

الفصل الثالث

ارشادات ودلائل تقييم اداء طرق تحليل المبيدات من خلال الدراسات المشتركة
في مركز سيباك CIPAC .

- * مقدمة Introduction
- * هدف دلائل وثيقة CIPAC في تحليل المبيدات .
- * اختيار الطرق للدراسات المنسقة والمتراطة والمشاركة Choice
- * التجارب والاختبارات الأولية Pilot trial
- * التجربة المشتركة الكاملة Full collaborative trial
- * تحديد وتطوير المعامل Recruitment of laboratories
- * التحضير والتجهيز للتجربة المشتركة Preparation
- * تعليمات عن اداء التحليل Instructions for the performance of the analysis
- * توزيع العينات Dispatch of samples
- * التحليل الاحصائي للنتائج Statistical treatment of results
- الحسابات الأولية Preliminary calculations
- حساب r التكرارية R , repeatability دوام اعطاء نفس النتائج Reproducibility
- العلاقة الوظيفية بين r (أو R) و x
- تقييم نتائج التحليل الاحصائي Evaluation of the statistical results
- * تمثيل بيانات الدقة Presentation of precision data
- * استخدام بيانات الدقة Utilization of precision data
- * قبول Acceptability of R, r
- * التقرير النهائي Final report
- * تذييل .
- * المراجع References

★ ★ ارشادات ودلائل تقييم اداء طرق تحليل المبيدات من خلال الدراسات المشتركة في مركز سيك Cipac .

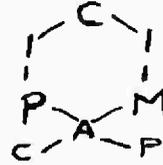
* * *

* مقدمة Introduction :

ما دعانى الى كتابة هذا الموضوع ايمانى بأن كثير من الزملاء الباحث لا يعلمون الا اليمير عن هيئة السيكا « CIPAC » التى تعنى بوضع الطرق القياسية لتحليل المبيدات وهذا الاختصار معناه "Collaborative international pesticides analytical council limited" اللجنة الدولية المحدودة المشتركة لتحليل المبيدات ... ويتبعها اللجنة الدولية لطرق تحليل المبيدات CIMAP

Commission Internationale des méthodes d'analyse des pesticides

والعلامة المميزة للهيئة واللجنة على النحو التالى :



وقد اعدت هذه الورقة بناء على طلب رابطة « GIFAB » وهى اختصار المجموعة الدولية للروابط القومية لصناع المنتجات الزراعية اعدت من اجل بواسطة :

P. Baker (ICI Agrochemicals, Yalding, Kent, England).

N.C. Franklin and K. Pavel (Bayer AG, Pflanzerschutz,

Leverkusen, Fed. Rep. of Germany).

" International Group of national Associations of Manufacturers of Agrochemical Products"

وفى هذا المقام اود الاشارة الى قيام وانشاء هيئة مصرية تضطلع بمسئولية التوعية بمخاطر المبيدات تضم بين عضويتها معظم الشركات العالمية وممثليها فى مصر واساتذة جامعات وممثلى وزارة الزراعة المصرية والمعمل المركزى للمبيدات والعضوية مفتوحة امام اى مشتغل فى مجال المبيدات ومكافحة الآفات وكذلك هيئات القطاع الخاص ومثلى التجار والموزعين ومصانع المستحضرات الحكومية والأهلية .

ونأمل ان تجد الجمعية دورا للتعاون وتلقى الاسهامات المادية والمعنوية من جهاز شئون البيئة المصرى وغيرها من الهيئات المماثلة الدولية . يمكن الرجوع لهذه الجمعية عند حدوث منازعات بين الشركات وبعضها أو بينها وبين وزارة الزراعة والهدف واحد ألا وهو حماية الانسان والبيئة المصرية من خطر واضرار هذه السموم وترشيد استخدامها باسلوب آمن وفعال .

من المؤسف ان هذه الجمعية المعنية مباشرة بامور المبيدات وخطورها البيئية تلقى مقاومة شديدة وغير شريفة من عناصر كثيرة لا تتسم بالمسئولية هدفها افشال دورها المطلوب تحقيقا لأهواء شخصية ولا سبيل الا بتخليص هذه المهنة من الدخلاء والغير مقدرين لخطورتها . لذلك كان من الضروري ان اضع امام القارئ الكريم معلومات كافية عن الجمعية المصرية للمنتجين والمشتغلين والمتعاملين مع المبيدات فى مصر ...

فى الاجتماعات التمهيدية والتحضيرية لتأسيس هذه الجمعية طرحت العديد من التصورات وبناء عليها تم تحديد مبدئى للقرض من انشاء الجمعية والاهداف المرجوة منها على النحو التالى :

العمل على تشجيع الانتاج الامثل للاغذية والالياف من خلال خلق الحماية المناسبة للمحاصيل التى تعالج بالكيماويات الزراعية .

* زيادة الوعى العام والخاص للمشتغلين والمتعاملين والمستهلكين للكيماويات الزراعية .

* التنظيم والتنسيق والدفاع عن المصالح المشتركة لاعضاءها العاملين فى مجال الكيماويات الزراعية وحمايتها .

* وضع الاسس والقواعد العلمية والفعلية ونقل الخبرات المتاحة فى عالمنا المعاصر لنهج افضل السبل فى انتاج ونقل وتعبئة وانتقال الكيماويات الزراعية بصورة امنة ودقيقة وعلمية بما يكفل حماية الانتاج الزراعى بصفة عامة ووفقا للقوانين واللوائح والنظم الوطنية والمعايير الدولية .

* نشر الوعى على تفهم طبيعة الكيماويات الزراعية وضرورات استخدامها وفضل طرق الاستعمال لتنمية الثروة الزراعية والتصدى للممارسات الخاطئة وغير القانونية والمخطورة فى مجال الانتاج والتداول والاستعمال للكيماويات الزراعية .

* المساهمة وتقديم المعونة المادية والفنية لتدريب المهتمين والمتعاملين بالكيماويات الزراعية بغرض حماية وتنمية الثروة الزراعية .

* احترام حقوق الملكية الصناعية وبراءات الاختراع محليا ودوليا فى مجال الكيماويات الزراعية من اجل استمرارية التقدم العلمى .

بعد عدة اجتماعات تبلورت الفكرة وتم التأسيس واخذت الجمعية الاسم الرسمى والوثائق وتكون مجلس الادارة .

