

ارزیابی انطباق نتایج آزمون اندازه‌گیری pH در آزمایشگاه غذایی با استفاده از محاسبات عدم قطعیت

رقبه گلوانی^۱، البرز حاجی خانی^{۲*}

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد هیدج، دانشگاه آزاد اسلامی، هیدج، ایران

۲- استادیار، گروه صنایع، واحد هیدج، دانشگاه آزاد اسلامی، هیدج، ایران

تاریخ ارسال: ۱۴۰۲/۰۹/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۱۲

چکیده

فرایند ارزیابی انطباق، به اندازه‌گیری به عنوان منبع اصلی اطلاعات متکی است. در هر اندازه‌گیری نتیجه به دست آمده همیشه دارای عدم قطعیت است. اندازه‌گیری pH از مهم‌ترین و رایج‌ترین آزمون‌های آزمایشگاه‌های غذایی است، نخستین گام تخمین عدم قطعیت، تعیین مدل ریاضی برای اندازه‌گیری است و چون در هیچ‌یک از روش‌های آزمون ذکر شده برای اندازه‌گیری pH، بر خلاف اکثر آزمون‌های دیگر، مدل ریاضی و فرمول محاسباتی وجود ندارد این آزمون برای مطالعه انتخاب شد. برای تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری، از نرم‌افزار Qmsys GUM استفاده شد. نتیجه محاسبات نرم‌افزار با پاسخ دستگاه مقایسه شد. مدل ریاضی تعریف شده برای نرم‌افزار، مقدار pH نمونه کیک را ۶/۹۸۵ محاسبه کرد که با عدد خوانده شده توسط دستگاه pH متر مطابق بود و بیانگر درست نوشته شدن مدل ریاضی است. میزان عدم قطعیت بسط یافته برای آزمون اندازه‌گیری pH، در سطح اطمینان ۹۵/۴۵ درصد، به میزان ± 0.029 ، معادل ± 0.42 درصد برآورد گردید که در ارزیابی انطباق نتایج استفاده خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: روش GUM، قواعد تصمیم‌گیری، نرم‌افزار Qmsys GUM

مقدمه

است که پراکندگی مقادیری را نشان می‌دهد که می‌توان به صورت منطقی به اندازه‌ده نسبت داد (ISO/IEC Guide 98-4, 2009). به دلیل وجود عدم قطعیت در نتایج اندازه‌گیری، همیشه ریسک تصمیم‌گیری غلط درباره اینکه آیا اقدام مورد بازرسی برای ویژگی‌های معین با الزامات‌های مشخص شده منطبق است یا نه، وجود دارد. چنین تصمیم‌های نادرستی به دو دسته تقسیم می‌شوند (D. C. Montgomery, 2009) (ISO/IEC Guide 98-4, 2012)

ارزیابی انطباق فعالیتی است با هدف بررسی برآورده‌سازی الزام‌های مشخص شده توسط فرآورده، فرآیند، سیستم، شخص یا نهاد (ISO 17000, 2004). کاربرد اصلی ارزیابی انطباق در آسان‌سازی تجارت است (ISO/IEC GUIDE 98-4, 2012). در هر اندازه‌گیری، نتیجه به دست آمده همواره دارای عدم قطعیت است. عدم قطعیت اندازه‌گیری، پارامتری غیرمنفی مربوط به نتیجه اندازه‌گیری

¹ False acceptance risk or producers' risk

- ارقام منطقی که به غلط به عنوان نامنطبق رد شده‌اند (ریسک رد غلط یا ریسک تولیدکننده)^۱، و
- ارقام نامنطقی که به اشتباه به عنوان منطبق پذیرفته شده‌اند (ریسک پذیرش غلط یا ریسک مصرف‌کننده^۲).

عدم قطعیت اندازه‌گیری شاخص کلیدی کیفیت هر نتیجه آزمایشی است. در نظر گرفتن صحیح این عدم قطعیت هنگام آزمایش نمونه در برابر محدودیت‌های قانونی ضروری است. زمانی که نتیجه اندازه‌گیری شده در نمونه مورد بررسی به حد پذیرش نزدیک باشد، عدم قطعیت آن، هر چند تخمین زده شود، به شدت بر تصمیم‌گیری تاثیر می‌گذارد که این کار می‌تواند کاملاً چالش‌برانگیز باشد. پذیرش غلط اقلامی که نامنطبق هستند، منجر به هزینه‌های ناشی از ریسک مشتریان می‌شود مانند هزینه‌های ناشی از عودت محصول، گارانتی، نارضایتی یا از دست دادن مشتریان و غیره. رد غلط محصولاتی که منطبق هستند، منجر به هزینه‌های ناشی از ریسک تولیدکننده می‌شود مانند هزینه‌های ناشی از دوباره‌کاری، آزمون مجدد ب روی ارقام دوباره‌کاری شده، توقفات احتمالی فرایند تولید و هزینه بررسی‌های غیرضروری فرایند (ISO 31000, 2018).

تعریف اصطلاح عدم قطعیت اندازه‌گیری عبارت است از: «یک پارامتر مرتبط با نتیجه اندازه‌گیری که پراکندگی مقادیری را مشخص می‌کند که می‌توانند به شکل منطقی به اندازه‌ده (کمیت اندازه‌گیری شونده) نسبت داده شوند.» این پارامتر ممکن است یک انحراف استاندارد (یا مضربی از آن)، یا پهنای یک بازه اطمینان باشد (ISO/IEC Guide 98-3, 2008).

به طور کلی، عدم قطعیت اندازه‌گیری از مولفه‌های زیادی ناشی می‌شود. بعضی از این مولفه‌ها را می‌توان از توزیع آماری نتایج یک سری اندازه‌گیری تخمین زد و از طریق

انحراف استانداردها مشخص کرد (عدم قطعیت نوع A). مولفه‌های دیگری هم که می‌توانند از طریق انحراف استانداردها مشخص شوند، از توزیع‌های احتمال فرضی بر پایه تجربه یا دیگر اطلاعات تخمین زده می‌شوند (عدم قطعیت نوع B) (EURACHEM/CITAC Guide CG4, 2012).

ارزبایی عدم قطعیت اندازه‌گیری

برای محاسبه عدم قطعیت به روش GUM، باید مطابق گام‌های اساسی زیر عمل کرد (JCGM 101, 2008) (JCGM 104, 2009).

گام ۱: تعیین مدل ریاضی برای اندازه‌گیری

رابطه ریاضی میان کمیت مورد اندازه‌گیری (اندازه‌ده y) و عوامل مؤثر بر آن (کمیت‌های ورودی یا X_i) که کمیت مورد اندازه‌گیری به آنها وابسته است مشخص می‌شود (رابطه ۱):

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

تابع f باید شامل همه کمیت‌ها باشد و شامل همه تصحیح‌ها و فاکتورهای تصحیح که می‌توانند جزء معینی از ایجاد عدم قطعیت در نتیجه اندازه‌گیری باشند. در بعضی از روش‌های آزمون یا مقالات و مدارک علمی ممکن است این رابطه و عوامل مرتبط تعریف شده باشند.

گام ۲: تعیین بهترین تخمین برای کمیت‌های ورودی

بهترین تخمین هر یک از کمیت‌های ورودی معین می‌گردد، در مواردی که یک سری از مشاهدات برای کمیت ورودی در دسترس باشد، بهترین تخمین معادل میانگین آن سری از مشاهدات است (رابطه ۲).

