

УДК 006.91

О.В. Самойліченко

Національний авіаційний університет, Київ

ОСОБЛИВОСТІ ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАННЯ, ПОВ'ЯЗАНОЇ З ВІДБОРОМ ПРОБ

В статті розглянуто питання оцінювання невизначеності відбору проб за модельного та емпіричного підходу. Показано випадки, коли оцінювання невизначеності відбору проб може бути зведене до оцінювання випадкової складової результату. Обґрунтовано використання в загальному випадку класичного ANOVA. Запропоновано методику, яка дозволяє уточнювати достовірність оцінок та робити рекомендації щодо обсягу повторних спостережень. Показано приклад застосування запропонованої методики.

Ключові слова: пробовідбір, невизначеність, ANOVA, вибірка, потужність критерію.

Вступ

Запорукою отримання достовірних оцінок результатів випробувань виступає наявність ефективних процедур оцінювання невизначеностей, які виникають на всіх етапах процесу випробування.

Початкові етапи оцінювання невизначеності передбачають опис досліджуваної величини а також ефектів і помилок, які будуть викликати невизначеність кінцевого результату. В більшості випадків неможливо характеризувати увесь досліджуваний матеріал, що неодмінно спричиняє вилучення або складання зразку – пробовідбір. Це актуально особливо тоді, коли мова йде не про індивідуальне хімічне з'єднання, а про складний об'єкт.

Випробування матеріалів, властивості яких визначаються їх складом, потребує врахування розподілу основних компонентів та їх домішок.

Недооцінювання невизначеності результату випробування призводить до прийняття помилкових рішень, що в свою чергу спричиняє значні фінансові витрати.

Недостатня увага до пробовідбору може бути пояснена тим, що хімічний аналіз здійснюється в акредитованих лабораторіях відповідно до стандартизованих або атестованих методик на необхідному обладнанні. Пробовідбір в свою чергу здійснюється відділом технічного контролю, який не має необхідного оснащення і технічної документації.

Оцінювання невизначеності пробовідбору дозволяє отримувати ряд переваг стосовно відповідності призначенню:

1) надає гарантію, що отримані оцінки невизначеності пробовідбору є практичними в порівнянні з оптимальним значенням невизначеності;

2) дозволяє розподілити витрати, направлені на відбір зразків та аналіз процесу вимірювання з метою отримання заданого рівня невизначеності.

Наприклад, це стосується випадків, коли внесок невизначеності пробовідбору в сумарну

невизначеність є домінуючим, що дозволяє приймати рішення про необхідність перерозподілу витрат між відбором зразків та аналізом для забезпечення максимальної економічної ефективності.

В окремих випадках ефективність пробовідбору розглядалася в рамках валідації його методики та підтвердження відповідності шляхом контролю якості на практиці. При такому підході мають справу з кінцевим обсягом вибірки, виникає необхідність кількісно оцінювати внесок пробовідбору в сумарну невизначеність.

Методика пробовідбору відрізняється залежно від речовин та матеріалів, задач аналізу (визначення середнього значення, розподілу компонентів), вимог щодо достовірності тощо. Тому для кожного певного матеріалу розробляють окрему методику, хоча загальні принципи та підходи залишаються незмінними.

Головною вимогою до проби є її репрезентативність – вміст досліджуваного матеріалу повинен бути однаковим як в пробі, та і в усьому досліджуваному об'єкті. В суворому виконанні такий підхід можливий лише в тому випадку, коли аналізу буде підлягати увесь досліджуваний матеріал. Лише у випадку достатньо однорідного матеріалу (рідина або газ) проба, яка взята в довільному місці, відображає властивості всього матеріалу.

Тому найважливішою вимогою, яку необхідно дотримуватися під час пробовідбору є гомогенність матеріалу. Відповідно, складова невизначеності від неоднорідності завжди присутня під час пробовідбору.

