نظارتی ممکن است روش هایی را که بدون تصویب، اصلاح شده باشند را نپذیرند.

این روش ها شامل آنالیز مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب نمی شود. کمیته انجمن امور آب آمریکا (۱) (American Water Works Association committees) استاندارد های لازم برای مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب را تدوین می کند.

آزمایشگاه هایی که تمایل به تولید نتایج تجزیه ای با کیفیت شناخته شده (مثلا نتایجی که دقت ، صحت و عدم قطعیت را نشان می دهد) داشته باشند. باید فرآیندهای کنترل کیفیت (QC) را به طور مداوم بکار گیرند. این دستورالعمل (بخش ۱۰۰۰ استاندارد متد آب و فاضلاب ۲۰۱۲) مروری دقیق از کنترل کیفیت فرآیند های مورد استفاده در روش های استاندارد ، استاندارد آب و فاضلاب را فراهم می کند.

#### **A ۱۰۳۰: مقدمه**

نقش آزمایشگاه ، تجزیه و تحلیل برای تولید داده های مبتنی بر اندازه گیری می باشد که از لحاظ فنی معتبر و از نظر سیستماتیک (اندازه متغیر) و یا به صورت تصادفی (شدت و یا احتمال برابری از مقادیر مثبت و منفی شدن) از لحاظ قانونی قابل دفاع باشد.

عملکرد تحلیلی یک روش به صورت منحصر به فردی از خطای سیستماتیک و تصادفی تعریف شده است.

تضمین کیفیت، برنامه ای طراحی شده برای انجام اندازه گیری های قابل اطمینان را امکان پذیر می کند.

**کنترل کیفیت (QC):** روشهای فعالیت های طراحی شده برای شناسایی و تعیین منابع خطا می باشند.

۱. **کنترل کیفیت :** دو شاخص سنجش معمول اندازه گیری (سنجش) کیفی که تحلیل گران برای ارزیابی

صحت روش استفاده می کنند. دقت (خطای تصادفی) و بایاس (خطای سیستماتیک) می باشد.

دقت، نحوه اندازه گیری های مکرر نزدیک و موافق به هم را نشان می دهد.



دقت اندازه گیری شده اگر خطاهای تصادفی پایین باشند قابل قبول است. دقت نشان می دهد که سنجش ها چقدر به مقدار واقعی نزدیکند. یک اندازه گیری دقیق در صورتی قابل قبول است که هر دو خطای سیستماتیک و تصادفی پایین باشند.

نتایج خارج از محدوده قابل قبول (که اهداف کنترل کیفیت هستند) شواهدی وجود دارد که با توجه به تعیین خطای یک روش ممکن است از کنترل خارج شده باشد. (به عنوان مثال، مواد آلوده و یا استانداردهای خراب).

## ۲. خطای اندازه گیری و استفاده از داده ها:

هر دو خطاهای اندازه گیری به صورت تصادفی و سیستماتیک داده های آزمایشگاهی را کمتر قابل اعتماد می کند. این عنوانها یک مقدار اندازه گیری را کاهش می دهد، خطای نسبی آن به عنوان مثال، انحراف استاندارد نسبی (ممکن است افزایش یابد، و اعتبار آن نامعلوم است. ابزارهای گزارش دهی) به عنوان مثال، تشخیص و یا محدودیت های سنجش کمی (اغلب برای ایجاد یک حد غلظت کمتر که برای گزارش داده شده است که ترکیب عدم قطعیت آماری استفاده می شود.

داده های آزمایشگاهی ممکن است برای اهدافی مانند نظارت قانونی، تصمیم گیری زیست محیطی، و کنترل فرآیند استفاده شود. روشهای مورد استفاده برای استخراج اطلاعات برای اهداف مختلف متفاوت است و ممکن است مخالف باشد. به عنوان مثال، اندازه گیری و بررسی نظارتی که پایین تر از سطح تشخیص است ممکن است مناسب و آجد شرایط به دلیل نوار خطای نسبتا بزرگ باشد و ممکن است یک تصمیم آماری صوتی مانع آن شود. با این حال، اطلاعات جمع آوری شده در طول زمان ممکن است با روش های آماری کامل برای ارائه تصمیم های آماری منطقی حتی اگر بسیاری از مقادیر زیر سطح تشخیص اسمی هستند باشد.

### ۳. مسئولیت تحلیلگر:

تحلیلگر باید اقدامات QC و چگونگی کاربرد آنها برای اهداف کیفیت داده (DQOs) کنترل فرایند، پایش قانونی، و بررسی های زیست محیطی میدانی را درک کند. مهم این است که بطور واضح و دقیق تعریف DQOs آنرا قبل از اینکه آنالیز نمونه شروع شود بداند به طوری که داده از لحاظ فنی درست و از لحاظ قانونی قابل دفاع باشد.

### B: ۱۰۳۰

هر سنجش حتی زمانی که با نهایت دقت لازم بدست آمده باشد، خطایی دارد که در نهایت ناشناخته و غیر قابل شناسایی است. این خطاها در مجموع عدم قطعیت اندازه گیری نامیده می شود.

گزارش عدم قطعیت هر اندازه گیری با حدی که قابل شناسایی و تخمین باشد عملکرد خوبی برای نجات کاربران از سردگمی بی دلیل و تصمیم گیری پر ریسک (مخاطره آمیز) بر اساس اندازه گیری به تنهایی می باشد.

خطای اندازه گیری واقعی E، انحراف ناشناخته اندازه گیری (M) از مقدار واقعی ناشناخته (T) می باشد.

اندازه گیری عدم قطعیت (U): حالت آگاهی از انحراف ناشناخته می باشد. U ممکن است برای عبارت عدم قطعیت تعریف شود. این بخش مربوط به تعریف U و چگونگی محاسبه آن و توصیه هایی برای تفسیر گزارش آن، دامنه و راههای دیگری برای بیان آن می باشد.

### ۴. خطا:

یک اندازه گیری می تواند مربوط به مقدار واقعی ناشناخته و خطای اندازه گیری ناشناخته باشد. که به شرح ذیل می باشد.  $M = T + E$  این یک رابطه ساده افزودنی می باشد. روابط قابل قبول دیگر بین M و E (به عنوان مثال روابط ضرب و تابعی دلخواه) در اینجا بحث نمی شود. چون E ناشناخته است و M باید

به عنوان یک سنجش نامعلوم در نظر گرفته شود. گاهی اوقات با یک مقدار واقعی ممکن است به عنوان یک مقدار شناخته شده رفتار شود. (به عنوان مثال  $T$  ممکن است یک مقدار مرجع منتشر شده، مقدار قابل ردیابی، و یا یک مقدار توافقی باشد.) برای راحتی و یا به دلیل اینکه در فرایند روش  $T^*$  بایاس و یا تغییرات کمتر از آنچه که از  $M$  بدست می آید هست برای مثال بر مبنای میانگین اندازه گیری های زیاد یک ظرف ممکن است تصور شود که  $T^* = 50 \mu\text{g/l}$  حاوی نمک موجود در آب است. بعد نتایج اندازه گیری های روتین نمونه در یک گزارش شامل  $M = 51 \mu\text{g/l}$  باشد، غلظت های حقیقی ممکن است  $T = 49.9 \mu\text{g/l}$  باشد. در نتیجه  $E = 51 - 49.9 = 1.1 \mu\text{g/l}$  است.

برای تعمیم ماهیت عدم قطعیت،  $E$  ممکن است به طور مطلق ناچیز و یا بزرگ (مثل واحد های اصلی) و یا در شرایط نسبی (مثلاً "بدون واحد  $E/T$  و یا  $T^*$ ). مقدار بزرگی خطای قابل قبول بستگی به استفاده مورد نظر دارد. برای مثال خطای مطلق  $1.1 \mu\text{g/l}$  ممکن است برای کاربردی که در آن غلظت بیش از  $30 \text{ mg/l}$  مناسب است بی اهمیت باشد. با این حال به عنوان یک استاندارد دقت اندازه گیری (به عنوان مثال برای مواد دارویی) خطای مطلق  $1/1 \mu\text{g/l}$  می تواند بیش از حد بزرگ باشد.

### ۳. عدم قطعیت

گزارش عدم قطعیت اندازه گیری شامل خطای اندازه گیری با سطح قابل اطمینان اعلام شده می باشد. مثلاً "اگر  $M \pm U$  با فاصله اطمینان ۹۵٪ ارائه شده است پس حدود اطمینان ۹۵٪ از زمان  $E$  در محدوده  $\pm U$  قرار خواهد گرفت.

### ۴. بایاس

بایاس (خطای سیستماتیک) به صورت (+ و -) انحراف بین مقدار متوسط اندازه گیری و مقدار واقعی که به سمت اعداد متوسط اندازه گیری بی نهایت و عدم قطعیت مربوط به سمت صفر می باشد. مثلاً "علت اینکه نمک محلول ( $T$ )  $49.9 \mu\text{g/l}$  تصور می شد که می تواند  $50 \mu\text{g/l}$  باشد که بایاس آن ( $B = 0.1 \mu\text{g/l}$ ) است. خطای پس ماند ( $1 \mu\text{g/l}$ ) جزء تصادفی (خطای تصادفی) که با هر

اندازه گیری تغییر کرده است. بایاس ثابت است و ممکن است به روش مورد استفاده در ساختار  $T^*$  وابسته شود.

معمولا "یک روش برای تولید و گواهی استاندارد قابل ردیابی یک نمونه با گواهی یک مقدار واقعی قابل قبول ( $T^*$ ) که شناخته خواهد شد، استفاده میشود. این روش به عنوان بهترین و یا اغلب در دسترس ترین روش موجود پذیرفته شده ممکن است انتخاب شود. چون این روش حداقل بایاس و یا خطای تصادفی است. این استاندارد های traceable ممکن است از سازمان استاندارد خریداری شود. (مثلا "سازمان بین المللی استانداردها و تکنولوژی NIST)

## ۵ . بایاس و اختلاف خطای تصادفی

$E, U$  را می توان به دو بخش تقسیم کرد.  $E = B + Z$  که در آن  $Z$  خطای تصادفی و  $B$  خطای سیستماتیک است

$Z$  ( خطای تصادفی): مولفه ای که از یک اندازه گیری به بعد تحت شرایط خاصی تغییر کرده است فرض بر این است که مستقل و به طور معمول دارای توزیع گوسی (توزیع نرمال) می باشد. توزیع نرمال  $Z$  یک ویژگی درگیر با میانگین  $U$  از انحراف استاندارد قدیم (سنتی) صفر است.  $\sigma_E$  (چون هر کدام از مولفه های غیر صفر بخشی از بایاس تعریف می شوند). به عبارت دیگر حدود  $Z/95$  بین فاصله  $\mu \pm 2 \sigma_E$  نهفته است. بنابراین اگر بایاس وجود نداشته باشد  $E$  مستقل و دارای توزیع نرمال است.

پس  $M \pm 2 \sigma_E$  یک روش مناسب برای گزارش گیری و عدم قطعیت است. (جدول احتمال نرمال و نرم افزار آماری نسبت توزیع نرمال و در نتیجه درصد اطمینان را بدست آورده که دیده می شود برای هر مقدار  $\pm K \sigma_E$  مقدار عددی موجود است). با این حال  $\sigma_E$  معمولا " ناشناخته است و به وسیله انحراف استاندارد نمونه  $S_E$  که براساس مشاهدات متعدد و برآوردهای آماری تخمین زده می

شود. در این حالت  $K$  به وسیله توزیع نرمال انتخاب نمی شود بلکه براساس توزیع  $t$  student می باشد. با توجه به تعداد درجات آزادی مرتبط با  $S_E$

**خطای سیستماتیک B:** مولفه ای غیر تصادفی که به طور معمول برابر بایاس است و می تواند اشتباهات آشکار (خطای آنالیز) و عدم کنترل (دریفت، نوسانات و غیره) باشد. در این کتابچه از خطای سیستماتیک و بایاس که در نظر گرفته شده استفاده نمائید.

تخمین  $B$  اغلب مشکل تر است و  $Z$  مفیدتر می باشد. آگاهی در مورد مقدار بایاس به احتمال زیاد به سختی بدست می آید. یک بار و به احتمال برای اندازه گیری های کمتر مغرضانه و یا تکرار پذیر (پاسخ مناسب) بدست آمده است. تکرار پذیری، تجدید پذیری و منابع بایاس و اختلاف

**سنجش منابع:** منبع بایاس و نوسانات شامل خطای نمونه برداری، آماده سازی نمونه، تداخل ماتریسی و یا سایر اندازه گیری های کمی/کیفی/تغییرات در خطای کالیبراسیون، خطای نرم افزار، شمارش آماری، میزان انحراف یک آزمایشگراز روش، تفاوت دستگاهها (تجهیزات) (مثل محفظه حجم، سطح و لثاژ) تغییرات زیست محیطی (دما، رطوبت، نور محیط، و...) آلودگی نمونه و یا تجهیز (مثل حمل و نقل، آلودگی محیط) می باشد. تفاوت در خلوص حلال، معرف، کاتالیزور، و... ثبات و بزرگی نمونه، آنالیت و یا ماتریکس و یا اثرات گرمایش، سرمایش، (تمایل به رانش در طول زمان). ساده ترین استراتژی برای تخمین بایاس و سنجش قابل رد یابی (شناخته شده) استاندارد و سپس محاسبه اختلاف بین  $M, T^*$  به شکل زیر است.

$$M - T^* = B + Z$$

در این حالت فرض بر این است که عدم قطعیت کوچک است اگر چه در عمل شرایطی وجود دارد که این فرض نامناسب است. اگر عدم قطعیت  $Z$  ناچیز باشد. (مثلاً  $Z \approx 0$ ) پس  $M - T^*$  یک تخمین از بایاس ( $B$ ) را ارائه می کند.

اگر Z است قابل چشم پوشی نیست، می توان آن را مشاهده و اندازه گیری مکرر همان نمونه آزمون را انجام داد (در صورتی که اندازه گیری مخرب نیست). این ممکن است بخشی از یک / روش QA QC باشد .

ب. **تکرارپذیری:** تکرار (اختلاف اندازه گیری های درونی نیز نامیده می شود) کوچکترین مقدار تغییرات که در یک سیستم اندازه گیری باقی مانده است که برای اندازه گیری نمونه های مشابه بارها تکرار شده است در حالی که مانع کنترل منابع از تغییراتی که نتایج تحت تاثیر آن قرارگیرد. این کمیت به وسیله تکرار انحراف استاندارد (uRPT)، که می تواند با ادغام انحراف استاندارد نمونه های اندازه گیری شده از نمونه های J به دست آید .

تکرار مرز تقریبی نزدیک به انحراف استاندارد ی که با تجربه در عمل بدست آمده در نظر گرفته شده است . گاهی اوقات انحراف استاندارد تکرار استفاده می شود برای محاسبه فواصل عدم قطعیت ( $U \pm$ ) (به عنوان تغییرپذیری نهایی دستگاه نامیده می شود) بر اساس توزیع Student's T ( $ksRPT \pm = U \pm$ ).

تجربه نشان می دهد که برآورد تکرار بیش از حد خوش بینانه از عدم اطمینان برای اندازه گیری های معمول، که در معرض بسیاری از منابع بایاس و تغییرپذیری که بسیار آگاهانه در طول مطالعه حذف و یا مهار شده اند تکرار شده است. عدم قطعیت در هر دو B و Z بیشتر از اندازه گیری های معمول است.

ج. **تکرار پذیری:** تکرار پذیری تغییرات در سیستم اندازه گیری است که زمانی اتفاق می افتد که بارها و بارها اندازه گیری نمونه انجام شده در حالی که اجازه می دهد (و یا نیاز) منابع انتخاب شده از B یا Z را تحت تاثیر نتایج قرارگیرد. این یک مقدار کمی است که توسط انحراف استاندارد تکرارپذیری (aRPD) اندازه گیری، همراه با یک لیست از منابع قابل اجرای شناخته شده B و Z و یادداشت ها که در منابع مختلف است

ممنوعیت تغییرات آماری (به عنوان مثال، تغییر در برآورد تغییرپذیری، مانند سر و صدا در انحراف استاندارد نمونه)، uRPD است به دلیل جزییات بیشتر، همیشه uRPT بیشتر از آن است. به طور معمول، یک یا تعداد بیشتری از موارد زیر در یک مطالعه تکرارپذیری متفاوت می باشند: ابزار دقیق، تحلیلگر، آزمایشگاه، و یا روز.

ترجیحا، طراحی مطالعه، متناسب با سیستم اندازه گیری خاص (نگاه کنید به B.۷۱۰۳۰) می باشد. اگر نمونه متفاوت است، محاسبه uRPD به صورت جداگانه برای هر نمونه انجام و سپس از آن نتایج همگن استخراج را استخراج نمایید. تصحیح عواملی که به عنوان عوامل تصادفی متفاوت است و آنها را متغیرهای تصادفی مستقل نرمال با میانگین صفر فرض می کنیم .

با این حال، این فرض اغلب می تواند به چالش کشیده شود اگر نمونه و احتمالا جمعیت هدف کوچک (حتی یکسان) باشد. ممکن است یک علامت سوال از وجود "معرف باشد. فرض کنید، به عنوان مثال، که از ۲۰ آزمایشگاه (یا آزمایش کنندگان و یا دستگاه ها)

که می توانند طیف سنجی جرمی پشت سر هم برای یک آنالیت و ماتریس های خاص را انجام دهند، تنها شش گزارش اندازه گیری قابل استفاده است.

