

واژه‌شناسی در اندازه‌گیری تجزیه

مقدمه‌ای بر VIM3

ویرایش اول - ۲۰۱۱



واژه‌شناسی در اندازه‌گیری تجزیه؛ مقدمه‌ای بر VIM3

ویرایش اول - ۲۰۱۱

Editors

Vicki Barwick (LGC, UK)
Elizabeth Prichard (UK)

Project Group

Contributors

Vicki Barwick, *LGC, UK*
Bertil Magnusson, *SP Technical Research Institute of Sweden*
Ulf Örnemark, *LGC Standards, Sweden*
Marina Patriarca, *Istituto Superiore di Sanità, Italy*
Elizabeth Prichard, *UK*

Reviewers

Jens Andersen, *Technical University of Denmark*
O. Yavuz Ataman, *Middle East Technical University, Turkey*
Zbigniew Dobkowski, *Eurachem Poland*
Steve Ellison, *LGC, UK*
Anders Kallner, *Karolinska Hospital, Sweden*
David Milde, *Palacký University in Olomouc, Czech Republic*
Viliam Pätoprstý, *Slovak Institute of Metrology*
Peter Rooney, *UKAS, UK*
Lorens Sibbesen, *Lab Quality, Denmark*
Kyriacos Tsimillis, *Pancyprrian Union of Chemists, Cyprus*

قدردانی

این سند از سوی اعضای گروه کاری آموزش و تدریس یوراکم و دیگر نفرات مشارکت‌کننده در گروه پروژه، تولید شده است. اسامی افرادی که در شکل‌گیری این نسخه سهیم بوده‌اند، در ستون سمت راست ارائه شده است. سیستم اندازه‌گیری ملی بریتانیا نیز تا اندازه‌ای در تولید این راهنما نقش داشته است.

این اثر می‌بایست با عنوان ذیل ذکر شود:

V J Barwick and E Prichard (Eds), Eurachem Guide:
Terminology in Analytical
Measurement – Introduction to VIM 3 (2011).
ISBN 978-0-948926-29-7.
Available from www.eurachem.org.

ترجمه به فارسی: محمد رحمانی

E-mail: momohumer@yahoo.com

ترجمه این اثر به معلم علم و اخلاق، دکتر سید مهدی گلابی تقدیم می‌شود.

واژه‌شناسی در اندازه‌گیری تجزیه؛ مقدمه‌ای بر VIM3

ویرایش انگلیسی

ویرایش اول - ۲۰۱۱

کپی‌رایت © ۲۰۱۱

حق معنوی این سند در انحصار اعضای گروه پروژه می‌باشد.

فهرست مطالب

الف.....	مقدمه و دامنه کاربرد.....
ب.....	نکاتی برای خوانندگان.....
۱.....	۰.۱ اندازه‌شناسی عمومی.....
۱.....	۱.۱ اندازه‌شناسی.....
۱.....	۲.۱ کمیت.....
۱.....	۳.۱ ویژگی اسمی.....
۱.....	۴.۱ مقدار کمیت.....
۲.....	۵.۱ مقدار کمیت اسمی.....
۲.....	۶.۱ مقدار کمیت مرجع.....
۲.....	۷.۱ سیستم کمیت‌ها.....
۳.....	۸.۱ سیستم بین‌المللی کمیت‌ها.....
۳.....	۹.۱ واحد اندازه‌گیری.....
۴.....	۱۰.۱ اندازه‌گیری.....
۴.....	۱۱.۱ اندازه‌ده.....
۵.....	۱۲.۱ روش اجرایی اندازه‌گیری.....
۶.....	۱۳.۱ روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع.....
۶.....	۱۴.۱ روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع اولیه.....
۶.....	۱۵.۱ نتیجه اندازه‌گیری.....
۷.....	۱۶.۱ مقدار کمیت اندازه‌گیری شده.....
۷.....	۱۷.۱ خطای اندازه‌گیری.....
۷.....	۱۸.۱ شاخص.....
۸.....	۱۹.۱ ابزار اندازه‌گیری.....
۸.....	۲۰.۱ سیستم اندازه‌گیری.....
۸.....	۲۱.۱ مقایسه‌پذیری اندازه‌شناسی نتایج اندازه‌گیری.....
۸.....	۲۲.۱ سازگاری اندازه‌شناسی نتایج اندازه‌گیری.....
۱۰.....	۰.۲ قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی.....
۱۰.....	۱.۲ قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی.....
۱۴.....	۲.۲ کالیبراسیون.....
۱۵.....	۳.۲ رانش دستگاه.....
۱۵.....	۴.۲ استاندارد اندازه‌گیری.....
۱۶.....	۵.۲ کالیبراتور.....
۱۷.....	۶.۲ قابلیت جانشین‌پذیری ماده مرجع.....
۱۹.....	۰.۳ عدم قطعیت اندازه‌گیری.....
۱۹.....	۱.۳ عدم قطعیت اندازه‌گیری.....
۲۰.....	۲.۳ بودجه عدم قطعیت.....

۲۲	۰.۴ صفحه‌گذاری و عملکرد متد
۲۲	۱.۴ تصدیق
۲۲	۲.۴ صفحه‌گذاری
۲۲	۳.۴ بازه اندازه‌گیری
۲۳	۴.۴ حد آشکارسازی
۲۴	۵.۴ گزینش پذیری سیستم اندازه‌گیری
۲۴	۶.۴ درستی اندازه‌گیری
۲۵	۷.۴ دقت اندازه‌گیری
۲۶	۸.۴ صحت اندازه‌گیری
۲۷	پیوست
۳۰	مراجع

مقدمه و دامنه کاربرد

مقدمه

در دنیای اندازه‌شناسی - علم اندازه‌گیری و کاربردهای آن - زبانی وجود دارد که می‌بایست آموخته شود. مجموعه واژگان بین‌المللی اندازه‌شناسی (VIM) برای ایجاد زبانی مشترک تولید شد که هدف اولیه آن اندازه‌گیری‌های فیزیکی بودند. ویرایش سوم (واژگان بین‌المللی اندازه‌شناسی - مفاهیم عمومی و پایه و واژگان مرتبط - در این سند VIM3 نامیده می‌شود) از سوی گروه کاری WG2 کمیته مشترک راهنماها در اندازه‌شناسی (JCGM) تولید و به شکل راهنمای ISO 99 [1] و JCGM 200: 2008 منتشر شد که از طریق وبسایت BIPM قابل دانلود می‌باشد [2]. یک غلطنامه برای JCGM 200: 2008 در سال 2010 منتشر شد [3]. تفاوت‌های زیادی بین VIM3 و ویرایش‌های اولیه وجود دارد، یک تغییر عمده افزودن کلمه «مفاهیم» در عنوان اثر است. VIM3، مجموعه‌ای منسجم از مفاهیم است که هر مفهوم با واژگان منحصر به فرد که به اصطلاح «برچسب» آن مفهوم است تعریف می‌شود. VIM3 در «تمام» رشته‌های علمی قابل کاربرد است و بدین ترتیب با اندازه‌گیری‌های اجرا شده در شیمی و زیست‌شناسی نیز ارتباط پیدا می‌کند. چنانچه تجزیه‌گرها و مشتری‌ها در جای جای کره‌ی زمین بخواهند یکدیگر را درک کنند باید با تعاریف منسجم مفاهیم و واژگان و نمادهای مرتبط با آنها آشنا باشند.

دانشمندان بخش‌های مختلف اغلب از واژگان متفاوت برای توصیف یک مفهوم یکسان استفاده می‌کنند، که این وضع باعث می‌شود مکالمه‌های بین‌رشته‌ای با مشکل مواجه شده و سردرگمی‌های زیادی به وجود آید. لذا به زبان مشترکی نیاز می‌باشد که آشکار و صریح باشد. اولین کاری که یک فرد هنگام آموختن زبان جدید انجام می‌دهد، یادگیری واژگان آن زبان می‌باشد که دامنه آن با گذشت زمان گسترش می‌یابد. هر زبان‌آموزی به زودی به این نکته پی خواهد برد که ویژگی‌های زیادی در هر زبان وجود دارد، برای مثال واژه‌هایی که بسته به فحوای کلام معانی مختلفی دارند و واژه‌هایی که صدایشان یکسان است اما به شکل مختلف هجی می‌شوند و طبعاً معنای مختلفی نیز دارند، بعضی از این ویژگی‌ها را نشان می‌دهند. در زبان انگلیسی از کلمه «استاندارد» اغلب به عنوان واژه‌ای با معانی مختلف یاد می‌شود، به خصوص افرادی که زبان انگلیسی زبان اولشان نیست، جهت اجتناب از سردرگمی‌ها و اشتباهاتی که ممکن است این واژگان به بار بیاورند لازم است تا دانش کامل از زبان انگلیسی داشته باشند. واژه‌شناسی مبهم نیز ممکن است برای مترجمین یک مشکل باشد که خود می‌تواند به طور غیرمستقیم مانعی در انجام تعاملات تجاری به حساب آید.

حال، چرا ما به راهنمای VIM3 برای دانشمندان تجزیه نیاز داریم؟ اولاً، VIM در راهنماها و استانداردهای بین‌المللی زیادی، برای مثال، استانداردهای زیربنایی تأیید صلاحیت آزمایشگاهی، نظیر ISO/IEC 17025 و ISO/IEC 17043 و راهنماهای بین‌المللی نظیر راهنماهای ایزو 34 [6] و 35 [7] یک مرجع دستوری به شمار می‌آید. تعاریف‌های ویرایش دوم VIM [8]، در ایزو 15189 [9] ارائه شده‌اند. ثانیاً، افراد درگیر در فرایند آموزش و تدریس، به این نکته پی برده‌اند که اغلب سردرگمی‌ها و ابهامات زیادی درباره مفاهیم و واژگان مشاهده می‌شود. از سوی دیگر، تعاریف دقیق نیز اغلب به زبانی نوشته می‌شوند که فهم آنها مشکل است. این مشکل حتی برای دانشمندان شاغل در آزمایشگاه هم، هنگامی که تعاریف از زبان انگلیسی یا فرانسه به زبان محلی ترجمه می‌شوند نیز وجود دارد. ثالثاً، در VIM3 تغییرات اساسی در واژه‌شناسی رخ داده و سعی شده اندازه‌گیری‌های زیست‌شناسی و شیمیایی نیز در آن لحاظ شوند. رابعاً، برای اینکه VIM3 برای تجزیه‌گرهای شاغل در بخش‌های مختلف بیشتر قابل استفاده باشد، لازم است تا مثال‌های اضافی مربوط به زمینه کاری که مفاهیم را به اندازه‌گیری‌های شیمیایی و زیست‌شناسی مرتبط می‌کنند نیز در آن تدارک دیده شود.

تمام زبان‌ها از بعضی واژگان به شیوه‌های مختلفی استفاده می‌کنند و این مسأله زمانی که گفتگو بین ملیت‌های مختلف پیش می‌آید، باعث سردرگمی می‌شود. همانطور که قبلاً ذکر شد، واژه «استاندارد» در زبان انگلیسی معنای زیادی دارد، اما حالت ظریف‌تر و پیچیده‌تر آن در استفاده از واژه «کمیت» مشاهده می‌شود. در گفتگو می‌گوییم «مقدار نمونه ۵ گرم است»، این جمله ممکن است در زندگی روزانه قابل قبول باشد. با این حال، در VIM3 از این واژه به شکل خاص‌تری استفاده می‌شود. ما

باید بگوییم و بنویسیم «جرم نمونه ۵ گرم است». در علم اندازه‌شناسی، کمیت هم‌معنی مقدار نیست، و چنین تعریفی در ویرایش‌های اولیه VIM دیده نمی‌شود. کمیت یک مفهوم عام برای چیزهایی است که ما اندازه می‌گیریم، نظیر طول، جرم، زمان و غلظت. واژه‌های صحنه‌گذاری و تصدیق نیز جفت واژه‌های دیگری هستند که در VIM3 دارای تعریفی متفاوت از آن چیزی هستند که عموماً در آزمایشگاه‌های تجزیه از آنها برداشت می‌شود، گرچه اقدامات آزمایشگاهی انجام شده برای اجرای این فعالیت‌ها دقیقاً یکسان می‌باشند.

این راهنما مفاهیم انتخابی را شرح داده و مثال‌هایی را نیز علاوه بر نکات، همراه با تعاریف در VIM3 ارائه می‌دهد. واژگان تعریف شده در VIM3 به شکل پررنگ آمده و شماره مرجع VIM3 نیز برای آن مفهوم ارائه شده است. در VIM3، روابط بین مفاهیم در 12 دیاگرام نمایش داده شده که برای کمک به درک مفاهیم گروهی در خانواده‌های مشخص در این راهنما از آن استفاده شده است. اینکه چطور اصطلاح‌ها و تعاریف مربوط به این مفاهیم درون یک خانواده یا بین خانواده‌ها به هم مرتبط می‌شوند، نیز در این راهنما نشان داده شده است. فهرست مفاهیم استفاده شده در این راهنما در جدول A1 پیوست آمده و در متن به ترتیب براساس بخش‌های: اندازه‌شناسی عمومی، قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی، عدم قطعیت اندازه‌گیری و صحنه‌گذاری و عملکرد متد ظاهر می‌شوند.

دامنه کاربرد

دامنه کاربرد این راهنمای یوراکم، پوشش دادن بخشی از مفاهیم انتخاب شده در VIM3 است و تمرکز آن عمدتاً بر روی مفاهیمی است که به احتمال زیاد در آزمایشگاه‌های تجزیه مطرح می‌شوند. هدف اصلی آن، پوشش دادن اندازه‌گیری‌های شیمیایی، بیولوژیکی و بالینی است. نهادهای تأیید صلاحیت، پرسنل آزمایشگاه و تمام افرادی که اندازه‌گیری انجام می‌دهند و آن دسته از افرادی که از نتایج اندازه‌گیری‌ها استفاده می‌کنند، می‌توانند از این راهنما استفاده کنند. این راهنما برای اساتید و معلمان جهت تدریس مفاهیم اندازه‌شناسی نیز می‌تواند مفید باشد.

نکاتی برای خوانندگان

در این راهنما، تمام مفاهیم تعریف شده در VIM3، به شکل پررنگ نوشته شده‌اند. فهرستی از واژگان بحث شده در این راهنما در جدول A1 پیوست ارائه شده است. اگر از تعریف کامل VIM3 در این راهنما استفاده شده باشد، شماره مرجع VIM3 در باکس متنی محل تعریف مفهوم ارائه شده و بار دیگر که آن واژه در متن استفاده شود، شماره آن دیگر نوشته نخواهد شد. اگر واژگان دیگر VIM3 بدون تعریف استفاده شده باشند، شماره مرجع VIM3 برای اولین باری که آن واژه در آن بخش واقع می‌شود، ارائه خواهد شد. VIM3، اجازه می‌دهد که از چند واژه برای مفهوم یکسان استفاده شود. اگر بیش از یک واژه در VIM3 آمده باشد، واژه اول ترجیح داده می‌شود، و در سرتاسر این راهنما تا آنجا که امکان داشته باشد از همان واژه استفاده می‌شود.

در این راهنما اصلاحیه‌های مطرح شده در غلطنامه JCGM200:2008 نیز لحاظ شده است [3]. از علامت کوتیشن () «گیومه» هم برای تأکید و هم برای نقل قول‌ها استفاده می‌شود؛ در مورد نقل قول، منبع آن همیشه ذکر می‌شود. علامت اعشار نیز نقطه است. [در نسخه انگلیسی،] برای واژه «استاندارد» هنگامی که به یک اصل استاندارد اشاره داشته باشد، مثل، استاندارد بین‌المللی ISO/IEC 17025 از حرف S بزرگ، استفاده می‌شود. وقتی کلمه «واژگان» به VIM3 یا ویرایش‌های قبلی اشاره داشته باشند، از حرف V بزرگ استفاده می‌شود.

وقتی عمومیت موضوع مطرح باشد، از اصطلاح کلی «غلظت» در معنای عمومی خودش استفاده می‌شود. این اصطلاح کلی در واقع به خانواده‌ای از واژه‌ها شامل کسر جرمی، غلظت جرمی، مقدار غلظت ماده و غیره اشاره دارد.

متر، به عنوان واحد پایه SI برای طول پذیرفته شده و حجم می‌بایست به شکل m^3 و ضرب آن، یعنی $1dm^3 = 1$ لیتر بیان شود. از آنجا که لیتر واحد پذیرفته شده است، لذا در این راهنما از آن استفاده شده و با حرف L نشان داده می‌شود [10].

کوتاه‌نوشت‌ها و نمادهای زیر در این راهنما استفاده می‌شوند.

کوته‌نوشت‌ها

BIPM	اداره بین‌المللی اوزان و مقیاس‌ها
CCQM	کمیته مشورتی مقدار ماده اندازه‌شناسی در شیمی
CGPM	کنفرانس عمومی اوزان و مقیاس‌ها
CITAC	انجمن قابلیت ردیابی بین‌المللی در شیمی تجزیه
CRM	ماده مرجع گواهی‌دار
ERM®	ماده مرجع اروپایی
GC-FID	کروماتوگرافی گازی با آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای
GC-MS	کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی
IEC	کمیسیون الکتروتکنیکی بین‌المللی
IFCC	فدراسیون بین‌المللی شیمی بالینی و آزمایشگاه‌های پزشکی
ISO	سازمان جهانی استانداردسازی
IUPAC	اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی
JCGM	کمیته مشترک راهنماها در اندازه‌شناسی
JCTLM	کمیته مشترک برای قابلیت ردیابی در آزمایشگاه پزشکی
LC-MS	کروماتوگرافی مایع - طیف‌سنجی جرمی
LOD	حد تشخیص
LOQ	حد تعیین کمی
NIST	انستیتوی ملی استانداردها و تکنولوژی (USA)
NMI	انستیتوی اندازه‌شناسی (یا اندازه‌گیری) ملی
$\rho\rho'$ -DDE	$\rho\rho'$ - دی کلرو دی فنیل دی کلرو اتیلن
PT	آزمون مهارت
RM	ماده مرجع
SI	سیستم بین‌المللی واحدها
SOP	روش اجرایی استاندارد
SRM®	ماده مرجع استاندارد (مورد استفاده در NIST)
VIM	واژگان بین‌المللی اندازه‌شناسی - مفاهیم پایه و عمومی و واژگان مرتبط
VSMOW	آب اقیانوس استاندارد وین
WHO	سازمان بهداشت جهانی
XRF	فلورسانس پرتو ایکس

نمادها

α	احتمال خطای تیپ ۱ (مثبت غلط)
β	احتمال خطای تیپ ۲ (منفی غلط)
ρ	غلظت جرمی
k	فاکتور پوششی برای محاسبه عدم قطعیت بسط‌یافته
s	انحراف استاندارد
u	عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد
U	عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط‌یافته

۰.۱ اندازه‌شناسی عمومی

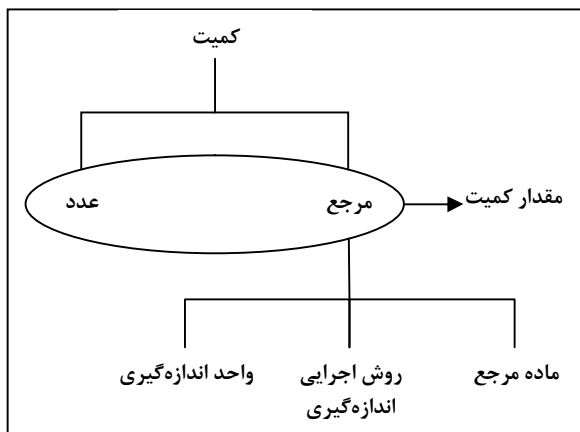
توالی نوکلئوتیدها در فراگمان (DNA) را شامل نمی‌شود. با این حال، چنین ویژگی‌های مهم فاقد اندازه نیز در VIM دیده شده و تحت عنوان **ویژگی اسمی** توصیف می‌شوند. در شیمی تجزیه، اغلب از اصطلاح آنالیز کیفی برای توصیف **ویژگی‌های اسمی** استفاده می‌شود.

در حالی که **اندازه‌گیری یک کمیت** (تعریف **اندازه‌گیری** را ببینید) ممکن است، اما کسب اطلاعات درباره **ویژگی اسمی**، **اندازه‌گیری** به حساب نمی‌آید. در اینجا استفاده از واژه **آزمایش مناسب** به نظر می‌رسد. هر چند که، ISO 15189، اصطلاح «آزمایش» را هم برای تعیین **ویژگی‌های اسمی** و هم برای **روش‌های اجرایی اندازه‌گیری** استفاده می‌کند [9].

۴.۱ مقدار کمیت

مقدار عددی و مرجع که با هم برای بیان **بزرگی کمیت** استفاده می‌شوند (VIM 1.19)

اندازه (بزرگی) یک **کمیت** به شکل یک عدد همراه با **واحد اندازه‌گیری** و - اگر مناسب داشته باشد - با ارجاع‌دهی به **روش اجرایی اندازه‌گیری** یا یک ماده مرجع بیان می‌شود.



