

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

Σωτήρης Καραβόλτσος¹, Θεόδωρου Δημήτρης², Λουκία Μελιγκοτσίδου³, Απόστολος Μπουρνέτας³, Μάνος Δασενάκης¹, Μιχαήλ Σκούλλος¹

¹Παν/μιο Αθηνών, Εργ. Χημείας Περιβάλλοντος, 157 71 Πανεπιστημιόπολη, Αθήνα

²ΕΜΠ, Εργ. Τεχν. Καυσίμων και Λιπαντικών, 15773 Πολυτεχνειούπολη, Αθήνα

³Παν/μιο Αθηνών, Τομ. Στατιστικής, 157 71 Πανεπιστημιόπολη, Αθήνα

e-mail: skarav@chem.uoa.gr

Περίληψη

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας μιας μέτρησης μέσω του συνδυασμού κατανομών πιθανότητας προσεγγίζεται στις περισσότερες περιπτώσεις από την μεθοδολογία εκτίμησης της αβεβαιότητας ISO GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement), η οποία βασίζεται στο νόμο της διάδοσης των σφαλμάτων (αβεβαιοτήτων) των διαφόρων εισερχομένων μεγεθών (input quantities) και στο χαρακτηρισμό του μετρούμενου μεγέθους από μια κανονική ή student (t) κατανομή. Στο συμπλήρωμα του ISO GUM που εκδόθηκε από το JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology), παρέχονται οδηγίες για την διάδοση των κατανομών πιθανότητας που αποδίδονται στις διάφορες εισερχόμενες μεταβλητές, μέσω αριθμητικής προσομοίωσης (Monte Carlo Method) ώστε να προσδιοριστεί έτσι μια κατανομή πιθανότητας για το μετρούμενο μέγεθος. Στην παρούσα εργασία οι δύο ανωτέρω προσεγγίσεις χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της αβεβαιότητας στον απ' ευθείας προσδιορισμό μολύβδου σε υδατικά δείγματα με τη χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (GFAAS). Η διευρυμένη αβεβαιότητα (για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%), που προσδιορίστηκε με εφαρμογή της μεθοδολογίας του ISO GUM και της μεθόδου Monte Carlo για το επίπεδο συγκέντρωσης του μολύβδου 7.89 µg/L, ήταν ± 0.49 µg/L και ± 0.43 µg/L, αντίστοιχα. Επομένως, η μεθοδολογία του ISO GUM υπερεκτιμά τη συνολική αβεβαιότητα κατά 13%. Ακόμη και αν ληφθούν υπόψη επιπρόσθετες συνιστώσες της αβεβαιότητας τις οποίες η ISO GUM μεθοδολογία θεωρεί αμελητέες, η μέθοδος Monte Carlo δίνει και πάλι στην περίπτωση αυτή συνολική αβεβαιότητα μικρότερη κατά 3.5% (± 0.47 µg/L). Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην προσεγγιστική εκτίμηση, με βάση την ISO GUM μεθοδολογία, της τυπικής αβεβαιότητας της καμπύλης βαθμονόμησης όπως αυτή προκύπτει με εφαρμογή της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων. Παρόλο που η ISO GUM μεθοδολογία αποδεικνύεται επαρκής στη συγκεκριμένη περίπτωση, γενικά η μέθοδος Monte Carlo διαθέτει στοιχεία που αποφεύγουν τις προσεγγίσεις και τους περιορισμούς της μεθοδολογίας ISO GUM.

Λέξεις-Κλειδιά: ISO GUM, Monte Carlo, εκτίμηση αβεβαιότητας, μολύβδος, GFAAS

Abstract

The propagation stage of uncertainty evaluation, known as the propagation of distributions, is in most cases approached by the GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)

Σωτήρης Καραβόλτσος, Θεόδωρου Δημήτρης, Λουκία Μελιγκοτσίδου, Απόστολος Μπουρνέτας, Μάνος Δασενάκης, Μιχαήλ Σκούλλος, ΕΚΠΑ (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος; Τομέας Στατιστικής), ΕΜΠ (Εργ. Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

4ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

uncertainty framework which is based on the law of propagation of uncertainty assigned to various input quantities and the characterization of the measurand (output quantity) by a Gaussian or a t-distribution. Recently, a Supplement to the ISO GUM was prepared by the JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology). This Guide gives guidance on propagating probability distributions assigned to various input quantities through a numerical simulation (Monte Carlo Method) and determining a probability distribution for the measurand.

In the present work the two approaches were used to estimate the uncertainty of the direct determination of lead in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The expanded uncertainty results (at 95% confidence levels) obtained with the GUM Uncertainty Framework and the Monte Carlo Method at the concentration level of 7.89 µg/L were ± 0.49 µg/L and ± 0.43 µg/L, respectively. Thus, the GUM Uncertainty Framework slightly overestimates the overall uncertainty by 13%. Even after taking into account additional sources of uncertainty that the GUM Uncertainty Framework considers as negligible, the Monte Carlo gives uncertainty result ± 0.47 µg/L (3.5% lower). The main source of this difference is the approximation used by the GUM Uncertainty Framework in estimating the standard uncertainty of the calibration curve produced by least squares regression. Although the GUM Uncertainty Framework proves to be adequate in this particular case, generally the Monte Carlo Method has features that avoid the assumptions and the limitations of the GUM Uncertainty Framework.

