

УДК 006.9

Е. Н. САВКОВА, доцент кафедры «Стандартизация, метрология и информационные системы» Белорусского национального технического университета, кандидат технических наук

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ПОДХОДОВ К ПРИЧИННО-СЛЕДСТВЕННОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ ОТБОРЕ ПРОБ И ПРОБОПОДГОТОВКЕ

В статье выполнен анализ и систематизация подходов к оцениванию неопределенности на основе причинно-следственного моделирования при отборе проб и пробоподготовке в лабораторных исследованиях. Разработаны универсальные методические рекомендации по оцениванию неопределенности, адаптированные к различным областям исследований. Предложены модели математических ожиданий и рассеяния выходных величин, адаптированные для различных практических применений, что проиллюстрировано примерами из опыта работы автора с аккредитованными лабораториями.

Ключевые слова: пробоотбор, пробоподготовка, неопределенность, метод измерений, технологическая карта.

В современных условиях целевой задачей при оценке соответствия объектов оценки соответствия установленным требованиям является обеспечение безопасности и снижение рисков. Согласно [1] для снижения рисков, возникающих при испытаниях, аккредитованные лаборатории должны иметь методики оценивания неопределенности и предоставлять отчеты заинтересованным сторонам.

В последнее время оценивание неопределенности во многих областях измерений считается тривиальной задачей, а в странах с развитой метрологической инфраструктурой тесно связано с программированием и автоматиза-

цией. Однако введение в действие документов [2 – 6] показывает, что данный процесс продолжает развиваться. Так, измерение рассматривается как последовательность трех основных этапов – отбора проб, пробоподготовки, преаналитического, аналитического, постаналитического анализа (или подготовки к испытаниям, проведения испытаний, обработки и анализа результатов), на протяжении которых объект претерпевает изменения, переходя из одного состояния в другое, от целевого объекта до лабораторной пробы, предоставляя возможность получения измерительной информации и одновременно факт ее неизбежных потерь.

Цель данной статьи – дать методические рекомендации в части оценивания неопределенности посредством причинно-следственного моделирования и разработки методик

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

оценивания неопределенности на этапах отбора проб (образцов) и пробоподготовки (подготовки образцов) в различных видах исследований, чтобы заинтересованные лаборатории по своему усмотрению могли использовать их в зависимости от прикладных измерительных задач.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРИЧИННО-СЛЕДСТВЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На основе анализа документов [2, 4, 7] данные принципы можно кратко сформулировать следующим образом.

Принцип приведения косвенного измерения к прямому, называемый также восходящим подходом, заключается в том, что основную модель математических ожиданий результата измерения – функцию выходной величины $Y = f(x)$ разделяют на функции входных величин $x = f(z)$, $x = f(w)$, $x = f(g)$, $x = f(h)$, $x = f(d)$, $x = f(\eta)$ и т. д. – субмодели (каскадное движение вниз) до уровня «простейших» моделей прямых измерений, а затем трансформируют их в модели рассеяния $u(x)$, $u(h)$, $u(z)$ и т. д. – неопределенности входных величин, оцененные по типу А или по типу В (восхождение вверх), комплексируя их в модель

неопределенности выходной величины $u(y)$, что иллюстрируется предложенной автором схемой, приведенной на рисунке 1.

Принцип последовательно-параллельно-го дисперсионного анализа основан на том, что испытание рассматривается как технологический процесс протекающих во времени последовательно-параллельных операций [6]. Измерительную процедуру условно разделяют на этапы, например «преаналитический», «аналитический» и «постаналитический», или «подготовка к испытанию», «проведение испытаний» и «обработка и анализ результатов», и рассматривают как совокупность технологических цепей – операций, выполняемых при реализации метода измерений. Оценивание неопределенности фактически сводится к комплексованию внутриэкземплярной, межэкземплярной, внутригрупповой и межгрупповой дисперсий в пределах одной операции и последовательному суммированию дисперсий на этапах жизненного цикла испытаний. По аналогии с технологическим процессом на каждой операции можно выделить критические точки – потенциальные источники потерь качества (применительно к измерительной процедуре – источники потерь точности или факторы неопределенности). В данных точках можно осуществлять превентивный анализ промежуточных неопределенностей.

Принцип субъективного (Байесовского) подхода основан на определении измеряемой величины через априорную (имеющуюся до выполнения измерения) и апостериорную (полученную в результате выполнения измерения) информацию [2, 5]. Знания об измеряемой величине Y с возможными значениями η и наблюдаемой величине Y_m