شکل ۱. بعضی از اصطلاح‌های مرتبط به کمیت. مثال: کمیت، دانسیته جرمی است. مقدار کمیت 1.213 kgL^{-1} است. در اینجا، 1.213 عدد و kgL^{-1} مرجع مربوطه است که در این مورد، واحد اندازه‌گیری است.

مثالی را در زمینه **اندازه‌گیری شیمیایی** در نظر بگیرید. غلظت جرمی سرب در نمونه رنگ به شکل 10 mgL^{-1} بیان

۱.۱ اندازه‌شناسی

علم اندازه‌گیری و کاربرد آن (VIM 2.2)

اندازه‌شناسی تمام جنبه‌های تئوری و عملی **اندازه‌گیری** در تمام بخش‌ها، از جمله **اندازه‌گیری روتین** را در بر می‌گیرد. **اندازه‌شناسی** در علم تجزیه، **اندازه‌گیری بالینی** و زیست‌شناسی و هر جا که **بزرگی نسبی عدم قطعیت اندازه‌گیری** مطرح باشد، به کار می‌رود.

۲.۱ کمیت

ویژگی یک پدیده، جسم یا واقعیت مادی دارای مقدار که بتوان آن را به شکل یک عدد و یک مرجع بیان کرد (VIM 1.1)

کمیت یک مفهوم بنیادی در **اندازه‌شناسی** است که در تمام رشته‌های علمی درگیر در **اندازه‌گیری** به کار رفته و بنابراین اولین واژه‌ای است که در VIM3 تعریف می‌شود [1]. **تعریف، کمیت** را به شکل ویژگی بیان می‌کند که دارای **اندازه (مقدار)** بوده و از طریق **اندازه‌گیری ارزیابی** می‌شود. بعضی از اصطلاح‌های مرتبط با **کمیت** در شکل ۱، نشان داده شده است.

کمیت‌های زیادی نظیر جرم، حجم، سرعت، جریان الکتریکی و فلو وجود دارند. در زندگی روزانه ما به مثال‌های خاص **چنین کمیت‌هایی** (در گذشته به نام «**کمیت‌های خاص**» [8]) نظیر **حجم بنزین پمپ شده** به وسیله نقلیه، سرعتی که اتومبیل من به خاطر آن از سوی پلیس متوقف می‌شود! و یا غلظت سلول‌های قرمز در نمونه خونی که دیروز از آقای اسمیت گرفته شد، علاقه‌مند هستیم.

توصیف کمیتی (خاص) که ما قصد **اندازه‌گیری** آن را داریم (**اندازه‌دهی**) اولین گام **اندازه‌گیری** است.

۳.۱ ویژگی اسمی

ویژگی یک پدیده، جسم یا واقعیت مادی فاقد مقدار (VIM 1.30)

تعریف حال حاضر **کمیت**، **ویژگی‌های دارای اطلاعات** ارزشمندی را که تنها به شکل کلامی بیان می‌شوند، نظیر رنگ تست لکه در شیمی (مثل تست حاملگی در منزل) یا توالی‌های مولکولی (مثل توالی آمینواسیدها در پلی‌پپتید،

است در کالیبراسیون ابزار اندازه‌گیری استفاده شود، که آن نیز در ادامه ممکن است برای تعیین مقدار کمیت‌های هم‌نوع استفاده شود (VIM 1.2) (بخش ۱.۹.۱).

- وقتی یک ترمومتر جیوه‌ای در برابر یک ترمومتر استاندارد در یک آزمایشگاه کالیبراسیون با استفاده از یک روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع کالیبره شود، مقادیر ایجاد شده با ترمومتر استاندارد، مقادیر کمیت مرجع می‌باشند.
- تجزیه‌گرها از مقدار نسبت داده شده به یک CRM به عنوان مقدار کمیت مرجع برای ارزیابی درستی یک روش اجرایی اندازه‌گیری استفاده می‌کنند.
- مقادیر مجموعه‌ای از محلول‌های با غلظت معلوم، که برای ایجاد دیاگرام کالیبراسیون (VIM 4.30) آنالیز می‌شوند نیز مقادیر کمیت مرجع هستند.
- برای ارزیابی شایستگی پرسنل و آزمایشگاه‌ها، ممکن است از پرسنل خواسته شود تا نمونه‌های با مقادیر مشخص اسمی را آنالیز کنند. مقدار نسبت داده شده به نمونه ممکن است مقدار کمیت به دست آمده از آنالیزهای قبلی توسط پرسنل یا آزمایشگاه‌های با تجربه یا از دوره‌های PT و یا از یک گواهی، چنانچه نمونه ماده مرجع گواهی‌دار باشد، به دست آمده باشد. در این حالت، مقدار نسبت داده شده به هر یک از این مواد می‌تواند یک مقدار کمیت مرجع باشد.

۷.۱ سیستم کمیت‌ها

مجموعه کمیت‌ها، همراه با مجموعه معادلات نامتناقض که این کمیت‌ها را به هم ارتباط می‌دهند (VIM 1.3)

در عمل، شناسایی مجموعه کمیت‌هایی که سایر کمیت‌ها از آنها به دست می‌آیند، مفید است. یک چنین مجموعه‌ای، سیستم کمیت‌ها است.

در سیستم کمیت‌ها، کمیت‌های پایه‌ای (VIM 1.4) که مجموعه را تشکیل می‌دهند، طبق تعریف کمیت‌های مستقلی در نظر گرفته می‌شوند که نمی‌توان آنها را بر اساس نتیجه دیگر کمیت‌های پایه توضیح داد. انتخاب این کمیت‌ها قراردادی است. انتخاب‌های دیگر نیز به همین اندازه معتبر هستند، به شرطی که الزامات این تعریف را برآورده کنند.

با این حال، تنها سیستم کمیت‌های خاصی مورد توافق بوده و پذیرفته شده‌اند. کنوانسیون متر، ساختار سازمانی

می‌شود. در این مورد، «غلظت جرمی سرب در رنگ»، کمیت ویژه (اندازه‌ده) است. مقدار کمیت، 10mgL^{-1} است، که 10، عدد و mgL^{-1} (واحد اندازه‌گیری) مرجع است. اگر از یک مدت تجربی استفاده شود، برای مثال، تخمین میزان فیبر در کورن‌فلکس، آنگاه مرجع، هم واحد اندازه‌گیری و هم روش اجرایی اندازه‌گیری استفاده شده خواهد بود.

در شیمی بالینی، مقدار کمیت فعالیت یک بچ از فاکتور ضد انعقاد، فاکتور VIII، استخراج شده از خون انسان، به مقدار ماده مرجع متناظر، ارجاع داده می‌شود که به صورت دوره‌ای تهیه شده و دارای تأییدیه سازمان بهداشت جهانی با عنوان استاندارد بین‌المللی W.H.O می‌باشد.

۵.۱ مقدار کمیت اسمی

مقدار تقریبی یا گرد شده کمیت تعیین‌کننده ابزار یا سیستم اندازه‌گیری که راهنمایی را برای استفاده مناسب آن فراهم می‌کند (VIM 4.6)

در VIM3، واژه «اسمی» در معنای مختلف مقدار کمیت اسمی و ویژگی اسمی استفاده می‌شود (بخش ۳.۱ را ببینید).

یک بالن حجم‌سنجی ممکن است تا 100mL نشانه‌گذاری شده باشد، این رقم، مقدار کمیت اسمی آن است (در استفاده عمومی به آن مقدار اسمی می‌گویند). مقدار واقعی حجم این بالن خاص ممکن است دقیقاً 100.00mL نباشد، اما براساس کلاس ابزارهای شیشه‌ای آزمایشگاهی در گستره‌ی مورد نظر قرار می‌گیرد. برای مثال، اگر یک بالن حجم‌سنجی 100mL دارای تولرانس 0.10mL باشد، حجم واقعی در گستره 99.90mL تا 100.10mL قرار خواهد گرفت.

۶.۱ مقدار کمیت مرجع

مقدار کمیتی که به عنوان مبنایی برای مقایسه با مقادیر کمیت‌هایی از نوع یکسان استفاده می‌شود (VIM 5.18)

انواع مختلف مواد و وسیله‌ها ممکن است دارای یک مقدار کمیت مرجع و یک عدم قطعیت اندازه‌گیری مرتبط باشند. مثال‌ها عبارتند از:

- مقدار کمیت ارائه‌شده در گواهی ماده مرجع گواهی‌دار (CRM) (VIM 5.14)، همراه با عدم قطعیت اندازه‌گیری مرتبط، مقدار کمیت مرجع برای ویژگی خاصی است که به آن مرتبط است. چنین مقداری ممکن

جدول ۱. کمیت‌های پایه و واحدهای پایه

واحد پایه (نماد)	کمیت پایه
متر (m)	طول
کیلوگرم (kg)	جرم
ثانیه (s)	زمان
آمپر (A)	جریان الکتریکی
کلوین (K)	دمای ترمودینامیکی
مول (mol)	مقدار ماده
کاندلا (cd)	شدت روشنایی

۹.۱ واحد اندازه‌گیری

کمیت اسکالر واقعی تعریف شده و پذیرفته شده طبق قرارداد که از طریق آن دیگر کمیت‌های هم‌نوع با یکدیگر قابل مقایسه بوده و نسبت دو کمیت به شکل یک عدد بیان می‌شود (VIM 1.9)

همه ما با مفهوم واحد اندازه‌گیری آشنا هستیم، روش قیمت‌گذاری بسیاری از محصولات براساس قیمت به ازای واحد توافقی نشان داده می‌شود. برای مثال، غذا به شکل قیمت به ازای kg، بنزین از طریق حجم و قیمت ذکر شده براساس لیتر (L)، [10]. وقتی می‌گوییم که جرم یک سیب 0.15kg است، این بدان معنی است که این جرم از ضرب عدد 0.15 در جرم الگوی اولیه کیلوگرم بین‌المللی به دست آمده است. عبارت «جرم الگوی اولیه کیلوگرم بین‌المللی» واحد اندازه‌گیری است. برای به دست آوردن عدد 0.15 باید مقدار نشان داده شده جرم سیب را با مقدار نشان داده شده از یک جرم مرجع، یعنی جرم استفاده شده برای کالیبراسیون ترازو مقایسه کنید. جرم مرجع به نوبه خود با کیلوگرم مقایسه می‌شود. نتیجه هر مقایسه به شکل نسبت شاخص به دست آمده برای مقدار کمیت هم‌نوع بیان می‌شود (VIM 1.2).

۱.۹.۱ کمیت‌های از نوع یکسان

طبقه‌بندی کمیت‌های هم‌نوع تا اندازه‌ای اختیاری است، با این حال، این مفهوم که تنها آیتم‌های مشابه می‌توانند مقایسه شوند، به خوبی درک شده است. کمیت‌های هم‌نوع واحد یکسانی دارند، در حالی که مقادیر دو کمیت دارای واحد یکسان الزاماً از نوع یکسان نمی‌باشند. واحد دانسیته جرمی و غلظت جرمی kgm^{-3} است، اما این‌ها کمیت‌های از نوع یکسان نیستند. واحد اندازه‌گیری

دائمی برای دولت‌های عضو ایجاد کرده تا درباره تمام موضوعات مرتبط با واحدهای اندازه‌گیری به یک توافق مشترک برسند. این کنوانسیون منجر به شکل‌گیری اداره بین‌المللی اوزان و مقیاس‌ها (BIPM) شد. هفت کمیت پایه توافقی و تعریف شده توسط کنفرانس عمومی اوزان و مقیاس‌ها (CGPM) در جدول 1 نشان داده شده‌اند که سیستم بین‌المللی کمیت‌ها نامیده می‌شوند [11].

۸.۱ سیستم بین‌المللی کمیت‌ها

سیستم کمیت‌ها بر مبنای هفت کمیت پایه: طول، جرم، زمان، جریان الکتریکی، دمای ترمودینامیکی، مقدار ماده و شدت نور (VIM 1.6)

تعریف واحدهای متناظر با کمیت‌های پایه (VIM 1.4) به شدت مهم است، چرا که مبنایی را برای کل سیستم واحدها (VIM 1.13) فراهم می‌کند. سیستم بین‌المللی واحدها (VIM 1.16)، SI، به عنوان تنها سیستم قانونی واحدها در اتحادیه اروپا پذیرفته شده است [11, 12]. کمیت‌های پایه و واحدهای پایه متناظر (VIM 1.10) در جدول 1 نشان داده شده‌اند. تعاریف واحدهای پایه را می‌توان در مراجع 11 و 12 مشاهده کرد.

سایر کمیت‌های SI به شکل روابط بین کمیت‌های پایه بیان شده و کمیت‌های فرعی (VIM 1.5) نامیده می‌شوند. تعاریف واحدهای فرعی براساس واحدهای پایه از معادلاتی تبعیت می‌کنند که کمیت‌های فرعی را براساس کمیت‌های پایه تعریف می‌کنند. برای مثال، کمیت فرعی دانسیته جرمی عبارت است از:

$$\text{جرم} = \frac{\text{جرم}}{(\text{طول})^3} = \text{دانسیته جرمی}$$

واحد اندازه‌گیری (واحد فرعی) با به‌کارگیری فرمول یکسان برای واحدها، یعنی $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ به دست می‌آید، که معمولاً به شکل kgm^{-3} یا kg/m^3 نوشته می‌شود.

یک اشتباه مرسوم، اشتباه گرفتن کمیت‌ها و واحدهای اندازه‌گیری به‌جای یکدیگر است. می‌بایست به خاطر داشت که کمیت یک ویژگی قابل اندازه‌گیری از یک پدیده، جسم یا واقعیت مادی (برای مثال جرم) است، در حالی که واحد اندازه‌گیری (برای مثال کیلوگرم) طبق قرارداد به عنوان مرجعی انتخاب می‌شود که اندازه‌گیری‌های آن ویژگی به آن ارجاع داده می‌شوند.

یک مقدار کمی به شکل یک عدد همراه با مرجع بیان می‌شود، که نشان‌دهنده بزرگی آن کمیت می‌باشد. آیا این بدان معنی است که روش شمارش اقلام نیز اندازه‌گیری به حساب می‌آید؟ پاسخ مثبت است، چرا که نتیجه کمی است و مرجع آن، روش شمارش است. با این حال، بررسی چشمی نمونه برای مشاهده رنگ آن اندازه‌گیری به حساب نمی‌آید، چرا که «آزمایش و مشاهده» به عنوان ابزار اندازه‌گیری برای ویژگی‌های اسمی به کار نمی‌رود. برعکس، استفاده از یک اسپکتروفوتومتر برای ثبت بعضی از ویژگی‌های مرتبط با رنگ یک نمونه (برای مثال، جذب در طول موج خاص) اندازه‌گیری به حساب می‌آید.

۲.۱۰.۱ مقدمات اندازه‌گیری

قبل از اندازه‌گیری، می‌بایست کمیت و هدفی که قرار است نتیجه آزمایش برای آن استفاده شود، به طور آشکار تعریف شود. به کمیت تحت اندازه‌گیری، اندازه‌ده می‌گویند. به علاوه، برای برازندگی هدف نتایج اندازه‌گیری می‌بایست از روش اجرایی اندازه‌گیری صحه‌گذاری شده و سیستم اندازه‌گیری کالیبره‌شده استفاده شود. در اینجا «برازندگی هدف» بدان معنا است که روش اجرایی اندازه‌گیری می‌بایست دقیقاً آنچه را که قرار است اندازه‌گیری شود را اندازه‌گیری کرده و عدم قطعیت موجود در نتایج اندازه‌گیری نیز قابل قبول باشند.

۱۱.۱ اندازه‌ده

کمیت هدفی که می‌بایست اندازه‌گیری شود (VIM 2.3).

نکات زیادی پشت این تعریف به ظاهر ساده وجود دارد. اندازه‌ده، توصیف کمیت خاصی است که ما قصد اندازه‌گیری آن را داریم. جهت اجتناب از هرگونه ابهام، ویژگی اندازه‌ده می‌بایست تا آنجا که امکان دارد با جزئیات و به طور کاملاً دقیق توصیف شود. تجزیه‌گر می‌بایست این نکته را تشخیص دهد که اندازه‌ده، اسم دیگر آنالیت نیست. آنالیت جزء سازنده‌ای است که به نام کمیت قابل اندازه‌گیری معرفی می‌شود، در حالی که اندازه‌ده به کمیت خاصی اشاره دارد که انتظار می‌رود مقادیر کمی از طریق اندازه‌گیری به آن نسبت داده شوند. به دو مثال کمی که ممکن است در شیمی بالینی اندازه‌گیری شوند، توجه کنید [13]:

- جرم پروتئین در ادرار 24 ساعته
- مقدار غلظت گلوکز در پلاسما

فرکانس و فعالیت رادیونوکلیدها s^{-1} است، اما آنها کمیت‌های از نوع یکسان نیستند. در این مثال، واحد در هر حالت دارای اسم خاصی است، که به ترتیب هر تری (Hz) و بکرل (Bq) نامیده می‌شوند.

مثال جرم سیب ساده بود، چون در آن کمیت‌های هم‌نوع مقایسه شده بودند. بعضی مواقع دسترسی به مقدار کمیت با مقایسه آن با کمیتی از نوع یکسان امکان‌پذیر نیست و این به خاطر درک ناقص از اندازه‌ده یا پیچیدگی فاکتورهای تأثیرگذار بر فرایند اندازه‌گیری و نتیجه آن است. مثالی از این نوع اندازه‌ده، میزان فیبر در غذا است. با این حال، امکان مقایسه نتایج چنین اندازه‌گیری‌هایی نیز وجود دارد، به شرطی که با استفاده از روش‌های اجرایی اندازه‌گیری معادل یا یکسان به دست آمده باشند. در چنین مواقعی، ارجاع به روش اجرایی اندازه‌گیری استفاده شده (شامل جزئیاتی نظیر درجه واکنشگر، کالیبراتور و غیره) برای به‌دست آوردن مقدار کمیت الزامی است.

۱۰.۱ اندازه‌گیری

فرایند آزمایشی به دست آوردن یک یا چند مقدار کمی که بتوان آنها را به طور منطقی به یک کمیت نسبت داد (VIM 2.1)

اندازه‌گیری، مجموعه‌ای از اقدامات (مراحل، گام‌ها) است که به شکل تعریف شده‌ای اجرا می‌شوند. بعضی اندازه‌گیری‌ها، تنها یک مرحله هستند و بعضی دیگر از چند مرحله تشکیل می‌شوند. با این حال، عده‌ای اندازه‌گیری را به شکل مقدار نشان داده شده توسط ابزار، برای مثال، عددی که یک ابزار برای آزمایش یک نمونه استخراجی نشان می‌دهد، در نظر می‌گیرند، که این خود جای بحث دارد. نکته مسلم آن است که اندازه‌گیری به کل فرایند به دست آوردن مقدار کمیت مرتبط بوده و نمی‌بایست تنها مقدار عددی به دست آمده مرحله پایانی را به عنوان اندازه‌گیری در نظر گرفت.

۱.۱۰.۱ اندازه‌گیری چه هست و چه نیست؟

در علوم تجزیه، اغلب برای آنالیز یک نمونه آزمایشی عرضه شده به آزمایشگاه و تبدیل آن نمونه به فرم قابل معرفی به ابزار اندازه‌گیری، لازم است تا مجموعه‌ای از تیمارهای شیمیایی یا فیزیکی روی آن انجام شود. این مراحل نیز باید بخشی از فرایند اندازه‌گیری به شمار آیند. در بعضی حالت‌ها، ممکن است روش نمونه‌برداری خاصی نیز در فرایند گنجانده شود.

توصیف نحوه اجرای اندازه‌گیری‌ها، شامل چند سطح می‌باشد که جامع‌ترین سطح آن **روش اجرایی اندازه‌گیری** است که دیگر مراحل را نیز در بر می‌گیرد.

اجرای اندازه‌گیری‌ها مستلزم درک **اصل اندازه‌گیری** (VIM 2.4)، یا به عبارت دیگر فهم پدیده‌ای است که **اندازه‌گیری** بر مبنای آن انجام می‌شود. در مثال‌های زیر، واژه‌ی درون پرانتز به **اصل اندازه‌گیری** اشاره می‌کند.

- تعیین مقدار یک ترکیب شیمیایی رسوب داده شده از نمونه آزمایشی مایع با استفاده از یک واکنش شیمیایی مشخص (وزن‌سنجی).
- تعیین غلظت مولی یک ترکیب در یک نمونه، چه به شکل مستقیم و با اندازه‌گیری جذب آن در طول موج مشخص یا به شکل غیرمستقیم و با اندازه‌گیری «کمیت نیابتی» نظیر جذب کمپلکس تشکیل شده در نتیجه یک واکنش شیمیایی مشخص. (اسپکتروفوتومتری).
- تعیین غلظت مولی یک ترکیب از طریق توانایی آن برای اتصال دائمی به یک آنتی‌بادی خاص حامل یک برچسب. (ایمیونو شیمی).

