

УДК 006.91

О.В. Самойліченко

*Національний авіаційний університет, Київ, Україна***ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ВИБОРУ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ВІДБОРУ ПРОБ**

Проведено аналіз методу оцінювання невизначеності відбору проб та оцінювання стандартних відхилень, які при цьому отримують. Обґрунтована необхідність розкладу окремих оцінок на складові. Запропоновано спосіб порівняння методів відбору проб та критерії вибору оптимального за певним показником методу. Приводиться можливість спрощення методики відбору проб за встановлених апріорних даних. Описані приклади порівняння методів відбору проб.

Ключові слова: пробовідбір, метод, ANOVA, анатіл, випробувальна лабораторія.

Вступ

Постійне покращення діяльності є однією із основних цілей випробувальної лабораторії, зокрема, якщо вона акредитована відповідно до вимог стандарту ДСТУ ISO/IEC 17025, який містить загальні вимоги до компетентності проведення випробувань та (або) калібрувань, включаючи відбір проб. Досягнення такої цілі передбачає аналіз всіх процесів, що відбуваються в випробувальній лабораторії, детальне представлення процесу, описання мікропроцесів, оскільки це забезпечить більше можливостей для покращення. До основних процесів лабораторії можна віднести такі, що пов'язані з замовниками, плануванням, закупкою та кількісним хімічним аналізом [1]. Процес кількісного хімічного аналізу включає його проведення, внутрішньолабораторний контроль якості результатів, аналіз контрактів, оформлення та видача замовнику протоколів та пробовідбір.

Відбір проб можна віднести до одного з важливих процесів випробувальної лабораторії, оскільки він забезпечує правильне визначення аналіту. Вважають, що проба була взята правильно, якщо

середній склад та властивості проби, що аналізується ідентичні у всіх відношеннях середньому складу та властивостям об'єкту, який надійшов до дослідження. Таку пробу вважають представницькою.

Під час пробовідбору важливими є правильна постановка послідовності операцій опробування, в результаті яких отримують достовірні дані кількісного та якісного складу, забезпечення відповідності показників, що контролюються характеристикам об'єкту дослідження, стабільність цих показників.

Отже, вдосконалення стадії пробовідбору та покращення її метрологічних характеристик є актуальною задачею в практичній діяльності випробувальних лабораторій.

Керівним документом, який регламентує методи та підходи до оцінювання невизначеності пробовідбору є Керівництво EURACHEM/ EURALAB/CITAC/ NORDTEST [2]. В [3] показано, що 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.

Емпірична методика оцінювання невизначеності пробовідбору зводиться до оцінювання випадкових впливів за умови, що надане достатнє підтвердження того, що систематичні впливи знаходяться під контролем. На основі цього рекомендована в [2] методика підлягає аналізу із застосуванням статистичних методів.

Виклад основного матеріалу

Процес відбору проб включає в себе пробовідбір, пробопідготовку, випробування (аналіз), статистичне опрацювання результатів. Для медичних лабораторій, коли пробовідбір фактично відсутній, особливе значення має етап пробопідготовки. В даній роботі розглядатиметься етап статистичного опрацювання і ті особливості методики, які він дозволить виявити. Процедура класичного двофакторного дисперсійного аналізу дозволяє оцінити ступінь впливу фактора А на формування змінюваності результативної ознаки, фактора В, взаємодії факторів АВ, та ступінь впливу неврахованих факторів, який для випадку оцінювання невизначеності пробовідбору характеризує невизначеність методики.

Методика, описана в [2], при емпіричному підході оцінює вклади:

– варіації між пробами на одному об'єкті (в основному визначену неоднорідністю компонента, що визначається) s_{sampling}^2 ;

– варіацію між аналізами на одній пробі $s_{\text{analytical}}^2$.

Стандартну невизначеність пробовідбору оцінюють за формулою:

$$u = \sqrt{s_{\text{sampling}}^2 + s_{\text{analytical}}^2}.$$

Якщо ведеться спостереження за кількома об'єктами відбору зразків, які рекомендуються для оцінювання невизначеності відбору зразків, загальну варіацію розширюють додатковим членом $s_{\text{between-target}}^2$, який представляє варіацію концентрації між об'єктами. При цьому вираз для стандартної невизначеності набуває вигляду:

$$u = \sqrt{s_{\text{sampling}}^2 + s_{\text{analytical}}^2 + s_{\text{between-target}}^2}. \quad (1)$$

Прийmemo такі позначення: фактор А відповідатиме за кількість досліджуваних об'єктів; фактор В відповідатиме за кількість зразків від одного об'єкта; кількість випробувань на одному зразку позначимо за N (рис. 1).

