## الفصل الثانى عشر

# أنواع ومصادر الأخطاء وضبط وتأكيد جودة التحاليل

## الفصل الثانى عشر

# أنواع ومصادر الأخطاء وضبط وتأكيد جودة التحاليل

### أهداف التدريب (التعلم):

بانتهاء التدريب على أعمال هذا الفصل ينبغى أن يكون المتدرب قادراً على أن:

- يذكر أنواع الأخطاء التى تحدث فى التحاليل الكيميائية.
- يحدد الظروف المختلفة التى تؤدى لحدوث الخطأ العشوائى.
- يحدد الأسباب المختلفة التى تؤدى لحدوث الخطأ المنتظم.
- يوضح ما هو الخطأ الفادح والأخطاء التى تؤدى لحدوث الخطأ الفادح.
- يشرح معنى خطأ التقريب.
- يذكر مصادر الخطأ العملية فى معامل التحليل.
- يحدد أنواع ومصادر الأخطاء فى التحاليل الكيميائية وطرق التغلب عليها.
- يذكر الأنشطة التى تستخدم لإعطاء الثقة فى جودة النتائج.
- يشرح أهمية استخدام طريقة الإضافة القياسية المعروفة كجزء من خطة ضبط الجودة.
- يبين أهمية رسومات الضبط البيانية فى مراقبة جودة القياس ويعرف الحدود التحذيرية والحدود الضابطة.
- يذكر أنواع رسومات الضبط ومشتملات كل نوع منها.
- يحدد استخدامات رسومات الضبط البيانية ويقوم بتفسيرها.
- يذكر الحالات الخارجة عن نطاق الجودة فى رسوم X ورسوم R
- يذكر فوائد تطبيق برنامج تأكيد الجودة.

- يحدد العناصر التى يجب أن يحتوى عليها برنامج تأكيد الجودة.
- يذكر الشروط التى يجب توافرها لنجاح برامج تأكيد الجودة.
- يحدد النقاط التى يجب أن تتوافر فى استراتيجية جمع البيانات.
- يحدد القواعد التى يجب اتباعها عند تصميم استراتيجية جمع البيانات.
- يذكر الاستراتيجية التى يلزم اتباعها لضمان نجاح تحليل المياه.
- يشرح أهمية المراجعة والتفتيش فى إدارة نظم الجودة.

**أولاً: أنواع ومصادر الأخطاء فى التحاليل المعملية**

ما من شك فى أن جميع التحاليل الكيميائية تتعرض لأخطاء تؤدى إلى ظهور نتائج تبعد عن القيم الحقيقية وهذه الأخطاء هى:

١. الخطأ العشوائى Random error
٢. الخطأ المنتظم Systematic error
٣. الخطأ الفادح Gross error
٤. خطأ التقريب Rounding error

**١. الخطأ العشوائى:**

فى هذا النوع لا يؤدى إعادة التحليل على عينات متماثلة ومتجانسة إلى نتائج متطابقة بل يعطى نتائج متفرقة تنتشر حول قيمة محورية وبذلك فإنها ذات قيمة موجبة أو سالبة نسبة إلى هذه القيمة المحورية ويتفاوت بعد هذه القيم عن القيمة المحورية. ويمكن تقييم الخطأ العشوائى باستخدام الحيود القياسى.

ويعزى هذا الخطأ لاختلاف ظروف التحاليل مثل:

- اختلاف حجم العينة والكاشف المستخدم من تجربة إلى أخرى.
- تذبذب درجات الحرارة كإختلاف وقت ومكان التسخين.
- تذبذب ظروف تشغيل الأجهزة كدرجة الحرارة وسرعة السريان وشدة التيار الكهربى وطول الموجة المستخدمة فى القياس.
- التفاوت من تشغيله إلى أخرى.

**٢. الخطأ المنتظم:**

وهذا الخطأ يأخذ مسارا محددا وتكون كل القيم المقاسة إما أصغر أو أكبر من القيمة الحقيقية وقد يكون هذا الفرق كبيرًا أو صغيرًا ويعزى هذا الخطأ إلى:

- عدم ثبات العينة من وقت جمعها إلى وقت تحليلها.
- عدم القدرة على تحليل كل الأشكال الموجود عليها العامل المراد تحليله.
- التداخلات.
- انحراف قيم المعايرة زيادة أو نقصاناً.
- قيمة التجارب الغفل.

**٣. الخطأ الفادح:**

هو الخطأ الذى ينشأ بصورة عامة من عدم اليقظة لمن جمع العينة أو قام بالتحليل أو أعد التقرير، ويعزى ذلك إلى:

- أخطاء عند ترقيم العينات.
- تحليل العينة الخاطئة.
- استخدام طريقة غير مناسبة.
- القراءة الخاطئة لمقياس أو أرقام الأجهزة.
- استخدام وحدات خاطئة للتعبير عن التركيز.
- النقل الخاطئ للنتائج من كراسة النتائج الأصلية.
- نقل أرقام من مواقعها.
- إجراء الحسابات بطريقة خاطئة.

**٤. خطأ التقريب:**

عند تقريب قراءات أو أرقام فى المراحل الاولية للحسابات تنشأ أخطاء، حيث أنه فى بعض الأحوال تضرب القيم فى معاملات قد تزيد أو كثيرًا تقل

عن القيمة إذا بقيت دون تقريب، لذا وجب عدم تقريب الأرقام حتى المرحلة الأخيرة من الحسابات، ويجب مراعاة ما يلى:

١. أن زيادة الخطأ العشوائى يؤدى إلى انخفاض دقة التكرارية (Precision).
٢. أن زيادة الخطأ المنتظم يؤدى إلى انخفاض الحقيقة Trueness.
٣. أن انخفاض الخطأ العشوائى يؤدى إلى ارتفاع دقة التكرارية.
٤. أن انخفاض الخطأ المنتظم يؤدى إلى ارتفاع الحقيقة.

