

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

ΑΜΑΝΑΤΙΔΟΥ ΕΛΙΣΑΒΕΤ¹, ΤΡΙΚΟΙΛΙΔΟΥ ΕΛΕΝΗ², ΤΣΙΚΡΙΤΖΗΣ ΛΑΖΑΡΟΣ¹,
ΜΟΥΣΙΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ¹

¹ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΊΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ, ΚΟΙΛΑ ΚΟΖΑΝΗΣ, ΚΟΖΑΝΗ 50100, ΤΗΛ./FAX:2461040161. E-MAIL: eAmanatidou@teikoz.kozani.gr

²ΑΜΙΓΓΗΣ ΝΟΜΑΡΧΙΑΚΗ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ “ΚΕΝΤΡΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ”, 1^Ο ΧΙΛΜ. ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ – ΚΟΖΑΝΗΣ, ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑ 502 00, ΤΗΛ./FAX 24630 53571, 53666. E-MAIL: eTrikilidou@kepekozani.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αβεβαιότητα είναι μία παράμετρος σχετιζόμενη με το αποτέλεσμα μιας μέτρησης και χαρακτηρίζει τη διασπορά των τιμών που μπορούν να αποδοθούν στη μετρούμενη ποσότητα. Είναι το σύνολο των αβεβαιοτήτων που οφείλονται σε τυχαία φαινόμενα (εκτίμηση τύπου A) και σε συστηματικά φαινόμενα (εκτίμηση τύπου B).

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκε και επαληθεύτηκε η Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα Φασματοφωτομετρικών μετρήσεων, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε διαπιστευμένο κατά ISO 17025 εργαστήριο δοκιμών, στο πλαίσιο εργαστηριακών και διεργαστηριακών αναλύσεων.

Η επιλογή των κύριων παραγόντων αβεβαιότητας έγινε σύμφωνα με τη διεθνή πρακτική, ενώ συνέβαλαν σε αυτή και οι πειραματικές μετρήσεις.

Εφαρμόστηκε ελεγχόμενη διαδικασία στην παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων και των διαλυμάτων αναφοράς για την ελαχιστοποίηση των πιθανών σφαλμάτων και εξετάστηκε ξεχωριστά η συμβολή της επαναληψιμότητας, της αναπαραγωγιμότητας και της συνολικής προκατάληψης (bias) στη συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα.

Η αβεβαιότητα συγκέντρωσης από καμπύλης είχε τη μεγαλύτερη συμβολή στη συνολική αβεβαιότητα.

Η ορθότητα των υποθέσεων και του υπολογισμού της Συνδυασμένης Τυπικής Αβεβαιότητας (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%) επιβεβαιώθηκε με τα αποτελέσματα των διεργαστηριακών αναλύσεων.

Λέξεις Κλειδιά: Αβεβαιότητα, Φασματοφωτομετρικές Μετρήσεις, Παράμετροι Αβεβαιότητας

ABSTRACT

The Uncertainty is a parameter associated with the result of a measurement that characterises the dispersion of the values that could reasonably be attributed to the measurand.. It consist of several components which may be grouped in two categories type A (random) and type B (systematic) uncertainty.

In this work the Combined Typical Uncertainty of spectrophotometric measurements was estimated and verified in frame of the intra and inter- laboratory measurements which were undertaken in accredited, according to ISO 17025, laboratory.

The selection of the uncertainty components was based on International practice and the experimental measurements.

The Standard and Reference materials preparation was undertaken by controlled procedure for minimising errors. The contribution of the reproducibility, repeatability and total bias to the Combined Typical Uncertainty was separately examined.

The uncertainty from calibration curve had the main contribution to the Combined Typical Uncertainty.

The results of the inter-laboratory measurements confirmed the assumptions and verified the calculations of the Combined Typical Uncertainty (for 95% confidence level).

Key words: Uncertainty, Spectrometric Measurements, Uncertainty parameters

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κάθε εργαστήριο δοκιμών οφείλει να γνωρίζει την αναλυτική διακύμανση των μετρήσεων που εκτελεί, καθώς το αποτέλεσμα μιας μέτρησης δεν μπορεί να αξιοποιηθεί αν δε συνοδεύεται από δήλωση της αβεβαιότητάς αυτής. Το ISO 17025 [1], που εφαρμόζεται για τη διαπίστευση των εργαστηρίων, δοκιμών και διακριβώσεων, επιβάλλει την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων.

Αντικείμενο της παρούσας εισήγησης είναι ο υπολογισμός της Συνδυασμένης Τυπικής Αβεβαιότητας Φασματοφωτομετρικών μετρήσεων και η επαλήθευση των υπολογισμών με ενδοεργαστηριακές και διεργαστηριακές μετρήσεις.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ [2,3, 4]

Η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα υπολογίζεται ακολουθώντας το νόμο διάδοσης των σφαλμάτων [2].

