

# **ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΓΕΩΧΗΜΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ:**

**Τεχνικές ποσοτικής εκτίμησης σφαλμάτων από  
δειγματοληψία και ανάλυση και σημασία στην  
αποτίμηση αποτελεσμάτων**

**1. Εισαγωγή**

**2. Ορολογία σχετική με τον ποιοτικό έλεγχο αποτελεσμάτων περιβαλλοντικών γεωχημικών ερευνών**

**3. Τεχνικές υπολογισμού αξιοπιστίας μετρήσεων**

**4. Παραδείγματα υπολογισμού αξιοπιστίας μετρήσεων**

**5. Σημασία για την αποτίμηση αποτελεσμάτων περιβαλλοντικών γεωχημικών ερευνών**

# Στάδια εκτέλεσης περιβαλλοντικών γεωχημικών ερευνών

## 1. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ:

- Ιστορικό περιοχής
- Καθορισμός στόχων έρευνας

## 2. ΜΕΤΡΗΣΗ:

- Συλλογή δειγμάτων
- Προετοιμασία για χημική ανάλυση
- Χημική ανάλυση
- Υπολογισμός συγκέντρωσης στοιχείων/ενώσεων

## 3. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ:

- Εκτίμηση τυχαίων σφαλμάτων
- Εκτίμηση συστηματικών σφαλμάτων

## 4. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ:

- Σε συνάρτηση με τους στόχους έρευνας

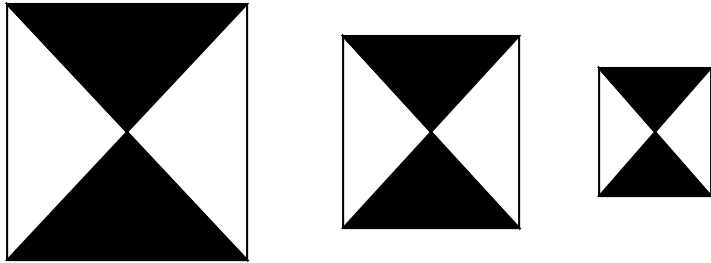
## Στόχοι περιβαλλοντικής γεωχημικής έρευνας

1. Σύγκριση με επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης ρύπων
2. Μελέτη διεργασιών γεωχημικής διασποράς
3. Χωροχρονικές μεταβολές ρύπανσης
4. Μελέτες σχέσης γεωχημικών παραμέτρων με άλλες παραμέτρους της βιόσφαιρας και γέωςφαιρας

# Ορολογία

• **Χονδρικό δείγμα (gross sample):** «Αντιπροσωπευτικό» κλάσμα που λαμβάνεται από το μητρικό υλικό

• **Μείωση του δείγματος (sample splitting):** Ελάττωση μάζας χονδρικού δείγματος με τεταρτημόρια ή μηχανικά συστήματα



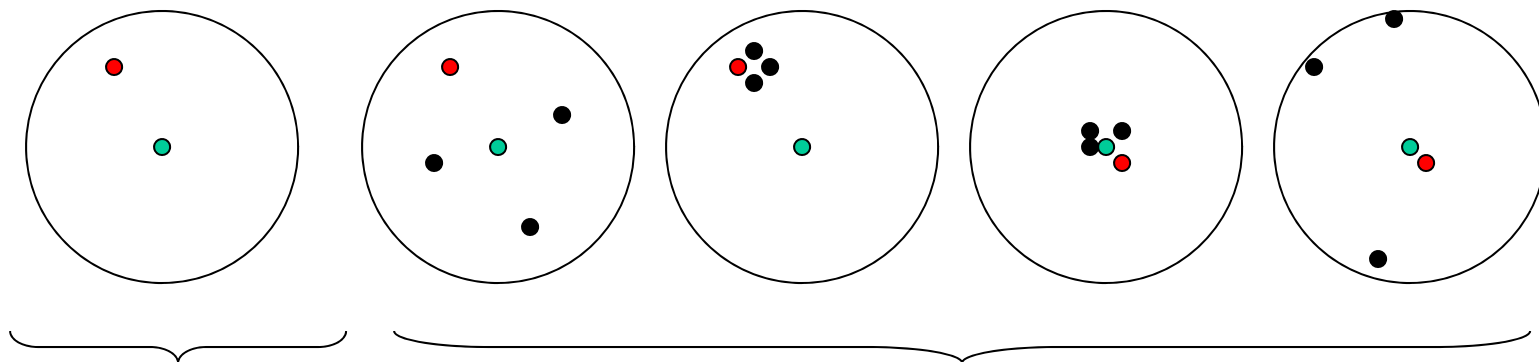
• **Εργαστηριακό δείγμα (laboratory sample):** Κλάσμα του χονδρικού δείγματος, κατάλληλο για ανάλυση

• **Αναλυτής (analyte):** Το προσδιοριζόμενο συστατικό σε μια ανάλυση

# Ορολογία

- **Αξιοπιστία αποτελεσμάτων μέτρησης (measurement uncertainty):** Το εύρος τιμών αποτελεσμάτων μέτρησης που περιέχει την πραγματική τιμή του αναλυτή με μεγάλη πιθανότητα.
- **Τυχαίο σφάλμα (random error):** Δικατευθυνόμενο σφάλμα, εξουδετερώνεται με αύξηση αριθμού μετρήσεων, προέρχεται από μη μόνιμες αιτίες.
- **Συστηματικό σφάλμα ή καθορισμένο (systematic error):** Μονοκατευθυνόμενο σφάλμα όσες φορές κι αν επαναληφθεί η μέτρηση, σταθερό για σειρά μετρήσεων, μπορεί να αποδοθεί σε συγκεκριμένες αιτίες.
- **Επαναληψιμότητα (precision) ή ακρίβεια -κατά ΕΛΟΤ:** Χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων μιας σειράς μετρήσεων. Εκφράζεται συνήθως με την τυπική απόκλιση,  $s$  (standard deviation). Οφείλεται σε τυχαίο σφάλμα.
- **Διακύμανση ή διασπορά ή μεταβλητότητα τιμών αποτελεσμάτων (variance):** Το τετράγωνο της τυπικής απόκλισης,  $s^2$
- **Ακρίβεια (accuracy) ή ορθότητα-κατά ΕΛΟΤ:** Το μέτρο εγγύτητας της πειραματικής τιμής προς την αληθινή τιμή. Η διαφορά μπορεί να οφείλεται σε τυχαίο ή συστηματικό σφάλμα.