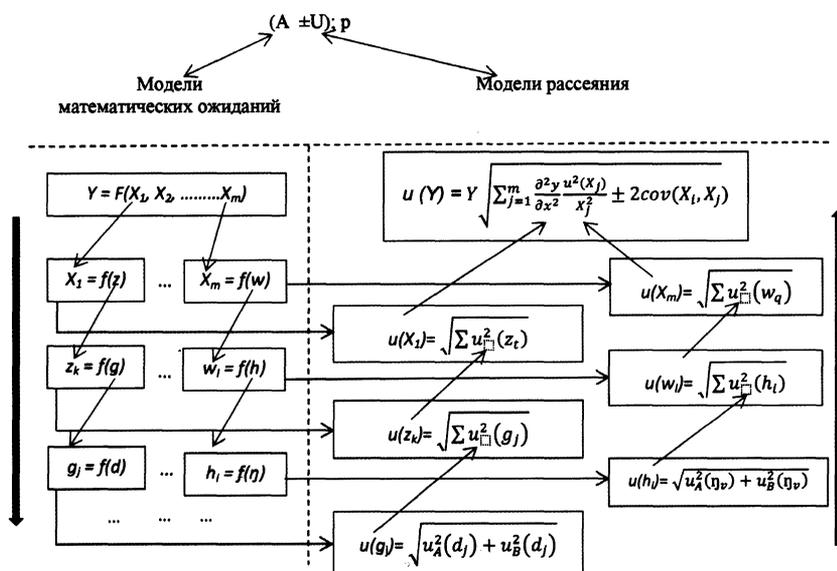


Рисунок 1 – Модель результата измерения скалярной величины

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

с измеренным значением η_m после выражены и представлены с помощью условных плотностей распределения вероятностей (PDF), вид которых зависит от имеющейся информации. PDF для Y и Y_m обозначаются с помощью символов g и h соответственно. Эти PDF не являются независимыми, но связаны теоремой Байеса: наблюдаемая на выходе измерительной системы величина рассматривается как случайная величина Y_m с возможными значениями, обозначаемыми как η_m , что с учетом новой информации записывается как [5]:

$$g(\eta|\eta_m) = Cg_0(\eta)h(\eta_m|\eta), \quad (1)$$

- где g – условная PDF для Y ;
- η – возможные значения Y ;
- η_m – измеренное значение наблюдаемой случайной величины Y_m ;
- g_0 – условная PDF, характеризующая знания об измеряемой величине Y перед выполнением измерения;
- h – PDF, характеризующие о Y_m , предполагающие в дополнение к информации также наличие заданного значения измеряемой величины, равного $Y = \eta$;
- C – константа при заданном измеренном значении η_m , выбранная так, чтобы $h(\eta_m|\eta)$ – PDF для возможных значений Y_m при заданном конкретном значении $Y = \eta$ измеряемой величины [5]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\eta|\eta_m)d\eta = 1. \quad (2)$$

Таким образом, измерительная процедура представляет собой процесс получения и преобразования информации об измеряемой величине, при этом элементы измерительной системы лаборатории, участвующие в процессе измерения и испытания на всех стадиях жизненного цикла, являются потенциальными источниками неопределенности, а процесс оценивания неопределенности носит как описательный,

так и превентивный характер. Адаптируя этапы оценивания неопределенности, приведенные в [2], к процессам пробоотбора и пробоподготовки, рассмотрим их более подробно.

**ФОРМУЛИРОВАНИЕ
ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ
С УЧЕТОМ ОТБОРА ПРОБ**

Формулирование измерительной задачи, согласно [8], как правило, включает краткие сведения об объекте измерения, измеряемой величине, методе измерений, средстве измерений и его метрологических характеристиках, условиях. Однако документ [6] дополняет данный модуль необходимостью уточнения, относятся ли результаты испытания к целевому объекту, первичной пробе, промежуточной пробе и т. д., в зависимости от стадии процесса измерения. Отбор проб может осуществляться непосредственно по месту нахождения целевого объекта (например, отбор проб из водоема), а в некоторых случаях – в лабораторных условиях. «Для каждого отдельного целевого объекта будет представлен в конечном итоге один результат измерения с одним значением неопределенности» [6]. Аналогичный аспект уточнения присутствует в документе [9], который оперирует понятием «лот» и его разновидностями – «отдельный лот», «продолжающийся лот», «однородный лот», «лот, состоящий из неделимых нерасфасованных материалов», «лот, состоящий из отдельных элементов», «инспектируемый лот». Также согласно [9] партия – количество товара, доставленного одновременно. Она может состоять из части лота или из наборов нескольких лотов. Проба (репрезентативная проба) состоит из одной или нескольких единиц (или объемов вещества), отобранных различными способами из совокупности (или из большого количества вещества). Репрезентативная проба – проба, сохраняющая характеристики лота, из которого была выбрана. Она является частным случаем простой случайной пробы, когда у каждого элемента

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

или части вещества есть равная вероятность попасть в пробу [9].

В общем случае к этапу отбора пробы относится отбор единичной пробы или нескольких инкрементов, объединяемых в составную пробу. Таким образом модель математических ожиданий результата измерения согласно [6] можно представить в виде:

$$X = X_{true} + \varepsilon_{target} + \varepsilon_{sampling} + \varepsilon_{analysis'} \quad (3)$$

где X_{true} – истинное значение концентрации аналита в целевом объекте (т. е. это эквивалент значения измеряемой величины);

$\varepsilon_{sampling}$ – суммарная погрешность, обусловленная отбором пробы;

$\varepsilon_{analysis}$ – суммарная погрешность анализа;

ε_{target} – показатель, характеризующий рассеяние значений между целевыми объектами.

Согласно теории Пьера Ги полная погрешность определения (GEE) также комплексирована из суммарной погрешности отбора пробы (TSE) и суммарной погрешности анализа (TAE) [6]:

$$GEE = TSE + TAE. \quad (4)$$

Согласно [9] оценка суммарной погрешности зависит от ошибки пробоотбора, ошибки измерения, ошибки округления или разделения на группы, смещения оценки. При оценивании неопределенности вводимые поправки на данные погрешности рассматриваются как входные величины, вовлеченные в процесс измерения.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОТБОРА ПРОБ И КОМПЛЕКСИРОВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ

Отбор проб – процедура по выделению или составлению пробы. Эмпирический или точечный отбор проб – не основанные на статистике процедуры отбора проб, используемые для принятия решения об инспектируемом лоте [9]. Основное требование к плану отбора –

обеспечение достоверности представления свойств целевого объекта. По мнению автора, важным аспектом является определение количества измерений n в точке отбора, количества контрольных точек (точек отбора) m , числа образцов t , взятых для испытаний или анализа. Соответственно, могут быть варианты планов отбора, представленные в таблице 1 (дисперсии обозначены через D_j).