Για τον υπολογισμό της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας σε φασματοφωτομετρικές μετρήσεις εφαρμόστηκε η βιβλιογραφικά προτεινόμενη μεθοδολογία και επικυρώθηκε με μετρήσεις διαφορετικών παραμέτρων και σε διαφορετικά φασματοφωτόμετρα.

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων που εισάγουν αβεβαιότητα χρησιμοποιήθηκε το διάγραμμα αιτίας αποτελέσματος (Cause Effect) .

Οι πειραματικές μετρήσεις συνέβαλαν στην επιλογή των κύριων παραγόντων αβεβαιότητας, οι οποίοι υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη διεθνή πρακτική.

Επειδή κατά τη διενέργεια μετρήσεων στα πλαίσια υπολογισμού της αναπαραγωγιμότητας και της επαναληψιμότητας συμπεριλαμβάνεται η επίδραση της αραίωσης και της ζύγισης, δε συμπεριλήφθηκαν στους υπολογισμούς της συνδυασμένης αβεβαιότητας ξεχωριστά [2].

Στο πλαίσιο της εφαρμογής ελεγχόμενης διαδικασίας για την ελαχιστοποίηση των πιθανών σφαλμάτων, υπολογίστηκε η αβεβαιότητα των πρότυπων διαλυμάτων και των αραιώσεων. Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα ή διαλύματα αναφοράς με αβεβαιότητα $\leq 1-2\%$.

Για τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας χρησιμοποιήθηκαν διαγράμματα ελέγχου ποιότητας και καθορίστηκαν όρια αποδεκτά από το εργαστήριο σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο και λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των μετρήσεων επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας [3].

Τέλος η ορθότητα των υποθέσεων και του υπολογισμού της συνδυασμένης αβεβαιότητας (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%) επιβεβαιώθηκε με τα αποτελέσματα των διεργαστηριακών αναλύσεων.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν:

- Παρασκευή έξι (6) πρότυπων διαλυμάτων με χρήση αντιδραστηρίων υψηλής καθαρότητας και υπολογισμός της αβεβαιότητας της συγκέντρωσης αυτών
- Εισαγωγή πρότυπης καμπύλης στο φασματοφωτόμετρο
- Μέτρηση της συγκέντρωσης του άγνωστου δείγματος και υπολογισμός της αβεβαιότητας μέτρησης της συγκέντρωσης από καμπύλη αναφοράς (ως άγνωστα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν τρία πρότυπα διαλύματα, σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, των οποίων η απορ-

ρόφηση ή η συγκέντρωση μετρήθηκε τρεις φορές. Ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε στον υπολογισμό της αβεβαιότητας)

- Μετρήσεις επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας με χρήση πρότυπων διαλυμάτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και υπολογισμός αβεβαιότητας τύπου A.
- Υπολογισμός της αβεβαιότητας όγκου
- Εκτίμηση της συνολικής προκατάληψης της μεθόδου και του εργαστηρίου
- Υπολογισμός των σχετικών αβεβαιοτήτων
- Υπολογισμός της συνδυασμένης ολικής σχετικής αβεβαιότητας της μέτρησης
- Υπολογισμός της συνδυασμένης ολικής αβεβαιότητας της μέτρησης

Ο συντελεστής ευαισθησίας (sensitivity coefficient) θεωρήθηκε ίσος με τη μονάδα διότι η συνεισφορά του συμπεριλήφθηκε στον υπολογισμό των αβεβαιοτήτων

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗΣ ΤΥΠΙΚΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ [2,5,6]

Παράγοντες Αβεβαιότητας [2,5,6]

Είναι το σύνολο των αβεβαιοτήτων που οφείλονται σε τυχαία φαινόμενα (εκτίμηση τύπου A) και συστηματικά φαινόμενα (εκτίμηση τύπου B).

Οι παράγοντες που συμβάλλουν στη **Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα** των φασματοφωτομετρικών μετρήσεων, όπως προκύπτουν από το διάγραμμα αιτίας – αποτελέσματος (Cause Effect) παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Παράγοντες Αβεβαιότητας σε Φασματοφωτομετρικές Μετρήσεις

ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ	ΠΗΓΗ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ	ΠΗΓΗ ΛΕΔΟΜΕΝΩΝ
1. Όγκος δείγματος	-πλήρωση -θερμοκρασία -διακρίβωση (tolerance) -ανάγνωση	-πιστοποιητικά πρότυπων υάλινων ειδών -μετρήσεις -βιβλιογραφικά δεδομένα
2. Συγκέντρωση του δείγματος	-καμπύλη αναφοράς	-μετρήσεις
3. Τυχαία σφάλματα (αβεβαιότητα τύπου A)		-μετρήσεις
4. Συσκευή (φασματοφωτόμετρο UV-VIS)	-τεχνικά χαρακτηριστικά του οργάνου (συμπεριλαμβάνεται στην κατασκευή της καμπύλης αναφοράς)	-πιστοποιητικό διακρίβωσης φασματοφωτομέτρου
5. Ζύγιση	-τεχνικά χαρακτηριστικά ζυγού (συμπεριλαμβάνεται στην παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων, εκτός εάν η παρασκευή του προς μέτρηση δείγματος περιλαμβάνει ζύγιση)	-πιστοποιητικό διακρίβωσης ζυγού
6. Παρασκευή Πρότυπων Διαλυμάτων	-ζύγιση, αραιώσεις (συμπεριλαμβάνεται στην κατασκευή της καμπύλης αναφοράς, στην επαναληψιμότητα / αναπαραγωγιμότητα και στη bias)	-μετρήσεις
7. Καθαρότητα αντιδραστηρίων	Συμπεριλαμβάνεται στην παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων	-πιστοποιητικά
8. Η συνολική προκατάληψη της μεθόδου και του εργαστηρίου (bias)	-πρότυπα διαλύματα ή διαλύματα αναφοράς	-πιστοποιητικά -μετρήσεις

Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα μέτρησης (Ολική Αβεβαιότητα) [2]

Η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα φασματοφωτομετρικής μέτρησης δειγμάτων, η παρασκευή των οποίων περιλαμβάνει ζύγιση, δίνεται από την σχέση 1.

$$u(c) = c \times \sqrt{\left(\frac{u(\text{bias})}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{δείγμα}})}{V_{\text{δείγμα}}}\right)^2 + (RSDr)^2 + \left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2} \quad (1)$$

Όπου:

$u(v)$: αβεβαιότητα όγκου υλικού (Volume uncertainty)

RSDr: αβεβαιότητα τύπου A (που εκφράζεται με την επαναληψιμότητα ή την αναπαραγωγιμότητα)

$u(c_0)$: αβεβαιότητα μέτρησης της συγκέντρωσης από καμπύλη αναφοράς.

$u(m)$: αβεβαιότητα ζύγισης δείγματος

$u(\text{bias})$: συνολική προκατάληψη της μεθόδου και του εργαστηρίου

Η αβεβαιότητα παρασκευής των προτύπων διαλυμάτων ή διαλυμάτων αναφοράς, η οποία υπολογίζεται ξεχωριστά και χρησιμοποιείται για τον έλεγχο αυτών πριν τη χρήση, συμπεριλαμβάνει την αβεβαιότητα ζύγισης, αραιώσης και καθαρότητας των αντιδραστηρίων.

Η αβεβαιότητα λόγω χρήσης πρότυπων διαλυμάτων ή διαλυμάτων αναφοράς συμπεριλαμβάνεται στην αβεβαιότητα συγκέντρωσης από καμπύλη αναφοράς και στην επαναληψιμότητα/αναπαραγωγιμότητα και δε λήφθηκε υπόψη στον υπολογισμό της συνολικής αβεβαιότητας μέτρησης.

Η αβεβαιότητα λόγω συνολικής προκατάληψης της μεθόδου και του εργαστηρίου δε λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας, όπως αιτιολογείται στις παραγράφους 2.1.4 & 3.1.

Επομένως οι κύριοι παράγοντες της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας μέτρησης δείγματος, η προετοιμασία του οποίου δεν περιλαμβάνει ζύγιση, που επαληθεύτηκαν από τις πειραματικές μετρήσεις και λήφθηκαν υπόψη στον υπολογισμό αυτής, είναι η αβεβαιότητα όγκου δείγματος, η αβεβαιότητα μέτρησης της συγκέντρωσης από καμπύλη αναφοράς, και η επαναληψιμότητα ή/αναπαραγωγιμότητα.

Οπότε, για υδατικά διαλύματα, η σχέση υπολογισμού της συνολικής αβεβαιότητας με αμελητέα συνολική προκατάληψη διαμορφώνεται ως εξής:

$$u(c) = c \times \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{δείγμα}})}{V_{\text{δείγμα}}}\right)^2 + (RSDr)^2 + \left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2} \quad (2)$$

Ο υπολογισμός αυτής τυποποιήθηκε σε ηλεκτρονική φόρμα και παράγεται αυτόματα με την εισαγωγή των τιμών των επί μέρους αβεβαιοτήτων.

Η διευρυμένη τυπική αβεβαιότητα U για συντελεστή κάλυψης $k=2$ (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%) δίνεται από τη σχέση: $U = k \cdot u(c)$.