Keywords: ISO-GUM, Monte Carlo, uncertainty estimation, lead, GFAAS

1. Εισαγωγή

Η σπουδαιότητα εκτίμησης της αβεβαιότητας και καθιέρωσης της ιχνηλασιμότητας είναι συνυφασμένες με την αξιοπιστία των αναλυτικών μετρήσεων, ενώ επιπλέον αποτελούν απαιτήσεις υποχρεωτικής εφαρμογής του ISO/IEC 17025 (ISO, 2005). Κοινά αποδεκτή μεθοδολογία για την εκτίμηση της αβεβαιότητας είναι η οδηγία ISO “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM” (ISO, 2008a). Ωστόσο, η προσέγγιση GUM παρουσιάζει περιορισμούς στην εφαρμογή της, που σχετίζονται με την γραμμικότητα του μοντέλου μέτρησης, την ισχύ του θεωρήματος κεντρικού ορίου και τον υπολογισμό βαθμών ελευθερίας.

Προκειμένου να ξεπεραστούν οι ανωτέρω περιορισμοί πρόσφατα εκδόθηκε μία συμπληρωματική οδηγία του GUM όπου περιγράφεται η εφαρμογή της αριθμητικής μεθόδου Monte Carlo (MCM) ως εναλλακτική διαδικασία για την εκτίμηση της αβεβαιότητας (ISO, 2008b). Στα πλαίσια εφαρμογής της MCM (πιθανοκρατική μέθοδος) πραγματοποιείται συνδυασμός κατανομών πιθανοτήτων μέσω αριθμητικής προσομοίωσης σε αντίθεση με τη GUM (ντετερμινιστική μέθοδος) όπου πραγματοποιείται συνδυασμός αβεβαιοτήτων.

Στην παρούσα εργασία οι δύο ανωτέρω προσεγγίσεις χρησιμοποιούνται για την παράλληλη εκτίμηση της αβεβαιότητας στον απ’ ευθείας προσδιορισμό μολύβδου σε υδατικά δείγματα με τη χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (GFAAS), δεδομένου ότι στην βιβλιογραφία υπάρχουν λιγοστές αντίστοιχες αναφορές.

Σωτήρης Καραβόλτσος, Θεόδωρος Δημήτρης, Λουκία Μελιγκοτσίδου, Απόστολος Μπουρνέτας, Μάνος Δασενάκης, Μιχαήλ Σκούλλος, ΕΚΠΑ (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος; Τομέας Στατιστικής), ΕΜΠ (Εργ. Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ’ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

4ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

2. Μεθοδολογία

2.1 Προσέγγιση ISO GUM

Ο τρόπος εκτίμησης της αβεβαιότητας μιας μέτρησης περιγράφεται αναλυτικά στην Οδηγία ISO/IEC Guide 98-3:2008 “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” (ISO, 2008a) που εκδόθηκε αρχικά το 1995 από τη Μικτή Επιτροπή για τους Οδηγούς Μετρολογίας (JCGM) του Διεθνούς Γραφείου Μέτρων και Σταθμών (BIPM). Σύμφωνα με την οδηγία αυτή η συνολική αβεβαιότητα μιας μέτρησης εκτιμάται αφού αναγνωρισθούν, ποσοτικοποιηθούν και συνδυαστούν όλες συνιστώσες (πηγές) αβεβαιότητας που σχετίζονται με τη μέτρηση αυτή. Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται είναι η ύπαρξη ενός μοντέλου μέτρησης. Στην περίπτωση μέτρησης ενός μεγέθους Y που πραγματοποιείται έμμεσα, δηλαδή μέσω απευθείας μετρήσεων μιας σειράς εισερχομένων μεγεθών X_1, X_2, \dots, X_n το μοντέλο μέτρησης θα είναι της μορφής:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (1)$$

Η εκτίμηση y , της πραγματικής τιμής του μεγέθους Y προκύπτει αντικαθιστώντας τις εκτιμήσεις x_1, x_2, \dots, x_n των μεγεθών X_1, X_2, \dots, X_n στην εξίσωση (1):

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2)$$

Η τυπική αβεβαιότητα του y (ή συνδυασμένη αβεβαιότητα) μέσω του συνδυασμού των τυπικών αβεβαιοτήτων $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_n)$ που αντιστοιχούν στις εκτιμήσεις x_1, x_2, \dots, x_n . Ο συνδυασμός των τυπικών αβεβαιοτήτων υλοποιείται μέσω του νόμου διάδοσης των αβεβαιοτήτων όπως αυτός προκύπτει από το ανάπτυγμα 1ης τάξης σειράς Taylor της εξίσωσης (1).

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \approx y(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_{i=1}^n c_i X_i \quad (3)$$

όπου c_i :

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial X_i} \Big|_{x_1, x_2, \dots, x_n} \quad (4)$$

Οι μερικές αυτές παράγωγοι (ή συντελεστές ευαισθησίας) ουσιαστικά περιγράφουν πως η εκτίμηση y μεταβάλλεται όταν μεταβάλλονται οι παράγοντες x_1, x_2, \dots, x_n . Έτσι, μια μεταβολή του x_i κατά $u(x_i)$ οδηγεί σε μια μεταβολή $u_i(y)$ του y (εξίσωση (5)), η οποία ονομάζεται συνεισφορά του $u(x_i)$ στην συνδυασμένη αβεβαιότητα $u(y)$:

$$u_i(y) = c_i u(x_i) \quad (5)$$

Ο νόμος της διάδοσης των αβεβαιοτήτων οδηγεί στην έκφραση:

$$u^2(y) = \sum_i c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i < j} c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j) \quad (6)$$

όπου $r(x_i, x_j)$ είναι ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ X_i και X_j για $i, j = 1, 2, \dots, n$.