Таблица 1 – Варианты планов отбора проб в зависимости от уровня

Номер схемы	Количество измерений в контрольной точке	Количество контрольных точек	Число образцов	Дисперсионный анализ схемы
Схема 1	n	m	t	$D_1 + D_2 + D_3$
Схема 2	n	m	1	$D_1 + D_2$
Схема 3	n	1	t	$D_1 + D_3$
Схема 4	n	1	1	D_1
Схема 5	1	m	1	D_2
Схема 6	1	1	T	D_3
Схема 7	1	1	1	$\Sigma u^2(\xi)$

Для единичного целевого объекта, если источники дисперсии независимы, дисперсия результата измерения σ_{meas}^2 описывается уравнением [6]:

$$\sigma_{meas}^2 = \sigma_{sampling}^2 + \sigma_{analytical'}^2 \quad (5)$$

где $\sigma_{sampling}^2$ – дисперсия между пробами из одного целевого объекта (обусловленная в основном неоднородностью аналита);

$\sigma_{analytical}^2$ – дисперсия результатов анализа одной пробы.

Дисперсия D_1 по сути является внутриэкземплярной дисперсией и характеризует рассеяние значений (анализа) в пределах одной пробы i образца k целевого объекта q :

$$D_1 = \sigma_{analytical}^2 = \frac{1}{n(n-1)} \sum (x_{ikq} - \bar{x}_{kq})^2. \quad (6)$$

Дисперсию D_2 также можно считать внутриэкземплярной, с тем лишь отличием, что она характеризует рассеяние значений между контрольными точками (пробами, взятыми из целевого объекта):

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

$$D_2 = \sigma^2_{\text{sampling}} = \frac{1}{m-1} \sum (x_{kq} - \bar{x}_q)^2. \quad (7)$$

Дисперсия D_3 является межэкземплярной, поскольку характеризует рассеяние результатов между образцами, принадлежащими одной совокупности (целевому объекту):

$$D_3 = \sigma^2_{\text{target}} = \frac{1}{t-1} \sum (x_q - \bar{x})^2. \quad (8)$$

Для схемы 7 изменчивость описывается априорной информацией о потенциальных факторах ξ_j , складывающейся из составляющих неопределенности $u(\xi_j)$, оцененных по типу В. Некоторые источники неопределенности, связанные с отбором пробы, приведены в [6, 10]: неоднородность, влияние выбранной стратегии отбора пробы, влияние движения среды (особенно при градиенте плотности), фазовое состояние материала (твердое тело, жидкость, газ), влияние температуры и давления, влияние процесса отбора пробы на состав (например, дифференциальная адсорбция в системе отбора пробы), транспортирование и хранение проб. Источники неопределенности отбора пробы в теории отбора пробы Ги [6]: фундаментальная погрешность отбора пробы (FSE), погрешность группирования и сегрегации (GSE), погрешность выбора точки отбора, обусловленная крупномасштабной неоднородностью (PSE_1), периодическая погрешность выбора точки отбора (PSE_2), погрешность границ инкремента (IDE), погрешность извлечения инкремента (IXE), погрешность подготовки инкремента и пробы (IPE), погрешность присвоения веса (SWE) [6]:

$$TSE = (PSE + FSE + GSE) + (IDE + IXE + IPE) + SWE. \quad (9)$$

При этом к погрешностям некорректного отбора пробы относятся IDE , IXE , IPE , и их не включают в оценку неопределенности. А погрешность выбора точки отбора, в свою очередь, раскладывается на составляющие [6]:

$$PSE = PSE_1 + PSE_2, \quad (10)$$

где PSE_1 – крупномасштабная погрешность выбора точки отбора;

PSE_2 – периодическая погрешность выбора точки отбора.

Документ [9] дает руководство по выбору плана пробоотбора для лотов однородных, состоящих из неделимых нерасфасованных материалов, и лотов, состоящих из отдельных элементов. Ошибка (погрешность) пробоотбора – часть оценки суммарной погрешности из-за одного или нескольких параметров: неоднородности контролируемых характеристик, случайного метода отбора проб, известных и приемлемых характеристик планов выборочного контроля. По мнению автора, наиболее корректный выбор оптимального плана отбора проб можно осуществить на этапе валидации метода испытаний, используя эмпирический подход. В этой связи [6] предлагает четыре эмпирических метода оценивания суммарной неопределенности с учетом отбора проб:

1) метод двойных проб (один отборщик проб, одна схема, оценивается прецизионность в пределах схемы);

2) метод разных схем (один отборщик проб, несколько схем, оценивается прецизионность между схемами и смещение);

3) метод CTS (несколько отборщиков, одна схема, оценивается прецизионность между отборщиками проб и смещение);

4) метод SPT (несколько отборщиков проб, несколько схем, оценивается между схемами, отборщиками проб и смещение).