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (2)$$

² False rejection risk or consumers risk

¹ False acceptance risk or producers' risk

شود. ضریب حساسیت ضریب‌های تبدیلی هستند که واحدهای کمیت‌های ورودی را به واحدهای اندازه‌ده تبدیل می‌کنند. محاسبه ضریب حساسیت SC_i برای هر یک از کمیت‌های ورودی بر اساس رابطه ۵ است.

$$SC_i = \frac{\partial Y}{\partial X_i} \approx \frac{Y(X_i + \Delta X_i) - Y(X_i)}{\Delta X_i} \quad (5)$$

برای اندازه‌گیری میزان تأثیر یا سهم هر یک از کمیت‌ها در عدم قطعیت کل باید تأثیر ضریب حساسیت مطابق رابطه ۶ بر عدم قطعیت استاندارد کمیت ورودی اعمال گردد. سهم هر یک از کمیت‌ها در عدم قطعیت کل با $u(Y_i)$ نشان داده می‌شود:

$$u(Y_i) = SC_i \times u(X_i) \quad (6)$$

گام ۵: محاسبه عدم قطعیت استاندارد مرکب^۱

بعد از محاسبه u_{yi} عدم قطعیت مرکب استاندارد $u_c(y)$ با استفاده از رابطه ۷ یا ۸ محاسبه می‌شود:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1,n} SC_i^2 u(X_i)^2 + \sum_{i,k=1,n, i \neq k} SC_i SC_k \cdot u(X_i, X_k)} \quad (7)$$

یا

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (8)$$

این اطمینان را به دست می‌دهد که نتیجه اندازه‌گیری با احتمال مشخصی در این فاصله قرار دارد. عدم قطعیت گسترده، با ضرب عدم قطعیت استاندارد مرکب در ضریب پوششی k مطابق رابطه ۹ حاصل می‌شود.

$$U(y) = k u_c(y) \quad (9)$$

ضریب پوشش k^2

عددی بزرگتر از یک است که با ضرب آن در عدم قطعیت استاندارد مرکب، عدم قطعیت گسترده به دست آید. این مقدار برای وقتی که متغیر پاسخ توزیع نرمال با سطح

گام ۳: تعیین عدم قطعیت استاندارد کمیت‌های ورودی

هر یک از کمیت‌های ورودی به عنوان یک متغیر تصادفی فرض خواهد شد و عدم قطعیت استاندارد، u_{xi} ، برای هر یک از آنها محاسبه می‌شود. عدم قطعیت استاندارد معادل انحراف استاندارد میانگین برای یک متغیر تصادفی است.

اگر یک‌سری از مشاهدات از یک متغیر تصادفی در دسترس باشد، برای محاسبه عدم قطعیت استاندارد از رابطه‌های ۳ و ۴ استفاده می‌شود:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3)$$

$$u_{xi} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (4)$$

گام ۴: محاسبه ضریب حساسیت

اگر مولفه‌های مؤثر بر عدم قطعیت دارای واحدهای اندازه‌گیری متفاوت باشد، باید از ضریب‌های حساسیت برای تبدیل واحد آنها به واحد نتیجه اندازه‌گیری استفاده

معمولاً متغیرهای ورودی مستقل هستند و در صورت عدم استقلال تأثیر آنها بر یکدیگر و در نتیجه مقدار محاسبه شده برای کواریانس کوچک است و از این رو برای تخمین عدم قطعیت کل می‌توان از محاسبات مربوط به این مرحله در اکثر موارد صرف‌نظر کرد و فرض استقلال کمیت‌های ورودی را پذیرفت.

گام ۶: محاسبه عدم قطعیت گسترده^۲

اگر لازم باشد عدم قطعیت اندازه‌گیری در گزارش آزمون درج گردد، باید عدم قطعیت گسترده محاسبه شود. منظور از این کار فراهم ساختن یک فاصله $Y \pm U$ است. این فاصله

³ Coverage factor

¹ Combined standard Uncertainty

² Expanded uncertainty

این امر به خاطر توانایی بهتر ISO در انعکاس نیازهای گسترده بخش‌های صنعت و تجارت بود. مسئولیت کار به گروه مشاور فنی ISO در اندازه‌شناسی با نام TAG 4 واگذار شد زیرا یکی از وظایف TAG 4 هماهنگی و توسعه خطوط راهنما در موضوع‌های مرتبط با اندازه‌گیری است. علاوه بر ISO شش سازمان IEC, CIPM, OIML, IUPAC, IFCC و IUPAP نیز در این گروه فعال بوده‌اند و در انتها، راهنمایی با همکاری شش سازمان مذکور و سرپرستی سازمان ISO با نام:

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) در سال ۱۹۹۵ با عنوان GUM 95 منتشر شد. در سال ۲۰۰۸ دفتر بین‌المللی اوزان و مقیاس‌ها (BIPM) با ایجاد اصلاحات جزئی در GUM 95، آن را تحت عنوان ارزیابی داده‌های اندازه‌گیری - راهنمای بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری (JCGM 100:2008) منتشر کرد. پس از آن نیز مدارک تکمیلی مربوط به عدم قطعیت در اندازه‌گیری توسط این سازمان منتشر شد که مهم‌ترین آن‌ها به شرح زیر است:

- ارزیابی داده‌های اندازه‌گیری - مقدمه‌ای بر "راهنمای بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری" و مدارک مربوط (JCGM 104:2009)
- ارزیابی داده‌های اندازه‌گیری - مکمل ۱ برای "راهنمای بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری" - گسترش توزیع با استفاده از روش مونت کارلو (JCGM 101:2008)
- ارزیابی داده‌های اندازه‌گیری - مکمل ۲ برای "راهنمای بیان عدم قطعیت در اندازه‌گیری" - توسعه برای هر تعداد از کمیت خروجی (JCGM 102:2011)
- ارزیابی داده‌های اندازه‌گیری - نقش عدم قطعیت اندازه‌گیری در ارزیابی انطباق (JCGM 106:2012)

اطمینان ۹۵ درصد دارد، برابر با $2 \cong 1/96$ است. برای سطوح اطمینان دیگر، مقدار k را می‌توان از جدول‌های آماری استخراج کرد.

عدم قطعیت اندازه‌گیری اولین بار در سال ۱۹۶۳ توسط موسسه ملی استاندارد و تکنولوژی آمریکا (NIST) به عرصه جهانی معرفی شد. این موسسه پیشنهاد کرد که عدم قطعیت برای آزمون‌های کمی باید بیان شود، اما جزئیات بیشتری در خصوص کاربرد و نحوه بیان آن ارائه نکرد. پس از آن در سال ۱۹۷۸ با توجه به فقدان اجماع بین‌المللی در زمینه اظهار عدم قطعیت در اندازه‌گیری، (CIPM) عالیترین مرجع جهانی در اندازه‌شناسی از دفتر (BIPM) درخواست کرد که برای حل این مشکل به کمک آزمایشگاه‌های استاندارد ملی توصیه‌نامه‌ای تهیه کند.

BIPM پرسشنامه‌ای مفصل تهیه کرد و در میان آزمایشگاه‌های اندازه‌گیری کشور که در این زمینه به غلاقه-مندی مشهور بودند رایج کرد (به منظور اطلاع دادن به پنج سازمان بین‌المللی). در اوایل ۱۹۷۹ پاسخ‌ها از ۲۱ آزمایشگاه دریافت شد. تقریباً همه معتقد بودند که باید به یک روش مورد قبول بین‌المللی برای اظهار عدم قطعیت دست یافت. اگرچه اجماعی در روش‌ها نبود، BIPM نشستی برای دستیابی به روش قابل قبول و یکسان برای اظهار عدم قطعیت تشکیل گردید. این نشست با حضور متخصصانی از ۱۱ آزمایشگاه استاندارد کشور برگزار شد. این گروه کاری برای اظهار عدم قطعیت توصیه‌نامه‌ای تهیه کردند که CIPM این توصیه‌نامه را در ۱۹۸۱ تصویب کرد و در ۱۹۸۶ مجدداً آن را تأیید کرد (، EURACHEM/CITAC Guide CG4, 2012).

توصیه‌نامه‌ای تهیه شده توسط BIPM یک راهنمای خلاصه شده بود و نه تشریح کامل از نحوه تخمین و اظهار عدم قطعیت، از این رو CIPM از سازمان ISO درخواست کرد تا تهیه راهنمای کامل را در این خصوص برعهده گیرد.