Оцінка середньоквадратичного відхилення (СКВ) пробовідбору $s_{\text{analytical}}$ в методиці [2] відповідно до процедури класичного дисперсійного аналізу складається із впливу фактора В (процедури пробовідбору) та взаємодії факторів А та В (вплив вмісту компонента на невизначеність пробовідбору).

	B1	B2	...	B _{N_B}
A1				
...				
A _{N_A}				

N випробувань

Рис. 1. Таблиця даних пробовідбору

Оцінка СКВ впливу методики аналізу $s_{\text{analytical}}$ є внутрішньогруповою (залишковою або аналізу) варіацією, яка характеризує невизначеність методики.

Оцінка СКВ об'єкта відбору $s_{\text{between-target}}$ характеризується варіацією впливу фактору А.

Отже, методика з рекомендацій [2], на відміну від процедури класичного дисперсійного аналізу не показує впливи окремих факторів (А, В, взаємодія АВ), оскільки оцінювання невизначеності проводиться для вже для певної методики та затвердженого плану пробовідбору. Виділення окремих складових для однієї методики носить інформативний характер який дає змогу робити висновки про наступне:

– якщо складова, визначена впливом фактору А ($s_{\text{between-target}}$) переважає над іншими, це свідчить про неоднорідність об'єктів (об'єкти, що надійшли до аналізу значно відрізняються за параметрами);

– якщо значення складової $s_{\text{analytical}}$ велике, то мають місце значні впливи неврахованих факторів, тобто значний вплив методики;

– виділення окремої складової впливу фактору В дозволить свідчити про неоднорідність всередині одного об'єкта дослідження, а також про невизначеність, яку вносить процедура пробовідбору.

– виділення складової сумісного впливу факторів А та В показує величину залежності пробопідготовки від концентрації аналіту в досліджуваному об'ємі. Тобто, якщо вплив АВ буде значним, то при можливій зміні концентрації аналіту процедура пробопідготовки вноситиме значний вклад в сумарну невизначеність.

Окрім іншого, приведення процедури оцінювання невизначеності пробовідбору до класичної процедури двофакторного дисперсійного аналізу дозволить показувати відсотковий вплив кожного з досліджуваних факторів; оцінювати статистичну значимість отриманих оцінок, що є вкрай важливим при опрацюванні результатів обмеженого обсягу (коли кількість досліджуваних об'єктів на перевищує десяти, кількість зразків від одного об'єкта не перевищує п'яти-восьми, і на одному зразку проведено від двох до п'яти випробувань).

Якщо з метою покращення своєї діяльності лабораторія поставить за мету аналіз процесу відбору проб, то розклад сумарної невизначеності пробовідбору на складові дозволить виділити сильні та слабкі сторони пробопідготовки та пробовідбору. Якщо за результатами аналізу буде прийняте рішення про необхідність заміни методики пробопідготовки або пробовідбору, в пригоді стануть такі рекомендації для порівняння методів відбору проб.

Якщо порівнюються декілька планів пробопідготовки, то план, для якого оцінка сумісного впливу факторів АВ буде визнана статистично не значимою можна визнати кращим, оскільки для такого методу план пробопідготовки не залежатиме від концентрації аналіту в пробі.

Якщо всі оцінки будуть визнані статистично значимими, то план пробопідготовки, для якого взаємний вплив факторів АВ буде найменшим, можна вважати кращим. Таким чином, виділення фактору АВ може слугувати критерієм порівняння планів пробопідготовки.

Розділення складової $s_{analytical}$ на дві також може стати в нагоді при атестації методики пробовідбору.

Якщо взаємний вплив факторів АВ буде набагато меншим за вплив інших складових пробовідбору, то для даної методики можна зменшити кількість рівнів фактора В (зразків від одного об'єкта), оскільки їх вплив малий. Це дозволить зменшити витрати на оцінювання невизначеності пробовідбору без погіршення якості оцінювання складової $s_{analytical}$.