Αβεβαιότητα Συγκέντρωσης από Καμπύλη Αναφοράς [2]

Η Αβεβαιότητα μέτρησης συγκέντρωσης από καμπύλη αναφοράς δίνεται από τη σχέση:

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}}$$

(3) Όπου: (4)

Ο όρος $(B_0 + B_1 \cdot C_j)$ εκφράζει την προβλεπόμενη τιμή απορρόφησης (A) από την εξίσωση παλινδρόμησης για C_i συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος

Ο όρος S_{XX} αντιστοιχεί στη σχέση:

$$S_{XX} = \sqrt{\sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2} \quad (5)$$

Όπου:

i: Δείκτης για τον αριθμό των πρότυπων διαλυμάτων καμπύλης αναφοράς

j: Δείκτης για τον αριθμό των μετρήσεων για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς

B₁: Η κλίση της καμπύλης αναφοράς

p : Πλήθος μετρήσεων για τον προσδιορισμό του άγνωστου δείγματος C_0

n : Πλήθος μετρήσεων των standards για την εισαγωγή της καμπύλης(i*j):

c₀ : Συγκέντρωση του προς μέτρηση δείγματος (π.χ. C_0)

B₀ : Η τεταγμένη επί της αρχής της ευθείας που λαμβάνεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (intercept)

\bar{c} : Μέση τιμή των συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων (για n μετρήσεις)

S : Τυπική απόκλιση των καταλοίπων (residual standard deviation) ή τυπική απόκλιση περί της ευθείας παλινδρόμησης (standard deviation about the regression line), που εκφράζει τη διασπορά των σημείων γύρω από την ευθεία παλινδρόμησης και βοηθά στον υπολογισμό του τυχαίου σφάλματος. Μετρά την τυπική απόκλιση των διαφορών μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών.

Ο υπολογισμός της αβεβαιότητας μέτρησης συγκέντρωσης από καμπύλη αναφοράς τυποποιήθηκε σε ηλεκτρονική φόρμα και παράγεται αυτόματα με την εισαγωγή των τιμών των συγκεντρώσεων και των απορροφήσεων των πρότυπων διαλυμάτων.

Συνολική Προκατάληψη [2, 7,8]

Η συνολική προκατάληψη της μεθόδου και του εργαστηρίου που τη χρησιμοποιεί (method bias + laboratory bias) εκτιμάται με την ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς υπό συνθήκες επαναληψιμότητας και είναι ο συνδυασμός της τυπικής απόκλισης του μέσου όρου n προσδιορισμών και της τυπικής αβεβαιότητας της <<αληθούς τιμής>> του CRM που δίνεται στο πιστοποιητικό του (σε εύρος εμπιστοσύνης συνήθως 95%) και δίνεται από τη σχέση 6:

$$u_{bias} = \sqrt{u_{CRM}^2 + \frac{S_r^2}{n}} \quad (6)$$

Όπου: $u_{CRM} = a/2$ (a= τιμή πιστοποιητικού)

S_r = η τυπική απόκλιση

Λόγω της ελεγχόμενης διαδικασίας καθ' όλη την εφαρμογή της μεθόδου, η συμβολή της συνολικής προκατάληψης ήταν αμελητέα και δε λήφθηκε υπόψη στον υπολογισμό της ολικής αβεβαιότητας, όπως επιβεβαιώθηκε με σχετικές μετρήσεις (§ 3) και τα αποτελέσματα των διεργασιολογικών αναλύσεων (§ 3.1).

Αβεβαιότητα τύπου A [2, 5,6,7]

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας τύπου A έγινε υπό συνθήκες επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας, ως εξής:

1. Υπολογίσθηκε υπό συνθήκες επαναληψιμότητας, με προσδιορισμό του μετρούμενου n φορές την ίδια ημέρα. Ως τυπική στατιστική αβεβαιότητα τύπου A (RSDr) λήφθηκε η σχετική τυπική απόκλιση (διακύμανση) της μέσης τιμής.
2. Υπολογίσθηκε με ανάλυση υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας, δηλαδή ανάλυση m υποδειγμάτων n φορές σε m διαφορετικές ημέρες, και εκφράστηκε ως η σχετική τυπική απόκλιση της συνολικής μέσης τιμής.

Η χρήση της μίας ή της άλλης δε διαφοροποιούσε σημαντικά το αποτέλεσμα κατά τον υπολογισμό της ολικής αβεβαιότητας, όπως επιβεβαιώθηκε από τις σχετικές μετρήσεις (§ 3), οπότε καθιερώθηκε από το εργαστήριο η αβεβαιότητα τύπου A να υπολογίζεται με ανάλυση υπό συνθήκες επαναληψιμότητας. Περιοδικά, για επικύρωση, γίνονται αναλύσεις υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας καθώς και διεργαστηριακές αναλύσεις.