# Απεικόνιση εννοιών αξιοπιστίας αποτελεσμάτων μέτρησης



**Μια μέτρηση**

**Σειρά μετρήσεων (μεθόδου)**

•Σφάλμα	●	Μεγάλο	Μεγάλο	Μεγάλο	Μικρό	Μικρό
•Επαναληψιμότητα		Άγνωστη	Φτωχή	Καλή	Καλή	Φτωχή
μεθόδου						
•Ακρίβεια		Άγνωστη	Καλή	Φτωχή	Καλή	Φτωχή
μεθόδου						
•Αξιοπιστία		Φτωχή	Φτωχή	Φτωχή	Καλή	Φτωχή
αποτελεσμάτων μεθόδου						

Πραγματική τιμή αναλυτή: ●

Αποτέλεσμα μέτρησης: ●

# Τεχνικές υπολογισμού αξιοπιστίας μετρήσεων

1. **Με βάση την ποσοτικοποίηση των σφαλμάτων από το αρχικό ως το τελικό στάδιο μέτρησης (“bottom up”)**
  - Τέσσερις τύποι σφαλμάτων: Τυχαία και συστηματικά από δειγματοληψία και ανάλυση
  - Πηγές σφαλμάτων: Δειγματοληψία (μόλυνση, λάθη αρίθμησης κλπ.)
    - Προπαρασκευή (κοσκίνισμα, κονιοποίηση κλπ.)
    - Χημική ανάλυση (ζύγιση, ογκομέτρηση, βαθμονόμηση κλπ.)
  - Ολική αξιοπιστία από άθροιση των τιμών διακύμανσης από κάθε στάδιο
  - **Τυχαία αναλυτικά σφάλματα (επαναληψιμότητα,  $\rho$ )** ποσοτικοποιούνται με χρήση της τυπικής απόκλισης ( $s$ ) σειράς επαναλαμβανόμενων μετρήσεων
  - $\rho = 100 \cdot 2s / \text{μέση τιμή}$



## Παράδειγμα υπολογισμού επαναληψιμότητας

	Ανάλυση 1	Ανάλυση 2	Ανάλυση 3	Ανάλυση 4
U (μg l <sup>-1</sup> )	4	8	2	6

Μέση τιμή μετρήσεων:  $\bar{x} = \Sigma x / n = (4 + 8 + 2 + 6) / 4 = 5 \text{ } \mu\text{g} / \text{l}$

Τυπική απόκλιση:  $s = \sqrt{\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{5} = 2.236 \text{ } \mu\text{g} / \text{l}$

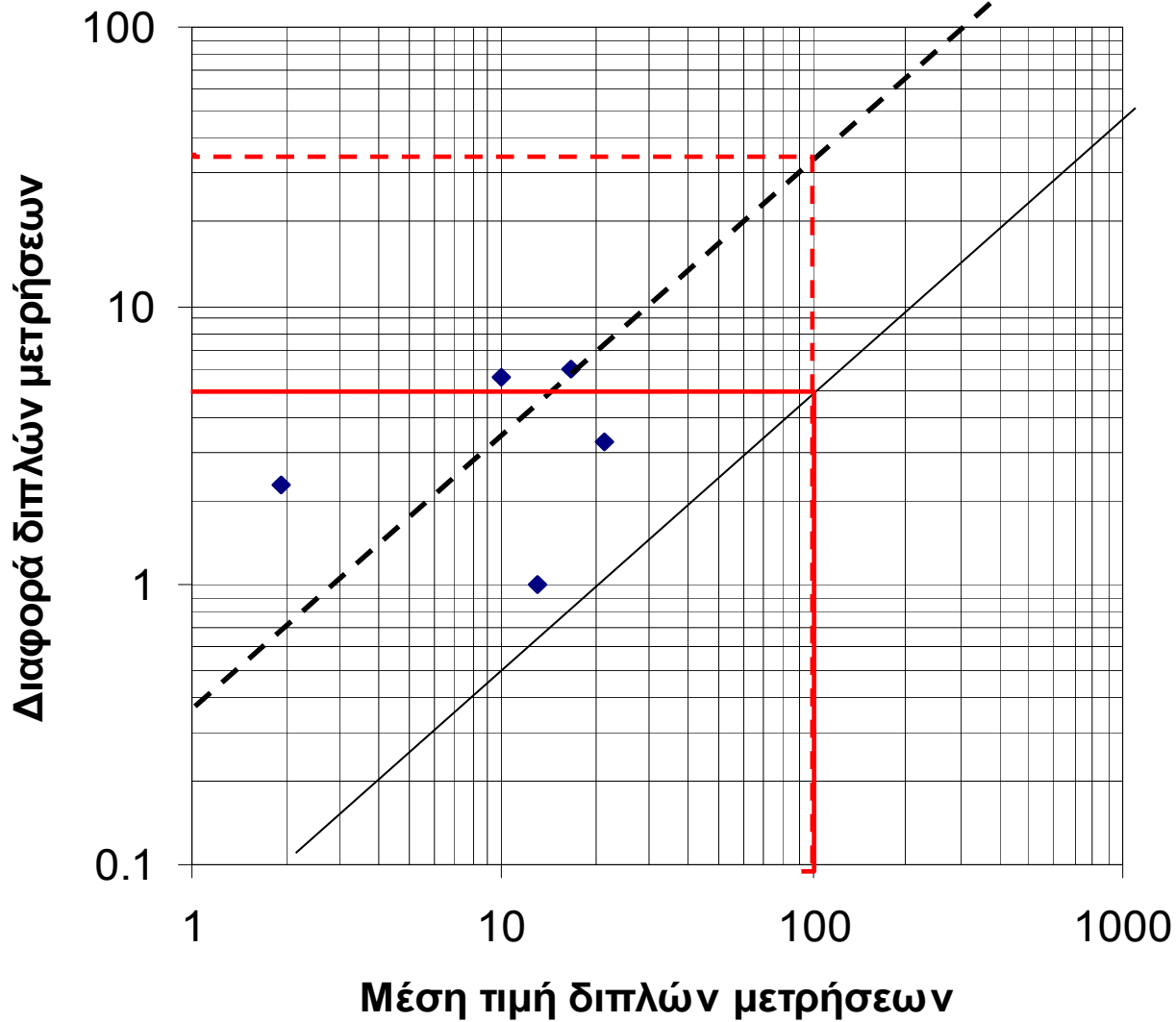
Επαναληψιμότητα:  $p = 100 \cdot 2s / \bar{x}$   
 $= 200 * 2.236 / 5 = 103\% \text{ (Φτωχή)}$