Σωτήρης Καραβόλτσος, Θεόδωρος Δημήτρης, Λουκία Μελιγκοτσίδου, Απόστολος Μπουρνέτας, Μάνος Δασενάκης, Μιχαήλ Σκούλλος, ΕΚΠΑ (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος; Τομέας Στατιστικής), ΕΜΠ (Εργ. Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

4ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Σε περίπτωση που δεν υπάρχει συσχέτιση σε κανένα από τα πιθανά ζεύγη των X_1, X_2, \dots, X_n , δηλαδή, $r(x_i, x_j) = 0$ για $i \neq j$ η εξίσωση (6) απλοποιείται:

$$u^2(y) = \sum_i c_i^2 u^2(x_i) = \sum_i u_i^2(y) \quad (7)$$

Οι τυπικές αβεβαιότητες $u(x_i)$ εκτιμούνται είτε βάσει μετρήσεων και εφαρμογής στατιστικών μεθόδων (Τύπου Α) είτε με άλλα μέσα, όπως διαθέσιμες πληροφορίες από πιστοποιητικά διακρίβωσης, χαρακτηριστικά του οργάνου, προηγούμενα δεδομένα κλπ. (Τύπου Β). Οι αβεβαιότητες Τύπου Α εκφράζονται συνήθως από την τυπική απόκλιση μιας σειράς μετρήσεων οι οποίες ακολουθούν κανονική κατανομή ή κατανομή *t*-Student με συγκεκριμένους βαθμούς ελευθερίας. Οι αβεβαιότητες Τύπου Β σε περίπτωση που εκφράζονται ως διαστήματα εμπιστοσύνης ή ανοχές πρέπει να μετατραπούν σε τυπικές αβεβαιότητες κάνοντας χρήση πληροφοριών σχετικά με το είδος της κατανομής που ακολουθείται και τους βαθμούς ελευθερίας. Σε περίπτωση που τέτοιες πληροφορίες δεν είναι διαθέσιμες μπορεί να θεωρηθεί ότι ακολουθείται η τετραγωνική (ομοιόμορφη) κατανομή με άπειρους βαθμούς ελευθερίας.

Η διευρυμένη αβεβαιότητα U , η οποία καθορίζει ένα διάστημα μέσα στο οποίο βρίσκεται η πραγματική τιμή του μετρούμενου μεγέθους Y (με συγκεκριμένη πιθανότητα κάλυψης) προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό της συνδυασμένης αβεβαιότητας $u(y)$ με ένα συντελεστή κάλυψης k που εξαρτάται από το επίπεδο εμπιστοσύνης που έχει επιλεγεί ως επιθυμητό.

$$U = ku(y) \quad (8)$$

Στην περίπτωση κανονικής κατανομής ένα $k=2$ αντιστοιχεί σε ένα επίπεδο εμπιστοσύνης 95% περίπου, ενώ το $k=3$ αντιστοιχεί σε 99,7%. Υπάρχουν ωστόσο περιπτώσεις όπου μία ή περισσότερες αβεβαιότητες τύπου Α δεν βασίζονται σε μεγάλο αριθμό μετρήσεων. Τότε είναι πιθανό η χρησιμοποίηση ενός συντελεστή κάλυψης $k=2$ να οδηγήσει σε ένα διάστημα με επίπεδο εμπιστοσύνης που στην πραγματικότητα είναι αρκετά μικρότερο από 95%. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι ορθότερο να χρησιμοποιηθεί ένας τροποποιημένος συντελεστής κάλυψης k_p , ο οποίος προκύπτει από τους Πίνακες της κατανομής *t*-Student χρησιμοποιώντας τους βαθμούς ελευθερίας v_{eff} που προκύπτουν από την εφαρμογή της εξίσωσης Welch Satterthwaite (UKAS, 2007):

$$v_{eff} = \frac{u^4(y)}{\sum_i \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (9)$$

όπου v_i οι βαθμοί ελευθερίας του $u(x_i)$.

2.2 Προσέγγιση Monte Carlo

Η μέθοδος Monte Carlo χρησιμοποιεί τυχαίους αριθμούς για την επίλυση ενός μοντέλου και μπορεί να εφαρμοστεί και στην διαδικασία της εκτίμησης της αβεβαιότητας μιας μέτρησης, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην οδηγία –συμπλήρωμα του GUM, Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" –