A. W. E. Bettencourt) (ISO/IEC Guide 98-4, 2012)
(da Silva, 2015).

$$C_m = \frac{U_{SL} - L_{SL}}{2U} \quad (10)$$

اگر مقدار تعیین شده برای قابلیت فرایند اندازه‌گیری (C_m) بزرگ‌تر از ۴ باشد، ریسک‌های تصمیم‌گیری غلط در سطح قابل قبول قرار خواهد گرفت (NASA-HDBK-8739.19-4, 2010).

در خصوص نحوه ارزیابی ریسک‌های تصمیم‌گیری در فرایند ارزیابی انطباق تاکنون مطالعات زیادی (ISO/IEC L.) (D. C. Montgomery, 2009) (GUIDE 98-4, 2012 (S. L. R. E. a. A. W. (Eds), 2007) (R. Pendrill, 2014 شده است و در مراجع مختلف پیشنهادهای محدودی (L.) (R. Pendrill, 2014 A. W. E. Bettencourt da Silva,) (NASA-HDBK-8739.19-4, 2010) (2015 S. Mimbs,) (2007 نیز برای مقابله با ریسک‌ها در فرایند ارزیابی انطباق ارائه گردیده است.

بر این اساس، در این پژوهش با یک مطالعه موردی تلاش شد تا با استفاده از روش‌های آماری و ابزارهای مختلف، عدم قطعیت اندازه‌گیری pH به صورت کمی تخمین زده شود و نتیجه آن برای ارزیابی انطباق محصول مورد استفاده قرار گیرد، و در نهایت پاسخ به این سوال که در مواردی که نتیجه آزمون لبرمز است، و با توجه به دخیل بودن عدم قطعیت اندازه‌گیری در نتیجه آزمون، نتیجه مربوطه را با استناد به ضوابط قانونی باید منطبق ارزیابی کرد یا نامنطبق؟

هدف‌های کاربردی تحقیق جلوگیری از اثرهای نامطلوب و شکست بالقوه در فعالیت‌های آزمایشگاه، یا کاهش این اثرها، و بالابردن دانش فنی به منظور شناخت اصول و فنون تخمین عدم قطعیت در اندازه‌گیری‌های آزمایشگاه است.

در ۱۹۹۵، انتشار راهنمای بین‌المللی GUM برای تعیین عدم قطعیت در نتایج اندازه‌گیری، نقطه عطفی در ارزیابی ریسک‌ها در فرایند ارزیابی انطباق ایجاد کرد (ISO/IEC Guide 98-3, 2008). پیش از انتشار این راهنما، از داده‌های مربوط به دقت نتایج اندازه‌گیری (تکرارپذیری و تجدیدپذیری) برای ارزیابی ریسک‌های پذیرش و رد غلط استفاده می‌شد (D. C. Montgomery, 2009). از آنجا که عدم قطعیت نتایج اندازه‌گیری دارای جامعیت بیشتری برای نشان دادن تغییرپذیری فرایند اندازه‌گیری است، پس از انتشار راهنمای GUM، در مراجع مختلف (L. R. Pendrill,) (L. R. Pendrill and H. Källgren, 2008) (2014 P.) (Pereira, et al., 2008) استفاده از عدم قطعیت نتایج اندازه‌گیری برای ارزیابی ریسک‌های تصمیم‌گیری در فرایند ارزیابی انطباق پیشنهاد گردید.

در ۲۰۱۲، سازمان جهانی استانداردساز (ISO) راهنمایی را تحت عنوان "نقش عدم قطعیت اندازه‌گیری در فرایند ارزیابی انطباق" منتشر کرد. در این راهنما استفاده از قواعد تصمیم‌گیری و مفهوم باند محافظ برای مقابله با ریسک‌های تصمیم‌گیری پیشنهاد گردید (ISO/IEC Guide 98-4, 2012).

در ۲۰۱۵، نحوه تعیین حداکثر عدم قطعیت مجاز اندازه‌گیری در فرایند ارزیابی انطباق که به آن "عدم قطعیت هدف" نیز گفته می‌شود، در قالب راهنمایی جامع مشخص گردید. در این راهنما استفاده از شاخص قابلیت فرایند اندازه‌گیری (C_m)¹ به عنوان شاخصی برای بررسی مناسب بودن عدم قطعیت اندازه‌گیری و ریسک‌های تصمیم‌گیری در فرایند ارزیابی انطباق پیشنهاد گردید. بدین منظور، ابتدا باید عدم قطعیت نتایج آزمون (U) را تعیین کرد، پس از آن بر اساس حدود مشخصه بالا (USL)² و حدود مشخصه پایین (LSL)³، مقدار C_m را با استفاده از رابطه ۱۰ محاسبه کرد

³ Lower Specification Limit (LSL)

¹ Capability of measurement (Cm)

² Upper Specification Limit (USL)

مواد و روش‌ها

روش اجرایی تحقیق

نمونه مورد بررسی، نمونه‌ای از کیک است و از آنجا که استاندارد ملی کیک (استاندارد شماره ۲۵۵۳)، روش آزمون pH را به استاندارد ملی بیسکویت (استاندارد شماره ۳۷) ارجاع داده است، روش آزمون ذکر شده در این استاندارد به کار گرفته شد.

وسایل مورد نیاز

وسایل مورد نیاز برای اجرای آزمون، دستگاه pH متر است. دستگاه مورد استفاده، pH متر Metrohm مدل ۸۲۷ PH lab و ساخت سوئیس بود.

مواد یا واکنشگرها

مواد یا واکنشگرهای مورد نیاز برای این آزمون، بافر ۴، بافر ۷ و آب مقطر است. بافرهای مورد استفاده در این پژوهش، بافر ۷ CRM^۱ و بافر ۴^۲ ساخت کمپانی مرک آلمان بودند.

برای کالیبراسیون pH متر از بافر ۴ و بافر ۷ استفاده گردید.

اصول آزمون

نحوه عملکرد pH متر به گونه‌ای است که با اندازه‌گیری پتانسیل الکتریکی (بین دو الکترود از نمونه)، این ابزار می‌تواند یون هیدروژن (H) را اندازه‌گیری و اسیدی یا قلیایی بودن محلول را مشخص کند. وقتی ما الکترود pH متر را داخل بافر ۴ و بافر ۷ می‌گذاریم، دستگاه اختلاف پتانسیل الکتریکی را بر حسب میلی‌ولت می‌خواند و بر اساس منحنی کالیبراسیون آن را به pH تبدیل می‌کند. همان طور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، پتانسیل الکتریکی در بافر ۷ برابر صفر است که به این نقطه در منحنی کالیبراسیون نقطه ایزوپتانسیل می‌گویند. پس، وقتی الکترود دستگاه را داخل نمونه مجهول می‌گذاریم، دستگاه پتانسیل الکتریکی به ما نشان می‌دهد و وقتی این پتانسیل الکتریکی روی منحنی کالیبراسیون برده شود، تبدیل به pH می‌شود. برای ارتباط

در این پژوهش، برای تخمین عدم قطعیت نتایج اندازه‌گیری از روش مدل‌سازی ارائه شده در روش GUM استفاده و برای تعیین عدم قطعیت اندازه‌گیری به صورت کمی در مطالعه موردی ارائه شده، از نرم‌افزار Qmsys GUM Enterprise 4.10 کمک گرفته شده است.

نرم‌افزار QMSys GUM ابزاری است ساخت شرکت Qualisyst Ltd برای محاسبه عدم قطعیت. از این نرم‌افزار برای آنالیز عدم قطعیت در آزمون‌های فیزیکی، شیمیایی و کالیبراسیون می‌توان استفاده کرد. صحت‌گذاری این نرم‌افزار را شرکت Qualisyst Ltd به صورت کامل با حل کردن مثال‌های ارائه شده در راهنماهای بین‌المللی (مانند GUM, Supplement 1 to the GUM, EA-4/02, DAkkS-DKD-3 and EURACHEM/CITAC Guide CG 4) به عهده داشته و سوابق آن در سایت شرکت قرار داده شده است. از این رو نیاز به صحت‌گذاری مجدد آن توسط کاربر وجود ندارد.