وينشأ عن ذلك الحالات الآتية (جدول رقم ١٢-١):

**جدول رقم (١٢-١)**
**نوعية الأخطاء وعلاقتها بالتكرارية والحقيقة**

| الحالة | خطأ عشوائى | خطأ منتظم |
|---|---|---|
| التكرارية منخفضة والحقيقة منخفضة | كبير | كبير |
| التكرارية مرتفعة والحقيقة منخفضة | صغير | كبير |
| التكرارية منخفضة والحقيقة عالية | كبير | صغير |
| التكرارية مرتفعة والحقيقة مرتفعة | صغير | صغير |

وبذلك فإن أفضل الحالات هى التى يكون فيها كل من التكرارية والحقيقة عاليتان وهذان ينشآن من انخفاض الخطأ العشوائى والخطأ المنتظم.

**أنواع ومصادر الأخطاء فى التحاليل الكيميائية**

١. **<u>أخطاء عند جمع ونقل وتخزين وتحضير العينات:</u>**

أ. تلوث العينة من العبوة أو مصادر خارجية.
ب. استخدام عبوة غير مناسبة.
ج. التخزين تحت ظروف غير مناسبة أو لمدد طويلة.
د. عدم ثبات العينات وتحللها.
هـ. عدم استخدام مواد حافظة مناسبة.
و. عدم تجانس العينات.
ز. استبدال عينة بأخرى.
ح. اختلاف ظروف تحضير العينات.

٢. **<u>أخطاء من الكواشف والمواد المرجعية المستخدمة:</u>**

أ. استخدام كواشف ومذيبات ومواد غير نقية أو انتهت فترة صلاحيتها.
ب. سوء تخزين وتغير وعدم ثبات الكواشف والمواد المرجعية.
ج. استخدام حجوم غير صحيحة من المذيبات.
د. عدم ذوبانية الكواشف والمواد المستخدمة وتطاير المذيبات.
ه. أخطاء من تداخل مواد غريبة فى المواد المرجعية.

و. استخدام قيم مرجعية خاطئة.
ز. أخطاء فى تحضير التركيزات المطلوبة من الكواشف والمواد المرجعية.

٣. **<u>أخطاء من طريقة القياس المستخدمة:</u>**
أ. استخدام طريقة غير مناسبة فى التحليل.
ب. عدم الالتزام بالمدى الخطي وحد التمييز للطريقة المستخدمة.
ج. إهمال قيم التجارب الغفل.
د. عدم ضبط ظروف التفاعل بدقة.
ه. أخطاء فى قياس الحجوم والأوزان .
و. عدم معايرة الميزان والقوارير العيارية .
ز. أخطاء حسابية فى وحدة التركيز المستخدمة وتقريب الأرقام.

٤. **<u>أخطاء من استخدام الأجهزة:</u>**
أ. عدم نظافة الأجهزة المستخدمة وتلوثها.
ب. استخدام أجهزة غير مناسبة وإهمال ضبطها ومعايرتها وصيانتها.
ج. إهمال تأثير الحرارة والكهرباء والمجال المغناطيسي على الأجهزة.

**ثانيًا: ضــبط جودة تحاليل مياه الشرب**

**ضبط الجودة Quality Control**

ضبط الجودة هى إجراءات تستخدم لإعطاء الثقة فى جودة النتائج وتشتمل على:

١. إجراء تجارب غفل (Blank).
٢. قياس متكرر (Replicate).
٣. تحليل عينة عمياء (Blind).
٤. تحليل عينات مضاف اليها تركيزات معلومة (Spike).
٥. إصدار رسوم الضبط البيانية بنوعية التحاليل (Control Charts).
٦. استخدام عينات مرجعية (Reference Materials).

هذه الإجراءات يجب أن تكون محددة بوضوح فى دليل الجودة للمعمل. ويعتمد مستوى ضبط الجودة على طبيعة التحاليل ودوريتها وحجم العمل. وتستخدم من أجل ذلك عينات ضبط الجودة.

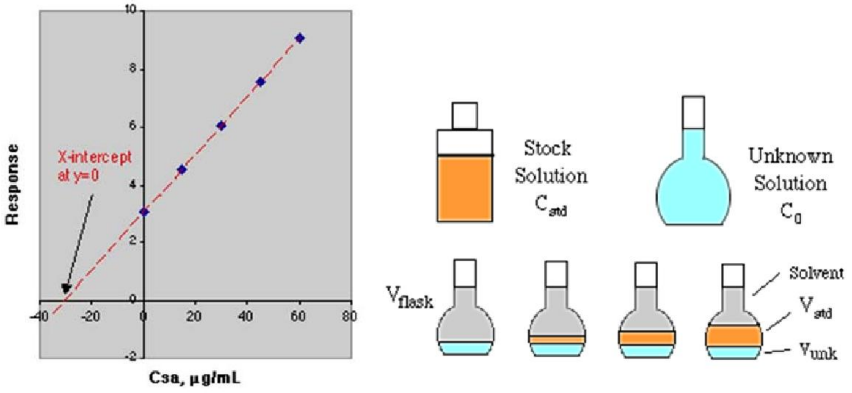
عينات ضبط الجودة هى عينات مثالية ذات درجة عالية من الثبات ومتاحة بكميات للتحليل على فترات زمنية ممتدة. وخلال هذه الفترة فإن التفاوت فى أداء الطريقة المستخدمة يمكن رصده بقياس القيمة المحددة للعينة المستخدمة فى ضبط الجودة وعادة باستخدام رسم بيانى.

**خطة ضبط الجودة**

يجب على المحلل أن يبرهن فى هذه الخطة على قدرته على إجراء أنواع التحاليل التى يجريها ودقة النتائج التى يحصل عليها.

وتستخدم تجربة الإضافة القياسية المعروفة (Known Addition, Spiking) كجزء من الخطة المنتظمة للتحاليل. وتتضمن إضافة حجم معلوم من تركيز محدد من نفس المادة المراد قياسها وقياس التركيز قبل وبعد الإضافة لمعرفة تأثير الوسط. ويجب أن تشمل هذه الإضافات المعروفة على الأقل ١٠ % من عدد العينات. واستخدام محاليل مركزة حيث لا كثيرًا فى تغير

الحجم.




**شكل رقم (١٢-١)**
**طريقة الإضافة القياسية**

وتجرى تجربة غفل (Blank) حيث تضاف كمية من الكاشف وتعامل بنفس الطريقة التى تعامل بها العينات وتستخدم التجربة الغفل للتعرف على ما إذا كانت هناك تداخلات من وسط العينة أو تداخلات أخرى موجودة فى بيئة المعمل ناشئة عن الأجهزة أو الكواشف المستخدمة.