اصل اندازه‌گیری یکسان می‌تواند برای **متدهای اندازه‌گیری** مختلف (VIM 2.5)، برای مثال، استفاده از تکنیک‌های مختلف (نظیر طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال یا شعله) یا روش‌های **کالیبراسیون** مختلف (**کالیبراسیون** خارجی یا روش افزایش‌های استاندارد) به کار رود. در **متد اندازه‌گیری** می‌بایست توصیف عمومی عملیات‌های درگیر ارائه شود.

آخرین و کامل‌ترین سطح توصیف اندازه‌گیری، **روش اجرایی اندازه‌گیری** است که می‌بایست به طور کافی و با جزئیات کامل بیان شده تا یک شخص آموزش‌دیده معمولی نیز بتواند اندازه‌گیری را اجرا کند. در بعضی از آزمایشگاه‌ها **روش اجرایی اندازه‌گیری** ممکن است یک یا چند روش عملیاتی استاندارد (SOP) باشد. در ISO/IEC 17025، از اصطلاح متفاوت «متد آزمایش» به جای **روش اجرایی اندازه‌گیری** استفاده می‌شود، با این حال باید به این نکته توجه داشت که الزامات استاندارد هم برای اندازه‌گیری‌ها و هم برای آزمایش‌ها به کار می‌رود. همانطور که قبلاً ذکر شد، ISO 15189 [9]، برای ارجاع به تعیین **ویژگی‌های اسمی** و **روش‌های اجرایی اندازه‌گیری** از واژه‌ی آزمایش استفاده می‌کند. در ISO/IEC 17025، اصطلاح **متد آزمایشی**، هر جا که مرتبط باشد، جنبه‌های نمونه‌برداری، دستکاری نمونه، جابجایی، انبارش و تهیه ارقام جهت آزمایش یا

در هر دو مورد، جمله کامل، بیانگر **اندازه‌ده** است و آنالیت‌ها به ترتیب پروتئین و گلوکز می‌باشند.

برای آنکه **نتیجه اندازه‌گیری** برای هدف مورد استفاده مناسب باشد، تعریف دقیق **اندازه‌ده** بسیار بحرانی است و می‌بایست تمام پارامترهای مهم و شرایط **اندازه‌گیری** را شامل شود. برای مثال، چنانچه قرار باشد حجم مایع تحویلی توسط پیپت از طریق توزین تعیین شود، مشخصات **اندازه‌ده** حداقل می‌بایست شامل نوع مایع مورد استفاده و دمایی باشد که اندازه‌گیری‌ها در آن اجرا می‌شوند. در آنالیزهای زیستی و شیمیایی و در توصیف مشخصات **اندازه‌ده**، حتی اگر ارائه تعریف شیمیایی آشکار از آنالیت امکان‌پذیر نباشد، حداقل می‌بایست به **کمیت** (برای مثال، کسر جرمی یا غلظت)، آنالیت و هر جا که لازم باشد، به ماتریکس اشاره شود.

- مثال 1: کسر جرمی (mgkg^{-1}) دیمیتریدازول در خوراک دام
- مثال 2: غلظت (mol L^{-1}) سدیم در سرم

در اندازه‌گیری کسر جرمی کادمیم در نمونه خاک، شرایط خشکاندن نمونه (برای مثال، خشکاندن در دمای 105°C ، برای ۲ ساعت) نیز می‌بایست در تعریف **اندازه‌ده** گنجانده شود، چرا که آنها در نتیجه گزارش شده تأثیرگذار هستند. ممکن است لازم باشد تا **روش اجرایی اندازه‌گیری**، نیز حتی با جزئیات بیشتر، مشخص شود، از سوی دیگر باید مشخص شود که آیا **نتیجه اندازه‌گیری** به نمونه آزمایشگاهی و یا کل توده (برای مثال، یک بیج از خوراک دام، یا کل آب دریاچه) اشاره دارد یا خیر؟ در دیگر موارد، **اندازه‌ده** را می‌توان با ارجاع به یک **روش اجرایی اندازه‌گیری** تجربی (متد استاندارد) تعریف کرد. برای مثال، اندازه‌گیری چربی قابل استخراج در یک نمونه گوشت شدیداً به حلال استفاده شده و شرایط استخراج بستگی خواهد داشت. اگر **روش‌های اجرایی اندازه‌گیری** توافقی مو به مو و با دقت انجام شوند، **اندازه‌ده‌های** «تعریف شده عملیاتی» نیز می‌توانند برای هدف تصمیم‌گیری و مقایسه نتایج، براننده باشند.

۱۲.۱ روش اجرایی اندازه‌گیری

توصیف جامع اندازه‌گیری بر مبنای یک یا چند اصل اندازه‌گیری برای متد اندازه‌گیری و بر پایه مدل اندازه‌گیری که شامل نحوه‌ی محاسبه نتیجه اندازه‌گیری نیز می‌باشد (VIM 2.6)

۱۴.۱ روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع اولیه

روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع که برای به‌دست آوردن نتیجه اندازه‌گیری بدون ارتباط به استاندارد اندازه‌گیری برای کمیت هم‌نوع استفاده می‌شود (VIM 2.2)

به کمک روش‌های اجرایی اندازه‌گیری مرجع اولیه (به آنها متدهای اولیه اندازه‌گیری نیز می‌گویند) تعیین مقدار کمیت با ارجاع مستقیم به تعریف واحد اندازه‌گیری یا ثوابت بنیادی آن امکان‌پذیر خواهد شد. از آنجا که مراحل میانی دیگری وجود ندارند، لذا این روش‌ها، تحت شرایط بیان شده، نتایج اندازه‌گیری قابل ردیابی از لحاظ اندازه‌شناسی را با بالاترین سطح صحت فراهم می‌کنند. مثال‌های این روش‌های اجرایی، تعیین مقدار غلظت ماده توسط کولومتری، وزن‌سنجی یا طیف‌سنجی جرمی با رقیق‌سازی ایزوتوپی می‌باشند.

۱۵.۱ نتیجه اندازه‌گیری

مجموعه مقادیر کمی که همراه با دیگر اطلاعات مرتبط و دسترس به اندازه‌ده نسبت داده می‌شوند (VIM 2.9)

نتیجه اندازه‌گیری حاصل تمام فعالیت‌های اندازه‌گیری است که به کاربر آن که ممکن است یک نهاد قانونی، نهاد تأیید صلاحیت یا مشتری تجاری باشد، گزارش می‌شود.

در گذشته، اصطلاح «نتیجه اندازه‌گیری» برای اشاره برای اهداف مختلفی استفاده می‌شد. ابزار اندازه‌گیری، عدد یا به عبارت دیگر شاخصی را می‌دهد، که با استفاده از منحنی کالیبراسیون می‌تواند به نتیجه تصحیح نشده تبدیل شود (VIM 4.31). در بعضی موارد، به خاطر بایاس اندازه‌گیری (VIM 4.31)، مقدار به‌دست آمده، تصحیح شده و سپس نتیجه تصحیح شده همراه با برای مثال یک فاکتور بازیابی و عدم قطعیت اندازه‌گیری به مصرف‌کننده گزارش می‌شود. این تعریف در واقع همان چیزی است که در تعریف نتیجه اندازه‌گیری در VIM3 آمده است. از نظر تاریخی، اغلب تنها یک عدد نهایی برای مشتری گزارش می‌شد. هدف تعریف VIM3 این است که مشکل عدم انسجام در گزارش‌های نهایی را با ارائه تعریف آشکار از نتیجه اندازه‌گیری به شکل نتیجه نهایی فرایند تعیین مقدار (مقادیر) کمی یک اندازه‌ده، یعنی فراهم نمودن یک پاسخ به درخواست مشتری، برطرف نماید. با توجه به این تعریف، تمام اطلاعات مرتبط با اندازه‌گیری نیز در واقع بخشی از نتیجه اندازه‌گیری خواهند بود.

کالیبراسیون را نیز شامل می‌شود. با این حال، در ISO 15189، واژه آزمایش، نمونه‌برداری را در بر نخواهد گرفت، چرا که این موضوع بخشی از فرایند «پیش‌آزمایش» است که در بند 5.4 استاندارد بدان اشاره شده است.

روش اجرایی اندازه‌گیری، نحوه‌ی محاسبه نتایج اندازه‌گیری و گزارش‌دهی را نیز شامل می‌شود. عموماً نتیجه اندازه‌گیری به شکل مقدار کمیت اندازه‌گیری شده و عدم قطعیت اندازه‌گیری بیان می‌شود. روش اجرایی اندازه‌گیری می‌بایست شامل تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری نیز باشد.

دو روش اجرایی اندازه‌گیری وجود دارد که به شکل دو مفهوم جداگانه روش‌های اجرایی اندازه‌گیری مرجع و روش‌های اجرایی اندازه‌گیری مرجع اولیه مطرح می‌شوند.

۱۳.۱ روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع

روش اجرایی اندازه‌گیری که برای فراهم نمودن نتایج اندازه‌گیری پذیرفته شده و برای ارزیابی درستی اندازه‌گیری مقادیر کمی اندازه‌گیری شده مناسب است. در اینجا مقادیر کمی از دیگر روش‌های اجرایی اندازه‌گیری برای کمیت‌های هم‌نوع، در کالیبراسیون یا تعیین مشخصات مواد مرجع، به‌دست آمده‌اند (VIM 2.7)

ویژگی‌های روش‌های اندازه‌گیری مرجع به خوبی تعیین شده و معمولاً دارای عدم قطعیت اندازه‌گیری بسیار ناچیز می‌باشند. برای مثال، در بخش بالینی، جهت مطابقت با الزامات دستورالعمل‌های تشخیصی در لوله آزمایش [14]، تولیدکنندگان می‌بایست از روش‌های اجرایی اندازه‌گیری مرجع یا مواد مرجع گواهی‌دار برای ایجاد قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی مقادیر نسبت داده شده به کالیبراتورها استفاده کنند. کمیته مشترک قابلیت ردیابی در آزمایشگاه‌های بالینی (JCTLM) فهرست تعداد زیادی از روش‌های اجرایی اندازه‌گیری مرجع را تهیه کرده است. برای مثال، متد مرجع LC-MS، NIST، برای کورتیزول در سرم پلاسما [16].

در سلسله مراتب اندازه‌شناسی، بالاترین سطح را روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع اولیه اشغال می‌کند.

۱۷.۱ خطای اندازه‌گیری

مقدار کمیت اندازه‌گیری شده منهای مقدار کمیت مرجع (VIM 2.16)

هیچ اندازه‌گیری کامل نیست، حتی کوچکترین عمل اندازه‌گیری تغییراتی را در سیستم اندازه‌گیری وارد می‌کند. عموماً این سناریو را براساس خطای اندازه‌گیری که در هر اندازه‌گیری منفرد خود را نشان می‌دهد، توصیف می‌کنند. در اصل، خطای اندازه‌گیری بر حسب اختلاف بین مقدار کمیت اندازه‌گیری شده و مقدار کمیت مرجع بیان می‌شود. در عمل، برای یک اندازه‌گیری منفرد روی نمونه آزمایشی، خطای اندازه‌گیری مجهول باقی خواهند ماند. به خاطر آنکه در این حالت، مقدار کمیت مرجع، مقدار کمیت واقعی مجهول برای اندازه‌دهنده است (VIM 2.11). خطای اندازه‌گیری از دو مؤلفه خطای سیستماتیک و خطای تصادفی (VIM 2.17, 2.19) تشکیل می‌شود که به ترتیب تغییرات ثابت و قابل پیش‌بینی و تغییرات تصادفی و غیرقابل پیش‌بینی را در مجموعه‌ای از اندازه‌گیری‌های تکراری نشان می‌دهند. پارامترهای معروف توصیف‌کننده عملکرد متدهای تجزیه با تخمین مؤلفه‌های خطای سیستماتیک و تصادفی خطای اندازه‌گیری مرتبط می‌باشند (بخش ۴ را ببینید).

۱۸.۱ شاخص

مقدار کمیتی که توسط یک سیستم اندازه‌گیری یا ابزار اندازه‌گیری فراهم می‌شود (VIM 4.1)

اکثر اندازه‌گیری‌ها بر مبنای شاخص‌های فراهم شده توسط ابزارها یا سیستم‌های اندازه‌گیری انجام می‌شوند. شاخص (برای مثال، پاسخ یا سیگنال دستگاه) و مقدار متناظر کمیت اندازه‌گیری‌شونده، الزاماً مقادیر کمیت‌های هم‌نوع نیستند (VIM 1.2). در بسیاری موارد، شاخص سیستم یا ابزار اندازه‌گیری به کمیتی متفاوت از اندازه‌دهنده منجر خواهد شد. در بسیاری موارد در علوم تجزیه، تجزیه‌گرها به اندازه‌گیری کمیت‌های فیزیکی نظیر جرم ماده رسوب داده شده، حجم تیترا یا جذب تابش در طول موج خاص متکی هستند. این شاخص‌ها در مرحله بعدی با استفاده از رابطه استوکیومتری معلوم یا یک منحنی کالیبراسیون (VIM 4.31) به مقدار ماده تبدیل خواهند شد. در تجزیه شیمیایی، مشاهده پاسخ دستگاهی برای مجموعه‌ای از محلول‌های مرجع و سپس نمونه

نتیجه اندازه‌گیری عموماً به صورت مقدار کمیت اندازه‌گیری شده تک و عدم قطعیت اندازه‌گیری بیان می‌شود. این تعریف را می‌توان به شکل «مجموعه مقادیر کمی» تفسیر کرد که درون بازه تعریف شده عدم قطعیت اندازه‌گیری، مقدار احتمالی اندازه‌دهنده را نشان می‌دهند. بدین ترتیب، برای تصمیم‌گیری در رابطه با اعتبار نتیجه اندازه‌گیری، و زمانی که می‌بایست برای مثال نتیجه اندازه‌گیری با یک حد بیان شده مقایسه شود، اطلاعات کافی در اختیار مشتری قرار خواهد گرفت. عدم قطعیت اندازه‌گیری و سطح اطمینان مرتبط با آن بخشی از نتیجه اندازه‌گیری است. چنانچه براساس تفسیر نتیجه، مقدار عدم قطعیت قابل چشم‌پوشی بوده و یا ارتباطی به تفسیر نداشته باشد و یا از سوی مشتری درخواست نشده باشد، لازم به گزارش صریح عدم قطعیت اندازه‌گیری نیست.

الزامات ISO/IEC 17025 [4]، اشاره می‌کنند که اطلاعات مربوط به عدم قطعیت اندازه‌گیری در گزارش‌های آزمون، تنها زمانی که عدم قطعیت اندازه‌گیری به اعتبار یا کاربرد نتایج آزمایش ارتباط داشته، یا زمانی که در درخواست مشتری مطرح شده و در ارزیابی انطباق با یک حد مشخصه نیز تأثیرگذار باشد، الزامی است.

۱۶.۱ مقدار کمیت اندازه‌گیری شده

مقدار کمی بیانگر نتیجه اندازه‌گیری (VIM 2.10)

مقادیر کمی اندازه‌گیری‌شده بخش ضروری نتیجه اندازه‌گیری هستند. در ساده‌ترین حالت‌ها، برای مثال، هنگام توزین نان یا سیب‌زمینی روی ترازوی تجاری، مقدار کمیت اندازه‌گیری شده همان نتیجه اندازه‌گیری است، چرا که اندازه‌گیری فرایند ساده تک‌مرحله‌ای بوده که در آن به اندازه‌گیری‌ها یا محاسبات میانی نیاز نمی‌باشد. با این حال، اغلب در علوم تجزیه، یک اندازه‌گیری شامل کمیت‌های مختلف و شاخص‌های تکراری می‌باشد و گرچه هر شاخص به مقدار کمیت اندازه‌گیری شده متناظر اشاره دارد، اما نتیجه نهایی عموماً از روی مجموعه مقادیر و به شکل میانگین یا میانه محاسبه می‌شود که معمولاً در مقایسه با مقادیر منفرد دارای عدم قطعیت اندازه‌گیری کوچکتر می‌باشد. در بسیاری موارد، نتیجه اندازه‌گیری به بیش از یک مقدار کمیت اندازه‌گیری شده نیاز دارد. برای مثال، اگر قرار است که نتیجه اندازه‌گیری براساس وزن خشک بیان شود، هم به جرم نمونه پس از خشکاندن و هم به کسر جرمی آنالیت(ها)ی مورد نظر نیاز می‌باشد.

در شیمی معمولاً کلاس‌های مختلف ابزارهای اندازه‌گیری از یکدیگر متمایز نمی‌شوند.

۲۱.۱ مقایسه‌پذیری اندازه‌شناسی نتایج اندازه‌گیری

مقایسه‌پذیری نتایج اندازه‌گیری برای کمیت‌های از نوع مشخص که از لحاظ اندازه‌شناسی به مرجع یکسان قابل ردیابی هستند (VIM 2.46)

VIM3، واژه مقایسه‌پذیری را در مفهوم «قابل مقایسه بودن با» و نه در مفهوم «مشابه از لحاظ مقدار» استفاده می‌کند، چرا که مقایسه مقادیر کمیت اندازه‌گیری شده یا عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری، الزاماً از لحاظ بزرگی و مقدار در مرتبه یکسان واقع نمی‌شوند.

اغلب، هدف اندازه‌گیری‌ها مقایسه بین نتیجه اندازه‌گیری به دست آمده و مقدار دیگر برای کمیتی از نوع یکسان است. (VIM 1.2) برای مثال، مقایسه با یک حد قانونی یا یک بازه مرجع. انواع سؤال‌هایی که از سوی مشتری مطرح می‌شوند، عبارتند از: «آیا کسر جرمی سرب در این نمونه خاک بیشتر از حد مجاز است؟» یا «آیا کسر جرمی سرب در دو نمونه خاک به طور معناداری متفاوت از یکدیگر هستند؟» سؤالی که اغلب برای مثال، در موارد قانونی مطرح می‌شود «آیا نتایج به دست آمده از سوی دو طرف متفاوت هستند؟» برای اینکه بتوان به این سؤال‌ها پاسخ داد، لازم است تا نتایج اندازه‌گیری‌ها از لحاظ اندازه‌شناسی قابل مقایسه با یکدیگر باشند.

مقایسه تنها زمانی معنادار است که نتایج به مرجع یکسانی (ترجیحاً مرجعی با پذیرش بین‌المللی) برای مثال، متر، یا مقدار کمیت ماده مرجع گواهی‌دار قابل ردیابی باشند (VIM 5.14).

مفهوم مقایسه‌پذیری به مفهوم سازگاری مرتبط است.

۲۲.۱ سازگاری اندازه‌شناسی نتایج اندازه‌گیری

ویژگی مجموعه‌ای از نتایج اندازه‌گیری مربوط به اندازه‌دهی خاص، طوری که قدر مطلق اختلاف حاصل از مقادیر کمیت اندازه‌گیری شده برای هر جفت از نتایج اندازه‌گیری مختلف، کوچکتر از مضرب عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد انتخاب شده مربوط به آن اختلاف باشد (VIM 2.47)

برای آنکه مجموعه نتایج از لحاظ اندازه‌شناسی با یکدیگر سازگار باشند، اختلاف بین آنها باید کوچکتر از اختلاف عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط‌یافته آنها باشد (VIM

آزمایشی امری متداول است. بر این اساس، عموماً از اصطلاح «پاسخ دستگاه» برای واژه شاخص استفاده می‌شود. به طور مشابه، شاخص بلانک (VIM 4.2) نیز پاسخ دستگاهی ماده آزمایشی است که گمان می‌رود آنالیت مورد نظر در آن غایب است (در VIM3 عبارت «فرض می‌شود که غایب است» آمده است).

۱۹.۱ ابزار اندازه‌گیری

وسیله یا ابزاری که به تنهایی یا همراه با یک یا چند ابزار مکمل برای اجرای اندازه‌گیری استفاده می‌شود (VIM 3.1)

اصطلاح «ابزار اندازه‌گیری» ارتباط نزدیکی با «سیستم اندازه‌گیری» دارد.

۲۰.۱ سیستم اندازه‌گیری

مجموعه‌ای از یک یا چند ابزار اندازه‌گیری که اغلب همراه با دیگر ابزارها، واکنشگرها و تجهیزات به طور مناسب روی هم سوار شده تا اطلاعات لازم برای تولید مقادیر کمیت اندازه‌گیری شده را در بازه‌های مشخص برای کمیت‌های از نوع خاص ایجاد کنند (VIM 3.2)

در مواردی که تنها از ابزار اندازه‌گیری استفاده می‌شود (برای مثال، ترمومتر جیوه‌ای)، سیستم اندازه‌گیری شامل یک ابزار اندازه‌گیری است. با این حال، برای اکثر متدهای تجزیه، سیستم اندازه‌گیری شامل چند ابزار اندازه‌گیری همراه با تجهیزات و واکنشگرهای مرتبط است.