الجمعية المصرية
للمنتجين والمشتغلين بالكيمائيات الزراعية

« إيبا »

"EAAPA"

المشهرة بوزارة الشؤون الاجتماعية

تحت رقم ٣٩٨١ لسنة ١٩٩٣

العنوان : ٣٧ شارع قصر النيل - القاهرة - الدور الثالث - شقة ٢٣ - تليفون : ٣٩٢٤٣١٠ - ٣٩٢٢١٢٣

العضوية :

- جميع ممثلى الشركات العالمية فى مصر والمهتمة بهذا المجال وبأشخاصهم الطبيعية (مؤسسين)
- ممثلى المنتجين المحليين (مبيدات) باسمائهم الطبيعية أو الاعتبارية .
- من يرغب من ممثلى الهيئات والوزارات والمشتغلين بالكيمائيات الزراعية .
- من يرغب من اساتذة الجامعات أو المعاهد والعاملين فى نفس المجال .

الغرض من تأسيس الجمعية :

تنظيم ندوات دورية للمناقشات العامة بين الاعضاء حول التداول والاستخدام الآمن للكيمائيات الزراعية فى مصر مع تعاظم دور القطاع الخاص .

الاهداف العامة :

حماية البيئة والانسان المصرى ... بتحقيق الآتى :

أولا : الاستخدام الامثل للكيمائيات الزراعية وخاصة المبيدات (عن طريق الندوات والنشرات الدورية والتدريب ... الخ) .

ثانيا : سلامة التداول والتخزين والتخلص من المخلفات (التوعية بكافة الوسائل)

ثالثا : الاعلام الكافى والواضح والملتزم عن الكيمائيات الزراعية (المرئى والمسموع)

رابعا : تبادل المعلومات والخبرات والتدريب بالتعاون مع الجمعيات المحلية والدولية المتخصصة .

* هدف دلائل ووثيقة CIPAC في تحليل المبيدات :

تستعرض وثيقة بروتوكول CIPAC الطريقة أو الطرق الواجب اتباعها عند اجراء دراسات متكافئة تبعا لتعليمات السيباك على الصور النقية والتجارية للمبيدات . تعتمد هذه الوثيقة على المعلومات المتوفرة لدى السيباك من خلال التجارب والتداول الفعلي وهي تشمل التوصيات التي خرجت من اللقاء الذي نظمته الجمعية الدولية للمبيدات الزراعية IUPAC الخاصة بطرق تحليل المبيدات وسبل التعاون في توصيفها والذي عقد في جنيف بسويسرا في ٤ - ٥ مايو ١٩٨٧ حيث اخذ المجتمعون في الاعتبار اصدار الهيئة الدولية للمواصفات القياسية « ISO » . International standard organization رقم ٥٧٢٥ عام ١٩٨٦ والتي اجريت على اساسها طرق التحليل الاحصائي .

هدف كل لجنة من لجان CIPAC الحصول واصدار طرق تحليل مناسبة ذات كفاءة مرضية لكل مبيد من المبيدات الموجودة في المنطقة الخاصة بالهيئة والتي تعضد من خلال الدراسات الدولية المتبعة بين الجهات المختلفة . هذه الطرق تستخدم في الاغراض والمنازعات التجارية وتدعيم المواصفات القومية والدولية للمبيدات .

* اختيار الطرق للدراسات المنسقة والمشاركة :

Choice of methods for collobarative study

تعرف الدراسات المشتركة أو المنسقة على أنها دراسات بين المعامل المختلفة inter-laboratory حيث يقوم كل معمل باستخدام طريقة التحليل المعينة والمتفق عليها لتحليل نسب معينة ومعلومة من مواد متماثلة لتقدير المواصفات التي تسفر عنها طريقة التحليل . ولكن معلوما ان الدراسة المشتركة ما هي الا اختبار اولى للطريقة وليس لتقييم المعمل . لذلك يجب ان تستخدم الطريقة بنفس خطوات التطبيق الفعلي والعملية واى تغيير أو تخوير عن الطريقة يجب ان يذكر ويدون في التقرير لتفسير اية نتائج لا تتماشى مع المعامل الاخرى .

يجب ان يكون مجال اختيار الطريقة محدودا وفي اضييق نطاق وغالبا تكون هناك طريقة واحدة متاحة ومنشورة واجبة الاتباع وقد توجد اكثر من طريقة في المراجع ذات مميزات معينة ومع هذا يجب اتباع نفس الطريقة في المعامل المختلفة . لذلك يفضل ان تتبع الطريقة الموصى بها من قبل الشركات المكتشفة والمصنعة للمبيد منعا لأية صعوبات او اجتهادات . الطرق المناسبة لتقدير تركيزات اى مركبات كيميائية بما فيها المبيدات يجب ان تحقق المواصفات والنقاط التالية :

أ - امكانية التطبيق Applicability :

يجب ان تكون الطريقة صالحة لتقدير والكشف عن مدى واسع من المركبات والتركيزات لكل مركب ومن ثم وجب ان تتميز بالتخصص Selectivity والحساسية Sensitivity .

ب - موثوق بها Reliability والدقة Accuracy والاحكام Precision (كلا المعيارين يتسما بالتكرارية واعطاء نفس النتيجة عند التكرار Repeatability & reproducibility ويجب ان يحققا القبول .

ج - التنفيذ العملي Practicability يجب ان تحقق الطريقة السرعة وقلة التكلفة كما يجب ان تعتمد الطريقة على الجواهر الكشافة والاجهزة المتاحة كما تحقق الأمان عند التداول والتنفيذ بواسطة المدربين والعاملون .

لا يوجد دائما طريقة واحدة يمكنها تحليل عينات المبيدات النقية والمستحضرات التجارية . وفي هذه الحالة يجب فصل المستحضرات وتحليلها بطريقة اخرى . اذا كانت طريقة واحدة تكفى وتعطى نتائج تحليل مرضية كان من الضروري على مسئول التحليل الحصول على معلومات اضافية قبل اجراء اى خطوات معملية داخلية . الدراسات المشتركة تتطلب مجهودات كبيرة وتستخدم فقط للطرق التى درست تفصيليا من قبل وهى تشمل تحديد وتقدير الانحراف الكلى لنتائج التحليل المعروفة والمتوقعة بين المعامل المختلفة Laboratory standard deviation وداخل المعمل نفسه . بالاضافة الى ذلك يجب الحصول على المعلومات الخاصة بالاطفاء التقليدية التى تحدث فى المعمل أو المعامل .