اندازه‌گیری pH از مهم‌ترین و رایج‌ترین آزمون‌های آزمایشگاه‌های است و همان‌طور که در گام ۱ ارزشیابی عدم قطعیت اندازه‌گیری بیان شد، اولین گام تخمین عدم قطعیت تعیین مدل ریاضی برای اندازه‌گیری است و چون در هیچیک از روش‌های آزمون ذکر شده برای اندازه‌گیری pH، بر خلاف اکثر آزمون‌های دیگر، مدل ریاضی و فرمول محاسباتی وجود ندارد از این رو بر آن شدیم تا این آزمون را به منظور مطالعه موردی انتخاب کنیم، تا نتایج این پژوهش در هم آزمون‌های آزمایشگاهی استفاده شود که این آزمون را به کار می‌بندند. pH کمیتی است الکترشیمیایی و pH متر دستگاهی است که مقدار این کمیت را نشان می‌دهد.

² Traceable to SRM from NIST and PTB

¹ Certified Reference Material

تعداد و در سلول الکتروشیمیایی به دست آورد و می‌توان از روی ولتاژ (نیروی محرکه الکتریکی) نیز همین کار را کرد. این نام به افتخار کاشف این فرمول به نام والتر نرنست و به صورت معادله ۱۱ است:

$$E_x = E_{is} - s \times (1 + \alpha \times \Delta T)(pH_x - pH_{is}) \quad (11)$$

چون می‌خواهیم عدم قطعیت را براساس pH محاسبه کنیم، بنابراین معادله را به صورت معادله ۱۲ تبدیل می‌کنیم:

$$pH_x = \frac{E_{is} - E_x}{s \times (1 + \alpha \times \Delta T)} + pH_{is} \quad (12)$$

در این معادله، S شیب خط است و طبق رابطه های ۱۳ تا ۱۶ محاسبه می‌شود:

$$S = \frac{E_2 - E_1}{pH_2 - pH_1} \quad (13)$$

$$\Delta T = (T_{meas} - T_{cal}) \quad (14)$$

$$pH_{is} = pH_1 + \frac{E_1 - E_{is}}{s} \quad (15)$$

$$pH_x = \frac{(E_{is} - E_x) \times (pH_1 - pH_2)}{(E_2 - E_1) \times (1 + \alpha \times (T_{meas} - T_{cal}))} + \frac{(E_1 - E_{is})}{(E_2 - E_1)} \times (pH_1 - pH_2) + pH_1 \quad (16)$$

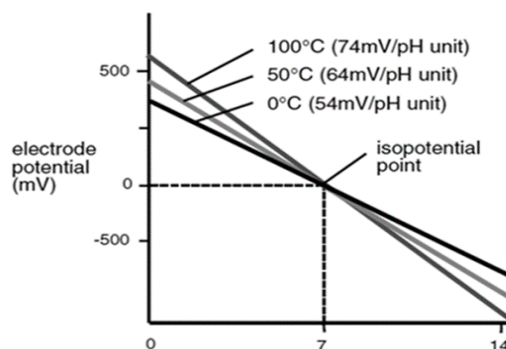
از معادله (۱۷) به عنوان مدل ریاضی اندازه‌گیری استفاده گردید، و به این معادله عدم قطعیت ناشی از رانش سیستم از معادله نرنست^۱ در الکتروشیمی، معادله نرنست معادله‌ای است که به کمک آن می‌توان دترمینان کاهش پتانسیل را در حالت

$$pH_x = \frac{(E_{is} - E_x) \times (pH_1 - pH_2)}{(E_2 - E_1) \times (1 + \alpha \times (T_{meas} - T_{cal}))} + \frac{(E_1 - E_{is})}{(E_2 - E_1)} \times (pH_1 - pH_2) + pH_1 + pH_{xDrift} + pH_{xread} \quad (17)$$

$$E_x = E_{xRept} + E_{xAcc} + E_{xRead} \quad (18)$$

در معادله (۱۷) بیانگر عدم قطعیت ناشی از نیروهای کنترل الکتریکی (الکتروموتیو) در زمان اندازه‌گیری pH محلول نمونه کیک است که خود شامل عدم قطعیت ناشی از تکرارپذیری نیروهای کنترل الکتریکی (الکتروموتیو) در محلول استاندارد بافر اول است که خود شامل عدم قطعیت ناشی از تکرارپذیری نیروهای کنترل الکتریکی (الکتروموتیو) در اندازه‌گیری محلول حاوی کیک (E_{xRept})، عدم قطعیت ناشی از صحت اسمی دستگاه (E_{xAcc}) و عدم قطعیت ناشی از قابلیت قرائت یا رزولوشن دستگاه (E_{xRead}) است. بنابراین می‌توان معادله ۱۸ را نوشت:

این دو کمیت به یکدیگر و تخمین عدم قطعیت اندازه‌گیری pH از معادله نرنست استفاده کردیم.



Typical pH electrode response as a function of temperature

نمودار ۱: منحنی کالیبراسیون pH بر حسب mv

Fig. 1- pH calibration curve in mv

معادله نرنست^۱

در الکتروشیمی، معادله نرنست معادله‌ای است که به کمک آن می‌توان دترمینان کاهش پتانسیل را در حالت

¹ Nernst

تجزیه و تحلیل آماری

در این پژوهش برای تعیین عدم قطعیت اندازه‌گیری به صورت کمی از نرم‌افزار Qmsys GUM Enterprise 4.10 کمک گرفته شد، و معادله‌های (۱۷) تا (۲۳) در قسمت Model نرم افزار تایپ گردید.

با تایپ کردن این معادله‌ها، نرم افزار ۲۶ کمیت موجود در آن‌ها را لیست کرد. در این مرحله روی تک تک این کمیت‌ها رفته اطلاعات خواسته شده به نرم‌افزار داده شد.

به طور کلی عدم قطعیت اندازه‌گیری از مولفه‌های زیادی تشکیل می‌شود. بعضی از این مولفه‌ها را می‌توان با تخمین تیپ A عدم قطعیت اندازه‌گیری و از توزیع آماری مقادیر کمی برگرفته از چند سری اندازه‌گیری تخمین زد که می‌توانند با انحراف استانداردها مشخص شوند. مولفه‌های دیگر که ممکن است با تخمین تیپ B عدم قطعیت اندازه‌گیری تخمین زده شوند، می‌توانند با انحراف استانداردها و توابع دانسیته احتمال بر پایه تجربه یا دیگر اطلاعات مشخص شوند.

عدم قطعیت استاندارد ناشی از اثرهای تصادفی، اغلب از آزمایش‌های تکرارپذیری اندازه‌گیری و بر اساس انحراف استاندارد مقادیر اندازه‌گیری شده، کمی‌سازی می‌شوند. در عمل، حداکثر ۱۵ تکرار باید به طور معمول لحاظ شوند، مگر اینکه باز هم به دقت بالاتری نیاز باشد.

گواهینامه‌های کالیبراسیون یا کاتالوگ‌های تامین‌کننده، برای بسیاری از منابع عدم قطعیت اطلاعات کافی را فراهم می‌کنند.

با توجه به این اطلاعات جدول بودجه عدم قطعیت برای هر ۲۶ کمیت تکمیل گردید.