Також, якщо для методики пробовідбору, що атестується, вклад впливу методики аналізу $s_{analytical}$ оцінений як невеликий порівняно з іншими, це дозволить зменшити кількість вимірювань на одному зразку N , оскільки не буде необхідності в точному їх оцінюванні. В окремих випадках, коли під час атестації методики складова $s_{analytical}$ буде незначною в порівнянні з іншими, можливо рекомендувати зменшення N до одного, цим самим спростивши методику до процедури однофакторного дисперсійного аналізу. При цьому складову, обумовлену методикою аналізу можна брати як складову сумарної невизначеності в кожному наступному випробуванні рівну тій, яка була отримана під час атестації методики.

Застосування наведених рекомендацій проілюстровано на наступних прикладах.

Приклад

Лабораторія провела аналіз методу пробовідбору та виявила в ньому недоліки. З метою покращення своєї діяльності було вирішено змінити його на новий. В якості нової було запропоновано два методи на вибір. До опрацювання надійшли дані за результатами пробовідбору.

Метод № 1. Кількість об'єктів $N_A=3$, кількість зразків від одного об'єкта $N_B=2$, кількість вимірювань одного зразка $N=5$.

Таблиця 1

Вихідні дані першого методу

Об'єкт відбору зразків	Зразки від одного об'єкта									
	А					Б				
1	3,5	3,7	3,9	3,8	3,4	4,7	4,6	4,3	4,5	4,7
2	4,5	4,7	4,9	4,8	4,5	6,4	6,6	6,3	6,5	6,7
3	6,5	6,7	6,9	6,8	6,4	9,4	9,6	9,3	9,5	9,7

За результатами розрахунку дисперсійного комплексу отримуємо наступні значення дисперсій:

- для загальної дисперсії 111,759;
- для міжгрупової факторної дисперсії 110,98;
- для внутрішньогрупової 0,784.

Перевіряємо статистичну значимість міжгрупової дисперсії: розраховане значення статистики Фішера $F_1=679,44$, граничне значення (ця та наступні граничні значення статистик критерію розраховані для ймовірності 0,95) для ступенів вільності 5 та 24 дорівнює $F_{\alpha 01}=2,62$. Отже, оцінка міжгрупової дисперсії є значимою.

Розкладемо міжгрупову дисперсію на складові: фактор А: 80,51; фактор В: 25,76; взаємодія факторів АВ: 4,71. Перевіряємо статистичну значимість оцінок:

для фактора А: розраховане значення для ступенів вільності 2 та 24 $F_A=1232,21$, граничне $F_{\alpha 0A}=3,40$;

для фактора В: розраховане значення для ступенів вільності 1 та 24 $F_B=788,61$, граничне $F_{\alpha 0B}=4,26$;

для взаємодії факторів АВ: розраховане значення для ступенів вільності 2 та 24 $F_{AB}=72,07$, граничне $F_{\alpha 0B}=3,40$.

Всі оцінки статистично значимі.

Оцінимо вплив кожного фактора у відсотковому відношенні:

Вплив неврахованих факторів (методики) склав 0,6%, фактора А - 59,4%, фактора В - 30,8%, сумісний вплив факторів АВ - 9,1%, вплив фактора В разом із сумісним впливом АВ - 40%.

Для оцінювання невизначеності пробовідбору використовують оцінки СКВ:

Методики – 0,18; фактора А – 1,73, фактора В – 1,25, АВ – 0,68, В та АВ 1,42.

За формулою (1) $u=2,3$.

Метод № 2. Кількість об'єктів $N_A=3$, кількість зразків від одного об'єкта $N_B=2$, кількість вимірювань одного зразка $N=5$.

За результатами розрахунку дисперсійного комплексу отримуємо наступні значення дисперсій:

Таблиця 2
Вихідні дані другого методу

Об'єкт відбору зразків	Зразки від одного об'єкта									
	А					Б				
1	3,5	3,7	3,9	3,8	3,4	3,9	4,1	4,2	4,0	4,1
2	4,4	4,5	4,8	4,7	4,5	5,1	5,0	5,2	5,4	5,3
3	6,5	6,7	6,9	6,8	6,5	7,2	7,1	7,0	7,3	7,4

- для загальної дисперсії 51,86;
- для міжгрупової факторної дисперсії 51,20;
- для внутрішньогрупової 0,66.