* الاختبارات الأولية والمسبقة للتحليل المشترك ... يجب ان تشتمل على النقاط التالية ما أمكن :

- ١ - مقدرة الطريقة على قياس الصور الطبيعية والكيميائية لمادة التحليل بنفس المقدرة لهذه المواد المنفردة .
- ٢ - تأثير المواد الأخرى الشائع وجودها بتركيزات معتبرة فى النواتج التى يمكن ان تتداخل مع طريقة التحليل .
- ٣ - التأكد من نتائج التحليل للطريقة على المواد القياسية .
- ٤ - تحديد معدل استرجاع المادة المخلقة المجهزة خصيصا والمحتوية على كميات معلومة من مادة التحليل .
- ٥ - مقارنة نتائج التحليل بالطريقة محل الدراسة مع الطرق الأخرى المتوفرة على نفس المواد .
- ٦ - يجب الا تسبب الخطوات الموصفة والمعايرة والتصحيح بالعينة الخالية من مادة التحليل Blank اية تغيرات أو تجهيزات معنوية .

٧ - قسوة وصرامة الطريقة يجب ان تختبر وتقيم بواسطة المعمل الاصلى لذلك يجب الرجوع الى الطريقة المنشورة فى كتاب JAOAC عام ١٩٨٨ (التقرير النهائى الرابع) . المرجع رقم (٣) بعد ذلك يجب كتابة وتدوين الطريقة بوضوح وبدون غموض بناء على الاعتبارات الواردة فى دليل

المواصفات القياسية ISO Guide 18-1978 d(E) كما فى المرجع رقم (٤) . وفى العادة تكون جميع المعلومات المتاحة عن الطريقة مسئولية كاملة للمعمل الاصلى أو منسق مثل هذه الدراسات . اذا لم يكن هناك معمل محدد مسئول عن طريقة التحليل يقوم رئيس مجموعة العمل على المستوى القومى او الدولى بتحديد منسق عام للطريقة فى هذه المرحلة الاولى يضطلع بمسئوليات التجارب المسبقة المشار اليها أعلاه .

* التجارب والاختبارات الأولية Pilot trial :

قبل البدء فى اجراء تجارب حتى ولو كانت على المستوى الصغير ينصح بالتشاور مع الفرق والهيئات الاخرى للتأكد من القبول المشترك للطريقة المقترحة . اذا تأكد من قبول الطريقة تجرى تجربة أولية تشمل ثلاثة أو اربعة طرق والتي لا يشترط ان تكون جميعها على دراية أو خبرة كاملة عن التنفيذ العملى للطريقة المقترحة . على هذه المعامل ان تتبع خطوات التحليل المتفق عليها ولكن لها حرية اقتراح و اجراء اى تحويلات فى الطريقة اذا كانت ستؤدى الى تحسين ملموس فى الكفاءة والدقة . وهذه التحويلات يجب ان ترمل فى تقرير الى المنسق العام للطريقة . ان قصر التجريب على عدد قليل من المشاركين والمعامل يؤدى الى سرعة وسهولة تبادل المعلومات والتشاور عن الصعوبات . من هنا فان الطريقة المقترحة للتجارب المشتركة الكاملة قد تختلف قليلا عن الطريقة الاصلية بسبب الصعوبات او الآراء او التحويلات المختلفة .

نتائج هذه الدراسة (التجربة أو التجارب الاولية) قد تستخدم لتحديد وحساب التكرارية وكفاءة الطريقة عند التكرار وهى تعطى دليلا على مطابقة قياسين لنفس العينة وهذا هو المستهدف تحقيقه فى التجربة النهائية والكاملة . من هذه النتائج المتحصل عليها من التجربة الاولية يقوم المنسق العام القومى او الدولى وكذلك اللجان المعنية على المستويات المحلية أو العالمية ان تقرر ما اذا كانت الطريقة مناسبة وتصلح للانتقال الى مرحلة العمل المشترك collaborative . اذا تقرر عدم صلاحية الطريقة للعمل المشترك يجب تقرير امكانية عمل تحويلات modifications أو اختيار طريقة اخرى . كذلك يجب تكرار الطريقة الاولية مع الطريقة الجديدة .

* التجربة المشتركة الكاملة Full collaborative trial

* تحديد وتطويع المعامل Recruitment of laboratories :

تدعى المعامل للمشاركة من خلال الاتصالات المعروفة (مثل استمارة معلومات السيباك CIPAC information sheet التى ترسلها سكرتارية السيباك لهذه المعامل . هذه الاستمارة التى ترسل للمعامل لا تحتوى فقط على اساس الطريقة ولكن وفى حالة الطرق التى تستخدم الاجهزة instrumental methods تعطى المعايير الهامة الواجب اتباعها . كذلك يجب الحصول على تأكيدات من المشاركين القادمين مستقبلاً على استعدادهم وضرورة اتباعهم للطريقة المقترحة فى المستقبل . من الناحية النموذجية يفضل اختيار المعامل التى ستشارك فى التجربة او

التجارب المشتركة عشوائيا من بين المعامل التي ابدت استعدادا للمشاركة في التجربة وقبلت جميع الاعتبارات المقترحة ولكن من الناحية العملية وكما سبق القول يجب قصر العمل على عدد محدود من المعامل . اذا كانت الدراسة مخطط لها الاستخدام على النطاق الدولي يجب اشراك المعامل من دول مختلفة . وهذه المعامل التي سيقع عليها الاختيار يجب ان يكون فيها اشخاص ذو خبرة معروفة في طرق التحليل وليس من الضروري ان يكون ذوي خبرة في الطريقة المقترحة .

هناك توصية بألا يقل عدد المعامل المشتركة في التجربة الكاملة عن ٨ معامل . في حالة عدم امكانية توفير هذا العدد يمكن تقليل العدد بشرط الا يقل عن خمسة معامل وهذا يستتبع زيادة حدود الثقة والدقة confidence limit وقد يقول قائل بضرورة زيادة عدد المعامل عن ٨ ووصولها الى ١٥ معمل في بعض الاحيان وان كان هذا صحيحا الا ان السيطرة وادارة مثل هذا العدد الكبير من المعامل من الصعوبة بمكان .