برای تخمین عدم قطعیت‌های نوع A، آزمون اندازه‌گیری pH یک ۱۰ بار تکرار شد و پتانسیل‌های الکتریکی خوانده شده از pH متر برای محلول بافر ۷، محلول بافر ۴ و محلول نمونه یک ۱۰ بار تکرار آزمون یادداشت شد. پس از ورود

ناشی از قابلیت قرائت یا رزولوشن دستگاه (E_{1Read}) است. بنابراین می‌توان معادله ۱۹ را نوشت:

$$E_1 = E_{1Rept} + E_{1Acc} + E_{1Read} \quad (19)$$

به همین ترتیب E_2 در معادله (۱۷) بیانگر عدم قطعیت ناشی از نیروهای کنترل الکتریکی (الکتروموتیو) در زمان اندازه‌گیری pH محلول استاندارد بافر دوم است که خود شامل عدم قطعیت ناشی از تکرارپذیری نیروهای کنترل الکتریکی (الکتروموتیو) در اندازه‌گیری محلول استاندارد بافر دوم (E_{2Rept})، عدم قطعیت ناشی از صحت اسمی دستگاه (E_{2Acc}) و عدم قطعیت ناشی از قابلیت قرائت یا رزولوشن دستگاه (E_{2Read}) است. بنابراین می‌توان معادله ۲۰ را نوشت:

$$E_2 = E_{2Rept} + E_{2Acc} + E_{2Read} \quad (20)$$

pH_1 در معادله (۱۷)، عدم قطعیت مقادیر pH محلول استاندارد اول مورد استفاده برای کالیبراسیون pH متر است که شامل عدم قطعیت ناشی از صحت مقادیر pH محلول استاندارد بافر اول (pH_{1Acc}) و عدم قطعیت ناشی از اثر دما بر محلول استاندارد بافر اول (pH_{1Temp}) است. پس می‌توان معادله ۲۱ را نوشت:

$$pH_1 = pH_{1Acc} + pH_{1Temp} \quad (21)$$

pH_2 در معادله (۱۷)، عدم قطعیت مقادیر pH محلول استاندارد دوم مورد استفاده برای کالیبراسیون pH متر است که شامل عدم قطعیت ناشی از صحت مقادیر pH محلول استاندارد بافر دوم (pH_{2Acc}) و عدم قطعیت ناشی از اثر دما بر روی محلول استاندارد بافر دوم (pH_{2Temp}) است. پس معادله ۲۲ تعریف می‌شود:

$$pH_2 = pH_{2Acc} + pH_{2Temp} \quad (22)$$

ΔT در معادله (۱۷) تفاوت دما بین زمان اندازه‌گیری pH نمونه یک و دما در زمان کالیبراسیون می‌باشد که به صورت معادله ۲۳ محاسبه می‌شود:

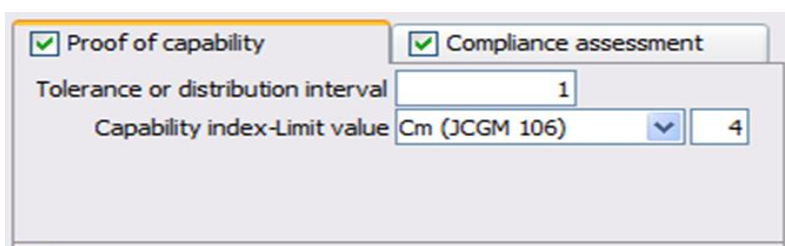
$$\Delta T = T_{meas} - T_{cal} \quad (23)$$

ارزیابی انطباق نتایج آزمون اندازه‌گیری pH در آزمایشگاه غذایی با استفاده از محاسبات عدم قطعیت

به قسمت observation نرم‌افزار ، اعداد خوانده شده وارد of capability را تیک زدیم. از آنجایی که استاندارد ملی ۲۵۵۳ رنج pH را ۶ تا ۷ ذکر کرده، رواداری (تلورانس) را در برای بررسی شاخص C_m ، در قسمت Model نرم‌افزار، قسمت Tolerance or distribution interval، ۱ وارد کردیم. متغیر پاسخ را که در اینجا pHx بود انتخاب کردیم و proof

جدول ۱: مقادیر اختلاف پتانسیل الکتریکی خوانده شده برای بافر ۷، بافر ۴ و نمونه کیک در ۱۰ بار تکرار
Table 1- Electrified potential difference for buffer 7, buffer 4 and cake sample in 10 repetitions

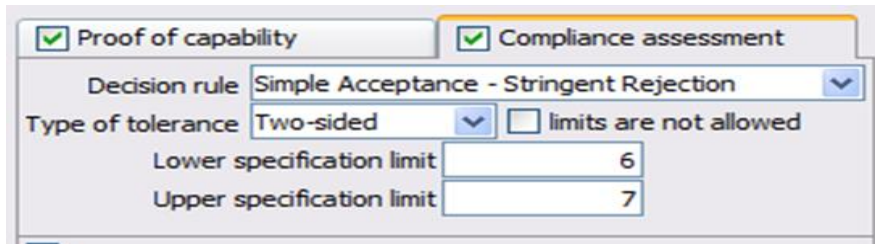
E_{1Rept}	مشاهده Observation	E_{2Rept}	مشاهده Observation	E_{xrept}	مشاهده Observation
-1.6	1	159	1	0	1
-1.7	2	158.9	2	-1	2
-1.8	3	158.9	3	-2	3
-1.4	4	159	4	-1	4
-1.5	5	158.9	5	0	5
-1.6	6	158.9	6	0	6
-1.6	7	159	7	-2	7
-1.6	8	158.9	8	0	8
-1.8	9	159	9	0	9
-1.6	10	158.9	10	-2	10



شکل ۱: بررسی مناسب بودن میزان عدم قطعیت در بازه تعریف شده
Figure 1- Checking the appropriateness of the uncertainty in the defined interval

در ارزیابی انطباق شش قاعده تصمیم‌گیری رایج وجود داشت، در قسمت Type of tolerance، Two-sided انتخاب شد و مقدار Lower specification limit، 6 و مقدار Upper specification limit، 7 وارد گردید. در این قسمت از نرم‌افزار گزینه limits are not allowed وجود دارد که اگر تیک زده شود نمونه‌ای که نتیجه‌اش دقیقاً روی مرز است، رد می‌شود و اگر این قسمت را تیک نزنیم نمونه‌ای که نتیجه‌اش روی مرز باشد پذیرفته می‌شود.

در این رو در قسمت Model متغیر پاسخ، که در اینجا pHx بود، انتخاب و تیک قسمت compliance assessment زده شد، پس از آن، قاعده تصمیم توافق شده با مشتری انتخاب شد. از آنجا که قاعده مورد توافق ما، قاعده پذیرش ساده و رد سختگیرانه بود، - simple Acceptance stringent Rejection انتخاب شد. چون گستره پذیرش pH کیک در اینجا دو طرفه بود یعنی هم حد بالا و هم حد پایین



شکل ۲: ارزیابی انطباق و انتخاب قاعده تصمیم‌گیری توافق شده با مشتری

Figure 2- Compliance assessment and decision rule selection agreed with the customer

در اینجا وارد کردن اطلاعات به نرم‌افزار خاتمه یافت، با آنها، عدم قطعیت بسط یافته در اندازه‌گیری pH کیک، وارد شدن به قسمت GUF نرم‌افزار، خروجی نرم‌افزار مشاهده شد که شامل این موارد بود: تمام کمیت‌ها، مقدار آنها، عدم قطعیت استاندارد هر یک از کمیت‌ها، تابع توزیع احتمال