كما تستخدم عينتان مختبرتان وهما جزآن فى نفس العينة وتحللان منفردتين باستخدام نفس طريقة العمل وهذه التحاليل تظهر مدى الدقة والتكرارية المصاحبة لطريقة عمل المعمل.

**رسومات الضبط البيانية**
**Control Charts**

تعتبر رسومات الضبط البيانية من أهم الوسائل لمراقبة جودة القياس فى المعمل. ورسومات الضبط البيانية هى طريقة مرئية للمراجعة وإثبات أن الطريقة المستخدمة منضبطة إحصائيا وكذلك فى إعادة عملية القياسات ولتشخيص مشاكل القياس. بالإضافة إلى ذلك فانها تستخدم لإظهار وجود الانحراف (أو غياب الانحراف) والدقة وحدود التمييز. غالبًا تستخدم

و

رسومات (X) ورسومات (R) .

ويتم الحصول على هذه الرسومات باستخدام مواد مرجعية أو قياسية وإجراء تحاليل دورية ومنتظمة لها واستخدام الأشكال الناتجة فى متابعة جودة التحاليل.

ورسوم الضبط البيانية تمثيل بياني يبين العلاقة بين نتيجة تحليل العينة المرجعية أو القياسية على أحد المحورين ورقم أو زمن القياس على المحور الآخر ومن هذا الشكل تظهر مستويات من النتائج تدور حول قيم مركزية مثالية وهذه المستويات تعرف بالحدود التحذيرية والحدود الضابطة.

**الحد التحذيري Warning Limit:**

وهذا الحد قد يكون علوياً (upper) أو سفلياً (lower) حيث يبين أحتمال وجود ٩٥% من القيم الضابطة داخله وهذه القيم تمثل ± ضعف الحيود القياسي (standard deviation).

**الحد الضابط (Control Limit):**

ويطلق عليه أيضاً حد الفعل (Action Limit) وهذا الحد قد يكون علوياً أو سفلياً أيضاً ويبين احتمال وجود ٩٩.٧ % من القيم الضابطة داخله وهو يمثل ± ثلاثة أمثال الحيود القياسي.

**أنواع رسومات الضبط** يمكن استخدام أنواع مختلفة من رسوم الضبط وهي:

١. رسم ضبط للمتوسط $(\overline{X}-\text{chart})$

٢. رسم الضبط للمدى (R-chart).

**رسم الضبط للمتوسط** $(\overline{X}-\text{chart})$

ويوجد بالشكل رقم (١٢-٢) نموذج لرسم الضبط المتوسط ويشمل:

(١) خط الضبط (CL) هي قيمة المادة المرجعية أو العينة الضابطة ذات التركيز المعلوم

(٢) حد التحذير (WL) وهى = $CL \pm 2\ S_x$

(٣) حد الضبط (AL) وهى = $CL \pm 3\ S_x$

(٤) قيمة الاستجابة وهى قيم X لكل مجموعة من النتائج

(٥) ويمثل بالشكل الآتي:

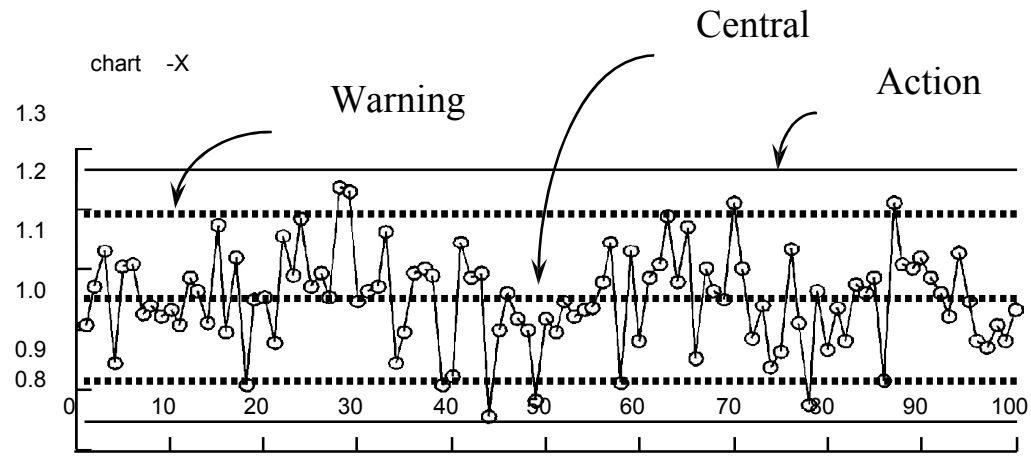
حد الضبط العلوي (AL) ----------

حد التحذير العلوي (WL) ----------

خط الضبط (CL) ----------

حد التحذير السفلي (WL) ----------

حد الضبط السفلي (AL) ----------




**شكل رقم (١٢-٢)**

**رسم الضبط للمتوسط**

### رسم الضبط للمدى (R-chart)

ويوجد بالشكل رقم (١٢-٣) نموذج لرسم الضبط للمدى ويشمل:

(١) خط الضبط (CL) وهى الفرق بين أعلى وأقل نتيجة لعينة ضابطة أو مادة مرجعية مقاسة فى كل مجموعة $R = d_2 S_w$

(٢) حد الضبط العلوي UAL $D_4 * R$

(٣) حد الضبط السفلي LAL $D_3 = zero$

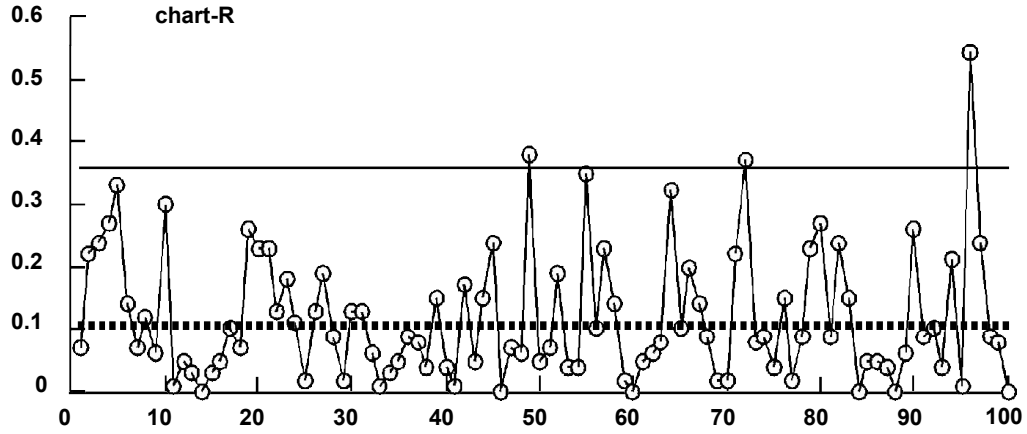
(٤) قيم الاستجابة وهى قيمة R لكل مجموعة

(٥) ويمثل بالشكل الآتي:

حد الضبط العلوي UAL ----------

حد الضبط (CL) ----------

حد الضبط السفلي (LAL) ----------




**شكل رقم (١٢-٣)**
**رسم الضبط للمدى**

**جدول رقم (١٢-٢)**
**القيم الإحصائية لكل من D, d**

| عدد التحاليل المتكررة فى كل تشغيله | الخط الضابط $d_2$ | حد الضبط السفلي $D_3$ | حد الضبط العلوي $D_4$ |
|---|---|---|---|
| ٢ | ١.١٢٨ | صفر | ٣.٢٦٧ |
| ٣ | ١.٦٩٣ | صفر | ٢.٥٧٥ |
| ٤ | ٢.٠٥٩ | صفر | ٢.٢٨٢ |
| ٥ | ٢.٣٢٦ | صفر | ٢.١١٥ |

**مثال:**

عند إجراء ضبط الجودة للأكسجين الكيميائي المستهلك (COD) أجريت القياسات الآتية على عينة قياسية تحتوى على ٥٠٠ ملليجرام أكسجين/ لتر. بين رسم الضبط للمتوسط الحسابي (X-chart) ورسم الضبط للمدى (R-chart).

**جدول رقم (١٢-٣)**
**نتائج التجربة**

| رقم التشغيلة | التكرارية | | المدى (R) | المتوسط ($\bar{X}$) |
|---|---|---|---|---|
| | تجربة (١) $X_1$ | تجربة (٢) $X_2$ | | |
| ١ | ٤٩١ | ٤٩٣ | ٢ | ٤٩٢.٠ |
| ٢ | ٤٩٧ | ٤٩٧ | صفر | ٤٩٧.٠ |
| ٣ | ٤٩٨ | ٥٠١ | ٣ | ٤٩٩.٥ |
| ٤ | ٤٩٢ | ٤٨٥ | ٧ | ٤٨٨.٥ |
| ٥ | ٤٩٨ | ٤٩٣ | ٥ | ٤٩٥.٥ |
| ٦ | ٥١٠ | ٥٠٨ | ٢ | ٥٠٩.٠ |
| ٧ | ٥٠٦ | ٥١٢ | ٦ | ٥٠٩.٠ |
| ٨ | ٤٩٢ | ٤٨٧ | ٥ | ٤٨٩.٥ |
| ٩ | ٤٩١ | ٤٨٨ | ٣ | ٤٨٩.٥ |
| ١٠ | ٤٩٧ | ٥٠٣ | ٦ | ٥٠٠.٠ |
| ١١ | ٥٠٠ | ٤٩٤ | ٦ | ٤٩٧.٠ |
| ١٢ | ٥٠٦ | ٥١١ | ٥ | ٥٠٨.٥ |
| ١٣ | ٥٠٦ | ٥٠١ | ٥ | ٥٠٣.٥ |
| ١٤ | ٤٨٧ | ٤٩٧ | ١٠ | ٤٩٢.٠ |
| ١٥ | ٤٩١ | ٤٩١ | صفر | ٤٩١.٠ |
| ١٦ | ٥٠٠ | ٤٩٩ | ١ | ٤٩٩.٥ |
| ١٧ | ٤٩١ | ٥٠٧ | ١٦ | ٤٩٩.٠ |
| ١٨ | ٤٩٥ | ٤٩٨ | ٣ | ٤٩٦.٥ |
| ١٩ | ٥٠٢ | ٥٠٠ | ٢ | ٥٠١.٠ |
| ٢٠ | ٤٩٥ | ٤٩٢ | ٣ | ٤٩٣.٥ |
| متوسط المدى | $\bar{\bar{R}}$ | | ٤.٥ | |
| متوسط | $\bar{\bar{X}}$ | | | ٤٩٧.٥ |

**الإجابة:**

يحسب الحيود القياسي ($S_x$) من المعادلة:

$$S_x^2 = \sum (X - \bar{X})^2 / (n-1)$$

$$S_x^2 = 43.4$$

$$S_x = 6.59 \text{ mgO}_2\text{/L}$$

$$\bar{X} = 497.5 \text{ mgO}_2\text{/L}$$

**(أ) رسم الضبط للمتوسط –($\overline{X}$ chart)**

حد التحذير العلوي = $\overline{X} + 2S_x$

= ٤٩٧.٥ + (٢ × ٦.٥٩) = ٥١٠.٧ ملليجرام/م$^٣$

حد التحذير السفلي = $\overline{X} - 2S_x$

= ٤٩٧.٥ – (٢ × ٦.٥٩) = ٤٨٤.٣ ملليجرام/م$^٣$

حد الضبط العلوي = $\overline{X} + 3S_x$

= ٤٩٧.٥ + (٣ × ٦.٥٩) = ٥١٧.٣ ملليجرام/م$^٣$

حد الضبط السفلي = $\overline{X} - 3S_x$

= ٤٩٧.٥ – (٣ × ٦.٥٩) = ٤٧٧.٧ ملليجرام/م$^٣$

**(ب) رسم الضبط للمدى:**

حيث أن $\overline{R}$ = ٤.٥

فإن خط الضبط = ٤.٥

الحد الضابط العلوي = $D4 \times \overline{R}$ ٤.٥ × ١.١٢٨ = ٥.٠٨

الحد الضابط السلفي = D3 = صفر

**تقييم رسومات ضبط الجودة**

رسوم $\overline{X}$:

تعتبر الحالات الخارجة عن نطاق ضبط الجودة هى الحالات التى يكون فيها:

١. قيمة واحدة تقع خارج حدود الضبط.
٢. سبعة قيم متتابعة متزايدة أو متناقصة على جانب واحد من الخط المحوري.
٣. قيمتين من ثلاثة قيم متتابعة تقع خارج حدود التحذير.
٤. عشرة قيم من أحدى عشر قيمة متتابعة عن جانب واحد من الخط المحوري.