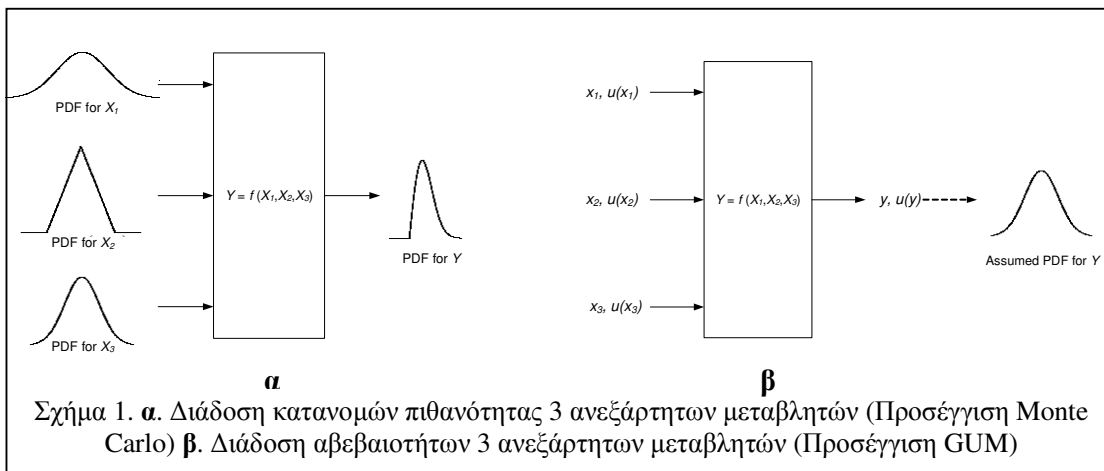
Σωτήρης Καραβόλτσος, Θεόδωρος Δημήτρης, Λουκία Μελιγκοτσίδου, Απόστολος Μπουρνέτας, Μάνος Δασενάκης, Μιχαήλ Σκούλλος, ΕΚΠΑ (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος; Τομέας Στατιστικής), ΕΜΠ (Εργ. Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

4ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Propagation of distributions using a Monte Carlo method (ISO, 2008b). Το πλεονέκτημα της χρήσης της μεθοδολογίας Monte Carlo στην εκτίμηση της αβεβαιότητας έγκειται στο γεγονός ότι η εφαρμογή της δεν υπόκειται στους περιορισμούς της προσέγγισης κατά GUM, όπως η γραμμικότητα του μοντέλου μέτρησης ή η ισχύς του Θεωρήματος Κεντρικού Ορίου (Cox, Harris and Siebert, 2003), ενώ δεν απαιτεί πολύπλοκους μαθηματικούς υπολογισμούς (π.χ. υπολογισμούς μερικών παραγώγων).

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας με τη χρήση της μεθοδολογίας Monte Carlo βασίζεται στην τεχνική διάδοσης κατανομών πιθανότητας και όχι αβεβαιοτήτων (κάτι που ισχύει στην κλασσική προσέγγιση κατά GUM). Στο Σχήμα 1 δίνεται ένα παράδειγμα εφαρμογής των 2 μεθοδολογιών για ένα μοντέλο μέτρησης με 3 ανεξάρτητες εισερχόμενες μεταβλητές.



Στα πλαίσια της προσέγγισης GUM εκτιμάται η τυπική αβεβαιότητα, $u(y)$, του εξερχόμενου μεγέθους Y και στη συνέχεια γίνεται η πάντα υπόθεση ότι το εξερχόμενο μέγεθος ακολουθεί κανονική κατανομή ή κατανομή t -Student. Στην προσέγγιση Monte Carlo, αντιθέτως, προσδιορίζεται απευθείας η κατανομή του εξερχόμενου μεγέθους χωρίς να γίνεται κάποια υπόθεση ή παραδοχή για το είδος της.

Η προσέγγιση Monte Carlo απαιτεί γενικά 10^6 επαναληπτικές δειγματοληψίες στις κατανομές των εισερχόμενων μεγεθών για να προσδιορίσει με αξιοπιστία ένα διάστημα κάλυψης με πιθανότητα κάλυψης 95% και με ακρίβεια ενός ή δύο σημαντικών ψηφίων. Με βάση την συνάρτηση κατανομής πιθανότητας του εξερχόμενου μεγέθους μπορούν να προσδιοριστούν στατιστικά μεγέθη όπως το διάστημα κάλυψης.

Η αναμενόμενη τιμή y του εξερχόμενου μεγέθους Y εκτιμάται ως ο μέσος όρος των επαναλήψεων (έστω M) που παράγουν M τιμές του εξερχόμενου μεγέθους ($y_r, r=1, \dots, M$):

$$y = \frac{1}{M} \sum_{r=1}^M y_r \quad (10)$$

Σωτήρης Καραβόλτσος, Θεόδωρος Δημήτρης, Λουκία Μελιγκοτσίδου, Απόστολος Μπουρνέτας, Μάνος Δασενάκης, Μιχαήλ Σκούλλος, ΕΚΠΑ (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος; Τομέας Στατιστικής), ΕΜΠ (Εργ. Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

4ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

ενώ η τυπική αβεβαιότητα $u(y)$ του y εκτιμάται ως η τυπική απόκλιση των M τιμών του εξερχόμενου μεγέθους:

$$u(y) = \sqrt{\frac{1}{M-1} \sum_{r=1}^M (y_r - y)^2} \quad (11)$$

Το διάστημα κάλυψης με πιθανότητα κάλυψης 95% μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί υπολογίζοντας τα 2,5%- και 97,5%- ποσοστιαία από την κατανομή του εξερχόμενου μεγέθους.