Quantity	Value	Stand. uncert.	Distribution	DoF	Sensit. coeff.	Uncert. contribution	Rel. contribution	Bar chart
E_{is}	0,0 mv	8,66 mv	Rectangular	∞	$0,0000314 \text{ mv}^{-1}$	0,000272	0.04 %	
E_{is}	-0,800 mv	0,314 mv						
pH_1	7,0000	0,0129						
pH_2	4,0000	0,0129						
E_2	158,940 mv	0,120 mv						
E_1	-1,620 mv	0,125 mv						
α	0,00335 1/°C	0,00100 1/°C	Normal	∞	0,00751 °C	0,00000751	0.00 %	
ΔT	-0,50 °C	4,08 °C						
pH_{sDrift}	0,0	0,0	Rectangular	∞	0,0	0,0	0.00 %	
pH_{sRead}	0,0	0,000289	Rectangular	∞	1,00	0,000289	0.04 %	
E_{sRept}	-0,800 mv	0,291 mv	Normal	9	$0,0187 \text{ mv}^{-1}$	0,00544	14.07 %	
E_{sAcc}	0,0 mv	0,115 mv	Rectangular	∞	$0,0187 \text{ mv}^{-1}$	0,00216	2.22 %	
E_{sRead}	0,0 mv	0,0289 mv	Rectangular	∞	$0,0187 \text{ mv}^{-1}$	0,000541	0.14 %	
E_{1Rept}	-1,6200 mv	0,0389 mv	Normal	9	$0,0186 \text{ mv}^{-1}$	0,000724	0.25 %	
E_{1Acc}	0,0 mv	0,115 mv	Rectangular	∞	$0,0186 \text{ mv}^{-1}$	0,00215	2.19 %	
E_{1Read}	0,0 mv	0,0289 mv	Rectangular	∞	$0,0186 \text{ mv}^{-1}$	0,000537	0.14 %	
E_{2Rept}	158,9400 mv	0,0163 mv	Normal	9	$0,0000955 \text{ mv}^{-1}$	0,00000156	0.00 %	
E_{2Acc}	0,0 mv	0,115 mv	Rectangular	∞	$0,0000954 \text{ mv}^{-1}$	0,0000110	0.00 %	
E_{2Read}	0,0 mv	0,0289 mv	Rectangular	∞	$0,0000954 \text{ mv}^{-1}$	0,00000275	0.00 %	
pH_{1Acc}	7,00000	0,00577	Rectangular	∞	0,996	0,00575	15.71 %	
pH_{1Temp}	0,0	0,0115	Rectangular	∞	0,996	0,0115	62.83 %	
pH_{2Acc}	4,0000	0,0115	Rectangular	∞	0,00511	0,0000590	0.00 %	
pH_{2Temp}	0,0	0,00577	Rectangular	∞	0,00511	0,0000295	0.00 %	
T_{meas}	23,00 °C	2,89 °C	Rectangular	∞	$0,0000504 \text{ °C}^{-1}$	0,000145	0.01 %	
T_{cal}	23,50 °C	2,89 °C	Rectangular	∞	$0,0000504 \text{ °C}^{-1}$	0,000145	0.01 %	
$u(E_{is}T_{cal})$	0,0	0,00158		∞	1,00	0,00158	1.18 %	
$u(E_{is}T_{meas})$	0,0	0,00157		∞	1,00	0,00157	1.16 %	
	Value	Comb. stand. uncertainty	Effective degrees of freedom				Sign. digits	
pH_s	6,9847	0,0145	454				3	
	Value	Expanded uncertainty	Expanded rel. uncertainty	Coverage factor (Probability)		Distribution	Sign. digits	
Result	6,985	$\pm 0,029$	$\pm 0,42 \%$	2,00 (95,45 %)		Normal	2	
Capability	Index Cm	Limit value	Min. Tolerance					
Yes	17.2	4	0,23					
Compliance	P - inside	P - outside	Coverage intervals:					
Yes	84.9%	15.1%	GUF [6,9557;7,0137] MCM [6,9569;7,0126] d [-0,00122;0,00114]					
MCH:	Value 6,985	Comb. stand. uncertainty 0,0145	Expanded uncertainty $\pm 0,028$					

شکل ۳: خروجی نرم‌افزار و اعلام نتیجه محاسبات

Figure 3- Software output and announcement of calculation results

ارزیابی انطباق نتایج آزمون اندازه‌گیری pH در آزمایشگاه غذایی با استفاده از محاسبات عدم قطعیت

جدول ۲: بودجه عدم قطعیت
Table 2- Uncertainty budget

کمیت Quantity	مقدار Value	عدم قطعیت استاندارد Stand. uncertainty	توزیع Distribution	ضریب حساسیت Sensitivity coefficient	کمیت‌ها با سهم صفر Quantities with zero contribution
E_{is}	0,0 mv	8,66 mv	مستطیلی Rectangular	$0,0000314 \text{ mv}^{-1}$	
E_x	-0,800 mv	0,314 mv			
pH_1	7,0000	0,0129			
pH_2	4,0000	0,0129			
E_2	158,940 mv	0,120 mv			
E_1	-1,620 mv	0,125 mv			
α	$0,00335 \text{ l}/^\circ\text{C}$	$0,00100 \text{ l}/^\circ\text{C}$	نرمال Normal	$0,00751 \text{ }^\circ\text{C}$	
ΔT	$-0,50 \text{ }^\circ\text{C}$	$4,08 \text{ }^\circ\text{C}$			
$\text{pH}_{x\text{Drift}}$	0,0	0,0	مستطیلی Rectangular	0,0	
$\text{pH}_{x\text{read}}$	0,0	0,000289	مستطیلی Rectangular	1,00	
$E_{x\text{Rept}}$	-0,800 mv	0,291 mv	نرمال Normal	$0,0187 \text{ mv}^{-1}$	
$E_{x\text{Acc}}$	0,0 mv	0,115 mv	مستطیلی Rectangular	$0,0187 \text{ mv}^{-1}$	
$E_{x\text{Read}}$	0,0 mv	0,0289 mv	مستطیلی Rectangular	$0,0187 \text{ mv}^{-1}$	
$E_{1\text{Rept}}$	-1,6200 mv	0,0389 mv	نرمال Normal	$0,0186 \text{ mv}^{-1}$	
$E_{1\text{Acc}}$	0,0 mv	0,115 mv	مستطیلی Rectangular	$0,0186 \text{ mv}^{-1}$	
$E_{1\text{Read}}$	0,0 mv	0,0289 mv	مستطیلی Rectangular	$0,0186 \text{ mv}^{-1}$	
$E_{2\text{Rept}}$	158,9400 mv	0,0163 mv	نرمال Normal	$0,0000955 \text{ mv}^{-1}$	
$E_{2\text{Acc}}$	0,0 mv	0,115 mv	مستطیلی Rectangular	$0,0000954 \text{ mv}^{-1}$	
$E_{2\text{Read}}$	0,0 mv	0,0289 mv	مستطیلی Rectangular	$0,0000954 \text{ mv}^{-1}$	
$\text{pH}_{1\text{Acc}}$	7,00000	0,00577	مستطیلی Rectangular	0,996	
$\text{pH}_{1\text{Temp}}$	0,0	0,0115	مستطیلی Rectangular	0,996	
$\text{pH}_{2\text{Acc}}$	4,0000	0,0115	مستطیلی Rectangular	0,00511	
$\text{pH}_{2\text{Temp}}$	0,0	0,00577	مستطیلی Rectangular	0,00511	
T_{meas}	$23,00 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,89 \text{ }^\circ\text{C}$	مستطیلی Rectangular	$0,0000504 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	
T_{cal}	$23,50 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,89 \text{ }^\circ\text{C}$	مستطیلی Rectangular	$0,0000504 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	
$u(E_{is}, T_{\text{cal}})$	0,0	0,00158		1,00	
$u(E_{is}, T_{\text{meas}})$	0,0	0,00157		1,00	

نتایج و بحث

پیش از این اشاره شد که نرم افزار Qmsys GUM

نرم افزاری تجاری است. مطابق با بند ۲-۱۱-۷ استاندارد ISO/IEC 17025:2017، نرم افزارهای تجاری اگر در دامنه کاری تعریف شده آنها به کار روند به حد لازم صحت گذاری شده تلقی می شوند و محاسبات آنها صحت گذاری نمی خواهد. اما مدل های ریاضی نوشته شده، نیاز به صحت گذاری دارند. بدین منظور نتیجه محاسبات توسط نرم افزار با پاسخ دستگاه مقایسه می شود. اگر پاسخ نهایی هر دو یکسان باشد، مدل ریاضی نوشته شده صحیح است.

عدم قطعیت بسط یافته برای این pH به میزان ± 0.029 برآورد می شود که اگر به صورت نسبی بیان شود معادل $\pm 0.42\%$ درصد است. این مقادیر در سطح اطمینان ۹۵/۴۵ درصد بیان شده اند و دارای توزیع نرمال هستند.

نرم افزار همچنین استفاده از روش GUM را برای تخمین عدم قطعیت اندازه گیری pH کیک معتبر دانست و رواداری (تلورانس) و بازه پوشش رانیز عنوان کرد.

در قسمت Observation نرم افزار، مقادیر کمیت های نوع A پردازش شدند که مقدار عدم قطعیت استاندارد برای E_{xRept} برابر 0.291 میلی ولت، برای E_{1Rept} برابر 0.389 میلی ولت و برای E_{2rept} برابر 0.163 محاسبه شد.