**رسوم $\overline{R}$:**

تعتبر الحالات الخارجة عن نطاق الجودة هى الحالات التى يكون فيها:

١. قيمة واحدة تقع فوق حد الضبط العلوى .

٢. سبعة قراءات متتابعة متزايدة أو متناقصة فوق الخط المركزى

وبذلك فلو أن قيمة واحدة على الأقل وقعت خارج حد الضبط العلوي وجب إعادة حساب كل القيم ويراعي أن الزيادة أو النقصان المنتظم للمدى يدل على خلل بنظام صيانة الأجهزة أو تقادم الكواشف المستخدمة.

ويجب عند تقييم رسومات الضبط ألا ينظر المرء فقط إلى حالات الضبط ولكن أيضاً يبحث عن أى تطور فى مواقع النقاط على الرسم ليتخذ التدابير الكافية قبل أن تظهر حالات الخروج عن حدود الضبط فالزيادة المضطردة ولو داخل حد الأمان وكذلك التذبذب الحاد بالزيادة والنقصان يمكن أن يؤديا إلى حالات خروج عن حدود الضبط.

**استخدام وتفسير رسومات الضبط البيانية**

**استخدام يومي:**

يتم الاستخدام اليومي لهذه الرسومات إما عن طريق المحلل نفسه أو عن طريق من هو مكلف بالتحقق من صحة النتائج.

**استخدام على فترات زمنية:**

يتم فحص رسومات الضبط البيانية على فترات زمنية متباعدة وذلك بواسطة مدير الجودة وذلك للكشف عن التوزيع العشوائي ومقدار الخطأ العشوائي فى النتائج. وكذلك اكتشاف ما إذا كان هناك ميل أو تغيير فى اتجاه النتائج. كما يتم اختيار خواص الأداء مثل حد القياس ومقياس الضبط ومقدار الدقة والحيود.

**عينات الجودة الضابطة**

ويشمل ضبط الجودة الداخلي على قياسات منتظمة على عينات ضبط وإدخال قيم الضبط على رسومات الضبط وتعرف عينات الضبط بأنها عينات تستخدم لغرض ضبط الجودة الداخلي وتخضع لنفس طرق القياس التى تستخدم مع عينات الاختبار.

وتستخدم عينة ضابطة، كل ٢٠ عينة من عينات الاختبار على الأقل.

**حساب حد التمييز Limit of detection**

$$\text{Criterion of detection (CD)} = t_{0.95}\,(f)\,S_{b1,w}\,\sqrt{\left(1+\frac{1}{n}\right)}$$

$$\text{Limit of detection (LOD)} = 2\ CD$$

حيث:

$t_{0.95}$ قيمة إحصائية من جدول اختبار t

f درجات الحرية (عدد القياسات −١)

$S_{bl,w}$ الحيود القياس داخل التشغيله للتجربة الغفل

n عدد التجارب الغفل المتكررة المستخدمة فى التحليل

**مثال**

عند تقدير مستوى النيتريت فى عينة مياه، تم الحصول على النتائج الآتية للتجربة الغفل:

0.088, 0.064, 0.073, 0.082, 0.079, 0.05

احسب حد التمييز:

**الإجابة**

$S_{w\ blank} = 0.0122$ mg/L

$$LOD = 2 \times t_{0.95} \times 0.0122\sqrt{1+\frac{1}{2}}$$

$$= 0.06 \text{ mg/L}$$

**حساب دقة النتائج Accuracy**

يمكن قياس الدقة بحساب الاسترجاع لكل قياس منفرد أومصداقية النتيجة (Trueness):

$$\frac{X}{T} \times 100\ \overline{X}_s$$

أو الانحراف (Bias)

$$\frac{X-T}{T}\times 100$$

حيث:

X القيمة المقاسة

T القيمة الحقيقية

تحسب دقة النتائج من قيم تركيزات العنصر ويمكن التعبير عن مقدار الدقة بقيمة الاسترجاع الأدني والأقصى

Minimum and maximum recovery

$$\text{قيمة الاسترجاع الأدنى} = \frac{\text{أقل قراءة من القياسات} \times ١٠٠}{\text{القيمة الحقيقية}}$$

$$\text{قيمة الاسترجاع الأقصى} = \frac{\text{أعلى قراءة من القياسات} \times ١٠٠}{\text{القيمة الحقيقية}}$$

الدقة =

$$= \frac{\overline{X}_s - \overline{X}}{X_{add}} \times 100$$

حيث:

Xs = العينة المضاف اليها تركيز معلوم

X = العينة بغير اضافات

Xadd = التركيز المضاف

**جدول رقم (١٢-٤)**
**نتائج التجربة**

| رقم التشغيلة | القراءة الأولى ($X_1$) | القراءة الثانية ($X_2$) | المتوسط $\overline{X}$ |
|---|---|---|---|
| ١ | ١٥٠ | ١٥٥ | ١٥٢.٥ |
| ٢ | ١٤٠ | ١٤٨ | ١٤٤.٠ |
| ٣ | ١٦٠ | ١٥٥ | ١٥٧.٥ |
| ٤ | ١٤٥ | ١٤٨ | ١٤٦.٥ |
| ٥ | ١٦٠ | ١٥٦ | ١٥٨.٠ |
| ٦ | ١٥٠ | ١٤٩ | ١٤٩.٥ |
| ٧ | ١٥٤ | ١٦٠ | ١٥٧.٠ |
| ٨ | ١٥٣ | ١٥٨ | ١٥٥.٥ |
| ٩ | ١٦٠ | ١٥٨ | ١٥٩.٠ |
| ١٠ | ١٥٤ | ١٥٦ | ١٥٥.٠ |