2.3 Μεθοδολογία μέτρησης

Ο προσδιορισμός μολύβδου σε υδατικά δείγματα πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το ISO/IEC 17025:2005 σε διαπιστευμένο εργαστήριο (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αθηνών) και σε συμφωνία με την πρότυπη μέθοδο ISO 15586:2003 (ISO, 2003). Αρχικά τα δείγματα νερού διηθήθηκαν διαμέσου φίλτρων με μέγεθος πόρων 0.45 μm στο εσωτερικό θαλάμου οριζόντιας νηματικής ροής που εξασφαλίζει ελεγχόμενη ποιότητα αέρα. Για τη συντήρηση του διηθήματος προστέθηκε 60 % νιτρικό οξύ ultrapure (Merck, Darmstadt, Germany) ώστε να επιτευχθεί $\text{pH} < 2$ (0.5 mL πυκνού νιτρικού οξέος σε 100 mL δείγματος) και στη συνέχεια φυλάχθηκε υπό ψύξη (1-5°C) σε συμφωνία με το ISO 5667-3 (ISO, 2003) έως την ανάλυση. Τουλάχιστον ένα τυφλό δείγμα προετοιμάστηκε παράλληλα, με τον ίδιο τρόπο όπως και τα δείγματα.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων βαθμονόμησης του μολύβδου χρησιμοποιήθηκε αρχικό πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης $1001 \pm 2 \text{ mg/L}$ (NIST traceable; Merck, Darmstadt, Germany) και υπερκάθαρο νερό αγωγιμότητας $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (Millipore, Bedford, MA, USA). Όλες οι ογκομετρικές φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κλάσης A.

Ο προσδιορισμός του μολύβδου πραγματοποιήθηκε σε φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (GFAAS) και διόρθωση του υποβάθρου σήματος με εφαρμογή του φαινομένου Zeeman (SpectrAA 640Z; Varian, Mulgrave, Victoria, Australia). Δείγμα όγκου 20 μL και 5 μL χημικού τροποποιητή (2.5 μg Pd and 6 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Merck, Darmstadt, Germany) εισάγονται μέσω αυτόματου δειγματολήπτη στον φούρνο γραφίτη. Χρησιμοποιήθηκαν πυρολυτικά επικαλυμμένοι γραφίτες και οι προσδιορισμοί του μολύβδου πραγματοποιήθηκαν στα 283.3 nm, slit width 0.5 mm. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστο 2 φορές. Η κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων και χρησιμοποιήθηκε το εμβαδό των κορυφών.

Ο υπολογισμός της ορθότητας και επαναληψιμότητας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του πιστοποιημένου προτύπου αναφοράς (CRM) BCR 610 (υπόγειο νερό; $7.78 \pm 0.13 \text{ }\mu\text{g/L}$ Cd; EC-JRC-IRMM, Geel, Belgium). Από τη συμμετοχή του εργαστηρίου σε 5 διεργαστηριακές συγκρίσεις το αποτέλεσμα (z-score) του προσδιορισμού μολύβδου σε υδατικά δείγματα προσδιορίστηκε να κυμαίνεται από -0.3 έως 0.2.

Σωτήρης Καραβόλτσος, Θεόδωρος Δημήτρης, Λουκία Μελιγκοτσίδου, Απόστολος Μπουρνέτας, Μάνος Δασενάκης, Μιχαήλ Σκούλλος, ΕΚΠΑ (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος; Τομέας Στατιστικής), ΕΜΠ (Εργ. Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

4ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

3. Αποτελέσματα

3.1 Μαθηματικό μοντέλο της μέτρησης

Ο παρακάτω Πίνακας παρουσιάζει το μαθηματικό μοντέλο της μέτρησης μολύβδου σε υδατικά δείγματα, ενώ στο Σχήμα 2 φαίνεται το αποτέλεσμα της εφαρμογής της μεθοδολογίας αιτίας – αποτελέσματος (διάγραμμα Ishikawa ή fishbone) που χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστούν οι παράγοντες αβεβαιότητας.