این که بدانید چگونه این شش معرف به ویژه پس از مطالعه رتبه بندی و فرایند و خروج که آیا کارشناسی به طور معمول از ۲۰ توزیع (احتمالا از شش اندازه گیری که مشخص نیست، حتی اگر آنها معرف هستند) دشوار می باشد. به عبارتی، تشخیص اینکه آیا کارشناس از میان ۲۰ تاکدام شش فرایندش خارج از کنترل است دشوار است . که می توانید با طیف سنجی جرمی برای یک آنالیت و ماتریس های خاص آن را انجام دهید، تنها شش گزارش اندازه گیری قابل استفاده وجود دارد .

- برای تصحیح هر یک از این عوامل، با ارزش شناخته شده و ممکن است مناسب تر باشد. (به عنوان مثال، آزمایشگاه) به عنوان عوامل ثابت، که اثرات ثابت شده است. به عبارت دیگر، هر یک از آزمایشگاهها، تحلیلگر، ابزار دقیق، و یا روزبایاس متفاوت است، اما تصور می شود توزیع آن ناشناخته (یا ناشناخته) باشد، به طوری که یک نمونه کوچک را نمی توان برای تخمین پارامترهای توزیع به خصوص انحراف استاندارد استفاده نمود.

به عنوان مثال، فرض کنید که متغیر تصادفی، تصادفی است، و متوسط آن ممکن است در یک مطالعه گرد شده و صفر اعلام شود که در آزمایشگاه نامناسب باشد. هر آزمایشگاه تابع برخی از عوامل  $B$  است، اما به دلیل توصیف ناشناس ماندن آزمایشگاهی، تعداد کمی از داده های قابل استفاده کمی، آزمایشگاه و غیره دشوار است

از آنجا که از این نگرانی ها در مورد فرضیات و ابهام بالقوه تعریف آن، تکرارپذیری گزارش نمی شود مگر اینکه آن را با مطالعه، یک لیست از منابع شناخته شده  $B$  و  $Z$  و یادداشت ها که در آن منابع مختلف همراه است.

**گیج تکرار و تکرار پذیری، و قابلیت قرائت اندازه گیری :**

تکرار و تکرارپذیری گیج (گیج  $R \& R$ ) روش ترکیبی از تکرار و تکرار مجدد است. همه عوامل (از جمله  $B$ ) به عنوان رفتار های تصادفی است و پایه ای برای ساده ترین مدل کوچک اما با اهمیت می باشد .

$$Z = Z_{ZRPT} + ZT$$

where:

$ZRPT$  = normally distributed random variable with mean equal to zero and variance equal to  $uRP_i$ , and  $ZL$  = normally distributed random



variable with mean equal to zero and with the variance of the factor (e.g., interlaboratory) biases,

The overall measurement variation then is quantified by

$ZRPT =$  میانگین تغییرات تصادفی توزیع نرمال برابر با صفر و واریانس برابر با  $uRPI$  و  $ZL$  بطور معمول متغیر تصادفی با میانگین برابر با توزیع صفر و با واریانس عامل (به عنوان مثال، بین آزمایشگاه) بایاس، تغییرات اندازه گیری به طور کلی پس از اندازه گیری آن با تخمین برای  $uRPT$  و  $uRPD$  معمولاً با انجام یک مطالعه و آنالیز مولفه های واریانس نتایج به دست آمده انجام شد. این رویکرد را می توان بازتاب عملکرد خوب در انجام آزمایش دانست. در زیر مطالعه قابلیت اندازه گیری (MCS) روش توصیه می شود.

هدف لزوماً برای تعیین کمیت نقش هر منبع  $B$  و  $Z$  است، اما نه برای مطالعه کسانی که سهم خطای سیستماتیک برای آنها مهم در نظر گرفته نمی شود.

هنگام انجام یک MCS برای ارزیابی  $U$  از طریق میزان خطای سیستماتیک، شروع با شناسایی منابع  $B$  و  $Z$  است که تحت تاثیر  $E$  قرار دارد. این را می توان با یک علت و اثر نمودار، شاید با مقوله های منبع تجهیزات، تحلیلگر، روش (روش و انجام الگوریتم)، مواد (جنبه های نمونه آزمون)، و محیط زیست توجیه کرد. منابع برای مطالعه تجربی و یا به لحاظ نظری انتخاب نمود.

به طور معمول، منابع مورد مطالعه می تواند موثر باشد، که در طول MCS متفاوت هستند، و نمی توان در طول اندازه گیری معمول آنها را حذف نمود. انتخاب مدل برای منابع تامین از  $B$  به عنوان عوامل ثابت و منابع  $Z$  به عنوان عوامل تصادفی

طراحی و انجام مطالعه، (ویا نیاز) منابع انتخاب شده به خطای اندازه گیری اجازه می دهد که تجزیه و تحلیل داده های گرافیکی و آماری (عنوان مثال، با تجزیه و تحلیل رگرسیون، تحلیل واریانس (ANOVA))، و یا

واریانس تجزیه و تحلیل انجام شود. شناسایی و حذف احتمالا نقاط دورافتاده (مشاهدات با پاسخ های که به دور از خط و با الگوی کلی از داده ها)، و نقاط نافذ (که شاید تأثیر نداشته باشند مشاهده شده است، در صورت لزوم (به عنوان مثال، بر اساس آنالیز باقی مانده)، و رسم مزاحمت ها برای اندازه گیری های آینده اصلاح مدل آمده است. برای اثرات تصادفی، این احتمالا یک فاصله اطمینان و برای اثرات ثابت، جدول کارشناسی برآورد شده است.

## ۸. Other Assessments of Measurement Uncertainty

### بررسی دیگر عدم قطعیت اندازه گیری

• روش های زیر برای ارزیابی عدم قطعیت اندازه گیری در زیر به منظور افزایش تجربه بحث شده است.

**تئوری دقیق آن:** برخی از روش های اندازه گیری به هم خیلی نزدیکند. اول به دقت مدلی از اصول فیزیک یا شیمی را در نظر بگیرید. به عنوان مثال، سیستم های اندازه گیری که در مورد تعداد و یا پیگیری موقعیت و سرعت ذرات اتمی است می تواند فرمول دقیق برای عدم قطعیت بر اساس رفتار تئوری شناخته شده ذرات داشته باشند.

**ب. روش دلتا (قانون انتشار عدم قطعیت):** اگر نتیجه به عنوان یک تابع از متغیرهای ورودی با توزیع خطای شناخته شده بیان شود، پس گاهی اوقات توزیع این نتایج را می توان دقیقا از آن محاسبه نمود.

**ج. خطی شدن:** روش ریاضی دلتا ممکن است مشکل باشد، SOA شکل خطی از  $M = T + E$  است که ممکن است به جای آن جایگزین شود. این شامل یک بسط سری تیلور مرتبه اول در مورد متغیرهای کلیدی موثر بر  $E$  می باشد.

$$\delta G_s + \dots / (M + \delta M) = T + \delta M / \Delta G_i + \delta M / \delta G^2 + \delta M$$

منابع  $G^1, G^2, G^3$ ، و غیره از  $B$  و  $Z$  هستند که متغیرهای پیوسته اند (و یا می توانند با متغیرهای پیوسته نشان داده شوند).

برای تعیین توزیع، این عبارت ممکن است ساده تر باشد چون شامل ترکیب خطی از تقسیم عددی بر ضرب عددی از متغیرهای تصادفی می باشد .

د. شبیه سازی: روش دلتا نیز برای انجام شبیه سازی های کامپیوتری استفاده می شود. اگر توزیع  $E_s$  در متغیرهای ورودی شناخته شده است و یا می توان تقریب در نظر گرفت، پس از آن یک کامپیوتر شبیه سازی (به عنوان مثال، مونت کارلو) می تواند به صورت تجربی توزیع  $E_s$  در نتیجه را به دست آورد. این به طور معمول تولید ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ مجموعه از انحراف تصادفی (هر مجموعه دارای یک انحراف تصادفی در هر متغیر است) و محاسبه و  $M$  بایگانی شود. توزیع بایگانی شده خصوصیات تجربی  $U$  در  $M$  است.

مطالعه حساسیت (آزمایش طراحی شده): اگر هویت و توزیع منابع  $B$  و  $Z$  شناخته شده است، و منابع از عوامل مستمر هستند، اما رابطه بین آنها و عملکرد  $M$  ناشناخته است، پس از آن آزمایش کنندگان می توانند یک مطالعه تجربی انجام حساسیت (به عنوان مثال، MCS) به منظور برآورد ضرایب کم اهمیت تر (علم /  $iG$ ) برای هر عامل  $G$  راداشته باشند. این تقریب تیلور سری از  $iM$ ، که می تواند به منظور برآورد توزیع  $iM$  در بالا استفاده می شود.

F: مطالعه اثرات تصادفی: این MCS تو در تو و آنالیز مولفه های واریانس در  $B. \nu. 10^3$  شرح داده شده است.

G: داده های تجربی غیر فعال (داده  $QA / QC$ ): یک روش تجربی و حتی بیشتر که تنها تکیه بر QNQC و یا داده های مشابه دارد غیر فعال است .

انحراف استاندارد تخمین زده شده اندازه گیری نمونه بیش از چند روز توسط آزمایش کنندگان مختلف با استفاده از تجهیزات مختلف (شاید در آزمایشگاه های مختلف) گرفته شده می تواند نشانه مفید ارائه  $U$  باشد.

## ۹. بیانیه ها عدم قطعیت:

در حالت ایده آل، اندازه گیری باید با یک بیانیه عدم قطعیت (و بر اساس آن) گزارش شده باشد. اظهارات عدم قطعیت به صورت زیر توسعه داده شده است .

با کمک داده های کاربران، کارشناسان در زمینه اصول سیستم های اندازه گیری، و کارشناسان در زمینه های نمونه گیری، یک نمودار علت و اثر برای  $E$  ایجاد، که برای شناسایی و اولویت بندی منابع گروه های  $Z$  (عوامل) استفاده شد. در مورد کمیت  $B$  و  $Z$  از متون کمک بگیرید در صورت نیاز، انجام یک یا چند MCS ترکیب منابع مهم در نظر گرفته شده را بازدید کنید برآوردی از "تصویر کلی"  $B$  و  $Z$  (گاهی اوقات مطالعات گج  $R \& R$  ممکن است کافی باشد) داشته باشید .

یک برنامه نهادینه QNQC که در آن به طور معمول آزمایش کنندگان استانداردهای قابل ردیابی و یا داخلی را اندازه گیری و نتایج را در نمودار کنترلی  $X$  و  $R$  (یا نمودار معادل) رسم می کنند. واکنش نشان دادن به سیگنال های خارج از کنترل در این نمودار (به عنوان مثال، recalibrate) با استفاده از استانداردهای قابل ردیابی زمانی که نمودار کنترل میانگین تغییر معنی دار آماری) نشان می دهد. از نمودارهای کنترل، متون مرتبط و MCSs برای توسعه اظهارات عدم اطمینان که شامل هر دو  $B$  و  $Z$  باشد استفاده می شود .

## ۱۰. مراجع

#### 10. References

1. Youden, W.J. 1972. Enduring values. *Technometrics* 14:1.
2. Youden, W. & B. Feigert. 1985. Assessing uncertainty in physical constants. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 457:91.
3. Cusum, L. 1995. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *Pure Appl. Chem.* 67:1699.
4. Naylor, J. 1991. Evaluation and Control of Measurements. Marcel Dekker, New York, N.Y.
5. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS and TECHNOLOGY. 1994. Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. Technical Note 1297. National Inst. Standards & Technology, Gaithersburg, Md.
6. INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION. 2008. ISO/IEC Guide 98-3:2008, Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. International Standards Org., Geneva, Switzerland.
7. KUMARASWAMY, N., R. CHANDRAN & R. THOMAS. 2002. A statistical approach to reporting uncertainty on certified values of chemical reference materials for trace metal analysis. *Spectroscopy* 17(9):20.
8. Youden, W.J., J. Verbeke, J. Muelens, E.J. Pauwels & L. C. Van Spilck. 1993. Statistical analysis of errors: a practical approach for an undergraduate chemistry lab—Part 1. *J. Chem. Ed.* 70(9):770; Part 2, 70(10):838.

## C ۱۰۳۰. سطح تشخیص روش Method Detection Level

### ۱. مقدمه

سطح تشخیص، مورد بحث است، به دلیل اینکه اصولاً شرایط تعریف شده اغلب با هم اشتباه گرفته می شود و نا مناسب هستند. برای مثال، سطح تشخیص شرایط دستگاه (IDL) و سطح تشخیص روش (MDL) اغلب به اشتباه به جای یکدیگر مورد استفاده قرار می گیرند.

به گفته بیشتر تحلیلگران، بر این باورند که سطح تشخیص کوچکترین مقدار از یک ماده است که می تواند در بالای نویز در یک روش و در سطح اطمینان اعلام شده تشخیص داده شود. ضریب اطمینان سطح در مجموعه، به طوری که احتمال هر دو نوع خطا I (تشخیص غلط) و II نوع خطاهایی که (تشخیص غیر اشتباه) کوچک هستند قابل قبول است. استفاده از اصطلاح "حد تشخیص" در اینجا برای جلوگیری از سردرگمی است و از اصطلاح نظارتی اجتناب شده است.

در حال حاضر، انواع مختلفی از سطوح تشخیص MDL، IDL، سطح پایین تر از تشخیص (LLD)، و سطح سنجش کمی (LOQ) با هدف تعریف شده در C ۱۰۱۰ Section وجود دارد. رابطه میان آنها در حدود (Occasionally)  $IDL:LLD:MDL:LOQ = 1:2:4:10$ . (گاهی اوقات، آزمایش کنندگان از IDL به عنوان یک راهنما برای تعیین MDL استفاده می کنند.)

### ۲. تعیین سطح تشخیص

دستگاههای تحلیلی کار بردی معمولاً یک سیگنال، حتی زمانی که هیچ نمونه ای وجود نداشته باشد (به عنوان مثال، نویز الکترونیکی) و یا زمانی که آنالیز بلانک انجام می شود (به عنوان مثال، نویزهای مولکولی) را دارند .

از آنجا که هر برنامه نیاز به تجزیه و تحلیل QA مکرر شاهد، میانگین و انحراف استاندارد دارد، این سیگنال پس زمینه تبدیل خوبی شناخته شده است. سیگنال بلانک می تواند بسیار دقیق (به عنوان مثال، منحنی گاوسی از توزیع شاهد بسیار باریک می شود) باشد. سطح تشخیص دستگاه غلظت تشکیل دهنده است که تولید یک سیگنال بیشتر از سه برابر انحراف استاندارد از میانگین سطح نویزها دارد و میتواند با تزریق یک استاندارد به ابزاری برای تولید یک سیگنال که پنج برابر نسبت سیگنال به نویز است تعیین شود .

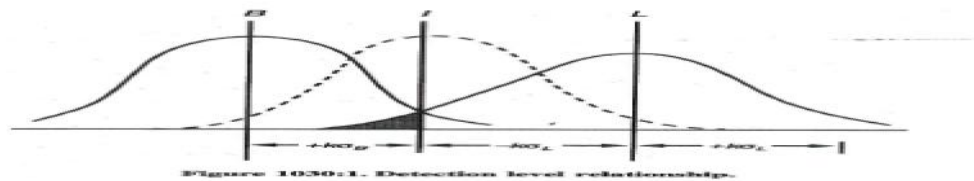
IDL برای تخمین غلظت جزء (مقدار) در استخراج برای تولید یک سیگنال مورد نیاز جهت برآورد محاسبه MDL مفید است.

**سطح پایین تر از تشخیص :** مقداری که تولید یک سیگنال قابل تشخیص در ۹۹ درصد از آزمایشات را تشکیل می دهد. تعیین LLD با تحلیل نمونه های متعدد از یک استاندارد در غلظت های نزدیک به صفر (بیش از پنج برابر IDL) انجام می شود. تعیین انحراف استاندارد S به منظور کاهش احتمال خطای نوع I به ۵ درصد، با ضرب در ۱,۶۴۵ (از جدول احتمال نرمال تجمعی) به روش معمول است. همچنین احتمال یک نوع خطای II به ۵ با ضرب کردن S به جای ۳,۲۹۰ کاهش می دهد ، برای مثال، اگر ۲۰ تعیین سطح عملکرد پایین در یک استاندارد از  $6 \mu\text{g/L}$  باشد پس LLD می شود .

$$3,29 \times 6 = 20 \mu\text{g/L}$$

MDL از LLD در آن نمونه هایی که حاوی یکی از ترکیبات مورد توجه از طریق روش تحلیلی کامل پردازش است متفاوت است. MDLs بزرگتر از LLDs به دلیل راندمان استخراج و عوامل غلظت عصاره. روش تعیین MDLs در بخش B.۴۱۰۲۰ خلاصه شده است.

اگر چه LOQ در آزمایشگاه مفید است، حد سنجش کاربردی (PQL) به عنوان پایین ترین سطح در میان آزمایشگاه های قابل دسترسی در حدود مشخص شده در زمان عملیات معمول آزمایشگاهی ارائه شده است. PQL مهم است زیرا در آزمایشگاه های مختلف MDLs متفاوت خواهد بود حتی زمانی که با استفاده از همان روش های تحلیلی، دستگاه، و ماتریس نمونه تولید کند. PQL، که در حدود سه تا پنج بار بزرگتر از MDL است، به طور معمول سطح تشخیص کاربردی و قابل حصول با قطعیت نسبتا خوبی است که مقدار آن در هر گزارش قابل اعتماد است.



۱. تعاریف متعدد دیگری از سطح تشخیص و سنجش کمی به تازگی مورد بررسی قرار گرفته است و هنوز هم مورد بحث است. علاوه بر این، چند اصطلاح مورد استفاده بالفعل سطوح گزارش خاص (RLS) می باشد. این موارد شامل MDL، PQL، حداقل سطح قابل اندازه گیری (MQL)، و حداقل سطح گزارش می باشد. این (MRL) ممکن است در بخش های مختلف روش استاندارد و در واژه نامه در بخش C ۱۰۱۰ استفاده شود.