## Παράδειγμα υπολογισμού επαναληψιμότητας βάση διπλών αναλυτικών δειγμάτων

Υπολογισμός επαναληψιμότητας μιας αναλυτικής μεθόδου (analytical precision) για τον προσδιορισμό συγκέντρωσης As σε 50 δείγματα ιζημάτων ρεμάτων. Για το σκοπό αυτό εκτελούμε διπλές αναλύσεις (A1, A2) σε  $n = 5$  τυχαία επιλεγμένα δείγματα (10% του συνόλου των δειγμάτων)

ΔΕΙΓΜΑ	A1 As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	A2 As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Μέση τιμή	Διαφορά $d$ (A1-A2)	$ d $
Δ3	3.1	0.8	1.95	2.3	2.3
Δ9	13.5	12.5	13	1.0	1.0
Δ26	13.7	19.7	16.70	-6.0	6.0
Δ38	12.8	7.2	10	5.6	5.6
Δ47	22.9	19.6	21.55	3.3	3.3

# Γράφημα επαναληψιμότητας 10%

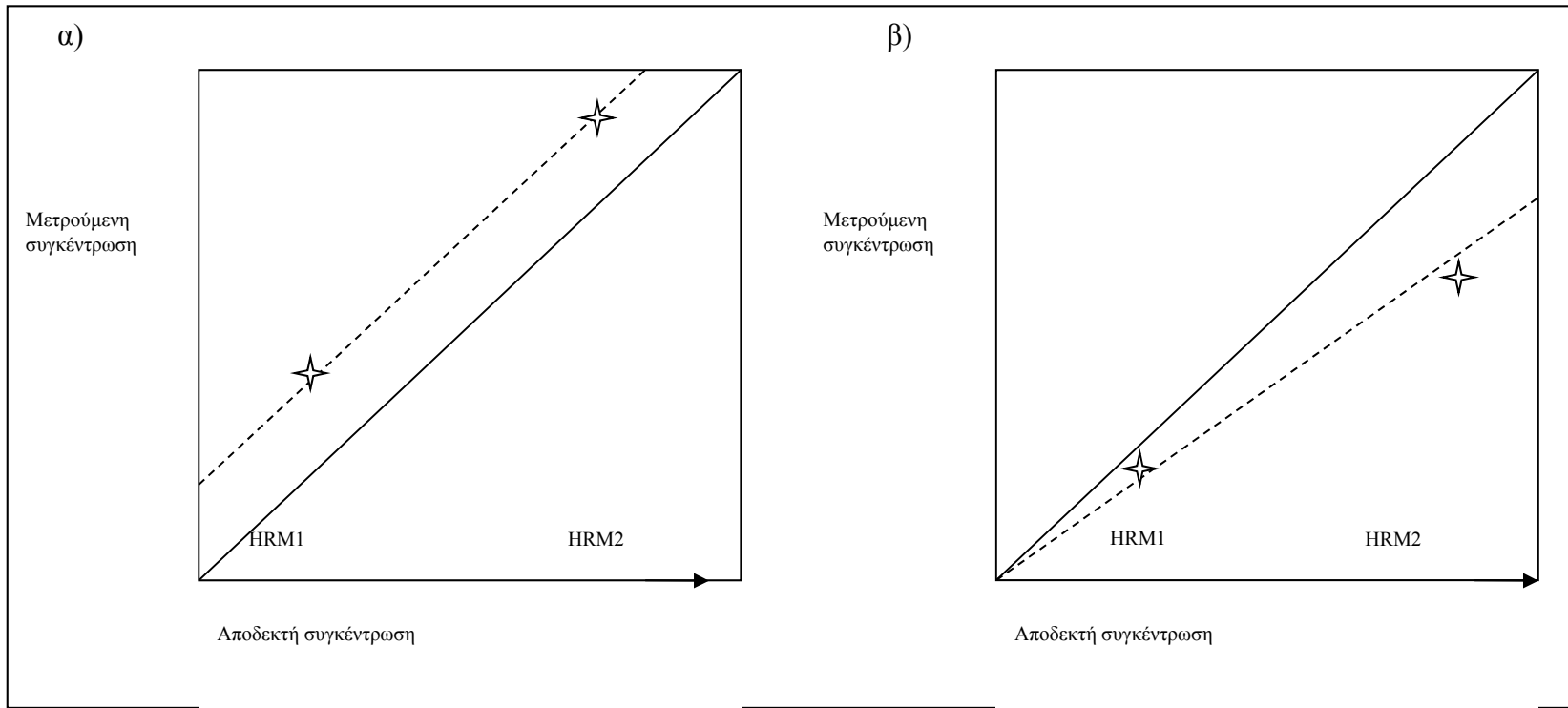


$$P = 2s = 64\%$$

# Τεχνικές υπολογισμού αξιοπιστίας μετρήσεων

- **Συστηματικά αναλυτικά σφάλματα (απόλυτη ακρίβεια)** υπολογίζονται με ανάλυση πιστοποιημένων δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης αναλύτη (Certified Reference Materials, CRMs)
- Χαρακτηριστικά CRMs: Διαθεσιμότητα σε ποσότητα, σταθερότητα συγκέντρωσης αναλυτή σε διάφορες συνθήκες, ομοιογένεια, αποδεκτή τιμή συγκέντρωσης αναλυτή από πλήθος αναλύσεων
- Οργανισμοί παραγωγής και διάθεσης CRMs: USGS, NIST, BCR κλπ. – περιοριστικός παράγοντας κόστους
- Εναλλακτική χρήση House Reference Materials (HRMs): Ειδικά παρασκευασμένα - καλά ομογενοποιημένα δείγματα που έχουν αναλυθεί πολλές φορές και θεωρούνται γνωστής συγκέντρωσης
- Σε κάθε αναλυτική σειρά απαιτούνται τουλάχιστο 2 HRMs αντιπροσωπευτικά του υλικού της μήτρας και του εύρους συγκέντρωσης του αναλυτή

# Υπολογισμός συστηματικών αναλυτικών σφαλμάτων



Απεικόνιση εξακρίβωσης συστηματικών σφαλμάτων με χρήση δύο δειγμάτων αναφοράς (HRM1, HRM2). α) σταθερό σφάλμα για όλο το εύρος συγκεντρώσεων (translational bias), β) μεταβαλλόμενο σφάλμα στο εύρος συγκεντρώσεων (rotational bias).