Πίνακας 1. Μαθηματικό μοντέλο της μέτρησης μολύβδου σε υδατικά δείγματα με GFAAS

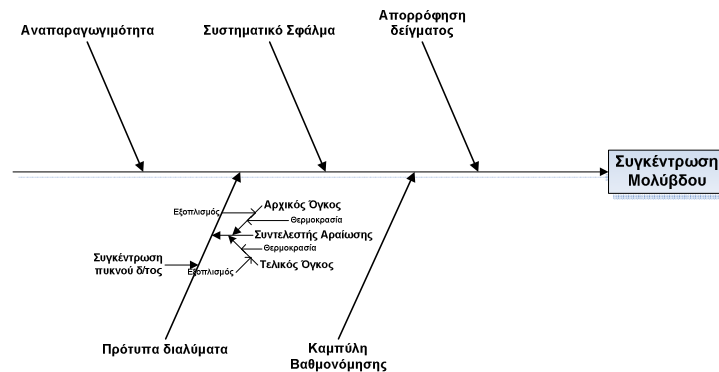
$C = C_{obs} + \delta_{rep} + \delta_{bias}$	C (μg/L): Συγκέντρωση μολύβδου στο υδατικό δείγμα C_{obs} (μg/L): Συγκέντρωση μολύβδου που δίνεται από το GFAAS
$C_{obs} = \frac{A_{obs} - B_0}{B_1}$	δ_{rep} (μg/L): Συντελεστής διόρθωσης λόγω τυχ. σφάλματος δ_{bias} (μg/L): Συντελεστής διόρθωσης λόγω συστηματικού σφάλματος (bias)
$A_{obs} = \frac{A_{obs1} + A_{obs2} + \dots + A_{obs10}}{10}$	A_{obs} (AU): Μέση τιμή απορροφήσεων των μετρήσεων του δείγματος
$B_1 = \frac{\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^2 [(C_{stdi} - C_{std}) (A_{stdij} - A_{std})]}{\sum_{i=1}^5 2(C_{stdi} - C_{std})^2}$	A_{obs1} (AU): Τιμή απορρόφησης της 1 ^{ης} μέτρησης του δείγματος A_{obs2} (AU): Τιμή απορρόφησης της 2 ^{ης} μέτρησης του δείγματος A_{obs3} (AU): Τιμή απορρόφησης της 3 ^{ης} μέτρησης του δείγματος A_{obs4} (AU): Τιμή απορρόφησης της 4 ^{ης} μέτρησης του δείγματος A_{obs5} (AU): Τιμή απορρόφησης της 5 ^{ης} μέτρησης του δείγματος A_{obs6} (AU): Τιμή απορρόφησης της 6 ^{ης} μέτρησης του δείγματος A_{obs7} (AU): Τιμή απορρόφησης της 7 ^{ης} μέτρησης του δείγματος A_{obs8} (AU): Τιμή απορρόφησης της 8 ^{ης} μέτρησης του δείγματος A_{obs9} (AU): Τιμή απορρόφησης της 9 ^{ης} μέτρησης του δείγματος A_{obs10} (AU): Τιμή απορρόφησης της 10 ^{ης} μέτρησης του δείγματος
$B_0 = A_{std} - B_1 \cdot C_{std}$	B_0 (AU): Τεταγμένη της καμπύλης βαθμονόμησης B_1 (AU/(μg/L)): Κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης
$C_{std} = \frac{2 \sum_{i=1}^5 C_{stdi}}{10}$	A_{stdij} (AU): Τιμή απορρόφησης της j^{th} μέτρησης του προτύπου δ /τος i A_{std} (AU): Μέση τιμή απορροφήσεων των μετρήσεων όλων των προτύπων δ /των
$A_{std} = \frac{\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^2 A_{stdij}}{10}$	C_{stdi} (μg/L): Συγκέντρωση του προτύπου δ /τος i C_{std1} (μg/L): Συγκέντρωση του προτύπου δ /τος 1
$C_{work} = \frac{C_{bulk} V_{0.1}}{V_{100}}$	C_{work} (μg/L): Συγκέντρωση του δ /τος εργασίας C_{bulk} (μg/L): Συγκέντρωση του αρχικού (πυκνού) διαλύματος
$C_{std1} = 0$	$V_{0.1}$ (μL): Όγκος που λαμβάνεται από το αρχικό (πυκνό) πρότυπο δ /μα για να παρασκευαστεί το δ /μα εργασίας V_1 (μL): Όγκος που λαμβάνεται από το δ /μα εργασίας για να παρασκευαστεί το πρότυπο δ /μα 3
$C_{std2} = \frac{C_{work1} V_{0.5}}{V_{100}}$	V_{100} (μL): Όγκος της ογκομετρικής φιάλης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του δ /τος εργασίας και των προτύπων δ /των
$C_{std3} = \frac{C_{work1} V_1}{V_{100}}$	C_{std2} (μg/L): Συγκέντρωση του προτύπου δ /τος 2 $V_{0.5}$ (μL): Όγκος που λαμβάνεται από το δ /μα εργασίας για να παρασκευαστεί το πρότυπο δ /μα 2
$C_{std4} = \frac{C_{work1} V_{1.5}}{V_{100}}$	C_{std3} (μg/L): Συγκέντρωση του προτύπου δ /τος 3 $V_{1.5}$ (μL): Όγκος που λαμβάνεται από το δ /μα εργασίας για να παρασκευαστεί το πρότυπο δ /μα 4
$C_{std5} = \frac{C_{work1} V_2}{V_{100}}$	C_{std4} (μg/L): Συγκέντρωση του προτύπου δ /τος 4 V_2 (μL): Όγκος που λαμβάνεται από το δ /μα εργασίας για να παρασκευαστεί το πρότυπο δ /μα 5
	C_{std5} (μg/L): Συγκέντρωση του προτύπου δ /τος 5
	C_{std} (μg/L): Μέση τιμή συγκεντρώσεων όλων των προτύπων δ /των
	T (°C): Θερμοκρασία
	$V_{100(20)}$ (μL): Όγκος της ογκομετρικής φιάλης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του δ /τος εργασίας και των προτύπων δ /των στους 20 °C

Σωτήρης Καραβόλτσος, Θεόδωρος Δημήτρης, Λουκία Μελιγκοτσίδου, Απόστολος Μπουρνέτας, Μάνος Δασενάκης, Μιχαήλ Σκούλλος, ΕΚΠΑ (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος; Τομέας Στατιστικής), ΕΜΠ (Εργ. Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

4ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

$V_{100} = V_{100(20)} [1 + a(T - 20)]$	$V_{0.1(20)}$ (μL): Όγκος που λαμβάνεται από το αρχικό (πυκνό) πρότυπο δ/μα για να παρασκευαστεί το δ/μα εργασίας στους 20 °C
$V_{0.1} = V_{0.1(20)} [1 + a(T - 20)]$	$V_{1(20)}$ (μL): Όγκος που λαμβάνεται από το δ/μα εργασίας για να παρασκευαστεί το πρότυπο δ/μα 3 στους 20 °C
$V_{0.5} = V_{0.5(20)} [1 + a(T - 20)]$	$V_{0.5(20)}$ (μL): Όγκος που λαμβάνεται από το δ/μα εργασίας για να παρασκευαστεί το πρότυπο δ/μα 2 στους 20 °C
$V_1 = V_{1(20)} [1 + a(T - 20)]$	$V_{1.5(20)}$ (μL): Όγκος που λαμβάνεται από το δ/μα εργασίας για να παρασκευαστεί το πρότυπο δ/μα 4 στους 20 °C
$V_{1.5} = V_{1.5(20)} [1 + a(T - 20)]$	$V_{2(20)}$ (μL): Όγκος που λαμβάνεται από το δ/μα εργασίας για να παρασκευαστεί το πρότυπο δ/μα 5 στους 20 °C
$V_2 = V_{2(20)} [1 + a(T - 20)]$	a (μL/(μL·°C)): Συντελεστής θερμικής διαστολής του νερού



Σχήμα 2. Διάγραμμα Ishikawa – Συνιστώσες Αβεβαιότητας

3.2 Εφαρμογή ISO GUM

Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει τις τιμές (εκτιμήσεις), τις τυπικές αβεβαιότητες καθώς και το είδος της κατανομής όλων των μεγεθών που λήφθηκαν υπόψη για την εκτίμηση της αβεβαιότητας αλλά και των μεγεθών, η συνεισφορά των οποίων στην αβεβαιότητα θεωρείται αμελητέα και έτσι δεν λήφθησαν υπόψη στους υπολογισμούς. Στο Σχήμα 3 φαίνονται η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα καθώς και οι συνεισφορές αβεβαιοτήτων των βασικών συνιστωσών αβεβαιότητας, όπως αυτά προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθοδολογίας ISO GUM.

Το συστηματικό σφάλμα της μεθόδου (bias) εκτιμήθηκε με 10 μετρήσεις ενός πιστοποιημένου υλικού αναφοράς – CRM (BCR 610) και για την εκτίμηση της τυπικής αβεβαιότητας του δ_{bias} λήφθηκαν υπόψη η τυπική απόκλιση του μέσου όρου των μετρήσεων, η αβεβαιότητα του CRM καθώς και απόλυτη διαφορά του μέσου όρου των μετρήσεων από την πιστοποιημένη τιμή (Haesselbarth 2004). Από 10 μετρήσεις του CRM, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας, εκτιμήθηκε και το τυχαίο σφάλμα της μεθόδου, ως τυπική απόκλιση (τυπική αβεβαιότητα του δ_{rep}). Τέλος για την εκτίμηση της συνεισφοράς της καμπύλης βαθμονόμησης στην αβεβαιότητα, χρησιμοποιήθηκε η προσεγγιστική μαθηματική σχέση που παρέχει το τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης μέσω γραμμικής παλινδρόμησης (standard error of prediction) (Barwick 1998).

Σωτήρης Καραβόλτσος, Θεόδωρου Δημήτρης, Λουκία Μελιγκοτσίδου, Απόστολος Μπουρνέτας, Μάνος Δασενάκης, Μιχαήλ Σκούλλος, ΕΚΠΑ (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος; Τομέας Στατιστικής), ΕΜΠ (Εργ. Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

4ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Η διευρυμένη αβεβαιότητα (για πιθανότητα κάλυψης 95%), που προσδιορίστηκε με εφαρμογή της μεθοδολογίας του ISO GUM για επίπεδο συγκέντρωσης του μολύβδου 7.89 μg/L ήταν ± 0.49 μg/L. Το αποτέλεσμα ήταν το ίδιο, είτε θεωρώντας κανονική κατανομή, είτε θεωρώντας κατανομή *t*-Student με 117 βαθμούς ελευθερίας (εφαρμογή της εξίσωσης 9).