Перевіряємо статистичну значимість міжгрупової дисперсії: розраховане значення статистики Фішера $F_1 = 372,86$, граничне значення для ступенів вільності 5 та 24 дорівнює $F_{\alpha 01} = 2,62$. Отже, оцінка міжгрупової дисперсії є значимою.

Розкладемо міжгрупову дисперсію на складові: фактор А: 49,17; фактор В: 1,98; взаємодія факторів АВ: 0,06. Перевіряємо статистичну значимість оцінок:

для фактора А: розраховане значення для ступенів вільності 2 та 24 $F_A = 893,93$, граничне $F_{\alpha 0A} = 3,40$;

для фактора В: розраховане значення для ступенів вільності 1 та 24 $F_B = 71,87$, граничне $F_{\alpha 0B} = 4,26$;

для взаємодії факторів АВ: розраховане значення для ступенів вільності 2 та 24 $F_{AB} = 1,10$, граничне $F_{\alpha 0B} = 3,40$.

Всі оцінки, крім взаємодії факторів АВ статистично значимі.

Оцінимо вплив кожного фактора у відсотковому відношенні:

Вплив неврахованих факторів (методики) склав 1,08 %, фактора А - 93,80%, фактора В - 5,09%, сумісний вплив факторів АВ - 0,02%, вплив фактора В разом із сумісним впливом АВ 5,11 %.

Для оцінювання невизначеності пробовідбору використовують оцінки СКВ:

Методики – 0,16; фактора А – 1,55, фактора В – 0,36, АВ – 0,02, В та АВ – 0,36.

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫБОРА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ОТБОРА ПРОБ

О.В. Самойличенко

Проведен анализ метода оценивания неопределенности отбора проб и оценивания стандартных отклонений, которые при этом получают. Обоснована необходимость разложения отдельных оценок на составляющие. Предложен способ сравнения методов отбора проб и критерии выбора оптимального за определенным показателем метода. Приводится возможность упрощения методики отбора проб при установленных априорных данных. Описаны примеры сравнения методов отбора проб.

Ключевые слова: проботбор, метод, ANOVA, аналит, испытательная лаборатория

THE PRACTICAL ASPECTS OF SAMPLING METHOD CHOOSE AND USAGE

O.V. Samoilenko

The analysis of method for estimation the uncertainty of sampling and for estimation received standard deviations was performed. The necessity of breakdown some assessments was substantiated. The technique of comparing sampling methods and criteria of optimal method choose based on some parameter were introduced. The possibility of sampling method simplification by the established data was given. The examples to compare sampling methods were described.

Keywords: sampling, method, ANOVA, analyte, testing laboratory

За формулою (1) $u = 1,6$.

Враховуючи вищенаведені рекомендації для порівняння першого та другого методу з метою покращення своєї діяльності лабораторія обрала перший метод, оскільки сумісний вплив факторів АВ в другому методі виявився статистично не значимий.

Висновки

Проведений аналіз методу оцінювання невизначеності відбору проб та співставлення його з процедурою класичного двофакторного дисперсійного аналізу показав необхідність розкладу оцінки СКВ пробовідбору на складові. Це дозволить отримати інформацію про відсотковий внесок кожного з факторів впливу на невизначеність пробовідбору. Запропонований спосіб порівняння методів пробовідбору ґрунтується на перевірці статистичної значимості отриманих оцінок взаємного впливу факторів АВ. Для випадку, коли складова, обумовлена варіацією між аналізами на одній пробі є незначною порівняно з іншими складовими, обґрунтовано можливість спрощення методики до розрахунку однофакторного дисперсійного комплексу. Наведені приклади порівняння методів дозволять розробити відповідні методики у випробувальних лабораторіях.

Список літератури

1. *Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/ IEC 17025:2005IDT) : ДСТУ ISO/IEC 17025:2006. – [Чинний від 2006-12-27]. – К. : Держспоживстандарт України, 2007. – 26 с. – (Національний стандарт України).*

2. *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. – Official publication. – Eurachem/EURALAB/CITAC/NORDTEST, 2007. – 102 p.*

3. *Самойличенко О.В. Особливості оцінювання невизначеності вимірювання, пов'язаної з відбором проб / О.В. Самойличенко // Системи обробки інформації. – Х.: ХУПС, 2013. – №3 (110). – С. 144–148.*

Надійшла до редакції: 22.03.2013

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