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

القيمة الحقيقية = ١٥٥ ١٥٣,٥ $\overline{X}$ =

الاسترجاع = ٩٠,٣ – ١٠٣,٢%

المصداقية = ٩٩,٠%

**الحيود القياسى** **الحيود القياسي فى التشغيلة الواحدة ($S_w$)**
**Standard Deviation** **Within Batch Standard Deviation**

$$S_W = \frac{R}{d_2}$$

$$S_W = \frac{5}{1.128} = 4.43$$

## الحيود القياسي بين التشغيلات المختلفة ($S_b$)
## Between Batch Standard Deviation

$$S_b = \sqrt{\left(S_x^2 - S_W^2 / n\right)}$$

**جدول رقم (١٢-٥)**
**نتائج التجربة**

| رقم التشغيلة | القياس الأولى ($X_1$) | القياس الثانى ($X_2$) | المدى R | $\overline{X}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| ١ | ٣٨٠ | ٣٧٠ | ١٠ | ٣٧٥ | ١.٨ |
| ٢ | ٣٧٥ | ٣٧٧ | ٢ | ٣٧٦ | ٢.٨ |
| ٣ | ٣٧٢ | ٣٦٨ | ٤ | ٣٧٠ | ٣.٢ |
| ٤ | ٣٧٤ | ٣٨١ | ٧ | ٣٧٧.٥ | ٤.٣ |
| ٥ | ٣٦٥ | ٣٦٥ | صفر | ٣٦٥ | ٨.٢ |
| ٦ | ٣٧٧ | ٣٧٠ | ٧ | ٣٧٣.٥ | ٠.٣ |
| ٧ | ٣٧٢ | ٣٧٩ | ٥ | ٣٧٥.٥ | ٢.٣ |

## الحيود القياسي المجمع Pooled Standard Deviation

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{\sum (n_i - 1).S_{i_2}}{\sum (n_i - 1)}}$$

## اللايقين Uncertainty

$$U = t(df) S_{pooled} \sqrt{\left[\frac{n_1 + n_2}{n_1 \times n_2}\right]}$$

**ثالثًا: تأكيد جودة تحاليل مياه الشرب**

**تأكيد الجودة Quality Assurance**

تعرف على أنها نشاطات من خلال نظام ضبط الكفاءة وتهدف إلى الحصول على ثقة معقولة يمكن من خلالها تحقيق متطلبات الجودة. ويعطى برنامج تأكيد الجودة القدرة على الحصول على نتائج مناسبة وموثوق بها يمكن الاعتماد عليها.

**الفوائد التى يمكن الحصول عليها من تطبيق برنامج تأكيد الجودة:**

- تعطى المحلل القدرة على اكتشاف أية مشكلة وإرجاعها إلى مصدرها بطريقة نظامية
- تعطى معامل التحاليل القدرة على الوصول إلى نتائج مناسبة يمكن الاعتماد عليها.
- تزيد من ثقة المحلل فى نفسه وفى قدرته على التحليل.
- تعمل على زيادة وتحسين سمعة المعمل.

يشتمل برنامج تأكيد الجودة على العناصر الآتية :

١. أعضاء الهيئة والمستخدمين وتدريبهم (Personnel and Training).
٢. توافر الأجهزة المناسبة ومعايرتها (Equipment Calibration).
٣. صيانة الأجهزة (Equipment Maintenance)
٤. التفتيش والمراجعة للمعمل (Lab Audit and Review)
٥. استراتيجية جمع العينات وتجهيزها (Sampling Strategy)
٦. استراتيجية تحليل العينات وتسجيل نتائجها (Analysis Strategy)

**الأفراد (أعضاء الهيئة والعاملين) :**

١. ضرورة وجود عمالة مهرة ومتحركة.
٢. لا بد أن يتوفر للعاملين تعليمات مكتوبة وواضحة تتعلق بنوعية وأهداف عملهم.
٣. لا بد أن تقوم الإدارة بتوفير دورات تدريبية وعملية للعاملين غير ذوى الخبرة.

٤. لا بد للعاملين من غير ذوى الخبرة أن يقوموا بالعمل تحت إشراف زملاء لهم من ذوى الخبرة.

يجب على إدارة المعمل ان تحدد المستويات الدنيا من التعليم والتدريب والمهارات والخبرات الضرورية للقيادات داخل المعمل ويجب إجراء التحاليل الكيميائية بواسطة أو تحت إشراف محللين أكفاء مؤهلين.

**تدريب العاملين:**

يجب أن يكون للمعمل سياسة وإجراءات للتعرف على احتياجات التدريب وتزويد المتدربين بها. ويجب أن يكون برنامج التدريب ملائما للمهمات القائمة أو المتوقعة للمعمل. ويجب على المعمل ضمان تلقى العاملين فيه التدريب الكافى للاداء الجيد للاختبارات وتشغيل الأجهزة. ويشمل هذا خلفية التدريب على تقنيات معينة. ويجب اتخاذ المعايير الموضوعية خلال التدريب لتقييم كفاءة التدريب. والمحللون يقومون بإجراء تحاليل على عينات إذا كانوا مؤهلين لذلك إذا أجروا ذلك تحت إشراف كاف. ويجب مراقبة استمرارية المقدرة باستخدام تقنيات ضبط الجودة على سبيل المثال.

ويجب أن يحتفظ المعمل بسجل محدث عن التدريب الذى تلقاه كل من العاملين. والغرض من هذه السجلات هو إثبات أن العاملين قد تم تدريبهم بشكل كاف وأن لهم المقدرة على إجراء اختبارات معينة.

**الأجهزة:**

يجب أن يزود المعمل بكل الأجهزة اللازمة للأداء الصحيح للاختبارات ويجب أن تكون الأجهزة وبرامجها المستخدمة فى أخذ العينات والتحليل قادرة على تحقيق الدقة المطلوبة والمتوافقة مع المواصفات المتعلقة بالاختبارات التى تجرى وأن يجرى تشغيلها بالأشخاص المخولين.

كما يجب الاحتفاظ بسجلات (Logbooks) لكل مادة رئيسية أو جهاز قياس ويجب أن يحتوى كل سجل على ما يلي على الأقل:

- اسم المادة أو الجهاز.
- اسم المصنع وطريقة التعرف والرقم الكودي.
- تاريخ الاستلام وتاريخ الاستخدام.
- موقعه الحالي كلما كان ذلك ملائماً.
- حالته عند الوصول (على سبيل المثال جديد – مستخدم – مجدد).
- تاريخ أية أعطاب أو تعديل أو إصلاحات.
- تعليمات المصنع إذا كانت متوفرة أو إشارة إلى مكانها.
- تواريخ ونتائج ونسخ من التقارير والشهادات لكل المعايرات والضبط ومعايير القبول والوقت المحدد للمعايرة التالية.
- الصيانة التى أجريت حتى تاريخه وخطة الصيانة.