* التحضير والتجهيز للتجربة المشتركة Preparation :

يجب اخذ النقاط التالية في الاعتبار عند وضع برنامج التحليل :

- ١ - يجب توفر المادة القياسية محل التحليل وهذه يجب الحصول عليها من الشركة المنتجة أو من مصدر متخصص في المواد القياسية (يمكن الحصول على القائمة من مرجع CIPAC D. P 186 FF.
- ٢ - المستويات التي تستعمل وتختبر في التطبيق العملي يجب ان تختار وتحدد في الطريقة (اما ان تكون مواد فعالة أو ٥٠٠ جم/كجم مركز قابل للاستحلاب ... الخ) .
- ٣ - بعد اختيار المستويات يجب تحليل عدد من المواد في نطاق هذه المستويات . اذا كان هناك اكثر من صانع يجهز وينتج المادة بنفس المستوى يجب اختيار اكثر من عينة للتحليل . بالاضافة الى ذلك ولكي تختبر صعوبة الطريقة يجب ان توجه الجهود نحو اختيار عينة صعبة . الحد أو العدد الأولي للعينات في تجارب التحليل المشترك يجب الا تقل عن خمسة وهذه يمكن تقليلها الى ثلاثة في حالة ما اذا كانت هناك عينة فردية وذات مستوى واحد من المادة الفعالة فقط في حالة مستحضر واحد أو مادة نقية واحدة .
- ٤ - يجب اجراء تحليلات مزدوجة في كل معمل Duplicate analysis بمعنى ضرورة اجراء التحليل على عينتين من نفس المستوى على ان توزن وزنة مستقلة من كل عينة وتحلل مرة وتكرر الخطوات مع بعضها مرة اخرى . في حالة التحليلات الكروماتوجرافية تحقن كل عينة مرتان وبذلك نحصل على مجموعتان من النتائج . هذه الحقتات ليست مطلوبة للتحليل الاحصائي حيث تؤخذ متوسطاتها ولكنها تعطي دليلا واضحا ومؤكدا عن كفاءة الكروماتوجرافي كما تعطي المسئول واللجنة القومية أو الدولية معلومات اضافية .

٥ - يجب تحديد الوزن من المادة اللازم لكل معمل .

٦ - معمل واحد فقط غالبا المعمل الرئيسى او منسق عام الدراسة يكون مسؤولا عن تقسيم العينات وتوزيعها . ومن مسؤوليات المعمل المنظم لعملية التوزيع التأكد من ان المواد القياسية والعينات متجانسة قبل البدء فى توزيعها . اذا كانت العينات محتاجة للصهر قبل الاستخدام لابد ان تتضمن التعليمات التأكيد على ثبات المادة مع عملية الانصهار لن يتأثر . بالنسبة للعينات الصعبة مثل المعلقات المركزة وجب بل من الضرورى توفر طريقة للتجزئة .

٧ - يمكن ارسال بعض المواد الاضافية لاجراء تجارب اولية على مستوى صغير حتى يتعودوا على النظام الخاص بالتحليل المشترك قبل البدء فى التجربة المشتركة الكلية .

٨ - يجب تحديد قيمة ارجاع او اصدار وارسال النتائج مسبقا .

* تعليمات عن اداء التحليل

Instructions for the performance of the analysis

يجب كتابة الطريقة على استمارة السيباك CIPAC format وعلى المنسق العام التأكد من ان التعليمات الآتية قد ارسلت الى المعامل :

١ - التعليمات الضرورية للمشاركين فى التحليل والخاصة بالعينات المجزئة (تجزئ العينات) sub-sampling أو تجانس العينات (طحن العينات) homogenization أو تحت العينات أو المواد القياسية .

٢ - اى خطوات خاصة واجبة الاتباع لمعايرة الجهاز قبل الاستخدام (مثل عدد حقنات العينات أو المواد القياسية قبل بداية التحليل بالكروماتوجرافى الغازى وكذلك تحديد ما الذى يجب تكراره فى الحقنات المزدوجة قبل بدء التحليل) .

٣ - تتابع حقن العينات ومعايرة المحاليل وعدد المحاليل القياسية المطلوبة فى الطرق الكروماتوجرافية . بعد برنامج المعايرة وتوازن الجهاز فان تتابع الحقن العادى للطرق الكروماتوجرافية يجب ان يتضمن معايرة (١) ، عينة (أ) ، عينة (أ) .

معايرة (٢) - عينة (ب) ، عينة (ب)

عادة ما تكون المعايرة (١) والمعايرة (٢) منفصلان لذا وجب وزن كل منهما على حدة . ولذلك سنحصل على نتيجتان لكل عينة وكلاهما سيتأرجحان حول المتوسط . المعايرة الأولية تجرى باستخدام أوزان ٠,٥ ، ١ ، ٢ جرام وحدة وزنية من المادة القياسية هذه المعايرة ستوضح خطية العلاقة والاستجابة مع التركيز . المحلول الوسطى فى المعايرة يمكن استخدامه للتأكد من دقة المحاليل القياسية للتجربة المشتركة بما يؤكد عدم حدوث انهيار معنى .

- ٤ - ان اى اسئلة تريد المعامل المشتركة فى التحليل الإستفسار عنها للتأكد من ان جميع التفصيلات الخاصة بالتشغيل والظروف خاصة أية تحويلات عن الطريقة الاصلية قد أرسلت .
- ٥ - المعادلات و / أو الحسابات التى يجب استخدامها لتحويل البيانات المتحصل عليها الى نتائج تضمن التقرير بما فيها معانى الرموز الموجودة فى المعادلات .
- ٦ - عدد الارقام المعنوية المطلوبة فى النتائج المدونة .
- ٧ - معلومات خاصة عن تخزين المواد القياسية والعينات والمحاليل القياسية المحضرة وكذلك فترة ثبات المحاليل والجواهر الكشافة أو ما يعرف بفترة التخزين على الرف Shelf life .
- ٨ - اذا اقتضت الضرورة ما هو الوقت الذى يوقف عنده التحليل او متى ينتقل التحليل الى الخطوة التالية .
- ٩ - الأمان والأخطار والاحتياطات لا بد ان توصف جيدا .
- ١٠ - فى التحليل الكروماتوجرافى او الاسبكتروسكوبى او المعايير او أى طريقة اخرى يجب تحديد الظروف الدنيا المقبولة (مثل عدد المنحنيات والفصل والحساسية) . وكذلك كروماتوجرام قياس نموذجى او منحنى الطيف او المعايرة ... الخ يجب ان توضع فى طريقة التحليل للاسترشاد بها .
- ١١ - المعايير الحرجة للطريقة يجب ان توضع معها . اذا كانت هناك معايير اخرى مختلفة يجب توضيحها . وهذه الاختلافات يجب دراستها كلما كان ذلك ممكنا فى المعمل الرئيسى المسئول عن الدراسة المشتركة للتحليل .
- ١٢ - استمارة كتابة التقرير مطبوعة مسبقا وهذه يجب ان تكون مصممة جيدا بحيث تعطى بيانات كافية عند اكتمالها بما يمكن من مراجعة الحسابات التى اجريت على النتائج .