Оскільки пробовідбір за визначенням передбачає опрацювання обмеженого обсягу спостережень у зв'язку з збільшенням вартості при збільшенні обсягів, а статистичні методи та критерії, які при цьому застосовуються не завжди забезпечують необхідної потужності, постає ще одне питання встановлення достовірності отриманих оцінок за умови, коли обсяг повторних спостережень обмежений.

Виклад основного матеріалу

В [1] описано два можливі підходи до оцінювання невизначеності пробовідбору: модельний та емпіричний. Модельний підхід передбачає виявлення всіх джерел невизначеності, кількісне описання внеску кожного з джерел невизначеності та їх об'єднання у вигляді бюджету невизначеності за певною моделлю з наступним оцінюванням сумарної стандартної невизначеності.

Для реалізації цього підходу з метою складання повного бюджету невизначеності (в загальному випадку) необхідно розглянути детально етапи випробування, пов'язані з пробовідбором. Будь-яке аналітичне випробування включає в себе

- пробовідбір,
- пробопідготовку,
- випробування (аналіз),
- статистичне опрацювання результатів.

Пробопідготовка має дві стадії: отримання проби визначеної маси та гранулометричного складу (подрібнення та зменшення) та переведення проби в такий стан, який необхідний для проведення аналізу за допомогою аналітичного приладу.

Кожен з етапів несе свій влад в сумарну невизначеність. Сумарна невизначеність формується з невизначеностей на кожному з етапів.

Схематично процес пробовідбору представлений на рис. 1.

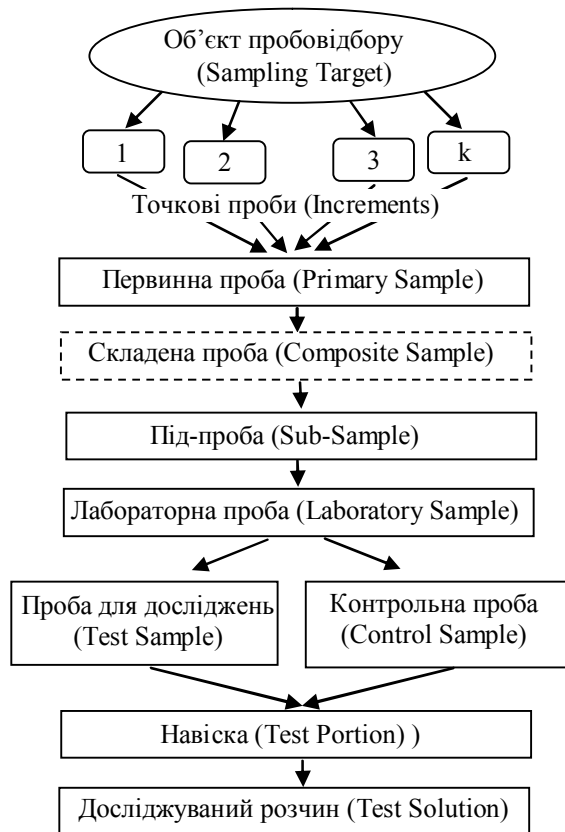


Рис. 1. Схеми відбору проб

Відбір починається з визначення об'єкту (матеріалу) пробовідбору, на який необхідно буде видати протокол за результатами випробування. Об'єктом може бути вся партія товару, що повинна надійти у продаж або вся маса виробленої продукції (в твердому, рідкому, газоподібному стані). Характеристики та властивості об'єкту, які будуть визначатися, встановлюються під час планування пробовідбору.

Далі з об'єкту пробовідбору одночасно (під час однієї операції) з різних точок (з різною глибиною слоїв) в певний момент часу відбирають точкові проби (інкременти). Точкові проби утворюють первинну (генеральну, загальну, об'єднану, вихідну) пробу. Точкові проби також можуть складати (але не обов'язково) в складену (усереднену, проміжну) пробу, якщо використовувався більше ніж один цикл поділу.