### ۳. توضیح سطوح

شکل ۱: ۱۰۳۰: سطح تشخیص بحث شده در بالا را نشان می دهد. برای این شکل، فرض بر این است که سیگنال های دریافتی از دستگاه تحلیلی به طور معمول توزیع و می تواند توسط یک توزیع نرمال (توزیع گاوسی) نشان داده شود. ۵. Curve منحنی نشاندار معرف پس زمینه و یا توزیع سیگنال بلانک. به عنوان نشان دادن توزیع سیگنال های بلانک است نزدیک به گسترده ای که تکرار شده است،

توزیع (به عنوان مثال، به عنوان  $AL = A^1$ )، به عنوان آنالیز بلانک ادامه دارد، این منحنی به دلیل افزایش درجه آزادی محدودتر خواهد شد.

منحنی نشاندار شده نشان دهنده IDL است. مقدار متوسط آن  $Kas$  واحد دور از منحنی بلانک و  $k$  نشان دهنده مقدار تکراری) از توزیع  $T$  یک طرفه (که مربوط به سطح انتخاب شده برای توصیف عملکرد دستگاه می باشد. برای سطح اطمینان ۹۵ و  $n = 14$ ،  $K = 1,782$ ، برای یک حد ۹۹، واقع شده است  $K = 2,68$  سطح همپوشانی منحنی های  $B$  و احتمال خطای نوع دوم را نشان می دهد. منحنی نشاندار  $L$  نشان دهنده LLD است. از آنجا که تنها تعداد محدودی تعیین شده است برای محاسبه IDL و LLD، منحنی شبیه به بلانک تنها کمی وسیع تر مورد استفاده قرار می گیرد، بنابراین منطقی است که این رابطه را انتخاب کنید.

$$\sigma_T = \sigma_L. \text{ Therefore, LLD is } k\sigma_T + k\sigma_L = 2\sigma_L$$

## ۱۰۳۰ D. Data Quality Objectives

### ۱. مقدمه

اهداف کیفیت دادهها، با برنامه ریزی سیستماتیک بر اساس روش علمی است. به منظور توسعه طرح جمع آوری داده استفاده می شوند و جهت ایجاد معیارهای خاص برای کیفیت داده جمع آوری می شود. این فرایند کمک می کند تا برنامه ریزان نقاط تصمیم گیری برای فعالیت جمع آوری داده را شناسایی و تعیین نمایند و بر اساس داده های جمع آوری شده تصمیم گیری، و شناسایی معیارهای لازم جهت هر تصمیم مورد استفاده قرار گیرد. این فرایند را مستند نموده و معیاری برای تصمیم گیری قابل دفاع قبل از فعالیت های زیست محیطی داده های مجموعه شروع می شود.



## ۲. روش

روند DQO از مراحل زیر تشکیل شده است.

این موضوع به این صورت بیان می شود: گاهی اوقات به این دلیل انجام آنالیز ساده و آسان است (به عنوان مثال، مطابق با مجوز و یا دیگر نیاز های نظارتی است). گاهی اوقات آن را به مراتب عینی ترمی بینیم (به عنوان مثال، برای جمع آوری اطلاعات جهت پشتیبانی از تصمیم گیری های اصلاحی، و یا برای پیگیری تغییرات در کیفیت پساب ناشی از تغییرات پروسه). بیانیه ای با دلایل روشن برای تجزیه و تحلیل جدایی ناپذیر برای ایجاد DQOs مناسب است. این بیانیه باید در مورد چگونگی استفاده از داده ها باشد. (برای تعیین مجوز تطبیق شده، و پشتیبانی تصمیمات در مورد اینکه آیا تغییرات فرایند اضافی لازم خواهد بود، و غیره می باشد).

ب. شناسایی تصمیمات و اقدامات احتمالی: در ابتدا این پرسش یک مطالعه اساسی، بیان می شود به عنوان مثال: آیا سطح یک آلاینده در محیط های زیست محیطی B بالاتر از سطح نظارتی C است؟ پاسخ این مثال نسبتا آسان است، اما پرسش دیگر ممکن است پیچیده تر باشد. به عنوان مثال: چگونه زندگی آبریان تحت تاثیر آثاری که توسط اصلاحات دولتی سخت (تخلیه به دریافت آبها) انجام می شود قرار می گیرد؟ فرار از چنین سوالی و یا چند سوال که پس از آن ممکن است مورد استفاده قرار گیرد به منظور توسعه چند تصمیم گیری مهم است. سازماندهی این پرسش ها به منظور اولویت توافق همه طرف های شرکت می باشد.

شناسایی اقدامات از جمله جایگزینی، "هیچ اقدامی نکنید" یعنی هر کاری می تواند پاسخ های مختلفی را برای مطالعه سوالات اصلی ممکن کند. در مثال فوق، اگر سطح آلاینده در محیط های زیست محیطی بالاتر از سطح نظارتی است، پس از آن برخی از پاکسازی ها ممکن است و یا اقدامات اصلاحی انجام دهید.

اگر کمتر است، جایگزینی ممکن است لازم باشد "هیچ اقدامی نکنید، زیرا تیم پژوهش ممکن است مایل به ارزیابی رسانه های دیگر زیست محیطی و سطح نظارتی خود باشد .

در نهایت، ترکیب سوال مطالعات با اقدامات جایگزین برای ایجاد یک تصمیم بیانیه ای برای مثال اول، این بیانیه تصمیم گرفته می شود : تعیین اینکه آیا سطح متوسط از آلاینده های زیست محیطی در محیط B بیش از سطح تنظیم کننده C است و نیاز به اصلاح دارد "در بیانیه ای که تصمیم گیری چند لایه ای لازم باشد پس دولت:دخیل است" اگر نه، تعیین اینکه آیا سطح حداکثر آلاینده های زیست محیطی در سطح متوسط Dبیش نظارتی Eو نیاز به اصلاح باشد ممکن است انجام گردد .

**C! شناسایی اولیه:** شناسایی اطلاعات مورد نیاز جهت تصمیم گیری لازم است .نهادها ممکن است شامل اندازه گیری)به عنوان مثال، از ویژگی های فیزیکی و شیمیایی(منابع داده )تاریخی،(سطح اقدام قابل اجرا، و یا اثرات نگرانی های بهداشتی باشد .

شناسایی و لیست منابع اطلاعات (به عنوان مثال، داده های قبلی، سوابق تاریخی، راهنمایی تنظیم کننده، تشخیص حرفه ای، کلمات مناسب ، و داده های جدید). ارزیابی کیفی که آیا هر گونه اطلاعات موجود برای مطالعه مناسب است .چنین داده هایی به لحاظ کمی بعداً" مورد بررسی قرار می گیرد.شناسایی اطلاعات مورد نیاز برای ایجاد حدود اقدام .تعریف پایه ای برای تنظیم سطح اقدام که ممکن است در آستانه و یا بر اساس مقررات استانداردها ، و یا ممکن است از ملاحظات موضوع خاص)به عنوان مثال، تجزیه و تحلیل ریسک مشتق شده باشد .تعیین تنها معیار ی که برای تنظیم مقدار عددی استفاده خواهد شد.سطح اقدام عددی بعد از تعیین واقعی خواهد شد .

و تایید می کنند که برای ارائه اطلاعات لازم روش های اندازه گیری مناسب وجود داشته باشد (به عنوان مثال، روش تحلیلی که برای پارامترها و یا آلاینده های مورد توجه وجود دارد و آنها برای ماتریس نمونه مناسب هستند). پتانسیل موجود برای تداخلات ماتریسی ، با توجه به نمونه ها و روش تحلیلی دخیل در آن

را در نظر بگیرید. اطمینان حاصل شود که محدودیت های روش (به عنوان مثال، حد تشخیص، حد سنجش، حد گزارش) برای هر دو ماتریس (به عنوان مثال، آب، فاضلاب، آب های زیرزمینی، شیرابه، خاک، رسوب، زباله های خطرناک، نوشیدن) و پارامتری که اندازه گیری می شود مناسب است. اطمینان حاصل شود که یک آزمایشگاه جهت انجام آنالیز در دسترس است. ظرفیت آن، مدت زمان صرف شده، محصولات داده شده، و هزینه تعیین گردد. این اطلاعات به عنوان اطلاعات اولیه جهت تصمیم گیری لازم است.

**د. شناسایی محدودیت های مورد مطالعه:** شناسایی، هر دو منطقه جغرافیایی و بازه زمانی همچنین، تعریف مقیاس تصمیم گیری که تصمیم اعمال خواهد شد. شناسایی کوچکترین، زیر مجموعه از مناسب ترین داده های کل جمعیت که تصمیم گیری خواهد شد. این زیر مجموعه می تواند در مرزهای فضایی یا زمانی باشد. به عنوان مثال، در حالی که مرز فضایی می تواند یک سایت AC-30 باشد، نمونه ممکن است از جمع آوری و تصمیمات اتخاذ شده برای هر 50 فوت مربع شبکه ای، مانند مربع کشیده شده روی نقشه سایت باشد. همچنین، در حالی که مرز زمانی این موضوع ممکن است در طول مدت یک رویداد طوفان باشد، نمونه ممکن است جمع آوری و تصمیم گیری برای افزایش H-2 در آن رویداد ساخته شده باشد. این نوع مطالعه ممکن است در تصمیم گیری برای ساخت فاضلاب های سطحی توسط ساختار عبور که برای اولین بار از جریانی که بیشترین بار مواد مغذی را شامل شود اما لزوماً انجام جریان پیک ممکن است نباشد.

شناسایی هر گونه محدودیت های کاربردی در جمع آوری داده ها، شناسایی هر گونه مسائل تدارکاتی که ممکن است با جمع آوری داده ها تداخل داشته باشد، از جمله شرایط فصلی، تغییرات روزانه، شرایط هواشناسی، شرایط دسترسی، در دسترس بودن پرسنل، زمان، تجهیزات، بودجه پروژه، حدود قانونی، روش تحلیلی مناسب، تداخلات ماتریس، محدودیت تشخیص، حدود گزارش، محدودیت دسترسی به سایت، و تخصص.

**E. یک قاعده تصمیم گیری در حال توسعه:** تعریف پارامتر مورد توجه، مشخص کردن حدود کاری،

و یکپارچه سازی خروجی از مراحل قبلی که تعریف منطقی برای انتخاب یکی از اقدامات جایگزین را توصیف می کند. قانون تصمیم گیری ممکن است جایگزین کردن اطلاعات مشخص برای تمایل دقت به شرح زیر باشد:

اگر فاکتور مورد توجه در مقیاس تصمیم گیری بیشتر از حد اقدام است، اقدام جایگزین، در غیر این صورت اقدام جایگزین B را انجام دهید .

فاکتور مورد توجه اندازه گیری توصیفی (به عنوان مثال، مقدار لحظه، متوسط، میانه، و یا نسبت) که مشخصه ای مشخص (به عنوان مثال، حد کلسیم در آب، در سطح PCB در خاک، حد رادون در هوا) است که تصمیم گیری در مورد جامعه آماری را تحت تاثیر تصمیم بالقوه (به عنوان مثال، رودخانه ها و یا جریان در یک حوزه خاص، عمق مشخص از خاک در مرز سایت، و یا در زیر زمین و یا فضایی در یک منطقه شهری) می دانند.

مقیاس کوچکترین تصمیم گیری، زیر مجموعه های مناسب برای تصمیم گیری هستند که جداگانه بحث خواهد شد (به عنوان مثال، هر بخش جریان / مایل رودخانه، هر مربع یک شبکه شناخته شده را بر روی نقشه سایت، هر بخش از شهرستان محدوده X، Y، و یا Z شهرستان) است . سطح اقدام مقدار پارامتر مورد توجه که معیار انتخاب در میان اقدامات جایگزین (به عنوان مثال، یک استاندارد جریان برای حفاظت از زندگی آبزیان را فراهم می کند)، منتشر شده است استاندارد نظارتی، و یا یک سطح مرتبط با اثرات سلامت ، اقدام جایگزین را ترجیح داده است اگر بیش از سطح اقدام است (به عنوان مثال، آغاز کنترل منبع ناپوینت ، آغاز پاکسازی خاک تا عمق مشخص، و یا توزیع اطلاعات فنی به صاحبان اموال). عدم انطباق با حد اقدام فرضیه جایگزین است). در هر دو صورت اقدام جایگزین را می توان بدون اینکه قانون تصمیم گیری اعتبار کمتری داشته باشد با (A) نشاندار کرد .

اگر بیش از سطح اقدام است اقدام جایگزینی B ترجیح داده می شود. (به عنوان مثال، ادامه نظارت معمول،

خروج از خاک در محل، و یا ارائه خلاصه ای از فعالیت داده‌های جمع آوری شده را به توسعه دهندگان بالقوه). مطابق با حد اقدام، فرضیه ی صفر است که به طور کلی جایگزین هیچ عمل یا شرایط پایه نمی گردد) در هر دو صورت اقدام جایگزین را می توان بدون اینکه قانون تصمیم گیری اعتبار کمتری داشته باشد با B نشاندار کرد .

**F: محدودیت مشخص در خطاهای تصمیم گیری:** ایجاد محدودیت، خطای تصمیم گیری است که تصمیم گیرنده را متحمل خواهد کرد. استفاده از این محدودیت برای ایجاد اهداف عملکردی برای طراحی فعالیت جمع آوری داده ها که محدودیت آن بر اساس نتایج حاصل از اتخاذ تصمیم اشتباه بوده است .

تصمیم گیرندگان علاقه مند به دانستن حالت واقعی برخی از ویژگی های محیط زیست می باشد. داده های زیست محیطی تنها می تواند تخمینی از این حالت درست باشد ، بنابراین تصمیم گیری بر اساس داده های زیست محیطی که در برخی از مواقع میزان خطا است. هدف این است که داده‌های جمع آوری شده که احتمال تصمیم گیری را کاهش می دهد طراحی و به سطحی برسد که برای تصمیم گیرنده قابل قبول باشد. منابع عدم قطعیت شامل خطای طراحی نمونه و خطای اندازه گیری؛ هنگامی که ترکیب آنها نشان دهنده مجموع خطای مورد مطالعه است.

خطای طراحی نمونه ، خطای ذاتی در استفاده از بخشی از جمعیت برای نشان دادن کل جامعه است. که غیر عملی است، به عنوان مثال، برای اندازه گیری و ثبت غلظت آنالیت در هر نقطه در یک جریان مداوم به جای آن، غلظت آنالیت اندازه گیری شده و فواصل زمانی برای نشان دادن این زنجیره غلظت آنالیت به خوبی تعریف شده است .

خطای اندازه گیری روند خطای ذاتی در اندازه گیری است. و اندازه گیری سیستم سطح مولکولی، مقدار آنالیت در نمونه ای که اندازه گیری می کند نیست. که آن را شاخص اندازه گیری مقدار (به عنوان مثال،

مقدار طول موج خاصی از نور جذب شده توسط نمونه، تغییر در رسانایی محلول حاوی آنالیت، و یا (مقدار آنالیت) در شکل گاز یا یونیزه که از طریق یک غشاء می‌گذرد.

استفاده از داده‌ها، یکی از شرایط محیط زیست (فرضیه صفر ( $H_0$ )) و شرایط جایگزین را انتخاب کنید فرضیه جایگزین ولز. (یک خطای تصمیم‌گیری زمانی رخ میدهد که تصمیم‌گیرنده که فرضیه صفر برای آن درست است خطا تصمیم‌گیری (false positive) و یا نتواند فرضیه صفر را هنگامی که کاذب است رد کند (خطا تصمیم‌گیری منفی کاذب) را رد می‌کند.

فرضیه صفر که معمولاً به عنوان شرایط پایه تصور می‌شود در صورت عدم وجود شواهد درست برعکس اصلاح می‌شود. در هر دو صورت شرط، به عنوان فرضیه صفر انتخاب شده ممکن است، اما اگر فرضیه صفر با دقت انتخاب شده است می‌توان آن را در برابر خطای تصمیم‌گیری با توجه به عواقب نامطلوب محافظت که تصمیم‌گیرنده گرفته، دانست.

در حالی که احتمال خطای تصمیم‌گیری هرگز به طور کامل حذف نمی‌شود، آن را می‌توان با طرق مختلف، از جمله جمع‌آوری تعداد زیادی از نمونه‌ها (با کنترل خطای نمونه‌گیری طراحی شده)، آنالیز نمونه‌های فردی با چند بار بررسی، و یا با استفاده از روشهای دقیق‌تر آزمایشگاهی (کنترل خطای اندازه‌گیری کنترل نمود). (طرح نمونه‌گیری بهتر نیز می‌تواند برای جمع‌آوری اطلاعات که با دقت بیشتری توسعه یافته و جمعیت مورد توجه را نشان‌دار کرد. در هر مطالعه، روش‌های مختلف برای کنترل خطا در تصمیم‌گیری، بسته به منبع، از بزرگترین اجزای خطای تصمیم‌گیری‌ها در مجموعه داده‌ها و سهولت کاهش چنین اجزایی استفاده کنید.

کاهش احتمال ایجاد اشتباهات تصمیم‌گیری به طور کلی هزینه مطالعه را افزایش می‌دهد. در بسیاری از موارد، با این حال، برای کنترل خطای تصمیم‌گیری در محدوده بسیار کوچک برای رفع نیازهای تصمیم‌گیرنده لازم نیست. اگر پیامدهای اشتباهات تصمیم‌گیری جزئی هستند، تصمیم‌گیری منطقی را می‌توان

بر روی داده های نسبتا خام انجام داد. از سوی دیگر، اگر پیامدهای اشتباهات تصمیم گیری شدید هستند، تصمیم گیرنده برای کنترل طراحی شده و نمونه برداری اندازه گیری را در محدوده بسیار کوچک می تواند انجام دهد .