# Τεχνικές υπολογισμού αξιοπιστίας μετρήσεων

## 2. Μέσω δια-εργαστηριακών ασκήσεων (“top down”)

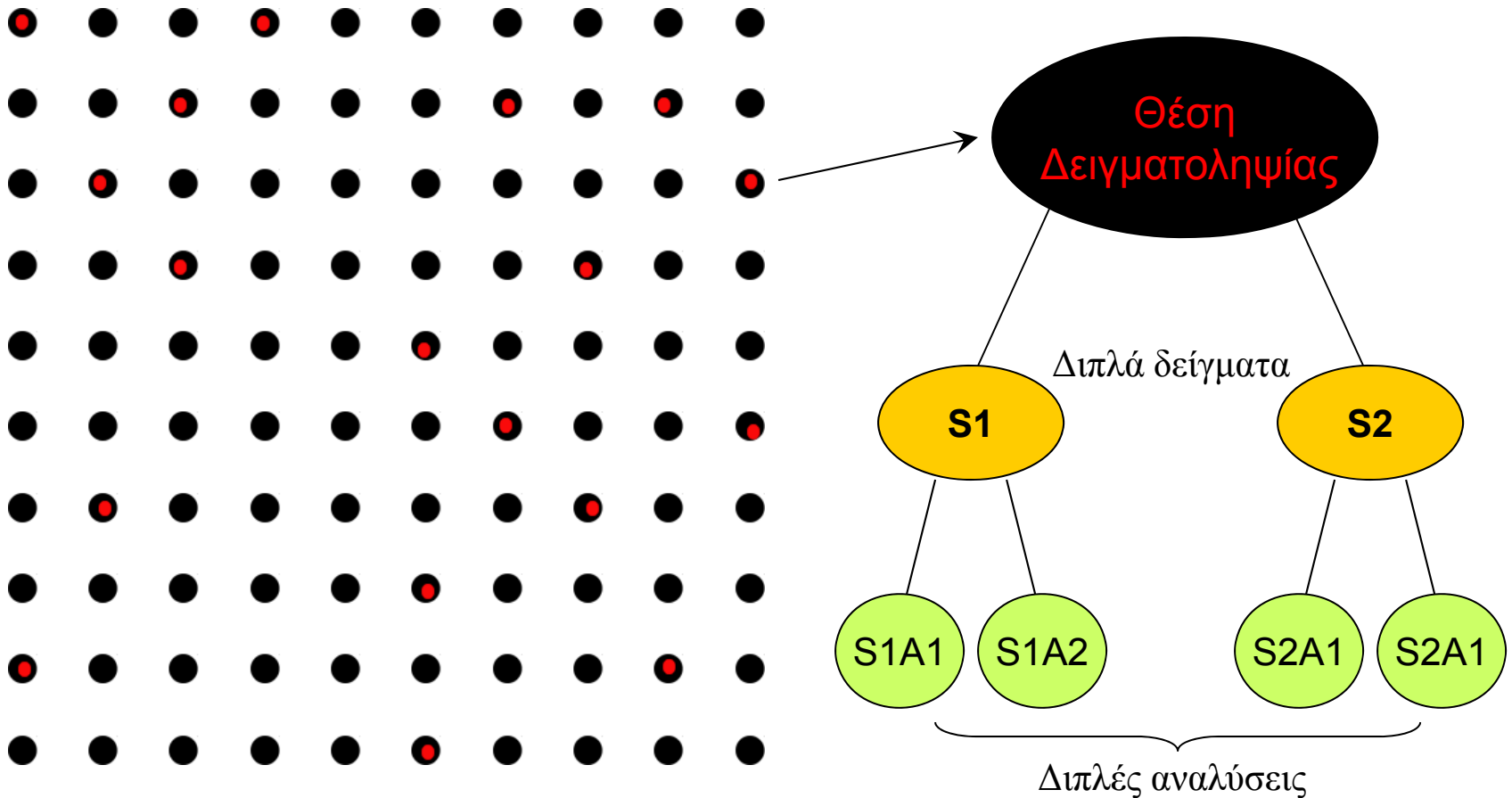
- Διαφορετικά εργαστήρια ( $n > 8$ ) συλλέγουν και αναλύουν δείγματα με χρήση ενός κοινού πρωτοκόλλου (collaborative trial) ή με χρήση πρωτοκόλλων της επιλογής τους (proficiency test)
- Η αξιοπιστία των μετρήσεων υπολογίζεται από το εύρος διασποράς των αποτελεσμάτων των εργαστηρίων
- Συνήθως μεγαλύτερη η αβεβαιότητα που υπολογίζεται με αυτή τη μέθοδο
- Πιθανότητα υποεκτίμησης με τεχνική (1) λόγω παράβλεψης πηγών σφαλμάτων
- Μειονέκτημα τεχνικής (2), η πιθανότητα συστηματικού σφάλματος λόγω κοινής βαθμονόμησης αναλυτικών οργάνων

## Παράδειγμα υπολογισμού αξιοπιστίας μετρήσεων

- Εφαρμογή σε μετρήσεις Pb στο έδαφος για την εκτίμηση επικινδυνότητας χρήσης γης (Σύγκριση με επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης Pb στο έδαφος).
- Συλλογή δειγμάτων επιφανειακού εδάφους βάση κανονικού τετραγωνικού κανάβου
- Υπολογισμός τυχαίων σφαλμάτων από δειγματοληψία και ανάλυση και συστηματικών σφαλμάτων κατά την ανάλυση
- Συλλογή διπλών δειγμάτων και ανάλυση εις διπλούν για εκτίμηση τυχαίων σφαλμάτων

# Διπλά δείγματα εδάφους

- **ΠΟΣΑ**; Συλλογή διπλών δειγμάτων σε ποσοστό  $\geq 10\%$  των θέσεων
- **ΠΟΥ**; Απόσταση μεταξύ διπλών δειγμάτων αντιπροσωπευτική του σφάλματος εντοπισμού της θέσης





# Στατιστική ανάλυση διακύμανσης τιμών (ANOVA)

• Διαχωρισμός ολικής διακύμανσης των τιμών των αποτελεσμάτων ( $s^2_{\text{total}}$ ) σε τρία κλάσματα:

- Λόγω γεωχημικής διασποράς ( $s^2_{\text{geochem}}$ ) - Διαφορές μεταξύ θέσεων δειγματοληψίας

- Λόγω τυχαίων σφαλμάτων δειγματοληψίας ( $s^2_{\text{samp}}$ ) - Διαφορές μεταξύ διπλών δειγμάτων

- Λόγω τυχαίων σφαλμάτων κατά την ανάλυση ( $s^2_{\text{anal}}$ ) - Διαφορές μεταξύ διπλών αναλύσεων

$$S^2_{\text{total}} = s^2_{\text{geochem}} + s^2_{\text{samp}} + s^2_{\text{anal}}$$

Αξιοπιστία μετρήσεων (uncertainty):  $u = s_{\text{meas}} = \sqrt{(s^2_{\text{samp}} + s^2_{\text{anal}})}$