Первинна та усереднена проби перемішуються для забезпечення представлення всіх інкрементів в рівній кількості, подрібнюються або діляться до утворення під-проби (скороченої, готової, товарної проби). Такі проби використовують для розсилання в лабораторії або центри для досліджень. Подальше скорочення під-проби призводить до створення лабораторної (сертифікаційної, паспортної) проби, яка надходить до випробувальної лабораторії з якої після висушування, просіювання, подрібнення тощо можуть формувати пробу для випробувань та контрольну пробу, яку зберігають на випадок перевірки.

На наступному етапі випробування – аналізі з контрольної проби формують навіску (аналітична проба). Якщо досліджувана властивість являє собою концентрацію аналіту, то подальше оброблення навіски формує досліджуваний (тестовий) розчин.

Під час пробовідбору виникають невизначеності, які носять випадковий і систематичний характер. Найбільш розповсюджені складові, що носять систематичний характер наступні:

- зміна об'єкта під час розділення проби: руйнування гранул, випаровування;
- неправильна схема розділення проб: відкидання частин, перегрівання;
- утворення пилу під час поділу проб;
- втрати особливо летких компонентів під час випробування проби: води, ртуті, кадмію;
- забруднення проби матеріалами приладів оброблення;
- вода, вміст якої змінюється залежно від вологості, температури;
- зміна складу проби між відбором та аналізом;
- зберігання в невідповідній тарі, що призводить до забруднення (наприклад, зберігання твердих проб в пластмасовій тарі);
- ліквіація та взаємодія з матеріалами контейнера;
- недостатня кваліфікація особи, яка здійснює пробовідбір;

- недосконалість методик розкладання проб (неправильний розчинник, забруднені реактиви).

Випадкові компоненти:

- недостатня кількість точкових проб;
- недостатня ступінь подрібнення;
- погане перемішування або подрібнення;
- неповне врахування якісних параметрів об'єкту.

Систематичні складові практично неможливо виявити, їх усувають прямими або опосередкованими дослідженнями. Для їх зменшення необхідно точно дотримуватися якісних методик пробовідбору, чистоти обладнання та робочих місць, розділення та концентрації компонентів. Ці відносяться до сфери аналітичної хімії.

Випадкові складові усувають проведенням аналізу дублікатних проб та можуть бути усунені на етапі статистичного опрацювання за розробленою спеціалістом-метрологом методикою.

Оцінювання випадкових складових аналізу передбачає використання дисперсійного аналізу. Він дозволяє розділити складові невизначеності пробовідбору, пробопідготовки та процедури вимірювання.

Емпіричний підхід до оцінювання невизначеності ґрунтується на оцінках відтворюваності в рамках внутрішніх або міжлабораторних випробувань. Він не передбачає оцінювання всіх складових невизначеності пробовідбору, для його застосування використовується апарат дисперсійного аналізу, який легко піддається автоматизації, тому він широко розповсюджений в практиці випробувальних лабораторій.

Виходячи з етапів аналітичного випробування, при емпіричному підході як домінуючі беруться до уваги джерела невизначеності, які виникають під час пробовідбору та випробування (аналізу.)

Описані вище систематичні та випадкові впливи визначаються відповідно як прецизійність відбору проб, аналітична прецизійність, зміщення відбору зразків, аналітичне зміщення. Систематичні впливи важче оцінити (необхідне залучення атестованих стандартних зразків, валідації методик, міжлабораторні порівняння), однак цього можна не робити, якщо надати достатнє підтвердження того, що вини знаходяться під контролем.

Отже, оцінювання невизначеності пробовідбору може бути зведене до оцінювання випадкових впливів. Прецизійність оцінюють повторними випробуваннями. В [1] запропоновано чотири основних методи оцінювання прецизійності:

- одна методика, один пробовідбиральник;
- одна методика, декілька пробовідбиральників;
- декілька методик, один пробовідбиральник;
- декілька методик, декілька пробовідбиральників.

Лабораторія обирає метод залежно від наявних ресурсів, при цьому немає суттєвої різниці в опрацюванні отриманих даних. Найбільш розповсюдженим є перший метод – дублікатних проб.