VIM3 سه نوع ابزار اندازه‌گیری را تعریف می‌کند:

- ابزارهای اندازه‌گیری نشانگر (VIM 3.3)، که خروجی دیجیتالی به شکل یک عدد فراهم می‌کنند، برای مثال ترازوی الکترونیکی. شاخص یا نشانگر، می‌تواند به شکل بصری/صوتی نمایش داده شده یا به ابزارهای دیگر نظیر نرم‌افزار انتگرال‌گیری داده‌ها انتقال داده شود.
- ابزارهای اندازه‌گیری نمایشی (VIM 3.4) نوع خاصی از ابزارهای نشانگر هستند که نتیجه اندازه‌گیری را روی یک مقیاس نمایش می‌دهد. برای مثال، ترمومتر جیوه‌ای، ترازوی فیزی. در ابزارهای با خروجی آنالوگ، شاخص یا نشانگر توسط عقربه روی صفحه نشان داده می‌شود.
- ابزارهای اندازه‌گیری مادی (VIM 3.6)، که مقدار کمیت نسبت داده شده را به طور مکرر نشان می‌دهند. برای مثال، بالن‌های حجم‌سنجی یا مواد مرجع گواهی‌دار (VIM 5.14).

در اینجا، u_1 و u_2 عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری استاندارد x_1 و x_2 می‌باشند. بنابراین، برای اینکه دو نتیجه اندازه‌گیری از نظر اندازه‌شناسی با یکدیگر سازگار باشند، می‌بایست اختلاف d کمتر از ku_d باشد، در اینجا k فاکتور پوششی مناسب برای سطح اطمینان مورد نظر است.

برای تعداد مجموعه‌های بزرگتر نتایج، سازگاری اندازه‌شناسی را نمی‌توان به سادگی تعیین کرد. «ضریب انتخاب» شده در تعریف به سطح اطمینان مورد نظر و تعداد مقایسه‌های جفت‌جفت بستگی خواهد داشت.

همبستگی بین اندازه‌گیری‌ها بر سازگاری اندازه‌شناسی نتایج اندازه‌گیری تأثیرگذار خواهد بود. عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد اختلاف، برای همبستگی مثبت، کمتر و برای همبستگی منفی بیشتر خواهد شد.

(2.35). با دانستن مقدار عدم قطعیت اندازه‌گیری، محاسبه اختلاف مجاز (d) بین یک جفت از نتایج مستقل مربوط به اندازه‌ده یکسان امکان‌پذیر خواهد شد. چنانچه اختلاف مطلق بین x_1 و x_2 بزرگتر از d باشد یک نقص احتمالی در سیستم اندازه‌گیری وجود دارد که ممکن است ناشی از تغییر در اندازه‌ده یا تخمین نادرست عدم قطعیت اندازه‌گیری در یک یا هر دو نتیجه باشد.

عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد (VIM 2.30) اختلاف u_d بین دو نتیجه اندازه‌گیری x_1 و x_2 ناهمبسته و کاملاً مستقل (برای مثال، به دست آمده از دو آزمایشگاه مختلف یا دو بخش مختلف از یک نمونه یکسان) با معادله زیر تعریف می‌شود:

$$u_d = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2}$$

۰.۲ قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی

۱.۱.۲ نقاط مرجع

براساس VIM3، سه نوع مرجع (نکته ۱، تعریف قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی را ببینید) وجود دارد:

- واحد اندازه‌گیری، برای مثال mol L^{-1} ، g ، mg kg^{-1} ، $^{\circ}\text{C}$ ، $\mu\text{kat L}^{-1}$ ، از طریق تحقق عملی اندازه‌گیری (بخش ۲.۱.۲ را ببینید).

- روش اجرایی اندازه‌گیری، که به طور کامل تعریف شده و توافق بین‌المللی روی آن وجود دارد، برای مثال، روش‌های تعریف شده در IFCC تحت عنوان، روش اجرایی مرجع اولیه برای اندازه‌گیری فعالیت کاتالیزی آسپاراتات آمینوترانسفراز [18] یا روش‌هایی اجرایی تعریف شده در متد استاندارد ایزو برای تعیین میزان چربی شیر خشک و فرآورده‌های شیر خشک [19].

- استاندارد اندازه‌گیری، برای مثال، ماده مرجع گواهی‌دار (CRM)، pH استاندارد (VIM 5.14)، CaCO_3 SRM[®]2193a، که وقتی براساس دستورالعمل‌های ارائه شده در گواهی تهیه شود، دارای مقدار pH گواهی شده 12.645 در 20°C و عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط‌یافته (VIM 2.35)، $0.011 (k=2)$ خواهد شد.

مرجع، برای اکثر نتایج اندازه‌گیری، واحد اندازه‌گیری است، اما در بعضی موارد به مراجع اندازه‌شناسی اضافی نظیر روش اجرایی اندازه‌گیری نیز نیاز می‌باشد. در این موارد، مراجع به شکل ترکیبی استفاده می‌شوند.

«زنجیر پیوسته کالیبراسیون‌ها» زنجیر ردیابی است (VIM 2.42). یک فلوجارت کلی قابلیت ردیابی اندازه‌گیری در شکل 2 نشان داده شده است. جهت افزایش عدم قطعیت اندازه‌گیری و سلسله مراتب کالیبراسیون (VIM 2.40) نیز نشان داده شده است. سلسله مراتب کالیبراسیون، توالی کالیبراسیون‌ها از مرجع انتخابی تا سیستم اندازه‌گیری نهایی است که در آن خروجی هر کالیبراسیون به نتیجه کالیبراسیون قبلی بستگی دارد. زنجیر ردیابی براساس سلسله مراتب کالیبراسیون انتخابی تعریف می‌شود.

نتیجه، همیشه می‌بایست تا یک نقطه مرجع مناسب قابل

این بخش واژه‌شناسی مرتبط به قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی را توصیف می‌کند. اطلاعات بیشتر درباره نحوه‌ی ایجاد قابلیت ردیابی نتایج اندازه‌گیری در راهنمای یوراکم/سینک مربوط به قابلیت ردیابی در اندازه‌گیری شیمیایی ارائه شده است [17].

۱.۲ قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی

ویژگی نتیجه اندازه‌گیری که به کمک آن، نتیجه می‌تواند از طریق زنجیر پیوسته و مستند شده‌ای از کالیبراسیون‌ها، که هر یک در عدم قطعیت اندازه‌گیری سهم دارند، به یک مقدار مرجع مرتبط شود (VIM 2.41)

اکثر آنالیزهای شیمیایی در واقع نتیجه آزمایشگاهی را با مقادیر ایجاد شده در مکان‌ها و زمان‌های مختلف، برای مثال، مقدار گواهی، حد قانونی یا نتیجه به دست آمده از روش‌های اجرایی اندازه‌گیری متفاوت مقایسه می‌کنند. وجود ردیابی اندازه‌شناسی برای دسترسی به نتایج اندازه‌گیری بامعنا ضروری است و نشان می‌دهد که این مقایسه‌ها از لحاظ علمی معتبر هستند. مقایسه طول زمین فوتبال با فاصله بین دو تیر چراغ برق منطقی است، البته تا وقتی که هر دو با واحد متر - یعنی واحد اندازه‌گیری یکسان - بیان شوند. با این حال، صرفاً اینکه نتایج از نظر اندازه‌شناسی قابل ردیابی باشند، بدین معنی نیست که نتایج حتماً برازنده هدف نیز می‌باشند، چرا که این ضمانت وجود ندارد که آیا عدم قطعیت اندازه‌گیری آنها هم مناسب است یا خیر. برای مثال، نتیجه اندازه‌گیری به دست آمده هنگام توزین جرم مشخصی از کلرید سدیم با استفاده از ترازوی کالیبره شده (دو رقم)، از لحاظ اندازه‌شناسی به کیلوگرم قابل ردیابی است. این توزین ممکن است برای تهیه واکنشگرهایی نظیر بافرها مناسب باشد، اما برای تهیه محلول‌های کالیبراسیون برای تعیین غلظت‌های پایین سدیم در آب ممکن است به اندازه کافی مناسب نباشد. به علاوه، برای ایجاد اطمینان از اینکه آیا نتایج اندازه‌گیری برازنده هدف هستند یا خیر، می‌بایست روش‌های اجرایی اندازه‌گیری صحه‌گذاری شده (بخش ۴ را ببینید) و روش‌های کنترل کیفیت کافی نیز در محل اجرا شوند.

نمونه و تقسیم بر جرم مولی M براساس رابطه $n = \frac{m}{M}$ اندازه‌گیری می‌شود. این رویکرد تنها زمانی امکان‌پذیر است که ذات یا ذوات شیمیایی مشخص شده در اندازه‌ده قابل تعریف باشند. اگر این وضع حاکم نباشد، آنگاه امکان اندازه‌گیری مقدار ماده وجود نخواهد داشت. در چنین مواردی، کمیت‌های دیگر نظیر جرم را که نیاز به تعریف مشخص ذوات ندارد، می‌توان انتخاب کرد. برای گزارش نتایج اندازه‌گیری برحسب مول در واحد SI (VIM 1.16)، تجسم تعریف مول برای هر یک از میلیون‌ها ترکیب شیمیایی به استاندارد اندازه‌گیری اولیه نیاز خواهد داشت (VIM 5.4). برای غلبه بر این مشکل، کمیته مشورتی مقدار ماده (CCQM) اصول (VIM 2.4) و متدهای اندازه‌گیری را انتخاب کرده است که بتوانند مقادیر کمی را به مول یا واحدهای مشتق شده از آن نسبت دهند (VIM 1.11). بدین ترتیب کالیبراتورهای اولیه، برای مثال، مواد مرجع گواهی‌دار ایجاد خواهند شد.

۳.۱.۲ مسیر دستیابی به قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی
اغلب دستیابی به قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی در شیمی و نشان دادن آن، کار ساده‌ای نیست. یک دلیل آن است که ممکن است چند راه برای دستیابی به نتیجه اندازه‌گیری برای یک اندازه‌ده یکسان وجود داشته باشد. برای مثال، آنالیز کمی مس در نمونه آب می‌تواند با استفاده از انواع مختلف دستگاه‌های طیف‌سنجی، همراه با مراحل هضم و یا بدون هضم، جداسازی و پیش‌تغلیظ انجام شود. به علاوه، پیچیدگی مواد آزمایشی بدین معنی است که اغلب برای اینکه بتوان مقایسه‌های مستقیم بین استانداردهای اندازه‌گیری و نمونه‌های آزمایشی را انجام داد، به پیش‌تیمار نمونه و مرحله پاکیزه‌سازی نیاز می‌باشد.

استاندارد اندازه‌گیری ثانویه (VIM 5.5)، که به صورت شماتیک در شکل 2 نشان داده شده است، برای کالیبراسیون سیستم اندازه‌گیری در روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع به کار می‌رود. روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع روشی است که برای استناد یک مقدار به کالیبراتور، برای مثال یک CRM، به کار می‌رود که هنگام آنالیز نمونه‌های روتین در آزمایشگاه استفاده می‌شود. انتخاب کالیبراتور، به روش اجرایی اندازه‌گیری و هدف اندازه‌گیری بستگی خواهد داشت. تجزیه‌گرها باید تأثیر کل فرایند اندازه‌گیری و همینطور نمونه‌برداری را، اگر ضرورت داشته باشد، بر روی قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی نتیجه اندازه‌گیری ارزیابی کنند.

ردیابی بوده و آزمایشگاه‌های تأیید صلاحیت نیز می‌بایست قادر باشند تا این ردیابی را نشان دهند. آزمایشگاه می‌تواند زنجیره‌های ردیابی‌اش را با مطالعه مستندات روش‌های اجرایی روتین، تجهیزات و کالیبراتورهای طراحی کند. مثال‌هایی از زنجیره‌های ردیابی عمومی را می‌توان در استاندارد [13] ISO 17511 به دست آورد. پیش‌نویس سند IUPAC در رابطه با نحوه‌ی ایجاد قابلیت ردیابی هفت مثال توصیفی از زنجیره‌های ردیابی زیر را شامل می‌شود [20]:

- مقدار غلظت اسید در یک ماده
- pH محلول
- غلظت جرمی اتانول در هوای تنفسی
- نسبت عددی ایزوتوپ‌های عنصر در ماده
- کسر جرمی گلی فسفات در مواد شیمیایی کشاورزی
- مقدار غلظت کراتینینوم در پلاسما خون
- کسر جرمی پروتئین در دانه

۲.۱.۲ تحقق عملی واحد اندازه‌گیری

در بحث قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی تا یک واحد اندازه‌گیری (VIM 2.43)، مرجع، تعریف یک واحد از طریق تحقق عملی آن است. در عمل این جمله چه معنایی دارد؟ تحقق تعریف یک واحد، روشی است که از طریق آن، تعریف می‌تواند برای ایجاد مقدار و عدم قطعیت اندازه‌گیری برای کمیت هم‌نوع (VIM 1.2) به عنوان واحد معین استفاده شود (VIM 1.2). جرم و مقدار ماده دو کمیت پایه هستند (VIM 1.4). آنها به ترتیب منطبق بر واحدهای پایه کیلوگرم و مول هستند (VIM 1.10). کیلوگرم به شکل جرم الگوی اولیه بین‌المللی تعریف می‌شود. جرم مرجع الگوی اولیه بین‌المللی با اجرای دقیق روش اجرایی اندازه‌گیری با تعریف دقیق به دست می‌آید [21]. واحد اندازه‌گیری یا ضرایب آن در وزنه‌های کالیبره تجسم پیدا می‌کنند.

تجسم واحد اندازه‌گیری با استفاده از روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع اولیه و سیستم اندازه‌گیری برای تعیین مقدار کمیت و عدم قطعیت اندازه‌گیری محقق می‌شود.

مول، به شکل مقدار ماده شامل تعداد ذوات بنیادی تعریف می‌شود که در 0.012 کیلوگرم کربن 12 وجود دارد. هنگام استفاده از مول، ذوات بنیادی ممکن است اتم‌ها، مولکول‌ها، یون‌ها، الکترون‌ها و دیگر ذرات و یا گروه‌های خاصی از این ذرات باشند. تجسم متداول مول از طریق توزین محقق می‌شود. مقدار ماده n در یک نمونه خالص با تعیین جرم m

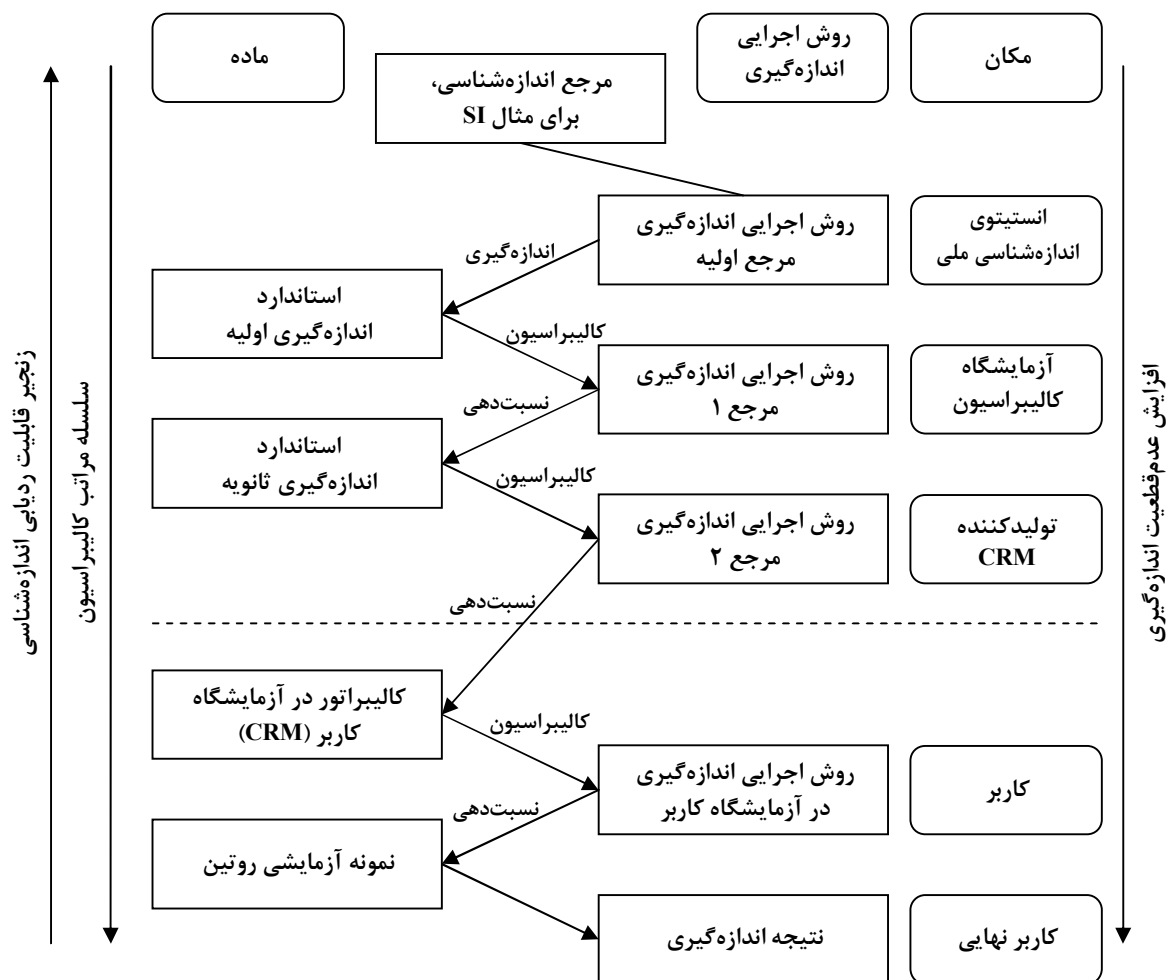
داشت، با این حال اندازه‌گیری‌های غلظت مس در آزمایشگاه‌های مختلف از طریق کالیبراتور یا روش اجرایی اولیه یکسان تا یک مرجع پایانی قابل ردیابی خواهند بود.

بسیاری از اندازه‌گیری‌های پروتئین ترانسفرین سرم که در آزمایشگاه‌های طبی انجام می‌شوند از طریق ماده مرجع گواهی‌دار ERM[®] DA 470k/IFCC، به واحد SI، gL^{-1} ، قابل ردیابی خواهند بود [22]. آزمایشگاه باید از قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی مراحل نشان داده شده در زیر خط‌چین شکل 2 اطمینان حاصل کند.

قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی ویژگی یک نتیجه است. در مثال شکل 2، نتیجه اندازه‌گیری مقدار کمی و عدم قطعیت اندازه‌گیری، همراه با دیگر اطلاعات مرتبط به نمونه است.

سازندگان معمولاً انواع مختلف مواد را برای تهیه استانداردهای اندازه‌گیری کاری (VIM 5.7) در کالیبراسیون اندازه‌گیری‌های روتین پیشنهاد می‌کنند. برای مثال، تکه‌هایی از فلز مس با خلوص بیان شده و محلول‌هایی با مقدار مشخص غلظت و ترکیب ماتریکس. عدم قطعیت در مقدار کالیبراتور به طور مستقیم بر عدم قطعیت اندازه‌گیری نتیجه نهایی تأثیر خواهد داشت، لذا در اینجا شیمی‌دان ممکن است نیاز به انتخاب داشته باشد.

استانداردهای کمی از شرایط استانداردهای اندازه‌گیری ثانویه برخوردار هستند، و حتی تعداد کمتری از استانداردهای اندازه‌گیری اولیه (VIM 5.4) و روش‌های اجرایی اولیه در دسترس هستند. لذا، اگرچه بخش‌های پایین‌تر زنجیر نشان داده شده در شکل 2، تفاوت خواهند



شکل ۲. مثالی از یک زنجیر قابلیت ردیابی عمومی. زنجیر ردیابی نتیجه اندازه‌گیری نمونه آزمایشی روتین را از طریق توالی کالیبراسیون‌ها (فلش‌ها) به نقطه مرجع (در اینجا SI) متصل می‌کند. عدم قطعیت‌های موجود در تمام روش‌های اجرایی و کالیبراتورها در نتیجه نهایی انتشار پیدا می‌کنند. فلش‌های سمت چپ جهت زنجیر ردیابی (به سمت بالا) و جهت سلسله مراتب کالیبراسیون (به سمت پایین) را نشان می‌دهند. فلش سمت راست، نشان می‌دهد که عدم قطعیت اندازه‌گیری از مرجع اندازه‌شناسی تا نتیجه اندازه‌گیری افزایش پیدا می‌کند.

قبل از ارائه نتیجه اندازه‌گیری نیز می‌بایست قابل ردیابی باشد، برای مثال، تصحیح نتایج برای بایاس اندازه‌گیری (VIM 2.18).

- سرانجام بررسی اینکه آیا خواص مرتبط با کالیبراتورها، مقادیر کمی، عدم قطعیت‌ها و قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی برآورده هدف هستند و مستندسازی به طور کامل انجام شده یا خیر.