در قسمت Budget نرم افزار، مقادیر کمیت های نوع B پردازش شدند که عدم قطعیت استاندارد و ضریب حساسیت هر کمیت به صورت جداگانه محاسبه شد و مقدار آنها مطابق جدول زیر است. نرم افزار استفاده از روش GUM را برای تخمین عدم قطعیت اندازه گیری pH کیک معتبر دانست و رواداری (تلورانس) و بازه پوشش رانیز عنوان کرد.

در این بخش به مهم ترین قسمت محاسبات رسیدیم، زیرا می توان گفت به نوعی درست بودن مسیر طی شده را نشان می دهد. دستگاه pH متر، pH نمونه کیک را 6.98 خوانده بود، بنابراین ما انتظار داشتیم که معادله تعریف شده برای نرم افزار نیز همین مقدار را نشان دهد که این اتفاق افتاد و عدد 6.985 برای pH کیک توسط نرم افزار محاسبه گردید.

جدول ۳: عدم قطعیت pHx

Table 3- Uncertainty of pHx

کمیت Quantity	مقدار Value	عدم قطعیت بسط یافته Expanded uncertainty	عدم قطعیت بسط یافته نسبی Expanded rel. uncertainty	فاکتور پوشش Coverage factor	احتمال پوشش Coverage probability	توزیع Distribution
pH _x	6,985	$\pm 0,029$	$\pm 0,42\%$	2,00	95.45 %	نرمال Normal

جدول ۴: اعتبارسنجی

Table 4- Validation

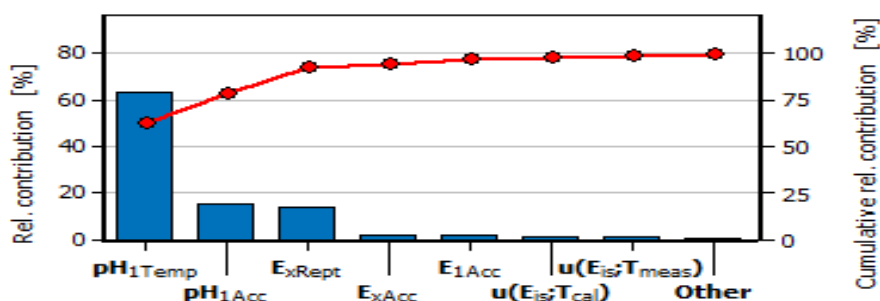
کمیت Quantity	اعتبارسنجی Validation	تلورانس δ Tolerance δ	Δ بازه پوشش Δ Coverage interval	Δ نتیجه Δ Result	Δ عدم قطعیت استاندارد مرکب Δ Comb. stand. uncert.
pH _x	Yes	0,005	[-0,001;0,001]	0,0	0,0

ارزیابی انطباق نتایج آزمون اندازه‌گیری pH در آزمایشگاه غذایی با استفاده از محاسبات عدم قطعیت

جدول ۵: عدم قطعیت کمیت‌ها

Table 5- Uncertainty of quantities

درصد تاثیر	سهم عدم قطعیت	کمیت
Rel. contribution	Uncert. contribution	Quantity
62.83%	0.0115	$pH_{I\text{Temp}}$
15.71%	0.00575	$pH_{I\text{Acc}}$
14.07%	0.00544	$E_{x\text{Rept}}$
2.22%	0.00216	$E_{x\text{Acc}}$
2.19%	0.00215	$E_{I\text{Acc}}$
1.18%	0.00158	$u(E_{is}; T_{\text{cal}})$
1.16%	0.00157	$u(E_{is}; T_{\text{meas}})$
0.62%	0.00114	Other
99%	0.0145	pH_x



نمودار ۲: میزان تاثیر هر کمیت در عدم قطعیت کل

Chart 2- The impact of each quantity on the total uncertainty

نرم‌افزار علاوه بر محاسبه عدم قطعیت نتیجه اندازه‌گیری، نیست که برای این منظور عدم قطعیت تک‌تک کمیت‌ها را عدم قطعیت هر یک از کمیت‌ها را نیز به طور جداگانه محاسبه می‌کند و گزارش می‌دهد. قابلیت فوق این امکان را فراهم می‌کند که با توجه به درصد تأثیر هر کمیت، کمیت‌هایی که بیشترین تاثیر را در افزایش عدم قطعیت نتیجه دارند شناسایی کنیم و با اصلاح این موارد، عدم قطعیت کل را کاهش دهیم.

با توجه به نمودار فوق، $pH_{I\text{Temp}}$ بیشترین تاثیر را روی عدم قطعیت دارد. پس به راحتی می‌توان با کاهش نوسان دما در آزمایشگاه، عدم قطعیت را کاهش داد و دیگر نیازی

فراهم می‌کند که با توجه به درصد تأثیر هر کمیت، کمیت‌هایی که بیشترین تاثیر را در افزایش عدم قطعیت نتیجه دارند شناسایی کنیم و با اصلاح این موارد، عدم قطعیت کل را کاهش دهیم.

با توجه به نمودار فوق، $pH_{I\text{Temp}}$ بیشترین تاثیر را روی عدم قطعیت دارد. پس به راحتی می‌توان با کاهش نوسان دما در آزمایشگاه، عدم قطعیت را کاهش داد و دیگر نیازی

جدول ۶: اثبات توانایی

Table 6- Proof of ability

کمیت	قابلیت	شاخص	مقدار حد	انطباق	احتمال قبول	احتمال رد
Quantity	Capability	Index	Limit value	Compliance	P-inside	P-outside
pH_x	Yes	$C_m = 17.2$	4	Yes	84.930%	15.070%

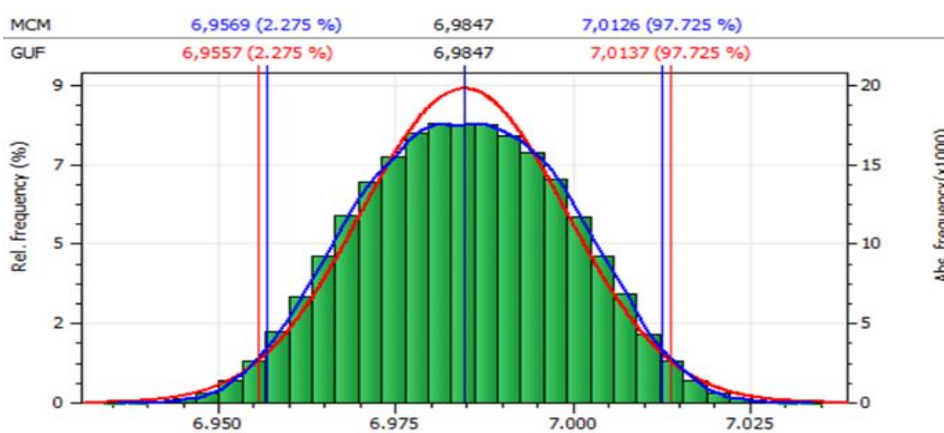
ارزیابی انطباق نتیجه آزمون

مشکل بود.

در نمونه مورد بررسی، از آنجایی که مقدار pH نمونه کیک توسط دستگاه pH متر ۶/۹۸۵ اندازه گیری شد و مرجع تصمیم گیری، استاندارد ملی کیک به شماره ۲۵۵۳ بود که مقدار مجاز برای pH کیک را ۶ تا ۷ اعلام کرده است، با توجه به اینکه نتیجه آزمون به حد بالای استاندارد خیلی نزدیک است، نتیجه گیری در مورد پذیرش یا رد نمونه بسیار

در خصوص چنین نمونه‌هایی بدون در نظر گرفتن عدم قطعیت اندازه گیری نمی‌توان قضاوت کرد. چون عدم قطعیت اندازه گیری pH برابر با ± 0.029 برآورد گردید، نتیجه آزمون را به صورت زیر می‌توان نوشت: $\text{pH}: 6.985 \pm 0.029$

یعنی در سطح اطمینان ۹۵ درصد مقدار pH کیک بین ۶/۹۵۶ تا ۷/۰۱۴ قرار دارد.