Αβεβαιότητα Όγκου Υλικού (Volume uncertainty) [9,10]

Στην αβεβαιότητα όγκου του δείγματος συμμετέχουν:

1. Αβεβαιότητα Δοχείου (Tolerance)
2. Επαναληψιμότητα (αβεβαιότητα πλήρωσης του δοχείου, Repeatability). Υπολογίζεται πειραματικά, με επαναλαμβανόμενες ζυγίσεις. Για τύπου A' φιάλες, δίνεται και βιβλιογραφικά.
3. Αβεβαιότητα Διαφοράς Θερμοκρασίας Βαθμονόμησης του Δοχείου (20 ο C) και Θερμοκρασίας Εργαστηρίου $u(t)$

Τα 1, 2, 3, δίνουν Συνδυασμένη Αβεβαιότητα Όγκου $u(V)$.

$$u(V) = \sqrt{\left(\frac{tol}{\sqrt{3}}\right)^2 + [u(R)]^2 + \left(\frac{\Delta V}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Επειδή η συνεισφορά της επαναληψιμότητας όγκου δείγματος έχει συνυπολογισθεί στην επαναληψιμότητα ή/και αναπαραγωγιμότητα μέτρησης, αλλά και στην παρασκευή των διαλυμάτων, δε θα ληφθεί υπόψη στον υπολογισμό της αβεβαιότητας όγκου. Οπότε η σχέση διαμορφώνεται ως εξής:

$$u(V) = \sqrt{\left(\frac{tol}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Στις φασματοφωτομετρικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν διακριβωμένες συσκευές UV-VIS, Hitachi, model U-2001 και Perkin Elmer Lamda 40 καθώς και διακριβωμένος ζυγός και υάλινα σκεύη.

Οι παράμετροι που μετρήθηκαν αφορούσαν στον προσδιορισμό Νιτρωδών σύμφωνα με τη St.Method 4500-NO₂⁻ B και Νιτρικών σύμφωνα με τη St.Method 4500-NO₃⁻ B.

Οι υπολογισμοί αβεβαιοτήτων και τα συμπεράσματα αξιοποιήθηκαν σε αναλύσεις πόσιμου νερού, κατά την εφαρμογή προγράμματος εσωτερικού ελέγχου από το εργαστήριο [11].

Στην αβεβαιότητα συγκέντρωσης από καμπύλη αναφοράς σημαντικά συνέβαλε η ζύγιση και η αραιώση για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων. Η αβεβαιότητα παρασκευής των προτύπων και των διαλυμάτων αναφοράς υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη την καθαρότητα των αντιδραστηρίων, τη ζύγιση και την αραιώση.

Για τη μείωση/έλεγχο των σφαλμάτων, πρότυπα διαλύματα με αβεβαιότητα $\leq 1-2\%$ χρησιμοποιήθηκαν κατά την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς.

Ως μετρούμενα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα που παρασκευάστηκαν από το εργαστήριο και υπολογίστηκε η αβεβαιότητα αυτών.

Εξετάστηκε συγκριτικά η συμβολή της επαναληψιμότητας και της αναπαραγωγιμότητας στην ολική αβεβαιότητα, με χρήση στοιχείων μετρήσεων για δύο παραμέτρους, σε δύο διαφορετικά φασματοφωτόμετρα και σε διαφορετικές καμπύλες, σε διάστημα τριών ετών. Η χρήση της μίας ή της άλλης στον υπολογισμό της συνολικής αβεβαιότητας δε διαφοροποιούσε σημαντικά το αποτέλεσμα, οπότε οι υπολογισμοί της ολικής αβεβαιότητας γίνονταν στη συνέχεια με τη χρήση της επαναληψιμότητας (πίνακες 2, 3 & 4).

Η συνολική αβεβαιότητα μέτρησης για την ίδια παράμετρο και την ίδια συγκέντρωση, στα δύο φασματοφωτόμετρα δε διαφοροποιείται σημαντικά. Οι διαφορές οφείλονται στα χαρακτηριστικά των οργάνων και της πρότυπης καμπύλης, με την προϋπόθεση ότι ελέγχουμε τα πρότυπα διαλύματα και την αβεβαιότητά τους και για καμπύλη με συντελεστή συσχέτισης 0,9999 τουλάχιστον.

Ο υπολογισμός της ολικής προκατάληψης της μεθόδου και του εργαστηρίου (bias) έδειξε ότι αυτή συνέβαλε στη συνολική αβεβαιότητα της μέτρησης, για τις δύο παραμέτρους που εξετάστηκαν και για τα δύο φασματοφωτόμετρα, λιγότερο από 0,2%. Στους πίνακες 2,3, & 4 δείχνεται ο υπολογισμός της ολικής αβεβαιότητας χωρίς και με τη συμβολή της ολικής προκατάληψης.