* توزيع العينات Diskpatch of samples :

عند تجهيز كل ما يتعلق بالدراسة يجب ارسال العينات والوثائق فى طرود منفصلة . ومن الضرورى اتباع جميع القواعد الدولية الخاصة بالنقل والتعليم للمبيدات .

* التحليل الاحصائى للنتائج Statistical treatment of results :

التحليل الاحصائى للنتائج يعتمد على الطريقة الموصفة فى (E) ISO 5725-1986 مع امكانية ادخال بعض التعديلات بما يتمشى مع توصيات ورشة عمل IUPAC . عند اكتمال النتائج ووصولها الى اللجنة المنظمة أو المنسق العام يجب جدولتها وتحليلها احصائيا .

** الحسابات الاولية Preliminary calculations :

قبل البدء فى حساب النتائج والتحقق من كفاءة التكرارية وعطاء نفس النتائج عند التكرار

يجب ان تفحص البيانات من وجهة هذه النقاط والاعتبارات :

- البيانات الزائدة Redundant data .. اذا قام احد المعامل باجراء عدد من المكررات اكبر من المطلوب يجب تدوين جميع النتائج . كذلك يجب وضع تفسير من المعمل الرئيسى عن اسباب اجراء هذه الزيادات وى نتائج يجب اخذها فى الاعتبار بسبب دقتها . اذا كانت جميع البيانات صالحة تؤخذ فى الاعتبار للتحليل الاحصائى او تختار اعداد النتائج المطلوبة باستخدام الطريقة العشوائية المتفق عليها .

- البيانات المفقودة Missing data .. فقد تفقد او تضيع بعض النتائج بسبب ضياع العينات او قطاع من التجربة . لذلك يمكن أن تجاهل الخانات الخالية واذا أدى ذلك الى تقليل عدد المعامل المشتركة فى البرنامج يمكن وضع المتوسط الخاص بقطاع الخانة المفقودة . يقصد بالقطاع او الخانة على إنها النتيجة المتحصل عليها من القياس (١) للعينه والنتائج المتحصل عليها من القياس (٢) من العينة .

- المخرجات outliers .. تمثل المخرجات بعض اجزاء المدخلات الخاصة بنتائج الاختبار الاصلية او فى الجداول المشتقة منها التى تنحرف كثيرا عن غيرها من المدخلات التى تعتبر غير متوافقة معها . التمثيل البياني للنتائج (مرفق - ١) يفيد فى توضيح وتمييز هذه البيانات المنحرفة وفحص البيانات يوضح ما اذا كانت المخرجات ذات معنوية كبيرة . اذا كان هناك شك فان الاختبارات تبعاً ل Cochran أو / و grubbs (مرفق - ٢) يجب ان تستخدم قبل اجراء اية حسابات لاحقة .

يستخدم اختبار التباين الاقصى لكوكران Cochran's maximum variance test واختبار جريس Grubbs (و / أو اختبارات مخرجات جريس المزدوجة) وهذا الاختبار يستخدم فقط مع متوسطات نتائج المعامل وليس لكل القيم الفردية حيث ان هذه القيم لا ترتبط معا أو غير مستقلة وهذه الاختبارات تستخدم مع الخطوات التالية :

* $P > 5\%$ اذا كانت قيمة اختبار كوكران أو / و اختبار جريس اقل من القيمة الحرجة 0.5% يكون البند مقبولاً .

* $1\% > P > 5\%$ اذا كانت قيمة الاختبار تقع بين 0.5% - 1% من القيمة الحرجة تكون النتيجة معنوية ويجب وضع علامة مميزة asterisk ويكون الاختبار معنوى احصائياً .

* $P < 1\%$ اذا كانت قيمة الاختبار أكبر من 1% من القيمة الحرجة يكون المخرج احصائى والاختبار عالى المعنوية .

P تمثل احتمال القيمة الملاحظة لاحصائية الاختبار .

قيمة 0.5% ، 1% للكوكران وجريس موجودة ومتاحة فى الجداول (تذييل - ٢) .

في المرحلة الأولى لتحديد الدقة يتم حساب المتوسط (X) والتكرارية (r) ودوام اعطاء نفس النتائج (R) دون استبعاد اى بيانات أى استخدام البيانات الصحيحة فقط . بعد ذلك يمكن استبعاد المعامل أو البيانات التي لا تتشمل نتائجها مع الاتجاه العام . يجب ايقاف استبعاد المخرجات اذا تم استبعاد ٢٢٪ أى ٢ من ٩ معامل .

قبل اتخاذ القرار الاولي لتحديد ما اذا كانت المخرجات التي لا تفسر أو التي لا تتمشي مع الاتجاه العام لا بد من الرجوع الى المنسق العام للاختبار وعليه ان يقرر أو يفسر ما اذا كانت هذه المخرجات الشاذة بسبب اخطاء فنية أو حسابية . اذا قبلت او قدمت تفسيرات مقبولة يمكن اعتبار المخرجات حقيقية ويسمح بتصحيحها او تحفظ وتستبعد من التفسيرات . عندما يحدث مخرجات أو بيانات لا تفسر على مستويات مختلفة في المعمل الواحد يمكن اعتبار المعمل خارج مجموعة العمل وهنا يصبح مقبولا استبعاد بعض النتائج او جميعها . على المنسق العام ان يتشاور مع مسئولى التحليل الاحصائي للاتفاق على نموذج تمثيل البيانات بعد الاستبعاد .

* حساب r (التكرارية) و R دوام اعطاء نفس النتائج : Reproducibility

يجرى حساب r و R تبعاً للطريقة القياسية الدولية المعروفة ISO 5725-1986 بارجراف ١٤ (المرجع - ٢) . عند حساب النتائج احصائياً من البيانات الموجودة في التقرير النهائي يجب الاستفادة من جميع امكانيات الحاسب العادى أو الالى « الكمبيوتر » بدون أية تعديلات حتى نهاية التحليل والحصول على الانحرافات القياسية والمتوسطات . اذا كان حساب الانحرافات القياسية سيجرى على خطوات مع تحويل النتائج الوسطية فان عدد الارقام المعنوية التي تدخل في حسابات المخرجات يجب ان تكون على الاقل ١ + ٢ مرة مثل عدد الارقام الموجودة في البيانات .

* التكرارية (r) Repeatability

القيم التي تحتها متوقع ان نحصل على الاختلاف المطلق بين نتائج اختبارين لمركب او عينة واحدة مع نفس الطريقة على مادة اختبار متماثلة تحت نفس الظروف (نفس القائم بالتشغيل - نفس الجهاز - نفس المعمل - وقت قصير) مع درجة احتمالات خاصة (٩٥٪ الا اذا نص على غير ذلك) .

* دوام الحصول على نفس النتائج (R) Reproducibility

القيمة التي تحتها نحصل على القيمة المطلقة للاختلاف بين إختبارين فرديين مع نفس الطريقة وعلى مادة اختبار متماثلة تحت ظروف مختلفة (افراد مختلفين - اجهزة مختلفة - معامل مختلفة أو / و أوقات مختلفة) والتي يحتمل او يتوقع حدوثها على نسبة احتمالات ٩٥٪ الا اذا نص على غير ذلك .

المقصود نتيجة الاختبار الفردى القيمة المتحصل عليها من استخدام طريقة الاختبار الكاملة مرة واحدة على عينة فردية وربما تكون متوسط اثنين أو أكثر من الملاحظات . يجب حساب المتوسط (\bar{x}) مع r ، R لكل عينة .

* العلاقة الوظيفية بين r (أو R) و \bar{x} :

Functional relationship between r , (or R) and x

وصف الاصدار الخاص بالمواصفات القياسية الدولية ISO 5725 عدد من الخطوات لتقدير العلاقة الوظيفية بين التكرارية r والدوام R والمتوسط \bar{x} . فى طريقة السيباك CIPAC تكون المواد مشمول الدراسة ذات تركيب مختلف وتنتج من خلال عمليات انتاج مختلفة ولذلك لا توجد علاقة مؤكدة . البديل عن ايجاد هذه العلاقة هو حساب ارقام منفصلة لكل من r ، R لكل مادة قيد البحث . الاتجاه الاخير مع ما يجرى عمليا موصى به .

تقييم نتائج التحليل الاحصائى : Evaluation of the statistical results

* تمثيل بيانات الدقة : Presentation of precision data

بمجرد الحصول على التقرير الكامل عن العلاقات الاحصائية للنتائج تقوم الهيئة القومية أو مسئول التجربة المشتركة باتخاذ القرارات التى تجيب عن التساؤلات التالية :

- هل هناك نتائج متعارضة بسبب اى قصور فى وصف الطريقة ؟
- ما هى الإجراءات التى قد تتخذ من المعامل التى رفضت نتائجها ؟
- هل النتائج تحقق الحصول على القيم النهائية r ، R ؟
- اذا كان ذلك ممكنا ما هى القيم النهائية هذه ؟ ما هو المدى الذى من خلاله تستخدم بيانات الدقة ؟

توصى منظمة ISO النشر فى صورة جدولية كالآتى :

R	r	المدى أو المستوى
.....	من الى
.....	من الى
.....	من الى

كما توصى بوضع العلامات تحت الجدول على النحو التالى :

» البيانات الخاصة بالدقة قدرت من التجربة التى اجريت عام فى (.....) معامل

وعند (.....) مستوى « .

* استخدام بيانات الدقة Utilization of precision data :

في البداية تقرر استخدام r و R كمعايير لتقدير ما اذا كان الخلاف بين نتائج اختبارين فردين يمكن وصفه بالمتغيرات العشوائية . الاختلاف الأكبر من r أو R مشکوك فيه ولكنه قد يعضد الاستنتاج بان هناك اختلاف معين بين نتائج الاختبارين أو يؤيد فكرة اجراء دراسات اضافية . لذلك قد يطلق على r ، R الاختلافات الحرجة critical differences . وهي تستخدم لنموذج من نتائج الاختبار على التوالي والمتحصل عليها تحت ظروف التكرارية واعطاء نفس النتائج مع تكرار التجريب .

في بعض الاحيان يكون من الضروري مقارنة متوسطات اثنين أو اكثر من الاختبارات أو المقارنة متوسطات السلاسل ذات القيم المعينة وفي هذه الحالات يمكن ان تشتق الاختلافات الحرجة من r و R كما ذكر وشرح في تقرير ISO 5725 عام ١٩٨٦ الباراجراف ١٠٢٠١٩ الى ٤٠٢٠١٩ .

تحسب المعايير r ، R مع احتمالات المستوى ٩٥ ٪ اذا كانت هذه المعايير في حاجة للتقدير عند مستويات احتمالات مختلفة قد تستخدم الطريقة في ISO 5725 ١٩٨٦ باراجراف ١٠١٠١٩ . في هذه الحالات يجب الاشارة الى مستويات الاحتمال بعلامة مميزة ومثال ذلك r 99 أو R 90 .

* يمكن استخدام الاختلافات الحرجة r و R بطرق مختلفة مثل :

- لمقارنة نتائج الاختبار المتحصل عليها لقطعة من المركب مع مواصفات هذا المركب القياسية المعروفة .
- لمقارنة نتائج الاختبار المتحصل عليها من المورد والمستهلك على نفس قطعة المركب .
- لتصميم ووضع خطوات وطرق اختبارات الجودة .