۵.۱.۲ تجهیزات مناسب و میزان کنترل

شیمی‌دان با دانستن عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف (بخش ۶.۱.۲ را ببینید) می‌تواند تجهیزات و استانداردهای اندازه‌گیری مناسب را انتخاب کند. شناسایی کمیت‌های ورودی و تأثیرگذاری که روی نتیجه اندازه‌گیری تأثیر معنادار دارند مهم بوده و عدم قطعیت مرتبط با اندازه‌گیری این کمیت‌ها نیز می‌بایست به شکل مناسب کنترل شود. برای مثال، هنگام اندازه‌گیری حجم یک مایع، چند انتخاب (استوانه مدرج، بالن حجم‌سنجی، پیپت و غیره) وجود دارد. عدم قطعیت اندازه‌گیری حجم ضمن استفاده از ابزارهای مختلف متفاوت خواهد بود. هنگام تهیه واکنشگری که غلظت آن برای نتیجه اندازه‌گیری بحرانی نیست، استفاده از استوانه مدرج قابل قبول است. برعکس، غلظت محلول کالیبراسیون اثر مستقیمی روی نتیجه اندازه‌گیری خواهد داشت، لذا، در اینجا برای اندازه‌گیری‌های حجم به درجه بالاتر صحت (عدم قطعیت اندازه‌گیری کوچکتر) نیاز خواهد بود. به علاوه، هنگام تهیه یک محلول کالیبراسیون، اغلب گریدهای مختلف مواد شیمیایی در دسترس می‌باشند. لذا برای هر کاربرد خاص، می‌بایست درجه (کیفیت) مناسب آن انتخاب شود.

برای مثال، دو ماده برای تهیه محلول کالیبراسیون برای اندازه‌گیری کسر جرمی آفت کش $P-P'$ -DDE در چربی حیوانات وجود دارد [23]:

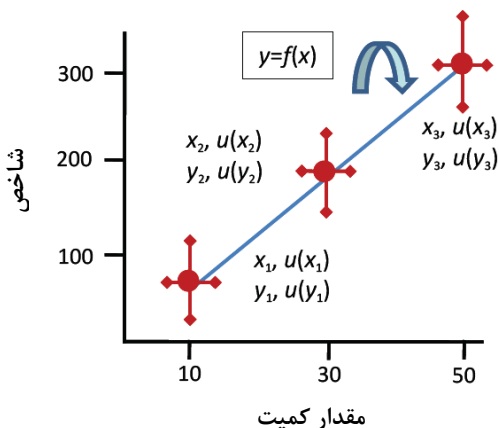
- ماده شیمیایی با گرید تجاری و خلوص بیان شده به شکل کسر جرمی $<95\%$
- یک CRM با خلوص گواهی‌دار بیان شده به شکل کسر جرمی $(99.6 \pm 0.4)\%$

عدم قطعیت اندازه‌گیری مرتبط با خلوص بیان شده گرید تجاری ممکن است برای عملیات غربال‌گری جهت برآورد میزان آلودگی کافی باشد، با این حال، چنانچه هدف بررسی این نکته باشد که آیا یک نمونه آزمایشی خاص با یک حد قانونی مطابقت دارد یا خیر، CRM با عدم قطعیت

۴.۱.۲ نمایش عملی قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی

مثال‌های نحوه‌ی دستیابی به قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی را می‌توان در راهنماهای دیگر مطالعه کرد [17, 20, 23]. اکثر اطلاعاتی را که آزمایشگاه برای ایجاد قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی برای آزمایش روتین، به آن نیاز دارد درون سازمان موجود می‌باشند.

- تعریف اندازه‌ده: شامل نوع کمیت (برای مثال، غلظت جرمی)، آنالیت (برای مثال، متیل جیوه) و نمونه‌ها (برای مثال، آب رودخانه، محصولات لبنی و...).
- توصیف روش اجرایی اندازه‌گیری: شامل جزئیات تمام مراحل، تجهیزات و مواد لازم، سیستم اندازه‌گیری و مدلی (VIM 2.48) که نشان می‌دهد چطور نتیجه از روی آن محاسبه می‌شود.
- عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف (VIM 2.34): ماکسیمم عدم قطعیت قابل قبول. این مقدار به هدف کاربرد بستگی دارد که به طور ایده‌آل مشتری از آن آگاه است و یا می‌تواند به مشخصات ارجاع داده شود. لذا به منظور انتخاب مرجع‌های مناسب، داشتن دانش صحیح از عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف ضروری می‌باشد.
- مرجع: نقطه پایانی زنجیر قابلیت ردیابی (برای مثال، واحد اندازه‌گیری، ماده‌ای با مقدار کمیت مشخص یا یک روش اجرایی اندازه‌گیری).
- سلسله مراتب کالیبراسیون (VIM 2.40): آزمایشگاه می‌تواند از بین چند کالیبراتور کاری مختلف که هر یک دارای زنجیر قابلیت ردیابی ثابت و مخصوص به خود می‌باشند انتخاب کند. بعد از این انتخاب، سلسله مراتب کالیبراسیون براساس مستندسازی برای کالیبراتور انتخابی تنظیم می‌شود.
- نمایاندن قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی: بسیاری از اندازه‌گیری‌ها شامل چند کمیت ورودی (VIM 2.50) و کمیت‌های تأثیرگذار (VIM 2.52) هستند. تمام این کمیت‌ها می‌بایست از نظر اندازه‌شناسی قابل ردیابی بوده و به سلسله مراتب کالیبراسیون با ساختار شاخه‌دار منجر شوند. قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی تمام کمیت‌های ورودی مرتبط و کمیت‌های تأثیرگذار می‌بایست از سوی آزمایشگاه و به کمک کالیبراسیون‌های مستند شده اثبات شود. تلاش انجام شده در ایجاد قابلیت ردیابی برای هر کمیت می‌بایست با سهم نسبی آن در نتیجه اندازه‌گیری متناسب باشد. هر تصحیح (VIM 2.53) به کار رفته



شکل ۳. شکل شماتیک بند اول تعریف کالیبراسیون. شاخص‌های (سیگنال‌های v_i) استانداردهای اندازه‌گیری (کالیبراتورها) با مقادیر کمیت x_i تابع $y=f(x)$ را ایجاد می‌کند. فلش‌های عمودی و افقی به ترتیب به عدم قطعیت‌های استاندارد شاخص و مقادیر کمی اشاره می‌کنند (مقیاس رعایت نشده است).

شیمی‌دان معمولاً در آزمایش کالیبراسیون، مجموعه‌ای از محلول‌های کالیبراسیون (که به نام‌های «کالیبراتورها»، «محلول‌های استاندارد» یا «استانداردهای کاری» نیز معروف هستند، VIM 5.7) را که در واقع مجموعه‌ای از استانداردهای اندازه‌گیری هستند، تهیه می‌کند. اندازه‌گیری هر یک از این محلول‌ها به یک شاخص (پاسخ یا سیگنال) منجر می‌شود. رابطه $y=f(x)$ بین شاخص و مقدار کمیت متناظر منحنی کالیبراسیون نامیده می‌شود (VIM 4.31). عدم قطعیت کالیبراسیون، سهم‌های ناشی از عدم قطعیت استانداردهای اندازه‌گیری، تغییر در شاخص‌ها و محدودیت‌های موجود در مدل ریاضی را هنگام برقراری رابطه $y=f(x)$ ، لحاظ می‌کند.

شیمی‌دان سپس نمونه مجهول را آنالیز می‌کند و با استفاده از شاخص (y_s)، مقدار کمیت متناظر (x_s) را از منحنی کالیبراسیون، با استفاده از تابع $x=f^{-1}(y)$ محاسبه می‌کند. بخش دوم تعریف در دیاگرام کالیبراسیون شکل 4 نشان داده شده است. برای مثال، چنانچه $f(x)$ به شکل $y=a+bx$ تعریف شود، در اینجا b شیب منحنی و a عرض از مبدأ y است و وقتی که $x=0$ باشد، آنگاه $f^{-1}(y)$ برابر خواهد شد با $x=(y-a)/b$.

عدم قطعیت‌های شاخص، کالیبراسیون و دیگر تصحیح‌ها (VIM 2.53) نیز در عدم قطعیت نتیجه اندازه‌گیری سهم دارند.

اندازه‌گیری کوچکتر می‌تواند انتخاب مناسب‌تری باشد. همانطور که در بالا ذکر شد، انتخاب کالیبراتور است که سلسله مراتب کالیبراسیون و در نتیجه زنجیر ردیابی را معین می‌کند.

به عنوان یک قانون سرانگشتی، عدم قطعیت اندازه‌گیری آن دسته از مراحل روش اجرایی اندازه‌گیری که اثر عمده‌ای بر نتیجه دارند، می‌بایست کوچکتر یا برابر با $1/5$ عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف نتیجه نهایی باشند. چنانچه این شرایط برآورده شود، مراحل منفرد مربوطه سهم ناچیزی در عدم قطعیت اندازه‌گیری کل خواهند داشت.

هنگام انتخاب استانداردهای اندازه‌گیری، می‌بایست گواهی‌های آنالیز و گواهی‌های کالیبراسیون با توجه به تأیید صلاحیت نهادهای صادرکننده آن گواهی بررسی شود. مقادیر ذکر شده در گواهی صادر شده از سوی نهاد فاقد تأیید صلاحیت، ممکن است معیار قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی مشتری را برآورده نکند.

۲.۲ کالیبراسیون

عملیاتی که، تحت شرایط خاص، در گام اول، رابطه‌ای بین مقادیر کمی و عدم قطعیت اندازه‌گیری ایجاد می‌کند که عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری توسط استانداردهای اندازه‌گیری و شاخص‌های متناظر با عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری مرتبط فراهم می‌شوند و در گام دوم، از اطلاعات حاصل برای برقراری رابطه‌ای جهت کسب نتیجه اندازه‌گیری از شاخص استفاده می‌شود (VIM 2.39)

در آنالیز شیمیایی کالیبراسیون، اغلب با کالیبراسیون ابزار اندازه‌گیری یا سیستم اندازه‌گیری مرتبط است. جنبه‌های نوعی این کالیبراسیون‌ها عبارتند از:

- کالیبراسیون تجهیزات طیف‌سنجی یا کروماتوگرافی
- نیاز به کالیبراسیون‌های پی‌درپی (روزانه، هفتگی، ماهانه)
- شاخص کالیبراسیون، یعنی سیگنال حاصل از ابزار یا سیستم با کمیتی غیر از کمیت اندازه‌گیری شده متناظر است، برای مثال، بار الکتریکی یا پتانسیل به جای غلظت یا کسر جرمی

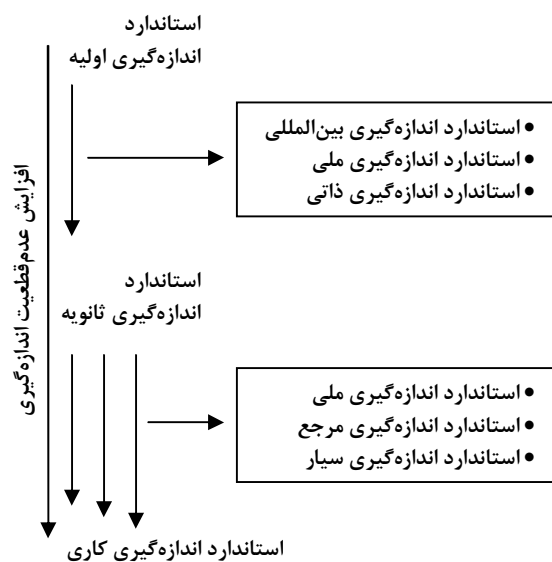
تعریف VIM3 از کالیبراسیون، به دو بخش تقسیم می‌شود. شکل 3 اولین بخش را به شکل یک دیاگرام کالیبراسیون نشان می‌دهد (VIM 4.30).

کمیت اندازه‌گیری شده باید غلظت جرمی باشد. برای کالیبراسیون دستگاه، آزمایشگاه، از ماده مرجع گواهی‌دار (CRM) استفاده می‌کند که براساس گواهی مقدار غلظت جرمی کادمیم $1005 \pm 3 \text{ mgL}^{-1}$ است. در این حالت، مقدار کمیت 1005 mgL^{-1} است و مقدار عدم قطعیت اندازه‌گیری 3 mgL^{-1} است. بنابراین، CRM مثالی از یک استاندارد اندازه‌گیری است.

استانداردهای اندازه‌گیری در تمام حوزه‌های علوم استفاده می‌شوند. ابزارهای اندازه‌گیری مادی (VIM 3.6) برای مثال، بالن‌های حجم‌سنجی و مواد مرجع گواهی‌دار و سیستم اندازه‌گیری نیز می‌توانند به عنوان استانداردهای اندازه‌گیری استفاده شوند. وقتی دانشمندان تجزیه درباره کالیبراتورها صحبت می‌کنند، منظور آنها خیلی ساده، استانداردهای اندازه‌گیری استفاده شده در کالیبراسیون است.

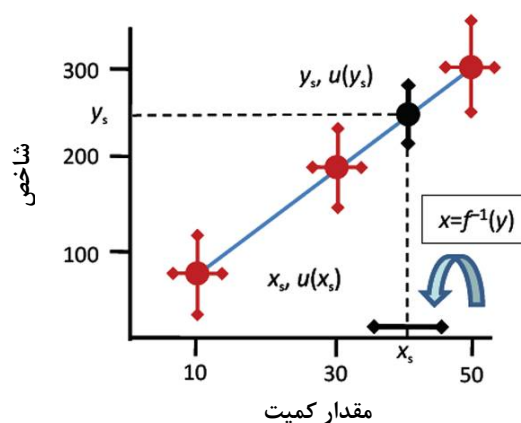
۱.۴.۲ سلسله مراتب استانداردهای اندازه‌گیری

برای اشاره به خواص یا مصارف استانداردهای اندازه‌گیری از اصطلاح‌های زیادی استفاده می‌شود. شکل ۵، رابطه بین انواع استاندارد را نشان می‌دهد.



شکل ۵. نمایش سلسله مراتب استانداردهای اندازه‌گیری

«آب اقیانوس استاندارد وین» (VSMOW2) یک استاندارد اندازه‌گیری بین‌المللی (VIM 5.2) برای اندازه‌گیری‌های نسبت ایزوتوپ پایدار تفاضلی است. بسیاری از انستیتوهای اندازه‌شناسی دارای الگوی اولیه کیلوگرم می‌باشند که به عنوان استاندارد اندازه‌گیری



شکل ۴. شکل شماتیک دیگرام کالیبراسیون، که بند دوم تعریف کالیبراسیون را نشان می‌دهد. شاخص (سیگنال y_s) به دست آمده از نمونه با مقدار کمیت x_s متناظر است. فلش‌های عمودی و افقی به ترتیب به عدم قطعیت استاندارد شاخص و مقدار کمیت اشاره می‌کنند.

۳.۲ رانش دستگاه

تغییر جزئی گسسته و یا پیوسته شاخص نسبت به زمان که ناشی از تغییرات ویژگی‌های اندازه‌شناسی ابزار اندازه‌گیری است (VIM 4.2.1)

رانش دستگاه، نوعی تغییر تدریجی در شاخص است که طی زمان (در هر دو جهت) در دستگاه مشاهده می‌شود. اگر پارامترهای کالیبراسیون واقعی بین زمانی که دستگاه کالیبره شده و زمانی که نمونه‌های آزمایشی آنالیز می‌شوند، تغییر کرده باشند، رانش بر درستی نتایج تأثیر خواهد داشت. بنابراین، آن اندازه‌ای که شاخص دچار رانش می‌شود، تعداد دفعات لازم برای کالیبراسیون مجدد را تعیین می‌کند. در شیمی تجزیه، «یک استاندارد تصحیح رانش» با مقدار کمیت معلوم برای پایش وضعیت کالیبراسیون دستگاه به صورت منظم اندازه‌گیری شده و تعیین می‌کند که آیا نیاز به تنظیم پیکربندی دستگاه یا کالیبراسیون مجدد آن است یا خیر.

۴.۲ استاندارد اندازه‌گیری

تحقق تعریف یک کمیت با مقدار کمیت بیان شده و عدم قطعیت اندازه‌گیری مرتبط که به عنوان مرجع استفاده می‌شود (VIM 5.1)

یک آزمایشگاه تجاری به طور منظم مقدار کادمیم را در آب آشامیدنی پایش می‌کند. نهاد قانونی مشخص کرده است که

کالیبراسیون استفاده شوند. استفاده‌کننده لازم است درباره خرید «استانداردها» محتاط باشد، چرا که ممکن است تولیدکننده الزامات را همانند VIM3 تفسیر نکند.

بسیاری از سیستم‌های اندازه‌گیری روتین طوری برای دستکاری نمونه‌ها طراحی شده‌اند که در آنها نیازی به جداسازی یا پیش‌تغلیظ آنالیت نیست. در این موارد نیز لازم است اثبات کنیم که **کالیبراتور** به شکل یکسان با نمونه‌های روتین رفتار می‌کند. این کار وقتی که سازنده یا مصرف‌کننده قابلیت **جانشین‌پذیری ماده مرجع** را بررسی می‌کند، انجام می‌شود (بخش ۶.۲ را ببینید).

بعضی از موادی که اغلب توسط شیمی‌دان‌ها هنگام اجرای **کالیبراسیون** استفاده می‌شوند، عبارتند از:

- موادی که توسط سازندگان تولید شده و قرار است که برای **کالیبراسیون** یا **تصدیق سیستم اندازه‌گیری** تجاری استفاده شوند. برای مثال، استاندارد اندازه‌گیری کاری (VIM 5.7) با مقدار کمیت نسبت داده شده و **عدم قطعیت اندازه‌گیری** برای غلظت گلوکز در سرم انسان، که به عنوان بخشی از ابزارهای تشخیص طبی در لوله آزمایش تهیه می‌شوند.
- **مواد مرجع (VIM 5.13)** و **مواد مرجع گواهی‌دار (CRM) (VIM 5.14)**
- مواد تولیدی نهادهای معتبر قانونی، برای مثال، فارماکوپه ملی یا بین‌المللی، که قرار است در دامنه کاری خاصی به کار گرفته شوند.
- مواد تولیدی آزمایشگاه‌های درون سازمان، برای مثال، در غیاب محصولات تجاری

برای اهداف عملی، مواد استفاده شده به عنوان **کالیبراتور** می‌بایست دارای جمله مربوط به **عدم قطعیت و ردیابی اندازه‌شناسی** باشند.

۱.۵.۲ «هدف مورد نظر» را بررسی کنید!

محتوی و فرمت سند ارائه شده برای **مواد مرجع (VIM 5.13)** بسیار متنوع است. سرفصل‌ها ممکن است برای برآورده نمودن الزامات مربوط به بخش خاص نوشته شده باشند. این نکته که آیا ماده می‌تواند برای **کالیبراسیون** استفاده شود یا خیر، همیشه برای مصرف‌کننده آشکار نیست.

توضیح «هدف مورد نظر» بخش ضروری گواهی یک CRM است [25]. هدف اصلی که تولیدکننده CRM را برای آن صادر می‌کند می‌بایست بیان شود. بسیاری از مواد که تحت عنوان **مواد مرجع گواهی‌دار** توصیف نمی‌شوند، نیز از

ملی برای جرم به کار می‌رود (VIM 5.3). الگوی اولیه کیلوگرم بین‌المللی یک استاندارد اندازه‌گیری اولیه است (VIM 5.4). براساس VIM3، شیمی‌دان می‌تواند با توزین دقیق گلوکز با خلوص معلوم و انحلال آن در حجم معلوم، یک استاندارد اولیه به شکل یک محلول با غلظت معلوم تهیه کند.

استانداردهای ذکر شده در بالا و **استانداردهای اندازه‌گیری ثانویه (VIM 5.5)** و دیگر **استانداردهای اندازه‌گیری مرجع (VIM 5.6)** توسط تولیدکنندگان مواد مرجع (VIM 5.13)، سازندگان دستگاه و آزمایشگاه‌های مرجع استفاده می‌شوند. به علاوه، آزمایشگاه‌ها نیز ممکن است برای کاربردهای روتین و بازبینی سیستم‌های اندازه‌گیری از استانداردهای کاری (VIM 5.7) استفاده کنند.

دو نوع استاندارد اندازه‌گیری دیگر نیز در شکل 5 نشان داده شده است. استاندارد اندازه‌گیری ذاتی (VIM 5.10)، استاندارد اندازه‌گیری است که بر پایه ثابت فیزیکی ذاتی یا خاصیت فیزیکی ذاتی بنا نهاده می‌شود. برای مثال، نقطه سه‌گانه سل آب استاندارد ذاتی دمای ترمودینامیکی است. استاندارد اندازه‌گیری سیار (VIM 5.8) خیلی ساده، استاندارد اندازه‌گیری است که برای انتقال بین مکان‌ها طراحی شده است.