Όπως παρατηρείται στους πίνακες 2, 3 & 4, η συνολική αβεβαιότητα σε διαφέρει σημαντικά από την αβεβαιότητα συγκέντρωσης από την καμπύλη αναφοράς, πράγμα που αποδεικνύει ότι η συνολική αβεβαιότητα κυβερνάται από την αβεβαιότητα της καμπύλης.

Συγκεκριμένα, αν πάρουμε ακρίβεια ενός σημαντικού ψηφίου, η ολική αβεβαιότητα είναι περίπου ίση με αυτήν της καμπύλης αναφοράς [12].

Πίνακας 2. Συμβολή της Επαναληψιμότητας και της Αναπαραγωγιμότητας στην Ολική Αβεβαιότητα κατά τον Φασματοφωτομετρικό Προσδιορισμό Νιτρωδών (St.Method 4500-NO₂⁻ B)

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ UV-VIS HITACHI U-2001	Καμπύλη 1/19-02-04 y = 0,000905797 C-0,0027953 correlation coef. 0,9999		Καμπύλη 3/ 7-03-05 y = 0,000884173C+ 0,00064633 correlation coef. 0,99999		Καμπύλη 4/ 23-011-06 y = 0,00093457943 C -0,00062336 correlation coef. 0,9999	
	Μετρούμενη συγκέντρωση 65,23 µg/L Αληθής τιμή: 65,69±0,8 µg/L	Μετρούμενη συγκέντρωση 166,40 µg/L Αληθής τιμή: 164,23 ± 1,6 µg/L	Μετρούμενη συγκέντρωση 65,37 µg/L Αληθής τιμή: 65,48±0,8 µg/L	Μετρούμενη συγκέντρωση 327,42 µg/L Αληθής τιμή: 327,40±3 µg/L	Μετρούμενη συγκέντρωση 65,55 µg/L Αληθής τιμή: 65,69±0,8 µg/L	Μετρούμενη συγκέντρωση 168,29 µg/L Αληθής τιμή: 164,23 ± 1,6 µg/L
Ολική Αβεβ. με επαναληψιμότητα (σε σχέση με τη μετρούμενη συγκ.)	1,505 2,3 %	1,48 0,9%	3,944 6,033%	4,029 1,23	1,211 1,85%	1,250 0,74%
Ολική Αβεβ. με αναπαραγωγιμότητα (σε σχέση με τη μετρούμενη συγκ.)	1,536 2,35%		3,945 6,036		1,328 1,2 2,02% 1,82%	1,193 0,71%
Ολική Αβεβ. με bias (υπολογισμός με επαναληψιμότητα) %	1,567 2,40		3,969 6,073		1,289 1,97	1,540 0,915
Αβεβ. Συγκέντρωσης από Καμπύλη	1,494	1,46	3,938	4,010	1,194	1,170

Για το φασματοφωτόμετρο PERKIN ELMER LAMDA 40 : σε καμπύλη $y = 0,0008842154 C + 0,001287$, με correlation coef. 0,999971, για μετρούμενη συγκέντρωση **65,85 µg/L** και Αληθή τιμή:**65,48±0,8 µg/L**, η ολική αβεβαιότητα της μέτρησης κυμάνθηκε επίσης στα επίπεδα της αβεβαιότητας της συγκέντρωσης από την καμπύλης αναφοράς και ήταν **1,14 µg/L** ή **1.73%** και **1,113 µg/L** αντίστοιχα

Πίνακας 3. Συμβολή της Επαναληψιμότητας και της Αναπαραγωγιμότητας στην Ολική Αβεβαιότητα κατά τον Φασματοφωτομερικό Προσδιορισμό Νιτρικών (St.Method 4500-NO₃⁻ B)