اذا اجري اختبار مفرد في معمل المستهلك يجب الا تختلف قيمة الاختبار مع القيمة التي حددها الصانع بمقدار لا يزيد عن ٧٠٧ و R مرة في كل ٢٠ حالة في المتوسط (باراجراف ٣٠٢٠١٩) . اذا قام المعمل بعمل التحليل كله في ازواج فان الاختلاف بين القيم المتحصل عليها والقيمة التي حددها الصانع يجب الا تزيد : $0.707 \sqrt{R^2} - 0.5 r^2$ مرة كل ٢٠ حالة

في المتوسط و (٢, ٠) بارجراف (٣٠٢٠١٩) وقد تستخدم في تقدير وتحديد الحد الأدنى المقبول minimum tolerance الذي يعلن في اصدارات مواصفات منظمة الأغذية والزراعة FAO .

* قبول R , r : Acceptability R

لا بد ان يشعر الجميع خاصة المنسق العام أو اللجنة القومية بالارتياح من ملاءمة وموضوعية الارقام النهائية للتكرارية (r) واعطاء نفس النتائج عند التكرار (R) اعتمادا على الظروف الفردية . اذا لم يكن هناك طريقة اخرى ورأت اللجنة أو الهيئة ان هناك فرصة قليلة لتقليل معنوية R و r من خلال دراسات وتجارب مشتركة لاحقة فان النتائج تعامل على انها حقيقة مؤكدة عن امكانيات التجربة . وهذه يمكن ان توضع في اى تقارير خاصة بالمواصفات القياسية specifications .

سواء كان الاقتراب البديل لتقدير ما اذا كانت طريقة التقدير مقبولة أم لا لمقارنة دوام الحصول على نفس الانحراف القياسى النسبى لنتائج الدراسة Relative standard

مع العلاقة الخطية بين لوغاريتم القاعدة - ١ للانحراف القياسى المحسوب RSD (EXP) deviation

ولوغاريتم تركيز المادة محل التحليل معبر عنها برقم عشري (RSD_R (calc ..)

دالة هذه العلاقة يحصل عليها من منحني Horwitz :

$$RSD_R (calc ...) \% = 2 (1 - 0.5 \log c)$$

حيث c = تركيز المادة محل التحليل كرقم عشري (مثال ذلك تركيز ١٠٠ % فان c = ١) اذا كانت RSD (EXP) كما قدرت من الدراسة الخاصة بالتجربة المشتركة لا تزيد عن RSD_R (calc ..) للتركيز المعين تكون الطريقة مقبولة . يمكن حساب الانحراف القياس النسبى لدوام الحصول على نفس النتائج RSD_R (EXP) من قيم (R) باستخدام المعادلة التالية :

$$RSD (EXP) = \frac{R \times 100}{2.8 \times \bar{x}}$$

حيث أن R نفسها قد حسبت تبعاً لاصدار ISO 5725 عام ١٩٨٦ ، \bar{x} تساوى متوسط تركيز مادة التحليل % .

*** التقرير النهائي Final report :**

طريقة التحليل وأى وثائق مرتبطة بها يمكن ان تكتب فى الصورة النهائية والتقرير النهائى يجب ان يجمع موضحا ومحتويا على نتائج الدراسة وتوصيات اللجنة المسؤولة . اذا كان التقرير مقبولا يرسل الى CIPAC للتقييم النهائى .

*** تذييل :**

- ١ - تمثيل بيانى للنتائج .
- ٢ - مخرجات الاختبارات تبعا لطريقة جريس Grubbs

References المراجع

- (1) IUPAC Recommendations on the harmonization of Collaborative Analytical Studies, Geneva, Switzerland, (1987).
- (2) International Standard ISO 5725-1986 (E). Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility by inter-laboratory tests. Second edition.
- (3) JAOAC, 71, 161, (1988), 4th final Draft.
- (4) ISO - kGuide 18 - 1978 (E) Layout for a standard method of chemical analysis.
- (5) F.E. Grubbs and G.Beck, Technometrics, 14, (1972), 847.
- (6) W. Horwitz, Anal. Chem., 54, (1982), 67A.
- (7) K. W. Boyer, W. horwitz, R. albert, Anal. Chem., 57, (1985), 454.

This document was originally formulated as CIPAC 3092 by Mr. D.S. Farrington, MAFF, Starcross, Devon, England, and revised as CIPAC 3426 by Mr. P. Baker, ICI, Yalding, Kent, England.

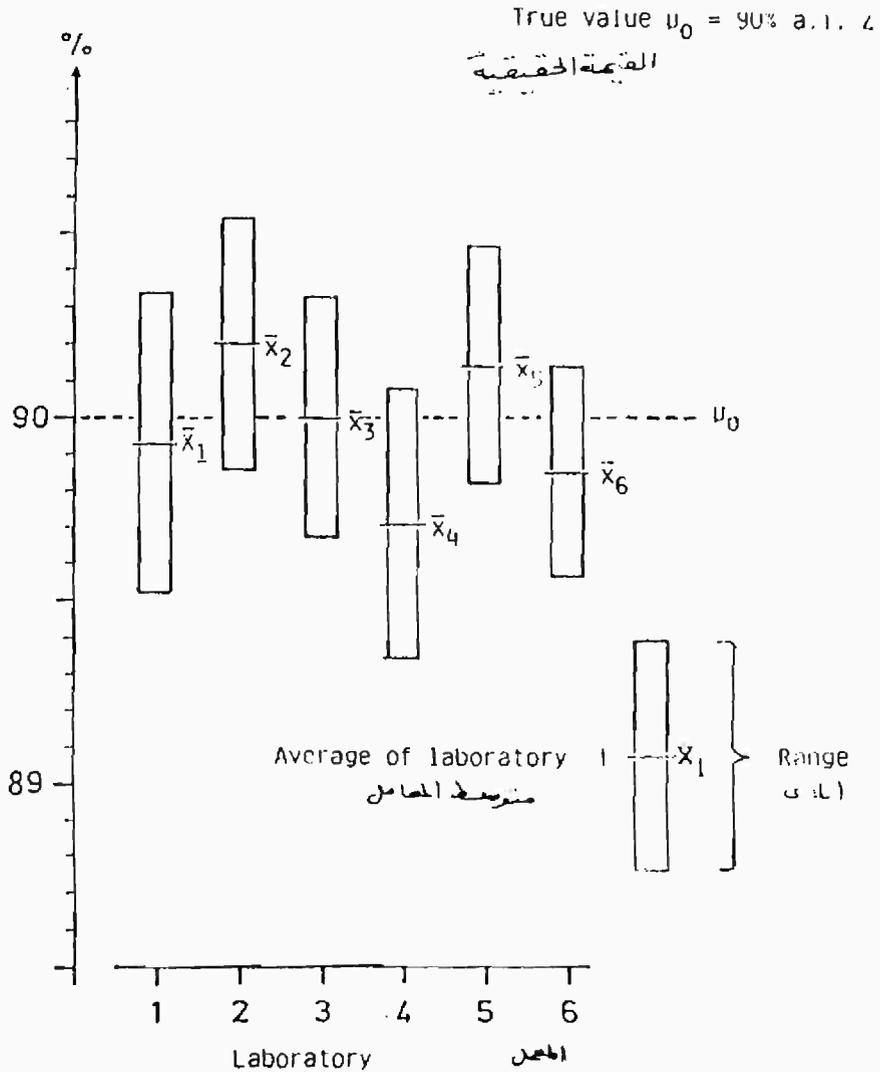
Mr. P. Bakekr, ICI, Yalding, kent, England, Dr. N.C. Franklin and Dr. K. pavel, Bayer AG, Leverkusen, West Germany, prepared the final version submitted to CIPAC in May 1989.