کیفیت داده ها بر اساس عواملی مانند دقت، بایاس ، معرف بودن، تکمیل، و مقایسه در نظر گرفته شده است . دقت، بایاس ، و تکمیل را می توان برای سیستم اندازه گیری (میدانی و آزمایشگاهی) استفاده نمود . اکثر آزمایشگاه های تحلیلی این عوامل کمیت سیستم و دقت آزمایشگاهی را می توانند با آنالیز تکرار آزمایشگاه برآورد نمایند . گرایش آزمایشگاه با استانداردهای آنالیز و اضافات شناخته شده است ، و (PE) نمونه ارزیابی عملکرد می تواند برآورد شود . هیچ سیستم رایج در محل به منظور برآورد بایاس درست وجود ندارد . حوزه کاری و تکمیل آزمایشگاه می تواند با مقایسه تعداد نتایج تحلیلی توسط آزمایشگاه با تعداد نتایج تحلیلی مشخص شده در نمونه طراحی شده و ارائه شده برآورد گردد . معرف آزمایشگاهی و مقایسه شامل روش تحلیلی ، استفاده می شود و عملکرد آزمایشگاه در مقایسه با کسانی که از آزمایشگاه های دیگر هستند ) که معمولا " کمی نشده اند مطالعه می گردد.

دقت، بایاس ، معرف، تکامل، و مقایسه می تواند برای نمونه آماده شده استفاده شود . دقت نشان می دهد که چگونه نزدیکی این نمونه نشان دهنده کل جمعیت است . بایاس نشان می دهد ، چگونگی درستی این نمونه آماده شده نشان دهنده کل جمعیت است . معرف نشان می دهد که تا چه اندازه نمونه طراحی شده نماینده ای از کل جمعیت است . تکمیل نشان می دهد که چگونه نمونه طراحی شده به خوبی نشان دهنده جمعیت کامل است . مقایسه تشابه نمونه طراحی شده با نمونه دیگر برای شرایط مشابه را نشان می دهد . هیچ یک از اینها معمولا اندازه گیری نمی شود . در حالی که فاکتورهای اطلاعات با کیفیت برخی از بینش ها به خطاهای اندازه گیری نمونه ارائه شده ، آنها اشتباهات نمونه طراحی شده را نشان نمی دهد . این خطا

ها افزودنی هستند، پس اگر دقت  $\pm 90$  بود، بایاس بود  $\pm 90$  ، و معرف  $\pm 90$  درصد، عدم قطعیت ترکیب می تواند تا  $\pm 27$  برسد

از آنجا که اکثر خطاها غیرقابل اندازه گیری است، معمولاً یک مطالعه برای حفظ تعادل خطاهای تصمیم گیری قابل قبول با هزینه ها طراحی شده است که این مطالعه حاضر قابل قبول است.

G. **بهینه سازی طراحی برای جمع آوری**: شناسایی بسیاری طرح های منابع موثر برای مطالعه حاضر که به DQOs دست یابد. استفاده از روش های آماری برای توسعه طرح جایگزین جمع آوری اطلاعات و ارزیابی بهره وری در رفع DQOs به منظور توسعه طراحی بهینه مطالعه حاضر، ممکن است لازم باشد از طریق این مرحله کار پس از بازبینی بیش از یک بار مراحل قبلی روند ادامه یابد .

بررسی خروجی های DQO و داده های زیست محیطی موجود، توسعه اطلاعات در مورد مجموعه جایگزین طرح به طور کلی، و تدوین و فرموله کردن عبارات ریاضی مورد نیاز برای حل مسئله برای همه اطلاعات جایگزین مجموعه طرح طراحی شده است. سه عبارت ریاضی زیر توسعه یافته است:

یک روش برای آزمون این فرضیه آماری و فرمول حجم نمونه که مربوط به روش (به عنوان مثال، آزمون  $t$ ) ، مدل آماری است که رابطه مقدار اندازه گیری به مقدار "واقعی را توصیف می کند) این مدل اغلب مقدار اندازه گیری خطا یا بایاس موجود را توصیف می کند. و تابع مقداری که مربوط به تعداد نمونه ها به هزینه کل نمونه گیری و تجزیه و تحلیل است می باشد .

حجم نمونه بهینه که برآوردی از DQOs برای هر گونه اطلاعات مجموعه جایگزین طرح را انتخاب کنید . با استفاده از عبارات ریاضی فوق، حجم نمونه بهینه DQOs که برآورد شده را محاسبه کنید. اگر هیچ محدودیتی در طرح خطاهای تصمیم در بودجه یا محدودیت های دیگر وجود نداشته باشد ، یک یا چند تا از محدودیت ها را با آرامش، برای مثال، افزایش سهم نمونه برداری و آنالیز ، افزایش عرض منطقه عدم قطعیت، افزایش نرخ تصمیم خطا قابل تحمل، بخش دیگر محدودیت های پروژه (به عنوان مثال، برنامه) یا



تغییر مرزهایی که این امکان وجود دارد برای کاهش هزینه های نمونه گیری و آنالیز با تغییر و یا حذف گروه که نیاز به تصمیم گیری های جداگانه دارد بردارید .

بسیاری از منابع موثر طرح اطلاعات مجموعه که برآورده تمام DQOs و جزئیات کاربردی مستند سازی و فرضیات نظری طراحی شده را انتخاب و در طرح نمونه گیری و آنالیز انتخاب کنید.

۱۰۳۰ E

### چک کردن صحت آنالیز ها:

روش های زیر برای چک کردن صحت آنالیز به طور خاص برای نمونه های آب با آنالیز نسبتا کامل اعمال می شود (به عنوان مثال، pH، هدایت، کل مواد جامد محلول (TDS)، و آنیون های عمده و به طور کلی ترکیبات کاتیونی) کیفیت آب را نشان می دهد. این چک ها نیازی به آنالیز اضافی آزمایشگاهی ندارد. شامل سه محاسبه TDS و هدایت و اندازه گیری ترکیبات است. مجموع غلظت ترکیبات (میلی گرم در هر لیتر) برای محاسبه به شرح زیر است: TDS:

$$\text{Total dissolved solids} = 0.61(\text{HCO}_3^- \text{ alkalinity}^*) + \\ 0.6(\text{CO}_3^{2-} \text{ alkalinity}) + 0.17(\text{OH}^- \text{ alkalinity}) + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \\ \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{F}^-$$

(توجه: اگر pH کمتر از ۹٫۰ است، هدایت یونی هیدروکسیل ناچیز است اگر PH بیشتر از ۵٫۰، رسانش یونی هیدروژن ناچیز است)

محاسبه هدایت الکتریکی با استفاده از روش در بخش B ۲۵۱۰ آمده است .

### ۱۰. بالانس آنیون-کاتیون :

مجموع آنیون و کاتیون (بیان شده بر حسب میلی اکی والان در لیتر) باید همه در حالت تعادل الکتریکی خنثی باشند چون آب قابل شرب می باشد. این آزمون بر اساس درصد اختلاف قابل قبول می باشد .

$$\% \text{ difference} = 100 \times \frac{\sum \text{ cations} - \sum \text{ anions}}{\sum \text{ cations} + \sum \text{ anions}}$$

معیارهای معمولی برای پذیرش به شرح زیر است:

Anion Sum meq/L	Acceptable Difference
0-3.0	±0.2 meq/L
3.0-10.0	±2%
10.0-800	5%

## ۲. اندازه گیری TDS = محاسبه TDS

غلظت TDS اندازه گیری شده باید بزرگتر از مقدار محاسبه ای باشد، این ممکن است به خاطر این باشد که در محاسبه ممکن است یک عامل مهم مؤثر بر آن را شامل نشود. اگر مقدار اندازه گیری شده کوچکتر است، پس هر دو مجموع یون بالاتر و مقدارهای اندازه گیری شده مشکوک هستند. و نمونه باید دوباره انجام گردد. اگر غلظت TDS اندازه گیری شده بیش از ۲۰ درصد بالاتر از مقدار محاسباتی است، و سپس مجموع یون زیاد مشکوک نیست. ترکیبات انتخاب شده باید دوباره آزمون گردد.

مقادیر قابل قبول به شرح ذیل می باشد.

$$1.0 < \frac{\text{measured TDS}}{\text{calculated TDS}} < 1.2$$

## ۳. اندازه گیری EC = محاسبه EC

اگر هدایت الکتریکی محاسباتی بزرگتر از هدایت الکتریکی اندازه گیری شده باشد، آنالیز آنیون یا آنالیز کاتیون را که از مجموع بالاتر است را مجدداً تکرار نمایید و اگر کوچکتر است، دوباره مجموع

پایین تر آنالیز آنیون یا آنالیز کاتیون ها را انجام دهید .

نسبت قابل قبول به شرح زیر است

$$0.9 < \frac{\text{calculated EC}}{\text{measured EC}} < 1.1$$

#### ۴ . هدایت اندازه گیری شده و مجموع یونها

مجموع آنیون و کاتیون هر دو تقریباً باید با نسبت ۱۰۰ / ۱ از مقدار EC اندازه گیری شده باشد اگر

مجموع آنها این معیار را برآورده نمی کند، پس آنالیز مشکوک است و باید دوباره انجام شود .

معیار های قابل قبول به شرح ذیل می باشد

$$100 \times \text{anion (or cation) sum, meq/L} = (0.9 - 1.1) \text{ EC}$$

#### ۵ . محاسبه TDS با هدایت الکتریکی

اگر نسبت TDS محاسبه ای با هدایت کمتر از ۰/۵۵ است ، پس مجموع یونهای کمتر مشکوک را دوباره آنالیز

نمایید . و اگر نسبت بیش از ۰,۷ است، پس مجموع آنیون یا آنالیز کاتیون بیشتر مشکوک است. دوباره آن را

آنالیز کنید . اگر مجموع آنالیز آنیون یا کاتیون کمتر شد بعد از دوباره، پس روش آنالیز را تغییر دهید، چون

غلظت قابل توجهی از یک جزء اندازه گیری نشده (به عنوان مثال، آمونیاک یا نیتريت) ممکن است در آن تاثیر

بگذارد . اگر میزان یونهای کلسیم و سولفات کم است ، پس TDS ممکن است به بالاتر از ۰,۸ برابر EC برسد

معیار قابل قبول به شرح زیر است:

$$\text{calculated TDS/conductivity} = 0.55 - 0.7$$

#### ۶ . اندازه گیری TDS با EC

نسبت TDS اندازه گیری شده با EC باید بین ۰,۷ - ۰,۵ در صورتی که خارج از این حدود باشد  
، TDS و یا EC اندازه گیری شده مشکوک است و باید دوباره آنالیز گردد . شرح کامل تری از چک  
کردن QC در بالا به چاپ رسیده است.



شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

معاونت نظارت بر بهره برداری

دفتر نظارت بر بهداشت آب و فاضلاب

## دستورعمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب

قسمت چهارم

تهیه شده در تیرماه ۱۳۹۴

## اعضای تدوین دستورعمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب

رئیس :

سمت و/ یا نمایندگی

فرهاد پور، ژاله

کارشناس کنترل کیفیت شرکت مهندسی آبفای کشور

دبیر:

باغبان، مهتاب

رئیس گروه کنترل کیفیت و بهداشت آب استان تهران

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا )

امیدوار مطلق مریم

کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای خراسان رضوی

حاجیلاری، فاطمه

مسئول آزمایشگاه های آب و فاضلاب شرکت آبفا آذربایجان غربی

حبیب نیا، آزاده

کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای خراسان رضوی

دادفر نژاد، آرزیتا

رییس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفا اهواز

طاقانی، عبدالله

کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای گلستان

طباطبایی، آمنه

کارشناس آزمایشگاه شرکت آبفا جنوب شرقی استان تهران

گرکانی، بیتا

کارشناس آزمایشگاه شرکت آبفا استان البرز

مظفری، زهره

کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفا اهواز

شایان ذکر است ضمن تشکر ویژه از زحمات سرکار خانم دکتر فاطمه حاجیلاری و جناب آقای دکتر عبدالله طاقانی

و عهده دار مکاتبات این دستور عمل سرکار خانم مهندس مریم امیدوار ([maryamomidvar@ymail.com](mailto:maryamomidvar@ymail.com))

می باشند.

## مقدمه

هدف از تدوین این دستورالعمل شرح فرایند های آماری و تجزیه و تحلیل نتایج آزمون های آب وفاضلاب شامل دامنه های گسترده آب ها که خود شامل آب های سطحی، زیر زمینی، آب های شور، آب های خانگی و صنعتی ، خنک کننده ها، آب دیگ بخار و فاضلاب های صنعتی و خانگی تصفیه شده و تصفیه نشده کاربرد دارد. در درک و شناخت واحد های آب و فاضلاب و مدیریت حوضچه های آبریز، روش های تجزیه ای بر اساس اجزای تشکیل دهنده آب و نه براساس نوع آب طبقه بندی می شوند.

وقتی که روش های مناسب دیگری برای نمونه های با ترکیبات متفاوت ضروری باشد یک روش پایه برای انتخاب مناسب ترین روش ممکن جایگزین می شود. تلاش زیادی انجام گرفته است تا این روش ها برای موارد عمومی بکار گرفته شوند. به عنوان مثال در موارد خاص که نمونه ها دارای غلظت های بالا و یا ترکیبات غیر معمول از آنالیت باشند، اصلاح روش و جایگزینی با یک روش دیگر که مناسبتر است، ضروری می باشد. در این صورت آنها باید ماهیت اصلاح روش را هنگام گزارش نتایج به سادگی بیان کنند .

پروسه های مشخصی برای استفاده با لجن فعال و رسوبات در نظر گرفته شده است. در اینجا مجددا تلاش شده که متد های ارائه شده با کاربرد وسیع امکان پذیر گردد. با این حال این روش ها ممکن است نیاز به اصلاح داشته باشند و یا برای لجن های فعال شیمیایی ، مایعات و یا نمونه های دیگر با ترکیب بسیار غیر معمول ، نامناسب باشد. اغلب این روش ها توسط سازمان های نظارتی تایید شده است. به طور کلی سازمان های نظارتی ممکن است روش هایی را که بدون تصویب، اصلاح شده باشند را نپذیرند.

این روش ها شامل آنالیز مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب نمی شود. کمیته انجمن امور آب آمریکا (۱) (American Water Works Association committees) استاندارد های لازم برای مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب را تدوین می کند.

آزمایشگاه هایی که تمایل به تولید نتایج تجزیه ای با کیفیت شناخته شده (مثلا نتایجی که دقت ، صحت و عدم قطعیت را نشان می دهد) داشته باشند. باید فرآیندهای کنترل کیفیت (QC) را به طور مداوم بکار گیرند. این دستورالعمل (بخش ۱۰۰۰ استاندارد متد آب و فاضلاب ۲۰۱۲) مروری دقیق از کنترل کیفیت فرآیند های مورد استفاده در روش های استاندارد ، استاندارد آب و فاضلاب را فراهم می کند.

#### ۱۰۴۰- توسعه و ارزیابی روش

##### A . ۱۰۴۰ . مقدمه

اگرچه روش های استاندارد از طریق تعدادی از منابع رسمی ملی در دسترس است، در مواقعی ممکن است نتوان از آن استفاده کرد و یا در مواردی ممکن است روش استاندارد برای اجزا یا ویژگی هایی وجود نداشته باشد بنابراین در این موارد نیاز به توسعه روش می باشد. توسعه روش مجموعه ای از فرایندهای تجربی طراحی شده برای اندازه گیری مقدار معلومی از یک جزء در ماتریس های مختلف در آنالیزهای شیمیایی، و یا یک ویژگی معلوم (به عنوان مثال بیولوژیکی یا سم شناسی) از ماتریس های متفاوت می باشد.

##### B . ۱۰۴۰ . صحت گذاری روش

خواه یک روش توسط تحقیقات انجام شده مورد پذیرش قرار گرفته باشد ، یا یک روش موجود برای پاسخگویی به نیاز خاصی اصلاح شده باشد باید در سه مرحله صحت گذاری شود. تعیین دقت و صحت تک اپراتوری، انجام آزمون روی نمونه مجهول مستقل، و تعیین استواری روش.



## ۱. مشخصه های تک اپراتور

در این بخش از مرحله صحه گذاری بایستی حد تشخیص روش (MDL - Method Detection Level) همانطوری که در بخش ۱۰۳۰ آمده است ، گرایش (bias) روش (خطای سیستماتیک روش) دقت قابل حصول توسط یک اپراتور (خطای تصادفی معرفی شده در استفاده از روش) محاسبه شود. برای این کار باید حداقل تعداد ۷ و ترجیحا ۱۰ یا بیشتر از نمونه محلول استاندارد در غلظت های مختلفی از ماتریس که ممکن است مورد استفاده قرار گیرد، آنالیز شود. از یک غلظت در محدوده MDL و یا کمی بالاتر و از آن و غلظت دیگری در محدوده های نسبتا بالا استفاده کنید بطوریکه تمامی گستره غلظت هایی را که در این روش کاربرد دارد در بر گیرد.

استفاده از چند غلظت در تعیین دقت و صحت، ارتباط بین ویژگی های این روش را با غلظت ماده ، ویژگی سمی بودن ماده ، یا فاکتور بیولوژیکی ماده مشخص می کند. این ارتباط ممکن است ثابت ، خطی، یا منحنی شکل باشد که یک مشخصه مهم از روش است که بایستی به وضوح شرح داده شود. جدول i: ۱۰۴۰ محاسبه صحت و دقت برای یک غلظت در یک ماتریس واحد که از ۸ بار تکرار آزمون یک استاندارد با غلظت مشخص ۱,۳۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمده است را نشان می دهد.