Методы перечислены в порядке увеличения их стоимости. Наиболее важным аспектом при выборе плана отбора является континуум «пространство-время», соотносящийся с понятиями «однородность/неоднородность» материала объекта в пространстве и «стабильность/нестабильность» материала объекта во времени, что обусловлено в первую очередь агрегатным

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

состоянием вещества объекта и его взаимодействием с внешней средой. Таким образом, модель рассеяния (неопределенности) выходной величины на этапе отбора проб можно представить в виде:

$$u(x) = \sqrt{u^2(X_{true}) + u^2(\varepsilon_{target}) + u^2(\varepsilon_{sampling})}. \quad (11)$$

При этом составляющие неопределенности могут быть оценены как по типу А (через $\sigma_{analytical}$, $\sigma_{sampling}$ и σ_{target}), так и по типу В (через $u(\xi_j)$).

ПОСТРОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ КАРТЫ ПРОЦЕССА ПРОБОПОДГОТОВКИ (ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ)

Данная процедура аналогична процессу разработки маршрутной карты технологического процесса. Цель построения – визуализировать логическую последовательность операций и составить список используемых лабораторией технических средств, которые являются потенциальными факторами неопределенности.

Например, при испытаниях бетона на водонепроницаемость технологическая карта согласно [11] включает операции: 1) хранение изготовленных образцов в камере нормального твердения при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха не менее 95 %; выдерживание в помещении лаборатории в течение суток; 2) измерение диаметра открытых торцевых поверхностей бетонных образцов. При испытаниях бетонной смеси на удобоукладываемость согласно [12] маршрутная карта подготовки образцов включает операции: 1) очистку и протирку влажной тканью поверхностей конуса и приспособлений к испытаниям, соприкасающихся с бетонной смесью; 2) установку конуса на гладком листе; 3) заполнение конуса бетонной смесью через воронку в три слоя одинаковой высоты (измерение высоты); 4) уплотнение каждого слоя штыкованием металлическим стержнем; 5) снятие воронки в течение 3 мин; 6) срезание избытка смеси

кельмой вровень с верхними краями конуса; 7) снятие конуса с отформованной бетонной смеси в вертикальном направлении (3 – 5 с); 8) укладывание гладкого стержня на верх конуса.

Этап пробоподготовки при испытаниях резины на прочность согласно [13] включает операции: 1) вырубание с помощью ножа из шлифованных вулканизированных пластин – не менее трех образцов заготовок; 2) выдерживание заготовки при температуре кондиционирования – не менее 30 мин; 3) вырубание с помощью ножа из шлифованных вулканизированных заготовок формы в виде лопатки; 4) кондиционирование образцов при определенной влажности и температуре – не менее 16 ч; 5) измерение среднего значения толщины и ширины образца; 6) закрепление образца в машине для испытания с помощью зажимов по установочным меткам до совпадения оси образца с направлением растяжения.

Графически технологические карты удобно оформлять в виде схем с указанием наименования операции, списка технических средств и средств регистрации информации. В качестве примера на рисунке 2 показана технологическая карта определения концентрации простатспецифического антигена (ПСА) методом твердофазного иммуноферментного анализа [14, 15] при исследованиях рака в крови, построенная для использования в деятельности клинико-диагностической лаборатории Несвижской центральной районной больницы. На карте к этапу пробоподготовки относятся операции «транспортирование», «обработка», «хранение», «подготовка образцов».

В качестве еще одного примера можно привести технологическую карту процесса микробиологических исследований, построенную для ГУ «Республиканский центр по гидрометеорологии, контролю радиоактивного загрязнения и мониторингу окружающей среды», а именно методики определения индекса соприобности по Пантле и Букку

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

в модификации Сладчека по сообществам фитопланктона [16, 17] (см. рисунок 3). На карте к процессу пробоподготовки можно отнести предшествующие операции транспортирования, подготовки оборудования, хранения (концентрирования) и непосредственно пробоподготовку.

Как видно из приведенных логических последовательностей, на этапе пробоподготовки (подготовки образцов) могут присутствовать измерительные операции.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОБОПОДГОТОВКИ (ОТБОРА ОБРАЗЦОВ) И КОМПЛЕКСИРОВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ

С позиций причинно-следственного моделирования процесс пробоподготовки (подготовки образцов) может быть представлен развернуто в виде цепочки причинно-следственных диаграмм (рисунок 4).

На рисунке 4 используются следующие обозначения: W_1, W_2, \dots, W_z – поправки на погрешности,