۵.۲ کالیبراتور

استاندارد اندازه‌گیری که در **کالیبراسیون** استفاده می‌شود (VIM 5.12)

شیمی‌دان‌های تجزیه اغلب هنگام اشاره به **استانداردهای اندازه‌گیری** استفاده شده در **کالیبراسیون**، واژه **کالیبران** یا **کالیبراتور** یا استاندارد را به کار می‌برند. بسیاری از اندازه‌گیری‌ها با استفاده از دستگاه‌ها یا سیستم‌های اندازه‌گیری انجام می‌شوند که به **کالیبراسیون منظم** نیازمند می‌باشند. لذا، بخش جدایی‌ناپذیر کار یک شیمی‌دان، تهیه و یا حفظ و نگهداری **استانداردهای اندازه‌گیری** است.

استانداردهای اندازه‌گیری برای اهداف مختلف تولید و استفاده می‌شوند. مستندات زیادی وجود دارند که راهنمایی‌های لازم درباره انتخاب مناسب **استانداردهای اندازه‌گیری** را مطرح می‌کنند، برای مثال، مرجع 24. تمام مواد توصیفی از سوی تأمین‌کنندگان و تولیدکنندگان نمی‌توانند به عنوان **استانداردهای اندازه‌گیری** برای

بررسی اینکه آیا ماده مرجع (VIM 5.13) انتخاب شده به عنوان کالیبران، مشابه نمونه‌ها رفتار می‌کند یا خیر مهم است. به این وضعیت اصطلاحاً **جانشین‌پذیری ماده مرجع** می‌گویند. جانشین‌پذیری به خصوص جایی که متدها به ماتریکس نمونه‌ها یا «فرم فیزیکی» آنالیت مورد نظر حساس هستند، از اهمیت خاصی برخوردار است.

در این حالت، انجام **کالیبراسیون** با موادی که خیلی شبیه به نمونه‌ها هستند برای رسیدن به **نتایج اندازه‌گیری** صحیح ضروری است. بحث **جانشین‌پذیری مواد مرجع**، جایی که تجزیه‌گر بتواند روش اجرایی اندازه‌گیری را اصلاح کند، و یا مواد مرجع در دسترس قادر نباشند که ماتریکس نمونه را شبیه‌سازی کنند، نیز مهم است. آزمایشگاه‌های طبی ممکن است هنگام استفاده از آنالیزورها همراه با **کالیبراتورهای** که از سوی سازنده تهیه می‌شوند، با این مشکل مواجه شوند.

عبارت «سایر مواد مشخص» ذکر شده در تعریف، معمولاً نمونه‌های آنالیز شده روتین در آزمایشگاه هستند.

مفهوم قابلیت جانشین‌پذیری به بهترین شکل توسط دیاگرام شکل 6 توضیح داده می‌شود. شکل 6(a) موردی را نشان می‌دهد که **ماده مرجع M1** جانشین‌پذیر است، در حالی که در شکل 6(b)، **ماده مرجع M2** جانشین‌پذیر نیست. M1 و M2 و S1، به ترتیب **شاخص مواد مرجع M1** و M2 و نمونه S1 را نشان می‌دهند. **شاخص** ممکن است سیگنال دستگاهی یا یک **مقدار کمیت خاص** باشد.

کیفیت **کالیبراتورها** برخوردار هستند. سند مربوطه و نیاز خودتان را بررسی کنید، برای مثال، در مورد آزمایشگاه‌های طبی، دستورالعمل تشخیص در لوله آزمایش 98/79/EC می‌تواند به کار گرفته شود [14].

بعضی مواد به عنوان **کالیبراتورها** از کیفیت خوبی برخوردار هستند، اما به خاطر محدودیت‌های قانونی ممکن است هدف سازنده ماده یا **سیستم اندازه‌گیری** متفاوت باشد. برای مثال، سازنده **سیستم اندازه‌گیری** تنها زمانی مسئولیت را بر عهده می‌گیرد که **کالیبراتور** تجویزی استفاده شود. با این حال، ممکن است آزمایشگاه قصد داشته باشد نتایج را با استفاده از **استانداردهای اندازه‌گیری** دیگری نیز بررسی کند و یا بخواهد که برای «کنترل درستی» را در بازبینی **بایاس اندازه‌گیری** هنگام فرایند **تصدیق** بررسی کند.

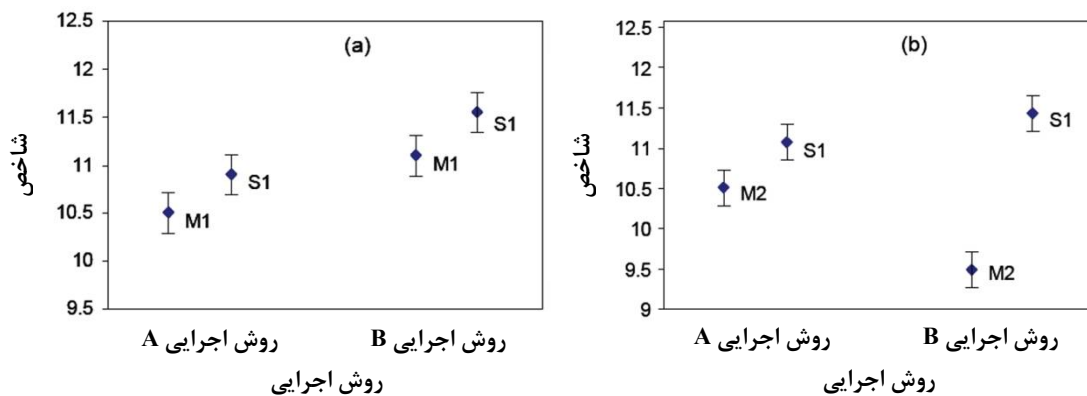
در زیر سه مثال از جمله‌های ذکر شده در گواهی‌ها آورده شده است که به هدف مورد نظر اشاره می‌کنند:

- «استفاده اصلی این ماده برای بررسی **کالیبراسیون** دانسیتومترهای اتوماتیک استفاده شده در صنعت برای تعیین قدرت الکلی است...»
- «هدف اصلی استفاده از این ماده برای **کالیبراسیون** استانداردهای پروتئین بر پایه سرم و کنترل فرآورده‌های سازمان‌هایی است که چنین نمونه‌هایی را برای تعیین کمتی پروتئین C واکنش‌پذیر در آزمایش ایمنی‌سنجی پیشنهاد می‌کنند.»
- «هدف اصلی استفاده از این ماده **کنترل عملکرد روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع IFCC** است هنگامی که ماده به عنوان **کالیبراتور** در آزمایش خاصی استفاده شود، جانشین‌پذیری آن نیز می‌بایست برای تست مورد نظر **تصدیق** شود.»

۶.۲ قابلیت جانشین‌پذیری ماده مرجع

ویژگی **ماده مرجع** که از طریق نزدیکی توافق بین رابطه میان **نتایج اندازه‌گیری** برای **کمیت** بیان شده در ماده مورد نظر، که ضمن استفاده از دو **روش اجرایی اندازه‌گیری** معین به‌دست می‌آیند، و رابطه‌ای که از **نتایج اندازه‌گیری** سایر مواد مشخص به‌دست می‌آید، نشان داده می‌شود (VIM 5.15)

طرز بیان تعریف اندکی متفاوت از تعریف‌هایی است که در بعضی از استانداردهای ایزو و راهنماهای دیگر آمده است، اما اصل آن یکی است. همانطور که در بخش ۵.۲ ذکر شد،



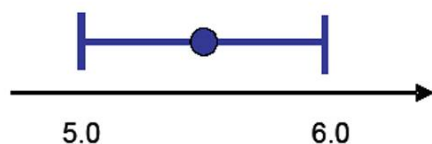
شکل 6. شکل شماتیک که قابلیت جانشین پذیری ماده مرجع، نتایج اندازه‌گیری و بازه‌های اطمینان مرتبط را نشان می‌دهد. در حالت (a) ماده مرجع را جانشین پذیر در نظر می‌گیرند - ارتباط بین شاخص برای ماده مرجع (M1) و شاخص به دست آمده برای نمونه (S1)، مستقل از روش اجرایی اندازه‌گیری است. در حالت (b) ماده مرجع جانشین پذیر نیست - ارتباط بین شاخص به دست آمده برای ماده مرجع (M2) و شاخص به دست آمده برای نمونه (S1) برای دو روش اجرایی اندازه‌گیری متفاوت است.

۰.۳ عدم قطعیت اندازه‌گیری

نتیجه محاسبه شده خاص، نه یک مقدار واقعی، بلکه گستره‌ای از مقادیر کمی واقعی وجود خواهند داشت (VIM 2.11) که می‌توانند به طور منطقی به مقدار کمیت اندازه‌گیری شده نسبت داده شوند. عدم قطعیت اندازه‌گیری براساس تعریف VIM3، یک پارامتر، نظیر انحراف استاندارد یا بازه اطمینانی است که پراکندگی این مقادیر احتمالی را توصیف می‌کند.

نتیجه یک اندازه‌گیری از دو قسمت کمی تشکیل می‌شود: (i) مقدار کمیت اندازه‌گیری شده، که اغلب معدل یا میانه اندازه‌گیری‌های منفرد است و (ii) عدم قطعیت اندازه‌گیری. گزارش نتیجه همراه با عدم قطعیت مربوطه به شکل (عدم قطعیت \pm مقدار) همراه با واحدها بیان می‌شود. برای مثال نتیجه 5.5 ± 0.5 ml بر بازه 5.0-6.0 ml منطبق است (شکل 7). عدم قطعیت به عنوان بازه‌ای تفسیر می‌شود که اعتقاد بر آن است، مقدار اندازه‌ده درون آن بازه قرار می‌گیرد.

عدم قطعیت معمولاً به شکل عدم قطعیت بسط‌یافته گزارش می‌شود (VIM 2.35) (بخش ۱.۱.۳ را ببینید).



شکل ۷. نمایش نتیجه 5.5 ± 0.5 ml

۱.۱.۳ بیان عدم قطعیت

تخمین‌های عدم قطعیت اندازه‌گیری را می‌توان به روش‌های مختلف، برای مثال، به شکل انحراف استاندارد یا بازه اطمینان بیان کرد. با این حال، برای اینکه بتوان تخمین‌های عدم قطعیت را با هم ترکیب کرد، لازم است که تک‌تک تخمین‌ها به شکل یکسان بیان شوند، لذا ممکن است نیاز به تبدیل باشد. براساس راهنمای ایزو، تخمین‌های عدم قطعیت قبل از ترکیب، می‌بایست به شکل عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری استاندارد (VIM 2.30) بیان شوند [26].

در گواهی‌های آنالیز، گزارش‌های آزمون و غیره، حرف *u*، به عدم قطعیت اشاره دارد. با این حال، اشکال مختلف عدم قطعیت نیز وجود دارند:

این بخش به توصیف واژه‌شناسی مرتبط با عدم قطعیت اندازه‌گیری می‌پردازد. راهنمای ISO/IEC 98-3 با عنوان راهنمای بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری (GUM) اصول ارزیابی عدم قطعیت را توصیف می‌کند [26]. اطلاعات بیشتر درباره چگونگی ارزیابی عدم قطعیت اندازه‌گیری را می‌توان در راهنمای یوراکم/سیتک با عنوان تعیین کمی عدم قطعیت در اندازه‌گیری تجزیه به دست آورد [27].

۱.۳ عدم قطعیت اندازه‌گیری

پارامتر نامنفی مشخص‌کننده پراکندگی مقادیر کمی که بر پایه اطلاعات استفاده شده به اندازه‌ده نسبت داده می‌شود (VIM 2.26)

عدم قطعیت اندازه‌گیری شاخصی کمی برای کیفیت نتیجه اندازه‌گیری فراهم می‌کند. هم‌معنی آن «عدم قطعیت» است.

تعریف، این واقعیت را بیان می‌کند که پارامترهای استفاده شده برای توصیف پراکندگی توزیع‌ها، برای مثال، انحراف استاندارد، معمولاً مثبت هستند. عبارت «بر پایه اطلاعات استفاده شده» توضیح می‌دهد که چرا ارائه آن دسته از اطلاعاتی که در تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری استفاده شده، ضروری است. این بدان معنی نیست که می‌توانیم اطلاعاتی را به دلخواه خود انتخاب کرده و در تخمین عدم قطعیت آن را لحاظ کرده یا نادیده بگیریم. رویکردهای زیادی در ارزیابی عدم قطعیت اندازه‌گیری وجود دارند که در نوشته‌های مراجع [27, 28, 29] مطرح شده‌اند.

معمولاً اندازه‌گیری‌ها از چند مرحله تشکیل شده و از تجهیزات گوناگون اندازه‌گیری در آنها استفاده می‌شود. برای مثال، محاسبه نتیجه اندازه‌گیری ممکن است شامل غلظت‌های واکنشگر و مقادیر به دست آمده از ابزارهای اندازه‌گیری، کالیبراتورها و مواد مرجع باشد (VIM 5.13). تمام این مقادیر دارای عدم قطعیت می‌باشند و عدم قطعیت‌های آنها ممکن است قطعیت نتیجه محاسبه شده را زیر سؤال ببرند. خواص خود نمونه که به طور ناقص شناخته شده‌اند، نظیر عوامل مزاحم احتمالی، اثرات ماتریکس و اثرات مربوط به بازیابی آنالیت، همینطور عملیات‌های دستی انجام شده نیز در عدم قطعیت اندازه‌گیری سهم دارند. این بدان معنی است که برای یک

هنگام صحنه‌گذاری/ تصدیق یک روش اجرایی اندازه‌گیری، دقت اندازه‌گیری کل متد و عدم قطعیت بایاس اندازه‌گیری (VIM 2.18) به شکل واریانس ارزیابی می‌شوند. در بسیاری از موارد ترکیب این دو مؤلفه عدم قطعیت با استفاده از قانون انتشار عدم قطعیت، تخمین منطقی عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد نتایج به دست آمده هنگام استفاده از روش اجرایی اندازه‌گیری خواهد بود. از آنجا که عدم قطعیت اندازه‌گیری به روش‌های مختلف تخمین زده می‌شود، لذا مقدار حاصل می‌بایست با یک توضیح یا با ارجاع‌دهی به اطلاعات در دسترس و چگونگی ارزیابی عدم قطعیت همراه باشد. تنها در این حالت است که مشتری می‌تواند عدم قطعیت را تفسیر کند (بخش ۲.۳ را ببینید).

حداقل سطح عدم قطعیت مرتبط با یک نتیجه اندازه‌گیری به طور ضمنی در تعریف اندازه‌دهی (عدم قطعیت تعریفی) مستتر است (VIM 2.27). برای مثال، اندازه‌دهی «حجم مایع درون بالن حجم‌سنجی» در مقایسه با اندازه‌دهی «حجم آب درون یک بالن حجم‌سنجی در 20 °C» دارای عدم قطعیت تعریفی بزرگتر است. در حالت اول، نه طبیعت مایع و نه دمای مایع هیچ‌کدام مشخص نشده‌اند. عدم قطعیت تعریفی به توانایی تجزیه‌گر برای ارائه تعریف مناسب از اندازه‌دهی بستگی دارد. کاهش عدم قطعیت تعریفی به مقدار تلاشی که ما برای اجرای اندازه‌گیری صرف می‌کنیم بستگی ندارد و تنها با ارائه تعریف با جزئیات بیشتر و جدیدتر از اندازه‌دهی می‌توان آن را کاهش داد. برای مثال، عدم قطعیت تعریفی مرتبط با اندازه‌گیری پروتئین کل در نمونه شیر بزرگتر از عدم قطعیت تعریفی مرتبط با توزیع کسرهای پروتئین منفرد در نمونه شیر خواهد شد. کار شایسته در این زمینه، ارائه تعریفی از اندازه‌دهی است که عدم قطعیت تعریفی آن برای اهداف اندازه‌گیری قابل چشم‌پوشی باشد.

۲.۳ بودجه عدم قطعیت

بیان عدم قطعیت اندازه‌گیری، مؤلفه‌های عدم قطعیت اندازه‌گیری و محاسبه و ترکیب آنها (VIM 2.33)

تمام منابع معلوم عدم قطعیت اندازه‌گیری می‌بایست ارزیابی شده و اطلاعات مربوط به آنها به شکل خلاصه در یک بودجه عدم قطعیت ارائه شوند. در اینجا واژه‌ی بودجه معنایی متفاوت از استفاده معمول آن دارد و به معنای حد بالای عدم قطعیت اندازه‌گیری نیست و صرفاً شامل بیان

- $u(x_i)$ عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد (VIM 2.30) برای کمیت x_i عدم قطعیتی است که به شکل انحراف استاندارد بیان می‌شود.
- $u_c(y)$ عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد مرکب (VIM 2.31) برای اندازه‌دهی، ترکیب ریاضی چند عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد منفرد است.
- U عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط‌یافته (VIM 2.35). معمولاً همان مقداری است که آزمایشگاه آن را برای مشتری گزارش می‌کند. عدم قطعیت بسط‌یافته بازه‌ی را فراهم می‌کند که انتظار می‌رود مقدار اندازه‌دهی با سطح اطمینان بالاتری درون آن بازه قرار می‌گیرد. مقدار U با ضرب عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد بسط‌یافته $u_c(y)$ در یک فاکتور پوششی k (VIM 2.38) یعنی $U = k \cdot u_c$ به دست می‌آید. انتخاب k براساس سطح اطمینان مورد نظر است.

ترتیب بزرگی عدم قطعیت‌ها به شکل $u(x_i) < u_c(y) < U$ است. این عدم قطعیت‌ها اغلب نسبت به یک مقدار و به شکل یک عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد نسبی بیان می‌شوند (VIM 2.32).

۲.۱.۳ ارزیابی عدم قطعیت

عملکرد کل یک روش اجرایی اندازه‌گیری هنگام توسعه متد و صحنه‌گذاری متد (بخش ۴ را ببینید) مطالعه می‌شود. در این فرایند منابع منفرد عدم قطعیت شناسایی شده و چنانچه مشخص شود که در مقایسه با الزامات کل متد معنادار می‌باشند، مطالعه آنها با جزئیات بیشتر انجام خواهد شد. هدف آزمایشگاه حذف منابع عمده عدم قطعیت است تا اینکه روش اجرایی اندازه‌گیری به طور معقول برآورده هدف باشد. این بدان معنی است که آزمایشگاه باید ماکسیمم عدم قطعیت اندازه‌گیری را که برای کاربرد خاص از سوی مشتری قابل قبول است، را بداند. به این عدم قطعیت، عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف می‌گویند (VIM 2.34). برای مثال، مقررات اتحادیه اروپا برای کنترل رسمی پایش وضعیت آب بیان می‌کند، آزمایشگاه‌ها می‌بایست از روش‌های اجرایی اندازه‌گیری که قادر به تولید نتایج با «عدم قطعیت اندازه‌گیری 50% یا کمتر از مقدار تخمین‌زده شده در سطح استانداردهای کیفیتی زیست‌محیطی مرتبط باشند»، استفاده کنند [30]. برای مثال، استاندارد کیفیتی زیست‌محیطی برای میزان سرب در آب‌های سطحی $7.2 \mu\text{g/L}$ است، لذا عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف $3.6 \mu\text{g/L}$ خواهد شد [31].

[27] گرفته شده است. غلظت جرمی کادمیم $\rho_{Cd}(mgL^{-1})$ از معادله زیر به دست می‌آید:

$$\rho_{Cd} = (1000.m.P) / V$$

در اینجا، m جرم به میلی‌گرم کادمیم، P ، خلوص فلز و V ، حجم بالن به mL است. هر یک از این پارامترها در غلظت محاسبه شده محلول عدم قطعیتی را وارد خواهند کرد که در **بودجه عدم قطعیت** جدول 2 نشان داده شده‌اند. عدم قطعیت جرم از گواهی کالیبراسیون به دست می‌آید که از سوی سازنده ترازو و پیشنهادهای آن در رابطه با تخمین عدم قطعیت محاسبه می‌شود. خلوص فلز از گواهی ماده مرجع گواهی‌دار (VIM 5.14) به دست می‌آید و با فرض یک توزیع مستطیلی به عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد تبدیل می‌شود (VIM 2.30). عدم قطعیت حجم بالن شامل 3 مؤلفه است: کالیبراسیون (u_{cal}) ، تکرارپذیری پُر کردن بالن (u_{rep}) و اختلاف بین دمایی که کالیبراسیون در آن دما انجام شده و دمای زمان استفاده از بالن (u_{temp}) .