(گرایش) برابر است با  $0,49/8 = 0,06$  میلی گرم بر لیتر و دقت برابر است با جذر  $\sqrt{0,03336} = 0,18$  یا ۰,۲۳۳۵ میلیگرم بر لیتر ( توجه کنید که مانند محاسبه انحراف استاندارد است)

## ۱. آنالیز نمونه مجهول

در این گام از روش های صحه گذاری نیاز به استفاده از استانداردهایی است که مقدار آن برای آزمایش کننده مجهول است. هر نمونه مجهول را چندین بار و با استفاده از روش استاندارد آنالیز می کنیم. متوسط میزان بدست آمده باید در حدود سه برابر انحراف استاندارد (S) میانگین مقادیر استاندارد و ترجیحا در حدود ۲s باشد.

با استفاده از مواد خریداری شده با درجه خلوص آزمایشگاهی یا استاندارد های موجود در موسسه ملی استاندارد و فن آوری (NIST) ، مقدار مجهول را از طریق نتایج دیگر پرسنل آزمایشگاه نیز بدست می آوریم .در صورت در دسترس بودن آزمونهای مهارت حرفه‌ای مانند EPA-Cincinnati برای جزء مورد نظر ،ارزیابی عملکرد نمونه ها از آن طریق بسیار مفید است.

## ۲. استواری روش

تست استواری که آخرین مرحله صحه گذاری است ، یعنی ثابت ماندن نتایج حاصله ، در صورت تفاوت مراحل انجام روش اگر روشی به عنوان یک روش استاندارد یا مرجع پیشنهاد می شود تعیین استواری روش به عنوان یکی از ویژگی های روش بسیار حائز اهمیت است. تست استواری اگر بطور صحیح انجام شود به مراحل اشاره می کند که سختگیری در آن زیاد بوده و در مواردی اندکی انحراف هم مجاز است.

انجمن عالی رتبه شیمیدانان برای این تست یک روشی را پیشنهاد کرده اند که در آن برای تعیین اثر هفت مرحله متفاوت در یک روش آزمون ، از هشت آنالیز جداگانه می توان استفاده کرد. برای نشان دادن فرض کنید تاثیر تغییر فاکتورهای جدول ۱۰۴۰ii باید تعیین گردد. فاکتور های اسمی را با حروف بزرگ A تا G و متغیرها را با حروف متناظر کوچک مشخص کنید. سپس جدولی از فاکتور ها مانند جدول ۱۰۴۰iii تنظیم نمایید.

اگر ترکیب ۱ مورد آنالیز قرار گیرد نتیجه می شود S . اگر ترکیب ۲ مورد آنالیز قرار گیرد نتیجه می شود t ، به همین ترتیب تا اینکه ۸ ترکیب مورد آنالیز قرار گیرد. برای تعیین اثر تغییر دادن یک فاکتور ، ۴ نتیجه فاکتور های اسمی (همه حروف بزرگ) و چهار مورد که در آن متفاوت بوده (همه حروف کوچک) را پیدا و میانگین هر دو گروه را مقایسه کنید. به عنوان مثال برای مقایسه ،تاثیر تغییر C به c از نتایج  $(s+u+w+y)/4$  و  $(t+v+x+z)$  استفاده کنید. تمامی هفت جفت را برای بدست آوردن هفت تفاوت محاسبه کنید ، که پس از رتبه بندی می توان دسته هایی که اثرات قابل توجهی در نتایج دارند را مشخص کرد. اگر تفاوت مهمی وجود ندارد ،

میانگین و انحراف استاندارد ۸ نتیجه از S تا Z را محاسبه کنید. انحراف استاندارد یک تخمین واقع بینانه‌ای از دقت روش است. این طراحی تاثیرات اصلی را بررسی می کند، نه اثرات متقابل (برهمکنش) را.

TABLE 1040:I. دقت و گرایش برای یک غلظت در یک ماتریس

Result mg/L	Difference (- 1.30)	Squared Difference
1.23	-0.07	0.0049
1.21	-0.09	0.0081
1.30	0.0	0.0
1.59	0.29	0.0841
1.57	0.27	0.0729
1.21	-0.09	0.0081
1.53	0.23	0.0529
1.25	-0.05	0.0025
Sum	0.49	0.2335

TABLE 1040:II. تنوع فاکتور ها برای تعیین پایداری روش

Factor	Nominal	Variation
Mixing time	10 min	12 min
Portion size	5 g	10 g
Acid concentration	1M	1.1M
Heat to	100°C	95°C
Hold heat for	5 min	10 min
Stirring	yes	no
pH adjust	6.0	6.5

TABLE 1040:III. ماتریس عامل برای تعیین پایداری روش

Factor value	Combinations							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A or a	A	A	A	A	a	a	a	a
B or b	B	B	b	b	B	B	b	b
C or c	C	c	C	c	C	c	C	c
D or d	D	D	d	d	d	d	D	D
E or e	E	e	E	e	E	e	E	e
F or f	F	f	f	F	F	f	f	F
G or g	G	g	g	G	g	G	G	g
Result	s	t	u	v	w	x	y	z

SOURCE: YODEN, W.J. & E.H. STEINER. 1975. Statistical Manual of AOAC. Assoc. Official Analytical Chemists, Washington, D.C.

۴.۴ آزمون هم ارزی

بعد از صحه گذاری یک روش جدید با روش هایی که در بالا به آن اشاره شد شاید احتیاطاً بهتر باشد روش را برای هم ارزی با روش استاندارد نیز آزمایش کرد، مگر اینکه هیچ روشی وجود نداشته باشد. برای این کاربرد حداقل سه غلظت با روش جایگزین شده با روش استاندارد آنالیز شود. در صورت وسیع بودن گستره غلظت ها غلظت های بیشتری را آزمایش کنید. هنگامیکه اولین سری آزمونها (۵ بار یا بیشتر) انجام شد از مراحل آماری زیر استفاده نمایید .

۱. توزیع داده ها را از نظر نرمال بودن بررسی کنید و در صورت لزوم داده ها را تغییر دهید (بخش B ۱۰۱۰)

۲ بر اساس انحراف استاندارد تخمینی مقدار مناسبی از نمونه را انتخاب کنید.

۳. واریانس دو روش را با استفاده از روش آماری آزمون  $F$ ، تجزیه و تحلیل کنید.

۴ . مقادیر میانگین دو روش را با استفاده از روش آماری آزمون student-t، تجزیه و تحلیل کنید.

توضیحی از هر کدام از روش های مطرح شده با تکنیک های اضافی و مثال هایی منتشر شده است. در مواردی که تعداد آنالیز ها زیاد باشد، محاسبات پیچیده می شود لذا آشنایی با روش های آماری پایه لازم است . فهرستی از روش های استاندارد، منابع و هم ارزی برای آنالیز آب در دسترس است.

#### 5. References

1. YOUNG, W.J. & E.H. STEINER. 1975. Statistical Manual of AOAC. Assoc. Official Analytical Chemists, Washington, D.C.
2. WILLIAMS, L.R. 1985. Harmonization of Biological Testing Methodology: A Performance Based Approach in Aquatic Toxicology and Hazard Assessment. 8th Symp. ASTM STP 891, R.C. Bahner & D.J. Hansen, eds. American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, Pa.
3. NATRELLA, M.G. 1963. Experimental Statistics. National Bureau of Standards Handbook 91, Washington, D.C.
4. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1983. Guidelines for Establishing Method Equivalency to Standard Methods. Rep. 600/8-83-037, Environmental Monitoring Systems Lab., Las Vegas, Nev.
5. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1994. Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants under the Clean Water Act. Final rule. 40 CFR Part 136; Fed. Reg. 59:20-4504.

#### C. ۱۰۴۰ آزمون مشارکتی

بعد از صحه گذاری یک روش جدید یا تغییر یافته باید تعیین شود که آیا لازم است روش بصورت یک روش استاندارد ارائه شود. مراحل تبدیل یک روش به شرایط استاندارد را آزمون مشارکتی می گویند. در این آزمون

،آزمایشگاه های مختلفی با استفاده از یک روش آزمون استاندارد، تعداد مشخصی نمونه را به منظور مشخص کردن گرایش و دقت روش در عمل، آزمایش می کنند .

در برنامه ریزی برای آزمون مشارکتی ، به موارد زیر توجه کنید: یک روش آزمون استاندارد که بطور دقیق نوشته شده باشد، تعداد متغیر ها و تعداد سطوحی که باید آزمایش شوند. از آنجایی که دقت روش با برآورد نمودن انحراف استاندارد تخمین زده می شود، که خود آن ناشی از منابع مختلف و متنوعی است، متغیر هایی که آن را تحت تاثیر قرار می دهند باید مورد آزمایش قرار گیرند. که ممکن است شامل ،آزمایشگاه، اپراتور ،دستگاه و محدوده غلظت باشد.

## متغیر ها

حداقل متغیر های زیر را آزمایش کنید:

آزمایشگاه : حد اقل سه آزمایشگاه مختلف ،اگر چه تعداد از آزمایشگاههای بیشتر تخمین بهتری از انحراف استاندارد ارائه می دهد.

دستگاه: اگر چه تفاوت در مدل و کارخانه سازنده می تواند به عنوان منابع خطا باشد ، حد اقل دو تکرار از هر غلظت رادر هر آزمایشگاه تست کنید.

اپراتور: برای تعیین دقت کلی، بین ۶ و ۲ آزمایشگر از هر آزمایشگاه

سطوح: اگر متد ایجاد شده نشان دهد که انحراف استاندارد نسبی ثابت است آزمون در سه سطح ،محدوده وسیعی از متد را پوشش می دهد ،اگر ثابت نبود استفاده از سطوح بیشتر بطور یکنواخت تمامی محدوده کاربردی را توسعه می دهد.

اگر تاثیرات ماتریسی مشکوک است، آزمون را در هر محیطی که روش در آن پیاده شده انجام دهید، اگر این کار عملی نیست از آب معرف مناسبی تا زمانی که در مشخصه های منتج از متد بیان شود، استفاده کنید.

### ۱. تعداد تکرارها

بعد از اینکه تعداد متغیرهایی که باید آزمایش شوند مشخص شد، تعداد تکرارها را با استفاده از فرمول زیر محاسبه کنید.

$$r > 1 + (30/P)$$

۲ = تعداد تکرار

$P$  = متغیرها

حد اقل تکرارها دو تا است. به عنوان مثال اگر سه سطح از یک ماده بایستی بصورت تک اپراتوری در ۶ آزمایشگاه با یک دستگاه آنالیز شود، سپس  $P$  بصورت زیر محاسبه می شود:

$$P = 3 * 1 * 6 * 1 = 18$$

و تعداد تکرارها است

$$r = 3 \text{ یا } 2,7 > + (30/18)$$

TABLE 1040:V. گرایش و دقت روش

Known Amount mg/L	Amount Found mg/L	CV (% Standard Deviation)	Bias %
4.3	4.8	12.5	11.5
11.6	12.2	10.2	5.6
23.4	23.8	5.4	1.9
32.7	33	4.5	0.9

TABLE 1040:IV. نتایج آزمون مشارکتی

Laboratory	Result mg/L	Experimental $x \pm s$	Deviation	
			From Known	From Grand Average
1	32.7	34.7±1.8	2.0	1.7
	35.2			
	36.3			
2	32.6	33.3±0.6	0.6	0.3
	33.7			
	33.6			
3	30.6	31.2±1.0	-1.5	-1.8
	30.6			
	32.4			
4	32.6	33.0±0.8	0.3	0
	32.5			
	33.9			
5	32.4	32.6±0.8	-0.1	-0.4
	33.4			
	32.9			
$(\Sigma x)/n = 33$			$\Sigma = 1.3$	$\Sigma = -0.2$
$s = 1.5$				

### ۳. آزمون مشارکتی توضیحی

پنج آزمایشگاه چهار غلظت از یک ترکیب (۳،۴ و ۱،۶ و ۲۳،۴ و ۳۲،۷) را با دستور عمل های آنالیزی که در روش های ارابه شده آمده است با سه بار تکرار ارسال نموده اند. نتایج در جدول ۱۰۴ نشان داده شده است. (نتایج تنها برای یک غلظت نشان داده شده است) از آنجا که هیچ نتیجه پرتی مشاهده نشد (برای کنار گذاشتن نتایج پرت از روش ۴.B.۱۰ استفاده کنید) از همه داده ها استفاده کنید.

میانگین و انحراف استاندارد هر آزمایشگاه را با استفاده از هر ۱۵ نتیجه محاسبه کنید. اختلاف بین میانگین نتایج هر آزمایشگاه با میانگین نتایج میانگین های آزمایشگاه ها، گرایش قابل توجهی را نشان می دهد، همانطور که برای آزمایشگاه های ۱ و ۳ نشان می دهد. اختلاف بین میانگین نتایج میانگین آزمایشگاه ها با مقدار واقعی نشان دهنده گرایش روش است، به عنوان مثال، ۳،۳=۳۲،۷-۳۳ میلیگرم بر لیتر یا ۰،۹٪. انحراف استاندارد نسبی از میانگین نتایج آزمایشگاه ها (۱،۵ میلیگرم بر لیتر) ۴،۵ درصد است، که نشان دهنده دقت روش می باشد، و انحراف استاندارد (S) برای هر آزمایشگاه دقت هر اپراتور را نشان می دهد.

با توجه به جدول ۱۰۴۰۱۷، مجموع انحراف ها از مقدار واقعی برای آزمایشگاه ها برابر با ۱,۳ بنا بر این میانگین اختلاف ها (گرایش)  $1,3/5=0,26$  بود، که به ۰,۳ گرد می شود، که در واقع همان اختلاف بین میانگین نتایج میانگین آزمایشگاه ها با مقدار واقعی است.

برای هر چهار مجهول در این آزمایش، همانطور که غلظت ها کاهش می یابد، نتایج دلالت بر افزایش گرایش و کاهش دقت دارد. بنا بر این برای توصیف روش به طور رسمی، دقت می تواند با استفاده از فرمول خطی  $y=mx+b$  محاسبه شود.  $y$  انحراف استاندارد نسبی،  $m$  شیب خط،  $x$  غلظت، و  $b$  برابر است با انحراف استاندارد نسبی برای غلظت صفر. مقادیر یافته شده برای آزمون مشارکتی در جدول ۱۰۴۰:۷ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که روش قابل قبول است اگرچه غلظت های کمتر از تقریباً ۱۰ میلیگرم بر لیتر در آنالیز نیاز به مراقبت های بیشتری دارد.





شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور  
معاونت نظارت بر بهره برداری  
دفتر نظارت بر بهداشت آب و فاضلاب

## دستورعمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب

قسمت پنجم

تهیه شده در تیرماه ۱۳۹۴

## اعضای تدوین دستورعمل روش های کنترل کیفیت آزمون های شیمی آب

رئیس : سمت و/ یا نمایندگی

فرهاد پور، ژاله کارشناس کنترل کیفیت شرکت مهندسی آبفای کشور

دبیر:

باغبان، مهتاب رئیس گروه کنترل کیفیت و بهداشت آب استان تهران

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا )

امیدوار مطلق مریم کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای خراسان رضوی

حاجیلاری، فاطمه مسئول آزمایشگاه های آب و فاضلاب شرکت آبفا آذربایجان غربی

حبیب نیا، آزاده کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای خراسان رضوی

دادفر نژاد، آرزیتا رییس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفا اهواز

طاقانی، عبدالله کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفای گلستان

طباطبایی، آمنه کارشناس آزمایشگاه شرکت آبفا جنوب شرقی استان تهران

گرکانی، بیتا کارشناس آزمایشگاه شرکت آبفا استان البرز

مظفری، زهره کارشناس آزمایشگاه مرکزی شرکت آبفا اهواز

شایان ذکر است ضمن تشکر ویژه از زحمات سرکار خانم دکتر فاطمه حاجیلاری و جناب آقای دکتر عبدالله طاقانی

و عهده دار مکاتبات این دستور عمل سرکار خانم مهندس مریم امیدوار ([maryamomidvar@ymail.com](mailto:maryamomidvar@ymail.com))

می باشند.

هدف از تدوین این دستورالعمل شرح فرایند های آماری و تجزیه و تحلیل نتایج آزمون های آب وفاضلاب شامل دامنه های گسترده آب ها که خود شامل آب های سطحی، زیر زمینی، آب های شور، آب های خانگی و صنعتی ، خنک کننده ها، آب دیگ بخار و فاضلاب های صنعتی و خانگی تصفیه شده و تصفیه نشده کاربرد دارد. در درک و شناخت واحد های آب و فاضلاب و مدیریت حوضچه های آبریز، روش های تجزیه ای بر اساس اجزای تشکیل دهنده آب و نه براساس نوع آب طبقه بندی می شوند.

وقتی که روش های مناسب دیگری برای نمونه های با ترکیبات متفاوت ضروری باشد یک روش پایه برای انتخاب مناسب ترین روش ممکن جایگزین می شود. تلاش زیادی انجام گرفته است تا این روش ها برای موارد عمومی بکار گرفته شوند. به عنوان مثال در موارد خاص که نمونه ها دارای غلظت های بالا و یا ترکیبات غیر معمول از آنالیت باشند، اصلاح روش و جایگزینی با یک روش دیگر که مناسبتر است، ضروری می باشد. در این صورت آنها باید ماهیت اصلاح روش را هنگام گزارش نتایج به سادگی بیان کنند .

پروسه های مشخصی برای استفاده با لجن فعال و رسوبات در نظر گرفته شده است. در اینجا مجددا تلاش شده که متد های ارائه شده با کاربرد وسیع امکان پذیر گردد. با این حال این روش ها ممکن است نیاز به اصلاح داشته باشند و یا برای لجن های فعال شیمیایی ، مایعات و یا نمونه های دیگر با ترکیب بسیار غیر معمول ، نامناسب باشد. اغلب این روش ها توسط سازمان های نظارتی تایید شده است. به طور کلی سازمان های نظارتی ممکن است روش هایی را که بدون تصویب، اصلاح شده باشند را نپذیرند.