“Διεσταλμένη” Αξιοπιστία (expanded uncertainty):  $U = 2s_{\text{meas}}$

Σχετική αξιοπιστία:  $U\% = 200 s_{\text{meas}} / \text{μέση τιμή}$

# Υπολογισμοί ANOVA με το πρόγραμμα ROBAN

•Λειτουργεί σε περιβάλλον windows

1. Εισαγωγή δεδομένων - αποτελέσματα των μετρήσεων σε 4 στήλες:

S1A1    S1A2    S2A1    S2A2

2. Επιλογή

# sites, # replicate samples per site, # replicate analyses per sample

3. Οι υπολογισμοί ANOVA εγγράφονται αυτόματα και εμφανίζονται σε γραφήματα πίττας

S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
155.6	156	173.2	170
201.2	184.8	163.2	161.2
139.2	142	229.2	222
389	408	754	812
187	191	124	121
314.4	316.8	231.2	226.4
462	528	848.4	859.2
286.8	288	492.4	490.4
176.4	184.8	232	238
157.2	151.6	121.2	120.4
264	277.6	266	264.8
447.2	450	374	371.2
372.8	373.6	392.4	379.6
113.6	116.4	85.2	83.2
586.4	583.2	528.4	418.8
209.6	178.8	137.2	145.2
271.2	256	284.4	299.6
113.2	114.8	127.2	120.4

- Μετρήσεις Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) σε επιφανειακό έδαφος, σε 18 θέσεις δειγματοληψίας, με λήψη διπλών δειγμάτων ανά θέση και εκτέλεση διπλών αναλύσεων ανά δείγμα.

- Οπτικός έλεγχος των τιμών δείχνει:

- καλή επαναληψιμότητα στην ανάλυση,

- μέτρια επαναληψιμότητα στη δειγματοληψία και

- μεγάλη γεωχημική διακύμανση

# Αποτελέσματα ANOVA

Μέση τιμή  
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

--element 1

Classical results: Mean = 289.1001

Sums of squares are - 1989270.4 365656.5 11331.401

Sigma values(geochem, sampling, analysis)- 155.484 99.999 17.742

Percent variance(geochem, sampling, analysis)- 70.09 28.99 0.91

sigma (total)- 185.715

Robust results:

mean= 273.9382

Sigma values(geochem, sampling, analysis)- 154.789 56.967 6.662

Percent variance(geochem, sampling, analysis)- 87.93 11.91 0.16

sigma (total)- 165.073

Τυπικές  
αποκλήσεις  
των τριών πηγών  
διακύμανσης  
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

% Κλάσμα  
διακύμανσης  
κάθε πηγής

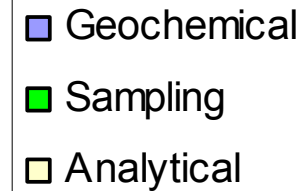
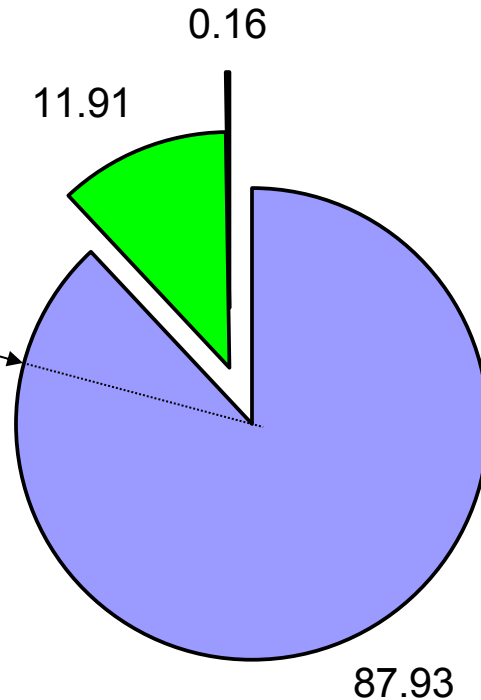
Ολική  
διακύμανση  
τιμών  
μετρήσεων

# Παρουσίαση αποτελεσμάτων ANOVA

$$u = s_{\text{meas}} = \sqrt{(s_{\text{samp}}^2 + s_{\text{anal}}^2)} = 57.36 \mu\text{g g}^{-1}$$

$$U\% = 200 s_{\text{meas}} / \text{μέση τιμή} = 41.87\%$$

Μέγιστη  
αποδεκτή  
αβεβαιότητα  
μετρήσεων  
(20% ολικής)



## Παρατηρήσεις επί της μεθόδου

- Αν η υπολογιζόμενη διακύμανση λόγω σφαλμάτων μέτρησης υπερβαίνει το 20% τις ολικής διακύμανσης των τιμών, απαιτείται βελτίωση της μεθόδου μέτρησης
- Ο διαχωρισμός των κλασμάτων διακύμανσης λόγω δειγματοληψίας και ανάλυσης επιτρέπουν την αναγνώριση του προβληματικού σταδίου μέτρησης
- Περαιτέρω πηγές αβεβαιότητας μπορούν να αναγνωριστούν με χρήση διπλών μετρήσεων στο σχετικό υποστάδιο (π.χ. Συντήρηση δειγμάτων)
- Σφάλματα στη λήψη χονδρικών δειγμάτων μπορούν να βελτιωθούν με αύξηση ποσότητας δείγματος
- Αναλυτικά σφάλματα βελτιώνονται με βελτίωση της αναλυτικής μεθόδου
- Ελάττωση της διακύμανσης λόγω μέτρησης κάτω του ποσοστού 1% επί της ολικής διακύμανσης δεν αποδίδει οφέλη ανάλογα του κόστους

## Περιορισμοί της μεθόδου

1. Στατιστικοί περιορισμοί:

Διακυμάνσεις ανεξάρτητες μεταβλητές, κανονική κατανομή σφαλμάτων

2. Απαιτούμενος αριθμός διπλών μετρήσεων  $\geq 8$  για αξιόπιστα αποτελέσματα -> κόστος

3. Αδυναμία υπολογισμού συστηματικών σφαλμάτων

## Υπολογισμός συστηματικών σφαλμάτων από την ανάλυση

- Ανάλυση σειράς πιστοποιημένων δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης αναλυτή (certified reference materials - CRM) μαζί με τα προς ανάλυση δείγματα -> συστηματικά σφάλματα αναλυτικής μεθόδου
- Τα πιστοποιημένα δείγματα πρέπει να είναι ανάλογης σύνθεσης και οι συγκεντρώσεις του αναλυτή σε αυτά να είναι ανάλογες της συγκέντρωσής του στα δείγματα
- Χρήση t-test για αναγνώριση σημαντικής συστηματικής διαφοράς για κάθε πιστοποιημένο δείγμα [ $t = (x - \mu) / s \sqrt{1/n}$ ]