شکل ۴: نتیجه آزمون به همراه بازه عدم قطعیت اندازه گیری شده

Figure 4- The result of the test along with the measured uncertainty interval

چون قاعده تصمیم‌گیری توافق شده با مشتری در این مورد، قاعده پذیرش ساده و رد سختگیرانه بود، پس این قاعده برای نرم‌افزار تعریف شد (Simple Acceptance - Stringent Rejection). با توجه به نتایج بدست آمده، محصول در ناحیه پذیرش قرار گرفت و مطابق اعلام شد. نرم‌افزار میزان احتمال انطباق را نیز محاسبه و برابر ۸۴/۹۳ درصد اعلام کرد.



شکل ۵: قاعده پذیرش ساده - رد سختگیرانه

Figure 5- Simple Acceptance – Stringent Rejection Rule

همان قدر که در ارزیابی انطباق نتایج اندازه‌گیری، مقدار عدم قطعیت محاسبه شده اهمیت دارد، اینکه از کدام قاعده تصمیم‌گیری به منظور ارزیابی انطباق نتایج استفاده شود نیز مهم خواهد بود و می‌تواند نتیجه ارزیابی را تغییر دهد. بنابراین، حتما باید پیش از اجرای آزمون، با مشتری در

خصوص قاعده مورد استفاده توافق کرد. این قاعده تصمیم‌گیری با توجه به نوع و حساسیت آزمون و تبعات رد یا پذیرش غلط آن، برای آزمون‌های مختلف می‌تواند متفاوت باشد.

نتیجه‌گیری

به منظور تایید درستی مدل ریاضی و مراحل اجرای کار، نتیجه محاسبات صورت گرفته توسط نرم‌افزار با پاسخ دستگاه مقایسه شد. مدل ریاضی تعریف شده برای نرم‌افزار، مقدار pH نمونه کیک را ۶/۹۸۵ محاسبه کرد که با عدد خوانده شده با دستگاه pH متر، که ۶/۹۸ بود مطابقت داشت و بیانگر درست نوشته شدن مدل ریاضی است. میزان عدم قطعیت بسط یافته برای آزمون اندازه‌گیری pH، در سطح اطمینان ۹۵/۴۵ درصد، به میزان ± 0.029 ، معادل ± 0.42 درصد برآورد می‌شود که در ارزیابی انطباق نتایج به کار می‌رود. با بررسی درصد عدم قطعیت هر یک از کمیت‌های تاثیرگذار در عدم قطعیت pH، دیده شد که pH_{Temp} بیشترین تاثیر را روی عدم قطعیت دارد. پس به راحتی می‌توان با کاهش نوسان دما در آزمایشگاه، عدم قطعیت را کاهش داد و دیگر نیازی نیست که برای این منظور عدم قطعیت تک تک کمیت‌ها را اصلاح کنیم.

چنانچه نتایج بررسی‌ها نشان داد، با وجود یک نتیجه اندازه‌گیری برای pH و عدم قطعیت یکسان، نتایج ارزیابی انطباق، با قواعد تصمیم‌گیری مختلف، متفاوت است، به طوری که:

- با استفاده از قواعد پذیرش و رد ساده، پذیرش راحت و رد سختگیرانه، و پذیرش ساده و رد سختگیرانه نمونه منطبق گردید.
- با استفاده از قاعده پذیرش سختگیرانه و رد راحت، نمونه نامنطبق شد.
- با استفاده از قواعد پذیرش و رد سختگیرانه، و پذیرش سختگیرانه و ساده، نتیجه داخل باند محافظ که محدوده بین ناحیه پذیرش و ناحیه رد است قرار گرفت و تصمیم‌گیری در این مواقع بر مبنای احتمال انطباق یعنی ریسک پذیرش و رد نادرست است.

تعارض منافع

نویسندگان در خصوص مقاله ارائه شده به طور کامل از سوء اخلاق نشر، از جمله سرقت ادبی، سوء رفتار، جعل داده‌ها و یا ارسال و انتشار دوگانه، پرهیز نموده‌اند و منافعی تجاری در این راستا وجود ندارد.

منابع

- Bettencourt da Silva, A. W. E. (2015). *Eurachem /CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement*, Available from www.eurachem.org.
- Montgomery, D. C. (2009). *Introduction to statistical quality control*, 7th Ed. John Wiley & Sons.
- EURACHEM/CITAC Guide CG4. (2012). *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*.
- ISO 17000: Conformity assessment – Vocabulary and general principles. (2004). in *Terms relating to conformity assessment in general*, ed. Switzerland: International Organization for Standardization (ISO).
- ISO 31000 (2018): Risk management — Guidelines.
- ISO/IEC 17025 (2017): General requirements for the competence of testing and calibration.
- ISO/IEC Guide 98-1 (2009) Uncertainty of measurement -- Part 1: Introduction to the expression of uncertainty in measurement," ed. Switzerland: International Organization for Standardization (ISO).
- ISO/IEC Guide 98-3 (2008) Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995). ", ed: International Organization for Standardization (ISO), Geneva .
- ISO/IEC Guide 98-4 (2012) Uncertainty of measurement-Part4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment," ed. International Organization for Standardization (ISO), Geneva .

- ISO/IEC GUIDE 98-4 (2012) Uncertainty of measurement-Part4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment," ed. Switzerland: International Organization for Standardization (ISO).
- JCGM 101 (2008) Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method, BIPM Joint Committee for Guides in Metrology, Sevres.
- JCGM 104 (2009) Evaluation of measurement data – An introduction to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” and related documents, BIPM Joint Committee for Guides in Metrology, Sevres.
- JCGM 106 (2012) Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment," ed. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM): BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, and OIML.
- Pendril, L. R., & Källgren, H. (2008). Optimized measurement uncertainty and decision-making in the metering of energy, fuel, and exhaust gases. *Measurement Techniques*, 51(4), 370-377.
- Pendril, L. R. (2014). Using measurement uncertainty in decision-making and conformity assessment. *Metrologia*, 51(4), S206.
- NASA HANDBOOK (2010) Estimation and Evaluation of Measurement Decision Risk," NASA-HDBK-8739.19-4.
- Pereira, P., Magnusson, B., Theodorsson, E., Westgard, J. O., & Encarnação, P. (2016). Measurement uncertainty as a tool for evaluating the ‘grey zone’ to reduce the false negatives in immunochemical screening of blood donors for infectious diseases. *Accreditation and Quality Assurance*, 21, 25-32.
- Ellison, S.L.R. & Williams, A. (2007). (Eds), Use of uncertainty information in compliance assessment, ed: Eurachem (<http://www.eurachem.org>).
- Mimbs, S. (2007). ANSI/NCSL Z540.3: Measurement Decision Risk and the 2% Rule, NASA Presentation.



Original Research

Conformity assessment of pH measurement test results in food laboratory using uncertainty calculations

R. Galavani, A. Hajikhani *

***Corresponding Author:** Associate Professor, Department of Industries, Hidaj Branch, Islamic Azad University, Hidaj, Iran.

Email: alborz.hajikhani@gmail.com

Received: 9 September 2023 **Accepted:** 2 September 2024

http://doi: 10.22092/FOODER.2024.364318.1380

Abstract

The conformity assessment process relies on measurement as the primary source of information. In any measurement, the obtained result always has uncertainty. pH measurement is one of the most important and common tests in food laboratories, since the first step in uncertainty estimation is to determine the mathematical model for measurement, and because in none of the test methods mentioned, in order to measure pH, unlike most other tests, mathematical models and formulas are used. There is no calculation. This test was selected for study. To estimate the measurement uncertainty, Qmsys GUM software was used. The result of the calculations performed by the software was compared with the response of the device. The mathematical model defined for the software calculated the pH value of the cake sample as 6.985, which was consistent with the number read by the pH meter and indicated that the mathematical model was correctly written. The expanded uncertainty level for the pH measurement test, at the 95.45% confidence level, was estimated as ± 0.029 , equivalent to $\pm 0.42\%$, which is used in evaluating the conformity of the results.

Keywords: GUM method, Decision Rules, Qmsys GUM Software