این روش ها شامل آنالیز مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب نمی شود. کمیته انجمن امور آب آمریکا (۱) (American Water Works Association committees) استاندارد های لازم برای مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب را تدوین می کند.

آزمایشگاه هایی که تمایل به تولید نتایج تجزیه ای با کیفیت شناخته شده (مثلا نتایجی که دقت، صحت و عدم قطعیت را نشان می دهد) داشته باشند. باید فرآیندهای کنترل کیفیت (QC) را به طور مداوم بکار گیرند. این دستورالعمل (بخش ۱۰۰۰ استاندارد متد آب و فاضلاب ۲۰۱۲) مروری دقیق از کنترل کیفیت فرآیند های مورد استفاده در روش های استاندارد، استاندارد آب و فاضلاب را فراهم می کند.

## ۱۰۵۰ بیان نتایج

### A. واحد ها

استاندارد متد از سیستم واحد های بین المللی (SI) استفاده می کند. واحد های غلظت برای نتایج شیمیایی و فیزیکی معمولاً بصورت واحد های جرم بر لیتر بیان می شود. مقادیر عددی در محدوده ۰,۱ تا ۹۹۹,۹ میلی گرم بر لیتر، برای مقادیر کمتر بصورت میکرو گرم بر لیتر ( $\mu\text{g/L}$ ) و اگر بیشتر باشد به صورت گرم بر لیتر ( $\text{g/L}$ )، که با مقادیر عددی بر این اساس تنظیم می شود. تمامی نتایج تحلیلی برحسب اعداد صحیح از ارقام بامعنی ثبت و گزارش می شود. (ببینید B).

### ۱. پرتوزایی

برای کسب اطلاعات در مورد نحوه گزارش نتایج پرتو شناختی به بخش D مراجعه کنید.

TABLE 1050.I اصطلاح هایی که معمولاً برای نشان دادن غلظت جرم استفاده می شود

Proportion	Value	Unit of Expression		
		w/v	w/w	v/v
Parts per hundred (%)	$10^{-2}$	g/dL	g/100 g	mL/dL
Parts per thousand ( $^0/_{100}$ )	$10^{-3}$	g/L	g/kg	mL/L
Parts per million (ppm)	$10^{-6}$	mg/L	mg/kg	$\mu\text{L/L}$
Parts per billion (ppb)	$10^{-9}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/kg}$	nL/L

Adapted from: MILLS, I., T. CVITAS, K. HOMANN, N. KALLAY & K. KUCHITSU. 1993. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K.

جرم

a. غلظت جرم: غلظت جرم بر حسب وزن بر حجم (w/v)، وزن بر وزن (w/w) و حجم بر حجم (v/v) می تواند بیان شود. واحد هایی که بطور معمول در استاندارد متد استفاده می شوند در جدول I: فهرست شده است.

بیشتر گزارش آزمون ها به شکل وزن به حجم گزارش می شوند، اما تعدادی ممکن است بصورت وزن به وزن بیان شوند. با توجه به اینکه آزمون ها معمولا برای شناسایی آنالیت ها در محلول انجام می شوند، ممکن است نتایج با واژه هایی از حجم محلول، مانند میلی گرم بر کیلوگرم، قسمت در میلیون، یا درصد وزنی گزارش شوند. این واژه ها به صورت زیر محاسبه می شوند:

$$\begin{aligned} \text{mg/kg} &= \frac{\text{mg/L}}{\rho} \\ \text{ppm by weight} &= \frac{\text{mg/L}}{\rho} \\ \% \text{ by weight} &= \frac{\text{mg/L}}{10\,000 \times \rho} \end{aligned}$$

$\rho$  چگالی نمونه های محلول یا مخلوط یکسان اندازه گیری شده، به کیلوگرم بر لیتر (اغلب بصورت مقدار عددی مانند گرم بر میلی لیتر گزارش داده می شود) است.

چگالی نسبی آب را می توانید از جدول II: با استفاده از چگالی هایی بر حسب t درجه سانتی گراد و 4 درجه سانتی گراد محاسبه کرد.

وزن به واحد وزن (w/w) بر حسب جرم آنالیت به کل (مرطوب) جرم محلول یا مخلوط یکسان محاسبه میشود. در برخی موارد کسر وزنی ممکن است به کل جرم خشک نسبت داده شود تا کل جرم مرطوب واحد ها ممکن است مضربی از (g analyte/kg dry) باشد. که به (moisture-free basis) غلظت کل جامدات که در یک زمان گزارش می شود اشاره می کند.

b. واحدهای دیگر غلظت: برای بدست آوردن غلظت جرم، آزمایشگر ممکن است مجبور شود نتایج میانه را بصورت جرم، مول، حجم یا اکی والان محاسبه کند. intermediate معمولاً بیشتر در شکل های زیر مورد استفاده قرار می گیرد:

۱) کسر جرمی: جرم آنالیت تقسیم بر کل جرم محلول یا مخلوط یکسان ، که بصورت  $kg/kg$  نشان داده می شود.

۲) کسر حجمی: حجم آنالیت تقسیم بر کل حجم نمونه در موقعیتی که اندازه گیری در فشار و درجه حرارت یکسانی صورت گیرد ، بصورت  $L/L$  نشان داده می شود.

۳) کسر مولی: تعداد مول های آنالیت بر کل مول های محلول

۴) غلظت مولی (مولالیت): تعداد مول های آنالیت در یک لیتر محلول ، با  $M$  نشان داده می شود.

۵) غلظت مولار (مولالیت): تعداد مول آنالیت حل شده در ۱ کیلوگرم حلال

۶) نرمالیت: تعداد اکی وان های (ببینید بخش  $C$  را در زیر) آنالیت حل شده و رقیق شده در حجم یک لیتر ، که با  $N$  نشان داده می شود همانطور که در زیر در بخش  $d$  مشاهده می کنید.

$C$  . اکی والانس: واحد هم ارز میلیگرمی بر لیتر یا میلی اکیوالانت بر لیتر ( $me/L$ ) ، که برای کارهای تحلیلی و محاسبات تصفیه آب و کنترل آنالیز های انجام شده با بالانس آنیون-کاتیون ها می تواند ارزشمند باشد.

**جدول III** فاکتور هایی را برای تبدیل کردن غلظت آنیون های رایج از میلی گرم بر لیتر به میلی اکیوالان بر لیتر ، و بلعکس معرفی می کند. میلی اکیوالان نشان می دهد  $0,001$  از اکی والان وزنی ، که به عنوان وزنی از یون (وزن اتمی های سازنده یون) تقسیم بر تعداد بخش های تشکیل دهنده یون خاص تعریف می شود. فاکتور ها برای تبدیل کردن نتایج از میلی گرم بر لیتر به میلی اکیوالان بر لیتر ، با تقسیم بار یونی بر وزن یونی محاسبه می شود. در مقابل فاکتور هایی برای تبدیل کردن نتایج از میلی اکی والان بر لیتر به میلی گرم بر لیتر با تقسیم کردن وزن یون بر باریون محاسبه می شود.

برای تعیین کردن اکی والان، واکنش های شیمیایی باید به انواع مختلفی شکسته شوند.

۱) **واکنش های خنثی سازی:** اکی والان وزنی یک ماده در واکنش خنثی سازی ، وزنی از اسید است که در واکنش بتواند یک مول یون هیدروژن تولید کند . به عنوان مثال ، اکی والان وزنی یک اسید جرم مولی آن (وزن مولکولی) تقسیم بر تعداد اتم های هیدروژن (تعداد معادل) موجود در اسید می باشد.

بنابر این برای اسید هایی که بطور کامل واکنش می دهند ، اکی والان وزنی HCL و HNO برابر جرم مولی خواهد بود ، اکی والان وزنی H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> برابر است با جرم مولی تقسیم بر دو ، و اکی والان وزنی H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> برابر است با جرم مولی تقسیم بر سه.

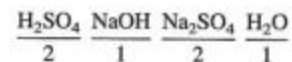
اگر فرمول شیمیایی برای واکنش اسید با یک پایه نوشته شده است ، مقادیر اکی والان برای هر ترکیبی در واکنش با تقسیم کردن هر ضریب استوکیومتری در این معادله بر عدد اکی والان بدست می آید. به عنوان مثال در معادله :



تقسیم بر اکیوالان ، ۲، بازده :



و کاهش به پایین ترین شکل عملکرد:



بنا بر این نصف وزن فرمول H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ، Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و H<sub>2</sub>O ، یک وزن فرمول NaOH و H<sub>2</sub>O وزن های معادل در این مورد است.

در برخی از موارد ، واکنش ممکن است به مرحله اتمام نرسد و هم ارزی بصورت زیر بدست می آید.



چون فقط یک هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت ، عدد اکی والان برابر ۱ است.



اگر پایه کاتیونی چند بنیانی است، عدد اکی والان به همین نحو محاسبه می شود برای مثال:



بنا بر این عدد اکی والان مساوی با تعداد گروه هیدروکسیلی موجود در ترکیب می باشد.

TABLE 1050:II. چگالی آب عاری از گازهای محلول اتمسفر در فشار ۱۰۱,۳۲۵ پاسکال

Temperature, $t_{68}$ °C	Density of Water at Given Temperature kg/m <sup>3</sup>									
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
0	999.8426	8493	8558	8622	8683	8743	8801	8857	8912	8964
1	999.9015	9065	9112	9158	9202	9244	9284	9323	9360	9395
2	999.9429	9461	9491	9519	9546	9571	9595	9616	9636	9655
3	999.9672	9687	9700	9712	9722	9731	9738	9743	9747	9749
4	999.9750	9748	9746	9742	9736	9728	9719	9709	9696	9683
5	999.9668	9651	9632	9612	9591	9568	9544	9518	9490	9461
6	999.9430	9398	9365	9330	9293	9255	9216	9175	9132	9088
7	999.9043	8996	8948	8898	8847	8794	8740	8684	8627	8569
8	999.8509	8448	8385	8321	8256	8189	8121	8051	7980	7908
9	999.7834	7759	7682	7604	7525	7444	7362	7279	7194	7108
10	999.7021	6932	6842	6751	6658	6564	6468	6372	6274	6174
11	999.6074	5972	5869	5764	5658	5551	5443	5333	5222	5110
12	999.4996	4882	4766	4648	4530	4410	4289	4167	4043	3918
13	999.3792	3665	3536	3407	3276	3143	3010	2875	2740	2602
14	999.2464	2325	2184	2042	1899	1755	1609	1463	1315	1166
15	999.1016	0864	0712	0558	0403	0247	0090	9932†	9772†	9612†
16	998.9450	9287	9123	8957	8791	8623	8455	8285	8114	7942
17	998.7769	7595	7419	7243	7065	6886	6706	6525	6343	6160
18	998.5976	5790	5604	5416	5228	5038	4847	4655	4462	4268
19	998.4073	3877	3680	3481	3282	3081	2880	2677	2474	2269
20	998.2063	1856	1649	1440	1230	1019	0807	0594	0380	0164
21	997.9948	9731	9513	9294	9073	8852	8630	8406	8182	7957
22	997.7730	7503	7275	7045	6815	6584	6351	6118	5883	5648
23	997.5412	5174	4936	4697	4456	4215	3973	3730	3485	3240
24	997.2994	2747	2499	2250	2000	1749	1497	1244	0990	0735
25	997.0480	0223	9965†	9707†	9447†	9186†	8925†	8663†	8399†	8135†
26	996.7870	7604	7337	7069	6800	6530	6259	5987	5714	5441
27	996.5166	4891	4615	4337	4059	3780	3500	3219	2938	2655
28	996.2371	2087	1801	1515	1228	0940	0651	0361	0070	9778*
29	995.9486	9192	8898	8603	8306	8009	7712	7413	7113	6813
30	995.6511	6209	5906	5602	5297	4991	4685	4377	4069	3760
31	995.3450	3139	2827	2514	2201	1887	1572	1255	0939	0621
32	995.0302	9983†	9663†	9342†	9020†	8697†	8373†	8049†	7724†	7397†
33	994.7071	6743	6414	6085	5755	5423	5092	4759	4425	4091
34	994.3756	3420	3083	2745	2407	2068	1728	1387	1045	0703
35	994.0359	0015	9671†	9325†	8978†	8631†	8283†	7934†	7585†	7234†
36	993.6883	6531	6178	5825	5470	5115	4759	4403	4045	3687
37	993.3328	2968	2607	2246	1884	1521	1157	0793	0428	0062
38	992.9695	9328	8960	8591	8221	7850	7479	7107	6735	6361
39	992.5987	5612	5236	4860	4483	4105	3726	3347	2966	2586
40	992.2204	---	---	---	---	---	---	---	---	---

\*  $t_{68}$  represents temperature according to International Practical Temperature Scale 1968.

† The leading figure decreases by 1.0.

Source: MARSH, K.N., ed. 1987. Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties, Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K.

(۲) واکنش های کمپلکسی و رسوبی: در این واکنش ها اکیوالان مساوی وزنی از ماده که تحت تاثیر واکنش

قرار می گیرد، یا معادل شیمیایی یک مول از کاتیون یک ظرفیتی در رسوب یا شکل کمپلکس می باشد. یک

مثال از واکنش های رسوبی هست:







مثال هایی برای واکنش هایی با کمپلکس ها:

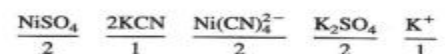
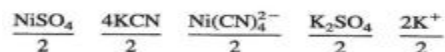
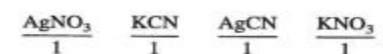
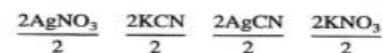
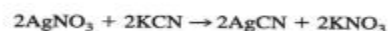
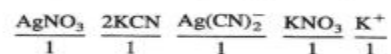


TABLE 1050:III. فاکتور های تبدیل

( میلیگرم بر لیتر- میلی اکیوالان بر لیتر )

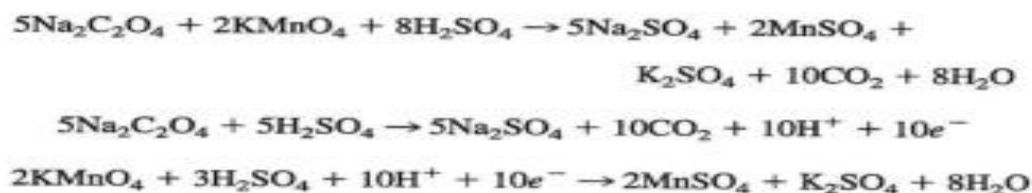
Ion (Cation)	me/L = mg/L ×	mg/L = me/L ×	Ion (Anion)	me/L = mg/L ×	mg/L = me/L ×
Al <sup>3+</sup>	0.111 2	8.994	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.023 36	42.81
B <sup>3+</sup>	0.277 5	3.604	Br <sup>-</sup>	0.012 52	79.90
Ba <sup>2+</sup>	0.014 56	68.66	Cl <sup>-</sup>	0.028 21	35.45
Ca <sup>2+</sup>	0.049 90	20.04	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.033 33	30.00
Cr <sup>3+</sup>	0.057 70	17.33	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.017 24	58.00
			F <sup>-</sup>	0.052 64	19.00
Cu <sup>2+</sup>	0.031 47	31.77	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.016 39	61.02
Fe <sup>2+</sup>	0.035 81	27.92	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.020 84	47.99
Fe <sup>3+</sup>	0.053 72	18.62	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.010 31	96.99
H <sup>+</sup>	0.992 1	1.008	HS <sup>-</sup>	0.030 24	33.07
K <sup>+</sup>	0.025 58	39.10	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.012 33	81.07
			HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.010 30	97.07
Li <sup>+</sup>	0.144 1	6.941	I <sup>-</sup>	0.007 880	126.9
Mg <sup>2+</sup>	0.082 29	12.15	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.021 74	46.01
Mn <sup>2+</sup>	0.036 40	27.47	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.016 13	62.00
Mn <sup>4+</sup>	0.072 81	13.73	OH <sup>-</sup>	0.058 80	17.01
Na <sup>+</sup>	0.043 50	22.99	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.031 59	31.66
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.055 44	18.04	S <sup>2-</sup>	0.062 37	16.03
Pb <sup>2+</sup>	0.009 653	103.6	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.026 29	38.04
Sr <sup>2+</sup>	0.022 83	43.81	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.024 98	40.03
Zn <sup>2+</sup>	0.030 59	32.70	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.020 82	48.03

\* Factors are based on ion charge and not on redox reactions that may be possible for certain of these ions. Cations and anions are listed separately in alphabetical order.

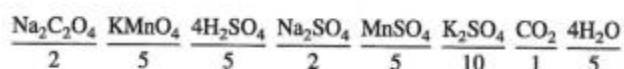
۳) واکنش اکسیداسیون - احیاء: در این واکنش ها اکی والان وزنی یک ماده وزنی است که تحت تاثیر واکنش

قرار می گیرد، یا اکی والان شیمیایی یک الکترون منتقل شده است. اول، تعداد الکترون های انتقال یافته در

واکنش اکسیداسیون و احیاء را با نوشتن یک معادله موازنه شده و نیم واکنش های اکسیداسیون و احیاء تعیین کنید. به عنوان مثال:



سپس ضرایب معادله استوکیومتری از معادله هم ارزی کامل با تعداد الکترون های انتقال یافته در معادله های نیم واکنش ( در این مورد، ۱۰) تقسیم کنید و تبدیل کسر به عملکرد:



با این مقدار، تنها یک الکترون منتقل می شود، و در نتیجه مقادیر، نشاندهنده هم ارزی است.