Математичний апарат дисперсійного аналізу дозволяє отримати наступні оцінки:

- стандартне відхилення, яке обумовлене пробовідбором S_p (переважно від неоднорідності аналіту);
- стандартне відхилення, яке обумовлене аналізом в межах однієї проби S_a .

В окремих випадках може додаватися складова неоднорідності між об'єктами дослідження S_o .

Отже, випадкова складова стандартної невизначеності вимірювання дорівнює:

$$S_b = \sqrt{S_p^2 + S_a^2}.$$

Розширена невизначеність з довірчою ймовірністю 0,95, розрахована за методикою, рекомендованою в [2] складає:

$$U = 2S_b.$$

Можливе застосування інших методик оцінювання розширеної невизначеності на базі отриманої стандартної невизначеності, які дозволяють отримати уточнені оцінки, однак в даній роботі ці питання не розглядаються. Теоретичне обґрунтування дисперсійного аналізу проводилося з використанням певних припущень, які покладені в основу обов'язкових умов його застосування:

- вибірки, які досліджуються, повинні мати гауссівський закон розподілу або повинна дотримуватися умова відповідності вибіркової групи генеральним сукупностям з гауссівським законом розподілу;
- незалежність розподілу спостережень в групах;
- незмінність впливу фактору на результати всіх досліджень;
- повторюваність та відтворюваність спостережень.

Перед використанням дисперсійного аналізу на практиці необхідно виконати наступні перевірки (відповідно до обов'язкових умов застосування):

1. Перевірка відповідності отриманих законів розподілу гауссівському.

2. Перевірку однорідності дисперсій досліджуваних вибірок.

Це передбачає достатній обсяг досліджуваних даних та застосування статистичних критеріїв перевірки однорідності (Фішера, Кохрена).

Недотримання хоча б однієї з наведених умов може призвести до значних помилок другого роду під час інтерпретації результатів аналізу.

В [1] пропонується використовувати робастний дисперсійний аналіз в якості альтернативи класичному дисперсійному аналізу для тих випадків, коли в результатах випробувань є значення, що різко відрізняються від середнього і вони класифікуються як аномальні, що не відображають загальну статистику сукупності. Такі екстремальні

значення можуть призводити до переоцінювання розширеної невизначеності.

Однак, на практиці можливий інший підхід. Перш за все слід з достатнім рівнем довірчої ймовірності встановити, чи справді екстремальні значення це викиди. Тому слід враховувати, що більшість статистичних критеріїв на малих обсягах вибірок не дозволяють отримати достовірні оцінки [3]. По друге, в [1] йдеться про те, що робастні методи на варто застосовувати там, де екстремальні значення виступають як частина типової сукупності відібраних проб а також якщо не враховується негауссовість розподілу. Отже, застосування робастного дисперсійного аналізу значно звужене наведеними обмеженнями.

Оскільки класичний дисперсійний аналіз найбільш зручний та регламентований в рекомендаціях [1] метод оцінювання випадкових впливів, а його робастний аналог не завжди може бути застосований, в роботі запропоновано уточнення достовірності оцінок, отриманих на його основі. В теорії дисперсійного аналізу для визначення впливу факторів кількість одиниць спостережень в групах не важлива. Однак, оскільки мають справу з вибірковими даними обмеженого обсягу необхідно оцінювати достовірність отриманих оцінок впливу факторів. Критерієм достовірності оцінок впливу досліджуваних ознак є відношення їх дев'яти до дев'яти неврахованих факторів (F). Якщо $F > F_{\alpha}$, то отримані оцінки значимі і вплив пробовідбору на тлі невизначеності аналізу необхідно враховувати. В останній рівності $F_{\alpha}(v_1; v_2)$ – граничне значення розподілу Фішера для степенів свободи v_1 , v_2 , які залежать від обсягів досліджуваних даних та рівня значущості α .

Як було показано [3], потужність статистичного критерію Фішера значно залежить від обсягу досліджуваних даних – чим менше обсяг, тим більшою є помилка другого роду. Результати імітаційного моделювання потужності критерію Фішера від співвідношення СКВ значень вибірок σ_1/σ_2 за різних обсягів досліджуваних даних n показані на рис. 2.