APPENDIX 1

تذييل (١)

GRAPHICAL PRESENTATION OF RESULTS

التمثيل البياني للنتائج



APPENDIX 2

تذليل (٢)

The Outlier Tests according to Grubbs (5)

1 - Calculation of the Test Value r''_{lower} and r''_{upper}

Arrange the individual laboratory averages x_i in ascending order :

$x_{(1)}$ = smallest laboratory value.

$x_{(n)}$ = largest laboratory value.

Calculate the total mean, \bar{x} and standard deviation, s .

Calculate the difference between :

the total mean and the smallest laboratory average value

$$= \bar{x} - x_{(1)} \quad \text{and}$$

the total mean and the largest laboratory average value

$$= x_{(n)} - \bar{x}$$

Compare the two differences, and with the largest difference calculate :

$$r''_{\text{lower}} = \frac{\bar{x} - x_{(1)}}{s}$$

$$r''_{\text{upper}} = \frac{x_{(n)} - \bar{x}}{s}$$

These test values r''_{lower} or r''_{upper} are compared with the corresponding tabulated critical values $r_{\alpha, n}$ (see Tables).

2 - Evaluation

If

$$r''_{\text{lower}} > r_{\alpha, n}$$

or

$$r''_{\text{upper}} > r_{\alpha, n}$$

Then the extreme value checked, $x_{(1)}$ or $x_{(n)}$ is an outlier at a probability value of α . It is recommended that a probability value of $\alpha = 0.01$ should be taken for the testing of the total values.

Table

Critical values $g_{\alpha; n}$ for the Grubbs outlier test.

Two - sided test					
n	a	0.10	0.05	0.20	0.01
	3	1.153	1.155	- 1.155	1.555
	4	1.463	1.481	1.492	1.496
-	5	1.672	1.715	1.749	1.764
-	6	1.822	1.887	1.944	1.973
	7	1.938	2.020	2.097	2.139
	8	2.032 =	2.126	2.221	2.274
	9	2.110	2.215	2.323	2.387
	10	2.176	2.290	2.410	2.482
	11	2.234	2.355	2.485	2.564
	12	2.285	2.412	2.550	2.636
	13	2.331	2.462	2.607	2.699
	14	2.371	2.507	2.659	2.755
	15	2.409	2.594	2.705	2.806
	16	2.443	2.585	2.747	2.852
	17	2.475	2.620	2.785	2.894
	18	2.504	2.651	2.821	2.932
	19	2.532	2.681	2.854	2.968
	20	2.577	2.709	2.884	3.001
	21	2.580	2.733	2.912	3.031
	22	2.603	2.758	2.939	3.060
	23	2.624	2.781	2.963	3.087
	24	2.644	2.802	2.987	3.112
	25	2.663	2.822	3.009	3.135
	26	2.681	2.841	3.029	3.157
	27	2.698	2.859	3.049	3.178
	28	2.714	2.876	3.068	3.199
	29	2.730	2.393	3.085	3.218
	30	2.745	2.908	3.103	3.236
n	$\alpha/2$	0.05	0.052	0.01	0.005
One - sided test					

Modified table according to F.E. Grubbs and G. Beck Technometrics vol. 14 (1972) pp. 847 et seq.

Table (continued)

Critical values $r_{\alpha; n}$ for the Grubbs outlier test.

Two - sided test					
n	a	0.10	0.05	0.20	0.01
	31	2.759	2.924	3.119	3.253
	32	2.773	2.938	3.135	3.270
	33	2.786	2.952	3.150	3.286
	34	2.799	2.965	3.164	3.301
	35	2.811	2.979	3.178	3.316
	36	2.823	2.991	3.191	3.330
	37	2.835	3.003	3.204	3.343
	38	2.846	3.014	3.216	3.356
	39	2.857	3.025	3.228	3.369
	40	2.866	3.036	3.240	3.381
	42	2.887	3.057	3.261	3.404
	44	2.905	3.075	3.282	3.425
	46	2.923	3.094	3.302	3.445
	48	2.940	3.111	3.319	3.464
	50	2.956	3.128	3.336	3.483
	52	2.971	3.143	3.353	3.500
	54	2.986	3.158	3.368	3.516
	56	3.000	3.172	3.383	3.531
	58	3.013	3.186	3.397	3.546
	60	3.025	3.199	3.411	3.560
	65	3.055	3.230	3.442	3.592
	70	3.082	3.257	3.471	3.622
	75	3.107	3.282	3.496	3.648
	80	3.130	3.305	3.521	3.673
	85	3.151	3.327	3.543	3.695
	90	3.171	3.347	3.563	3.716
	95	3.189	3.365	3.582	3.736
	100	3.207	3.383	3.600	3.754
n	$\alpha/2$	0.05	0.052	0.01	0.005
One - sided test					

Modified table according to F.E. Grubbs and G. Beck Technometrics vol. 14 (1972) pp. 847 et seq.

CIPAC COLLABORATIVE STUDY PROTOCOL

FORMATION OF PANEL OR APPOINTMENT OF STUDY COORDINATOR