در این مثال اکی والان وزنی ترکیبات در واکنش را می توان به شرح زیر محاسبه کرد:

$$\text{Equivalent weight} = \frac{\text{molecular weight g/mole}}{\text{equivalent number}}$$

$$\text{Equivalent weight KMnO}_4 = \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158.04 \text{ g/mole}}{5}$$

$$= 31.61 \text{ g/equivalent}$$

$$\text{Equivalent weight Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2} = \frac{134.00 \text{ g/mole}}{2}$$

$$= 67.00 \text{ g/equivalent}$$

d. نرمالیت: نرمالیت، همانطور که در  $b$  بالا مشخص شده است به روش زیر محاسبه می شود:

$$\text{Normality} = \frac{\text{weight of substance}}{(\text{equivalent weight of substance})(\text{liters of solution})}$$

مفهوم نرمالیت از طریق ارتباط اجازه می دهد که، استوکیومتری مواد با یکدیگر مقایسه شود.

اگر مقدار سه متغیر مشخص باشد ، متغیر چهارم را می توان محاسبه کرد.

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

where:

$V$  = volume, mL or L,  
 $N$  = normality, and  
1, 2 = compound 1 or 2.

در اینجا به دلیل ابهامات احتمالی در تعیین نرمالیت، گرایش برای خروج از مفهوم نرمالیت وجود دارد. این ابهامات بوجود می آید زیرا یک ماده در مقام مقایسه ممکن است بیش از یک غلظت، نرمالیت محاسبه شده داشته باشد (به عنوان مثال سیانید پتاسیم در واکنش با یون نقره) همچنان در همان غلظت باقی بماند.

معادله فوق در رابطه با حجم و نرمالیت یک ماده در برابر ماده دیگر نوشته شده است به شکل معادله زیر برای مولاریته مورد استفاده قرار می گیرد.

$$z_1 V_1 M_1 = z_2 V_2 M_2$$

$Z$  = عدد اکیوالان و  $M$  = مولاریته ماده در محلول

این معادله می تواند برای محاسبه مولاریته یا حجم معرف هایی که با نوع دیگر مقایسه می شوند مورد استفاده قرار گیرد. به عنوان مثال معادله بالا به صورت زیر برای پرمنگنات پتاسیم (۱) و اگزالات سدیم می تواند تبدیل

$$5V_1M_1 = 2V_2M_2$$

شود.

### ۳. توابع p

غلظت ها به شکل توابع p می توانند گزارش شوند (به عنوان مثال PH)

برای بیان مقادیر، وقتی که غلظت آنالیت به بالاتر از مرتبه بزرگی نوسان پیدا می کند از این فرم استفاده می شود. مفهوم PX بر حسب فعالیت آنالیت تعیین می شود، به جای غلظت، مانند زیر:

$$pX = -\log(a_x)$$

در جاییکه:  $a_x =$  فعالیت آنالیت X در محلول

ضرایب فعالیت تعیین می کند فعالیت را بر حسب غلظت:

$$pX = -\log(c_x \gamma_x / c^\circ)$$

در جاییکه:

$C_x =$  غلظت مولار X، مول بر لیتر

$\gamma_x =$  ضریب فعالیت، بدون بعد، و

$C^\circ =$  غلظت مولار در شرایط استاندارد، مول بر لیتر

با توسعه تکنولوژی اندازه گیری الکتروود، PH و دیگر توابع P معمولا بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند، مخصوصا برای غلظت های خیلی پایین آنالیت ها. با این حال الکتروود فقط مستقیما اندازه گیری می کند فعالیت را،  $a_x$ ، و نه غلظت را،  $C_x$ . معادله Debye-Huckel فراهم می کند یک راه برای تخمین زدن ضرایب فعالیت در محلول هایی با مقاومت یونی پایین در ۰,۰۰۱ مول یا کمتر. این معادله  $^{۴,۱۰-۱۲}$  که غلظت را نسبت به ضریب فعالیت شرح می دهد، هست:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + B \sigma I^{1/2}}$$

در جاییکه:  $\gamma_i =$  ضریب فعالیت یون آنالیت،  $Z_i =$  بار الکتریکی گونه های یونی

$I =$  قدرت یونی تمام یون های در محلول  $= \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ ، مول بر لیتر

$\sigma =$  شعاع یونی جو، پیکومتر (جدول IV): برای مقادیر و

A, B = ثابت معادله Debye-Huckel (جدول ببینید v : برای مقادیر داده شده توسط درجه حرارت و غلظت مولی یا مولال).

مثال:

غلظت یون هیدروژن را در یک محلول خالص آب با کلرید پتاسیم کافی تا ۰,۱ مولار محاسبه کنید. PH اندازه گیری شده ۶,۹۸ در ۲۵ درجه سانتیگراد می باشد.

قدرت یونی محلول به شکل زیر است .

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2$$

$$I = 1/2 [(c_{K^+})(1)^2 + (c_{Cl^-})(1)^2 + (c_{H^+})(1)^2 + (c_{OH^-})(1)^2]$$

غلظت یون هیدروژن و یون هیدروکسیل (تخمین زده می شود حدود  $10^{-7}$  مول بر لیتر) در این مثال ناچیز است بنابراین،

$$I = 1/2 [(0.1)(1)^2 + (0.1)(1)^2] = 0.1 \text{ mole/L}$$

استفاده کنید محاسبه شده و مقادیر را از جداول I v: ۰.۵۰ و برای  $\sigma$  (pm) و B ۰,۰۰۳۲۸۶،  
(حاصل معادله DebyeHuckel)

$$\log \gamma_{H^+} = \frac{-(0.5092)(1)^2 (0.1)^{0.5}}{1 + (0.003286)(900)(0.1)^{0.5}} = -0.8321$$

$$\gamma_{H^+} = 0.8256$$

Since

$$\text{pH} = -\log a_{H^+}$$

at the measured pH of 6.98,

$$a_{H^+} = 10^{-6.98} = 1.047 \times 10^{-7} \text{ mole/L}$$

سپس،

$$c_{H^+} = (a_{H^+})/(\gamma_{H^+})$$

$$c_{H^+} = 1.047 \times 10^{-7}/0.8256 = 1.268 \times 10^{-7} \text{ mole/L}$$

توجه داشته باشید که غلظت یون هیدروژن ۰.۲۱٪ بیشتر از فعالیت هیدروژنی است که توسط الکتروود PH نشان داده می شود.

این محاسبات را می توان برای تعیین غلظت یونی بواسطه اندازه گیری فعالیت های الکتروود برای فلوراید، نقره و دیگر مواد بکار برد. مهم است که غلظت درستی از یون تعیین شود.

TABLE 1050:IV. شعاع هیدراته موثر برای یون های مشترک

Type and Charge of Ion	Ion	Ion Size, $\sigma$ pm	
Inorganic, $\pm 1$	H <sup>+</sup>	900	
		800	
		700	
	Li <sup>+</sup>	600	
		500	
	Na <sup>+</sup> , CdCl <sup>+</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	450	
		400	
	OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , OCN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	350	
	K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	300	
	Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	250	
Inorganic, $\pm 2$	Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	800	
		700	
	Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	600	
	Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500	
	Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl <sup>2+</sup> , Fe(CN) <sub>5</sub> NO <sup>2+</sup>	450	
	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	400	
	Inorganic, $\pm 3$	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , lanthanides*	900
			500
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O <sup>3+</sup>	400
	Inorganic, $\pm 4$	Th <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	1100
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>		500	
Organic, $\pm 1$	HCOO <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> citrate <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	350	
	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COOH, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	400	
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	450	
	CHCl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>3+</sup>	500	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OHCOO <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClCOO <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> = CHCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHCOO <sup>-</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	600	
	[OC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	700	
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CHCOO <sup>-</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	800	
	Organic, $\pm 2$	(COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , Hcitrate <sup>2-</sup>	450
		H <sub>2</sub> C(COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , (CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , (CHOHCOO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	500
		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	600
[OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COO] <sup>2-</sup> , [OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COO] <sup>2-</sup> , Congo red anion <sup>2-</sup>		700	
Organic, $\pm 3$	Citrate <sup>3-</sup>	500	

\* Elements 57-71 in the periodic table.

SOURCE: Data from Kielland, J. 1937. Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. *J. Amer. Chem. Soc.*, 59:1675; table in Harris, D.C. 1982. Quantitative Chemical Analysis. W.H. Freeman & Co., New York, N.Y.

#### ۴. ضرایب استوکیومتری

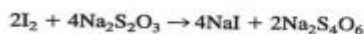
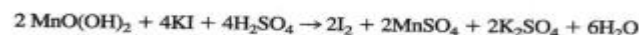
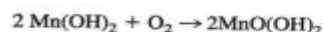
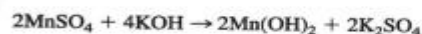
برخی از آنالیزها بصورت غلظتی از دیگر مواد گزارش می شوند. ضرایب تبدیل برای انجام این کار، ضرایب استوکیومتری نامیده می شود. به عنوان مثال قلیائیت یا اسیدیت بصورت کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ )، سختی کل بصورت کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ )، سختی منیزیم بصورت کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ )، آمونیاک به عنوان نیتروژن، نیترات به عنوان نیتروژن، نیتريت بصورت نیتروژن، و فسفات به عنوان فسفر.

این ضرایب تبدیل برای گرفتن اطلاعات آنالیز در شکل اولیه آنالیز به کار می رود، غلظت جرم را بر وزن فرمول آنالیت تقسیم کنید، و در وزن فرمولی مطلوب ماده گزارش شده ضرب کنید. برای مثال،

$$\text{mg/L chloride as NaCl} = \frac{\text{mg Cl}^-}{\text{L}} \times \frac{\text{formula weight of sodium chloride}}{\text{formula weight of chlorine}}$$

مطمئن شوید که وزن فرمولی ماده گزارش شده و آنالیت شامل همان تعداد اتم از عنصر مشترک است.

برخی از آنالیزها واکنش های متعددی را شامل می شوند. برای مثال، موارد زیر واکنش های درگیر در تعیین وینکلر است.



در آخرین معادله یک مول تیوسولفات سدیم معادل یک مول از عنصر ید است. تعداد مول های ید عنصری معادل نیمی از مول هیدراکسید اکسید منگنز [ $\text{MnO(OH)}_2$ ] در معادلات دوم و سوم است. سپس تعداد مول اکسیژن نصف تعداد مول  $\text{MnO(OH)}_2$ ، و در نتیجه وزن معادل اکسیژن عنصری یک چهارم از ید عنصری یا تیوسولفات سدیم است ( $\text{equivalent weight} = \frac{336}{4} = 84 \text{g}$ ). این نوع از استدلال باید به منظور تعیین ارتباط تحلیلی بین تیتراژ و آنالیت استفاده شود.

DEBYE-HÜCKEL مقادیر A تا B از ۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد برای معادله های TABLE 1050:V.

Temperature °C	A (Abs. Units) in Terms of Unit Volume of Solution	A' (Abs. Units) in Terms of Unit Weight of Solvent	B (cm <sup>-1</sup> × 10 <sup>8</sup> ) in Terms of Unit Volume of Solution	B' (cm <sup>-1</sup> × 10 <sup>8</sup> ) in Terms of Unit Weight of Solvent
0	0.4883	0.4883	0.3241	0.3241
5	0.4921	0.4921	0.3249	0.3249
10	0.4961	0.4960	0.3258	0.3258
15	0.5002	0.5000	0.3267	0.3266
18	0.5028	0.5025	0.3273	0.3271
20	0.5046	0.5042	0.3276	0.3273
25	0.5092	0.5085	0.3286	0.3281
30	0.5141	0.5130	0.3297	0.3290
35	0.5190	0.5175	0.3307	0.3297
40	0.5241	0.5221	0.3318	0.3305
45	0.5296	0.5270	0.3330	0.3314
50	0.5351	0.5319	0.3341	0.3321
55	0.5410	0.5371	0.3353	0.3329
60	0.5471	0.5425	0.3366	0.3338
65	0.5534	0.5480	0.3379	0.3346
70	0.5599	0.5537	0.3392	0.3354
75	0.5668	0.5596	0.3406	0.3363
80	0.5739	0.5658	0.3420	0.3372
85	0.5814	0.5722	0.3434	0.3380
90	0.5891	0.5788	0.3450	0.3390
95	0.5972	0.5857	0.3466	0.3399
100	0.6056	0.5929	0.3482	0.3409

SOURCE: MANOV, G.C., R.G. BATES, W.J. HAMER & S.F. ACRES. 1943. Values of the constants in the Debye-Hückel equation for activity coefficients. *J. Amer. Chem. Soc.* 65:1765s.

### ۵. مولالیته

گاهی اوقات برای نشان دادن ارتباط بین مولاریته و مولالیته رابطه زیر مناسب است.

$$M = \frac{1000\rho m}{(1000 + W_B m)}$$

where:

$M$  = molarity, mole/L,  
 $\rho$  = density of solution, g/cm<sup>3</sup>,  
 $m$  = molality, mole/kg, and  
 $W_B$  = molecular mass of solute, g.

The molality in terms of molarity is given as

$$m = \frac{1000M}{1000\rho - MW_B}$$

بسیاری از اندازه گیری های الکترو شیمیایی به صورت مولالیته هستند تا مولاریته.

### ۶. مراجع

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1993. Standard Practice for Use of the International System of Units (SI) (The



Modernized Metric System). E380-93, American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, Pa.

2. BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES. 1991. The International System of Units (SI), 6th ed. Bur. International Poids & Mesures, Sevres, France.

3. MILLS, I., T. CVITAS, K. HOMANN, N. KALLEY & K. KUCHITSU. 1993. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K.

4. MARSH, K.M., ed. 1987. Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties, Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K.

5. CVITAS, T. & I. MILLS. 1994. Replacing gram equivalents and normalities. *Chem. Internat.* 16:123.

6. AYRES, G.H. 1958. Quantitative Chemical Analysis. Harper & Row Publishers, New York, N.Y.

7. KENNER, C.T. & K.W. BUSCH. 1979. Quantitative Analysis. Harper & Row Publishers, New York, N.Y.

8. FREISEL, H. & G.H. NANCOLLAS. 1987. Compendium of Analytical Nomenclature, Definitive Rules - 1987, Blackwell Scientific Publications, London, U.K.

9. GOLD, V., K.L. LOENING, A.D. McNAUGHT & P. SEHML. 1987. Compendium of Chemical Technology - IUPAC Recommendations. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K.

10. HARRIS, D.C. 1982. Quantitative Chemical Analysis. W.H. Freeman & Co., New York, N.Y.

11. SKOOG, D.A. & D.M. WEST. 1976. Fundamentals of Analytical Chemistry, 3rd ed. Holt, Rinehart & Winston, New York, N.Y.

12. MANDV, G.C., R.G. BATES, W.J. HAMER & S.F. ACRE. 1943. Values of the constants in the Debye Huckel equation for activity coefficients. *J. Amer. Chem. Soc.* 65:1765.

13. HACH COMPANY. 1984. Chemical Procedures Explained. Hach Co., Loveland, Colo.

14. WEAST, R.C. & D.R. LIDE. 1989. Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed. CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla.

## B. ۱۰۵۰ ارقام با معنی

### ۱. گزارش مورد نیاز

برای جلوگیری از ابهام در گزارش نتایج یا در آرایه دستور عمل ها برای یک روش، استفاده از (ارقام با معنی) مرسوم است. تمام ارقام در نتیجه گزارش شده انتظار می رود که اعداد معینی باشد، به جز رقم آخر که ممکن است عدد نا معلومی باشد. یک چنین اعدادی ارقام با معنی هستند. اگر بیش از یک رقم نا معلوم گزارش شده است رقم یا ارقام اضافی، معنی دار نیستند. این یک تمایز مهم است. ارقام اضافی باید در محاسبات در نظر گرفته شود (نگاه کنید به ۹۱ و ۲ زیر).

اگر یک نتیجه آنالیزی بصورت ۷۵,۶ میلیگرم بر لیتر گزارش شود، مقدار معین ۷۵، اما ممکن است به دلیل عدم اطمینان اجتناب نا پذیر در روش تحلیلی، مقدار متغییر بصورت ۰,۶؛ شاید ۰,۵؛ یا ۰,۷؛ یا حتی ۰,۴ یا ۰,۸، باشد. اگر انحراف استاندارد شناخته شده از کار قبلی ۲ میلیگرم بر لیتر بود، تحلیلگر باید یا بهتر بود قبل از گزارش دادن نتیجه را به ۷۶ میلی گرم بر لیتر گرد می کرد. از سوی دیگر اگر روش خیلی خوب باشد نتیجه ۷۵,۶۴؛ میلی گرم بر لیتر می توانست گزارش شود، پس تحلیلگر نایستی آن را به ۷۵,۶؛ میلی گرم بر لیتر گرد کند. فقط ارقامی را که صحت و دقت کار آن تصدیق می شود گزارش دهید. از شیوه های مشترک مورد نیاز که مقادیر ذکر شده در یک ستون همان تعداد ارقام ذکر شده در سمت راست نقطه اعشار را داشته باشد پیروی نکنید.

### ۲. گرد کردن فعال

گرد کردن حذف ارقامی است که معنی دار نیستند. اگر ارقام ۶، ۷، ۸، یا ۹ حذف شود رقم قبل از آن یک واحد اضافه می شود و اگر ارقام ۱، ۲، ۳، ۴ یا ۵ حذف شود رقم قبل از آن هیچ تغییری نمی کند. اگر رقم ۵ حذف شود عدد قبل از آن را به نزدیکترین عدد گرد کنید بنابراین ۲، ۲۵ می شود ۲، ۲ و ۲، ۳۵ می شود ۲، ۴.

قبل از گرد کردن نتایج، تمامی محاسبات را انجام دهید. گرد کردن مکرر نتایج می تواند مقدار نتیجه گزارش شده را تغییر دهد. به عنوان مثال مقدار اندازه گیری شده ۷۷، ۴۶ و گرد کردن آن تا سه رقم معنی دار می شود ۷۷، ۵. و اگر عدد برای بار دوم به دو رقم معنی دار گرد شود می شود ۷۸. به وضوح نتیجه با گرد کردن مقدار اولیه ۷۷، ۴۶ به دو رقم معنی دار متفاوت است.