# Εναλλακτικές μέθοδοι για υπολογισμό αξιοπιστίας μετρήσεων

1. Δια-εργαστηριακές ασκήσεις δειγματοληψίας και ανάλυσης:

- υπολογισμός συνολικής αξιοπιστίας από δειγματοληψία και ανάλυση
- τυχαία και συστηματικά σφάλματα
- δυνατότητα διαχωρισμού τυχαίων σφαλμάτων με κατάλληλη πειραματική διάταξη
- αύξηση κόστους

2. Θεωρητικό μοντέλο πρόγνωσης ποιότητας μετρήσεων:

- Παραμετρικό μοντέλο όπου η τυπική απόκλιση υπολογίζεται σε συνάρτηση με τη μάζα του δείγματος, την κοκκομετρία, το σχήμα των κόκκων του δείγματος, τη συγκέντρωση του αναλυτή ανά κόκκο δείγματος, την αποληψιμότητα της χημικής μεθόδου
- Δυσκολία προσδιορισμού των απαιτούμενων παραμέτρων με ακρίβεια
- Χρήσιμο για βελτιώσεις μεθοδολογίας και υπολογισμό απαιτούμενης μάζας χονδρικού δείγματος

## Γεωστατιστική και αξιοπιστία μετρήσεων

3. Χρήση γεωστατιστικής μεθόδου για υπολογισμό συγκεντρώσεων σε θέσεις όπου δεν έχουν ληφθεί χονδρικά δείγματα (interpolation) -> αποτελεί βάση γεωχημικής χαρτογράφησης

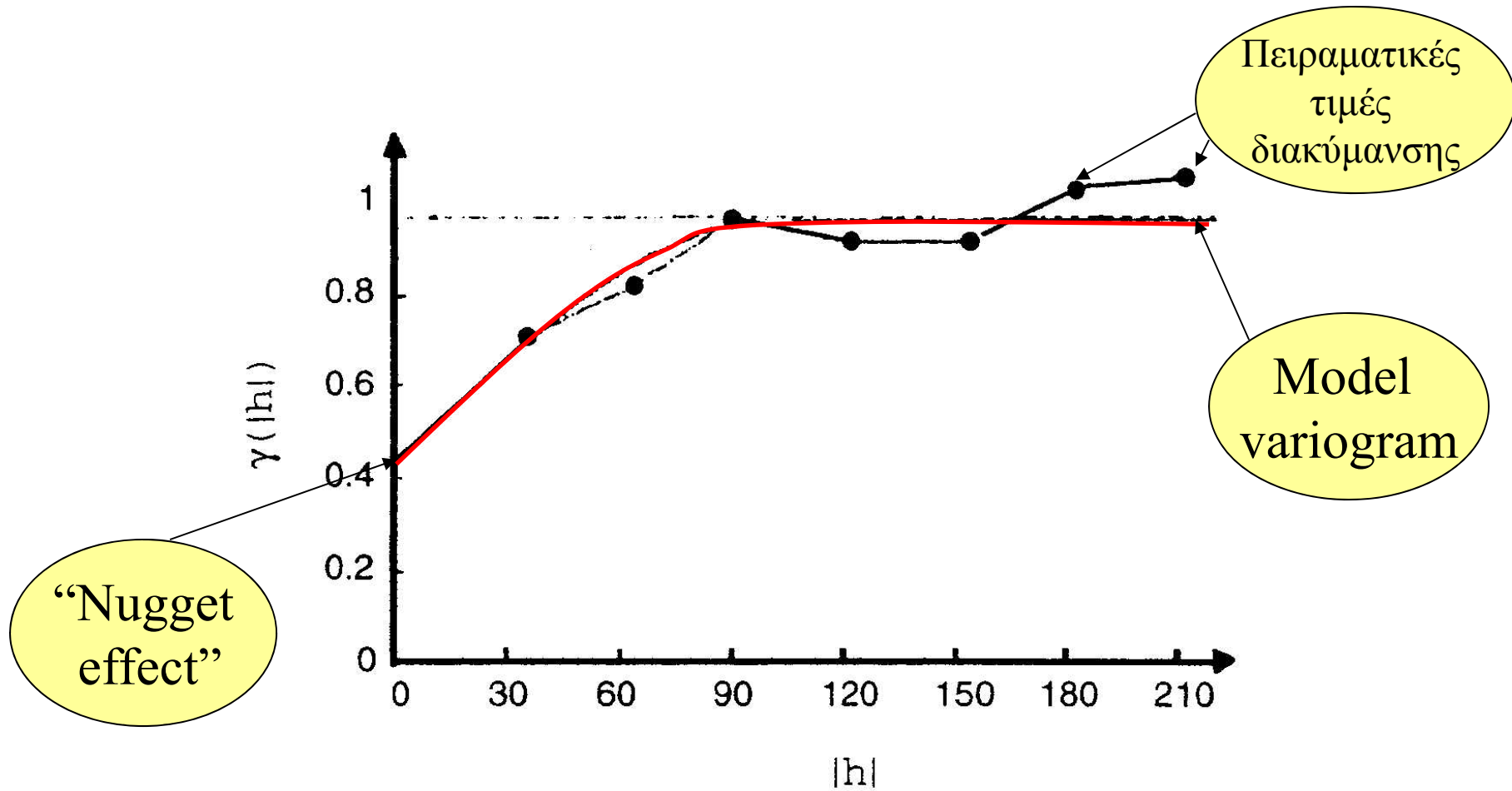
Βασική αρχή: Η διακύμανση των τιμών μεταξύ δύο θέσεων δειγματοληψίας είναι ανάλογη με την μεταξύ τους απόσταση -> Η σχέση μοντελοποιείται για ζεύγη τιμών διαφορετικών αποστάσεων και απεικονίζεται στο βαριόγραμμα (variogram)

Η τιμή της διακύμανσης σε μηδενική απόσταση (nugget effect) αντιστοιχεί σε τυχαία σφάλματα των μετρήσεων -> μέτρο αξιοπιστίας