Πίνακας 2. Πληροφορίες παραγόντων αβεβαιότητας

Μέγεθος	Χρήση σε GUM	Κατανομή	Τιμή	Τυπική Αβεβαιότητα
δ_{rep}	NAI	Κανονική	0	0.1262
δ_{bias}	NAI	Κανονική	0	0.1562
A_{obs1}	NAI	Τετραγωνική	0.0327	0.00110
A_{obs2}	NAI	Τετραγωνική	0.0334	0.00110
A_{obs3}	NAI	Τετραγωνική	0.0340	0.00110
A_{obs4}	NAI	Τετραγωνική	0.0340	0.00110
A_{obs5}	NAI	Τετραγωνική	0.0338	0.00110
A_{obs6}	NAI	Τετραγωνική	0.0341	0.00110
A_{obs7}	NAI	Τετραγωνική	0.0337	0.00110
A_{obs8}	NAI	Τετραγωνική	0.0341	0.00110
A_{obs9}	NAI	Τετραγωνική	0.0332	0.00110
A_{obs10}	NAI	Τετραγωνική	0.0338	0.00110
A_{std11}	OXI	Τετραγωνική	0.0028	0.00110
A_{std12}	OXI	Τετραγωνική	0.0028	0.00110
A_{std21}	OXI	Τετραγωνική	0.0243	0.00110
A_{std22}	OXI	Τετραγωνική	0.0233	0.00110
A_{std31}	OXI	Τετραγωνική	0.0411	0.00110
A_{std32}	OXI	Τετραγωνική	0.0424	0.00110
A_{std41}	OXI	Τετραγωνική	0.0607	0.00110
A_{std42}	OXI	Τετραγωνική	0.0617	0.00110
A_{std51}	OXI	Τετραγωνική	0.0781	0.00110
A_{std52}	OXI	Τετραγωνική	0.0794	0.00110
C_{bulk}	OXI	Τετραγωνική	1000000	1154.700
T	OXI	Τετραγωνική	20	1.732
$V_{100(20)}$	OXI	Τετραγωνική	100000	7.1014
$V_{0.1(20)}$	OXI	Κανονική	100	0.15
$V_{0.5(20)}$	OXI	Κανονική	500	0.45
$V_{1(20)}$	OXI	Κανονική	1000	0,7
$V_{1.5(20)}$	OXI	Κανονική	1500	1,15
$V_{2(20)}$	OXI	Κανονική	2000	1,4

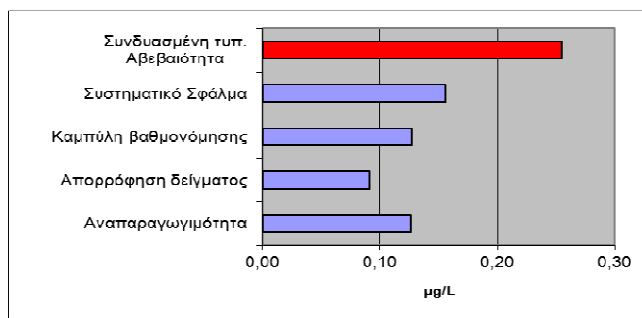
Σωτήρης Καραβόλτσος, Θεόδωρου Δημήτρης, Λουκία Μελιγκοτσίδου, Απόστολος Μπουρνέτας, Μάνος Δασενάκης, Μιχαήλ Σκούλλος, ΕΚΠΑ (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος; Τομέας Στατιστικής), ΕΜΠ (Εργ. Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

4ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012



Σχήμα 3. Συνεισφορές αβεβαιοτήτων και συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα συγκέντρωσης μολύβδου

3.3 Εφαρμογή Monte Carlo

Η μεθοδολογία Monte Carlo αναπτύχθηκε στο περιβάλλον του μαθηματικού λογισμικού MATLAB. Ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε διενήργησε δειγματοληψίες ($M=10^6$) από τις κατανομές των εισερχόμενων μεγεθών του Πίνακα 2. Η μεθοδολογία Monte Carlo εφαρμόστηκε 2 φορές: μια φορά λαμβάνοντας υπόψη μόνο τους παράγοντες που λήφθησαν υπόψη στη μεθοδολογία ISO GUM και μία φορά λαμβάνοντας υπόψη όλους του παράγοντες αβεβαιότητας (βλ. Πίνακα 2). Η διευρυμένη αβεβαιότητα (για πιθανότητα κάλυψης 95%), που προσδιορίστηκε για το επίπεδο συγκέντρωσης του μολύβδου 7,89 µg/L ήταν ± 0.43 µg/L στην πρώτη περίπτωση και ± 0.47 µg/L στην δεύτερη περίπτωση. Και στις δύο περιπτώσεις η εφαρμογή της μεθοδολογίας Monte Carlo δείχνει ότι μεθοδολογία ISO GUM υπερεκτιμά την αβεβαιότητα. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην προσεγγιστική εκτίμηση, με βάση την ISO GUM μεθοδολογία, της τυπικής αβεβαιότητας της καμπύλης βαθμονόμησης που προκύπτει με εφαρμογή της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Barwick V.J., "Preparation of Calibration Curves: A Guide to best Practice", LGC, London, 1998.
 Cox M. , Harris P. and Siebert B.R.-L., "Evaluation of measurement uncertainty based on propagation of distributions using Monte Carlo simulation", Measurement Techniques 46, 824-833, 2003
 ISO 15586, "Water quality -- Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace", Geneva, 2003.
 ISO 5667-3 Part 3, "Water quality -- Sampling -- Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples", Geneva, 2003.
 ISO/IEC 17025, "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories", Geneva, 2005.
 ISO/IEC Guide 98-3 "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement", 2008a
 ISO/IEC Guide 98-3/Suppl 1 "Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Propagation of distributions using a Monte Carlo method", 2008b
 Haesselbarth W. "Accounting for bias in measurement uncertainty estimation", Accreditation and Quality Assurance 9, 509-514, 2004
 UKAS M3003 "The Expression of Uncertainty and Confidence in Measurement" 2nd Ed., 2007.

Σωτήρης Καραβόλτσος, Θεόδωρου Δημήτρης, Λουκία Μελιγκοτσίδου, Απόστολος Μπουρνέτας, Μάνος Δασενάκης, Μιχαήλ Σκούλλος, ΕΚΠΑ (Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος; Τομέας Στατιστικής), ΕΜΠ (Εργ. Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ISO-GUM ΚΑΙ MONTE CARLO ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΜΕ GFAAS

4ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας
 Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
 Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012