منابع عدم قطعیت و مقدار آنها می‌شود. در بودجه می‌بایست مدل اندازه‌گیری (VIM 2.48) و تیپ ارزیابی عدم قطعیت گنجانده شود، برای مثال، باید نشان داده شود که آیا سهم عدم قطعیت بر پایه آنالیز آماری مقادیر کمی تحت شرایط مشخص، یعنی ارزیابی تیپ A به دست آمده یا به کمک دیگر ابزارها یعنی ارزیابی تیپ B به دست آمده‌اند (VIM 2.29). یک مثال از ارزیابی تیپ A، انحراف استاندارد میانگین نتایج به دست آمده از ده اندازه‌گیری تکراری اجرا شده تحت شرایط تکرارپذیری (VIM 2.20) است. مقدار عدم قطعیت به دست آمده از گواهی یک ماده مرجع (VIM 5.13)، مثالی از ارزیابی تیپ B است. **بودجه عدم قطعیت** می‌بایست تابع دانسیته احتمال به کار رفته و درجات آزادی هر سهم عدم قطعیت و فاکتور پوششی (VIM 2.38) استفاده شده برای محاسبه عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط یافته را نیز شامل شود (VIM 2.35).

مثالی از بودجه عدم قطعیت برای غلظت استاندارد کالیبراسیون کادمیم در جدول 2 نشان داده شده است. این جدول از مثال ارائه شده در راهنمای یوراکم/سیتک

جدول ۲. بودجه عدم قطعیت برای غلظت جرمی استاندارد کالیبراسیون کادمیم: مقادیر از راهنمای یوراکم/سیتک [27] گرفته شده‌اند. عدم قطعیت استاندارد در ρ_{Cd} با ترکیب عدم قطعیت‌های استاندارد نسبی و سپس ضرب در مقدار ρ_{Cd} محاسبه شد.

توزیع	تعیین نوع تخمین	درجه آزادی	عدم قطعیت استاندارد نسبی $u(x)/x$	واحد	عدم قطعیت استاندارد	مقدار	کمیت
نرمال	B	50	0.00050	mg	0.050	100.28	M
مستطیلی	B	∞	5.8×10^{-5}	کسر جرمی	5.8×10^{-5}	0.9999	P
سهم حجم*		1100	0.00066	mL	0.066	100.00	V
		340	0.00083	$mg L^{-1}$	0.84	1002.70	ρ_{Cd}
				$mg L^{-1}$	1.7		$k=2$ عدم قطعیت بسط یافته

توزیع	تعیین نوع تخمین	درجه آزادی	واحد	عدم قطعیت استاندارد	سهم‌های مربوط به حجم*
مثلی	B	∞	mL	0.041	u_{cal}
مستطیلی	B	∞	mL	0.049	u_{temp}
نرمال	A	9	mL	0.020	u_{rep}
		1100	mL	0.066	حجم، عدم قطعیت استاندارد مرکب

۰.۴ صحت‌گذاری و عملکرد متد

برازندگی با مشخص کردن اینکه آیا «الزامات تعیین‌شده» یا معیارهای عملکردی نظیر بازه اندازه‌گیری، گزینش‌پذیری، درستی، دقت و عدم قطعیت اندازه‌گیری برآورده می‌شوند یا خیر، بررسی می‌شود.

تصدیق شامل طراحی مجموعه آزمایش‌هایی است که مقادیری را برای پارامترهای عملکردی یا همان «شواهد عینی» تولید می‌کنند. مقادیر به دست آمده باید الزامات تنظیم شده برای نتایج تجزیه را برآورده سازند.

توجه داشته باشید که این تعاریف در اصل همان تعریف ارائه شده صحت‌گذاری در ISO/IEC 17025 می‌باشند [4]. در گذشته، اصطلاح «تصدیق» برای توصیف مطالعه‌ای با جزئیات کمتر استفاده می‌شد و براساس آن آزمایشگاه نشان می‌داد که می‌تواند به معیارهای عملکردی منتشر شده روش اجرایی که قبلاً صحت‌گذاری شده، برای مثال، روش اجرایی استاندارد ایزو، برسد. این تعریف با تعریف تصدیق ارائه شده در VIM مطابقت دارد. برای آیت‌م مطالعاتی معین (برای مثال روش اجرایی استاندارد ایزو) و جهت نشان دادن اینکه آیا در آزمایشگاه، پرسنل استفاده‌کننده از روش اجرایی می‌توانند به معیارهای عملکردی بیان شده در روش اجرایی برسند یا خیر، می‌بایست شواهد عینی فراهم شوند.

بخش‌های بعدی به توصیف پارامترهای عملکردی می‌پردازند که معمولاً هنگام تصدیق یا صحت‌گذاری مطالعه می‌شوند.

۳.۴ بازه اندازه‌گیری

مجموعه مقادیر کمیت‌های هم‌نوع که توسط سیستم اندازه‌گیری یا ابزار اندازه‌گیری و با عدم قطعیت اندازه‌گیری دستگاهی مشخصی تحت شرایط تعریف شده اندازه‌گیری می‌شوند (VIM 4.7)

کمیت‌های (برای مثال، غلظت جرمی) درون بازه اندازه‌گیری با استفاده از روش اجرایی اندازه‌گیری بیان شده و با مقدار عدم قطعیت خاص اندازه‌گیری می‌شوند. اصطلاح‌های دیگری که معمولاً برای این مفهوم استفاده می‌شوند، عبارتند از: «گستره کاری»، «گستره اندازه‌گیری» و «گستره» (ISO/IEC 17025). در نکته 1 تعریف VIM استفاده از اصطلاح «گستره اندازه‌گیری» برای اشاره به بازه اندازه‌گیری پذیرفته شده است. با این حال، باید توجه شود که در VIM3، اصطلاح «بازه» به مجموعه‌ای از اعداد

این بخش به واژه‌شناسی مرتبط به صحت‌گذاری و عملکرد متد می‌پردازد. اطلاعات بیشتر در رابطه با صحت‌گذاری متد را می‌توان در راهنمای یوراکم با عنوان برازش هدف منتهای تجزیه [32] به دست آورد.

۱.۴ تصدیق

فراهم آوردن شواهد عینی برای بررسی اینکه آیا آیت‌م مورد نظر الزامات تعیین شده را برآورده می‌کند یا خیر (VIM 2.44)

تصدیق رابطه تنگاتنگی با مفهوم صحت‌گذاری دارد.

۲.۴ صحت‌گذاری

تصدیق اینکه آیا الزامات تعیین شده برای استفاده مورد نظر کافی و مناسب هستند یا خیر (VIM 2.45)

برای توصیف روشن این دو مفهوم، مثالی را در نظر بگیرید که در آن آزمایشگاهی دستگاهی را می‌خرد. پس از نصب دستگاه در آزمایشگاه، تجزیه‌گر برای بازبینی دستگاه و بررسی اینکه آیا عملکرد دستگاه مشخصات ارائه شده از سوی سازنده را برآورده می‌کند یا خیر یک مجموعه آزمایش طرح‌ریزی می‌کند. به این فرایند، تصدیق می‌گویند. در اینجا تجزیه‌گر شواهد عینی (داده‌های آزمایشگاهی) به دست آورده تا نشان دهد آیا دستگاه مشخصات سازنده را برآورده می‌سازد یا خیر. بعد از آنکه عملکرد دستگاه به طور رضایت‌بخش تأیید شد، دستگاه می‌تواند به عنوان بخشی از روش اجرایی اندازه‌گیری خاص استفاده شود. معیارهای عملکرد روش اجرایی از سوی آزمایشگاه تنظیم شده و برای رسیدن به برازش هدف مورد نظر توافق با مشتری نیز لازم است. تجزیه‌گر برای نشان دادن اینکه آیا عملکرد روش اجرایی اندازه‌گیری الزامات مشتری را برآورده می‌سازد یا خیر، مجموعه دیگری از آزمایش‌ها را طرح‌ریزی می‌کند. به این فرایند، صحت‌گذاری می‌گویند. تجزیه‌گر داده‌هایی به دست آورده تا نشان دهد عملکرد روش اجرایی اندازه‌گیری برای هدف خاص تعیین شده از سوی مشتری کافی و مناسب است.

مفهوم صحت‌گذاری در VIM3، تصدیق یا بررسی برازندگی هدف یک «آیت‌م معین» برای مثال یک روش اجرایی اندازه‌گیری یا یک ابزار اندازه‌گیری است.

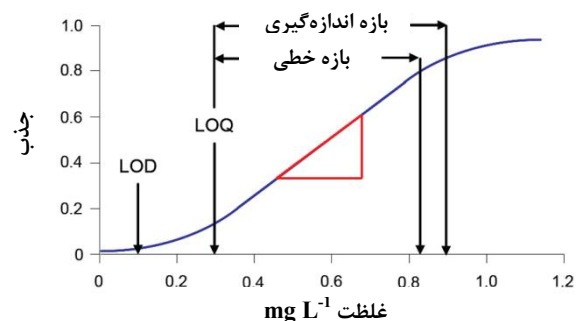
با این حال، توضیحاتی که در ادامه می‌آیند، از پیشنهادات ارائه شده آیوپاک برای ایجاد توانایی تشخیص برای متدهای تجزیه پیروی می‌کنند [33].

احتمالاً بسیاری از تجزیه‌گرها با محاسبه حد تشخیص برای یک روش اجرایی اندازه‌گیری با ضرب یک انحراف استاندارد، s (به دست آمده از نتایج آنالیز نمونه بلانک یا نمونه دارای غلظت پایین آنالیت) در یک فاکتور مناسب (نوعاً بین 3 و 5) آشنا هستند. فاکتور ضریب بر پایه منطق آماری می‌باشد. متنی که در ادامه می‌آید نحوه محاسبه فاکتور معمول 3.3 را توضیح می‌دهد.

نگاه این بخش به LOD براساس غلظت است، اما برای دیگر کمیت‌ها، برای مثال، کسر جرمی نیز صادق است. هدف تعیین LOD، نوعاً تعیین پایین‌ترین غلظت آنالیت حاضر در نمونه‌ای است که با استفاده از یک روش اجرایی اندازه‌گیری و با سطح مشخص اطمینان قابل تشخیص باشد. تعریف LOD یک فرایند دومرحله‌ای است. ابتدا، یک «مقدار بحرانی» تعریف می‌شود. این مقدار طوری تنظیم می‌شود که احتمال یافتن نتیجه اندازه‌گیری فراتر از مقدار بحرانی بیشتر از مقدار α نباشد، چنانچه نمونه عملاً فاقد آنالیت باشد. مقدار بحرانی معیاری را برای بیان نمونه‌ای که «مثبت» است، ایجاد می‌کند. عموماً احتمال مثبت غلط $\alpha=0.05$ استفاده می‌شود، این حالت به مقدار بحرانی تقریبی $1.65s$ (s در اینجا، انحراف معیار تعداد زیاد نتیجه برای نمونه بلانک یا نمونه دارای غلظت کم از آنالیت است، و 1.65 مقدار t استیودنت یک‌طرفه برای درجات آزادی بی‌نهایت در سطح اطمینان $\alpha=0.05$ است) منجر می‌شود. مقدار بحرانی در محور عمودی شکل 9 برای تاکید به این واقعیت که یک مقدار اندازه‌گیری شده است، نشان داده شده است. مقدار بحرانی، اغلب برای سادگی، براساس غلظت بیان می‌شود، گرچه در اصل، آن می‌تواند هر مشاهده ممکن نظیر مساحت پیک نیز باشد. هر نتیجه‌ای که از مقدار بحرانی تجاوز می‌کند می‌بایست مثبت گزارش شود. با این حال، چنانچه مقدار واقعی غلظت در یک نمونه دقیقاً برابر با مقدار بحرانی باشد (بیان شده برحسب غلظت)، انتظار می‌رود که تقریباً نیمی از نتایج اندازه‌گیری زیر مقدار بحرانی واقع شده و به نرخ منفی غلط 50% منجر شود. این حالت با توزیع نشان داده شده با خط‌چین در شکل 9 نشان داده شده است. آشکار است که نرخ منفی غلط 50% برای استفاده‌های عملی خیلی بالا است و چنانچه مقدار واقعی غلظت برابر با مقدار بحرانی باشد، متد به نتایج قابل اعتماد بالای مقدار بحرانی منجر نخواهد شد. هدف از تعیین LOD

تعریف شده توسط مقادیر پایانی‌شان اشاره دارد، در حالی که اصطلاح «گستره» یا «گستره بازه» به اختلاف بین بالاترین و کم‌ترین مقادیر بازه اشاره دارد. براساس پیروی از این قراردادها، در مثال نشان داده شده در شکل 8، بازه اندازه‌گیری 0.3mgL^{-1} تا 0.9mgL^{-1} است، که به صورت [0.3, 0.9] نوشته شده و گستره آن 0.6mgL^{-1} است.

حد پایین بازه اندازه‌گیری اغلب حد تعیین کمی (LOQ) لحاظ می‌شود (مفهومی که در VIM3 تعریف نشده است). حد بالا معمولاً با تغییر غیرقابل قبول در عدم قطعیت اندازه‌گیری یا در حساسیت تعیین می‌شود (VIM 4.12). شکل 8، رابطه‌ی بین بعضی از اصطلاح‌های کلیدی مرتبط به بازه اندازه‌گیری را نشان می‌دهد. حد تشخیص (LOD) زیر حد تعیین کمی است. حساسیت سیستم اندازه‌گیری در حالت وابستگی خطی، همان شیب منحنی کالیبراسیون است (VIM 4.3.1).



شکل 8. دیاگرام کالیبراسیون جذب در برابر غلظت جرمی، که بازه اندازه‌گیری، بازه خطی، LOQ و LOD آن تعیین شده است. مثلث، محاسبه حساسیت یا شیب منحنی کالیبراسیون غلظت / جذب = Δ / Δ کمیت / شاخص را نشان می‌دهد.

۴.۴ حد آشکارسازی

VIM، حد تشخیص (LOD) را براساس مقدار کمی اندازه‌گیری شده تعریف می‌کند.

مقدار کمی اندازه‌گیری شده‌ای که با یک روش اجرایی اندازه‌گیری معین به دست می‌آید و در آن، احتمال ادعای غلط درباره غیاب یک سازنده در ماده β و احتمال ادعای غلط درباره حضور آن سازنده α است (VIM 4.18)

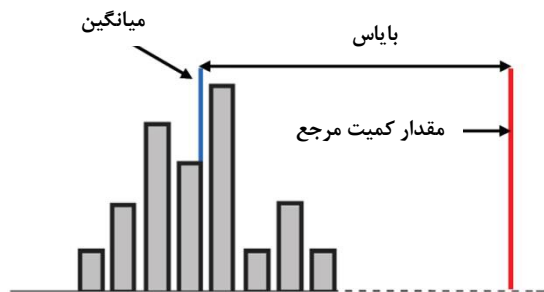
این تعریف با تعریف آیوپاک (و دیگر تعریف‌ها) که اخیراً در شیمی تجزیه استفاده می‌شود مطابقت ندارد، چرا که در تعریف آیوپاک به جای مقدار اندازه‌گیری شده به مقدار واقعی کمی اشاره شده است (VIM 2.11). هنوز روشن نشده که آیا اختلاف در تعریف آگاهانه است یا خیر، و اگر پاسخ مثبت است، چگونگی به کارگیری آن باید تعیین شود.

۶.۴ درستی اندازه‌گیری

نزدیکی توافق بین معدل حاصل از تعداد بی‌شمار از مقادیر کمیت اندازه‌گیری شده تکراری و مقدار کمیت مرجع (VIM 2.14)

درستی اندازه‌گیری، توانایی نظری روش اجرایی اندازه‌گیری برای تولید نتایج نزدیک به مقادیر کمیت مرجع مورد انتظار، نظیر مقدار ماده مرجع گواهی‌دار (CRM) را بیان می‌کند (VIM 5.14). درستی در واقع یک کمیت نیست، لذا نمی‌توان آن را به شکل عددی بیان کرد. با این حال، درستی به شکل معکوس به خطای اندازه‌گیری سیستماتیک مرتبط است (VIM 2.17)، که ممکن است به صورت بایاس اندازه‌گیری تخمین زده شود (VIM 2.18). مثالی از تخمین بایاس به شکل اختلاف بین مقدار میانگین چند نتیجه اندازه‌گیری و یک مقدار کمیت مرجع در شکل 10 نشان داده شده است. بایاس را می‌توان به شکل نسبت مقدار اندازه‌گیری شده و مقدار کمیت مرجع بیان کرد.

هر جا که مناسب است داشته باشد، اثر خطاهای سیستماتیک معلوم روی نتایج اندازه‌گیری را می‌توان با فاکتور تصحیح و براساس بایاس تخمین زده شده برطرف کرد (VIM 2.53). برای مثال، قرائت یک ترمومتر دیجیتال را می‌توان براساس بایاس مشاهده شده هنگام کالیبراسیون تصحیح کرد. با این حال، هر فاکتور استفاده شده برای انجام تصحیح نیز خود دارای عدم قطعیت می‌باشد.

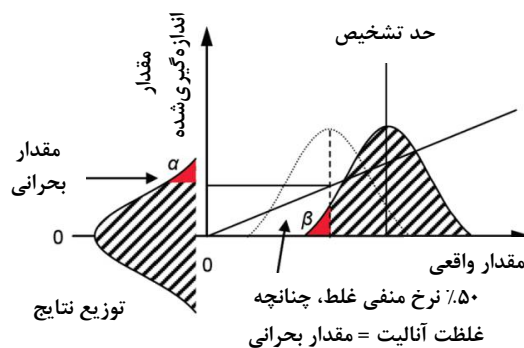


شکل 10. نمایش شماتیک تخمین بایاس اندازه‌گیری. میانگین چند نتیجه اندازه‌گیری با مقدار کمیت مرجع (توجه داشته باشید که عدم قطعیت در مقدار مرجع نشان داده نشده است) مقایسه می‌شود.

بایاس اندازه‌گیری ممکن است از کالیبراسیون نامناسب و یا فقدان گزینش‌پذیری نیز ایجاد شود. (بخش ۵.۴ را ببینید)

تخمین بایاس نتایج اندازه‌گیری آزمایشگاه را می‌توان با

نشان دادن غلظت واقعی برای مواردی است که نرخ منفی غلط برای مقدار بحرانی قابل قبول باشد. خطای منفی غلط، β ، معمولاً برابر با خطای مثبت غلط تنظیم می‌شود، این کار عمدتاً به خاطر دلایل تاریخی انجام می‌شود (مقدار پیش‌فرض پیشنهادی آیوپاک $\alpha=\beta=0.05$ است). وقتی از مقدار $\alpha=\beta=0.05$ استفاده شود، در این صورت لازم است تا LOD، به مقدار $1.65s$ بالای مقدار مشخص شده برای مقدار بحرانی باشد. این حالت با توزیع سایه‌دار بر روی محور افقی در شکل 9 دیده می‌شود. لذا فاکتور محاسبه LOD با $\alpha=\beta=0.05$ مقدار $1.65+1.65=3.3$ خواهد شد. این رقم براساس چند فرض به دست آمده که توضیح آن در مقالات علمی ارائه شده است [33].



شکل 9. نمایش مبنای آماری محاسبات حد تشخیص

۵.۴ گزینش‌پذیری سیستم اندازه‌گیری

ویژگی یک سیستم اندازه‌گیری که با استفاده از یک روش اجرایی اندازه‌گیری خاص، مقادیر کمیت اندازه‌گیری شده‌ای را برای یک یا چند اندازه‌دهی توری فراهم می‌کند که مقادیر هر اندازه‌دهی مستقل از دیگر اندازه‌دهی‌ها یا سایر کمیت‌ها در پدیده، ماده یا جسم تحت بررسی باشند (VIM 4.13)

تعریف گزینش‌پذیری در VIM3 با تعریف آشنای پیشنهاد شده از سوی آیوپاک که می‌گوید «میزانی که متد می‌تواند تا آن حد برای تعیین آنالیت‌های خاص در مخلوط‌ها یا ماتریکس‌ها، بدون مزاحمت از سوی دیگر سازنده‌ها با رفتار مشابه استفاده شود [34]»، مطابق است. برای مثال، کروماتوگرافی گازی با دتکتور طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)، خیلی گزینش‌پذیرتر از کروماتوگرافی گازی با دتکتور یونیزاسیون شعله‌ای (GC-FID) رفتار می‌کند، چرا که طیف‌سنج جرمی اطلاعات اضافی را فراهم می‌کند که می‌تواند در تأیید شناسایی به کاربر کمک کند. استفاده از اصطلاح «ویژگی» از سوی آیوپاک پیشنهاد نمی‌شود و در VIM3 هم تعریف نشده است.

تخمین‌های تکرارپذیری اندازه‌گیری (VIM 2.21) و دقت اندازه‌گیری میانی (VIM 2.23) در یک آزمایشگاه تک به دست می‌آیند. شرایط تکرارپذیری اندازه‌گیری با اندازه‌گیری‌های انجام شده روی بخش‌هایی از ماده یکسان با استفاده از تجزیه‌گر تک، روش اجرایی یکسان و تحت شرایط عملیاتی یکسان و در دوره زمانی کوتاه برآورده می‌شود. از تکرارپذیری اندازه‌گیری، اغلب برای ارائه تخمین تغییرپذیری درون بچ نتایج استفاده می‌شود. تحت شرایط اندازه‌گیری میانی، اندازه‌گیری‌ها روی بخش‌هایی از ماده یکسان با استفاده از روش اجرایی یکسان، اما دوره زمانی طولانی‌تر و احتمالاً با تجزیه‌گرهای مختلف که ممکن است از تجهیزات مختلف استفاده کنند، انجام می‌شوند. از دقت اندازه‌گیری میانی اغلب برای ارائه تخمین تغییرپذیری بین بچ استفاده می‌شود. شرایط اندازه‌گیری میانی براساس کاربر نتایج تعریف شده و همیشه شرایط به کار رفته می‌بایست ثبت شود (توجه داشته باشید که بعضی از آزمایشگاه‌ها از اصطلاح تجدیدپذیری درون‌آزمایشگاهی برای دقت میانی استفاده می‌کنند).