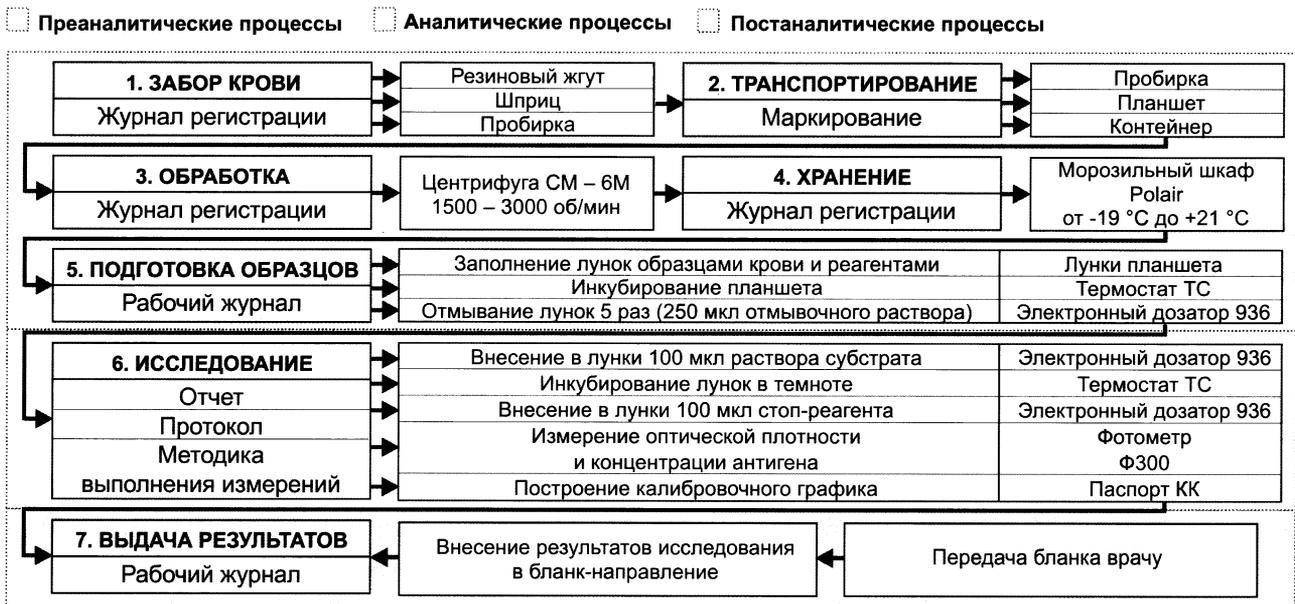


Рисунок 2 – Пример технологической карты процесса исследований крови

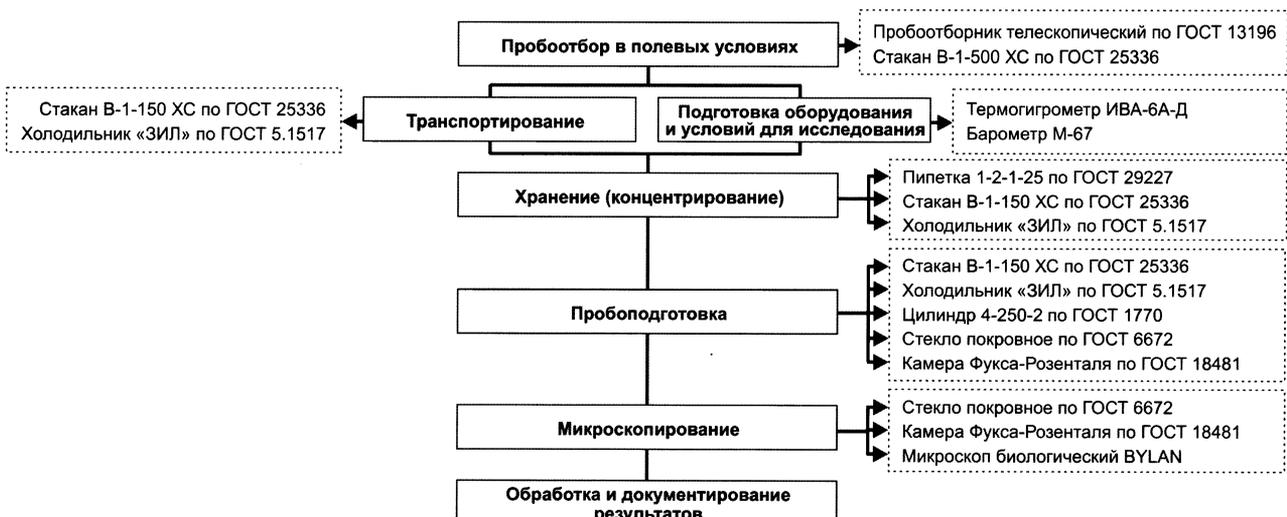


Рисунок 3 – Технологическая карта процесса определения гидробиологических показателей по сообществам фитопланктона

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

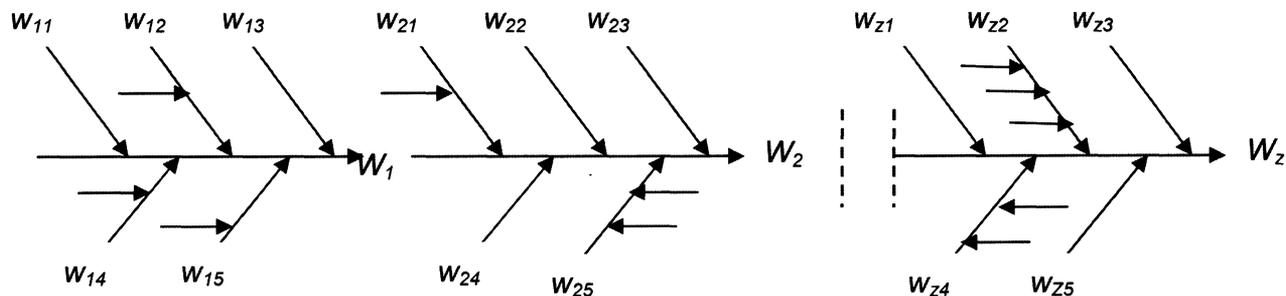


Рисунок 4 – Графическое представление развернутого причинно-следственного анализа процесса пробоподготовки (подготовки образцов)

обусловленные отдельными операциями процесса пробоподготовки (подготовки образцов); $w_{12}, w_{12}', \dots, w_{21}, \dots, w_{zk}$ – составляющие поправок на погрешности, обусловленные потенциальными факторами изменчивости на соответствующих операциях. Модель математических ожиданий выходной величины на этапе пробоподготовки согласно схеме, приведенной на рисунке 5, выглядит следующим образом:

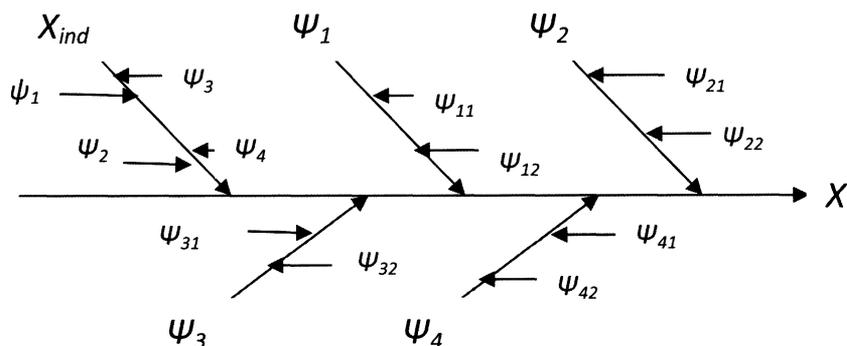


Рисунок 5 – Графическое представление обобщенного причинно-следственного анализа процесса пробоподготовки (подготовки образцов)

$$X = X_{true} + W_1 + W_2 + W_3 + \dots + W_z. \quad (12)$$

В свою очередь, составляющие W_k раскладываются на субмодели согласно схеме, представленной ранее на рисунке 1:

$$W_k = f(w_j). \quad (13)$$

Комплексирование неопределенностей для данной схемы осуществляется на основе квадратичного суммирования:

$$u(X) = \sqrt{u^2(W_1) + u^2(W_2) + u^2(W_3) + \dots + u^2(W_z)}. \quad (14)$$

Другой вариант графического отображения процесса пробоподготовки (подготовки образцов) представляет собой укрупненную (обобщенную) диаграмму причинно-следственной связи, показанную на рисунке 5.

На рисунке используются обозначения: X – выходная величина, X_{ind} – математическое ожидание выходной величины, ψ_1 – поправка на погрешность средств измерений, ψ_2 – поправка на погрешность оператора, ψ_3 – поправка на погрешность метода, ψ_4 – поправка на погрешность отклонения условий измерений от номинальных. Комплексирование неопределенностей согласно данной схеме осуществляется по формуле

$$u(X) = \sqrt{u^2(X_{ind}) + u^2(\psi_1) + u^2(\psi_2) + \frac{u^2(\psi_2) + u^2(\psi_3) + u^2(\psi_4)}{u^2(\psi_2) + u^2(\psi_3) + u^2(\psi_4)}}. \quad (15)$$

При этом, как и для предыдущей схемы, составляющие $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ раскладываются на субмодели:

$$\psi_k = f(\psi_j). \quad (16)$$

Представляет интерес первая составляющая в формуле (15). Как показывает практика,

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

в областях исследований, где необходимо на этапе пробоподготовки (подготовки образцов) строить некую градуировочную зависимость, экспериментально оцененная неопределенность $u(X_{ind})$ по типу А методом наименьших квадратов, существенно меньше, чем теоретическая, оцененная по типу В. Это, очевидно, объясняется тем, что в результате ковариации последовательно получаемых результатов совместных или совокупных измерений происходит свертка распределений, что приводит к уменьшению рассеяния. Варианты построения градуировочных зависимостей представлены на рисунке 6.

В методе наименьших квадратов на первом этапе получают аппроксимацию функции $y = f(x)$, затем рассчитывают оценку стандартного отклонения s . На рисунке 6,а) показана градуировочная зависимость, полученная из ряда однократных измерений, аппроксимированная некоторой нелинейной функцией $y = f(x)$, что характерно для динамических измерений, по формуле

$$s = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum (y_i - \bar{y}_i)^2}, \quad (17)$$

где \bar{y}_i – результат i -го измерения;
 x_i – значение величины, находящееся на аппроксимирующей линии для соответствующего y_i ;
 n – количество измерений в серии.

Рисунок 6,б) иллюстрирует прямолинейную зависимость $y = a + bx$, причем каждое значение x получают из n результатов измерений в m точке, что является характерным для химического анализа.

Коэффициенты a и b для линейного уравнения $y = a + bx$ и коэффициент их корреляции $r(a, b)$ находим по результатам измерений с помощью метода наименьших квадратов по формулам [18, 19]:

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}, \quad (18)$$

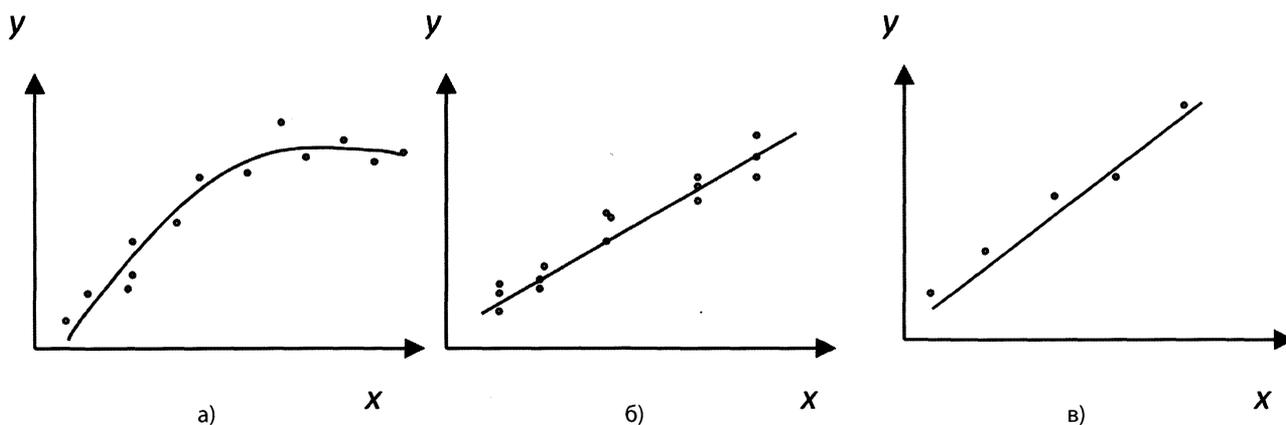
$$a = \frac{\left(\sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i \right)}{m}, \quad (19)$$