**معايرة وتصحيح أخطاء الأجهزة:**

يجب معايرة أجهزة القياس المستخدمة فى المعامل قبل استخدامها وبعده طبقاً لبرنامج محدد. وكجزء من نظام الجودة فإن المختبر مطالب أن ينفذ برنامجاً لصيانة ومعايرة الأجهزة المستخدمة فى المعامل. ويجب مراجعة إجراءات الأمان للأجهزة .

ويجب توافر التعليمات الحديثة للعاملين المعينين بالمعمل عن استخدام وصيانة الأجهزة متضمناً أية أدلة متوفرة من قبل منتج الجهاز. إن كل مكون فى الجهاز المستخدم للاختبار والمعايرة والمؤثر فى النتائج يجب أن يتم تعريفه بطريقة فريدة ويجب الاحتفاظ بسجل له. ويجب على المعمل أن يكون لديه طرق وخطة معدة من أجل التعامل الآمن والنقل والتخزين والاستخدام والصيانة لأجهزة القياس لضمان الأداء الأمثل ولمنع التلوث والتدهور.

إن الأجهزة التى تتعرض لزيادة مفرطة فى الاستخدام أو التى يساء استخدامها أو التى تعطى نتائج مشكوك فيها أو التى تظهر عيباً أو تعطى دقة

خارج الحدود المحدودة يجب استبعادها من الخدمة ووضع ملصق عليها أو علامة وتخزن بشكل ملائم حتى يتم إصلاحها ويتم التأكد من أدائها الصحيح من خلال المعايرة وعلى المعمل أن يختبر تأثير العيب أو الحيود من الحدود المحددة على اختبارات أو معايرات سابقة وأن يعد طريقة عن "ضبط الأعمال غير المتوافقة".

يجب إعداد برنامج شامل لمعايرة أجهزة القياس فى المعامل بطريقة تضمن صلاحية البرنامج وقابلية التطبيق من خلال شهادات يحتفظ بها المختبر لمواد قياسية محلية أو دولية أو مواد مرجعية.وعندما لا يتوافر مثل تلك المواد مصحوبة بشهادات فإنه يمكن اختيار مادة اخرى ذات خواص وثبات مناسبين واستخدامها كمادة مرجعية فى المعمل.

**صيانة الأجهزة**

- على المعمل أن يبرم عقود صيانة سنوية للأجهزة التى يحوذها وخصوصا الكبيرة التى تتطلب قدرة فنية خاصة للإصلاح أو الضبط أو الصيانة الدورية، ويتطلب الأمر:
- وجود خطة للصيانة الدورية للأجهزة المستخدمة.
- تنظيف ومراجعة إجراءات الأمان للأجهزة .
- توفير قطع الغيار اللازمة.
- تجنب أى تلوث ممكن للأجهزة من استخدامات سابقة والتنظيف المستمر لها.
- حماية الأجهزة بتغطيتها بغطاء مناسب عندما تكون غير مستخدمة.
- على المعمل أن يكون لديه طرق وخطط معدة من أجل التعامل الآمن والنقل والتخزين والاستخدام والصيانة لأجهزة القياس لضمان الأداء الأمثل ولمنع التلوث والتدهور.
- يجب توافر التعليمات الحديثة والواضحة للعاملين المعينين بالمعمل عن استخدام وصيانة الأجهزة.
- يجب أن يتم تعريف كل مكون فى الجهاز المستخدم للاختبار والمعايرة والمؤثر فى النتائج بطريقة فريدة والاحتفاظ بسجل له.

**استراتيجية جمع العينات :**

يجب أن يتوافر بالمعمل استراتيجية لجمع العينات تحتوى على النقاط التالية تفصيليا:

- نوعية العينات التى يمكن جمعها.
- مكان جمع العينات.
- توقيتات جمع العينات.
- عدد العينات اللازم جمعها.
- البرنامج التفصيلى للإعداد لجمع العينات.
- خطوات العمل التفصيلية المستخدمة فى جمع العينات.
- متطلبات ضبط وتأكيد الجودة لجمع العينات.

**جمع العينات ومعالجتها**

إن الحصول على نتائج تحاليل كيميائية وبيولوجية صحيحة ودقيقة لمياه الشرب يتطلب الحصول على عينات ممثلة فإذا كان الجزء المستخدم فى التحاليل لا يمثل العينة الأصلية فإنه سيكون من الصعب أن تنسب النتيجة التحليلية إلى تلك الموجودة أصلاً مهما كانت جودة التحاليل التى أجريت أو مهما إجريت التحاليل بعناية. وربما تعتمد النتائج النهائية على الطريقة التحليلية المستخدمة ولكنها ستعتمد دائماً على طريقة أخذ العينات. وطريقة تجميع العينات هى دائماً مصدر للخطأ.

وهناك قواعد هامة يجب إتباعها عند تصميم وإعداد أو إتباع استراتيجية لجمع العينات منها على سبيل المثال:

أ. عدم افتراض أن كل العينات متجانسة حتى وإن بدت كذلك وعندما تكون العينة متواجدة فى اثنين أو أكثر من الأطوار الفيزيائية فإن توزيع المادة المراد قياسها ربما يتغير فى كل طور وربما كان من الملائم فصل الطورين ومعامله كل منهما كعينة منفصلة وبالمثل ربما كان من الملائم خلط الطورين معاً والعمل على تجانسهما فى طور واحد. وفى المواد الصلبة ربما يكون هناك تفاوتاً ملحوظاً فى تركيز المادة المراد قياسها إذا كان توزيع حجم الحبيبات للمادة الرئيسية يتفاوت كثيراً خلال فترة

زمنية حيث تترسب العينة. وربما كان من الملائم قبل أخذ العينة – إذا كان ذلك عملياً – خلط المادة للتأكد من أن توزيع حجم الحبيبات يمثل الحقيقة وبالمثل ربما يتفاوت توزيع تركيز المادة المراد تقديرها فى العينة الصلبة عندما تتعرض أجزاء من العينة لاجهادات مختلفة.