از آنجا که تکرارپذیری اندازه‌گیری تنها منعکس‌کننده تغییر در نتایج طی دوره زمانی کوتاه است، لذا هنگام استفاده از روش اجرایی اندازه‌گیری روتین احتمالاً تخمین کمتری از تغییرپذیری نتایج ارائه خواهد داد. با فرض اینکه هنگام مطالعه صحت‌گذاری از شرایط اندازه‌گیری میانی استفاده شده باشد، دقت اندازه‌گیری میانی تخمین واقع‌بینانه‌تری از تغییرپذیری طولانی‌مدت نتایج اندازه‌گیری در آزمایشگاه را فراهم خواهد کرد.

تخمین‌های تجدیدپذیری اندازه‌گیری (VIM 2.25) از نتایج اندازه‌گیری تولید شده در آزمایشگاه‌های مختلف به دست آمده‌اند. شرایط تجدیدپذیری اندازه‌گیری به اندازه‌گیری‌هایی اشاره دارد که روی بخش‌های یکسان از ماده توسط تجزیه‌گرهای مختلف و در مکان‌های کاری مختلف انجام شده‌اند. در مطالعات صحت‌گذاری «جمعی» از روش اجرایی اندازه‌گیری یکسان در تمام آزمایشگاه‌های مشارکت‌کننده استفاده می‌شود. با این حال، اصطلاح «شرایط تجدیدپذیری» برای مقایسه‌های بین‌آزمایشگاهی که ممکن است از روش‌های اجرایی اندازه‌گیری مختلف برای اندازه‌دهی یکسان استفاده شود (VIM 2.24، نکته 1) نیز به کار می‌رود، برای مثال در طرح آزمون مهارت. بنابراین شرایط ارزیابی تجدیدپذیری می‌بایست دقیقاً مشخص شود.

شکل 11 ارتباط بین تکرارپذیری اندازه‌گیری، دقت

اندازه‌گیری مقدار کمیت یک یا چند ماده مرجع (VIM 5.13). به دفعات مختلف، تحت شرایط تکرارپذیری (VIM 2.20) یا شرایط دقت میانی (VIM 2.22) و محاسبه مقدار میانگین، به دست آورد. آنگاه، تخمین بایاس، اختلاف بین مقدار میانگین به دست آمده و مقدار کمیت مرجع خواهد شد. توجه داشته باشید که در عدم قطعیت‌های موجود در مقدار میانگین و مقدار کمیت مرجع نیز، عدم قطعیت اندازه‌گیری مرتبط با مقدار بایاس وجود خواهد داشت.

مثال: مقدار میانگین کسر جرمی CaO در سیمان CRM به دست آمده از 10 نتیجه اندازه‌گیری، طی دوره‌ی شش‌ماهه با استفاده از XRF، 63.53% با انحراف استاندارد میانگین 0.1% است. مقدار کمیت گواهی‌دار 63.23% با عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط‌یافته (VIM 2.35)، 0.21% (k=2) است. بنابراین، بایاس اندازه‌گیری تحت شرایط دقت میانی با استفاده از CRM، $63.53 - 63.23 = 0.3\%$ خواهد شد. بایاس را می‌توان به شکل مقدار نسبی، یعنی $100 \times 0.3 / 63.23 = 0.47\%$ بیان کرد.

۷.۴ دقت اندازه‌گیری

نزدیکی توافق بین شاخص‌ها یا مقادیر کمیت اندازه‌گیری شده حاصل از اندازه‌گیری‌های تکراری بر روی اقلام یکسان یا مشابه تحت شرایط معین (VIM 2.15)

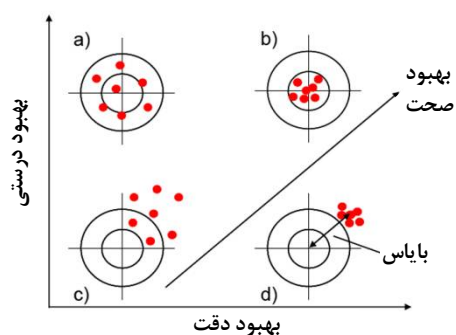
در زبان روزمره، دقت با صحت به یک معنا است، اما در علم اندازه‌گیری معنای آن به توصیف تغییرپذیری تصادفی محدود می‌شود. دقت اندازه‌گیری به خطای اندازه‌گیری تصادفی (VIM 2.19) مرتبط است و معیاری از میزان نزدیکی نتایج به یکدیگر است.

نمی‌توان نتایج اندازه‌گیری را برای حذف اثر خطای تصادفی تصحیح کرد، اما اندازه خطای تصادفی را می‌توان با انجام اندازه‌گیری‌های تکراری و محاسبه مقدار میانگین کاهش داد.

دقت اندازه‌گیری به شکل عددی و با استفاده از معیارهای بی‌دقتی نظیر انحراف استاندارد محاسبه شده از نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های تکراری روی ماده مناسب و تحت شرایط معین بیان می‌شود. VIM3، سه شرایط اندازه‌گیری را تعریف می‌کند: شرایط تکرارپذیری (VIM 2.20)، شرایط دقت میانی (VIM 2.22) و شرایط تجدیدپذیری (VIM 2.24).

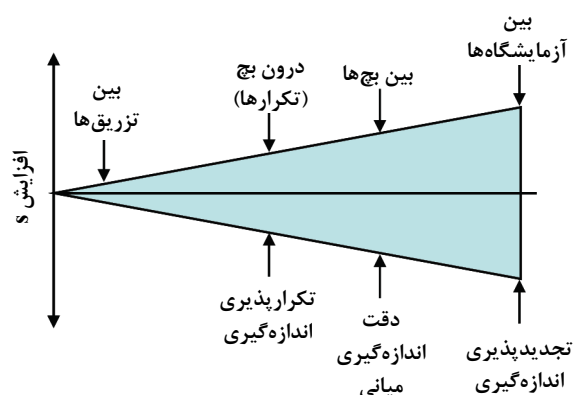
نتیجه اندازه‌گیری تک، به مقدار کمیت واقعی نزدیک است (VIM 2.11). بنابراین، صحت، اثر دقت و درستی را نیز شامل می‌شود. به صحت نمی‌توان یک مقدار عددی نسبت داد، اما اصطلاحاً گفته می‌شود که نتایج اندازه‌گیری، هنگامی که خطاهای اندازه‌گیری و در نتیجه عدم قطعیت اندازه‌گیری کاهش یابند، «صحیح‌تر» هستند (شکل 12).

از صحت اندازه‌گیری نمی‌توان برای اشاره به شاخص کمی اعتمادپذیری نتایج اندازه‌گیری استفاده کرد. در اینجا به تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری نیاز است (بخش ۳ را ببینید).



شکل ۱۲. «پرتابه‌ها» روی سیبل هدف، نتایج اندازه‌گیری منفرد هستند، مقدار کمیت مرجع مرکز سیبل است. بهترین صحت (کمترین عدم قطعیت اندازه‌گیری) در حالت (b) به دست می‌آید، که در آن نتایج منفرد، همگی به مقدار مرجع نزدیک هستند. در حالت‌های (a) و (b) بایاس معناداری مشاهده نمی‌شود، چرا که نتایج همگی در اطراف مرکز سیبل جمع شده‌اند. با این حال، دقت در حالت (a) ضعیف‌تر است، چرا که نتایج بیشتر حالت پخش شده دارند. دقت در حالت (d) شبیه حالت (b) است، اما بایاس معناداری در حالت (d) مشاهده می‌شود، چرا که تمام نتایج خارج از ناحیه مرکز سیبل هدف قرار می‌گیرند. صحت در حالت (c) ضعیف‌تر از همه حالت‌ها است، چرا که نتایج به شدت پراکنده بوده و همگی در سمت راست سیبل هدف قرار گرفته‌اند.

اندازه‌گیری میانی و تجدیدپذیری اندازه‌گیری را براساس بی‌دقتی مشاهده شده که به شکل انحراف استاندارد s ، تخمین زده می‌شود، نشان می‌دهد. در شکل، اصطلاح «بین تزریق‌ها» به تکرار مرحله پایانی اندازه‌گیری روش اجرایی اندازه‌گیری چندمرحله‌ای (برای مثال، تزریق‌های تکراری بخش‌های یک محلول آزمایشی به کروماتوگراف گازی) اشاره دارد. تکرار این عمل، به تکرارپذیری اندازه‌گیری مرحله اندازه‌گیری پایانی منجر خواهد شد، اما اثر خطاهای تصادفی مرتبط با مراحل پیش‌تیمار یا پاکیزه‌سازی در آن لحاظ نخواهد شد. «تکرارهای درون بیچ» به تکرار کل روش اجرایی اندازه‌گیری تحت شرایط تکرارپذیری اشاره دارد.



شکل ۱۱. دیاگرام شماتیک ارتباط مورد انتظار بین تخمین‌های دقت تحت شرایط اندازه‌گیری مختلف، که براساس بزرگی بی‌دقتی مشاهده شده نشان داده شده است. هر چه شرایط اندازه‌گیری متغیرتر می‌شوند (برای مثال، حرکت از سمت تکرار بخشی از روش اجرایی اندازه‌گیری (تزریق‌های بین) به تکرار کل روش اجرایی اندازه‌گیری، اندازه‌گیری تحت شرایط تکرارپذیری یا شرایط دقت میانی)، به طور کلی انحراف استاندارد نتایج اندازه‌گیری‌ها نیز افزایش می‌یابند.

۸.۴ صحت اندازه‌گیری

نزدیکی توافق بین مقدار کمیت اندازه‌گیری شده و مقدار کمیت واقعی از یک اندازه‌دهنده (VIM 2.13)

در استفاده روزمره و خارج از حیطه علم اندازه‌شناسی، صحت هم‌معنی دقت است و در نکته 3، VIM 2.13، بیان می‌شود که صحت اندازه‌گیری گاهی اوقات به شکل «نزدیکی توافق بین مقادیر کمیت اندازه‌گیری شده» تعبیر می‌شود که این تعریف در شیمی تجزیه غیرقابل قبول است.

صحت اندازه‌گیری توضیح می‌دهد که تا چه اندازه یک

پیوست

جدول A1: مفاهیم بحث شده در این راهنما، هم‌معنی‌ها و مرجع VIM. مفهومی که پررنگ نوشته شده، اصطلاح ترجیحی است. مرجع VIM برای مفاهیمی که تعریف کامل آنها در این راهنما آمده است، به شکل پررنگ نشان داده شده است.

مرجع VIM3	هم‌معنی	مفهوم
1.4		کمیت پایه
1.10		واحد پایه
4.2	شاخص زمینه	شاخص بلانک
2.39		کالیبراسیون
4.31		منحنی کالیبراسیون
4.30		دیاگرام کالیبراسیون
2.40		سلسله مراتب کالیبراسیون
5.12		کالیبراتور
5.14	CRM	ماده مرجع گواهی‌دار
2.31	عدم قطعیت استاندارد مرکب	عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد مرکب
5.15		قابلیت جانشین‌پذیری ماده مرجع
2.53		تصحیح
2.38		فاکتور پوششی
2.27		عدم قطعیت تعریفی
1.5		کمیت فرعی
1.11		واحد فرعی
4.18		حد تشخیص
3.4		ابزار اندازه‌گیری نمایشی
2.35	عدم قطعیت بسط‌یافته	عدم قطعیت اندازه‌گیری بسط‌یافته
3.3		ابزار اندازه‌گیری نشانگر
4.1		شاخص
2.52		کمیت تأثیرگذار
2.50	کمیت ورودی	کمیت ورودی در مدل اندازه‌گیری
4.21		رانش دستگاهی
2.23	دقت میانی	دقت اندازه‌گیری میانی
2.22	شرایط دقت میانی	شرایط دقت میانی اندازه‌گیری
5.2		استاندارد اندازه‌گیری بین‌المللی

1.6	ISQ	سیستم بین‌المللی کمیت‌ها
1.16	SI	سیستم بین‌المللی واحدها
5.10	استاندارد ذاتی	استاندارد اندازه‌گیری ذاتی
1.2	نوع	نوع کمیت
3.6		ابزار اندازه‌گیری مادی
2.3		اندازه‌ده
2.10	مقدار اندازه‌گیری شده	مقدار کمیت اندازه‌گیری شده
2.1		اندازه‌گیری
2.13	صحت	صحت اندازه‌گیری
2.18	بایاس	بایاس اندازه‌گیری
2.16	خطا	خطای اندازه‌گیری
2.5		متد اندازه‌گیری
2.48	مدل	مدل اندازه‌گیری
2.15	دقت	دقت اندازه‌گیری
2.4		اصل اندازه‌گیری
2.6		روش اجرایی اندازه‌گیری
2.21	تکرارپذیری	تکرارپذیری اندازه‌گیری
2.25	تجدیدپذیری	تجدیدپذیری اندازه‌گیری
2.9		نتیجه اندازه‌گیری
5.1	اتالون	استاندارد اندازه‌گیری
2.14	درستی	درستی اندازه‌گیری
2.26	عدم قطعیت	عدم قطعیت اندازه‌گیری
1.9	واحد	واحد اندازه‌گیری
3.1		ابزار اندازه‌گیری
4.7	بازه کاری	بازه اندازه‌گیری
3.2		سیستم اندازه‌گیری
2.46	مقایسه‌پذیری اندازه‌شناسی	مقایسه‌پذیری اندازه‌شناسی نتایج اندازه‌گیری
2.47	سازگاری اندازه‌شناسی	سازگاری اندازه‌شناسی نتایج اندازه‌گیری
2.41		قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی
2.42	زنجیر ردیابی	زنجیر ردیابی اندازه‌شناسی
2.43	ردیابی اندازه‌شناسی تا یک واحد	قابلیت ردیابی اندازه‌شناسی تا یک واحد اندازه‌گیری
2.2		اندازه‌شناسی

5.3	استاندارد ملی	استاندارد اندازه‌گیری ملی
1.30		ویژگی اسمی
4.6	مقدار اسمی	مقدار کمیت اسمی
2.8	روش اجرایی مرجع اولیه	روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع اولیه
5.4	استاندارد اولیه	استاندارد اندازه‌گیری اولیه
1.1		کمیت
1.19	مقدار	مقدار کمیت
2.19	خطای تصادفی	خطای اندازه‌گیری تصادفی
5.13	RM	ماده مرجع
2.7		روش اجرایی اندازه‌گیری مرجع
5.6	استاندارد مرجع	استاندارد اندازه‌گیری مرجع
5.18	مقدار مرجع	مقدار کمیت مرجع
2.32		عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد نسبی
2.20	شرایط تکرارپذیری	شرایط تکرارپذیری اندازه‌گیری
2.24	شرایط تجدیدپذیری	شرایط تجدیدپذیری اندازه‌گیری
5.5	استاندارد ثانویه	استاندارد اندازه‌گیری ثانویه
4.13	گزینش‌پذیری	گزینش‌پذیری سیستم اندازه‌گیری
4.12	حساسیت	حساسیت سیستم اندازه‌گیری
2.30	عدم قطعیت استاندارد	عدم قطعیت اندازه‌گیری استاندارد
1.3		سیستم کمیت‌ها
1.13		سیستم واحدها
2.17	خطای سیستماتیک	خطای اندازه‌گیری سیستماتیک
2.34	عدم قطعیت هدف	عدم قطعیت اندازه‌گیری هدف
5.8	استاندارد سیار	استاندارد اندازه‌گیری سیار
2.11	مقدار واقعی	مقدار کمیت واقعی
2.28	تیپ A ارزیابی	ارزیابی تیپ A عدم قطعیت اندازه‌گیری
2.29	تیپ B ارزیابی	ارزیابی تیپ B عدم قطعیت اندازه‌گیری
2.33		بودجه عدم قطعیت
2.45		صحه‌گذاری
2.44		تصدیق
5.7	استاندارد کاری	استاندارد اندازه‌گیری کاری

مراجع

1. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) ISO/IEC Guide 99:2007, International Organization for Standardization (ISO)/International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, 2007
2. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM, 200:2008 Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), 2008, www.bipm.org
3. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM 200:2008 Corrigendum, Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), 2010, www.bipm.org
4. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, ISO/IEC 17025:2005, International Organization for Standardization (ISO)/International Electrotechnical Commission (IEC) Geneva, 2005
5. Conformity assessment – General requirements for proficiency testing, ISO/IEC 17043:2010, International Organization for Standardization (ISO)/International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, 2010
6. General requirements for the competence of reference material producers, ISO Guide 34:2009, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2009
7. Reference materials – General and statistical principles for certification, ISO Guide 35:2006, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2006
8. International vocabulary of basic and general terms in metrology, 2nd Edition, ISBN 92-67-10175, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 1993
9. Medical laboratories – Particular requirements for quality and competence, ISO 15189:2007, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2007
10. Use of litre (L) with the International System of Units, Bureau International des Poids et Mesures, The International System of Units (SI), 8th edition, section 4.1, Table 6, 2006, www.bipm.org
11. Bureau International des Poids et Mesures, The International System of Units (SI), 8th edition, 2006, www.bipm.org
12. Council Directive 80/181/EEC of 20 December 1979 on the approximation of the laws of the Member States relating to units of measurement and on the repeal of Directive 71/354/EEC, Official Journal L 039, 15/02/1980, p40-50
13. In vitro diagnostic medical devices – Measurement of quantities in biological samples – Metrological traceability of values assigned to calibrators and control materials, ISO 17511:2003, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2003
14. Directive 98/79/EC of the European Parliament and of the Council of 27 October 1998 on in vitro diagnostic medical devices, Official Journal L 331, 07/12/1998, p1-37
15. JCTLM Database of higher-order reference materials, measurement methods/procedures and services, www.bipm.org/jctlm /
16. S. S-C. Tai and M. J. Welch, Development and evaluation of a candidate reference method for the determination of total cortisol in human serum using ID-LC/MS and LC/MS/MS, Anal. Chem., 76, 1008- ,2004, 1014
17. S. L. R. Ellison, B. King, M. Rösslein, M. Salit, A. Williams, Eurachem/CITAC Guide: Traceability in chemical measurement – A guide to achieving comparable results in chemical measurement, 2003, www.eurachem.org
18. G. Schumann et al., International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine (IFCC) primary reference procedures for the measurement of catalytic activity concentrations of enzymes at 37 degrees C. Part 5. Reference procedure for the measurement of catalytic concentration of aspartate aminotransferase, Clin. Chem. Lab. Med. 40, 725-733, 2002

19. Dried milk and dried milk products – Determination of fat content – Gravimetric method (Reference method), ISO 1736:2008, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2008
20. P. De Bièvre, R. Dybkaer, A. Fajgelj, D. B. Hibbert, Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation, (IUPAC Provisional Recommendations 2009), www.iupac.org
21. R. Davis, The SI unit of mass, *Metrologia*, 40, 299-305, 2003
22. Certificate of analysis, ERM® -DA470k/IFCC, 2009, <http://irmm.jrc.ec.europa.eu>
23. V. Barwick and S. Wood, Meeting the traceability requirements of ISO 17025, 3rd ed., ISBN 0-948926-23-6, LGC, Teddington, 2005, www.nmschembio.org.uk
24. Guidelines for the selection and use of reference materials, 2005, ILAC-G9:2005, www.ilac.org
25. Reference materials – Contents of certificates and labels, ISO Guide 31, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2000
26. Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995), ISO/IEC Guide 98-3, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2008
27. S. L. R. Ellison, M. Rösslein, A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd ed., 2000, ISBN 0 948926 15 5, www.eurachem.org
28. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, EuroLab 2007/1, 2007, www.eurolab.org
29. Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, ISO 21748:2010, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2010
30. Commission Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status, Official Journal L 201, 07/08/2009, p36-38
31. Directive 2008/105/EE of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive/60/2000EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal L 348, 24/12/08, p84-97
32. Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics, 1998, ISBN 0 948926 12 0, www.eurachem.org
33. L. A. Currie, Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995), *Pure Appl. Chem.*, 67, 1699 – 1723, 1995
34. J. Vessman, R. I. Stefan, J. F. van Staden, K. Danzer, W. Lindner, D. Thorburn Burns, A. Fajgelj, and H. Müller, Selectivity in analytical chemistry, (IUPAC Recommendations 2001), *Pure Appl. Chem.*, 73, 2001, 1386-1381

Terminology in Analytical Measurement

Introduction to VIM3

First Edition - 2011