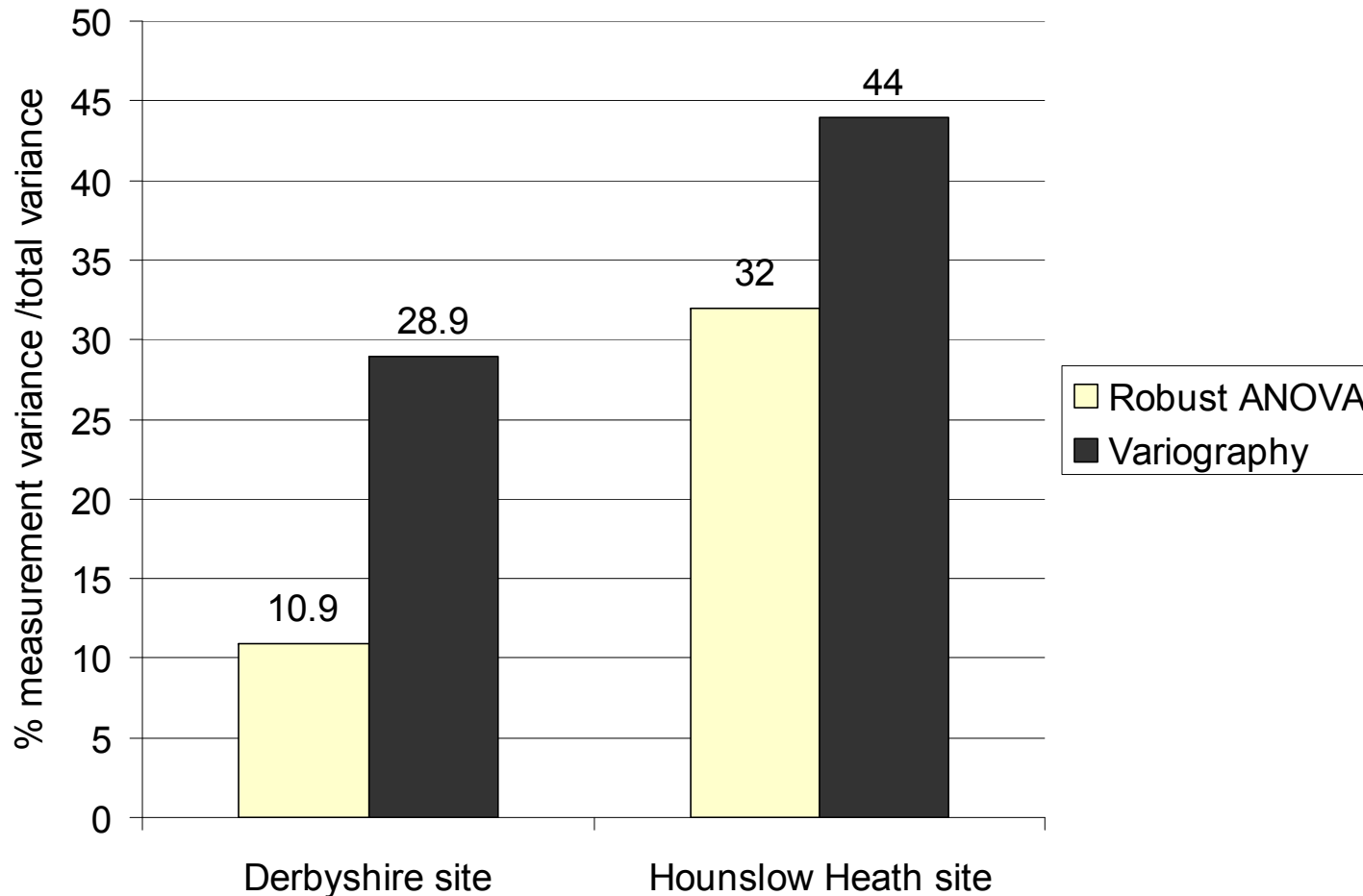
Συγκρίσιμες τιμές αξιοπιστίας με μέθοδο ANOVA

Απαιτεί μεγάλο πλήθος μετρήσεων  $>100$  και ομογενή κατανομή θέσεων δειγματοληψίας στο ύπαιθρο για σαφές βαριόγραμμα