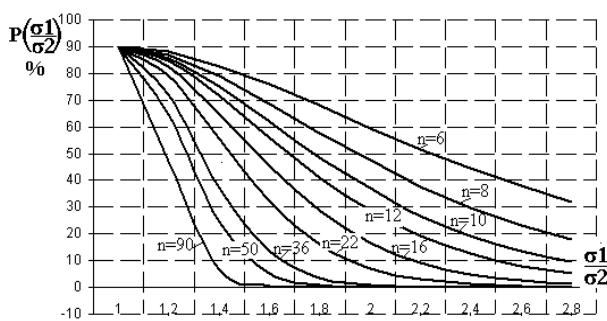


Рис.2 Графіки залежностей ймовірності прийняття рішення про однорідність для критерію Фішера від співвідношення дисперсій для різних обсягів вибірок

При $n=6$ при співвідношенні СКВ вибірок 2,2 ймовірність прийняття помилкового рішення, що вибірки однорідні складає 50%. Це означає, що достовірність оцінок, отриманих з використанням даного критерію не може перевищувати 50%.

Отримані графіки можуть бути доповнені іншими кривими для різних обсягів вибірок, для іншої гіпотези ($\sigma_1 > \sigma_2$) та представлені у вигляді таблиць або апроксимуючих кривих, що дозволить автоматизувати процес їх застосування.

Отже, проведений аналіз та модельний експеримент дозволяє сформувати наступну загальну методичку оцінювання випадкової складової невизначеності пробовідбору на етапі статистичного опрацювання даних:

1) Використовуючи математичний апарат дисперсійного аналізу за отриманими вибірковими даними оцінюють стандартне відхилення, яке обумовлене пробовідбором S_n та аналізом в межах однієї проби S_a .

2) Перевіряють статистичну значимість отриманих оцінок (невизначеність пробовідбору необхідно враховувати). Якщо $F > F_{\alpha}$ оцінки статистично значимі, α - обраний рівень значущості.

3) Враховуючи обсяг досліджуваних даних та використовуючи таблиці (криві) потужності критерію Фішера визначають реальну достовірність отриманих оцінок P' . Якщо вона виявляється меншою, ніж обрана довірча ймовірність $P=1-\alpha$, то отримані оцінки представляють із довірчою ймовірністю P' . Якщо отримана довірча ймовірність не задовольняє поставлені вимоги, можна рекомендувати кількість повторних спостережень для досягнення необхідної достовірності використовуючи таблиці (криві) потужності критерію Фішера.

4) Розраховують стандартну та розширену невизначеності та представляють результати випробування.

Приклад.

До опрацювання надійшли дані визначення досліджуваної характеристики об'єкта, представлені в табл. 1. Дослідженню підлягали два об'єкти, з кожного було відібрано по дві під-проби, на яких було проведено по чотири випробування властивості, що досліджувалася. Застосування дисперсійного аналізу дало можливість отримати наступні проміжні результати, які дозволяють зробити висновок про ступінь однорідності досліджуваного матеріалу:

- відсоток загальної неоднорідності пробовідбору 22,56 %; при цьому неоднорідність між пробами складає 14,12 %, неоднорідність між об'єктами – 8,44 %;

- відсоток неоднорідності аналізу (методу випробувань), викликана випадковими чинниками становить 77,44%.

Таблиця 1

Результати визначення
досліджуваної характеристики

		Об'єкт дослідження	
		O1	O2
Під-проба	П1	21,30	28,74
		20,87	21,32
		22,44	22,96
		17,60	19,66
		10,65	16,34
	П2	17,29	20,79
		18,96	23,78
		18,67	18,67
		26,24	23,51
		19,65	22,02
		26,84	24,72
		22,62	28,48

Граничне значення критерію Фішера F_α при $\alpha = 0,95$ становить 4,351, розраховані значення F 0,367 та 2,17 та 3,27. Отже, $F < F_\alpha$, отримані оцінки статистично не значимі та не можуть використовуватися для прийняття достовірних рішень.