$$r(a, b) = \frac{\sum_{i=1}^m x_i}{\sqrt{m \sum_{i=1}^m x_i^2}}, \quad (20)$$

где m – количество пар точек, используемых для построения градуировочной характеристики (количество точек, умноженное на число повторных измерений, выполненных для каждого из них);

x_i – значение входной величины в i -й точке;

y_i – измеренное значение выходной величины в i -й точке.



а) для нелинейной зависимости; б) для линейной зависимости, полученной из серий повторных измерений; в) для линейной зависимости, полученной из серии однократных измерений

Рисунок 6 – Типичные формы градуировочных зависимостей

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Оценку стандартного отклонения $s(b)$ коэффициента b рассчитывают по формуле [18, 19]

$$s(b) = \frac{ms_0^2}{\sqrt{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}}. \quad (21)$$

Неопределенность определяемого по градуировочной зависимости, обусловленная изменчивостью y , вычисляется в соответствии с [20] по формуле

$$u(x_{pred}, y) = \sqrt{\frac{\frac{s_0^2}{k} + x_{pred}^2 s^2(b) + 2x_{pred} \cdot s(a)s(b)r(a, b) + s^2(a)}{b^2}}, \quad (22)$$

где s_0 – стандартное отклонение разностей между экспериментальными величинами и найденной теоретической зависимостью (по оси ординат);

$s(a)$ – стандартная неопределенность оцененной на основании результатов измерений величины отрезка a , отсекаемого на оси ординат;

$s(b)$ – стандартная неопределенность оцененной на основании результатов измерений величины углового коэффициента b линейного графика;

k – количество измерений при определении x_{pred} ;

Значения величин s_0 , $s(a)$, $s(b)$ находим, используя метод наименьших квадратов [19]:

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^m y_i\right)^2}{m} - \left(\sum_{i=1}^m x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m}\right)^2}{\sum_{i=1}^m x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}{m}}}{m-2}}, \quad (23)$$

$$s(a) = s(b) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m x_i^2}{m}}. \quad (24)$$

Неопределенность $u(x_{pred}, y)$, обусловленная случайными колебаниями величины, определяемой по оси ординат, будет равна [20]

$$u(x_{pred}, y) = \sqrt{\frac{\frac{s_0^2}{k} + x_{pred}^2 s^2(b) + 2x_{pred} \cdot s(a)s(b)r(a, b) + s^2(a)}{b^2}}, \quad (25)$$

где x_{pred} – значение величины, найденное по градуировочной зависимости и находящееся на оси абсцисс.

Для варианта градуировочной зависимости, представленной на рисунке б,в), рекомендуется осуществлять оценивание неопределенности статистическими методами (по типу А) и нестатистическими методами (по типу В), поскольку необходимо учесть варьирование величины по осям абсцисс и ординат:

$$u(x) = \sqrt{s^2(y) + u^2(x) + u^2(y)}, \quad (26)$$

где $s(y)$ – оценка экспериментального стандартного отклонения;

$u(x)$ – неопределенность, обусловленная варьированием величины по оси абсцисс;

$u(y)$ – неопределенность, обусловленная варьированием величины по оси ординат.

ИТОГОВАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ОТБОРА ПРОБ И ПРОБОПОДГОТОВКИ

Данная модель формируется на основе объединения моделей, сформированных на данных этапах с помощью параллельно-последовательного дисперсионного анализа. Для модели математических ожиданий величины:

$$x = X_{true} + \varepsilon_{target} + \varepsilon_{sampling} + \sum W_j. \quad (27)$$

Для модели рассеяния:

$$u(x) = \sqrt{u^2(X_{true}) + u^2(\varepsilon_{target}) + u^2(\varepsilon_{sampling}) + \sum u^2(W_j)}. \quad (28)$$

В свою очередь, каждая из составляющих моделей в соответствии с причинно-следственным моделированием может быть разложена на субмодели. Глубина такого анализа зависит от требований к точности метода в целом, значимости факторов неопределенности. Для описания систем с произвольным количеством входных и выходных величин, которые приводятся в [4], автором предлагается использовать так называемую фрактальную модель. В основу модели положена идея одновременного

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

разложения на субмодели более низких уровней и их комплексирования в модели более высоких уровней без ограничений. При этом входные величины могут быть измеряемыми либо определяемыми из априорной информации, но все они поступают вместе со своими неопределенностями и ковариациями на входы субмоделей более высоких уровней. Модель рассеяния многомерной величины описывается ковариационной матрицей [3]:

$$u_x = \begin{bmatrix} u(x_1, x_1) & \dots & u(x_1, x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u(x_N, x_1) & \dots & u(x_N, x_N) \end{bmatrix}, \quad (29)$$

где $u^2(x_i)$ – дисперсия оценки x_i ;

$u(x_M, x_N)$ – ковариация.