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ UV-VIS HITACHI U- 2001	Καμπύλη 1/ 06-02-04 y = 0, y = 0,054914881C+ 0,00274574409 correlation coef. 0,9999		Καμπύλη 2/ 10-03-05 y = 0,059136605 C + 0,0019515 correlation coef. 0,99999		Καμπύλη 3/ 24-03-05 y = 0,056116722 C + 0,004657687 correlation coef. 1	
	Μετρούμενη συγκέντρωση 8,80 mg/L Αληθής τιμή: 8,854±0,037 mg/L	Μετρούμενη συγκέντρωση 13,12 mg/L Αληθής τιμή: 13,280±0,056 mg/L	Μετρούμενη συγκέντρωση 8,90 mg/L Αληθής τιμή: 8,854±0,037 mg/L	Μετρούμενη συγκέντρωση 13,81 mg/L Αληθής τιμή: 13,280±0,056 mg/L	Μετρούμενη συγκέντρωση 8,37 mg/L Αληθής τιμή: 8,854±0,037 mg/L	Μετρούμενη συγκέντρωση 12,73 mg/L Αληθής τιμή: 13,281±0,056 mg/L
Ολική Αβεβ. με επαναληψιμότητα % (σε σχέση με τη μετρούμενη συγκ.)	0,0444 0,50	0,0463 0,35	0,0311 0,35	0,0313 0,24	0,0478 0,57	0,0511 0,38
Ολική Αβεβ. με αναπαραγωγιμότητα % (σε σχέση με τη μετρούμενη συγκ.)	0,0463 0,53		0,0420 0,47		0,0507 0,0467 0,60 0,56	
Ολική Αβεβ. με bias (υπολογισμός με επαναληψιμότητα) %	0,0563 0,64		0,0385 0,433		0,0632 0,64	0,0582 0,46
Αβεβ. Συγκέντρωσης από Καμπύλη	0,0420	0,0421	0,0272	0,0284	0,0461	0,0500

Πίνακας 4. Συμβολή της Επαναληψιμότητας και της Αναπαραγωγιμότητας στην Ολική Αβεβαιότητα κατά τον Φασματοφωτομετρικό Προσδιορισμό Νιτρικών (St.Method 4500-NO₃⁻ B)

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ PERKIN ELMER LAMDA 40	Καμπύλη 1/ 06-02-04 $y = 0,05746736 *x + 0,003986$ correlation coef. 0,999963		Καμπύλη 3/ 24-03-04 $y = 0,05671215 *x + -0,006356$ correlation coef. 0,999905		Καμπύλη 4/ 10-03-05 $y = 0,05951166 *x + 0,003829$ correlation coef. 0,999968	
	Μετρούμενη συ- γκέντρωση: 8,858 mg/L Αληθής τιμή: 8,854±0,038 mg/L	Μετρούμενη συγκε- ντρωση: 13,48 mg/L Αληθής τιμή: 13,281±0,057 mg/L	Μετρούμενη συγκε- ντρωση: 8,60 mg/L Αληθής τιμή: 8,854±0,037 mg/L	Μετρούμενη συ- γκέντρωση: 12,730 mg/L Αληθής τιμή: 13,281±0,056 mg/L	Μετρούμενη συγκε- ντρωση: 8,850 mg/L Αληθής τιμή: 8,854±0,037 mg/L	Μετρούμενη συ- γκέντρωση: 13,335 mg/L Αληθής τιμή: 13,281±0,056 mg/L
Ολική Αβεβ. με επαναληψιμότητα % (σε σχέση με τη μετρούμενη συγκ.)	0,0508 0,57	0,0505 0,37	0,0706 0,82	0,0737 0,54	0,0410 0,46	0,0435 0,33
Ολική Αβεβ. με αναπαραγωγιμότητα % (σε σχέση με τη μετρούμενη συγκ.)	0,0511 0,57					
Ολική Αβεβ. με bias (υπολογισμός με επαναληψιμότητα) %	0,0580 0,65		0,0744 0,86		0,0453 0,51	
Αβεβ. Συγκέντρωσης από Καμπύλη	0,0459	0,0477	0,0687	0,0716	0,0400	0,0415

Διεργαστηριακές Αναλύσεις

Οι διεργαστηριακές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με το LEAP™ Scheme Chemistry. Τα αποτελέσματα αυτών καθώς και το Z-Score, για τις παραμέτρους που εξετάζονται, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.

Το Z-Score υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Z = \frac{X - \hat{X}}{\sigma_p}$$

Όπου:

-X: η μετρούμενη από το εργαστήριο τιμή

\hat{X} : η αποδεκτή τιμή

σ_p : η αντικειμενική τυπική απόκλιση

Το Z-Score θεωρείται ικανοποιητικό για τιμές $|Z| \leq 2$.

Η συνολική προκατάληψη της μεθόδου και του εργαστηρίου (bias) μπορεί να εκτιμηθεί και με τις διεργαστηριακές αναλύσεις, με σύγκριση με υλικά ή μεθόδους αναφοράς [2,8]. Οι τιμές του Z-Score του πίνακα 5 αποδεικνύουν ότι η συνολική προκατάληψη, για τις μετρήσεις των δύο παραμέτρων που εξετάζονται, είναι μικρή συγκρινόμενη με την αβεβαιότητα του υλικού αναφοράς και την αντικειμενική τυπική απόκλιση αυτού και δεν απαιτείται περαιτέρω προσδιορισμός για τη bias αβεβαιότητα.

Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώθηκε και με ενδοεργαστηριακές μετρήσεις (πίνακες 2,3 & 4).