# Variogram

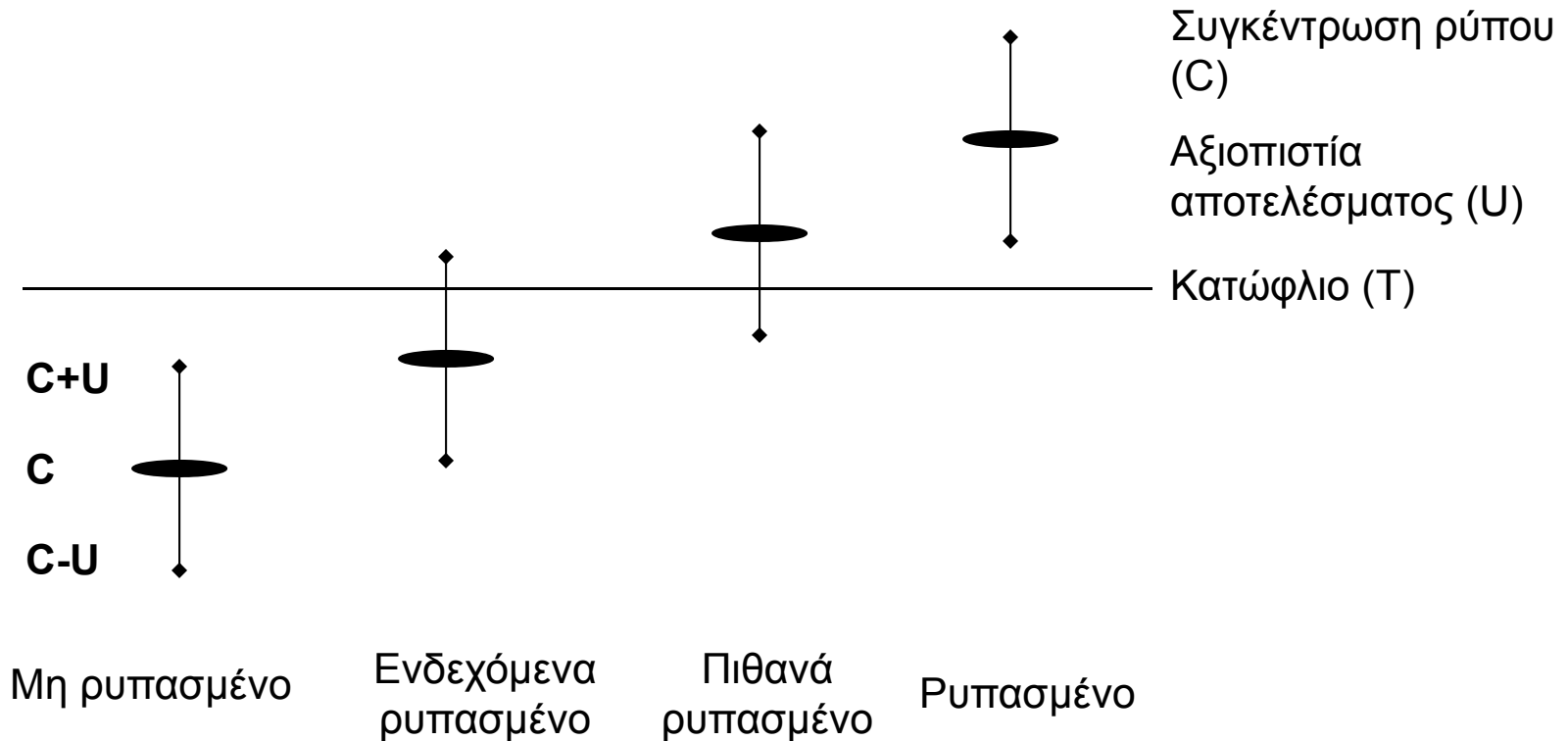


# Σύγκριση μεθόδου ANOVA και βαριογράμματος για υπολογισμό διακύμανσης μετρήσεων

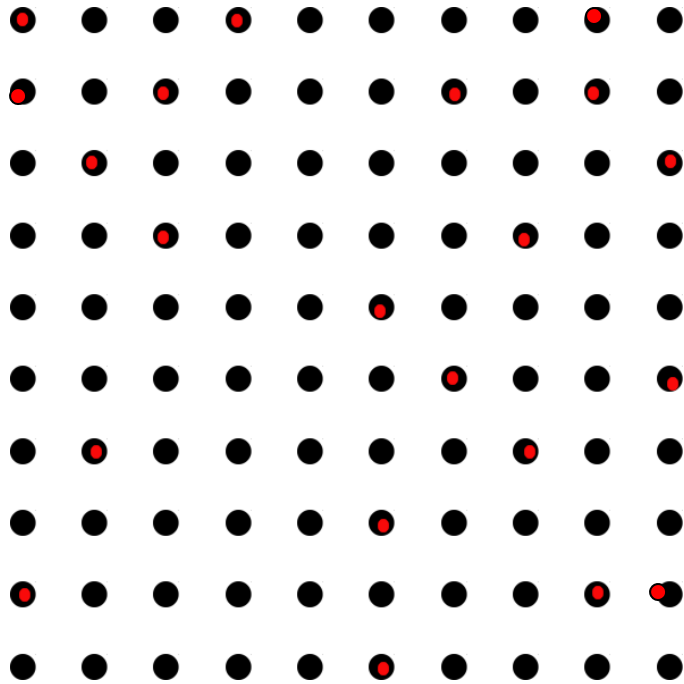


# Σημασία για την γεωχημεία περιβάλλοντος

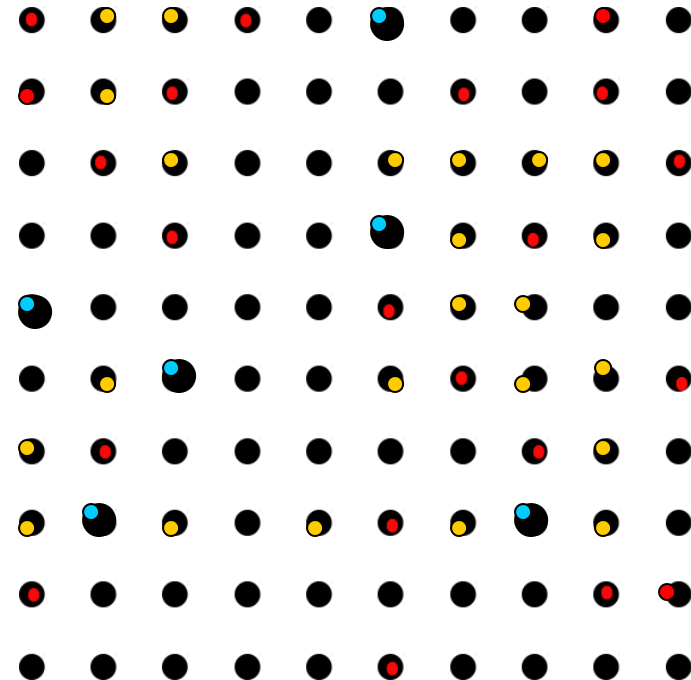
## 1. Σύγκριση με επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης ρύπων-κατάταξη μολυσμένου εδάφους



# Ταξινόμηση ρυπασμένου εδάφους - Κατώφλιο 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ Pb



- $> 500 \mu\text{g g}^{-1}$  Pb - Ρυπασμένο
- $< 500 \mu\text{g g}^{-1}$  Pb - Μη Ρυπασμένο



- $> 557.36 \mu\text{g g}^{-1}$  Pb - Ρυπασμένο
- 500 - 557.36  $\mu\text{g g}^{-1}$  Pb - Πιθανά Ρυπασμένο
- 442.64 - 499.99  $\mu\text{g g}^{-1}$  Pb - Ενδεχόμενα Ρυπασμένο
- $< 442.64 \mu\text{g g}^{-1}$  Pb - Μη Ρυπασμένο

## Σημασία για την γεωχημεία περιβάλλοντος

### 2. Μελέτη διεργασιών γεωχημικής διασποράς- Χωροχρονικές μεταβολές ρύπανσης

- Ποιοτικός προσδιορισμός παρά ποσοτικός
- Σημασία οι σχετικές μεταβολές παρά οι απόλυτες -> Μεγαλύτερη σημασία προσδιορισμού τυχαίων σφαλμάτων παρά συστηματικών
- Χρήση γεωστατιστικών μεθόδων για χαρτογράφηση ρύπανσης

### 4. Μελέτες σχέσης γεωχημικών παραμέτρων με άλλες παραμέτρους της βιόσφαιρας και γεώσφαιρας

- Η αξιοπιστία των τελικών αποτελεσμάτων εξαρτάται από την αξιοπιστία των επι μέρους μετρήσεων κάθε παραμέτρου

## Βιβλιογραφία

1. M H Ramsey and S L R Ellison (eds.) Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches Eurachem (2007)*. ISBN 978 0 948926 26 6. Available from the Eurachem secretariat
2. Ramsey, M.H. (1998) Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *JAAS*, **13**, 97-104.
3. Ramsey, M. H., Argyraki, A. (1997) Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *The Science of the Total Environment*, **198**, 243-257.
4. Markert, B. (Ed) (1994) *Environmental sampling for trace analysis*, VCH, Weinheim.
5. Issaks, E.H. and Srivastava, R.M. (1989) *Applied Geostatistics*, Oxford University Press, Oxford.