ب. يجب الأخذ فى الاعتبار عند تصميم استراتيجية أخذ العينات خواص المادة المراد تقديرها وربما كان من المهم الأخذ فى الاعتبار تطاير المادة وحساسيتها للضوء وتأثرها بالحرارة ونشاطها الكيميائي وكذلك اختبار الأجهزة وظروف التعبئة والتخزين. ويجب اختيار الأجهزة المستخدمة لأخذ العينات وطرق تجزئة العينة ونقلها وتحضيرها وحفظها واستخلاصها وذلك لتجنب أية تغيرات غير مقصودة فى طبيعة العينة والتى ربما تؤثر على النتائج النهائية.

ج. تتضمن الاستراتيجية المستخدمة لجمع العينات احتفاظ المسئول عن جمع العينة بسجل واضح للإجراءات المتخذة. وعندما تجمع أكثر من عينة من نفس المكان فربما يكون من المفيد أن يحتوى التوثيق على شكل توضيحي ليوضح مكان جمع العينة وذلك يجعل من السهل تكرار جمع العينات من نفس المكان إذا تطلب الأمر ذلك فى وقت لاحق، وكذلك ربما يساعد ذلك فى الوصول إلى استنتاجات من نتائج التحاليل.

وفى بعض الظروف على سبيل المثال عندما تجمع العينة لأغراض قانونية فإنه يجب أن تغلق عبوة العينة جيداً. بحيث لا تسمح بالحصول على جزء من هذه العينة دون فض الأختام وتأكيد الحالة الجيدة التى وجدت عليها الأختام هى جزء من تقرير التحاليل.

ويجب أن تخزن العينات بطريقة لا تسمح بالإضرار بالعاملين بالمعمل وتحافظ على تكامل العينة. ويجب الحفاظ على منطقة التخزين نظيفة وأن ترتب بحيث لا تسمح بأن تتلوث أو تتسبب فى تلوث أو تلف العبوة وأختامها. ويجب تجنب الظروف البيئية القاسية التى قد تغير من تكوين العينة على سبيل المثال فقدان المادة عن طريق التحلل أو الادمصاص

ويجب استخدام مستوى ملائم من الأمان يحد من وصول غير المخولين للعينات.

ويجب تدريب كل الفنيين المكلفين بالتعامل مع العينات تدريباً جيداً كما يجب على المختبر أن يكون لديه سياسة موثقة لاستقبال والحفاظ والتخلص من العينات ويجب أن يأخذ أسلوب التخلص الإرشادات السابق ذكرها فى الاعتبار.

ويجب على المعمل أن يكون لديه إجراءات لتسجيل كل البيانات والعمليات المتعلقة بأخذ العينات والتى تشكل جزءاً من التحاليل التى يجريها وهذه السجلات يجب أن تحتوى على الإجراءات المتبعة لأخذ العينات والتعرف على آخذ العينات والظروف البيئية (إذا كان لها علاقة) والتخطيطات أو الوسائل المكافئة للتعرف على موقع أخذ العينات وإذا اقتضت الضرورة الإحصائيات التى بنيت عليها طرق أخذ العينات. ويجب أن يكون لدى المعمل إجراءات لنقل واستقبال والتعامل والمحافظة والتخزين والتخلص من العينات متضمناً كل الشروط التى تحافظ على تكامل العينات المختبرة.

**إستراتيجية التحاليل:**

١. لابد من استخدام طرق تحاليل موثقة كما لابد أن تحتوي خطوات العمل في هذه الطرق علي المطلوب تطبيقه من خواص الأداء مثل مقياس الضبط (Precision) ومقدار الدقة (Accuracy) وحدة القياس ( Limit of detection).
٢. الفحص الدورى علي مقياس الضبط ومقدار الدقة وذلك باستخدام مواد مرجعية حيث تستخدم قيم القراءات لهذه المواد المرجعية في إنشاء رسومات الضبط البيانية.
٣. الاشتراك في اختبارات الكفاءة الخارجية.
٤. لابد من الأخذ في الاعتبار أن استخدام الطرق القياسية والأجهزة والتجهيزات المناسبة بواسطة عاملين مهرة لا يضمن بالضرورة أن يخرج المعمل دائما نتائج يمكن الاعتماد عليها. حتى العاملين من ذوي

الخبرة العالية يمكن أن تقع منهم أخطاء وفي هذه الحالة نجد أن خطوات العمل تكون خارج السيطرة. ولذلك يجب اتخاذ التدابير الكافية للحصول على نتائج صحيحة.

**المراجعة والتفتيش**

من المظاهر الهامة فى إدارة نظام الجودة فى تشغيل المعامل المراجعة والتفتيش على جودة اداء المعمل و اختبار فاعلية وكفاءة الإشراف ويجب إجراء ذلك بصورة دورية للتأكد أن الإشراف المتبع يفي بمتطلبات المعمل ومتطلبات مستويات الجودة. ويجب تناول المراجعة والتفتيش بحيث تتضمن قائمة مراجعة تفاصيل التحاليل والموضوعات الكيميائية بالمعمل والتى يجب فحصها خلال التفتيش على الجودة للتأكد من فاعلية الإشراف.

وعندما تؤدى نتائج التفتيش إلى شك أو أخطاء فى التشغيل أو فى صلاحية الاختبارات أو النتائج فإن على إدارة المعمل أن تتخذ الإجراءات التصحيحية الفورية والعمل على عدم تكرارها.

وعلى إدارة المعمل بمسئوليتها التنفيذية وبصورة دورية (مرة كل ١٢ شهر) وطبقاً لجدول زمني سبق إعداده وطريقة عمل محددة أن تجرى مراجعة لنظام الجودة ونشاطات الاختبار للتأكد من استمرار ملائمتها وفاعليتها ولإدخال اى تغيرات أو تحسينات ضرورية. ويجب أن تأخذ المراجعة فى الاعتبار التقارير من الرؤساء والقيادات المشرفة ونتائج التفتيش الحديث والإجراءات التصحيحية والوقائية والتقييم بواسطة هيئات خارجية ونتائج المقارنة بين المعامل واختبارات الكفاءة وأية تغير فى حجم ونوع العمل الجاري وردود الفعل من العملاء بما فى ذلك الشكاوى والعوامل الأخرى المتعلقة بالعمل مثل تسهيلات ضبط الجودة والموارد وتدريب الفنيين.