Πίνακας 5. Αποτελέσματα διεργαστηριακών αναλύσεων

Ημ/νία	NO ₃ ⁻ mg/L			NO ₂ ⁻ mg/L			ΚΩΔ.ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ
	Τιμή Αναφοράς	Μέτρηση Εργαστηρίου	Z-Score	Τιμή Αναφοράς	Μέτρηση Εργαστηρίου	Z-Score	
4/10/2004	1,29	1,42	0,1	0,0932	0,098	0,5	15
17/11/2005	6,45	6,327	0	0,04	0,044	0,4	22
25/1/2005	29	28,62	-0,1	0,0208	0,035	1,4	11
24/3/2005	15,7	15,15	-0,2	0,0308	0,029	-0,2	15
27/9/2005	8,36	8,467	0	0,0456	0,051	0,5	13
1/2/2006	6,33	6,239	0	0,0413	0,044	0,3	17
19/10/2006	6,59	6,69	0	0,0603	0,063	0,3	12
21/2/2007	6,13	6,24	0	0,0798	0,092	-0,2	8
26/4/2007	3,82	4,011	0,1	0,0468	0,044	-0,3	1

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Πρότυπα διαλύματα με αβεβαιότητα $\leq 1-2\%$ κατά την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς οδηγούν σε μείωση /έλεγχο των σφαλμάτων
- Η χρήση της αναπαραγωγιμότητας ή της επαναληψιμότητας στον υπολογισμό της ολικής συνδυασμένης αβεβαιότητας σε φασματοφωτομετρικές μετρήσεις (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%) δε διαφοροποιεί σημαντικά το αποτέλεσμα

- Η αβεβαιότητα της συγκέντρωσης από καμπύλη αναφοράς είχε τη μεγαλύτερη συμβολή στη συνολική αβεβαιότητα, και επομένως η Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα κυβερνάζεται από την αβεβαιότητα της καμπύλης.
- Η ολική προκατάληψη της μεθόδου και του εργαστηρίου είχε μικρή συμβολή στη συνολική αβεβαιότητα της μέτρησης
- Η συνολική αβεβαιότητα μέτρησης για την ίδια παράμετρο και την ίδια συγκέντρωση, σε διαφορετικά φασματοφωτόμετρα δε διαφοροποιείται σημαντικά για καμπύλες με συντελεστή συσχέτισης 0,9999 τουλάχιστον.
- Τα αποτελέσματα των διεργαστηριακών αναλύσεων επιβεβαίωσαν την ορθότητα των υποθέσεων και του υπολογισμού της συνδυασμένης αβεβαιότητας (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%).

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ISO-IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO, Geneva (1999)
2. EURACHEM /CITAC GUIDE CG 4, "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", 2nd Ed., 2000
3. M Thompson and R. Wood, "Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories", Pure & Appl. Chem., vol. 67, pp. 649-666, 1995 IUPAC
4. M. Thompson et al., "Harmonized guidelines for single – laboratory validation of methods of analysis", Pure Appl. Chem., vol. 74, No 5, pp.835-855, IUPAC 2002
5. B. N. Taylor and C. E. Kuyatt, "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results", Ed. 1994
6. "Standard Methods for the Examination of Water & WasteWater", APHA, 21st Ed., 2005
7. K. F. Yee, "Confidence Interval approach for evaluating bias in laboratory methods", The Journal of Automatic Chemistry, vol. 10, 1988, issue 3, pp.144-146
8. ISO 5725-1, "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results", part 1, "General principles and definitions" 1st Ed., 1994-12-15
9. "Traceability: Volumetric Apparatus", UKAS Publication Ref.:LAB 15, Ed. 1st, March 2002
10. R. Lawn, E. Prichard, "Training Guide –Measurement of Volume", LGC/VAM/2000/108, November 2000
11. Elisavet Amanatidou¹, Kalliopi Adamidou², Eleni Trikoilidou², Foteini Katsiouli², Olga Patrikaki², Lazaros Tsikritzis¹, "Physicochemical and Microbiological Characteristics of the potable water supply sources in the area of Kozani, Western Macedonia", Desalination 213 (2007), 1-8
¹Technological Educational Institute of Western Macedonia, Koila Kozanis, Kozani 50100, Tel 2461040161 internal. 300, M-tel. 6944446996
E-Mail: eAmanatidou@teikoz.gr
² Purely Prefectional Enterprise of Kozani "Environmental Centre", 1st Km Ptolemaidas-Kozanis, Ptolemaida 50200, Tel/Fax 2463053666, tel 2463053571, E-mail: info@kepekozani.gr
12. Explanation on ISO /IEC 17025 "Calculation Certificates", RvA-12.10, Dutch Accreditation Council, 30-08-2004