

УДК 658.562.012.7

УЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ ПОВТОРЯЕМОСТИ (СХОДИМОСТИ) ОТ ИЗМЕРЯЕМОЙ ВЕЛИЧИНЫ ПРИ ПРОВЕРКЕ ПРИЕМЛЕМОСТИ

© В. И. Дворкин¹*Статья поступила 10 августа 2016 г.*

Рассмотрен вопрос о выборе критерия при проверке приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р 5725-6-2002. Предложен алгоритм расчета величин $CR_{0,95}(n)$ с учетом зависимости стандартного отклонения повторяемости (сходимости) от измеряемой величины в различных ситуациях.

Ключевые слова: контроль качества; проверка приемлемости результатов измерений.

Процедура проверки приемлемости выполняется для рутинных проб в случаях, когда методика измерений предусматривает два или более измерений для каждого образца [1, 2]. Эта процедура призвана устранить влияние грубых промахов при расчете окончательно приводимых результатов измерений.

В нормативных документах [1, 2] описаны различные варианты процедуры. Все они предполагают на первом этапе сравнение размаха полученной для образца выборки (разности наибольшего X_{\max} и наименьшего X_{\min} результатов измерений) с пределом сходимости методики измерений:

$$X_{\max} - X_{\min} \leq CR_{0,95}(n), \quad (1)$$

где n — объем выборки (число измерений), $CR_{0,95}(n) = f_n \sigma_r$, f_n — «коэффициенты критического диапазона» [1, 2], σ_r — стандартное отклонение повторяемости (сходимости) методики. Для двух измерений — наиболее частый случай — это неравенство имеет вид:

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (2)$$

где $r = CR_{0,95}(2) = 2,77\sigma_r$.

В случае невыполнения неравенств (1, 2) чаще всего приводят дополнительные измерения и размах получившейся выборки сравнивают с $CR_{0,95}(n)$. В зависимости от результатов за окончательно приводимый результат принимают либо среднее, либо медиану выборки.

Казалось бы, все просто — ведь зависимость σ_r (а следовательно, и r) от измеряемой величины почти всегда известна и приведена в тексте методики. В отечественной практике эта зависимость задается постоянной либо во всем диапазоне измеряемых величин (ниже — «диапазон»), либо в каждом из нескольких поддиапазонов, на которые делится этот диапазон,

в зарубежной — в виде функции $\sigma_r(X)$. Исходно зависимость σ_r от измеряемой величины находят экспериментально, однако затем фиксируют и считают точно известной (норматив) [3].

Однако при практической реализации этих алгоритмов возникает проблема — при каком именно значении измеряемой величины X нужно брать r [или σ_r для расчета $CR_{0,95}(n)$] в случае, когда измеренные величины X оказываются в разных поддиапазонах. Более того, возможна ситуация, когда один из результатов лежит вне диапазона, а другой (другие) — внутри него. Этот вопрос в нормативных документах не рассмотрен, и реализация алгоритмов проверки приемлемости согласно [1, 2] оказывается затруднительной.

Ниже предложены способы действий в подобных случаях, основанные на теории выборок и оценок их характеристик [4, 5]. При этом предполагается, что результаты измерений, выходящие за пределы диапазона, могут быть рассчитаны, хотя погрешность для них и не определена (в противном случае корректный расчет результата измерений невозможен).

Случай двух измерений. Основной вариант — два дополнительных измерения. Исходно имеются результаты двух измерений X_1, X_2 . Сначала проверяют неравенство

$$|X_1 - X_2| \geq r. \quad (3)$$

Алгоритм нахождения r следующий:

а) проверяют, лежит ли хотя бы одна из величин X_1, X_2 вне Диапазона. Если да, то рассчитывают среднее $(X_1 + X_2)/2$, и если оно лежит вне Диапазона, проверку приемлемости прекращают. В противном случае $r = r[(X_1 + X_2)/2]$;

б) рассчитывают $r(X_1)$ и $r(X_2)$ — значения r при X_1 и X_2 ;

в) проверяют равенство $r(X_1) = r(X_2)$. Если оно выполняется, то X_1 и X_2 лежат в одном поддиапазоне и $r = r(X_1) = r(X_2)$;

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия; e-mail: dvorkin@ips.ac.ru

г) если нет, проверяют, лежит ли между X_1 и X_2 граница между поддиапазонами $X_{гр}$. Если да, то величину r рассчитывают по формуле:

$$r = \frac{r_1 |X_1 - X_{гр}| + r_2 |X_2 - X_{гр}|}{|X_1 - X_2|}; \quad (4)$$

д) если граница отсутствует, то $r = r[(X_1 + X_2)/2]$.

Если неравенство (3) не выполняется, то окончательно приводимый результат есть $(X_1 + X_2)/2$.

Если неравенство (3) выполняется, т.е. размах превышает допустимый, то проводят два дополнительных измерения. Для результатов четырех измерений X_1, X_2, X_3, X_4 рассчитывают размах ($X_{\max} - X_{\min}$), где X_{\max} и X_{\min} — наибольшее и наименьшее из этих значений.

Далее находят медиану $median(X_1, X_2, X_3, X_4)$. Если медиана лежит вне Диапазона, проверку приемлемости прекращают. В противном случае проверяют неравенство

$$(X_{\max} - X_{\min}) \geq CR_{0,95}(4), \quad (5)$$

причем величину $CR_{0,95}(4)$ рассчитывают для $X = median(X_1, X_2, X_3, X_4)$. Если неравенство (5) не выполняется, окончательно приводимый результат равен $(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)/4$, если выполняется — медиане, т.е. $(X_2 + X_3)/2$ для упорядоченных X .

Вариант с одним дополнительным измерением (дорогие и/или длительные исследования). Вначале проверяют выполнение неравенства (3) так же, как в предыдущем случае.

Если неравенство (3) выполняется, т.е. размах превышает допустимый, то проводят одно дополнительное измерение. Для результатов трех измерений X_1, X_2, X_3 рассчитывают размах ($X_{\max} - X_{\min}$), где X_{\max} и X_{\min} — наибольшее и наименьшее из этих значений.

Далее находят медиану $median(X_1, X_2, X_3)$. Если она лежит вне Диапазона, проверку приемлемости прекращают. В противном случае проверяют неравенство

$$(X_{\max} - X_{\min}) \geq CR_{0,95}(3), \quad (6)$$

причем величину $CR_{0,95}(3)$ рассчитывают для $X = median(X_1, X_2, X_3)$, т.е. для X_2 в упорядоченном ряду. Если неравенство (6) не выполняется, окончательно приводимый результат равен $(X_1 + X_2 + X_3)/3$, если выполняется — медиане, то есть X_2 для упорядоченных X .

Вариант, когда проводят одно, а при необходимости еще одно дополнительное измерение (дорогие, но не длительные исследования) является комбинацией двух предыдущих случаев и не требует дополнительных разъяснений.

Случай нескольких измерений. Если методика исходно предполагает $n > 2$ измерений, стандарт [1] предлагает три варианта проверки приемлемости: с n дополнительными измерениями, с m ($n/3 \leq m \leq n/2$) дополнительными измерениями и без дополнительных измерений.

Во всех этих случаях мы для простоты предлагаем рассчитывать $CR_{0,95}(n)$ по величине $r(s_r)$, соответствующей медиане выборки на момент проверки.

При этом в тех случаях, когда медиана выходит за пределы Диапазона, проверку приемлемости прекращают — невозможно корректно оценить $CR_{0,95}(n)$. Окончательно приводимым результатом является среднее значение либо медиана. Конечно, он может выходить или не выходить за пределы Диапазона — к проверке приемлемости это отношения уже не имеет.

Если проверяют приемлемость результатов исследования одного образца в разных лабораториях [2] (довольно редкий случай), процедура аналогична описанной выше, с тем отличием, что вместо стандартного отклонения сходимости s_r (или предела сходимости r) вышеописанными способами рассчитывают стандартное отклонение воспроизводимости s_R (или предел воспроизводимости R).

Описанные алгоритмы реализованы нами при проверке приемлемости результатов в компьютерной программе QControl.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. — М.: Стандартинформ, 2006. С. 12 – 19.
- МИ 2881-2004. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа. — Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2004.
- РМГ 61-2010 ГСОЕИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013.
- Кокрен У. Методы выборочного исследования / Пер. с англ. — М.: Статистика, 1976. — 440 с.
- Климов Г. П. Теория вероятностей и математическая статистика. — М.: МГУ, 2011. — 368 с.

REFERENCES

- ISO 5725:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values.
- MI 2881-2004. Metodiki kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Protsedury proverki priemlemosti rezul'tatov analiza [Methods of quantitative chemical analysis. Verification procedures of acceptability of analytical result]. — Ekaterinburg: Izd. FGUP «UNIIM», 2004 [in Russian].
- RMG 61-2010 GSOEI. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki [Indicators of accuracy, trueness, precision of methods of quantitative analysis. Assessment techniques]. — Moscow: Standartinform, 2013 [in Russian].
- Cochran W. J. Sampling Techniques. 3rd Edition. — New York: Wiley, 1977. — 448 p.
- Klimov G. P. Teoriya veroyatnoy i matematicheskoy statistiki [Probability theory and mathematical statistics]. — Moscow: Izd. MGU, 2011. — 368 p. [in Russian].