Для многомерного пространства, помимо вектора средних значений и ковариационной матрицы, определяется и область охвата, которая содержит значение измеряемой величины с вероятностью охвата p .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку неопределенность является фактором риска принятия неправильных решений в измерениях, ее корректное оценивание позволяет сформировать достоверный интервал охвата, что способствует формированию уверенности у заинтересованных сторон в безопасности продукции. Подобно тому, как в управлении качеством постепенно смещались акценты от контроля готовой продукции к статистическому управлению технологическими процессами, а затем и к процессу разработки и проектирования, в метрологической практике стремятся к реализации причинно-следственного моделирования на всех этапах жизненного цикла методов исследований: от анализа бюджета неопределенности к управлению процессом измерений и в итоге – к комплексному мониторингу всего процесса исследований. Неопределенности этапов отбора проб

и пробоподготовки можно учитывать путем выявления значимых источников изменчивости, последующего комплексирования их неопределенностей на основе последовательного и параллельного дисперсионного анализа, оцененных статистическими и нестатистическими методами, и введением в итоговую модель результата измерения. Методические рекомендации по унификации процесса оценивания неопределенности на этапах отбора проб и пробоподготовки можно сформулировать в виде следующих шагов:

1. На этапе отбора проб:

а) идентификация объекта измерений величины – определение местонахождения объекта измерений в терминах [6] (целевой объект, первичная проба, лабораторная проба и т. д.) или в терминах [9] (отнесение к определенному лоту);

б) спецификация измеряемой величины – определение величины, указание единиц, диапазона и т. д.;

в) формулирование измерительной задачи;

г) оптимизация выбора схемы отбора проб;

д) составление модели математических ожиданий результата измерения на основе анализа основных потенциальных источников изменчивости (в зависимости от пространственно-временных характеристик объекта измерений).

е) составление модели рассеяния (неопределенности) результата измерения на основе модели его математических ожиданий;

2. На этапе пробоподготовки:

а) разработка технологической карты процесса пробоподготовки как совокупности параллельно-последовательных операций;

б) составление списка технических средств (включая средства измерений), используемых на всех этапах пробоподготовки;

в) составление модели математических ожиданий результата измерения с учетом поправок на погрешности, обусловленные влиянием

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

технических средств и других факторов на выходную величину;

г) составление модели рассеяния (неопределенности) результата измерения на основе его модели математических ожиданий;

3. Для пробоотбора и пробоподготовки:

а) комплексование составляющей неопределенности рассмотренных этапов.

Опыт оценивания неопределенности в различных областях исследований показал, что рекомендации, приведенные в документах [6, 9, 20] применительно к аналитическим измерениям, могут быть адаптированы и к другим видам лабораторных исследований, поскольку в основе измерения лежит одна и та же вероятностно-статистическая природа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. СТБ ISO 9000-2015 Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь.
2. ГОСТ 34100.1-2017/ISO/IEC Guide 98-1:2009 Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по выражению неопределенности измерения.
3. ГОСТ 34100.3.1-2017/ISO/IEC Guide 98-3/Suppl 1:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло.
4. ГОСТ 54500.3.2-2013/ISO/IEC Guide 98-3/Suppl 1:2008/Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 2. Обобщение на случай произвольного числа выходных величин.
5. ISO/IEC Guide 98-4:2012 Неопределенность измерения. Часть 4. Роль неопределенности измерения в оценке соответствия.
6. Руководство Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Неопределенность измерения, связанная с отбором пробы. Руководство по методам и подходам : под ред. М. Рэмзи и С. Эллисона : перевод первого издания 2007 г. – К. : ООО «Юрка Любченка», 2015. – 156 с.
7. Р 50.1.109-2016 Политика ИЛАК в отношении неопределенности при калибровках. Рекомендации по стандартизации. Утверждены и введены в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 октября 2016 г. № 1388-ст.
8. РМГ 29-2013 Метрология. Основные термины и определения. Рекомендации по межгосударственной стандартизации.
9. Кодекс Алиментариус. Методы анализа и отбора проб : пер. с англ. – М. : Издательство «Весь Мир», 2007. – 104 с.
10. Ellison S L R, Roesslein M, Williams A (eds) (1995) Eurachem Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Eurachem, 1st edition.
11. ГОСТ 12730.5-84 Бетоны. Методы определения водонепроницаемости.
12. СТБ 1545-2005 Смеси бетонные. Методы испытаний.
13. ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.
14. Медицинские лабораторные технологии. Руководство по клинической лабораторной диагностике / А. И. Карпищенко. – М. : Гэотар-Медиа, 2013 г. – 387 с.
15. Онкомаркеры: клинико-диагностический справочник / В. С. Первый, В. Ф. Сухой. – М. : Феникс, 2012. – 105 с.
16. ТКП 17.13-10-2013 Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Правила определения экологического (гидробиологического) статуса речных экосистем.
17. ТКП 17.13-11-2013 Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Правила определения экологического (гидробиологического) статуса озерных экосистем.
18. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов / Пер. с англ. – М. : Наука : Гл. ред. : физ.-мат. лит., 1986. – 232 с.
19. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – М. : Химия. 2001. – 263 с.
20. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. – 2-е изд., 2000 : пер. с англ. – Спб. : ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 149 с.

SUMMARY

Y. N. Saukova

Analysis and systematization of approaches to estimating uncertainty based on cause-effect modeling in sampling and sample preparation in laboratory studies are completed in the article. The author has developed universal guidelines for estimating uncertainty, adapted to different areas of research. The author also offers models of mathematical expectations and scattering of output values, adapted for various practical applications, which is illustrated by examples from the author's experience with accredited laboratories.

Поступила в редакцию 29.01.2019.