### ۳. صفرهای مبهم

رقم صفر ممکن است ثبت یک مقدار اندازه گیری شده صفر و یا ممکن است صرفاً یک فضا برای قراردادن نقطه اعشار باشد. اگر نتیجه تعیین سولفات ۴۲۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شود، دریافت کننده گزارش ممکن است در شک باشد که آیا صفر می تواند صفر معنی دار باشد یا نه، چرا که صفر نمی تواند حذف شود. اگر یک تحلیلگر باقیمانده کل را ۱۱۴۶ میلی گرم بر لیتر محاسبه کند، اما متوجه شود که ۴ تا حدودی مشکوک و در نتیجه ۶ معنی دار نیست و جواب به ۱۱۵۰ گرد و گزارش شود، در اینجا نیز دریافت کننده گزارش نمی داند که آیا صفر یک رقم معنی دار است یا نه. اگرچه عدد می تواند بصورت توان ۱۰ گزارش شود (به عنوان مثال  $1.15 \times 10^3$  یا  $1.15 \times 10^3$ )، این نوع گزارش بطور کلی استفاده نمی شود زیرا مطابق با روش معمول گزارش دهی نمی باشد و ممکن است گیج کننده باشد. در بسیاری از موارد دیگر، هیچ شکی وجود ندارد که در آن رقم صفر استفاده شده است. واضح است که صفر در اعدادی مانند ۱۰۴ و ۴۰، ۰۸ معنی دار است. در یک عدد نوشته شده به عنوان مثال ۵، ۰۰۰ قابل درک است که همه صفرها معنی دار هستند یا گرد شده اعداد دیگری ۵، ۰، ۵، ۰۰ و یا ۵ هر کدام که مناسبتر بود. هر گاه صفر مبهم است توصیه می شود نتیجه را به همراه تخمینی از عدم قطعیت گزارش کنید.

گاهی اوقات صفر معنی دار بدون دلیل کاهش می یابد. اگر یک بورت ۲۳,۶۰ میلی لیتر خوانده شود، باید به همین شکل ثبت شود، نه بصورت ۲۳,۶ میلی لیتر. اولین عدد نشان می دهد که آنالیست این زحمت را به خود می دهد که حدث بزند محل ده دهی دوم را، ۲۳,۶ میلی لیتر دلالت بر خواندن نا درست عدد از بورت است.

#### ۴. انحراف استاندارد

فرض کنید مجموعه ای از نتایج بالقوه که با انحراف استاندارد ۱۰۰ میلیگرم بر لیتر بصورت نرمال توزیع شده است و مقدار محاسبه شده ۱۴۵۰ میلی گرم بر لیتر بشود. سپس آن مقدار ۱۴۵۰ میلی گرم بر لیتر بهترین تخمین در دسترس از این مقدار خاص است، و از نقطه نظر Bayesian از این دیدگاه، ۳۱٪ شانس وجود دارد که مقدار واقعی ۱۴۰۰ یا کمتر و یا مقدار واقعی ۱۵۰۰ یا بیشتر بوده است. این بی معنی است که مقدار ۱۴۵۰ را به ۱۴۰۰ گرد کنیم. کم کردن خودسرانه از نصف انحراف استاندارد به ما مقداری را می دهد که نشاندهنده بهترین تخمین ما نیست. انحراف استاندارد آخرین ارقام معنی دار یک محاسبه را فقط با  $\pm 0,51$  تحت تاثیر قرار می دهد و در صورت بیشتر، تعداد ارقام معنی دار را نمی توان توجیه کرد.

وقتی اعداد را به شکل  $X \pm Y$  گزارش می دهیم، بیان می کنند که آیا  $Y$  انحراف استاندارد، خطای استاندارد، حدود اطمینان، و یا تخمینی از حد اکثر گرایش را نشان می دهد. انحراف استاندارد و خطای استاندارد اغلب باید با ارقام اضافی گزارش شود (در مقایسه با اندازه گیری تک) به خاطر اینکه آن ها از واریانس گزارش شده اند و جذر هستند (بینید  $B.5 \cdot 10^5$ ).

وقتی که یک مقداری را مانند  $1480 \pm 40$  تفسیر می کنید، آگاه باشید که این نماد به ندرت نشاندهنده این باور است که مقدار واقعی با احتمال برابر در فاصله بین ۱۴۴۰ تا ۱۵۲۰ قرار دارد، به جای آن، احتمالاً نزدیک به مقدار مرکزی است (۱۴۸۰).

## ۵. محاسبات

به عنوان نقطه شروع، گرد کردن نتایج محاسباتی که در آن اعدادی تقسیم و ضرب می شوند به شکل اعداد معنی دار معدودی که در حال حاضر به عنوان فاکتور هایی با کمترین ارقام معنی دار شناخته می شوند. با این حال چندین دلیل بالقوه برای تجدید نظر در این راهنما است که در زیر به آن اشاره می شود.

مثال : فرض کنید محاسبه زیر باید انجام شود تا نتیجه یک آنالیز بدست آید:

$$\frac{56 \times 0.003462 \times 43.22}{1.684}$$

پاسخ یک ماشین حساب ده رقمی؛ ۴,۹۷۵۷۴۰,۹۹۸؛ اگر عدد ۵۶ یک عدد واقعی است (یک شماره یا یک ضریب ریاضی مانند  $\pi$ )، هیچ خطایی همراه با آن وجود ندارد و ارقام معنی دار نامحدودی برای آن در نظر گرفته شده است. در آن صورت نتایج حاصل از محاسبه به ۴,۹۷۶؛ گرد شود زیرا اعداد دیگر فقط چهار رقم معنی دار دارند. با این حال اگر ۵۶ یک اندازه گیری تقریبی است با عدم قطعیتی فراتر از رقم دوم، نتیجه را به ۵,۰؛ گرد کنید زیرا ۵۶ فقط دو رقم معنی دار دارد. وقتی اعداد جمع یا تفریق می شود، عددی که کمترین دقت را در آخرین رقم معنی دار دارد، مکان عددی را که بطور قابل تصدیق می تواند حاصل جمع یا تفریق باشد تعیین می کند. این روش برای بردن یک رقم فراتر از کمترین رقم معنی دار دقیق قابل قبول است.

به عنوان مثال:

اعداد زیر باید جمع شوند:

۰,۰۰۷۲

۱۲,۰۲

۴,۰۰۷۸

۲۵,۹

۴۸۸۶

عدد؛ ۴۸۸۶؛ آخرین رقم معین هست (رتبه اعشاری). هر عدد را در مجموع به یک یا چند رقم فراتر از آخرین رقم معین گرد و حاصل جمع را محاسبه کنید.

۰,۰

۱۲,۰

۴,۰

۲۵,۹

۴۸۸۶

۴۹۲۷,۹

نتیجه را با رقم دقتی در آخرین رقم معین حاصل جمع گرد کنید، ۴۹۲۸.

برخی از ماشین حساب ها یا رایانه ها اعداد را با قاعده های متفاوتی که گرایش داشته باشند به سمت بزرگترین رقم از آخرین رقم معنی دار گرد می کنند. قبل از استفاده از چنین دستگاهی، مشخص کنید کدام روش گرد کردن برنامه ریزی شده است، و اگر یک روش نادرست برای گرد کردن استفاده می شود، بر نامه را تغییر دهید به سمت روش گرد کردن درست. اگر امکان تغییر برنامه نیست، اعداد گرد نشده را بگیریید و از روش دستی علمی برای گرد کردن استفاده کنید

دستور عمل های قبل را بصورت انعطاف پذیری تفسیر کنید. به عنوان مثال در نظر بگیریید یکسری از اندازه گیری هایی از متغییر های  $u$ ,  $v$  و  $w$  و متغییر فرعی  $y = uv/w$  که برای هر مورد محاسبه می شود. فرض کنید نتیجه

اندازه گیری برای دو مورد با مقادیر اندازه گیری مشابه برابر است با  $y=9,90972$  و  $y=10,11389$ . بر اساس دستور عمل ها اولین  $y$  باید به  $9,91$  گرد شود در اینجا نتیجه کلی رقم نهایی  $0,1\%$  است. برای دقت قابل مقایسه، مقدار  $y$  مورد دوم را به  $10,11$  (نه  $10,1$ ) گرد کنید زیرا رقم چهارم  $0,1\%$  عدد هست. بطور کلی، بیشتر اعداد معنی دار باید در زمان معینی پیش بینی شوند برای داشتن کمیت های  $1,2$ ، یا  $3$  (می گویند) به عنوان ارقام پیشرو نسبت به مقادیری که با  $7,8$  یا  $9$  شروع می شوند.

انعطاف پذیری برای میانگین تعدادی از اعداد مورد نیاز است. انحراف استاندارد (خطای استاندارد) یک میانگین از  $N$  عدد فقط  $1$  تقسیم بر رادیکال  $N$  به همان بزرگی انحراف استاندارد از اعداد انفرادی است. بنابراین متوسطی از  $100$  عدد مانند  $d.dd$  با دقت  $d.ddd$  شناخته می شود. حتی اگر مقادیر کمتر از  $100$  میانگین گرفته شود، نشان دادن یک رقم اضافی ممکن است توجیه پذیر باشد، از آنجا که واریانس میانگین انحراف مربع می باشد، خیلی دقیق تر از انحرافات فردی است، بنابراین گزارش واریانس با یک یا دو رقم اضافی اغلب توجیه پذیر است. دستور عمل ها فقط به مقادیر گزارش شده نهایی توجه می کنند. هنگام انجام هر سری از محاسبات ریاضی و آمار، اعداد اندازه گیری شده یا دیگر اعداد را گرد نکنید تا زمان واقعی پایان آنالیز. به منظور کاهش خطای گرد کردن، دو یا سه رقم اضافی برای تمام محاسبات واسطه نگه دارید، که می تواند قابل توجه باشد.

## ۶. توابع عمومی حسابی

در محاسبات تحلیلی، ممکن است لازم باشد از توابع غیر از محاسبات ساده ریاضی استفاده کنیم، مانند توابع لگاریتمی، نمایی یا مثلثاتی، جزئیاتی از ارقام معنی دار در این موارد در دسترس است.

1. SCARBOROUGH, J.B. 1955. Numerical Mathematical Analysis, 3rd ed. Johns Hopkins Press, Baltimore, Md.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1993. Standard Practice for Using Significant Digits for Test Data to Determine Conformance with Specifications. E29-93, American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, Pa.
3. GRAHAM, D.M. 1989. Significant figure rules for general arithmetic functions. *J. Chem. Ed.* 66:573.

## C. ۱۰۵۰ نکات دیگر

### ۱. نشانه گذاری های علمی و مهندسی

نماد علمی با قرار دادن یک عدد،  $N$ ، در یک شکل تعیین می شود

$$N = Q \times 10^r$$

where:

$Q$  = mantissa from 1 to 9.999, and  
 $r$  = integer exponent.

Engineering notation<sup>1,2</sup> is defined by placing the number,  $N$ , in the format

$$N = P \times 10^{3t}$$

where:

$P$  = mantissa from 1 to 999.999, and  
 $3t$  = exponent in integer multiples of 3.

زمانی که از واحد های SI استفاده می شود نماد مهندسی شکل مناسبی برای گزارش دهی است. که اجازه می دهد یک پیشوند مناسبی از SI را انتخاب کنیم.

### ۲. نامگذاری آنالیت

هنگامی که غلظت یک آنالیت را گزارش می دهید، نه تنها شامل نام آنالیت است بلکه در صورتیکه واحد های غلظت بر حسب اکی والان باشد، شامل اکی والان هم هست. یک گزارش به ما فقط نام آنالیت را می دهد که فرض می شود فقط شامل واحد شیمیایی است. اکی والان های شیمیایی مانند نیتروژن نیترات برای سهولت

بررسی اشکال شیمیایی نیتروژن با اضافه کردن آن ها استفاده می شود. در مورد نیتروژن آلی آزمایشگر ممکن است بصورت دقیق فرم آلی نیتروژن آنالیز شده را شناسد. بطوریکه به راحتی به جای ترکیب واقعی آلی، ترکیب بر حسب نیتروژن گزارش شده باشد.

مفاهیم دیگر نظیر قلیائیت که بر حسب کربنات کلسیم بیان می شوند به این دلیل که فرم واقعی هنوز شناخته شده نیست. شامل اطلاعات دیگری مانند اندازه گیری دما و PH، اندازه گیری دمای هدایت الکتریکی و دمای خشک کننده. شرایط دیگر مانند کل فلزات یا فلزات محلول با روش فیلتراسیون تعیین می شوند.

جدول VI: ۱۰۵۰ مثال هایی از تعدادی از نمونه هایی که به اشکال دیگری بیان میشود را آورده است. شامل اطلاعات کاملی از آنالیت، زیرا بعضی اوقات داده ها ممکن است در پایگاه داده های دیگری استفاده شود. کاربرد همیشه نمی تواند فرم شیمیایی یا شرایط خاص فیزیکی که در آن شرایط آنالیت مورد آزمایش قرار گرفته و گزارش شده است را فرض کند.

### ۳. انتشار خطا

برای کسب اطلاع در مورد انواع و منابع خطا، بخش ۱۰۳۰ را ببینید.

غالبا یک روش تحلیلی، شامل مراحل است که در آن یک اندازه گیری برای محاسبه دیگر اندازه گیری ها استفاده می شود. هر اندازه گیری خطای وابسته به خود را دارد. هرچه تعداد اندازه گیری هایی که برای محاسبه یک روش استفاده می شود بیشتر باشد، خطای وابسته به آن بزرگتر است. این فرایند به عنوان انتشار خطا شناخته شده است وقتی خطاها مرکب هستند معمولا افزایش می یابند اما هرگز کاهش پیدا نمی کنند.

در انتشار خطا ما مقدار اندازه گیری شده و همچنین عدم قطعیت وابسته به آن را در نظر می گیریم. هر اندازه گیری یک عدم قطعیت وابسته به خود دارد. تنها اندازه گیری هایی که عدم قطعیت ندارند، تعدادی از شمارش ها هستند، زمانی که به درستی تعریف شده باشند، و ثابت های ریاضی.

TABLE 1050: VI نمونه هایی از عبارات جایگزین نتایج تحلیلی



Analyte	Units	Possible Reporting Nomenclature
Alkalinity	mg/L	mg/L as CaCO <sub>3</sub> or mg/L as HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ammonia, un-ionized	mg/L	mg/L as N or mg/L as NH <sub>3</sub>
Ammonium	mg/L	mg/L as N or mg/L as NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Bicarbonate	mg/L	mg/L as HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> or mg/L as CaCO <sub>3</sub>
Calcium	mg/L	mg/L as Ca <sup>2+</sup> or mg/L as CaCO <sub>3</sub>
Carbonate	mg/L	mg/L as CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> or mg/L as CaCO <sub>3</sub>
Conductivity	μS/m	μS/m at 25°C or μS/m at t°C
Hydrogen sulfide	mg/L	mg/L as H <sub>2</sub> S or mg/L as S <sup>2-</sup>
Magnesium	mg/L	mg/L as Mg <sup>2+</sup> or mg/L as CaCO <sub>3</sub>
Nitrate	mg/L	mg/L as N or mg/L as NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Nitrite	mg/L	mg/L as N or mg/L as NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
PCB	mg/L	mg/L as PCB or mg/L as decachlorobiphenyl or mg/L as Aroclor mixture
pH	—	pH at 25°C or pH at t°C
Silicon	mg/L	mg/L as Si or mg/L as SiO <sub>2</sub>
Sulfide	mg/L	mg/L as S or mg/L as H <sub>2</sub> S
Total dissolved solids	mg/L	mg/L at 180°C or mg/L at t°C
Uranium	mg/L pCi/L	mg/L as U or mg/L as U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> pCi/L as natural isotopic abundance or pCi/L as specified isotopic abundance
Zinc	mg/L mg/kg	mg/L Zn as total or mg/L Zn as dissolved mg Zn/kg wet or mg Zn/kg dry

اطلاعات بیشتر در خصوص انتشار خطاها در دسترس است.

#### ۴. منابع

1. TEXAS INSTRUMENTS. 1977. Personal Programming. Texas Instruments, Dallas, Tex.
2. HEWLETT PACKARD. 1989. Advanced Scientific Calculator – Owner's Manual – HP-285. Hewlett Packard Co., Corvallis, Ore.
3. HARRIS, D.C. 1982. Quantitative Chemical Analysis. W.H. Freeman & Co., New York, N.Y.
4. SCARBOROUGH, J.G. 1955. Numerical Mathematical Analysis, 3rd ed. Johns Hopkins Press, Baltimore, Md.
5. GUEDENS, W.J., J. YPERMAN, J. MULLENS & L.C. VANPOUCKE. 1993. Statistical analysis of errors: A practical approach for an undergraduate chemistry lab. Part I. The concepts. *J. Chem. Edu.* 70:776.
6. GUEDENS, W.J., J. YPERMAN, J. MULLENS & L.C. VANPOUCKE. 1998. Statistical analysis of errors: A practical approach for an undergraduate chemistry lab. Part 2. Some worked examples. *J. Chem. Edu.* 70:838.



مهندسی آب و فاضلاب

[www.abfaeng.ir](http://www.abfaeng.ir)

جلوتر از دیگران حرکت کنید

اطلاعات آموزشی

اطلاعات فنی و مهندسی

اخبار روز آب و فاضلاب

اخبار استخدامی کارفرمایان



[T.me/mohandesifazelab](https://t.me/mohandesifazelab)



[Instagram.com/abfaeng](https://www.instagram.com/abfaeng)