Далі наведено подальші розрахунки, які отримані за описаною методикою з метою її ілюстрації (проводити такі розрахунки на практиці слід лише тоді, коли $F > F_\alpha$).

Оскільки статистика Фішера розраховується залежно від степенів свободи (варіації), яка визначається за кількістю виділених груп та загальним обсягом вибірки, то обсяг n для стандартного відхилення аналізу становитиме 20, для пробовідбору – 3. Враховуючи, що найбільше співвідношення дисперсій 1,3, реальна достовірність отриманих оцінок складатиме 30% та 15%. Для того, аби отримати достовірність 95% необхідно збільшити n до щонайменше до 100.

Стандартна невизначеність становитиме:

$$S_B = \sqrt{S_{\Pi}^2 + S_a^2} = \sqrt{1,43^2 + 3,85^2} = 4,11.$$

Оцінки S_{Π} та S_a можна отримати, зокрема, за допомогою програмного продукту, запропонованого до використання в [1].

ОСОБЕННОСТИ ОЦЕНИВАНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ, СВЯЗАННОЙ С ОТБОРОМ ПРОБ

О.В. Самойличенко

В статье рассмотрен вопрос оценивания неопределенности отбора проб при модельном и эмпирическом подходе. Показаны случаи, когда оценивание неопределенности отбора проб может быть сведено к оцениванию случайной составляющей. Обосновано использование в общем случае классического ANOVA. Предложено методика, которая позволяет уточнить достоверность оценок и делать рекомендации касательно объема повторных наблюдений. Показан пример использования предложенной методики.

Ключевые слова: пробоотбор, неопределенность, ANOVA, выборка, мощность критерия

FEATURES OF MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION, ARISING FROM SAMPLING

O.V. Samoilichenko

The issue of measurement uncertainty estimation arising from sampling for model and empirical approaches is raised. The instances, when uncertainty estimation arising from sampling is reducing to estimation of a random component, are given. Usage of a classic ANOVA in general is validated. The methodology for obtaining more accurate reliability of estimations and increasing the number of repeated measurements is introduced. The example of given methodology is given.

Keywords: sampling, uncertainty, ANOVA, sample, power of test.

Розширена невизначеність для $P = 0,95$ становитиме

$$U = 2S_B = 8,22.$$

Висновки

Оцінювання невизначеності пробовідбору є важливим етапом випробувань, який дозволяє, окрім іншого, отримати інформацію про ступінь однорідності досліджуваного матеріалу за різними факторами.

Для випадків, коли є достатні докази того, що систематичні впливи незначні можна використовувати емпіричний підхід, що ґрунтується на процедурі класичного дисперсійного аналізу. Робастний дисперсійний аналіз варто застосовувати лише при відповідності вихідних даних його призначенню.

Враховуючи передумови використання статистичного апарату дисперсійного аналізу регламентована рекомендаціями [1] методика повинна бути доповнена з тим, аби мати змогу твердити про статистичну значимість отриманих оцінок, оцінити їх реальну достовірність та зробити рекомендації щодо необхідного обсягу даних для забезпечення бажаної достовірності.

Список літератури

1. *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches.* – Official publication. – Eurachem/EURLAB/CITAC/NORDTEST, 2007. – 102 p. – Guide.
2. *ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement – Part 3 : Guide to the expression of uncertainty in measurement.* – [Accepted 2008-09-30]. – Geneva : ISO, 2010. – 120 p. – (International standard).
3. Еременко В.С. Особенности использования критериев обнаружения грубых погрешностей при ограниченном объеме данных / В.С. Еременко, О.В. Самойличенко // *Современные информационные и электронные технологии: 9-я международная научно-практическая конференция, 19-23 мая 2008 г.: тезисы докл.* – Одесса: Издательство Одесского национального политехнического университета, 2008. – С. 149.

Надійшла до редколегії: 20.02.2013

Рецензент: д-р техн. наук, проф. І.П.Захаров, Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків.