



Руководство Eurachem / CITAC

**Неопределенность измерения,
связанная с отбором пробы**

Руководство по методам и подходам

**Разработано совместно с
EUROLAB, Nordtest и Комитетом по
аналитическим методам (АМС)
Королевского химического общества
Великобритании**

Первое издание 2007

Киев 2015

ГП "Укрметртестстандарт"



Руководство Eurachem / CITAC

Неопределенность измерения, связанная с отбором пробы

Руководство по методам и подходам

Под редакцией М. Рэмзи и С. Эллисона

**Разработано совместно с EUROLAB, Nordtest и
Комитетом по аналитическим методам (АМС)
Королевского химического общества Великобритании**

Киев – 2015

Издано ООО "Юрка Любченка"

УДК 006.91:543.05

ББК 30.10+24.4

Н 32

Настанова Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC "Непевність виміру, пов'язана з відбиранням проби. Настанова з методів та підходів": за ред. М. Ремзі та С. Еллісона: переклад першого видання 2007 р. – К.: ТОВ "Юрка Любченка", 2015. – 156 с.

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.

Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches: M H Ramsey and S L R Ellison (Eds): translation of the first edition, 2007 – Kyiv.: LLC "Yurka Liubchenka", 2015. – 156 p.

ISBN 978-617-7221-08-0

У настанові відбирання проби розглянуто як невід'ємну частину загального процесу вимірювання, що робить свій внесок у непевність кінцевого результату. Описано різні методи оцінювання складників непевності, що виникають на етапах відбирання та підготування проби. Також наведено практичні приклади з різних сфер: дослідження об'єктів довкілля – ґрунту та води, контролювання продуктів харчування тощо.

Настанова орієнтована на фахівців з метрології та аналітичної хімії, а також викладачів, аспірантів та студентів вищих навчальних закладів.

В руководстве отбор пробы рассматривается как неотъемлемая часть общего процесса измерения, которая вносит свой вклад в неопределенность конечного результата. В руководстве описаны различные методы оценки составляющих неопределенности, возникающих на этапах отбора и подготовки пробы. Также приведены практические примеры из различных сфер: исследование объектов окружающей среды – почвы и воды, контроль продуктов питания и др.

Руководство ориентировано на специалистов по метрологии и аналитической химии, а также преподавателей, аспирантов и студентов высших учебных заведений.

ISBN 978-617-7221-08-0

© 2007 Участники рабочей группы

© 2015 ГП "Укрметртестстандарт",

перевод на русский язык

Неопределенность измерения, связанная с отбором пробы

Руководство по методам и подходам

Разработано совместно

Eurachem, EUROLAB, CITAC, Nordtest и Комитетом

по аналитическим методам (АМС) Королевского химического общества Великобритании

Редакторы

Michael H Ramsey (University of Sussex, UK)
Stephen L R Ellison (LGC, UK)

Состав рабочей группы

Представители Eurachem

Michael H Ramsey (председатель) University of Sussex, UK
Stephen L R Ellison (секретарь) LGC, UK
Paolo de Zorzi National Environmental Protection Agency, Italy
Pentti Minkkinen Lappeenranta University of Technology, Finland
Roger Wood Food Standards Agency, UK
Máire C Walsh State Chemist for Ireland
Alex Williams UK
Christian Backman GTK, Finland
Maria Belli National Environmental Protection Agency, Italy

Представители EUROLAB

Manfred Golze BAM, Germany
Rüdiger Kaus HS Niederhein, Denmark
Ulrich Kurfürst FH Fulda, Denmark
Mikael Krysell Eurofins Denmark

Представитель CITAC

Ilya Kuselman National Physical Laboratory, Israel

Представители Nordtest

Christian Grøn DHI – Water & Environment, Denmark
Bertil Magnusson Technical Research Institute of Sweden
Astrid Nordbotten Food Safety Authority, Norway

Представители АМС

Michael Thompson University of London, UK
Jenny Lyn Food Standards Agency, UK

Наблюдатель

Marc Salit NIST, USA

Благодарность

Данный документ был разработан, главным образом, Объединенной рабочей группой Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/АМС, состав которой приведен справа, в период 2004 – 2006 г.г. Редакторы признательны всем указанным лицам и организациям, а также всем другим, кто прислал свои замечания, советы и оказал содействие.

Разработка данного Руководства была частично профинансирована Министерством торговли и промышленности Великобритании в рамках Программы аналитических измерений (VAM) Национальной системы измерений, а также Агентством по продовольственным стандартам Великобритании и Агентством по охране окружающей среды Великобритании.

Название оригинала:

M H Ramsey and S L R Ellison (eds.) Eurachem/EUROLAB/
CITAC/Nordtest/АМС Guide: *Measurement uncertainty arising from
sampling: a guide to methods and approaches Eurachem* (2007).
ISBN 978 0 948926 26 6.

Перевод с английского и научно-техническое редактирование:

Технический комитет Украины ТК 122 "Анализ газов, жидких и твердых веществ",
ГП "Укрметртестстандарт", Eurachem-Ukraine

М. Рожнов, канд. хим. наук (научный руководитель); Е. Левбарг; И. Шереметьев

Предисловие

Неопределенность измерения – наиболее важный обобщенный параметр, характеризующий качество измерений. Связано это с тем, что неопределенность очень существенно влияет на решения, принимаемые на основании результатов измерений. В настоящее время в разработке методов оценки неопределенности, возникающей на аналитическом этапе измерения, достигнут значительный прогресс, издано руководство по этим методам [1]. Однако измерение почти всегда включает процесс отбора **пробы**. Причиной этого является невозможность проанализировать весь объем характеризуемого материала (**целевого объекта**). Если целью измерения является нахождение концентрации аналита в целевом объекте, то неопределенность, связанная с процессом отбора пробы, неизбежно будет одной из составляющих неопределенности полученного результата. Растет понимание того, что отбор пробы часто вносит существенный вклад в неопределенность и требует тщательного планирования и контроля. В связи с этим необходимо всегда оценивать неопределенность, связанную с процессом отбора пробы. Хотя существующие документы и рассматривают отбор пробы как источник возможного вклада в неопределенность, методы оценки этой составляющей разработаны недостаточно, и есть необходимость в создании специального руководства, посвященного данной тематике.

Исторически так сложилось, что сотрудники лабораторий заняты, главным образом, измерениями, выполняемыми в самих лабораториях, а за отбор пробы нередко несут ответственность другие люди, зачастую работающие в других организациях. Это приводит к тому, что сотрудники измерительных лабораторий имеют очень ограниченные сведения о процессе отбора проб. С другой стороны, методики измерений *in situ* позволяют выполнять измерения на месте отбора проб и при прямом контакте с материалом, из которого отбирают пробу. В качестве примера можно привести анализ в процессе промышленного производства или измерения *in situ* при анализе загрязненной почвы. В этих случаях отбор пробы состоит в размещении датчиков анализатора и тот, кто выполняет измерения, не только знает, но и отвечает за все стадии процесса измерения, включая отбор пробы. Подробное знание всего процесса измерения важно безотносительно к распределению обязанностей сотрудников. Поскольку и аналитический процесс, и отбор пробы вносят неопределенность в результат измерения, то оценить неопределенность возможно только при понимании процесса измерения в целом. Кроме того, для оптимизации усилий, прилагаемых при отборе проб и их анализе, также необходимо понимание обоих этих процессов.

Если ответственность за разные этапы несут разные люди, то необходимо полноценное взаимодействие между всеми вовлеченными сторонами. Те, кто планирует отбор проб, и те, кто выполняет анализы, должны оптимизировать процедуру измерения в целом и разработать стратегию оценивания неопределенности. И те, и другие должны обсудить цели измерения с заказчиком. Всем трем сторонам нужны указания от компетентного регулятора относительно того, как использовать полученные оценки неопределенности для обеспечения обоснованности решений, принятых на основании результатов измерений. Для обоснования таких решений всем сторонам необходимы надежные оценки неопределенности, включая неопределенность, связанную с отбором проб. Хотя никакие общие указания не могут заменить советов специалиста в сложных или ответственных случаях, в настоящем руководстве предложены методы достоверного оценивания неопределенности, связанной с отбором пробы, применимые для большинства аналитических измерительных систем.

Аннотация

Целью настоящего руководства является описание различных методов, используемых для оценки неопределенности измерения, возникающей на этапах отбора проб и физической подготовки проб. Оно дает целостный взгляд на процесс измерения, включая эти этапы, а также этап анализа, для тех случаев, когда измеряемой величиной является содержание аналита в целевом объекте, а не просто в пробе, доставленной в лабораторию. Руководство начинается с объяснения того, как важно знать полную неопределенность измерений, чтобы достоверно интерпретировать результаты и делать вывод об их соответствии цели измерения. Оно охватывает весь процесс измерения, определяя каждый из составляющих его этапов и описывая воздействия и погрешности, вносящие вклад в неопределенность окончательного результата измерения.

Описываются два основных подхода к оцениванию неопределенности, связанной с отбором проб. При эмпирическом подходе выполняют многократный отбор проб и анализ в различных условиях, чтобы количественно оценить влияние таких факторов как неравномерность распределения аналита в исследуемом материале или отклонения в процессе применения одной или разных методик отбора пробы и рассчитать неопределенность (и, как правило, некоторые ее составляющие). Модельный подход использует предварительно заданную модель, согласно которой выявляют все составляющие неопределенности, оценивают их количественно и объединяют, чтобы получить суммарную оценку. В этом подходе можно использовать модели из теории отбора проб, которые позволяют оценить некоторые составляющие неопределенности по характеристикам дисперсных частиц.

Для каждого из этих подходов приведены практические примеры из различных сфер применения. Они включают исследования окружающей среды (почвы и воды), продовольствия (в процессе выращивания и обработки), а также кормов для животных. Оценки относительной общей неопределенности находятся в диапазоне от нескольких процентов до 84 %. Вклад отбора пробы иногда невелик, но часто он преобладает, составляя до 90 % от общей дисперсии измерения. Если в подобных случаях необходимо уменьшить суммарную неопределенность и тем самым достичь соответствия поставленной цели измерения, нужно увеличивать долю затрат на отбор проб, а не на химический анализ.

Рассматриваемые проблемы включают ответственность за качество всего процесса измерения, в который необходимо включить процесс отбора пробы. Даны рекомендации по выбору оптимального подхода для различных случаев, а также по определению того,

достаточно ли провести только первичную валидацию системы или необходимо постоянно контролировать неопределенность, связанную с отбором пробы, с использованием контроля качества отбора пробы. Дополнительные расходы, необходимые для оценивания неопределенности, рассмотрены в сопоставлении с экономией, которой можно достигнуть за счет более достоверной оценки неопределенности измерения.

Подобное руководство никогда не может быть исчерпывающим, и хотя в него включены приложения, содержащие детали некоторых применяемых статистических методов, и перечень литературы с более подробными рекомендациями, в сложных ситуациях часто будет необходим совет специалиста. Настоящее руководство было разработано как введение в данную тематику, но мы надеемся, что оно также станет стимулом для дальнейших исследований с целью усовершенствования методов оценивания неопределенности.

Содержание

Предисловие	iv
Аннотация	vi
ЧАСТЬ 1 – Введение и сфера применения	1
1 Введение	1
1.1 Обоснование разработки	1
1.2 Цель руководства	1
1.3 Оценка соответствия поставленной цели измерений	2
1.4 Целевая аудитория руководства	2
1.5 Связь руководства с другими документами	2
1.6 Структура руководства	4
2 Назначение и область применения	5
3 Терминология	6
ЧАСТЬ 2 – Основные понятия	7
4 Отбор проб как часть процесса измерения	7
5 Неопределенность измерения	9
5.1 Определение неопределенности измерения	9
5.2 Описание измеряемой величины	12
5.3 Погрешность, прецизионность и неопределенность	13
5.4 Отбор и физическая подготовка пробы как источники неопределенности измерения ...	14
5.5 Источники неопределенности	15
5.6 Неоднородность как источник неопределенности	16
ЧАСТЬ 3 – Оценка неопределенности измерения с учетом отбора пробы	20
6 Подходы к оценке неопределенности	20
7 Измеряемая величина	21
8 Общие замечания по исследованию неопределенности отбора пробы	22

9 Эмпирический подход	22
9.1 Краткий обзор.....	22
9.2 Источники неопределенности.....	23
9.3 Статистическая модель для эмпирического оценивания неопределенности.....	24
9.4 Эмпирическая оценка неопределенности.....	25
9.5 Вычисление неопределенности и ее составляющих	28
9.6 Другие эмпирические методы оценивания неопределенности	30
10 Модельный подход	30
10.1 Причинно-следственное моделирование.....	30
10.2 Применение теории отбора проб для оценивания неопределенности.....	31
ЧАСТЬ 4 – Вопросы управления.....	37
11 Ответственность за качество отбора пробы	37
12 Выбор подхода к оценке неопределенности	37
13 Контроль качества отбора пробы	39
13.1 Соотношение между валидацией и контролем качества	39
13.2 Методы внутреннего контроля качества отбора пробы.....	41
14 Представление и интерпретация неопределенности	42
14.1 Введение	42
14.2 Расширенная неопределенность, U	43
14.3 Представление относительной неопределенности	44
14.4 Источники неопределенности	44
14.5 Применимость оценок	45
14.6 Интерпретация неопределенности с точки зрения установленных пределов	45
15 Затраты на оценивание неопределенности, связанной с отбором пробы.....	46
16 Вывод о соответствии измерения поставленной задаче на основании неопределенности	47

17 Выводы, касающиеся планирования стратегий отбора пробы и измерения.....	50
17.1 Экспертиза и консультации	50
17.2 Как избежать смещения при отборе проб.....	51
17.3 Планирование оценки неопределенности	51
17.4 Критерии соответствия поставленной задаче	51
17.5 Использование данных, полученных при валидации.....	51
17.6 Приемлемость неопределенности отбора пробы	52
Приложение А. Примеры.....	53
Пример А1. Нитрат в тепличном салате	54
Пример А2. Свинец в загрязненном верхнем слое почвы	61
Пример А3. Растворенное железо в подземных водах.....	70
Пример А4. Витамин А в детской каше, содержащей фрукты и молотое зерно.....	83
Пример А5. Фермент в курином корме	103
Пример А6. Кадмий и фосфор в верхнем слое сельскохозяйственной почвы с применением модельного подхода.....	107
Приложение В. Терминология.....	120
Приложение С. Полезные статистические процедуры.....	129
С.1 Оценивание смещения между двумя методами отбора пробы с помощью спаренных проб	129
С.2 Дополнительное описание погрешностей отбора пробы в теории отбора пробы	131
С.3 Источники программного обеспечения для вычислений.....	135
Приложение D. Альтернативные планы эксперимента для эмпирической оценки неопределенности	136
Приложение Е. Изменение неопределенности измерения с помощью расчетов по теории отбора пробы	139
Приложение F. Литература	140

Список акронимов и сокращений

ANOVA	дисперсионный анализ
AQC	контроль качества анализа
BIPM	Международное бюро мер и весов
CEN	Европейский комитет по стандартизации
CRM	аттестованный стандартный образец
CTS	совместное исследование по отбору проб
df	степени свободы
DH	неоднородность распределения
FAPAS	название органа, который организует международные проверки квалификации
FSE	фундаментальная погрешность отбора пробы
GEE	полная ("глобальная") погрешность определения
GF-AAS	атомно-абсорбционная спектроскопия с графитовой печью
GSE	погрешность группирования и сегрегации
GUM	Руководство по выражению неопределенности
HPLC	высокоэффективная жидкостная хроматография
IDE	погрешность границ инкремента
IEC	Международная электротехническая комиссия
IFCC	Международная федерация клинической химии и лабораторной медицины
IPE	погрешность подготовки инкремента и пробы
ISO	Международная организация по стандартизации
IUPAC	Международный союз теоретической и прикладной химии
IUPAP	Международный союз теоретической и прикладной физики
IXE	погрешность извлечения инкремента

LOD	предел обнаружения
LOQ	предел количественного определения
MU	неопределенность измерения
NIFES	Национальный институт исследований пищевых продуктов и морепродуктов
NIST	Национальный институт стандартов и технологии
OIML	Международная организация законодательной метрологии
PSE	погрешность выбора точки отбора
PME	погрешность выполнения отбора пробы
PT	проверка квалификации
QA	обеспечение качества
QC	контроль качества
RANOVA	робастный дисперсионный анализ
RSD	относительное стандартное отклонение
RST	эталонный целевой объект
SD	стандартное отклонение
SPT	проверка квалификации при отборе пробы
SS	сумма квадратов
SWE	погрешность присвоения веса
TAE	суммарная погрешность анализа
TSE	суммарная погрешность отбора пробы

ЧАСТЬ 1 – Введение и сфера применения

1 Введение

1.1 Обоснование разработки

Основная цель измерения состоит в том, чтобы его результаты могли послужить основанием для принятия решения. Обоснованность этих решений зависит от знания **неопределенности** результатов измерений. Если неопределенность измерения занижена, например, из-за того, что не был учтен процесс **отбора пробы**, могут быть приняты ошибочные решения с серьезными финансовыми последствиями. Судить о том, **соответствуют ли поставленной цели** результаты измерения, можно только при наличии надежных оценок их неопределенности. По этой причине важно иметь эффективные методы оценки составляющих неопределенности, возникающих на всех этапах измерения. Они должны включать неопределенность, связанную с каждым случаем отбора пробы и ее физической подготовки. Вывод о том, приемлем ли вклад аналитического этапа в неопределенность, может быть сделан при условии, что известна неопределенность, связанная с остальной частью процедуры измерения.

1.2 Цель руководства

1.2.1 Цель настоящего руководства состоит в том, чтобы объяснить смысл и практическое применение имеющихся методов оценки неопределенности с учетом составляющей от отбора проб. Руководство не ставит своей целью рекомендовать отдельные методы отбора проб, которые подробно описаны в других документах или инструкциях, а сфокусировано на неопределенности измерения, возникающей при использовании любого из этих методов.

1.2.2 Целью руководства также является объяснение важной роли отбора проб в формировании бюджета неопределенности и, следовательно, его влияния на обоснованность последующих решений, принимаемых на основе результатов измерений. Наряду с объяснением того, как оценивать неопределенность, в руководстве также приведено обоснование необходимости включения этапа отбора пробы в общую схему управления процессом измерения.

1.2.3 В отличие от допущения, которое часто делают в отношении оценки неопределенности аналитической методики, оценка составляющей неопределенности от отбора проб для одной партии материала не должна автоматически переноситься на любую последующую партию материала. Например, в зависимости от исследуемого материала, степень **неоднородности** (гетерогенности) может значительно меняться. Поэтому в таком случае необходимо постоянно контролировать ключевые параметры качества отбора пробы, чтобы проверять и обновлять оценки неопределенности для последующих партий.

1.3 Оценка соответствия поставленной цели измерений

Одним из основных преимуществ знания неопределенности измерения является возможность для заинтересованной стороны судить о том, соответствует ли эта неопределенность конкретной поставленной цели измерений. Следовательно, правильное понимание сущности **неопределенности, связанной с отбором пробы**, можно поставить в более широкий контекст соответствия поставленной задаче. Это важно по двум причинам. Во-первых, это гарантирует, что будет оценена практическая приемлемость полученной неопределенности каждого измерения путем сопоставления с оптимальным значением неопределенности, необходимым для принятия обоснованных решений. Во-вторых, при заданном уровне неопределенности, требуемом для соответствия поставленной цели, необходимо распределить усилия (или затраты) между этапами отбора пробы и анализа в процессе измерения таким образом, чтобы требуемая неопределенность была достигнута наиболее экономичным способом. Дальнейшее развитие этой мысли и количественное решение вопроса о соответствии поставленной цели путем оптимизации соотношения неопределенности и требуемых затрат представлены в разделе 16.

1.4 Целевая аудитория руководства

Это руководство предназначено прежде всего для специалистов, которые занимаются планированием отбора проб, и химиков-аналитиков, которым нужно оценивать неопределенность полученных результатов измерений. Другим заинтересованным сторонам следует советоваться в конкретных случаях со специалистами.

1.5 Связь руководства с другими документами

1.5.1 Практическая оценка неопределенности для широкого круга измерений основана на использовании "Руководства по выражению неопределенности в измерениях" ("GUM") [2],

опубликованного ISO в 1993 г. в сотрудничестве с BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP и OIML. В GUM приведены необходимые понятия, установлены общие принципы и представлена процедура расчета для тех случаев, где имеется адекватная модель процесса измерения. Применение этого подхода к химическому анализу было описано в руководстве Eurachem "Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях", опубликованном в 1995 г. [3], затем в 2000 г. вышло его второе, расширенное издание [1], куда было включено использование данных валидации и характеристик метода¹. Другие полезные документы по практической оценке неопределенности аналитических измерений с использованием данных совместных исследований были разработаны Комитетом по аналитическим методам Королевского химического общества в 1995 г. [4] и техническим комитетом ISO/TC 69 в 2004 г. [5]. Настоящее руководство по отбору проб согласуется с общими принципами, установленными в GUM.

1.5.2 Теория отбора проб была в основном разработана вне связи с аналитической химией и химической метрологией. В теории отбора проб качество отбора подразумевало, главным образом, выбор "правильной" методики отбора пробы, соответствующую валидацию и подготовку персонала, который отбирает пробы (т.е. **отборщиков проб**) с целью обеспечения правильного применения методики [6]. Далее предполагается, что пробы являются репрезентативными и не смещенными, а дисперсия будет такой, как предсказывает модель.

1.5.3 Альтернативный подход состоит в оценивании неопределенности отбора пробы для типичных материалов или **целевых объектов** во время валидации методики отбора пробы и подтверждении ее на практике с помощью постоянного контроля качества. Это лучше согласуется с процедурами, уже установленными для остальной части процесса измерения. Стоит отметить, что качество отбора пробы можно количественно оценить только через результаты измерений, выполняемых на отобранных пробах.

1.5.4 В разработанных протоколах отбора проб описаны рекомендуемые методики отбора для огромного количества материалов и множества различных химических компонентов. Такие протоколы иногда приводят в нормативных документах или в

¹ В 2012 г. вышло третье издание Руководства Eurachem по оценке неопределенности в аналитических измерениях (Прим. редактора перевода)

международных соглашений^a [7]. В этих методиках редко указывают относительные вклады отбора проб и химического анализа в суммарную неопределенность.^b

1.5.5 Раннее уже была издана различная литература по теории и практике отбора проб. Как было сказано в 1.2.1, данное руководство не предлагает дополнительные методики отбора проб, но дает методологию количественного выражения неопределенности, связанной с отбором проб по определенному протоколу.

1.5.6 Группа Nordtest издала справочник по методам оценки неопределенности, связанной с отбором пробы, который был подготовлен на основе настоящего руководства, но содержит дополнительные практические примеры [8].

1.6 Структура руководства

1.6.1 В данном документе собраны понятия, необходимые для понимания неопределенности, возникающей при отборе проб, и предложены методики их практического применения. Руководство также охватывает проблемы, связанные с управлением, обеспечением качества и представлением результатов с указанием неопределенности. Назначение и область применения документа указаны в разделе 2, где также перечислены изложенные в документе подходы. Терминология рассмотрена в разделе 3, а ключевые термины определены в приложении В.

1.6.2 Основные понятия рассмотрены в разделах 4 и 5. Краткий обзор процесса измерения представлен в разделе 4. Здесь дано объяснение используемой терминологии, относящейся к отбору проб, и указаны этапы процесса, подробно рассматриваемые в настоящем руководстве. Неопределенность измерения и ее источники рассмотрены далее в разделе 5.

1.6.3 В разделах 6 – 10 описаны методы оценивания неопределенности и рассмотрены преимущества различных вариантов. Два общих подхода, указанные выше, кратко изложены в разделе 6 и детально рассмотрены в разделах 9 и 10, соответственно. Задача разработчиков состояла не в указании какого-либо конкретного подхода, а в представлении различных вариантов, которые можно применить на практике.

^a При отборе проб самых различных материалов используют "приемочные методики отбора пробы" [7].

^b Для оценки неопределенности измерения можно применить некоторые понятия из теории отбора проб (Раздел 10.2).

1.6.4 Вопросы управления и качества рассмотрены в разделах 11 – 17. Они включают очень короткое обсуждение вопроса ответственности за качество отбора проб (раздел 11), за которым следует обсуждение подходов к оценке неопределенности в разделе 12. Применение контроля качества отбора проб для мониторинга выполнения процедур отбора описано в разделе 13. Представление данных о неопределенности, их применение и влияние на обоснованность решений рассмотрены в разделе 14. Важным фактором являются затраты, и выбор самого экономичного и подходящего метода оценивания неопределенности объяснен в разделе 15. Известное значение неопределенности помогает сделать вывод о том, соответствует ли поставленной цели измерение в целом и его составные части, и этот вопрос рассмотрен в разделе 16.

1.6.5 Различные примеры, подробный словарь терминов и определений, используемых в данном руководстве, некоторые важные статистические методики и планы экспериментов, а также метод уменьшения неопределенности с использованием теории отбора проб представлены в приложениях.

2 Назначение и область применения

2.1 Принципы данного руководства применимы к оценке неопределенности для всех материалов, которые являются объектом аналитического измерения (газообразных, жидких и твердых). Они включают объекты окружающей среды (например, горные породы, почву, воду, воздух, отходы, объекты живой природы), продукты питания, промышленные материалы (например, сырье, промежуточные продукты производства и готовую продукцию), материалы для судебно-медицинской экспертизы, лекарственные средства. Этот подход применим к отбору проб по любой из методик, независимо от того, предполагает ли она единичные или составные пробы, единичное или многократное определение.

2.2 Руководство описывает оценку неопределенности с помощью i) многократных измерений и отборов пробы ("эмпирический подход") и ii) моделирования, основанного на выявленных влияющих величинах и теоретических соображениях ("модельный подход").

2.3 Рассмотрено использование неопределенности для оценивания соответствия поставленной цели и для оптимизации распределения усилий между отдельными этапами процесса измерения. Описываемые методы оценки соответствия поставленной цели включают методы, основанные на относительном вкладе в суммарную дисперсию, и методы, основанные на анализе затрат и выгоды.

2.4 Хотя общие принципы данного руководства применимы к отбору проб для микробиологического анализа, отдельно он здесь не рассматривается. Также не обсуждается оценка неопределенности пространственной или временной информации, например, о расположении или размере областей высокой концентрации аналита.

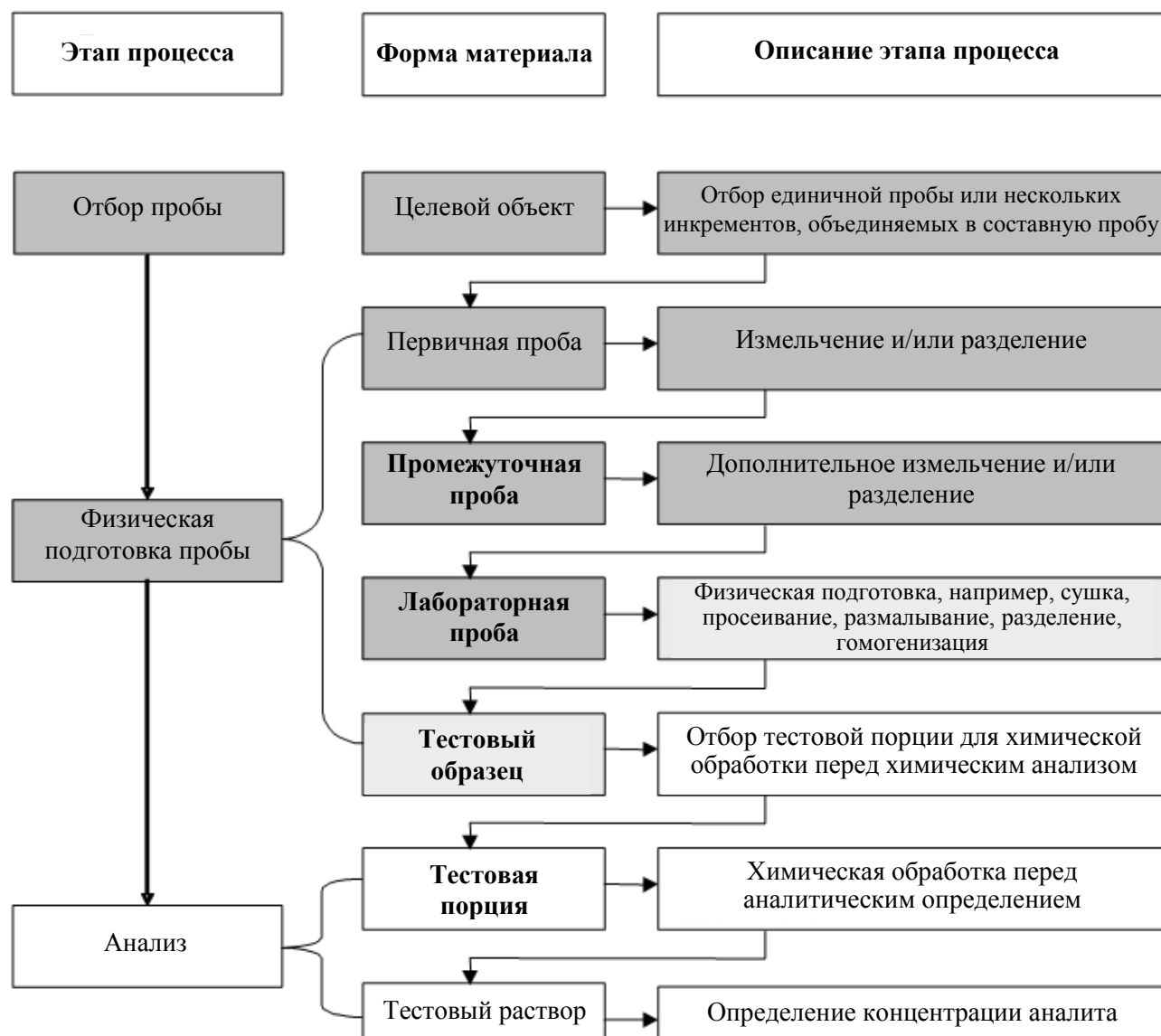
3 Терминология

3.1 Точные определения многих терминов, использованных в данном руководстве, могут различаться между собой в разных областях применения. Полный перечень терминов и их различные определения даны в приложении В. Для данного руководства были отобраны нормативные определения терминов, которые по возможности подходят для всех областей применения. Эти термины перечислены в приложении В и выделены жирным шрифтом при первом упоминании в тексте.

ЧАСТЬ 2 – Основные понятия

4 Отбор проб как часть процесса измерения

Рисунок 1. Схема типичного процесса измерения



На рисунке показан весь процесс измерения, начиная с первичного отбора пробы и заканчивая аналитическим определением. Есть много промежуточных этапов, в частности, транспортирование и хранение проб, некоторые из которых не всегда присутствуют. Каждый этап вносит свой вклад в неопределенность измерения. В данном руководстве речь идет об этапах отбора пробы и физической **подготовки пробы** (затемненные прямоугольники), поскольку последний этап процесса подробно рассмотрен в предыдущем руководстве [1]. Заметим, что два этапа отбора пробы проводят в лаборатории (светло-серые прямоугольники), и их часто считают частью аналитического процесса. Определения терминов даны в приложении В.

Целевым объектом отбора пробы является часть материала по состоянию на определенный момент или промежуток времени, которую должна представлять проба (и, следовательно, результат измерения). Целевой объект должен быть определен до составления плана отбора пробы. Он может быть установлен в документах – как, например, партия, серия или отправленный/полученный груз. Если должны быть определены некоторые свойства или характеристики материала (например, концентрация аналита) в определенном месте или в определенный период времени, его можно считать целевым объектом. Когда требуется исследовать состав всей партии (например, продуктов питания), то целевым объектом является вся партия. Если нужно исследовать изменение концентрации в пространстве (или во времени), например, для обнаружения локальных пятен максимального загрязнения материала, то каждое место, где требуется измерить концентрацию, будет являться отдельным целевым объектом. Для каждого отдельного целевого объекта будет представлен, в конечном итоге, один результат измерения с одним значением неопределенности.

Первичные пробы часто состоят из некоторого количества **инкрементов**, которые объединяют в **составную пробу** перед выполнением измерения. Установить нужно неопределенность для упомянутого выше единственного измеренного значения, полученного на указанной составной пробе, и эта неопределенность обусловлена всеми необходимыми подготовительными этапами. На значение этой неопределенности во многих случаях будет влиять количество отбираемых инкрементов. Не нужно путать это со случаем, когда из различных частей целевого объекта отбирают несколько (n) различных первичных проб и анализируют их по отдельности. Если состав целевого объекта рассчитывают как среднее из результатов этих отдельных измерений, то неопределенность вычисляют через стандартное отклонение среднего значения ($s/\sqrt{n}$). Это не то же самое, что неопределенность одного измерения, оценка которого является целью данного руководства.

4.1 Процесс измерения (рис. 1) обычно начинается с отбора первичной пробы из целевого объекта. Перед проведением анализа полученная проба проходит через один или несколько последовательных этапов. Все эти этапы вносят вклад в неопределенность окончательного измеренного значения, которое является искомым значением содержания аналита (значением **измеряемой величины** или действительным значением) и представлено как концентрация аналита в целевом объекте. Уже издано руководство по оценке аналитических этапов процесса измерения [1]. Эти этапы, безусловно, включают отбор тестовой порции, химическую обработку, предшествующую измерению и аналитическому

определению, но также могут включать физическую подготовку лабораторной пробы с помощью таких методов, как сушка, просеивание, измельчение, разделение и гомогенизация.

4.2 На практике все различные порции материала из второй колонки рис. 1 часто называют просто "пробами". В рассматриваемом контексте очень важно строго различать их, особенно те, которым уделено основное внимание в данном руководстве (затемненные прямоугольники на рис. 1). Эти моменты более подробно рассмотрены в разделе 5.2.

4.3 Методы, описанные в данном руководстве, помогают установить, какой из источников неопределенности является основным (например, отбор пробы, а не химический анализ), но они не всегда могут объяснить причину этого. Тем не менее, известно, что существенным источником неопределенности во многих случаях является пространственная или временная неоднородность целевого объекта. Чтобы установить, какой конкретно фактор является источником неопределенности, могут потребоваться отдельные исследования. В данном руководстве неоднородность целевого объекта рассматривается как единственный источник неопределенности конечного результата измерения. Этот фактор всегда имеет место, как бы ни пытались свести к минимуму влияние неоднородности путем применения различных методик отбора пробы.

5 Неопределенность измерения

5.1 Определение неопределенности измерения

5.1.1 В метрологической терминологии принято следующее определение неопределенности измерения (MU) [2]:

Параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые обоснованно можно приписать измеряемой величине.

Это определение содержит несколько важных моментов, которые рассмотрены в следующих абзацах.

5.1.2 "Параметром" может быть, например, диапазон, стандартное отклонение, интервал (например, доверительный интервал), половинный интервал (запись вида $\pm u$ указывает на половинный интервал) или другая мера разброса, такая как относительное стандартное отклонение. Отметим, что в том случае, когда неопределенность измерения выражают через стандартное отклонение, этот параметр называют "стандартной неопределенностью" и

обозначают, как правило, символом u . Другие формы выражения неопределенности рассмотрены в разделе 14.

5.1.3 Неопределенность "связана" с каждым результатом измерения. Полный результат измерения обычно включает указание неопределенности в форме $x \pm U$, где x – измеренное значение, а U – неопределенность (в данном руководстве символ U имеет конкретное значение – он обозначает "расширенную неопределенность", которая будет рассмотрена далее в разделе 14). Такая форма выражения результата измерения указывает конечному пользователю результата на то, что значение измеряемой величины с большой вероятностью находится в пределах этого интервала.

5.1.4 Термин "измеряемая величина" ("measurand") обозначает просто величину, например, длину, массу или концентрацию материала, подлежащую измерению. Термин "значение измеряемой величины" тесно связан с традиционным понятием "истинное значение" в классической статистической терминологии. Исходя из этой альтернативной точки зрения, "неопределенность" была определена в [9] следующим образом:

Оценка, относящаяся к результату испытания, которая характеризует область значений, в пределах которой, как утверждается, лежит истинное значение.

Это определение (далее называемое статистическим определением) обладает тем преимуществом, что его легче воспринимают те, кто должен принимать решение, поскольку часто они считают, что для принятия решения им нужно именно "истинное значение". Недостатком этого определения является то, что само истинное значение никогда не может быть известно и в связи с этим, как правило, нужны дополнительные объяснения.

5.1.5 Согласно метрологическому определению, неопределенность выражает "разброс значений, которые обоснованно можно приписать измеряемой величине". На эту фразу следует обратить особое внимание. Она говорит о том, что хотя неопределенность связана с результатом измерения, соответствующий диапазон следует понимать как диапазон возможных значений измеряемой величины. (Например, измеряемой величиной может быть общая масса золота в месторождении). Этим неопределенность полностью отличается от **прецизионности**, характеризующей диапазон результатов, которые могут наблюдаться при повторных измерениях. Поскольку в определении речь идет о том, "где может находиться значение измеряемой величины", оно неявным образом требует от специалистов, проводящих измерения, учитывать *все* факторы, которые могут повлиять на результат измерения. Очевидно, что эти факторы всегда включают причины случайных отклонений между отдельными измерениями на

протяжении всего времени проведения измерений. Но также важно учитывать источники **смещения** в течение всего эксперимента, и очень часто их влияние сильнее того, которое можно выявить путем только повторных измерений. Таким образом, неопределенность измерения автоматически подразумевает диапазон, который включает *и* случайные, *и* систематические воздействия.

5.1.6 Как простой пример можно взять обычное измерение концентрации компонента в твердом веществе, которое, как правило, включает экстрагирование материала, взвешивание, определение объема и, вероятно, спектрометрию или хроматографию. Повторное измерение покажет разброс значений, обусловленный случайными отклонениями во время этих операций. Всем аналитикам, однако, известно, что экстракция редко является полной, и неполнота экстракции компонента будет приводить к соответственно заниженным результатам измерения. Хотя при правильном подходе к анализу всегда пытаются сделать подобные эффекты пренебрежимо малыми, некоторое систематическое смещение все равно остается. Следовательно, оценивая неопределенность значения измеряемой величины, аналитик должен учитывать вероятную возможность смещения вследствие такого рода причин. (Обычно это делают на основании информации о диапазоне коэффициента извлечения аналита, полученной на стандартных образцах или в экспериментах методом добавок).

5.1.7 Такие же соображения применимы и к отбору проб. Хорошо известно, что результаты для разных проб, отбираемых из большого объема материала, часто будут существенно различаться между собой, что выявляется при повторных измерениях. Также хорошо известно, что отбор проб может быть смещенным, например, за счет неравномерного извлечения материалов, неподходящего времени отбора пробы, если наблюдаются флуктуации во времени, или за счет ограниченного доступа к материалу. Эти факторы будут влиять на соотношение между значением измеряемой величины и полученным результатом. Хотя при правильном подходе к анализу всегда пытаются сделать подобные эффекты пренебрежимо малыми, тщательная оценка неопределенности всегда предполагает учет возможных остаточных систематических факторов.

5.1.8 Из действующего руководства по неопределенности измерения [2] ясно следует, что неопределенность измерения (раздел 2.2 в [2]) не должна включать "грубые промахи". Ими могут быть, например, ошибки при записи данных или погрешности, вызванные грубым отклонением от предписанной процедуры измерений. Отбор проб, однако, может быть источником довольно высоких уровней неопределенности (например, 80 % от значения

концентрации) в случае простого применения опробованной методики измерения к существенно неоднородному материалу. Даже в случае номинально корректных методик все равно будут иметь место некоторые различия в их реализации, обусловленные неоднозначностью текста методики и небольшими отклонениями, которые приходится допускать в реальных ситуациях отбора пробы. Чтобы проверить, не приводят ли подобные большие значения неопределенности к неприемлемым уровням обоснованности принимаемых решений, проводят строгую оценки соответствия измерения поставленной цели (см. раздел 16).

5.2 Описание измеряемой величины

5.2.1 Когда конечному пользователю представляют результат измерения концентрации в виде " $x \pm U$ ", то он, естественно, интерпретирует это как диапазон значений, приписываемых концентрации компонента в целевом объекте (например, партии материала). Такая точка зрения неявным образом предполагает, что измеряемой величиной является "(истинная) концентрация (аналита) в партии материала", и что неопределенность включает все необходимые составляющие, связанные с неоднородностью объекта. Аналитик, напротив, может иметь в виду "концентрацию в проанализированной лабораторной пробе", неявным образом исключая различия между лабораторными пробами. Понятно, что одна точка зрения включает влияние отбора пробы, в то время как другая точка зрения его исключает. Ясно, что это может существенно повлиять на оценку неопределенности. Если обратиться к метрологическим терминам, такое различие возникает из-за того, что эти две точки зрения относятся к различным измеряемым величинам. Одна – к "концентрации в целевом объекте", вторая – к "концентрации в лабораторной пробе". Другим примером может быть "концентрация загрязняющего вещества в выбросах производства в момент отбора пробы" и "средняя концентрация загрязняющего вещества в течение года".

5.2.2 Подобной двусмысленности при интерпретации данных можно избежать только за счет четкого указания измеряемой величины. Понятно, что нужно указать величину (массу, длину, концентрацию и пр.). Столь же важно четко описать объект измерений, приведя дополнительную информацию о таких факторах, как время, местоположение или совокупность, к которой должен будет относиться результат измерения. Некоторые конкретные примеры описания измеряемой величины и того, как это описание влияет на оценку неопределенности, рассмотрены ниже.

В формулировках методик отбора пробы невозможно полностью избежать неоднозначности.

5.2.3 Когда отбирают составную пробу путем объединения нескольких инкрементов, взятых из разных точек целевого объекта, и анализируют ее как единую первичную пробу, то в результате такого единичного определения концентрации аналита получаем оценку значения измеряемой величины (т.е. среднего состава целевого объекта), как кратко описано в разделе 4. Неопределенность этого единственного значения отражает неопределенность оценки значения измеряемой величины. В другом случае, когда из целевого объекта отбирают несколько независимых первичных проб, каждую анализируют один раз и вычисляют среднее значение, это среднее значение также будет оценкой значения измеряемой величины. Однако здесь ее неопределенность будет равна не неопределенности измерения на одной пробе (выраженной в через стандартное отклонение, s), а стандартному отклонению среднего значения (равному $s/\sqrt{n}$). Неопределенность среднего значения можно уменьшить за счет увеличения числа первичных проб ^с, тогда как неопределенность единичного измерения уменьшить нельзя.

5.3 Погрешность, прецизионность и неопределенность

5.3.1 Неопределенность связана с другими понятиями, такими как точность, погрешность, правильность, смещение и прецизионность. Их соотношение рассмотрено более подробно в других руководствах [1, 2]. Однако стоит напомнить о некоторых важных различиях:

- Неопределенность представляет собой диапазон значений, определенный на основе результата измерения и других известных факторов, в то время как погрешность является просто разностью между результатом и "истинным (или опорным) значением".
- Неопределенность учитывает все факторы, которые могут повлиять на результат (т.е. как случайные, так и систематические погрешности); прецизионность учитывает только те факторы, которые меняются во время наблюдений (т.е. только некоторые случайные погрешности).

^с Предполагая, что пробы являются случайными и независимыми, а смещение отсутствует.

- О неопределенности можно говорить в случае корректного применения методик измерения и отбора пробы, но, как отмечено в 5.1.8, она не предполагает учета грубых ошибок оператора.

5.4 Отбор и физическая подготовка пробы как источники неопределенности измерения

5.4.1 Действие по отбору пробы всегда вносит неопределенность в полученный результат измерения, если целью измерения определена концентрации аналита в целевом объекте, а не просто в лабораторной пробе.

5.4.2 Протоколы отбора пробы всегда несовершенны в том смысле, что в них невозможно описать действия, которые должен выполнить оператор в любой возможной ситуации реального отбора проб. Местоположение или время отбора пробы редко бывает задано точно (например, до миллиметра или секунды). Отборщик проб должен сам принимать решения (в идеале, по объективным критериям), но поскольку неоднородность неизбежна (в пространстве или во времени), то такие решения будут влиять на результат измерения концентрации. Очень важно принимать во внимание такие факторы при разработке и реализации методов оценки неопределенности. Например, если **двойные пробы** отбирают точно в *одном и том же* месте и в *одно и то же* время, мы можем не получить реальную оценку неопределенности измерения. Этот вопрос будет дополнительно рассмотрен при описании методов оценки (разделы 6 – 10) и в различных примерах (приложение А).

5.4.3 Неоднородность всегда увеличивает неопределенность. Если бы целевой объект был совершенно однородным, то этот вклад был бы нулевым, но практически все материалы в некоторой степени неоднородны при определенном масштабе неоднородности. Если масса пробы равна нескольким микрограммам, то практически весь материал можно считать неоднородным, и этап отбора пробы будет вносить вклад в неопределенность измерения концентрации аналита. Неоднородность можно количественно оценить в отдельном эксперименте, но если задача состоит в оценке концентрации аналита в большом целевом объекте, то эта неоднородность является только одной из причин неопределенности (см. раздел 4.2).

5.4.4 То же можно сказать о неопределенности, возникающей как результат процессов физической подготовки пробы (например, транспортирования, измельчения, разделения, сушки, просеивания, гомогенизации), которые происходят между отбором пробы и химической

подготовкой тестового образца (рис. 1). Каждый этап может вносить погрешности, вызванные различными причинами, например, потерей анализа, потерей мелких частиц или загрязнением предыдущими пробами или оборудованием. Применяемые методы и подготовка персонала должны быть нацелены на сведение этих погрешностей к минимуму. Кроме того, однако, необходимы методики оценки неопределенности конечного измеренного значения, обусловленной составляющими, которые возникают при практическом выполнении всех перечисленных этапов.

5.5 Источники неопределенности

5.5.1 Существуют различные источники неопределенности, и их классифицируют различными способами. Например, руководство Eurachem по оценке неопределенности говорит о восьми основных категориях факторов, которые важны для оценивания неопределенности [3], из которых первые две – это отбор пробы и подготовка пробы. Конкретные факторы, относящиеся к этим двух категориям, показаны в таблице 1. При модельном подходе можно использовать эти факторы как основу математической модели. С другой стороны, теория отбора проб различает восемь разных источников погрешности при отборе проб (табл. 2); каждый из них также можно свести к ряду причинных факторов, которые, в свою очередь, можно использовать в различных модельных подходах. Еще один альтернативный подход состоит в рассмотрении всех этапов процесса измерения (рис. 1) как источников неопределенности, которые вносят некоторый вклад в неопределенность конечного измерения. В данном руководстве простейший план исследования предполагает, что составляющие неопределенности обусловлены четырьмя классами факторов (табл. 3), и эти классы рассматриваются как источники неопределенности в простой статистической модели; это согласуется с классификацией источников неопределенности, предложенной в явном виде в [3]. В самом простом виде эту классификацию можно свести к двум категориям: **"неопределенность отбора пробы"** и **"неопределенность анализа"**.

5.5.2 Важной чертой каждой из приведенных выше различных классификаций является стремление к тому, чтобы все факторы, практически важные для расчета неопределенности, были учтены, независимо от того, как они классифицированы и каким образом оценены. Если это требование выполняется, тогда для оценивания неопределенности можно применить любую схему классификации. Схемы классификации, приведенные в таблицах 2 и 3, охватывают практически все существенные факторы.

5.5.3 Различные классификации влекут за собой, как правило, различные планы исследования и очень часто – существенно различающиеся методы оценки составляющих неопределенности. В результате применения различных подходов мы получаем по существу независимые оценки неопределенности. Как отмечено в [5], большие отличия в оценках неопределенности для одной и той же системы свидетельствуют о том, что, по крайней мере, одна методология является ошибочной. Это можно использовать как основу для проверки правильности подхода. Следовательно, когда есть такая возможность, рекомендуется сопоставлять между собой значения неопределенности, полученные с применением независимых подходов, для проверки достоверности конкретных полученных значений и оценивания правильности различных подходов.

5.6 Неоднородность как источник неопределенности

5.6.1 IUPAC в настоящее время определяет однородность (гомогенность) и неоднородность (гетерогенность) как "степень равномерности распределения свойства или компонента в некотором количестве материала" (см. определения в приложении В). Определенная таким образом неоднородность является одним из самых важных факторов, вносящих вклад в неопределенность, связанную с отбором проб. В случае неоднородного материала инкременты, отобранные из различных мест целевого объекта, будут иметь различные концентрации аналита и будет наблюдаться разброс содержания аналита от пробы к пробе, который обычно проявляется как составляющая наблюдаемого разброса результатов измерения. В общем случае точная зависимость концентрации от местоположения неизвестна, и поэтому ввести поправку невозможно. Это приводит к появлению неопределенности в любом результате измерения или, в целом, в любом среднем значении таких результатов.

5.6.2 IUPAC добавляет к приведенному выше определению, что "степень неоднородности (понятие, противоположное однородности) является определяющим фактором погрешности отбора пробы". Это замечание является хорошим показателем того, насколько важно принимать во внимание неоднородность при отборе проб. Существуют и другие источники погрешности и неопределенности в процессе отбора проб, например, перекрестное загрязнение и неполная стабилизация проб, любой из которых может приводить к (неизвестному) смещению или дополнительному разбросу. Тем не менее, неоднородность и ее последствия, такие как случайный разброс и смещение, связанное с отбором, остаются самой большой проблемой для правильной организации отбора проб и, в целом, самым существенным источником неопределенности.

5.6.3 Другое определение однородности иногда используют для дисперсного материала, состоящего из частиц различных материалов, который в принципе не может быть "однородным" в смысле определения IUPAC. В таком контексте смесь, для которой вероятность отбора частиц разного типа является постоянной во всем целевом объекте, можно назвать "однородной" в том смысле, что ожидаемая концентрация будет одной и той же в пробах, отбираемых в любой точке материала. Однако и здесь следует признать, что дисперсная природа материала приводит к разбросу от пробы к пробе, обусловленному несколько различающимся составом реально отбираемых инкрементов; неоднородность в смысле определения IUPAC в данном случае также оказывает влияние и, следовательно, вносит вклад в неопределенность.

Таблица 1. Некоторые источники неопределенности, связанные с отбором и подготовкой пробы (адаптировано из [3])

Отбор пробы	Подготовка пробы
- Неоднородность - Влияние выбранной стратегии отбора пробы (случайный, стратифицированный случайный, пропорциональный и др.) - 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	- Гомогенизация и/или отбор промежуточной пробы - Сушка - Измельчение - Растворение - Экстрагирование - Загрязнение - Дериватизация (химические эффекты) - Погрешности разбавления - (Предварительное) концентрирование - Контроль влияния формы существования элементов

Таблица 2. Источники неопределенности отбора пробы в теории отбора пробы *

Источник	Описание
Фундаментальная погрешность отбора пробы (FSE)	Следствие неоднородности, обусловленной природой объекта (объект состоит из химически и физически разнородных частиц)
Погрешность группирования и сегрегации (GSE)	Следствие неоднородности распределения
Погрешность выбора точки отбора, обусловленная крупномасштабной неоднородностью (PSE ₁)	Систематическое изменение в пространстве или во времени
Периодическая погрешность выбора точки отбора (PSE ₂)	Периодичность в пространстве или во времени
Погрешность границ инкремента (IDE)	Установление правильной формы отбираемой пробы. Связана с пространственными границами устройства для правильного отбора пробы
Погрешность извлечения инкремента (IXE)	Извлечение требуемой пробы. Связана с формой режущих кромок устройства отбора пробы
Погрешность подготовки инкремента и пробы (IPE)	<i>Загрязнение</i> (посторонний материал в пробе). <i>Потери</i> (адсорбция, конденсация, осаждение и др.). <i>Изменение химического состава</i> (во время хранения). <i>Изменение физического состава</i> (агломерация, разрушение частиц, влага и др.). ** Непроизвольные ошибки (ошибки в нумерации проб, недостаток знаний, небрежность). ** Умышленные нарушения (засоление золотоносных руд, умышленные ошибки в размере (объеме) инкремента, подделка и др.)
Погрешность присвоения веса (SWE)	Следствие ошибок в присвоении веса различным неравным частям составной пробы
* Эта классификация следует классификации Gy [17] и др. (далее рассмотрена в разделе 10). ** Исключены из оценок неопределенности как грубые ошибки [2].	

Таблица 3. Составляющие неопределенности в эмпирическом подходе

Процесс	Вид воздействия *	
	<i>Случайное (прецизионность)</i>	<i>Систематическое (смещение)</i>
Анализ	Непостоянство результатов анализа (совокупное влияние случайных факторов)	Смещение результатов анализа (совокупное влияние источников смещения)
Отбор проб	Непостоянство отбора пробы (главным образом, вследствие неоднородности материала и отклонений в действиях оператора)	Смещение отбора пробы (совокупное влияние систематических ошибок, связанных с планированием отбора, действиями оператора и др.)
* Разделение факторов на случайные и систематические может зависеть от контекста. Систематическое смещение в измерениях, выполненных одной организацией, (например, смещение результатов анализа) может считаться случайным фактором в контексте установления согласованного значения при межлабораторных сличениях.		

ЧАСТЬ 3 – Оценка неопределенности измерения с учетом отбора пробы

6 Подходы к оценке неопределенности

6.1 Существуют два основных подхода к оценке неопределенности. Согласно одному из них, называемому "эмпирическим", "экспериментальным", "ретроспективным" или "нисходящим", выполняют определенное количество повторов полной процедуры измерения, чтобы получить прямую оценку неопределенности для окончательного результата измерения. В данном руководстве такой подход называется "эмпирическим". Второй подход, который называют "модельным", "теоретическим", "расчетным" или "восходящим", состоит в количественной оценке каждого отдельного источника неопределенности и последующем их объединении с использованием некоторой принятой модели. Далее такой подход будем называть "модельным". Эти подходы взаимно не исключают друг друга. Эмпирический метод можно применить к оценке составляющих неопределенности от одного или нескольких факторов или видов факторов. При необходимости можно использовать совместно оба подхода для исследования одной и той же измерительной системы. Применимость этих двух подходов зависит от материала, из которого отбирают пробу.

6.2 В данном руководстве подробно описан эмпирический подход, который чаще всего применяют к самым различным измерительным системам и объектам (например, газообразным, жидким и твердым). Для модельного подхода дано описание конкретных случаев его применения (например, для дисперсных твердых материалов). Также приведены рекомендации по совмещению этих двух подходов с целью получения более надежных оценок неопределенности с меньшими затратами для некоторых измерительных систем. Описывая таким образом оба подхода, данное руководство обеспечивает возможность выбрать метод оценивания неопределенности, который наилучшим образом подходит для конкретного случая (рекомендации по выбору подхода приведены в разделе 12).

6.3 В [5] отмечается, что модельные подходы и тип эмпирического исследования, используемого при совместных исследованиях, являются крайними случаями из общего множества вариантов оценки неопределенности:

Отметим, однако, что наблюдаемую повторяемость или другую оценку прецизионности очень часто рассматривают как отдельную составляющую

неопределенности даже при [модельном] подходе. Точно так же индивидуальные воздействия обычно, как минимум, проверяют на значимость или оценивают количественно прежде чем оценить воспроизводимость. Таким образом, при практическом оценивании неопределенности часто используют некоторые элементы обоих крайних подходов.

Следовательно, говоря о каком-либо из двух крайних вариантов, следует помнить, что они представляют собой именно крайние случаи и что на практике часто используют элементы обоих подходов.

6.4 Конечной целью любого подхода является получение достаточно надежной оценки суммарной неопределенности измерения. При этом необязательно нужно количественно оценивать каждый отдельный источник неопределенности, достаточно оценить суммарный эффект. Однако, если уровень суммарной неопределенности оказывается неприемлемым (т.е. измерения не соответствуют поставленной цели), то следует предпринять действия по уменьшению неопределенности. Возможна обратная ситуация, когда неопределенность окажется излишне малой, и тогда оправданным может быть повышение неопределенности анализа и, следовательно, снижение затрат на его проведение. Методы изменения неопределенности рассмотрены в приложении Е. На этом этапе, однако, важно иметь информацию о том, какая часть процесса измерения вносит преобладающий вклад в суммарную неопределенность, и тогда может понадобиться оценка отдельных ее составляющих. Преимущество детального предварительного исследования состоит в том, что эта информация будет доступна с самого начала; недостатком же являются высокие затраты на получение таких данных и вероятная их невостребованность в том случае, если неопределенность окажется приемлемой. При планировании измерений следует должным образом выбирать уровень детализации, необходимой для оценки неопределенности, с учетом вероятности того, что подробная информация понадобится для дальнейшей работы.

7 Измеряемая величина

7.1 Далее предполагается, что измеряемой величиной является среднее значение, характеризующее состав всего целевого объекта, и что оценивание измеряемой величины связано с процессами отбора пробы и анализа. Это замечание связано с описанием измеряемой величины (раздел 5.2) и определением целевого объекта (раздел 4.1).

8 Общие замечания по исследованию неопределенности отбора пробы

8.1 Работы по аналитическим измерениям следует выполнять в соответствии с требованиями системы качества, включая применение валидированных методов анализа, проверку профессионального уровня, внутренний контроль качества и, в соответствующих случаях, внешнюю оценку качества. Процедуры валидации должны охватывать все этапы измерения, регулярно выполняемые в лаборатории (в том числе любые этапы отбора тестовых проб) и включать проверку смещения с помощью аттестованных стандартных образцов или другие методы оценки смещения результатов анализа. Отметим, что методы оценивания неопределенности, описанные в данном руководстве, также можно применять для оценивания неопределенности, связанной с отбором промежуточных проб.

8.2 Лаборатории, выполняющие химический анализ, должны представлять результат измерения концентрации в полном соответствии с полученными данными; в частности, информацию нельзя скрывать, урезать или представлять в виде "менее чем некоторое значение", например, "меньше предела обнаружения" или "меньше нуля". Если не приводить результаты наблюдений, которые оказались меньше нуля или предела обнаружения, оценка неопределенности будет заниженной.

9 Эмпирический подход

9.1 Краткий обзор

9.1.1 Целью эмпирического ("нисходящего") подхода является достоверное оценивание неопределенности без обязательного знания каких-либо отдельных ее составляющих. Он основан на общей оценке воспроизводимости по результатам либо внутрилабораторных, либо межлабораторных исследований. Можно описать общий вид источника неопределенности, например, случайные и систематические факторы, и подразделить их на те, которые возникают в процессе отбора пробы и во время анализа. Исходя из особенностей метода измерения, можно получить количественные оценки для каждого из этих факторов по отдельности, например **прецизионность отбора пробы** (для случайных воздействий в процессе отбора пробы) или смещение результатов анализа (для систематических факторов, связанных с химическим анализом). Объединяя эти оценки, можно получить оценку неопределенности результата измерения в целом. Этот подход подробно представлен в примерах A1, A2, A3 и A4.

9.2 Источники неопределенности

9.2.1 Можно считать, что неопределенность измерений обусловлена четырьмя видами источников погрешностей. Эти четыре источника – случайные погрешности, связанные с методами как отбора пробы, так и анализа, а также систематические погрешности, связанные с этими методами. Указанные погрешности принято выражать через прецизионность отбора пробы, прецизионность анализа, смещение отбора пробы и смещение результатов анализа, соответственно (табл. 4). Если погрешности от перечисленных четырех источников оценить количественно, по отдельности или в совокупности, то можно оценить неопределенность измерений, обусловленную этими методами. Методы оценивания трех из четырех погрешностей хорошо известны. Прецизионность отбора пробы и анализа можно оценить путем повторения некоторой части (например, 10 %) проб и анализов, соответственно. Смещение результатов анализа можно либо оценить путем измерения смещения на правильно подобранных аттестованных стандартных образцах, предполагая, что полученное при этом значение равно смещению при измерении на тестовых образцах, либо взять его непосредственно из данных валидации метода анализа.

9.2.2 Смещение, связанное с отбором проб, можно оценить с помощью **эталонного целевого объекта** [10, 24] (эквивалент стандартного образца для отбора пробы). Альтернативный вариант – использование результатов измерений, полученных при межлабораторных сличениях, в которых смещение отбора пробы, потенциально вносимое каждым участником, входит в оценку неопределенности, основанную на суммарном разбросе данных (раздел 9.5). Некоторые составляющие неопределенности, связанные с систематическими факторами, оценить сложно, однако это можно не делать, если существуют убедительные доказательства того, что влияние систематических факторов незначительно и они надежно контролируются. Такие доказательства могут быть качественными, например, основанными на знании химической или физической природы целевого объекта, или количественными, например полученными по результатам выполненных ранее измерений на полных партиях (см. примеры А3 и А4 приложения А).

Таблица 4: Методы оценивания составляющих неопределенности в эмпирическом подходе

Процесс	Вид фактора *	
	<i>Случайные (прецизионность)</i>	<i>Систематические (смещение)</i>
Анализ	Напр., повторные анализы	Напр., аттестованные стандартные образцы
Отбор проб	Повторные отборы пробы	Эталонный целевой объект, межлабораторные сличения по отбору проб
Четыре вида факторов, вносящих вклад в неопределенность, и методы их оценивания		

9.3 Статистическая модель для эмпирического оценивания неопределенности

Чтобы разработать экспериментальные методы оценивания неопределенности с помощью эмпирического подхода, необходимо иметь статистическую модель, описывающую соотношение между измеренным и истинным значениями концентрации аналита. В этой модели случайных воздействий рассматривается одно измеренное значение концентрации аналита (x) в одной пробе (составной или одиночной), взятой из конкретного целевого объекта:

$$x = X_{true} + \varepsilon_{sampling} + \varepsilon_{analysis}$$

где X_{true} – истинное значение концентрации аналита в целевом объекте (т.е. это эквивалент значения измеряемой величины). Например, оно может равняться суммарной массе аналита в целевом объекте, деленной на суммарную массу целевого объекта. $\varepsilon_{sampling}$ – это суммарная погрешность, обусловленная отбором пробы, а $\varepsilon_{analysis}$ – суммарная погрешность анализа.

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

$$\sigma_{meas}^2 = \sigma_{sampling}^2 + \sigma_{analytical}^2$$

где $\sigma_{sampling}^2$ – дисперсия между пробами из одного целевого объекта (обусловленная, в основном, неоднородностью аналита), а $\sigma_{analytical}^2$ – дисперсия результатов анализа одной пробы. Если для аппроксимации этих параметров использовать статистические оценки дисперсии (s^2), мы получим:

$$s_{meas}^2 = s_{sampling}^2 + s_{analytical}^2$$

Стандартную неопределенность (u) можно оценить через s_{meas} , и тогда:

$$u = s_{meas} = \sqrt{s_{sampling}^2 + s_{analytical}^2} \quad (\text{уравнение 1})$$

Дисперсию, обусловленную физической подготовкой пробы, можно включить в дисперсию отбора пробы или, при необходимости, выразить ее отдельным членом уравнения.

При исследовании на нескольких целевых объектах, которое рекомендуется проводить для оценивания неопределенности отбора пробы (раздел 9.4.2), модель нужно расширить:

$$x = X_{true} + \varepsilon_{target} + \varepsilon_{sampling} + \varepsilon_{analysis}$$

где дополнительный член ε_{target} характеризует рассеяние концентрации между целевыми объектами и имеет дисперсию $\sigma_{between-target}^2$. С помощью соответствующего дисперсионного анализа (ANOVA) получаем оценки дисперсий $\sigma_{between-target}^2$, $\sigma_{sampling}^2$ и $\sigma_{analysis}^2$, а неопределенность оцениваем, как и ранее, с помощью уравнения 1.

Суммарная дисперсия σ_{total}^2 , определяемая уравнением:

$$\sigma_{total}^2 = \sigma_{between-target}^2 + \sigma_{sampling}^2 + \sigma_{analytical}^2$$

является также полезным параметром для оценки соответствия поставленной задаче; далее этот вопрос рассмотрен в разделе 16.2. На практике дисперсии заменяют их оценками s^2 , и тогда получаем:

$$s_{total}^2 = s_{between-target}^2 + s_{sampling}^2 + s_{analytical}^2 \quad (\text{уравнение 2})$$

9.4 Эмпирическая оценка неопределенности

9.4.1 Для оценивания неопределенности с помощью эмпирического подхода можно применять четыре метода, представленные в табл. 5. Пятый метод, вариографический, кратко описан в разделе 9.6. Основным методом, который описан далее в настоящем руководстве, является "метод двойных проб" (№ 1). Если один отборщик проб использует несколько схем отбора пробы (метод № 2), то можно выявить любые систематические расхождения между схемами. Если несколько отборщиков проб применяют одну и ту же схему (метод № 3, который эквивалентен совместному испытанию по отбору пробы – CTS, или оценке характеристик метода), то можно выявить и включить в оценку неопределенности систематические расхождения между разными отборщиками проб. Если разные отборщики проб используют разные схемы, выбранные как наиболее подходящие для установленной цели на основании их

профессионального суждения (метод № 4, который эквивалентен проверке квалификации при отборе пробы – SPT), тогда можно выявить и включить в оценку неопределенности любые систематические расхождения, обусловленные схемами отбора пробы или отборщиками пробы.

Таблица 5. Четыре эмпирических метода оценивания суммарной неопределенности с учетом отбора проб

Метод №	Описание метода	Количество отборщиков проб	Количество схем	Оцениваемая составляющая			
				Отбор пробы		Анализ	
				Прецизионность	Смещение	Прецизионность	Смещение
1	Метод двойных проб	Один	Одна	Да	Нет	Да	Нет ¹
2	Метод разных схем	Один	Несколько	Между схемами		Да	Нет ¹
3	CTS	Несколько	Одна	Между отборщиками проб		Да	Да ²
4	SPT	Несколько	Несколько	Между схемами + между отборщиками проб		Да	Да ²

¹ Информацию о смещении результатов анализа можно получить путем включения в программу измерений аттестованных стандартных образцов (см. пример A2 в приложении A)

² Смещение результатов анализа частично или полностью входит в результаты совместных исследований, когда в них участвуют несколько лабораторий.

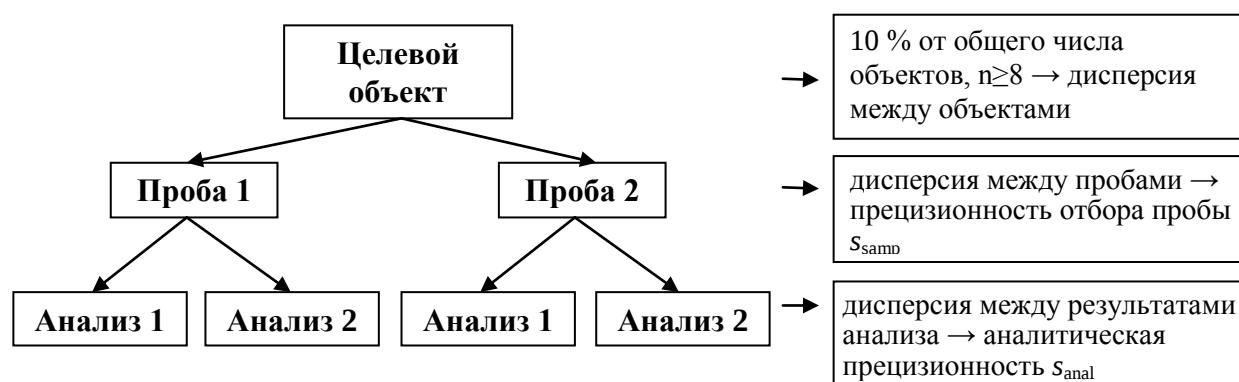
9.4.2 Метод двойных проб является простейшим и, вероятно, требует наименьших затрат по сравнению с остальными методами, описанными в таблице 5. Он заключается в том, что один отборщик проб повторяет отбор небольшой части первичных проб (например, 10 %, но не менее чем из восьми объектов)^d [11, 12]. В идеальном случае повторные пробы берут не менее чем из восьми объектов, выбираемых случайным образом так, чтобы они представляли

^d Количество повторов может быть большим чем два, но удвоение обычно является самым эффективным вариантом повторения при исследованиях отбора пробы. Лучше отобрать по две пробы из 12 объектов, чем, например, по три пробы из восьми объектов: хотя каждая оценка неопределенности отбора пробы ($s_{sampling}$) имеет во втором случае меньшую стандартную погрешность, общая оценка будет основана на меньшей части всей совокупности объектов, и поэтому она менее репрезентативна. Для получения достаточно надежной оценки неопределенности число двойных проб должно быть не менее восьми [12].

типичный состав таких объектов. Если есть только один объект, то все восемь двойных проб можно отбирать из него, но тогда оценка неопределенности будет применима только к этому объекту. Двойные пробы отбирают по номинально одной и той же схеме отбора, при этом допускаются различия, связанные с неоднозначностью изложения схемы отбора и влиянием маломасштабной неоднородности определяемого аналита на реализацию этой схемы. Например, в плане "W" ("зигзагообразном") для отбора составной пробы салата из отсека теплицы исходную точку и ориентацию пути, вдоль которого отбирают пробу, меняют при отборе повторной пробы; аналогично меняют исходную точку и ориентацию при сеточном плане отбора (приложение А, пример А1). Повторные пробы отбирает один и тот же отборщик с применением одной и той же методики отбора. Обе повторные пробы подвергают физической обработке, и в результате получают две отдельные тестовые пробы. Из каждой из тестовых проб получают по две тестовые порции и анализируют их (т.е. выполняют повторные анализы). Такой план удвоенного отбора пробы и химического анализа называют "сбалансированным планом" (рис. 2). Отметим, что метод двойных проб не учитывает вклада какого-либо смещения, связанного с отбором проб, и это смещение либо предполагают несущественным, либо оценивают отдельно, используя, например, различных отборщиков проб, различные схемы отбора и/или межлабораторные сличения по пробоотбору, аналогично другим трем методам.

Примечание. Хотя "метод двойных проб" обычно предполагает одного отборщика проб и одну схему отбора, такой же план можно использовать с разными отборщиками проб, чтобы включить "субъективный" вклад в неопределенность (эквивалентно методу № 3).

Рисунок 2. Сбалансированный план



Сбалансированный план эксперимента для эмпирической оценки неопределенности (т.е. двухэтапный гнездовой план) с применением "метода двойных проб".

9.4.3 Затем анонимно выполняют химический анализ тестовых порций с применением соответствующего метода в условиях сходимости (например, со случайным распределением в анализируемой партии). Если лаборатория ранее получала оценку аналитической части неопределенности измерения в другом эксперименте, то полезно будет сравнить ее с оценками, полученными с помощью данного метода. Дисперсию, связанную с физической подготовкой пробы, можно включить в дисперсию отбора пробы путем проведения независимой подготовки каждой из парных проб. Можно также оценить эту дисперсию отдельно за счет увеличения кратности повторов в плане эксперимента (приложение D).

9.4.4 Предложенный здесь сбалансированный план позволяет выявить только стандартное отклонение сходимости результатов аналитических измерений. Для того чтобы оценить другую часть аналитической неопределенности, следует сделать допущение о возможном аналитическом смещении. Ограничения для применимости такого подхода и практический пример приведены в разделе 6 примера A2. Один из вариантов состоит в том, что можно запросить в измерительной лаборатории данные по сходимости и неопределенности измерения, а затем проверить, близка ли сходимость, полученная в этом исследовании, к сходимости, заявленной лабораторией. Если это так, то мы можем использовать неопределенность измерения, представляемую лабораторией как u (аналитическая) (обычно $U/2$). Второй вариант – использовать оценку аналитического смещения, полученную на правильно подобранных аттестованных стандартных образцах, включенных в последовательность анализов. Эту оценку смещения затем можно объединить со сходимостью и получить в результате неопределенность измерения [1, 30].

9.5 Вычисление неопределенности и ее составляющих

9.5.1 Случайную составляющую неопределенности можно оценить путем применения дисперсионного анализа (ANOVA)^e или метода размахов^f к результатам измерения концентрации на двойных пробах. Эта оценка основывается на применении модели, описанной

^e В частотном распределении данных по аналитическому, внутрипробному и межпробному рассеянию часто имеется небольшая часть (т.е. < 10 %) выбросов. В связи с этим нужно каким-то образом уменьшать влияние выбросов на классический ANOVA, например, использовать робастные статистические методы. Это дает более надежную оценку дисперсий оцениваемых совокупностей. Более полное объяснение этих методов дано в практических примерах в приложениях A1 и A2.

^f См. пример в приложении A3.

в разделе 9.3, к любой используемой схеме измерения (с конкретным числом инкрементов проб и повторных анализов).

9.5.2 Значения s_{samp} и s_{anal} из ANOVA являются оценками прецизионности отбора пробы и аналитической прецизионности, соответственно. Случайную составляющую неопределенности измерения вычисляют путем объединения этих двух оценок (уравнение 1). Чтобы получить расширенную неопределенность, например, для доверительной вероятности около 95 %, нужно умножить это значение на коэффициент охвата, равный 2. Тогда расширенную неопределенность (U) вычисляют по формуле:

$$U = 2s_{meas} \quad (\text{уравнение 3})$$

U также можно выразить по отношению к полученному значению x , т.е. как относительную расширенную неопределенность U' , в процентах:

$$U' = 100 \frac{2s_{meas}}{x} \% \quad (\text{уравнение 4})$$

Относительную неопределенность применяют более широко, чем абсолютную стандартную неопределенность, поскольку она не зависит существенно от концентрации при значениях, намного превышающих предел аналитического обнаружения (более чем в 10 раз). При необходимости можно выбирать другие коэффициенты охвата. Уточнение этой оценки неопределенности за счет включения систематической погрешности химического анализа рассмотрено в примере A2 приложения A.

Относительную расширенную неопределенность для отбора пробы и анализа по отдельности можно выразить аналогично:

$$U_{samp}' = 100 \frac{2s_{samp}}{x} \%$$

и

$$U_{anal}' = 100 \frac{2s_{anal}}{x} \%$$

9.5.3 Поскольку во многих случаях в суммарной неопределенности преобладает составляющая, связанная с неоднородностью целевого объекта, использование простейшего "метода двойных проб" часто дает достаточно надежную оценку неопределенности. Исследования систем окружающей среды показали, что составляющие, связанные с различиями между разными операторами и между разными схемами отбора, часто намного меньше, чем

составляющие, связанные с неоднородностью [43]. Дополнительная информация по выбору наиболее эффективного метода оценивания неопределенности дана в разделе 12. Примеры применения метода двойных проб приведены в примерах A1 и A2 приложения A.

9.5.4 Помимо получения первичной единичной оценки неопределенности для конкретной схемы отбора проб, примененной к конкретному целевому объекту, регулярное применение "метода двойных проб" может быть также полезно как способ постоянного контроля качества отбора пробы (раздел 13). Таким образом можно учесть то, как влияет на неопределенность изменение неоднородности целевого объекта от одного случая отбора пробы до другого при использовании одной и той же методики отбора. При этом мы получаем количественное подтверждение качества отбора проб, а не просто полагаемся на допущение о том, что пробы будут репрезентативными, если их отбирать по правильной схеме.

9.6 Другие эмпирические методы оценивания неопределенности

9.6.1 Как еще один эмпирический способ оценивания неопределенности, учитывающий и отбор пробы, и анализ, была предложена вариография [13]. Этот метод особенно полезен в случаях крупномасштабного пространственного и/или временного непостоянства концентрации примесей, которое можно описать количественно и смоделировать. Такая ситуация иногда имеет место в геохимии горных пород и почв, а также при контроле выбросов (например, сточных вод), когда отбирают большое число ($n > 100$) равномерно распределенных проб. Дальнейшие сведения о принципах и применении вариографии для этой цели, а также описание конкретного исследования приведены в [8].

10 Модельный подход

10.1 Причинно-следственное моделирование

10.1.1 Модельный подход, часто называемый "восходящим", был описан для методов измерения в целом [2] и в применении к аналитическим измерениям [1]. Сущность подхода состоит в том, что вначале выявляют все источники неопределенности, количественно оценивают вклад каждого источника, а затем сводят все составляющие в бюджет неопределенности и получают оценку суммарной стандартной неопределенности. Каждый из этапов измерения рассматривают по отдельности. Это можно наглядно представить в виде причинно-следственной диаграммы, или диаграммы Исикавы [3]. Неопределенность измерения, возникающую на каждом из этапов, оценивают независимо, эмпирическим или другими

методами. Затем вычисляют суммарную неопределенность путем объединения неопределенностей от всех этапов, используя надлежащие методы. Этот подход хорошо разработан для аналитических методов [1], но только недавно был применен к процессу отбора пробы [13, 14]. Для дисперсных систем в теории отбора проб используют аналогичный подход для описания семи типов погрешности отбора пробы. Одну из этих погрешностей (фундаментальную) оценивают с использованием уравнения, основанного на подробных сведениях об отдельных отбираемых частицах, как это описано в следующем разделе (и в примере A5 приложения A).

10.2 Применение теории отбора проб для оценивания неопределенности

10.2.1 Для оценивания неопределенности, связанной с отбором пробы, было предложено применить теорию отбора проб [15]. В основе такого подхода лежит теоретическая модель, например, модель Ги. Пьер Ги разработал целостную теорию отбора проб, описанную во многих публикациях [6, 16-20], включая самые последние разработки [19]. На рисунке 3 показана классификация погрешностей отбора пробы, предложенная Ги. Большинство погрешностей отбора пробы, за исключением погрешностей подготовки пробы, обусловлены неоднородностью материала, которую можно разделить на два класса: 1) неоднородность, обусловленная природой материала (НП) и неоднородность распределения (НР). Неоднородность обоих классов можно математически описать и оценить экспериментально. Неоднородность, обусловленная природой, состоит в том, что все природные материалы неоднородны, то есть состоят из различных типов частиц (молекул, ионов, зерен). Распределение является неоднородным, если частицы не распределены случайным образом в исследуемом целевом объекте (или партии).

10.2.2 Классификация погрешностей отбора проб определяет логичную и полезную схему для планирования и контроля процедур отбора. Погрешности, наиболее важные для оценивания неопределенности (например, FSE на рис. 3), рассмотрены ниже, а другие (SWE, PSE и GSE) – в приложении С.

Рисунок 3. Классификация погрешностей отбора пробы по теории отбора проб Ги



$$GEE = TSE + TAE$$

$$TSE = (PSE + FSE + GSE) + (IDE + IXE + IPE) + SWE$$

* погрешности некорректного отбора пробы показаны затененными прямоугольниками, и их не включают в оценку неопределенности

10.2.3 Общая погрешность определения, которую Ги называет "глобальной погрешностью оценки" (GEE), состоит из суммарной погрешности отбора пробы (TSE) и суммарной погрешности анализа (TAE). Составляющие TSE можно разделить на две основные группы: 1) погрешности от некорректного отбора пробы, 2) погрешности в рамках корректного отбора пробы. Некоторые погрешности от некорректного отбора пробы можно отнести к грубым промахам, о которых говорится в GUM [2], и как таковые их не следует включать в оценку неопределенности. Погрешности в рамках корректного отбора пробы не связаны с

какими-либо нарушениями процедуры, и, следуя подходу GUM [2], их можно рассматривать как возможные источники неопределенности.

10.2.4 Источниками *погрешности от некорректного отбора пробы* являются устройства для отбора пробы и методики, которые не соответствуют правилам корректного отбора пробы, определенным в теории отбора пробы. На рис. 3 эти погрешности показаны в затененных прямоугольниках. Погрешность границ инкремента (IDE) связана с неправильной формой пробы. Например, корректной пробой из технологического потока является отсеченный от него полный срез одинаковой толщины. Конструкция пробоотборного устройства должна быть такой, чтобы оно могло извлекать требуемый профиль пробы (т.е. чтобы вероятность попадания в пробу была равной для всех компонентов). В противном случае возникает погрешность извлечения пробы или инкремента (IXE). Источниками погрешности подготовки пробы (IPE) могут быть различные факторы, перечисленные в таблице 2, и два из них исключаются из рассмотрения как грубые промахи в соответствии с определением GUM.

10.2.5 Погрешности от некорректного отбора пробы имеют такие общие свойства: 1) они создают смещение отбора пробы и увеличивают общую дисперсию непредсказуемым образом; 2) они зависят от обстоятельств, и поэтому любая попытка оценить их экспериментально, как правило, бесполезна, поскольку это требует больших затрат, а обобщить результаты невозможно. Правильный путь состоит в минимизации или устранении этих погрешностей с помощью тщательной ревизии оборудования и методик, замене структурно некорректных устройств и методик на такие, которые соответствуют правилам корректного отбора пробы, а также в подготовке на должном уровне персонала, проводящего отбор проб. Только при условии правильного решения этих технических вопросов теоретическая оценка неопределенности будет иметь смысл. Тем не менее, оценка неопределенности отбора пробы и данные контроля качества могут послужить для пользователя предупреждением о некорректности выполняемых процедур.

10.2.6 Погрешности в рамках корректного отбора пробы показаны в нижней части рис. 3. Если погрешности от некорректного отбора пробы устранены, то погрешности в рамках корректного отбора можно смоделировать и использовать для оценивания неопределенности отбора пробы. Одной из важнейших является фундаментальная погрешность отбора пробы, и о ней будет сказано ниже; другие погрешности рассмотрены в приложении С2.

10.2.7 Фундаментальная погрешность отбора пробы (FSE) является минимальной погрешностью идеальной методики отбора пробы. В конечном счете, она зависит от числа

критических частиц в пробах. Для однородных газов и жидкостей эта погрешность очень мала, но для твердых веществ, порошков и дисперсных материалов, особенно при низкой концентрации критических частиц, фундаментальная погрешность может быть очень большой. Если объект, из которого отбирают пробу, можно рассматривать как одномерный, то для оценки неопределенности отбора пробы можно использовать модели фундаментальной погрешности. Если объект нельзя считать одномерным, то для оценки дисперсии первичных проб нужно учитывать, по крайней мере, погрешность выбора точки отбора. Если подготовка пробы и уменьшение размера путем разделения выполняются правильно, то модели фундаментальной погрешности отбора пробы можно использовать для оценивания составляющих дисперсии, возникающих на этих этапах. Если предполагаемое число критических частиц в пробе можно легко оценить как функцию размера пробы, тогда можно использовать распределение Пуассона или биномиальное распределение как модели отбора пробы для оценки неопределенности пробы. В большинстве случаев можно использовать модель фундаментальной погрешности отбора пробы.

10.2.8 Если материал, из которого отбирают пробу, состоит из частиц, имеющих различные форму и распределение размеров, то трудно оценить число критических частиц в пробе. Для оценки относительной дисперсии фундаментальной погрешности отбора пробы можно использовать уравнение:

$$\sigma_r^2 = Cd^3 \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right) \quad (\text{уравнение 5})$$

где $\sigma_r = \frac{\sigma_a}{a_L}$ – относительное стандартное отклонение фундаментальной погрешности

отбора пробы,

σ_a – абсолютное стандартное отклонение (в единицах концентрации),

a_L – средняя концентрация в объекте,

d – характеристический размер частиц, равный 95 % от верхнего предела распределения частиц по размеру,

M_s – размер (масса) пробы,

M_L – размер (масса) объекта,

C – постоянная отбора пробы, которая зависит от свойств отбираемого материала.

C является произведением четырех параметров:

$$C = f g \beta c \quad (\text{уравнение 6})$$

f – коэффициент формы (см. рис. 4),

g – коэффициент распределения частиц по размеру ($g = 0,25$ для широкого распределения частиц по размеру и $g = 1$ для частиц одного размера),

β – коэффициент высвобождения (см. рис. 4). Для материалов, в которых частицы являются полностью освобожденными, $\beta = 1$. Для материалов с невысвобожденными частицами применяют эмпирическое уравнение $\beta = \left(\frac{L}{d}\right)^x$, где x находится в пределах от 0,5 до 1,5,

c – коэффициент строения, который можно оценить, если известны соответствующие свойства материала, с помощью уравнения:

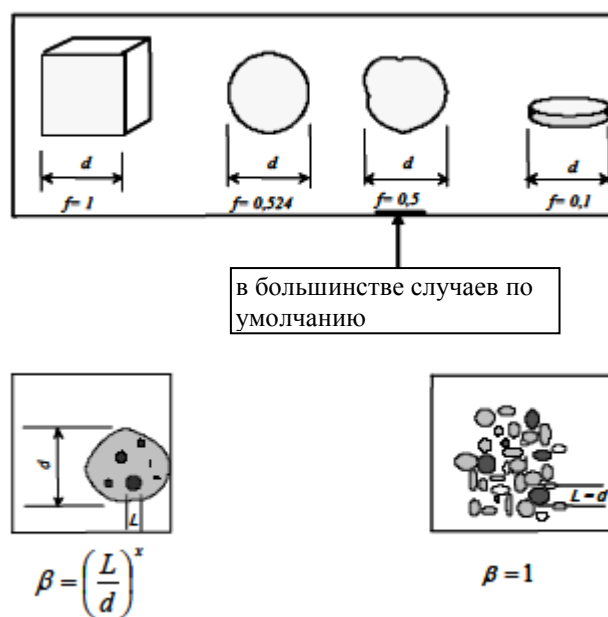
$$c = \frac{\left(1 - \frac{a_L}{\alpha}\right)^2}{\frac{a_L}{\alpha}} \rho_c + \left(1 - \frac{a_L}{\alpha}\right) \rho_m \quad (\text{уравнение 7})$$

Здесь a_L – средняя концентрация аналита в объекте, α – концентрация аналита в критических частицах, ρ_c – плотность критических частиц и ρ_m – плотность частиц матрицы или разбавителя.

10.2.9 Если свойства материала неизвестны и их трудно оценить, то постоянную отбора пробы C всегда можно определить экспериментально. Например, особой группой материалов, для которых постоянную отбора пробы можно оценить по имеющимся данным, являются аттестованные стандартные образцы.

10.2.10 Пример того, как можно практически применить модель фундаментальной погрешности отбора пробы, приведен в разделе А5 приложения А.

Рисунок 4. Коэффициенты для оценки фундаментальной погрешности отбора пробы



Коэффициент формы частиц f (вверху) и коэффициент высвобождения β для невысвобожденного материала (внизу слева) и высвобожденного материала (внизу справа). L – размер высвобождения критических частиц.

ЧАСТЬ 4 – Вопросы управления

11 Ответственность за качество отбора пробы

11.1 Рассмотрение отбора пробы как неотъемлемой части процесса измерения имеет далеко идущие последствия и связано с проблемами управления. Строгие меры по оцениванию и улучшению качества деятельности аналитической лаборатории должны в равной мере распространяться и на процедуры отбора пробы. Ответственной за качество всего процесса измерения должна быть в конечном итоге одна организация, а дополнительно должны быть определены ответственные за отдельные части процесса. Соответственно, один орган должен взять на себя ответственность за оценивание неопределенности измерения на основании информации, полученной от всех участников процесса. Эта организация затем может информировать всех участников о вкладе основных этапов процедуры измерения в неопределенность.

12 Выбор подхода к оценке неопределенности

12.1 Каждый из подходов, эмпирический (нисходящий) и модельный (восходящий), имеют свои преимущества в определенных обстоятельствах. Их следует учитывать при выборе подхода для конкретного случая отбора проб.

- Эмпирический подход включает все источники неопределенности, при этом исследователю не нужно заранее знать их характер. Очевидно, например, что этот подход применим к конкретным примесям и минеральному составу геологических объектов. Для вычислений не требуется никакая предварительная информация о природе материала (например, размер зерен, форма существования аналита, степень неоднородности). Его можно относительно быстро и легко применить на практике (особенно для "метода двойных проб"). Существует по меньшей мере четыре варианта оценивания неопределенности, представленные в табл. 5 в порядке возрастания точности (и затрат). Некоторые из этих методов могут учитывать систематическую погрешность (например, смещение отбора пробы) при оценивании неопределенности. Проверки профессионального уровня, касающиеся отбора пробы, и эталонные целевые объекты пока еще находятся на ранних стадиях разработки, но уже представляются весьма перспективными для решения этой задачи.

- Одним из недостатков эмпирического подхода есть то, что он не предполагает обязательного количественного определения каких-либо отдельных составляющих неопределенности (хотя такого рода информация, ограниченно детализованная, может быть дополнительно получена). Подход не основан на теоретической модели отбора проб дисперсных материалов, но это может быть его преимуществом в отношении материалов, которые по своей природе не являются дисперсными (например, газы, жидкости, объекты живой природы). Эмпирический подход дает только приблизительное значение неопределенности, которая, как предполагается, является постоянной в пределах целевого объекта, но это также верно и для модельного подхода. Экстремальные значения результатов повторных измерений могут быть причиной завышенной оценки неопределенности, которая не характерна для большинства измерений. Этот эффект, однако, может быть сведен к минимуму путем применения робастной статистики.

- Принципиальное преимущество модельного подхода состоит в том, что он позволяет легко выявить самый существенный источник неопределенности из числа тех, что были заложены в модель. Он ясно показывает, какие составляющие были учтены при расчете суммарной неопределенности. Наконец, при наличии предварительной информации, модельный подход может быть менее затратным, чем обширные экспериментальные исследования.

- К недостаткам модельного подхода относят то, что для теоретического расчета неопределенности могут понадобиться предварительные детальные исследования минерального состава, размера зерен и формы существования аналита в материале, из которого отбирают пробу (например, в почве), и характера изменения этих параметров в пределах целевого объекта. Следовательно, приходится делать идеализированные допущения о составе материала (например, минеральном составе, размере зерен и форме существования аналита). Модельный подход с применением теории отбора пробы требует оценок или допущений относительно восьми типов погрешности отбора пробы, а также того, как они могут меняться в пределах целевого объекта. Реализация как теоретического, так и эмпирического подхода может потребовать довольно много времени и, следовательно, затрат. Групповые оценки могут быть слишком общими и не учитывать конкретные особенности определенного целевого

объекта. Кроме того, могут быть выявлены не все источники неопределенности, что приводит к занижению суммарной неопределенности.

Подводя итог, можно сказать, что эмпирические методы являются в целом более применимыми для самых различных материалов и не зависят так сильно от наличия предварительной информации о системе или всех источниках неопределенности. В связи с этим их реализация требует меньше времени и, следовательно, затрат, что особенно важно при разовых исследованиях различных целевых объектов. В свою очередь, модельные подходы дают более детальную оценку известных источников неопределенности и более уместны при разработке схем отбора пробы, которые предполагается применять в течение длительного времени в рамках конкретных хорошо изученных аналитических задач.

13 Контроль качества отбора пробы

13.1 Соотношение между валидацией и контролем качества

13.1.1 После того как неопределенность, обеспечивающая соответствие измерений поставленной цели, была установлена, можно оценить методики отбора пробы и анализа, предложенные для решения измерительной задачи. Для этого используют два средства оценки: валидацию и текущий контроль качества.

13.1.2 Валидация представляет собой единоразовое оценивание составляющих неопределенности, определенных при предполагаемых условиях регулярного применения методик. В общем случае, валидация может быть проведена для метода отбора пробы (первичная валидация) или места отбора пробы – для метода, применяемого "по месту" ("on line") к выбранному целевому объекту (валидация по месту применения). Первичную валидацию используют тогда, когда отбор проб выполняют как единоразовую процедуру (точечный отбор проб, например, при исследовании очага загрязнения), а валидацию на месте повторяют через определенные интервалы времени (повторный отбор проб, например, пропорциональный времени или расходу отбор проб сточной воды). Кратко говоря, валидация демонстрирует имеющиеся возможности, и если методика соответствует требованиям соответствия поставленной цели, то ее считают пригодной для регулярного применения. Методы валидации описаны в предыдущих разделах данного руководства.

13.1.3 Тем не менее, валидация сама по себе не может гарантировать того, что результаты рутинных измерений действительно будут соответствовать поставленной цели.

Рутинные или характерные для конкретного места условия могут отличаться, систематически или изредка, от тех, которые имели место во время валидации. Это особенно относится к отбору пробы, где бóльшая часть оставляющей неопределенности часто возникает из-за неоднородности целевого объекта, то есть там, где степень неоднородности может заметно меняться от одного объекта к другому. Также это верно в том случае, когда метод отбора пробы применяют в разных местах. Указанные обстоятельства подчеркивают необходимость постоянного внутреннего контроля качества, охватывающего отбор проб, который должен гарантировать, что условия, которые имели место во время валидации (и, следовательно, ожидаемая неопределенность результатов), сохраняются при каждом выполнении отбора пробы и анализа. Совместное использование валидации и контроля качества показано в таблице 6.

Таблица 6. Иллюстрация совместного использования валидации и контроля качества отбора пробы

	Один метод используют во многих местах	Один метод используют неоднократно в одном месте
Валидация	Первичная валидация, позволяющая получить общие характеристики	Валидация по месту применения, позволяющая получить характеристики для конкретного объекта
Контроль качества	Интенсивный контроль качества с проверкой общих характеристик на конкретном месте	Точечный контроль качества с целью подтверждения стабильности характеристик во времени

13.1.4 Необходимость внутреннего контроля качества отбора пробы не является в настоящее время общепризнанной, и методы его выполнения точно не установлены, за исключением некоторых специальных областей, таких как геохимическая разведка [21]. Конкретные предложения по контролю качества отбора пробы для некоторых объектов окружающей среды приведены в [22]. При этом, однако, о каких-то новых принципах речь не идет; принципы внутреннего контроля качества анализа применимы, с небольшими изменениями, к отбору проб [23-25]. Кроме того, методы, используемые во время валидации, можно с некоторыми упрощениями применять при внутреннем контроле качества. Упрощения

связаны тем, что целью валидации является получение надежной оценки неопределенности, в то время как при контроле качества нужно только продемонстрировать стабильность в пространстве и во времени по отношению к неопределенности, установленной при валидации.

13.2 Методы внутреннего контроля качества отбора пробы

13.2.1 При контроле качества внимание сосредоточено практически только на прецизионности. Смещение трудно оценить при валидации и почти невозможно – при внутреннем контроле качества. "Эталонный целевой объект", который для отбора пробы являются понятийным эквивалентом аттестованного стандартного образца [26], в большинстве случаев отсутствует. Кроме того, польза от него весьма ограничена: нас интересует, соответствуют ли поставленной цели результаты, полученные на отдельном целевом объекте, а не возможность получения несмещенных и воспроизводимых результатов на эталонном объекте, который может оказаться нерепрезентативном.

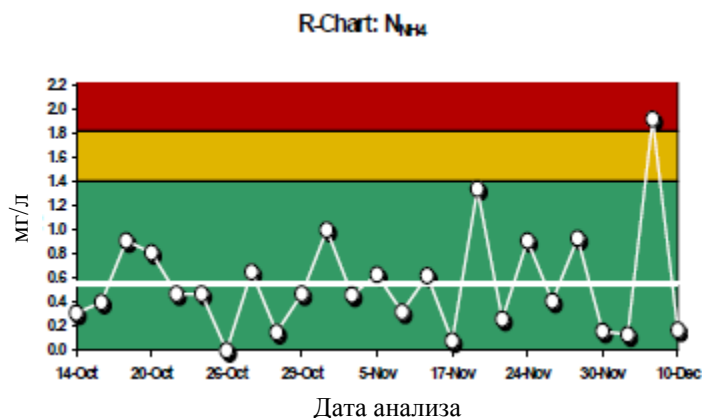
13.2.2 Основным средством контроля является повторение. Как минимум, отбирают две пробы из каждого объекта, полностью повторяя (с надлежащей рандомизацией) схему отбора пробы. Каждую пробу анализируют один раз и вычисляют разность результатов $D = |x_1 - x_2|$. Если установленные при валидации значения неопределенности отбора пробы и анализа равны u_s и u_a , соответственно, то суммарная стандартная неопределенность равна $u_{meas} = \sqrt{u_s^2 + u_a^2}$. Следовательно, можно построить одностороннюю контрольную карту с предупредительной границей (при доверительной вероятности 95 %) $2,83u_{meas}$ и границей действия (при доверительной вероятности 99 %) $3,69 u_{meas}$ [25] (рис. 5). Если d выходит за предупредительную границу, результат нужно тщательно исследовать как вероятно не соответствующий поставленной цели. По такому результату нельзя установить причину несоответствия: оно может быть связано с отклонениями как при отборе проб, так и при анализе; последние можно выявить стандартными методами контроля качества анализа.

13.2.3 Данные по контролю качества можно также использовать для обновления прецизионности метода отбора пробы, полученной при валидации метода с использованием тех же методов – ANOVA или вычислений относительного размаха.

13.2.4 В некоторых случаях избыточных затрат на повторный отбор проб можно избежать за счет применения метода SAD (Split Absolute Difference), в котором объединяют обычное число инкрементов, а пробу разделяют случайным образом на две части одинакового

размера, каждую из которых обрабатывают и анализируют по отдельности [27, 28]. Разность между этими двумя результатами имеет неопределенность $\sqrt{4u_s^2 + 2u_a^2}$, если поддерживаются условия, применяемые при валидации. Эти данные также можно использовать для определения границы действия в односторонней контрольной карте.

Рисунок 5: Пример R-карты для контроля качества отбора пробы



О построении этой R-карты см. в руководстве Nordtest [25].

14 Представление и интерпретация неопределенности

14.1 Введение

14.1.1 Очень важно, чтобы из представленных результатов было ясно, о какой измеряемой величине идет речь. В частности, должно быть понятно, к чему относится результат и его неопределенность – к единичной тестовой порции, лабораторной пробе, всему целевому объекту (например, партии материала) или совокупности объектов. В соответствии с принципами GUM [2] и опубликованного ранее руководства EURACHEM/CITAC [1], неопределенность первоначально оценивают в виде стандартной неопределенности u , должным образом учитывающей все факторы, которые могут повлиять на результат. Неопределенность можно указывать именно в таком виде. Однако часто удобнее представлять ее в других формах, связанных с большей доверительной вероятностью или более широко применимых. Должны быть указаны все допущения, принятые при оценке неопределенности, например, пренебрежение смещением при отборе проб или другими неучитываемыми факторами. В

следующих параграфах рассмотрены основные формы представления неопределенности и даны некоторые рекомендации по ее интерпретации.

14.2 Расширенная неопределенность, U

14.2.1 Стандартная неопределенность u , представленная в результате измерения в форме $x \pm u$, при нормальном распределении характеризует интервал, охватывающий только около 68 % области распределения. Это говорит о том, что с вероятностью свыше 32 % значение измеряемой величины находится вне этого интервала. Для большинства практических случаев такой доверительный уровень не является достаточным. Поэтому, как правило, стандартную неопределенность умножают на некоторый коэффициент, чтобы представленный интервал охватывал большую часть разброса. Этот коэффициент, обычно обозначаемый символом k , принято называть *коэффициентом охвата*, а произведение $ku = U$ – *расширенной неопределенностью*.

14.2.2 Выбор k подробно обсуждается в других публикациях [1, 2]. Приведем здесь только основные принципы:

- k следует выбирать так, чтобы охватить примерный доверительный интервал для конкретного распределения;
- если известен применимый для данного случая конкретный вид распределения, то используют его. В противном случае можно принять допущение о нормальном распределении, если преобладающие вклады в неопределенность являются нормально распределенными или существует несколько приблизительно равных вкладов с произвольным распределением. При таком допущении k обычно принимает значение коэффициента Стьюдента t для соответствующего (двустороннего) доверительного уровня и числа степеней свободы;
- в модельном подходе число степеней свободы формально выводят из числа степеней свободы составляющих неопределенности в соответствии с известной формулой [1, 2] или аппроксимируют по числу степеней свободы для преобладающей составляющей [1]. Чаще всего число степеней свободы предполагают достаточно большим для того, чтобы можно было принять значение $k = 2$ для доверительной вероятности около 95 %.

Для большинства практических случаев приемлемым, а иногда обязательным [29], является значение $k = 2$. Тем не менее, при представлении расширенной неопределенности важно указывать используемое значение k и приблизительный уровень доверительной вероятности, соответствующий этому значению k .

14.3 Представление относительной неопределенности

14.3.1 Часто обнаруживается, что стандартная неопределенность отбора пробы возрастает пропорционально измеренному значению. При таких обстоятельствах удобнее всего бывает выражать неопределенность в относительной форме как относительное стандартное отклонение (u/x) или как отношение в процентах в соответствии с уравнением 4 (например, $\pm 10 \%$). Приводимое относительное значение обычно основано на оценке неопределенности для одного или нескольких репрезентативных результатов, однако применимо в более широком диапазоне значений концентрации.

14.3.2 Нельзя экстраполировать простое относительное стандартное отклонение к нулевой концентрации, так как обычно неопределенность не становится нулевой при очень низких уровнях концентрации, и допущение о пропорциональности перестает быть справедливым. Более общий подход к таким ситуациям может предполагать либо указание диапазона концентрации, к которому относится значение относительной неопределенности [25], либо выражение неопределенности как функции концентрации [1, 42].

14.4 Источники неопределенности

14.4.1 Для каждой составляющей неопределенности измерения необходимо указывать конкретные этапы измерения, с которыми она связана. В зависимости от примененного метода оценивания, деталей плана эксперимента и от того, кому предназначена информация, можно количественно определить конкретные составляющие неопределенности измерения. Например, при плане эксперимента, представленном на рис. 2, будут получены отдельные оценки для двух источников неопределенности – "отбора проб" и "анализа". Если рассмотреть подробности данного конкретного плана, то становится очевидным, что неопределенность от физической подготовки проб включена в общую составляющую "отбор проб", а неопределенность от химической подготовки проб – в "анализ". При необходимости можно ввести дополнительно уровень физической подготовки пробы в план эксперимента, чтобы оценить отдельный вклад от этого конкретного этапа [30]. В отчете нужно указывать конкретные этапы измерения, с которыми связана каждая составляющая неопределенности. Для заказчиков, имеющих

небольшой опыт обращения с результатами аналитических измерений, иногда лучше представлять одно значение суммарной неопределенности измерения, а рассмотренные источники неопределенности указывать в примечаниях.

14.5 Применимость оценок

14.5.1 Возвращаясь к вопросу об описании измеряемой величины (раздел 5.2), напомним о важности четкого указания измеряемой величины в представляемых результатах измерений. Как было отмечено в 14.1.1, особенно важно указать, к чему относится результат и его неопределенность – к единичной тестовой порции, лабораторной пробе, всему целевому объекту или совокупности объектов. В отличие от оценок неопределенности аналитических измерений, вполне вероятно, что уровень неопределенности отбора проб для какой-либо схемы отбора изменится, если эту же схему применить к другому целевому объекту. Для существенно отличающихся целевых объектов нужно оценивать неопределенность заново, особенно когда есть основания предполагать, что степень неоднородности у этих объектов различная.

14.6 Интерпретация неопределенности с точки зрения установленных пределов

14.6.1 Результаты измерений часто сопоставляют с допустимыми значениями или нормативными пределами с целью оценки соответствия установленным требованиям. Выполняя такое сопоставление, важно учитывать неопределенность. Полное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данного руководства; подробнее об этом можно прочитать в [1] и [31]. Основные принципы здесь следующие:

- Нужно уяснить смысл принимаемого решения: доказательство соответствия, доказательство *несоответствия* или применение подхода "разделенного риска", и установить подходящий доверительный уровень вероятности.
- Для доказательства соответствия результат и его интервал неопределенности должны целиком находиться в допускаемом диапазоне.
- Для доказательства *несоответствия* результат и его интервал неопределенности должны находиться целиком *вне* допускаемого диапазона.
- Для подходов на основе "разделенного риска" устанавливают диапазон приемлемых результатов измерений, основанный на допустимом интервале значений величины и заданной вероятности ложноположительного и ложноотрицательного

решения. Полезные подробности этой методики приведены в недавно опубликованном руководстве [32].

Если речь идет о сфере нормативного регулирования, следует обращаться к конкретным нормативным документам, поскольку никакие общие руководства в настоящее время не охватывают все возможные случаи. Например, принято считать, что небезопасно "пропускать" материал, в отношении которого не было доказано соответствие, и поэтому применяют подход, предполагающий доказательства соответствия. С другой стороны, в большинстве стран уголовное законодательство требует четкого доказательства *несоответствия*, и при таких обстоятельствах (например, в делах, связанных с содержанием алкоголя в крови) обычно требуются доказательства несоответствия при высоком доверительном уровне.

15 Затраты на оценивание неопределенности, связанной с отбором пробы

15.1 Логично было бы сопоставлять общие затраты на валидацию и контроль качества отбора пробы с потерями, которые могут быть вызваны ошибочными решениями, основанными на неправильной оценке неопределенности. Очевидно, что оценивание неопределенности повышает общие затраты на измерения. Применение метода двойных проб, например, может повысить затраты на отбор пробы на 10 %, а на анализ – на 30 % (т.е. при применении сбалансированного плана к 10 % целевых объектов необходимы три дополнительных анализа). Применяя надлежащую статистическую обработку данных, можно применить несбалансированный план эксперимента, при котором только одну из двойных проб анализируют дважды. Эти повышенные затраты могут быть, однако, оправданы дополнительной полученной информацией и уменьшением возможных потерь от неправильных решений, которые могут быть приняты в отсутствие данных о неопределенности (раздел 16).

15.2 Труднее оценить общие затраты на другие методы оценивания неопределенности. Межлабораторные сличения по отбору пробы требуют расходов со стороны не менее восьми различных участников (для получения приемлемой достоверности [11]), и поэтому, вероятно, будут значительно выше, чем затраты на метод двойных проб. Для реализации модельных методов нужны подробные данные о материале, из которого отбирают пробу. Для некоторых материалов, различные партии которых сравнительно мало отличаются одна от другой, эти данные могут быть в целом применимы, и тогда модельный подход является более экономичным, чем эмпирические методы, которые требуют большего числа дополнительных измерений на каждой партии. Следовательно, при рассмотрении этого вопроса нужно

принимать во внимание, насколько детальной была оценка неопределенности для конкретной схемы отбора проб из конкретного материала на этапе предварительной валидации, и как значение неопределенности постоянно контролируют и/или уточняют, используя схемы текущего контроля качества отбора пробы (раздел 13). Еще раз повторим, что общие затраты на валидацию и контроль качества отбора пробы следует сопоставлять с потерями, которые могут быть вызваны ошибочными решениями, основанными на неправильной оценке неопределенности.

16 Вывод о соответствии измерения поставленной задаче на основании неопределенности

16.1 Роль неопределенности отбора пробы следует понимать шире с точки зрения соответствия измерения поставленной задаче. Были предложены три подхода к установлению критериев соответствия поставленной задаче. Первый подход состоит в установлении произвольного максимального значения неопределенности, которое считается приемлемым. Такой подход широко применяют по отношению к анализу – например, устанавливают целевую относительную неопределенность 10 %. Проблема этого подхода состоит в том, что он не всегда учитывает задачу, для решения которой пользователю нужны результаты измерения.

16.2 Второй подход состоит в сопоставлении дисперсии результатов измерения (включающего отбор проб и анализ), с дисперсией результатов между различными целевыми объектами. Есть много случаев, когда цель измерений состоит в сопоставлении значений концентрации в различных целевых объектах, например, при разведке полезных ископаемых, где цель состоит в локализации объекта с заметно повышенной концентрацией некоторого элемента (например, золота). В одном из случаев применения данного подхода устанавливают такой критерий соответствия поставленной задаче: дисперсия результатов измерения не должна превышать 20 % от общей дисперсии (определенной уравнением 2) [33].

16.3 Третий, наиболее широко применяемый подход к суждению о соответствии измерений поставленной задаче, состоит в рассмотрении влияния результата измерения на достижение его конечной цели. Результаты аналитического измерения в целом должны стать основой для принятия некоторого решения. Решение может быть правильным или неправильным. Неправильное решение влечет за собой дополнительные затраты, и оно тем более вероятно, чем выше неопределенность. Рассмотрим, например, производство материала,

для которого установлено максимально допустимое содержание примеси.⁸ Для определения содержания примеси анализируют каждую партию материала. Результатом "ложноположительного" решения будет браковка партии материала или ее ненужная переработка для снижения как будто бы слишком высокого содержания примеси. При "ложноотрицательном" решении дефектную партию отправят заказчику, который впоследствии может потребовать финансовую компенсацию. Обе эти ситуации тем более вероятны, чем выше неопределенность. Отсюда вроде бы следует, что измерение нужно выполнять с наименьшей достижимой неопределенностью. Снижение неопределенности результата измерения связано, однако, с существенным увеличением затрат. Полезно знать следующее правило: в том случае, когда в неопределенности преобладает случайная составляющая, затраты на измерения обратно пропорциональны квадрату неопределенности: снижение неопределенности в 2 раза требует повышения затрат в 4 раза.

16.4 Действительная стоимость решения является суммой затрат на измерения и дополнительных затрат, связанных с неправильными решениями. Из вышесказанного следует, что эта сумма имеет минимальное значение при некотором уровне неопределенности (рис. 6), и по этой неопределенности определяют соответствие измерения поставленной задаче.

16.5 Оптимальное распределение ресурсов между отбором проб и анализом также является вопросом затрат. Даже из простых соображений (без рассмотрения затрат) следует, что значения неопределенности отбора пробы и анализа должны быть примерно сбалансированы. Например, если неопределенность отбора пробы и анализа равна 10 и 3 единицам, соответственно, то суммарная неопределенность измерения равна $\sqrt{10^2 + 3^2} = 10,4$. На суммарную неопределенность вряд ли существенно повлияет снижение неопределенности анализа: если ее уменьшить, скажем, до 1 единицы, то суммарная неопределенность уменьшается до $\sqrt{10^2 + 1^2} = 10,05$, т.е. изменение будет незначительным. Более сложный подход предполагает учет разной стоимости отбора проб и анализа. Если для одинакового конкретного уровня неопределенности единичные затраты на отбор пробы и анализ равны А и В, то оптимальное отношение неопределенности отбора пробы u_{samp} к неопределенности анализа u_{anal} определяется уравнением:

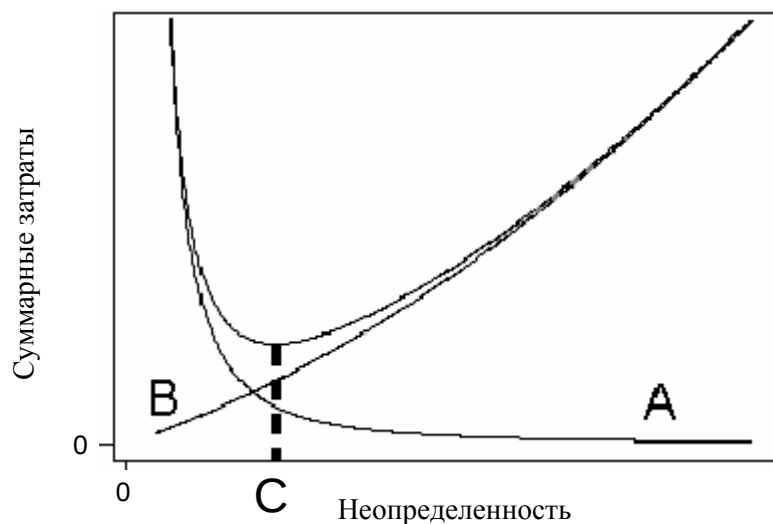
⁸ Это в равной мере относится к ситуации, когда для материала установлена минимальная допустимая концентрация определяемого компонента, и в таком случае применимы термины "ложное соответствие" и "ложное несоответствие".

$$\frac{u_{smp}}{u_{anal}} = \left(\frac{A}{B} \right)^{1/4}$$

При таком отношении получаем минимальные затраты для заданной суммарной неопределенности $\sqrt{u_{smp}^2 + u_{anal}^2}$ или, с другой стороны, минимальную неопределенность для данных затрат [34].

Методы влияния на неопределенность отбора пробы рассмотрены в приложении Е, хотя работа при "минимальных общих затратах" не всегда возможна или необходима.

Рисунок 6. График зависимости затрат от неопределенности измерения



Линия А показывает затраты на измерения. Линия В показывает затраты, связанные с неправильными решениями. Сумма этих двух линий (общая стоимость, представленная верхней кривой) имеет минимум в точке С, значение неопределенности в которой можно рассматривать как соответствующее поставленной цели.

17 Выводы, касающиеся планирования стратегий отбора пробы и измерения

17.1 Экспертиза и консультации

Как показано в разделе 4, процессы отбора пробы и анализа включают различные действия. Разные части этого процесса часто распределяют между разным персоналом, который может иметь очень разное представление о поставленной цели и, что более важно, по-разному представлять себе влияние разных частей процесса. Как правило, каждый участник хорошо знает некоторую часть процесса, но мало кто может дать совет по процессу в целом. Поэтому важно, чтобы к планированию отбора проб, привлекали, когда это возможно, химиков-аналитиков и опытных специалистов по отбору проб. В большинстве случаев было бы также разумно привлекать специалистов по статистике (см. ниже). При планировании новых видов работ целесообразно привлекать тех, кто принимает решения (например, бизнес-менеджеров или тех, кто влияет на результаты деятельности по отбору проб); также следует консультироваться с представителями регуляторных органов в тех случаях, когда схему отбора должны будут использовать при проверке выполнения требований нормативных документов.

Хотя принципы, изложенные в данном руководстве, являются широко применимыми, всегда будут полезны рекомендации специалистов по статистике, а в некоторых случаях они были бы особенно важны. Речь идет о таких случаях:

- наблюдаемое или ожидаемое распределение частотности не является нормальным, например, когда результаты содержат более 10 % выбросов или же распределение результатов является явно асимметричным;
- с достоверной оценкой неопределенности связаны большие финансовые или социальные последствия;
- необходимо определить доверительные интервалы для оценок неопределенности или, в более сложных планах отбора пробы, для результатов измерений;
- стратегия отбора пробы является более сложной, чем простой случайный отбор проб с повторными измерениями, например, при реализации стратифицированного отбора пробы.

17.2 Как избежать смещения при отборе проб

Методы, описанные в данном руководстве, позволяют оценить случайные изменения в процессе отбора пробы, но установить возможное смещение при отборе проб можно только с помощью более сложных методов. По этой причине особое внимание следует обращать на минимизацию потенциальных источников смещения. К ним относятся возможное смещение из-за неравномерного отбора, обусловленного размером частиц, плотностью или скоростью потока; смещение в выборе точек отбора пробы; влияние разного оборудования для отбора пробы и др. Чтобы обеспечить надлежащий контроль или полное описание этих факторов в принятой схеме отбора, может понадобиться участие специалистов по конкретной методологии отбора проб.

17.3 Планирование оценки неопределенности

Методики отбора проб всегда должны предусматривать по крайней мере несколько повторных проб и измерений, чтобы можно было оценить неопределенность результатов.

17.4 Критерии соответствия поставленной задаче

Планирование в идеале должно начинаться с установления четких критериев соответствия поставленной задаче с учетом относительных затрат и неопределенности отбора пробы и анализа, если они известны или могут быть обоснованно определены заранее. В разделе 16 даны рекомендации по оптимизации усилий, затраченных на отбор проб и анализ.

17.5 Использование данных, полученных при валидации

Основные составляющие неопределенности, связанные с аналитическими измерениями, часто оценивают во время или на основе данных валидации аналитического метода – процесса, который выполняют перед практическим применением метода. Соответственно, нужно решить, как следует поступать с данными по рассеянию, полученными в текущем эксперименте по отбору пробы: использовать вместо неопределенности аналитического измерения, оцененной по полученным ранее данным, принять к сведению или просто использовать для контроля оцененной ранее неопределенности. При рассмотрении этого вопроса следует иметь в виду, что рассеяние, наблюдаемое во время относительно коротких серий анализов, обычно не является достаточным для оценивания неопределенности. Как правило, более достоверные результаты дают длительные исследования. Таким образом, надежнее полагаться на данные

выполненной ранее валидации, если только наблюдаемая дисперсия не будет значительно выше.

Неопределенность, связанную с изменчивостью выполнения отбора пробы, можно самому по себе оценивать заранее, особенно когда речь идет о планировании и реализации долговременной программы отбора проб. В большинстве таких случаев целесообразно получить первоначальную оценку неопределенности отбора пробы. Затем при последующих текущих исследованиях можно контролировать, остается ли в силе эта оценка неопределенности, например, путем применения принципов внутреннего контроля качества, рассмотренных в разделе 13.

17.6 Приемлемость неопределенности отбора пробы

Прежде чем представлять результаты измерений, следует оценить, являются ли они приемлемыми и соответствуют ли заранее установленным целевым показателям для суммарной неопределенности и ее составляющей, связанной с отбором пробы, основанным, как правило, на определенном критерии соответствия поставленной задаче.

Приложение А. Примеры

Введение

Самый эффективный способ объяснить методологию, описанную в основном тексте настоящего руководства – показать практические примеры. Цель этих примеров – не охватить все возможные случаи, а показать, как общие принципы могут быть применены в разных ситуациях в различных сферах. Эти сферы включают продовольствие (производство и розничная продажа), корма для животных и окружающую среду (почва и вода). Все примеры структурированы в одном и том же базовом формате, чтобы облегчить их восприятие и сопоставление.

Пример А1. Нитрат в тепличном салате

Измеряемая величина				Оценка неопределенности		
Аналит/Метод	Единица	Сфера/ Матрица	Целевой объект (объекты)	Цель	План	Статистика
Нитрат/ Экстракция горячей водой и определение методом HPLC	мг/кг (без пересчета)	Продукты питания / Салат	1 отсек салата айсберг в теплице	Неопределен- ность – суммарная, отбора пробы и анализа	Эмпириче- ский – метод двойных проб	Робастный ANOVA

1 Содержание

Оценка неопределенности измерения и ее составляющих от отбора пробы и анализа при рутинном контроле выращенного в теплице салата с использованием стандартной методики отбора пробы.

2 Общее описание задачи и целевой объект

Нитрат важен для здоровья растений, однако при употреблении повышенных уровней нитрата возникает опасность для здоровья человека. Концентрацию нитрата в салате регулярно контролируют в соответствии с требованиями Европейской комиссии. Оценку концентрации проводят для каждого "отсека", содержащего до 20000 головок салата, и результат для каждого отсека используется индивидуально при оценке соответствия требованиям нормативного документа. Соответственно, как целевой объект рассматривают каждый отсек, а не отдельные головки салата. Для достоверного сопоставления измеренной концентрации нитрата с установленным в Европе пороговым значением [35] (4500 мг/кг) нужно оценить неопределенность измерения.

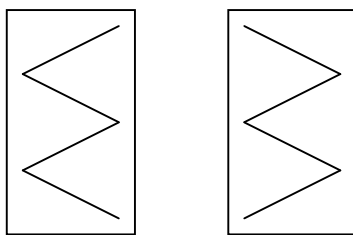
3 Схема отбора пробы

В соответствии с принятой для этой задачи схемой, одну составную пробу готовят из 10 головок салата, отбираемых в каждом отсеке теплицы [36]. Салат отбирают в исследуемом отсеке вдоль W-образного пути или по пятиточечной схеме ("углы квадрата и центр"). Схему применяют ко всем отсекам, независимо от их размера. Пробы отбирали утром и транспортировали в аналитическую лабораторию в охлаждаемых льдом ящиках, срок доставки не превышал 24 ч после отбора проб.

4 План исследования – метод двойных проб (раздел 9.4.2)

Для включения в протокол оценки неопределенности было отобрано минимальное количество целевых объектов – восемь. В каждом из этих отсеков помимо рутинной пробы (S1) была отобрана вторая проба из 10 головок (S2). Вторая проба была отобрана таким образом, чтобы воспроизвести возможное отклонение, связанное с неоднозначностью схемы отбора пробы, например, относительно позиционирования начала и ориентации W-образного пути отбора.

Рисунок A1.1. Пример метода двойных проб



Пример применения метода двойных проб. В представленном в качестве примера плане типа W схема устанавливает форму линии отбора, но не ее позицию или ориентацию. W-образный путь может начинаться как слева, так и справа. Десять головок отбирают вдоль линии W и получают составную пробу для одного целевого объекта.

5 Отбор проб и анализ в лаборатории

После прибытия в лабораторию первичные пробы были заморожены. Один головку салата (инкремент) из каждой пробы, состоявшей из 10 головок, разрезали на четыре равные четверти и две из них отбирали. Эту операцию повторяли для каждого из 10 инкрементов пробы. Полученные 20 четвертей помещали в устройство для обработки продуктов фирмы Hobart и размачивали, чтобы получить составную пробу. Отбирали две тестовые порции (10 г) для анализа. Каждую тестовую порцию экстрагировали горячей водой и определяли концентрацию нитрата методом HPLC (с ультрафиолетовым детектором). Одновременно с реальными пробами анализировали образцы для контроля качества (добавки). Существенного аналитического смещения выявлено не было, поэтому в полученные данные поправку на смещение не вводили. Исходные измеренные значения, используемые для оценки неопределенности, соответствующим образом округляли; результаты, которые были меньше нуля или предела обнаружения, не исключали.

6 Результаты

Наилучшие оценки концентрации нитрата в каждом из восьми целевых отсеков приведены в таблице А.1.1.

Таблица А1.1. Измеренные значения концентрации (мг/кг) нитрата в восьми двойных пробах. Двойные пробы обозначены как S1 и S2. Аналогично повторные анализы обозначены как A1 и A2. Таким образом, DS1A2 (значение 4754 мг/кг) является результатом анализа A2 пробы S1 из целевого объекта D.

Целевой объект	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A	3898	4139	4466	4693
B	3910	3993	4201	4126
C	5708	5903	4061	3782
D	5028	4754	5450	5416
E	4640	4401	4248	4191
F	5182	5023	4662	4839
G	3028	3224	3023	2901
H	3966	4283	4131	3788

Прежде чем применять статистические методы, стоит оценить общий уровень разброса данных. Различие результатов повторных анализов (например, BS1A1 и BS1A2) находится, в основном, в пределах 300 мг/кг, т.е. показатель аналитической прецизионности составляет менее 10 %. Результаты для повторных проб (например, DS1 и DS2) согласуются хуже, но в целом они отличаются менее чем на 20 %. Тем не менее, для одного целевого объекта (C) это отличие более существенное, поэтому здесь можно предполагать выброс.

Определение случайной составляющей неопределенности измерения и двух ее основных слагаемых (от отбора пробы и от анализа) было выполнено с помощью робастного дисперсионного анализа (RANOVA, приложение C3, результаты приведены на рис. А1.2). Здесь был применен робастный дисперсионный анализ, поскольку в данной, достаточно хорошо изученной ситуации, можно предполагать, что полученные выбросы скорее являются

аномалиями, чем отражают реальную статистику совокупности; также RANOVA был использован как средство контроля аналитических выбросов.

Примечание. Робастные методы *не следует* использовать там, где кажущиеся выбросы возникают как часть типичной совокупности данных для отобранных инкрементов или целевых объектов, если только конкретная реализация не позволяет учесть ненормальное распределение для части предполагаемой структуры погрешностей.

Рисунок A1.2

РЕЗУЛЬТАТЫ КЛАССИЧЕСКОГО ANOVA				
Среднее значение = 4345,5625				
Стандартное отклонение (общее) = 774, 5296				
Суммы квадратов =	12577113	4471511	351320	
	Между объектами $S_{between-target}$	Отбор проб S_{samp}	Анализ S_{anal}	
Стандартное отклонение	556,2804	518,16089	148,18063	
Относительная вклад в дисперсию, %	51,583582	44,756204	3,6602174	
РЕЗУЛЬТАТЫ РОБАСТНОГО ANOVA				
Среднее значение = 4408,3237				
Стандартное отклонение (общее) = 670,57617				
	Между объектами $S_{between-target}$	Отбор пробы S_{samp}	Анализ S_{anal}	Измерение
Стандартное отклонение	565,39868	319,04834	167,94308	360,5506
Относительная вклад в дисперсию, %	71,090791	22,636889	6,2723172	28,909209
Относительная неопределенность, % (при доверительной вероятности 95 %)	-	14,474814	7,619626	16,357719

Результаты ANOVA для данных, полученных в эксперименте по сбалансированному плану ($n = 8$, таблица A1.1). Для сравнения приведены и робастная, и классическая оценки. Рассчитаны оценки стандартного отклонения "между объектами" ($S_{between-target}$), "внутри объекта" (S_{samp}) и между результатами химического анализа (S_{anal}). Результаты приведены в тех же единицах концентрации, что и входные данные (т.е. в данном случае в миллиграммах на килограмм/кг).

Из приведенных робастных оценок получаем:

$$s_{\text{samp}} = 319,05 \text{ мг/кг}$$

$$s_{\text{anal}} = 1167,94 \text{ мг/кг}$$

С помощью уравнения 1 вычисляем s_{meas} :

$$s_{\text{meas}} = \sqrt{s_{\text{samp}}^2 + s_{\text{anal}}^2} = 360,55 \text{ мг/кг}$$

Это можно использовать как оценку случайной составляющей стандартной неопределенности (u).

Расширенную относительную неопределенность рассчитываем по уравнению 3:

$$U_{\text{meas}}' = 200 \cdot 360,55 / 4408 = 16,4 \% \text{ (от значения концентрации)}$$

Аналогично для случайной составляющей расширенной относительной неопределенности отбора пробы получаем:

$$U_{\text{samp}}' = 200 \cdot 319,05 / 4408 = 14,5 \%$$

Для сравнения рассчитаем случайную составляющую расширенной неопределенности анализа:

$$U_{\text{anal}}' = 200 \cdot 167,94 / 4408 = 7,6 \%$$

Это значение меньше предела, устанавливаемого обычно в процедурах внутреннего контроля качества анализа (например, 10 %).

Оценки аналитического коэффициента извлечения статистически не отличались от 100 % (т.е. не было обнаружено аналитического смещения). Поэтому дополнительная составляющая неопределенности, связанная с аналитическим смещением, в данном примере отсутствует.

7 Комментарии

Приведенная оценка неопределенности не включает оценку возможного смещения при отборе проб.

8 Оценка соответствия измерений поставленной задаче

Первоначально был использован критерий соответствия поставленной задаче, основанный на вкладе измерений в общую дисперсию (раздел 16.2). При использовании

RANOVA программа вычисляет, какой относительный вклад в суммарную дисперсию вносят дисперсия между объектами, дисперсия внутри объекта (или дисперсия отбора пробы) и дисперсия анализа (рисунок A1.2). В этом исследовании содержания нитрата в салате максимальный вклад в суммарную дисперсию вносит дисперсия между объектами (71,1 %). Суммируя вклад дисперсии отбора пробы (22,6 %) и дисперсии анализа (6,3 %), получаем, что процесс измерения в целом вносит вклад, равный 28,9 % от суммарной дисперсии. Это несколько превышает идеальные 20 %. В дисперсии измерения преобладающим фактором является отбор проб, на который приходится 78,2 % от дисперсии измерения.

Соответствие поставленной задаче также можно оценить с использованием методологии оптимальной неопределенности (ОН). Этот метод рассматривает оценку соответствия поставленной задаче с точки зрения затрат (раздел 16.3) [37]. В данном случае можно показать, что для достижения соответствия поставленной цели нужно увеличить объем составной пробы с 10 до 40 головок салата (приложение Е и [38]).

9 Представление результатов и их интерпретация

Для каждого отсека теплицы с салатом (целевого объекта) концентрацию нитрата в составной пробе из 10 головок сопоставляют с предельным значением (4500 мг/кг). Каждое значение концентрации нитрата должно быть представлено вместе с неопределенностью измерения (16,4 % от измеренного значения) (табл. A1.2). Решение о том, превышено ли в каждой партии предельное значение, принимают на основании измеренного значения и его неопределенности в соответствии с положениями соответствующего нормативного документа [32].

10 Резюме

Неопределенность измерения		
Отбор проб	Анализ	Суммарная
14,5 %	7,6 %	16,4 %

Таблица А1.2

Целевой объект	S1A1	Расширенная неопределенность
A	3898	639,3
B	3910	641,2
C	5708	936,1
D	5028	824,6
E	4640	761,0
F	5182	849,8
G	3028	496,6
H	3966	650,4

Показаны значения концентрации нитрата для S1A1 (рутинной пробы) вместе с их неопределенностью измерения (вычисленной из $U = 16,4 \%$). Например, для объекта F значение измеряемой величины (или истинное значение) лежит в интервале от 4332 мг/кг до 6032 мг/кг.

Пример А2. Свинец в загрязненном верхнем слое почвы

Измеряемая величина				Оценка неопределенности		
Аналит/ Метод	Единица	Сфера/ Матрица	Целевой объект (объекты)	Цель	План	Статистика
Общий свинец /ICP-AES	мг/кг в пересчете на сухую основу	Окружающая среда / Верхний слой почвы	100 объектов – каждый площадью 30 м x 30 м и глубиной от 0 до 150 мм	Неопределен- ность – суммарная, отбора пробы и анализа	Эмпириче- ский – метод двойных проб	Робастный ANOVA

1 Содержание

Оценка неопределенности измерения и ее составляющих от отбора пробы и анализа для каждого из 100 различных целевых объектов в пределах одного участка с использованием общей схемы отбора проб.

2 Общее описание задачи и целевой объект

Было проведено исследование земельного участка площадью 9 гектаров в рамках его оценки как возможного места для жилищного строительства. Было установлено, что самым важным анализируемым элементом с точки зрения угрозы для здоровья человека является свинец. Для того чтобы сопоставить концентрацию свинца в почве с пределом, установленным в национальном законодательстве (450 мг/кг), нужно было оценить концентрацию свинца и неопределенность измерения для каждого из 100 целевых объектов.

3 Схема отбора пробы

Сто проб верхнего слоя почвы (номинальная глубина от 0 до 150 мм) отбирали ручным буром (диаметр 25 мм) в 100 точках. Эти точки были распределены по регулярной сетке с шагом 30 м (табл. А.2) и, следовательно, каждая из них должна была представлять площадь 30 м x 30 м. Координаты точек отбора пробы определяли с помощью рулетки и компаса.

4 План исследования – метод двойных проб (раздел 9.4.2)

Десять проб (т.е. 10 % от общего числа) были отобраны дважды в соответствии со сбалансированным планом (рис. 2) в выбранных случайным образом точках. Повторные пробы отбирали на расстоянии 3 м от первой пробы в случайно выбранном направлении. Таким образом были учтены неоднозначность схемы отбора пробы, неопределенность местоположения целевого объекта (например, погрешность определения координат точек отбора), а также влияние маломасштабной неоднородности измеряемой концентрации в пределах заданного объекта. Для оценки аналитического смещения в некотором диапазоне концентрации были проанализированы шесть аттестованных стандартных образцов (CRM) почвы.

5 Отбор проб и анализ в лаборатории

Первичные пробы сушили в течение суток в печи при температуре 60 °С, измельчали и просеивали для удаления частиц с естественным размером зерен более 2 мм (исходя из определения почвы). Просеянные пробы (< 2 мм) размалывали (95 % < 100 мкм) и перемешивали. Отбирали тестовые порции массой 0,25 г, растворяли их в азотной и хлорной кислоте и затем определяли содержание свинца методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) [39]. Измерения проводили в условиях полного контроля качества анализа, и в их результаты вводили поправку на концентрацию в холостых пробах, если ее значения статистически отличались от нуля. Исходные измеренные значения, использованные для оценки неопределенности, не округляли и не исключали значения, которые были меньше нуля или предела обнаружения.

6 Результаты

Наилучшие оценки концентрации свинца в каждой из 100 целевых точек показаны в таблице A2.1.

Таблица А2.1. Измеренные значения концентрации свинца (мг/кг) в каждой из точек отбора, которые представлены их действительными координатами в регулярной сетке отбора пробы (шаг 30 м). Результаты меняются от точки к точке весьма существенно, примерно в 10 раз. Разброс внутри десяти из этих точек, выбранных случайным образом, (т.е. А4, В7, С1, D9, Е8, F7, G7, Н5, I9 и J5) использовали для оценки неопределенности отбора пробы (табл. А2.2). Этот разброс внутри объекта существенный (примерно двукратный), но он значительно меньше разброса между целевыми объектами.

Ряд	А	В	С	Д	Е	Ф	Г	Н	І	Ј
1	474	287	250	338	212	458	713	125	77	168
2	378	3590	260	152	197	711	165	69	206	126
3	327	197	240	159	327	264	105	137	131	102
4	787	207	197	87	254	1840	78	102	71	107
5	395	165	188	344	314	302	284	89	87	83
6	453	371	155	462	258	245	237	173	152	83
7	72	470	194	82,5	162	441	199	326	290	164
8	71	101	108	521	218	327	540	132	258	246
9	72	188	104	463	482	228	135	285	181	146
10	89	366	495	779	60	206	56	135	137	149

Для оценки неопределенности выполняли четыре измерения по сбалансированному плану для каждого из 10 целевых объектов, выбранных для двойного отбора проб (табл. А2.2). Предварительный беглый анализ этих данных позволяет качественно оценить соотношение двух источников неопределенности измерения. Большое расхождение между значениями концентрации для некоторых повторных проб указывает на высокий уровень неопределенности отбора пробы (например, между пробами S1 и S2 для объекта D9). В тоже время совпадение между результатами повторных анализов (A1 и A2) для большинства проб в целом гораздо лучше (отличие < 10 %), чем между повторными пробами.

Таблица А2.2. Измеренные значения концентрации свинца (мг/кг) в 10 двойных пробах (при общем числе объектов, равном 100), полученные при обследовании загрязненного участка земли (табл. А2.1). Повторные пробы обозначены как S1 и S2. Аналогичным образом, повторные анализы обозначены как A1 и A2. Следовательно, D9S1A2 (значение 702 мг/кг) – это результат второго анализа пробы S1, взятой из целевого объекта D9. Для ясности здесь показаны и использованы для последующих вычислений округленные значения, но в целом желательно использовать в расчетах неокругленные значения.

Целевой объект	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A4	787	769	811	780
B7	338	327	651	563
C1	289	297	211	204
D9	662	702	238	246
E8	229	215	208	218
F7	346	374	525	520
G7	324	321	77	73
H5	56	61	116	120
I9	189	189	176	168
J5	61	61	91	119

Случайную составляющую неопределенности измерения и два ее основных слагаемых (от отбора проб и от анализа) рассчитывали с помощью робастного дисперсионного анализа (RANOVA); типичный результат расчета показан на рис. А2.1. Робастная статистика была выбрана для учета выбросов, которые очевидны в этом случае (например, объект А4, двойная проба D9S1/S2, повторные анализы B7S2A1/A2) и имеют место в большинстве аналогичных совокупностей данных (см., однако, примечание к примеру А1, раздел 6). Оценки неопределенности усреднены по 10 объектам, при этом предполагалось, что неопределенность в этом диапазоне концентрации существенно не меняется. Неопределенность выражена в относительном виде, поскольку такой подход применим в этом диапазоне концентрации (раздел 14.3).

Из робастных оценок получаем:

$$s_{samp} = 123,8 \text{ мг/кг}$$

$$s_{anal} = 11,1 \text{ мг/кг}$$

С помощью уравнения 1 вычисляем s_{meas} :

$$s_{meas} = \sqrt{s_{samp}^2 + s_{anal}^2} = 124,3 \text{ мг/кг}$$

Это можно использовать как оценку случайной составляющей стандартной неопределенности (u).

Расширенную относительную неопределенность рассчитываем по уравнению 3 с коэффициентом охвата 2:

$$U_{meas}' = 200 * 124,3 / 297,3 = 83,63 \% \text{ (от значения концентрации)}$$

Аналогично для случайной составляющей расширенной относительной неопределенности отбора пробы получаем:

$$U_{samp}' = 200 * 123,8 / 297,3 = 83,29 \%$$

Для сравнения рассчитаем случайную составляющую расширенной неопределенности анализа:

$$U_{anal}' = 200 * 11,1 / 297,3 = 7,5 \%$$

Это значение меньше предела, устанавливаемого обычно в процедурах внутреннего контроля качества анализа (например, 10 %).

Рисунок А2.1. Результаты ANOVA для данных, полученных в эксперименте по сбалансированному плану (n=10, таблица А2.2)

РЕЗУЛЬТАТЫ КЛАССИЧЕСКОГО ANOVA				
Среднее значение = 317,79999				
Стандартное отклонение (общее) = 240,19238				
Суммы квадратов =	1738031,9	370075,5	6473	
	Между объектами	Отбор проб	Анализ	
	$S_{between-target}$	S_{samp}	S_{anal}	
Стандартное отклонение	197,55196	135,43246	17,990274	
Относительная вклад в дисперсию, %	67,646327	31,792678	0,5609926	
РЕЗУЛЬТАТЫ РОБАСТНОГО ANOVA				
Среднее значение = 297,30884				
Стандартное отклонение (общее) = 218,478763				
	Между объектами	Отбор пробы	Анализ	Измерение
	$S_{between-target}$	S_{samp}	S_{anal}	
Стандартное отклонение	179,67409	123,81386	11,144044	124,31436
Относительная вклад в дисперсию, %	67,62655	32,113293	0,26015487	32,373447
Относительная неопределенность, % (при доверительной вероятности 95 %)	-	83,289726	7,4966113	83,626415

Для сравнения приведены и робастная, и классическая оценки. Рассчитаны оценки стандартного отклонения "между объектами" ($S_{between-target}$), "внутри объекта" (S_{samp}) и между результатами химического анализа (S_{anal}). Результаты приведены в тех же единицах концентрации, что и входные данные (т.е. в данном случае в миллиграммах на килограмм).

Учет аналитического смещения

Оценка аналитического смещения составила минус 3,41 % ($\pm 1,34$ %) и была получена с использованием линейной функциональной зависимости [40] между измеренными и аттестованными значениями для шести CRM (табл. А2.3).

В настоящее время нет общего согласия относительно того, как лучше объединять случайные и систематические составляющие при оценке неопределенности, хотя для этого были предложены четыре варианта [30]. Один вариант [25] состоит том, что полученную оценку аналитического смещения (например, минус 3,41 %) рассматривают как типичное значение для участников межлабораторных сличений. Если это смещение и его собственную неопределенность (1,34 %) добавить к случайной составляющей неопределенности (используя сумму квадратов), то это повысит дисперсию до того значения, которое можно было бы получить в таких сличениях. Логика этого подхода состоит в том, что избыточная неопределенность, которую обычно обнаруживают при межлабораторных сличениях, обусловлена невыявленным смещением в каждой лаборатории. Если есть оценка дополнительной дисперсии, вызванной этими смещениями, между различными лабораториями, то ее можно добавить к случайной составляющей для одной лаборатории. В таком случае стандартная относительная неопределенность анализа возрастает до 5,24 % $[= (3,75^2 + 3,41^2 + 1,34^2)^{0,5}]$. Тогда расширенная неопределенность анализа (10,48 %) будет превышать установленное для анализа приемлемое значение 10 %, но ее также было бы полезно сравнить с независимой оценкой неопределенности аналитического измерения, полученной внутри лаборатории. Суммарная расширенная неопределенность измерения повышается в итоге до 83,95 % $[= (83,29^2 + 10,48^2)^{0,5}]$ и практически совпадает со случайной составляющей, равной 83,63 %.

Таблица А2.3. Измеренные и аттестованные значения концентрации свинца в CRM, которые были использованы для оценки смещения аналитического метода

Название CRM (n = 4)	Среднее значение (мг/кг)	Стандартное отклонение (мг/кг)	Аттестованное значение (мг/кг)	U аттестованного значения (дов. интервал 95 %)
NIST2709	19,7	3,2	18,9	0,5
NIST2710	5352,0	138,0	5532,0	80,0
NIST2711	1121,4	14,7	1162,0	31,0
BCR141	34,4	3,9	29,4	2,6
BCR142	36,21	4,6	37,8	1,9
BCR143	1297,5	33,0	1333,0	39,0

7 Комментарии

Полученная оценка неопределенности не учитывает вероятного необнаруженного смещения отбора пробы (раздел 9.4.2). Однако, учитывая то, что преобладающим источником неопределенности часто является неоднородность целевого объекта, дополнительную неопределенность, связанную со смещением отбора пробы, можно в таких случаях считать несущественной (как это было показано для аналитического смещения). При повышенных требованиях к качеству измерений, обусловленных, например, возможными серьезными финансовыми потерями вследствие недооценки неопределенности, предпочтительнее использовать более сложный метод, предполагающий участие нескольких отборщиков пробы и/или применение различных схем отбора проб (табл. 5).

Если бы измеряемая величина (или истинное значение) была определена как средняя концентрация свинца по всему участку, неопределенность должна была бы включать вклад стандартной погрешности вычисленного среднего значения, выраженный как $s_{total} / \sqrt{n}$. В данном примере s_{total} равно 403 мг/кг, $n = 100$, и тогда неопределенность среднего значения (291,9 мг/кг) равна 27,6 % от значения величины при доверительной вероятности 95 %. Это значение можно вычислить, не зная отдельного вклада в неопределенность от отбора пробы или анализа, и в нем часто преобладает дисперсия между пробами $s_{between-sample}$.

8 Оценка соответствия измерений поставленной задаче

В соответствии с методом "относительного вклада в суммарную дисперсию" (раздел 16.2), результаты расчета, приведенные на рис. A2.1, показывают относительный вклад в суммарную дисперсию ($[\text{стандартное отклонение (общее)}]^2$), который вносят дисперсия "между целевыми объектами", дисперсия отбора пробы (внутри образца) и дисперсия анализа (внутри пробы). В данном конкретном примере явно преобладает дисперсия "между целевыми объектами" (67,6 % от суммарной дисперсии), хотя он меньше идеального порога 80 % (раздел 16.2). Кроме того, в дисперсии измерения отбор пробы (32,11 % от суммарной дисперсии) преобладает над химическим анализом (0,26 % от суммарной дисперсии). Дисперсия отбора пробы (т.е. внутри объекта) в этом случае оказалась основным фактором (99,2 %) неопределенности в процессе измерения (т.е. $100 \cdot 32,11 / [32,11 + 0,26]$).

Оценка соответствия измерений поставленной задаче при исследовании загрязненного участка земли с помощью метода оптимальной неопределенности (раздел 16.3) описана в [41].

9 Представление результатов и их интерпретация

Измеренное значение концентрации свинца для каждого целевого объекта должно быть представлено вместе с неопределенностью, равной 83,9 % от значения концентрации. Это будет правильно для тех измеренных значений (табл. A2.1), которые не менее чем в 10 раз превышают предел аналитического обнаружения (равный в данном случае 2 мг/кг). В ином случае нужно выражать неопределенность как функцию концентрации [42]. Кроме того, оценка неопределенности средних значений для 10 объектов, из которых отбирали двойные пробы (например, перечисленных в таблице A2.2), будет ниже, а именно 59,3 % ($= 83,9 / \sqrt{2}$).

Зная значение неопределенности, также можно сделать вероятностную оценку уровня загрязнения участка свинцом [43].

10 Резюме

Неопределенность измерения *		
Отбор проб	Анализ	Суммарная
83,3 %	10,5 %	83,9 %
* с коэффициентом охвата 2 (т.е. при доверительной вероятности 95 %)		

Пример А3. Растворенное железо в подземных водах

Измеряемая величина				Оценка неопределенности		
Аналит/ Метод	Единица	Сфера/ Матрица	Целевой объект (объекты)	Цель	План	Статистика
Растворен- ное железо/ ICP-AES	мг/л	Окружающая среда/грунтовые воды	Подземные воды вблизи одной контрольной скважины в подземном водоеме	Суммарная неопределен- ность	Эмпириче- ский, двойные пробы при валидации и контроле качества	Метод размахов

1 Содержание

Определение суммарной неопределенности измерения содержания растворенного железа при валидации отбора пробы и последующем контроле неопределенности отбора в процессе измерений.

2 Общее описание задачи и целевой объект

В результате наблюдения за подземным водоемом, который является важным источником питьевой воды для Орхуса, второго по величине города Дании, было установлено, что существует риск ухудшения качества воды, обусловленный интенсивным ее отбором. Для контроля качества воды и тенденций его изменения была разработана программа оперативного мониторинга.

Подземный водоем находится в песке ледниковых отложений, между миоценовыми песком и глиной снизу и ледниковый тиллем сверху. Геологическая ситуация здесь осложнена наличием нескольких локальных водоносных пластов (подземных слоев водоносной проницаемой породы или проницаемых смесей рыхлых материалов) и водоупоров (геологических образований – слоев, состоящих из глины или непористых пород, которые препятствуют перетеканию воды из одного водоносного пласта в другой). Установленные размеры подземного водоема – 2 км x 2 км x 10 м, начинается он на глубине от 20 до 30 м. В естественном состоянии подземные воды являются анаэробными, не содержат нитратов, содержат сульфаты и восстановленное железо, но не содержат сероводорода и метана. Одной из

опасностей для водоема является проникновение кислорода в водоносный пласт в результате отбора воды и сопутствующего понижения уровня подземных вод.

Пробы воды из подземного водоема для химического анализа в процессе мониторинга отбирали из девяти скважин, в настоящее время для отбора пробы доступны шесть скважин. При планировании оперативного мониторинга было принято решение отбирать пробы из одной скважины два раза в год. Заданной целью оперативного мониторинга было выявление ухудшения качества воды на 20 % с вероятностью 95 %. В качестве целевого параметра было решено использовать концентрацию растворенного железа, которое может быть чувствительным индикатором наличия кислорода в водоносном пласте (концентрация железа понижается при повышении содержания кислорода), а как дополнительный параметр – окислительно-восстановительный потенциал. Содержание кислорода, pH, электрическую проводимость и окислительно-восстановительный потенциал использовали как текущие показатели стабильности отбора пробы, а содержание натрия, кальция и хлоридов – как общие параметры качества подземной воды. Здесь рассмотрены только два основных параметра – содержание растворенного железа и окислительно-восстановительный потенциал.

Для достижения цели мониторинга неопределенность измерения, с учетом составляющих от отбора проб и от анализа, должна быть не более 10 % (сравнение двух средних значений каждой из двух проб, доверительная вероятность 95 %, двусторонний тест), что соответствует расширенной неопределенности 20 %. Чтобы гарантировать соответствие программы мониторинга заявленной цели, предварительно была проведена валидация отбора пробы, которая охватывала все доступные скважины, и на основании результатов валидации была составлена программа постоянного контроля качества отбора пробы, которая должна была быть реализована совместно с программой контроля качества воды на выбранной для мониторинга скважине.

Данные по свойствам подземной воды были получены в результате предыдущих исследований (наблюдательного мониторинга). В таблице А3.1 приведены данные для двух ключевых параметров, учитывающие их непостоянство в пространстве и во времени, а также неопределенность измерения (с учетом отбора пробы и анализа).

Таблица А.3.1. Ключевые химические параметры воды для девяти скважин в подземном водоеме

	Окислительно-восстановительный потенциал, мВ	Массовая концентрация растворенного железа, мг/л
Среднее значение	-123	1,11
Относительное стандартное отклонение	27 %	56 %
Основной источник неопределенности	Воздействие кислорода во время отбора пробы и измерения в потоке	Фильтрация

Данные по химическим свойствам свидетельствуют о том, что состав подземной воды вполне однороден во времени и пространстве в отношении основных компонентов (данные здесь не показаны, относительное стандартное отклонение составляет от 1,9 до 16 %), тогда как окислительно-восстановительные параметры (содержание кислорода, окислительно-восстановительный потенциал и содержание растворенного железа) изменяются существенно. В таблице указаны предполагаемые основные источники неопределенности для двух ключевых параметров, и эти источники контролировали во время отбора пробы.

3 Схема отбора пробы

Отбор проб выполняли в соответствии с протоколом мониторинга подземной воды графства Орхус с помощью специальных насосов постоянного действия (Grundfos MP1), установленных в середине закрытого экраном участка каждой скважины. Производительность насосов составляла (1 – 2) м³/ч (при продувке скважины) и снижалась на 10 % непосредственно перед отбором пробы. Две из шести скважин были скважинами большого диаметра для отбора воды с высокопроизводительными насосами. Их прокачивали с расходом (40 – 60) м³/ч с последующим снижением расхода непосредственно перед отбором пробы. Во время продувки скважины отслеживали изменение качества воды, измеряя в потоке содержание кислорода, pH, электрическую проводимость и окислительно-восстановительный потенциал до установления стабильных показаний, а затем отбирали пробы. Во время отбора пробы заполняли протокол, в

котором указывали производительность насосов и время их работы, а также результаты измерения уровня грунтовых вод.

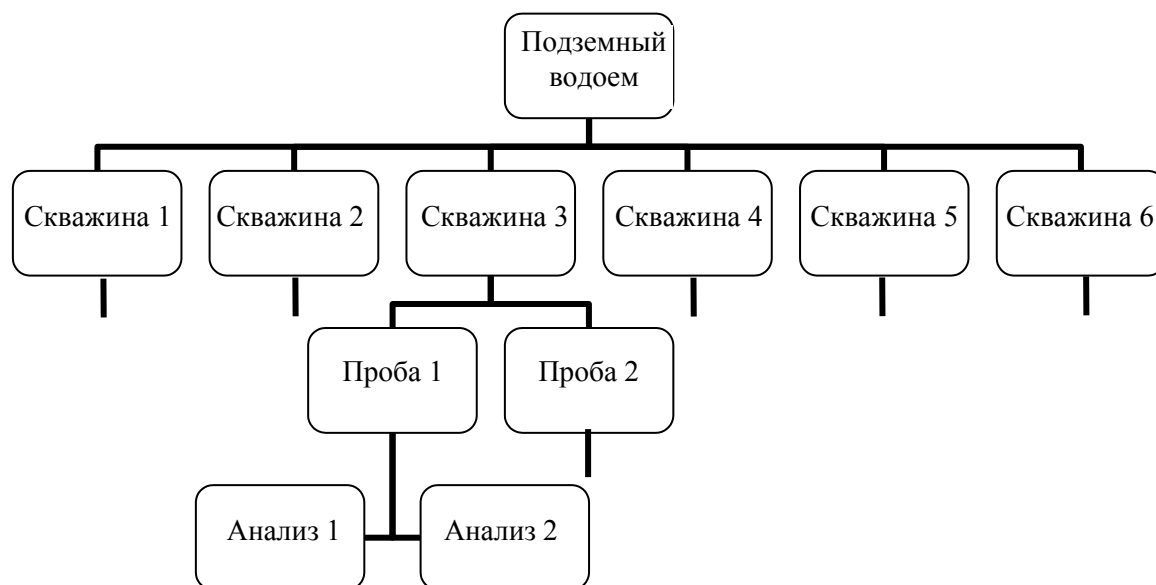
4 План исследования – эмпирический

Для плана исследования был выбран эмпирический подход, позволявший получить оценки неоднородности подземного водоема (дисперсия между целевыми объектами – скважинами и разброс во времени) и неопределенности измерения, с отдельными составляющими от отбора пробы и от анализа.

4.1 Валидация

Цель валидации состояла в проверке достижимости неопределенности измерения, соответствующей поставленной цели, и описании составляющих неопределенности с целью нахождения, при необходимости, возможностей для ее снижения. Программа валидации предусматривала отбор проб из шести скважин, отбор двух независимых проб из каждой скважины и двух промежуточных проб из каждой взятой на анализ пробы (см. рис. А3.1.).

Рисунок А3.1. Схема валидации

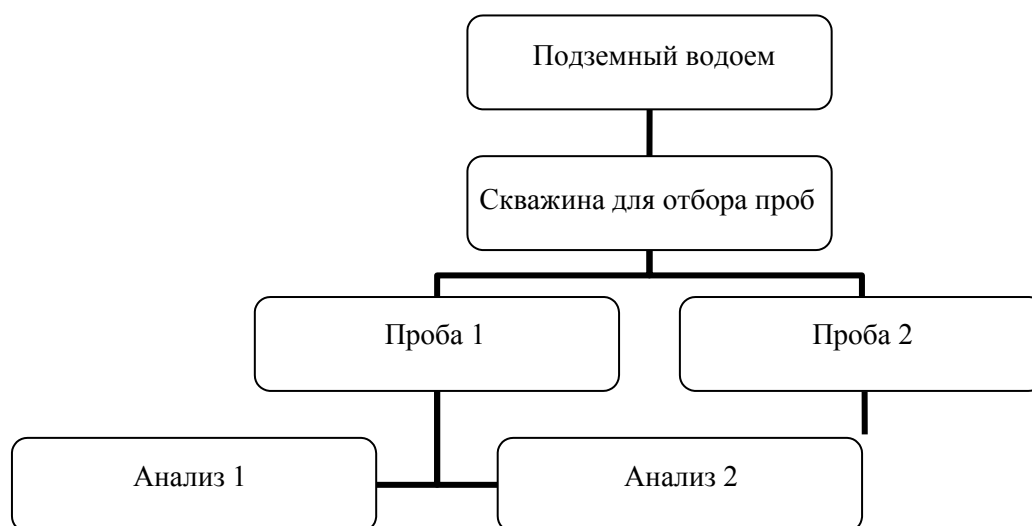


Процедура валидации представляла собой один раунд отбора проб, в ходе которого было отобрано 12 проб и на анализ были отправлены 24 промежуточные пробы.

4.2 Контроль качества

Цель программы контроля качества для оперативного мониторинга состояла в проверке того, не растет ли во времени неопределенность измерения в процессе мониторинга. Программа контроля качества была составлена по результатам тщательной оценки результатов валидации. План контроля качества предусматривал двойные пробы, каждую из которых анализировали дважды во время одного из двух ежегодных сеансов отбора пробы в соответствии с программой мониторинга (см. рис. А3.2). В общей сложности, первый этап программы контроля качества включал шесть сеансов отбора пробы с 12 отобранными пробами и 24 проанализированными промежуточными пробами.

Рисунок А3.2. Схема контроля качества для одного сеанса отбора пробы



5 Отбор промежуточных проб и анализ

Программа предварительной обработки проб и анализа для двух ключевых параметров (окислительно-восстановительный потенциал и содержание растворенного железа) представлена в табл. А3.2.

Таблица А3.2. Программа предварительной обработки и анализа

	Окислительно-восстановительный потенциал	Растворенное железо
Предварительная обработка	Измерение в потоке	Фильтрация в потоке, консервация азотной кислотой, анализ в лаборатории

5.1 Отбор промежуточных проб и предварительная обработка проб

Повторные измерения в потоке и отбор промежуточных проб для лабораторного анализа выполняли путем отделения частей потока пробы и независимой обработки каждой из этих частей. Это означает, что "аналитическая неопределенность", полученная по плану двойных проб, также включала неопределенность от отбора промежуточных проб, предварительной обработки, например, фильтрования, и транспортирования. Оценку собственно аналитической неопределенности можно было получить по данным лабораторного контроля качества (см. раздел 5.3).

Из проб удаляли кислород, пропуская поток через мембранные фильтры из ацетата целлюлозы толщиной 0,45 мкм, а промежуточные пробы консервировали на месте путем подкисления азотной кислотой для последующего анализа на содержание металла. Промежуточные пробы транспортировали в аналитическую лабораторию в полиэтиленовых контейнерах в темноте при температуре ниже 10 °С.

5.2 Анализ на месте отбора проб

Поток пробы прокачивали через потоковую измерительную систему, включавшую установленные последовательно проточные ячейки с датчиками. Характеристики датчика, использованного для измерения окислительно-восстановительного потенциала, приведены в табл. А3.3.

Таблица А3.3. Потоковый датчик, использованный для измерения окислительно-восстановительного потенциала

Параметр	Прибор	Ячейка	Погрешность прибора	Калибровка и контроль
Окислительно-восстановительный потенциал	pH 340	Sensolyt Pt	± 2 мВ	Ежедневное обслуживание

Контроль качества измерений в потоке на месте отбора проб не проводили.

5.3 Анализ в лаборатории

Анализ выполняли в независимой лаборатории, аккредитованной в соответствии с ISO 17025, с применением проверенных методов и соблюдением необходимых процедур

обеспечения качества и контроля качества аналитических измерений. Метод измерения и его характеристики, полученные в процессе контроля качества, приведены в табл. А3.4.

Таблица А3.4. Метод измерения и характеристики, определенные по результатам контроля качества лабораторного анализа

	Метод	Сходимость внутри серии	Воспроизво- димость между сериями	Суммарная воспроизво- димость	Суммарная расширенная неопреде- ленность	Предел обнаружения
Железо	ICP-AES	0,95 %	4,2 %	4,3 %	8,6 %	0,01 мг/л

Для контроля качества использовали аттестованный стандартный образец (CRM) VKI Metal LL2 с номинальным значением массовой концентрации железа 0,200 мг/л, полученный коэффициент извлечения составил 101,9 % (среднее значение из 92 результатов контроля).

5.4 Методы вычисления

Результаты повторных измерений обрабатывали с использованием метода размахов (ISO 3085). Для сравнения оценки неопределенности вычисляли путем дисперсионного анализа (ANOVA) и робастного ANOVA (RANOVA) с использованием программы ROBAN, версия 1.0.1 (приложение С3).

Использованные методы расчета приведены ниже в разделе 7. Вычисления по методу размахов нетрудно выполнить с помощью стандартных программ табличных расчетов, пример можно скачать по ссылке <http://team.sp.se/analyiskvalitet/sampling/default.aspx>.

Наличие систематических погрешностей отбора пробы количественно не оценивали, но согласованность полученных результатов использовали как показатель для качественного контроля систематических погрешностей. Например, если бы растворенное железо было обнаружено на уровне выше 0,1 мг/л в той же пробе, в которой концентрация кислорода превышает 0,1 мг/л, это свидетельствовало бы о систематической погрешности отбора пробы и/или предварительной обработки. Аналогично, для контроля систематической погрешности проверяли взаимное соответствие окислительно-восстановительного потенциала и содержания кислорода.

6 Результаты

Данные по концентрации растворенного железа, полученные во время валидации, и результаты их обработки методом размахов приведены в табл. А3.8. Вычисления для окислительно-восстановительного потенциала при валидации, а также для концентрации растворенного железа и окислительно-восстановительного потенциала при контроле качества выполняли аналогичным образом.

Результаты расчета методом размахов по данным валидации для шести различных скважин приведены в табл. А3.5.

Таблица А3.5. Относительная расширенная неопределенность (% , коэффициент охвата 2) анализа, отбора пробы и между целевыми объектами (скважинами), определенная по данным валидации с использованием метода размахов

Вычисления методом размахов	Анализ	Отбор проб	Между объектами
Окислительно-восстановительный потенциал	5,2 %	15 %	14 %
Растворенное железо	2,1 %	10 %	70 %

Для сравнения в табл. А3.6 приведены статистические оценки, полученные с использованием ANOVA и RANOVA.

Таблица А3.6. Относительная расширенная неопределенность (% , коэффициент охвата 2) анализа, отбора пробы и между целевыми объектами (скважинами), определенная для концентрации растворенного железа по данным валидации с использованием ANOVA и RANOVA

Вычисления методом размахов	Анализ	Отбор проб	Между объектами
ANOVA	1,6 %	9,6 %	70 %
RANOVA	1,8 %	9,9 %	72 %

Статистические оценки, полученные по методу размахов при контроле качества (шесть сеансов отбора пробы), приведены в табл. А3.7.

Таблица А3.7. Относительная расширенная неопределенность (%; коэффициент охвата 2) анализа, отбора пробы и между целевыми объектами (сеансами отбора пробы), определенная по данным контроля качества с использованием метода размахов

Вычисления методом размахов	Анализ	Отбор проб	Между объектами
Окислительно-восстановительный потенциал	18 %	3,8 %	23 %
Растворенное железо	2,5 %	3,6 %	9,9 %

Таблица А3.8. Данные валидации и результаты вычисления методом размахов для концентрации растворенного железа; исходные данные набраны жирным шрифтом; символы использованы только для описания вычислений (Т - целевой объект, А - анализ, R - абсолютная разность, r - относительная разность, n - число)

Номер скважины	S1A1 _h	S1A2	S2A1	S2A2	R ₁ = S1A1 - S1A2	$\overline{S1} = \frac{S1A1 + S1A2}{2}$	$r_1 = \frac{R_1}{\overline{S1}} * 100$	R ₂ = S2A1 - S2A2	$\overline{S2} = \frac{S2A1 + S2A2}{2}$	$r_2 = \frac{R_2}{\overline{S2}} * 100$	$\overline{S} = \frac{\overline{S1} + \overline{S2}}{2}$	$r = \frac{ \overline{S1} - \overline{S2} }{\overline{S}} * 100$
	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	%	мг/л	мг/л	%	мг/л	%
99.474	0.815	0.834	0.912	0.893	0.019	0.825	2.30	0.019	0.903	2.11	0.864	9.03
99.468	1.80	1.83	1.94	1.93	0.030	1.82	1.65	0.010	1.94	0.517	1.88	6.40
99.469	1.69	1.68	1.79	1.77	0.010	1.69	0.593	0.020	1.78	1.12	1.73	5.48
99.916	2.62	2.61	2.83	2.84	0.010	2.62	0.382	0.010	2.84	0.353	2.73	8.07
99.327	1.66	1.63	1.58	1.59	0.030	1.65	1.82	0.010	1.59	0.631	1.62	3.72
99.371	1.52	1.53	1.47	1.50	0.010	1.53	0.656	0.030	1.49	2.02	1.51	2.66
							∑r ₁ = 7.413			∑r ₂ = 6.750	∑ $\overline{S}$ = 10.32	∑r = 35.36
							n _{r1} = 6			n _{r2} = 6	n _r = 6	n _r = 6
Анализ		$r_A = \frac{\sum r_1 + \sum r_2}{n_{r1} + n_{r2}}$		$r_A = \frac{7.413 + 6.750}{6 + 6} = 1.18$		$CV_A = \frac{r_A}{1.128}^i$		$CV_A = \frac{1.18}{1.128} = 1.05$				
Отбор проб		$r_{S+A} = \frac{\sum r}{n_r}$		$r_{S+A} = \frac{35.36}{6} = 5.89$		$CV_{S+A} = \frac{r_{S+A}}{1.128}$		$CV_{S+A} = \frac{5.89}{1.128} = 5.22$		$CV_S = \sqrt{CV_{S+A}^2 - \frac{CV_A^2}{2}}^j$		$CV_S = \sqrt{5.22^2 - \frac{1.05^2}{2}} = 5.17$
Между целевыми объектами		$S_{T+S+A} = \frac{\sum \overline{S}}{n_r}$		$S_{T+S+A} = \frac{10.32}{6} = 1.72$		$s_{T+S+A} = s_{\overline{S}}^k$		$s_{T+S+A} = 0.604$		$CV_{T+S+A} = \frac{s_{T+S+A}}{S_{T+S+A}} * 100$		$CV_{T+S+A} = \frac{0.604}{1.72} * 100 = 35.1$
									$CV_T = \sqrt{CV_{T+S+A}^2 - \frac{CV_{S+A}^2}{2}}$		$CV_T = \sqrt{35.1^2 - \frac{5.17^2}{2}} = 34.9$	

^h S1A1: проба 1, анализ 1.

ⁱ Стандартное отклонение можно получить путем деления среднего значения относительных разностей между повторными измерениями на статистический коэффициент 1,128.

^j Сумма относительных дисперсий равна $CV_{S+A}^2 = CV_S^2 + \frac{CV_A^2}{2}$ с коэффициентом $\frac{1}{2}$ для CV_A^2 , обусловленным использованием среднего значения из повторных анализов.

^k s - стандартное отклонение с n-1 степенями свободы, получаемое с помощью большинства стандартных вычислительных устройств и программ для табличных расчетов.

Ни для одной из проб подземной воды измеренные значения концентрации растворенного кислорода и растворенного железа не превысили 0,1 мг/л, а низкий измеренный окислительно-восстановительный потенциал (от минус 110 до минус 200 мВ) согласовался с отсутствием кислорода (<0,1 мг/л) и высокой концентрацией растворенного железа (от 0,92 до 2,8 мг/л).

7 Комментарии

В целом результаты валидации показали, что разброс в пределах водоносного пласта (между целевыми объектами) был основной составляющей суммарной неопределенности концентрации растворенного железа. Аналитическая неопределенность были небольшой (от 2 до 5 %), а для растворенного железа она была сопоставима со сходимостью, полученной при лабораторном контроле качества (расширенная неопределенность 2,1 % и 1,9 %, соответственно). Если пробы отбирали из разных скважин, то неопределенность отбора пробы составляла от 10 до 15 %.

Статистические оценки, полученные с применением ANOVA и RANOVA для концентрации растворенного железа, измеренной во время валидации, лишь незначительно отличаются от оценок, полученных простым методом размахов.

В схеме контроля качества мониторинга разброс между сеансами отбора пробы (между целевыми объектами, 9,9 %) преобладал в суммарной неопределенности для параметров, определяемых методами лабораторного анализа (концентрация растворенного железа, неопределенность 2,5 %), тогда как для измерений в потоке (окислительно-восстановительный потенциал) аналитическая неопределенность (18 %) была практически такой же, как неопределенность между целевыми объектами (23 %). Причина большого вклада измерений в потоке в неопределенность состоит в том, что при контроле качества повторные измерения в потоке выполняли двумя разными приборами, в отличие от валидации, во время которой оба повторных измерения выполняли на одном приборе. Соответственно, аналитическая неопределенность (дисперсия между приборами) для окислительно-восстановительного потенциала была значительно выше при контроле качества (18 %), чем при валидации (5,2 %). Для концентрации растворенного железа значения аналитической неопределенности при валидации и последующем контроле качества были близки между собой (2,1 % и 2,5 %, соответственно). Неопределенность отбора пробы была ниже, когда пробу отбирали только из одной скважины в различных сеансах отбора во время контроля качества (от 3,6 до 3,8 %), чем

при отборе проб из различных скважин в одно и то же время во время валидации (от 10 до 15 %). Неопределенность между целевыми объектами (разброс между сеансами отбора пробы) во время контроля качества была небольшой для концентрации растворенного железа (9,9 %), но более существенной для окислительно-восстановительного потенциала (23 %).

Если бы требовался постоянный контроль неопределенности отбора пробы, то данные контроля можно было бы наносить на контрольные карты и с их помощью получать раннее предупреждение о возрастании неопределенности (случайных погрешностей) для каждого сеанса отбора пробы.

Число повторений (шесть) в данном исследовании было меньше, чем принятое в большинстве случаев, и при оценке результатов следует учитывать, что оценки неопределенности здесь могут быть менее достоверными.

Вклад неопределенности от смещения при отборе проб рассматривался только через оценку взаимной согласованности результатов измерений различных взаимосвязанных химических параметров (содержание кислорода и растворенного железа, окислительно-восстановительный потенциал), и эта оценка подтвердила, что при отборе проб и их предварительной обработке удалось избежать смещения, обусловленного влиянием кислорода и засорением фильтра.

8 Резюме

Ниже приведены данные по неопределенности измерения (относительная неопределенность, %, при коэффициенте охвата 2) для концентрации растворенного железа.

Данные свидетельствуют о том, что для концентрации растворенного железа требование о расширенной неопределенности измерения меньше 20 % было выполнимым (результаты валидации отбора пробы) и что требуемая неопределенность измерения была действительно достигнута во время регулярного мониторинга (результаты контроля качества отбора пробы). Кроме того, из этих данных очевидно, что при необходимости уменьшить неопределенность измерения концентрации растворенного железа можно было бы увеличить плотность мониторинга (преобладает неопределенность между целевыми объектами), а для окислительно-восстановительного потенциала следовало бы уменьшить неопределенность измерения в потоке (большой вклад неопределенности анализа).

Концентрация растворенного железа в подземных водах	Расширенная неопределенность, коэффициент охвата 2			Дисперсия между целевыми объектами
	Отбор проб	Анализ	Измерение	
Валидация	10 %	2,1 %	10 %	35 % ¹
Контроль качества	3,6 %	2,5 %	4,4 %	9,9 % ^m
* При валидации дисперсия между целевыми объектами – это дисперсия между скважинами. ^m При контроле качества дисперсия между целевыми объектами – это дисперсия между сеансами отбора пробы.				

9 Благодарность

Представленная работа была выполнена при поддержке Скандинавского инновационного центра (Nordic Innovation Centre), Комитета по загрязнению почвы и грунтовых вод Датского совета по техническим наукам и графства Орхус, Дания. Работу в поле квалифицированно выполнил Mogens Wium, GEO.

Пример А4. Витамин А в детской каше, содержащей фрукты и молотое зерно

Измеряемая величина				Оценка неопределенности		
Аналит/ Метод	Единица	Сфера/ Матрица	Целевой объект (объекты)	Цель	План	Статистика
Витамин А (как ретинол)/ HPLC	мкг/100 г сухой каши	Продукты питания / Сухая детская каша, содержащая фрукты	Произведенная партия	Суммарная неопределен- ность измерения	Эмпириче- ский, двойные пробы	Односторон- ний ANOVA

1 Содержание

Оценка неопределенности измерения и ее составляющих от отбора пробы и анализа. Оценки получены на пробах одного типа детской каши, взятых из 10 различных партий по схеме двойных проб из каждой партии.

2 Общее описание задачи и целевой объект

При производстве детской каши витамин А (ретинол) добавляют как премикс (вместе с витамином С и витамином D). Этот премикс является добавкой. Все ингредиенты тщательно перемешивают перед расфасовкой. Разброс между упаковками, полученный в результатах выполненных ранее анализов, превысил ожидаемый. Приемлемой могла бы считаться неопределенность измерения от 20 до 30 %. Встал вопрос о том, чем, в основном, обусловлен этот разброс – неопределенностью анализа или неопределенностью отбора пробы. Согласно одной из теорий, витамин неравномерно распределен в упаковке, и поэтому неопределенность анализа будет высокой, если исследуемая порция слишком мала (например, от 3 до 5 г)^н. Одно из возможных объяснений неоднородности состоит в том, что витаминный премикс образует малые скопления в результате электростатического взаимодействия с частицами фруктов в сухой каше. Производители рекомендуют отбирать для анализа витаминов А, D и С порцию сухой детской каши массой от 40 до 50 г.

^н Стандарт EN-12823-1 "Продукты питания. Определение витамина А методом HPLC" рекомендует массу исследуемой пробы примерно от 2 до 10 г.

Для сопоставления измеренной концентрации витамина А с заявленным значением и установленными европейским законодательством предельными значениями нужно оценить неопределенность измерения. Для определения случайной составляющей неопределенности измерения был выбран эмпирический подход с использованием двойных проб (см. раздел 9.4.2). Для оценки систематической составляющей было проведено сличение с опорным значением.

3 Схема отбора пробы

Обычно применяют точечный отбор пробы, при котором одну пробу (одну упаковку) из партии используют как контрольную, сравнивая ее состав с заявленными значениями или законодательно установленными пределами.

Валидация. В данном исследовании отбирали две пробы из каждой из 10 разных партий *одного типа* сухой детской каши (т.е. 10 целевых объектов). Каждая проба представляла собой одну упаковку каши массой около 400 г.

Контроль качества. Контроль качества отбора пробы из различных типов детской каши выполняли путем отбора двух проб из каждой из восьми партий *разных типов* детской каши (т.е. восьми целевых объектов). Все типы каши содержат молотые зерна и фрукты.

Для обеспечения качества каждой упаковки каши в течение срока годности производитель заворачивает продукт в герметичную и светозащитную оболочку. Таким образом, можно предполагать, что разложение витамина А в течение срока годности практически отсутствует. Отбор проб для валидации проводили на месте производства. Пробы для контроля качества закупали частично на месте производства, а частично – в розничной сети. Отбор проб в розничной сети был организован таким образом, что две пробы каждого продукта приобретали у различных розничных продавцов, но при этом отобранные упаковки имели маркировку одной и той же партии. Это было нужно для того, чтобы избежать добавления разброса между партиями в оценку неопределенности отбора пробы, так как схема отбора пробы в данном случае предполагает отбор проб из конкретной партии.

4 План исследования – эмпирический

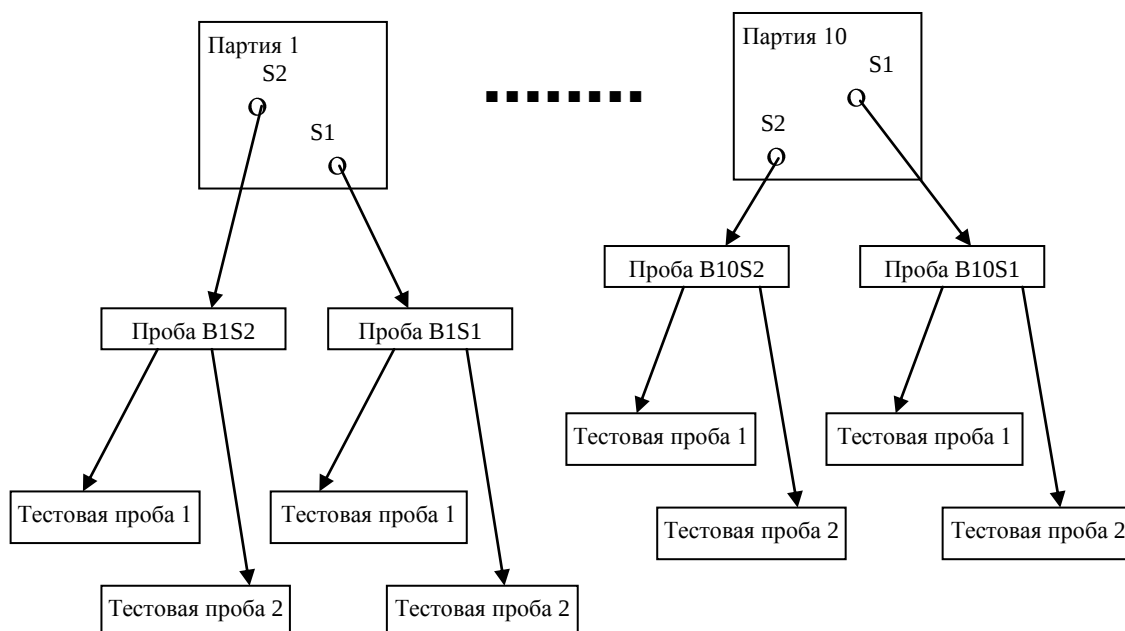
Для оценивания случайной составляющей неопределенности отбора пробы был выбран эмпирический ("нисходящий") подход с использованием метода двойных проб. Валидацию проводили на одном типе детской каши, содержащей фрукты и молотые зерна. При отборе проб

для контроля качества испытывали различные типы детской каши (все они содержали фрукты и молотые зерна), чтобы оценить, можно ли оценку неопределенности измерения, полученную при валидации, распространить на различные типы детской каши, содержащей фрукты и молотые зерна.

4.1 Валидация

Пробы отбирали на месте производства (сразу после заполнения упаковок) в случайные моменты времени. Отбирали по две пробы (две упаковки, каждая примерно по 400 г) из каждой из 10 производственных единиц (партий) одного типа сухой детской каши.

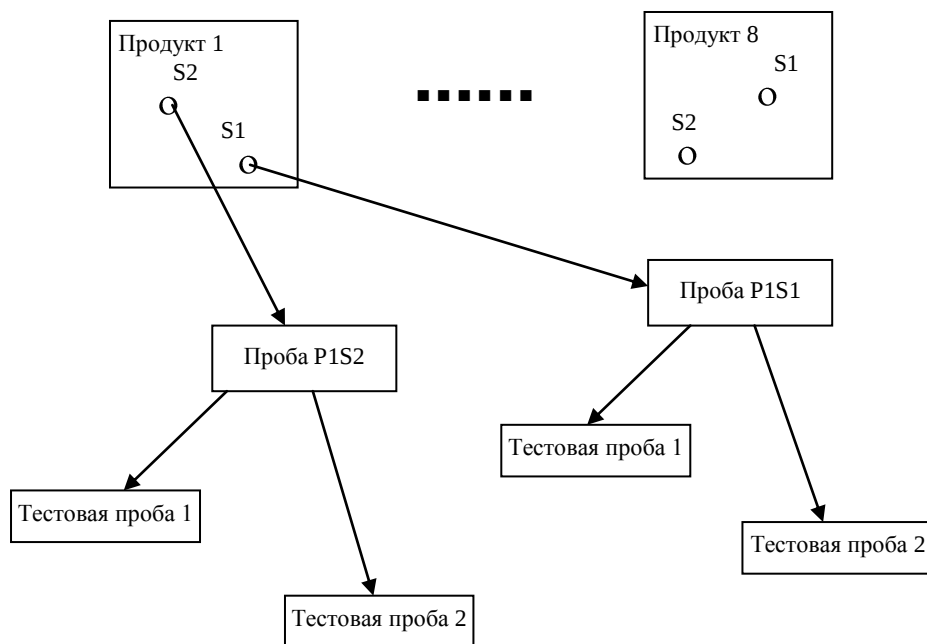
Рисунок А4.1. Отбор проб для валидации. Две пробы отбирают из каждой 10 производственных единиц (партий) *одного и того же* типа детской каши.



4.2 Контроль качества

Для контроля качества отбирали по две пробы из одной партии каждого из восьми различных типов детской каши, содержащей фрукты и молотые зерна. Каши являются продукцией трех разных производителей. Пробы (за исключением двух типов каши) были предоставлены двумя производителями. Остальные закупили в розничной сети.

Рисунок А4.2. Отбор проб для контроля качества. Отбирали по две пробы из одной партии каждого из восьми *различных* типов детской каши



5 Отбор проб и анализ в лаборатории

Анализ выполняли в Национальном институте исследований продуктов питания и морепродуктов (NIFES). Лаборатория аккредитована в соответствии с EN ISO/IEC 17025. Лаборатория успешно участвует в программах проверки профессионального уровня (FAPAS, Virea) (в период 2000 – 2005 г.г. $|Z - score| < 1$). Метод валидирован с применением аттестованного стандартного образца (CRM). Показатели работы лаборатории приведены в таблице А4.1.

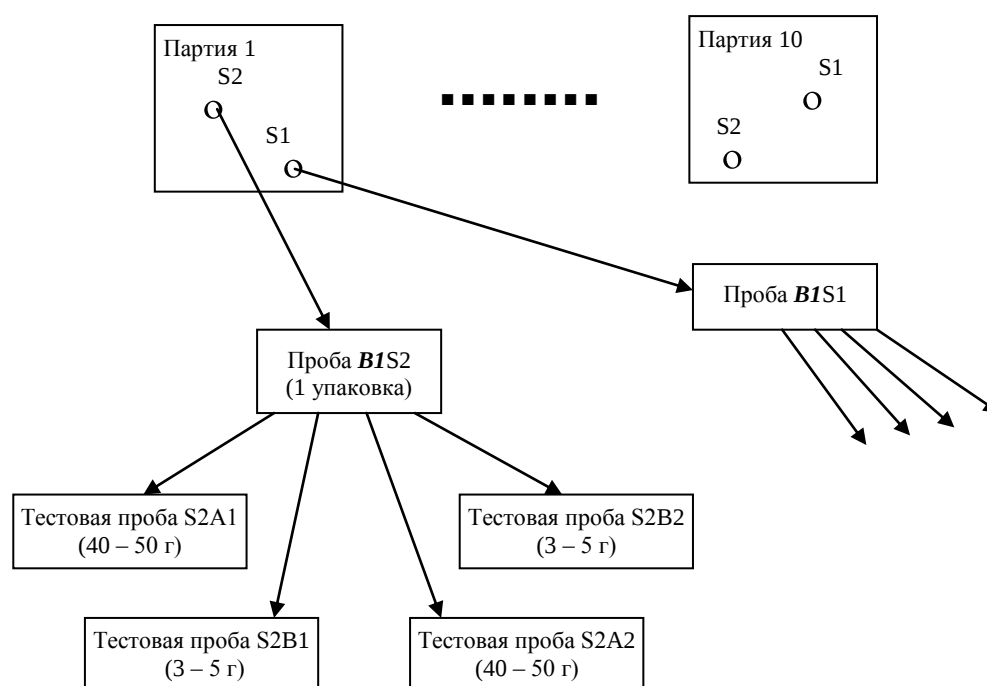
Таблица А4.1. Применяемые методы и характеристики по результатам контроля качества лабораторного анализа

Параметры	Витамин А, определяемый как ретинол
Метод	HPLC, колонка с нормальной фазой, УФ детектор
Сходимость	2RSD (%) = 6
Внутрилабораторная воспроизводимость	2RSD (%) = 8
Неопределенность измерения	14 % (доверительная вероятность 95 %)
Коэффициент извлечения	► Стандартные добавки, по данным лаборатории – (90 – 110) % ► По результатам проверок квалификации лаборатории (в 1999 – 2005 г.г.), для различных матриц – (88 – 113) %, среднее значение 100,5 %
Предел количественного определения (ПКО)	0,14 мг/кг
Использованный CRM	NIST 2383 - детское питание (смесь пищевых продуктов)
► CRM – аттестованное значение	(0,80 ± 0,15) мг/кг (доверительная вероятность 95 %)
► CRM – измеренное значение	(0,77 ± 0,14) мг/кг (n = 28, доверительная вероятность 95 %)

5.1 Отбор вторичных проб

Для разделения проб использовали механический делитель проб (Retsch). Из каждой первичной пробы отбирали четыре тестовых пробы: две порции массой около (3 – 5) г и две – массой около (40 – 50) г.

Рисунок А4.3. Разделение первичной пробы на четыре тестовые пробы



5.2 Анализ

Аналитический метод основан на стандарте EN 12823-1 (Продукты питания. Определение витамина А методом HPLC. Часть 1. Измерение полностью-транс-ретинола и 13-*cis*-ретинола). Ретинол омыляют с помощью этанольного раствора гидроксида калия, содержащего антиоксиданты. Витамин А экстрагируют гексаном. Анализ выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) с УФ-детектором.

При валидации для каждой первичной пробы выполняли два анализа тестовых проб массой (40 – 50) г и два анализа тестовых проб массой (3 – 5) г. При контроле качества выполняли два анализа тестовых проб (40 – 50) г. На каждой тестовой пробе проводили только одно аналитическое определение (без повторных анализов).

6 Информация от производителя

Данные для оценивания "истинного значения" содержания витамина А в детской каше, выбранной для валидации, были предоставлены производителем продукта (Nestlé) (см. таблицу А4.2).

Таблица А4.2. Данные о продукте, предоставленные производителем

Продукт	Овсяная каша с бананами и абрикосами (Nestlé)
Вес партии, включая премикс (1 партия = 2 емкости для смешивания)	1092 кг
Вес добавленного в партию витаминного премикса	1,288 кг
Массовая доля витамина А в премиксе (данные из сертификата анализа)	9016 IU/г = 2705 мкг/г (ретинол)
Масса витамина А, добавленного в партию	304 мкг/100 г (ретинол)
Содержание витамина А в ингредиентах в соответствии со спецификацией продукта	45 мкг/100 г (ретинол)
Оценка "истинного значения" массовой доли витамина А	349 мкг/г (ретинол)
Заявленная форма витамина А	Ретинол (сумма транс- и цис-ретинола)

7 Результаты

Тестовая проба – детская каша, 40 г.

Таблица А4.3. Данные валидации с использованием одного продукта, результаты представлены в микрограммах на 100 г каши

Партия	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
B1	402	325	361	351
B2	382	319	349	362
B3	332	291	397	348
B4	280	278	358	321
B5	370	409	378	460
B6	344	318	381	392
B7	297	333	341	315
B8	336	320	292	306
B9	372	353	332	337
B10	407	361	322	382

S1 и S2 – первичные пробы из мест отбора проб 1 и 2 одной партии продукта.

A1 и A2 – результаты анализа повторных тестовых проб, взятых из первичной пробы S.

Среднее измеренное значение (для тестовой пробы 40 г) – 348 мкг/100 г.

Тестовая проба – детская каша, 4 г.

Таблица А4.4. Данные валидации с использованием одного продукта, результаты представлены в микрограммах на 100 г каши

Партия	S1B1	S1B2	S2B1	S2B2
B1	400	491	323	355
B2	413	159	392	434
B3	315	391	252	454
B4	223	220	357	469
B5	462	343	262	293
B6	353	265	305	456
B7	298	234	152	323
B8	425	263	417	353
B9	622	189	291	272
B10	292	397	142	568

S1 и S2 – первичные пробы из мест отбора проб 1 и 2 одной партии продукта.

B1 и B2 – результаты анализа повторных тестовых проб, взятых из первичной пробы S.

Среднее измеренное значение (для тестовой пробы 4 г) – 341 мкг/100 г.

7.1 Расчеты

Расчеты по ANOVA можно выполнить с использованием доступных программных продуктов Excel, Minitab, SPSS и др. В данном исследовании вычисления были сделаны с помощью электронных таблиц Excel, детали расчетов приведены разделе 11.

Вычисление неопределенности анализа, односторонний ANOVA, тестовая проба 40 г.

Таблица А4.5. Результаты вычислений ANOVA – неопределенность анализа – сумма квадратов разностей, внутригрупповая (SS-погрешность). Подробности см. в разделе А4.11

SS_{E-Anal} (мкг/100 г) ²	Число степеней свободы (df)	Дисперсия = SS_{E-Anal}/df (мкг/100 г) ²	Стандартное отклонение, SD_{anal} = $\sqrt{(SS_{EAnal})/df}$ (мкг/100 г)	Относительное стандартное отклонение $RSD_{anal}(\%)$ = $(SD / \bar{X}_a) * 100 \%$
16595	20	829,75	28,805	8,28

Вычисление неопределенности отбора пробы, односторонний ANOVA, тестовая проба 4 г.

Таблица А4.6. Результаты вычислений ANOVA – неопределенность отбора пробы – сумма квадратов разностей. Подробности см. в разделе А4.11

SS_S (мкг/100 г) ²	Число степеней свободы (df)	Дисперсия $V_{Samp} =$ $(SS_S/df_S - SSE_{Anal}/df_A)/2$ (мкг/100 г) ²	Стандартное отклонение, SD_{samp} = $\sqrt{V_{Samp}}$ (мкг/100 г)	Относительное стандартное отклонение $RSD_{smp}(\%)$ = $(SD / \bar{X}_s) * 100 \%$
14231	10	296,7	17,22	4,95

Вычисление неопределенности измерения – тестовая проба 40 г.

Значение RSD (%) из результатов вычисления ANOVA можно использовать в качестве оценки стандартной неопределенности $u(\%)$. Согласно оценке аналитической лаборатории, стандартная неопределенность анализа была равна 7 %, что ниже случайной составляющей неопределенности анализа для этого типа проб, равной 8,28 %. В расчетах использовано большее из этих двух значений. Объединяя значения RSD из таблиц А4.5 и А4.6 с помощью уравнения 1, получим результаты, приведенные в таблице А4.7.

$$u_{meas} = \sqrt{(u_{smp})^2 + (u_{anal})^2} \quad (\text{уравнение 1})$$

Таблица А4.7. Неопределенность измерения – тестовая проба 40 г.

Неопределенность измерения, вычисления ANOVA – тестовая проба 40 г.			
	Отбор проб	Анализ	Суммарная
Неопределенность $u(\%)$	4,95	8,28	9,7
Расширенная неопределенность $U(\%) = 2 \cdot u$ с коэффициентом охвата 2 (т.е. при доверительной вероятности 95 %)	9,9	17	20

Вычисление неопределенности анализа, односторонний ANOVA, тестовая проба 4 г.

Выполнены такие же вычисления, как для тестовой пробы массой 40 г (см. таблицу А4.14 в разделе 11 этого примера).

Таблица А4.8. Результаты вычислений ANOVA – неопределенность анализа, тестовая проба 4 г – сумма квадратов разностей, внутригрупповая (SS-погрешность)

SS_E (мкг/100 г) ²	Число степеней свободы (df) (N*2-n)=20	Дисперсия SS_E/df (мкг/100 г.) ²	Стандартное отклонение, SD_{anal} $= \sqrt{SS_E / df}$ (мкг/100 г)	Относительное стандартное отклонение $RSD_{anal}(\%)$ $= (SD / \bar{X}_a) * 100 \%$
312206,5	20	15610,325	124,9413	36,6800

Вычисление неопределенности отбора пробы, односторонний ANOVA, тестовая проба 4 г.

Таблица А4.9. Результаты вычислений ANOVA – неопределенность отбора пробы, тестовая проба 4 г – сумма квадратов разностей

SS_S (мкг/100 г) ²	Степени свободы (df)	Дисперсия $V_{smp}/df =$ $(SS_S/df_S - SSE_{Anal}/df_A)/2$ (мкг/100 г) ²	Стандартное отклонение, SD_{smp} $= \sqrt{V_{smp}}$ (мкг/100 г)	Относительное стандартное отклонение $RSD_{anal}(\%)$ $= (SD / \bar{X}_s) * 100\%$
102860,25	10	-2662,15	$\sqrt{-2,662,15}$ Принято равным нулю	Условно принято равным нулю

Выполнены такие же вычисления, как для тестовой пробы массой 40 г (см. таблицу A4.15 в разделе 11 этого примера).

Отрицательное значение V_{samp} в таблице A4.9 указывает на то, что SD_{samp} мало по сравнению с вычисленным значением SD_{anal} . Оценки SD_{anal} и SD_{samp} для этого случая, полученные с использованием робастного ANOVA, подтвердили меньшее стандартное отклонение для отбора пробы по сравнению с анализом; оценки робастного ANOVA составили $u_{\text{samp}}(\%) = 6,9 \%$ и $u_{\text{anal}}(\%) = 30 \%$.

Поскольку процедура отбора проб для экспериментов с тестовыми пробами массой 40 г и 4 г была одна и та же (и поэтому неопределенность отбора пробы должна быть одинаковой), то в качестве оценки было использовано значение $RSD_{\text{samp}}(\%) = 5 \%$ (4,95 %, см. таблицу A4.7).

Вычисление неопределенности измерения – тестовая проба 4 г.

Используя расчетные значения RSD (%) из таблиц A4.5 и A4.6 как оценки неопределенности измерения и объединяя их с помощью уравнения 1, получим результаты, приведенные в таблице A4.10.

Таблица A4.10. Неопределенность измерения – тестовая проба 4 г.

Неопределенность измерения, вычисления ANOVA – тестовая проба 4 г.			
	*Отбор проб	Анализ	Суммарная
Неопределенность $u(\%)$	5	36,7	37
Расширенная неопределенность $U(\%) = 2 \cdot u$ с коэффициентом охвата 2 (т.е. при доверительной вероятности 95 %)	10	73,4	74
* Значение $u(\%)$ взято из результатов вычислений для тестовой пробы 40 г.			

7.2 Влияние размера тестовой пробы на неопределенность измерения

Сухая детская каша выглядит однородной, и поэтому можно было предполагать низкую неопределенность измерения (u). Однако при анализе каши было получено неожиданно большое значение u при массе тестовой пробы 4 г (в стандарте CEN EN 12823-1 указана масса исследуемой пробы примерно от 2 до 10 г). Производители рекомендовали использовать тестовые пробы массой от 40 до 50 г.

При валидации были получены следующие результаты.

Таблица А4.11. Сравнение неопределенности измерения для тестовых проб массой 40 г и 4 г.

Масса тестовой пробы	Неопределенность измерения (u_{meas})	Расширенная неопределенность измерения U_{meas}
40 г	9,7 %	20 %
4 г	37 %	74 %

Как показали результаты исследования, $u_{40г} \ll u_{4г}$. Значение U_{meas} около 20 % является приемлемым, исходя из критерия, установленного производителем (20 % – 30 %), тогда как значение U_{meas} , равное 74 %, является слишком большим, принимая во внимание матрицу и условия производства этого типа продукции.

Из этого можно сделать вывод, что масса тестовой пробы 4 г не является приемлемой для анализа витамина А (ретинола) в сухой детской каше, содержащей молотые зерна и фрукты. Рекомендательный размер тестовой пробы – от 40 до 50 г. Это также подтверждает теорию, согласно которой витамин неравномерно распределен в продукте, возможно, в виде локальных "пятен", обусловленных электростатическим взаимодействием.

7.3 Контроль качества

В соответствии с разделом 13.2.2 данного руководства, основным инструментом контроля качества является повторение. В минимальном варианте повторение заключается в отборе двух проб из каждого целевого объекта при полном (и надлежащим образом рандомизованном) повторении процедуры отбора пробы. Нужно только один раз проанализировать пробу и вычислить разность между результатами $D = |x_1 - x_2|$. В данном исследовании каждую пробу анализировали дважды, но сопоставляли между собой результаты одного анализа для каждой пробы (двойной набор). При контроле качества использовали тестовые пробы массой 40 г. Согласно данным производителей, продукты содержат разное количество витамина А.

Таблица А4.12. Данные контроля качества для тестовых проб массой 40 г, отобранных из различных продуктов

Продукт	Производитель	Ингредиенты сухой каши	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
P1	1	Овес, рис и груша	322	319	350	375
P2	1	Овес, рожь, рис и груша	332	317	358	393
P3	1	Пшеница, банан и яблоко	443	430	461	388
P4	1	Пшеница и яблоко	318	383	390	334
P5	2	Овес, рис и банан	252	219	265	227
P6	2	Пшеница и яблоко	274	239	233	217
P7	2	Овес, рис и яблоко	206	225	198	195
P8	3	Пшеница, пшеница спельта, овес и яблоко (органический продукт)	392	335	375	416
S1 и S2 – первичные пробы (лабораторные пробы) с мест отбора пробы 1 и 2 от одной партии каждого продукта. A1 и A2 – анализ двух тестовых проб из каждой лабораторной пробы.						

Контроль качества – вычисления и контрольная карта

Подтвержденные значения неопределенности отбора пробы и анализа равны u_{smp} и u_{anal} , соответственно. Структура контрольной карты описана в разделе 13.2. Для случая детской каши при массе тестовой пробы 40 г можно сделать следующие расчеты:

$$\text{Предупредительная граница: } WL = 2,38 * \sqrt{u_{anal}^2 + u_{smp}^2} = 2,38 * \sqrt{(4,95^2 + 8,28^2)} \% = 27 \%$$

$$\text{Граница действия: } AL = 3,69 * \sqrt{(4,95^2 + 8,28^2)} \% = 36 \%$$

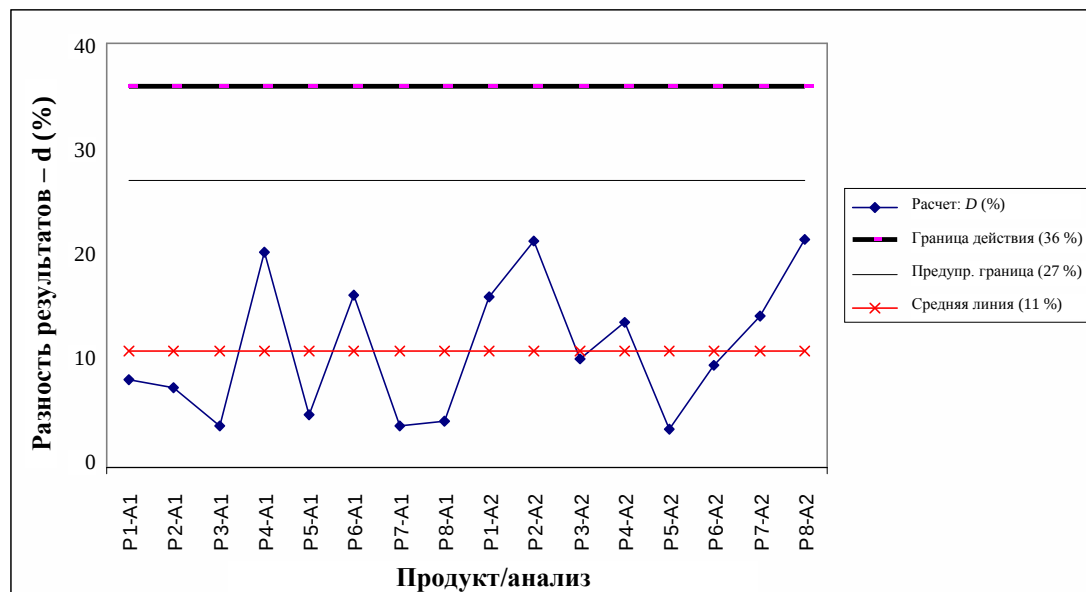
$$\text{Средняя линия: } CL = 1,128 * \sqrt{(4,95^2 + 8,28^2)} \% = 11 \%$$

Таблица А4.13. Контроль качества: вычисление разностей D и $D(\%)$ между пробами из одной партии

Продукт	Анализ	Проба S1 X_{S1}	Проба S2 X_{S2}	$D = x_{S1} - x_{S2} $	$\bar{x}$	$D(\%) = (D/\bar{x}) * 100 \%$
P1	A1	322	350	28	336	8
P2		332	358	26	345	8
P3		443	461	18	452	4
P4		318	390	72	354	20
P5		252	265	13	259	5
P6		274	233	41	254	16
P7		206	198	8	202	4
P8		392	375	17	384	4
P1	A2	319	375	56	347	16
P2		317	393	76	355	21
P3		430	388	42	409	10
P4		383	334	49	359	14
P5		219	227	8	223	4
P6		239	217	22	228	10
P7		225	195	30	210	14
P8		335	416	81	376	22

Расчетные значения D (%) из таблицы А4.13 можно непосредственно сравнить с границей действия или же результаты можно представить в виде контрольной карты (см. рисунок А4.4).

Рисунок А4.4. Контрольная карта: контроль качества анализа при определении содержания витамина А в детской каше, содержащей зерна и фрукты



Контрольная карта на рис. А4.4 показывает, что при отборе повторных проб из одной и той же партии разность между результатами анализа $D(\%)$ была ниже границы действия. В этом случае все вычисленные разности оказались ниже предупредительной границы, равной 27 %.

Следовательно, неопределенность измерения, полученную при валидации, можно использовать для контроля качества отбора пробы детской каши, содержащей молотые зерна и фрукты.

Если методика рутинного контроля предполагает анализ одной пробы из каждой партии, рекомендуется делать повторный отбор пробы из той же партии по крайней для одной из десяти контролируемых партий.

Неопределенность измерения

Неопределенность отбора пробы

По результатам валидации было получено расчетное значение расширенной неопределенности отбора пробы $U_{samp}(\%) = 10\%$ для тестовой пробы массой 40 г (см. табл. А4.7). Вычисленная неопределенность не включает составляющих, обусловленных различиями "между схемами отбора" и "между отборщиками проб".

Неопределенность анализа

По результатам валидации было получено расчетное значение расширенной неопределенности анализа $U_{anal}(\%) = 17\%$ для тестовой пробы массой 40 г. Лаборатория приводит свою собственную оценку неопределенности анализа (см. табл. A4.1): $2 \cdot RSD_{inlab}(\%) = 14\%$. Значение $2 \cdot RSD_{inlab}(\%)$ используют в лаборатории в качестве оценки U_{anal} . Неопределенность U_{anal} , полученная при валидации, находилась на том же уровне, но все же немного превышала U_{anal} , заявленную лабораторией.

При исследовании был использован аттестованный стандартный образец (CRM) 2383 (NIST) – составной образец детского питания. Этот CRM является смесью различных продуктов растительного и животного происхождения, и неопределенность, установленная при анализе CRM, может быть не равна неопределенности анализа сухой детской каши. Данные, полученные в лаборатории при анализе CRM 2383, приведены в таблице ниже.

CRM 2383	Среднее значение мг/кг	$U(\%)_{95\%}$	Лабораторное смещение (%)
Аттестованное значение	$0,80 \pm 0,15$	18,8	-
Измеренное значение	$0,77 \pm 0,14$	18,2	-3,75

Неопределенность измерения и смещение, определенные для CRM, можно было бы учесть в неопределенности анализа (как в руководстве NordTest UFS, пример 2), но поскольку матрицы проб, использованных при валидации, отличалась от матрицы CRM, было решено не учитывать эти значения в настоящем исследовании.

Суммарная неопределенность измерения

По результатам валидации было получено значение расширенной неопределенности измерения $U_{meas}(\%) = 20\%$ (тестовая проба массой 40 г – см. табл. A4.7).

Систематическое смещение

По данным лаборатории, коэффициент извлечения обычно составляет (90 – 110) %. При проверках квалификации лаборатории в 1999-2005 г.г. были получены значения коэффициента

извлечения (88 – 113) %. Результаты проверки квалификации свидетельствуют об очень незначительном систематическом смещении или его отсутствии. Среднее измеренное в лаборатории значение для CRM 2383 составило 96,3 % от аттестованного значения, что указывает на небольшое смещение (-3,7 %). Поскольку матрица CRM "составной образец детского питания" отличается от детской каши, а метод анализа включает экстрагирование, то смещение, определенное при анализе CRM, может быть нерепрезентативным для анализа детской каши.

При валидации было получено среднее значение концентрации ретинола 348 мкг/100 г (при массе тестовой пробы 40 г). По данными производителя (см. табл. A4.2), расчетное "истинное значение" концентрации ретинола В составляло 349 мкг/100 г сухой каши. Отсюда получаем степень извлечения, равную 99,7 % по отношению к "истинному значению". Это указывает на то, что систематическая погрешность, обусловленная отбором проб и анализом, мала и ею можно пренебречь при анализе сухой детской каши, содержащей молотые зерна и фрукты (при условии, что масса тестовой пробы составляет от 40 до 50 г).

8 Комментарии

Если масса тестовой пробы равна примерно 40 г, концентрацию C ретинола в сухой детской каше, содержащей молотые зерна и фрукты, нужно представлять с расширенной неопределенностью измерения, т.е. в виде $C \pm 20 \%$ от измеренного значения C (с доверительной вероятностью 95 %).

Для анализа сухой детской каши, содержащей молотые зерна и фрукты, рекомендуется отбирать относительно большую тестовую пробу массой примерно от 40 до 50 г, а не от 2 до 10 г, как указано в официальном методе CEN (EN 12823-1). Поскольку неопределенность анализа (для пробы массой 40 г) превысила обычное для лаборатории значение неопределенности анализа, можно было бы рассмотреть целесообразность использования проб с еще большей массой.

9 Резюме

Неопределенность измерения для тестовых проб 40 г.				Проба
	Отбор проб	Анализ	Суммарная	Типичная относительная дисперсия "между объектами" (RSD_B , %) средних измеренных значений для партий по результатам валидации (см. табл. A4.15)
Неопределенность u (%) = RSD (%)	4,95	8,3	9,7	8,2
#Расширенная неопределенность U (%) = $2 \cdot u$	9,9	16,6	19,4	16,4
# с коэффициентом охвата 2 (т.е. при доверительной вероятности 95 %)				

10. Благодарность

Благодарим Nestlé (Норвегия) за активное сотрудничество и за предоставление образцов для выполнения проекта (для валидации и контроля качества). Также благодарим Smaafolk – Tine Norske Meierier за любезно предоставленные образцы для контроля качества. Национальный институт исследований пищевых продуктов и морепродуктов (NIFES) благодарим за выполнение анализов и за информацию о лабораторной системе обеспечения качества. Работа была выполнена при финансовой поддержке Скандинавского инновационного центра (Nordic Innovation Centre) и Норвежского управления по безопасности продуктов питания.

11. Вычисление ANOVA, витамин А в детской каше – подробные данные

Вычисление неопределенности анализа, односторонний ANOVA, тестовая проба 40 г.

Таблица А4.14. Вычисления ANOVA – неопределенность анализа – сумма квадратов разностей, внутригрупповая (SS-погрешность)

	Измеренные значения (мкг/100 г)		Среднее значение для каждой пробы (мкг/100 г)	Квадраты разностей – внутри групп (мкг/100 г)
Проба	A1=x _{ij} =x _{i1}	A2=x _{ij} =x _{i2}	$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2}) / 2$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
B1-S1	402	325	363,5	1482,25
B2-S1	382	319	350,5	992,25
B3-S1	332	291	311,5	420,25
B4-S1	280	278	279	1
B5-S1	370	409	389,5	380,25
B6-S1	344	318	331	169
B7-S1	297	333	315	324
B8-S1	336	320	328	64
B9-S1	372	353	362,5	90,25
B10-S1	407	361	384	529
B1-S2	361	351	356	25
B2-S2	349	362	355,5	42,25
B3-S2	397	348	372,5	600,25
B4-S2	358	321	339,5	342,25
B5-S2	378	460	419	1681
B6-S2	381	392	386,5	30,25
B7-S2	341	315	328	169
B8-S2	292	306	299	49
B9-S2	332	337	334,5	6,25
B10-S2	322	382	352	900
Среднее измеренных значений: $\bar{X}_a = 1/20 * \sum_{i=1}^{20} \bar{x}_i = 347,85 \text{ мкг/100 г}$			² SS-погрешность (SS _E): $= \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 + (x_{i2} - \bar{x}_i)^2] = \sum_{i=1}^{20} 2 * (x_i - \bar{x}_i)^2$	
SS _E (мкг/100 г) ²	Число степеней свободы (df) (N*2-N)=20	Дисперсия = SS _E /df (мкг/100 г) ²	Стандартное отклонение $SD_{\text{anal}} = \sqrt{SS_E / df}$ (мкг/100 г)	Относительное стандартное отклонение $RSD_{\text{anal}}(\%) = (SD / \bar{X}_a) * 100 \%$
16595	20	829,75	28,80538	8,280978

Примечания к табл. А4.14.

1. Вычисление SS-погрешности – в этом случае для каждой лабораторной пробы анализируют две тестовые пробы, поэтому:

$$(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 = (x_{i2} - \bar{x}_i)^2 \Rightarrow SS_E = \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 + (x_{i2} - \bar{x}_i)^2] = 2 \sum_{i=1}^{20} (x_{i1} - \bar{x}_i)^2$$

Если число анализируемых тестовых проб больше двух, то квадраты разностей не будут равными, и расчет

нужно делать по формуле: $SS_E = \sum_{i=1}^{20} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$

2. $df = (N*n - N) = (20*2 - 20) = 20$, где N – число проб, а n – число анализируемых тестовых проб из каждой партии.

Вычисление неопределенности отбора пробы, односторонний ANOVA, тестовая проба 40 г.

Таблица A4.15. Вычисления ANOVA – неопределенность отбора пробы – сумма квадратов разностей

S1A1 = x_{i1}	S1A2 = x_{i2}	S2A1 = x_{i3}	S2A2 = x_{i4}	$\bar{x}_i$	$\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$	$\left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$
402	325	361	351	359,75	14,0625	14,0625
382	319	349	362	353	6,25	6,25
332	291	397	348	342	930,25	930,25
280	278	358	321	309,25	915,0625	915,0625
370	409	378	460	404,25	217,5625	217,5625
344	318	381	392	358,75	770,0625	770,0625
297	333	341	315	321,5	42,25	42,25
336	320	292	306	313,5	210,25	210,25
372	353	332	337	348,5	196	196
407	361	322	382	368	256	256
$SS_{samp} = \sum_{i=1}^{10} \left[\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 + \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 \right]$ $= \sum_{i=1}^{10} \left[2 * \left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 + 2 * \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 \right] = 14231$						
Среднее всех измеренных значений $\bar{x} = 347,85$				$RSD_{samp}(\%) = (SD_{samp} / \bar{x}) * 100\% = 4,95\%$		
$SSE_{anal} = 16595$ (см. Табл. A4.14)				$df_S = 10$ (см. примечание к таблице) $df_A = 20$ (см. табл. A4.14)		
Дисперсия $V_{samp} = (SS_S/df_S - SS_A/df_A)/2$ $= (14231/10 - 16595/20)/2 = 296,675$				$SD_{samp} = \sqrt{V_{samp}} = 17,224$		

Примечания к табл. A4.15:

1. Разность d между средним значением $\bar{x}$ двух значений $\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)$ и $\left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)$ для каждого из значений идентична. Поэтому это выражение можно записать как

$$SS_{samp} = \sum_{i=1}^{10} 4 * d_i^2 = \sum_{i=1}^{10} \left[4 * \left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 \right]$$

2. $dfs = (NB*n - NB) = (10*2 - 10)$, где NB – число партий и n – число первичных проб (= лабораторных проб), анализируемых для каждой партии.

Пример А5. Фермент в курином корме

Измеряемая величина				Оценка неопределенности		
Аналит/ Метод	Единица ¹	Сфера/ Матрица	Целевой объект	Цель	План	Статистика
Фермент/ HPLC	% масса/масса (т.е. массовая доля)	Продукты питания и корма/Куриный корм	Мешок 25 кг	Суммарная неопределен- ность (слабые звенья в цепи измерения)	Моделирова- ние с помо- щью теории отбора пробы (теории Ги)	Суммиро- вание дисперсий
¹ В этих же единицах представляют результат измерения						

1 Содержание

Оценка неопределенности отбора пробы при заданной схеме отбора с помощью теории отбора пробы G_y (раздел 10.2). Определяемым компонентом является добавленный в корм фермент. Теория отбора пробы дает реалистические оценки только тогда, когда все операции отбора проб и их разделения выполняют с соблюдением правил корректного отбора пробы; в данном примере предполагается, что грубые погрешности отсутствуют и что "погрешностями от неправильного отбора пробы" можно пренебречь.

2 Общее описание задачи и целевой объект

Ферментный продукт используют в качестве добавки в куриный корм (плотность = $0,67 \text{ г/см}^3$). Номинальная массовая доля фермента равна 0,05 %. Порошок фермента имеет плотность $1,08 \text{ г/см}^3$. Порошки тщательно перемешивают. Распределение частиц фермента по размерам было известно, характеристический размер составлял $d = 1,00 \text{ мм}$, коэффициент размера был равен $g = 0,5$. Цель исследования состояла в оценке суммарной неопределенности схемы отбора (т.е. фундаментальной погрешности отбора пробы, см. раздел 10.2.7 и рис. 4), используемой при оценивании среднего содержания фермента в каждом из 25-килограммовых мешков, в которых отгружают продукт покупателям.

3 План исследования с применением модельного подхода ("восходящего")

Модель составлена с применением теории отбора пробы, описанной в разделе 10.2. Параметры были либо непосредственно измерены, либо оценены, и было принято, что их значения одинаковы и постоянны для каждого мешка и между ними.

4 Отбор проб и анализ в лаборатории

Для измерения концентрации фермента в целевом объекте, в качестве которого был определен 25-килограммовый мешок, из него отбирали первичную пробу массой 500 г.

Материал первичной пробы измельчали до размера частиц $<0,5$ мм. Затем фермент экстрагировали из тестовой порции массой 2 г с помощью подходящего растворителя и определяли концентрацию методом жидкостной хроматографии. Относительное стандартное отклонение результатов хроматографического анализа, оцененное по данным лабораторного контроля качества, составило 5 %.

5 Результаты

Чтобы оценить фундаментальную погрешность отбора пробы (FSE, раздел 10.2.7, рис. 4) для двух указанных этапов отбора пробы, нужно определить свойства материала (табл. А5.1).

Таблица А5.1 Исходные данные для оценки неопределенности отбора пробы с применением модельного подхода и теории отбора пробы

Первичная проба	Вторичная проба	Примечание
$M_1 = 500$ г	$M_2 = 2,0$ г	Масса проб
$M_{L1} = 25000$ г	$M_{L2} = 500$ г	Масса объекта, из которого отбирают пробу
$d_1 = 0,1$ см	$d_2 = 0,05$ см	Размеры частиц
$g_1 = 0,5$	$g_2 = 0,25$	Оценки параметра распределения по размерам
Обе пробы		
$a_L = 0,05$ %		Средняя массовая доля фермента в объекте
$\alpha = 100$ %		Массовая доля фермента в частицах фермента
$\rho_c = 1,08$ г/см ³		Плотность частиц фермента
$\rho_m = 0,67$ г/см ³		Плотность частиц матрицы
$f = 0,5$		Принятое значение коэффициента формы для сферических частиц
$\beta = 1$		Коэффициент высвобождения для высвобожденных частиц

При таких свойствах материала получаем для коэффициента строения (уравнение 7) значение $c = 2160 \text{ г/см}^3$ и для постоянных отбора пробы (уравнение 6) значения C :

$$C_1 = 540 \text{ г/см}^3 \text{ и } C_2 = 270 \text{ г/см}^3$$

Чтобы получить оценки стандартного отклонения для каждого этапа отбора пробы (в качестве оценок стандартной неопределенности), можно использовать уравнение 5.

$$s_{r1} = 0,033 = 3,3 \% \quad \dots \text{Первичная проба}$$

$$s_{r2} = 0,13 = 13 \% \quad \dots \text{Вторичная проба}$$

$$s_{r3} = 0,05 = 5 \% \quad \dots \text{Аналитическое определение}$$

Суммарное относительное стандартное отклонение (s_t , суммарную неопределенность) теперь можно оценить путем применения правила распространения погрешностей; для i погрешностей мы имеем:

$$s_t = \sqrt{\sum s_{ri}^2} = 0,143 = 14,3 \%$$

Следовательно, относительная расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2 равна 28,6 % (исключая неопределенность анализа, связанную с систематическими эффектами, например, аналитическим смещением).

6 Комментарии

Было установлено, что самым большим источником неопределенности во всем процессе измерения является подготовка тестовой пробы (2 г) для экстрагирования фермента.

В расчете не была учтена неопределенность, связанная с систематическими воздействиями в процессе анализа, и предполагалось, что погрешностями некорректного отбора пробы (и смещением отбора пробы) можно пренебречь.

7 Оценка соответствия измерений поставленной задаче

Если окажется, что суммарная неопределенность 28,6 % не соответствует поставленной цели (раздел 16), то тогда для уменьшения суммарной неопределенности нужно вносить изменения в этап приготовления тестовой порции. Следует либо увеличить массу пробы для

экстрагирования, либо измельчить первичную пробу до более мелкого размера частиц, в зависимости от того, какой из этих методов более экономичен на практике. Эту модель также можно использовать для расчета того, насколько нужно увеличить массу пробы или уменьшить размера частиц, чтобы достичь приемлемой неопределенности (см. приложение Е).

8 Представление результатов и их интерпретация

Измеренное значение концентрации фермента для каждого из 25-килограммовых мешков должно быть представлено с неопределенностью, равной 28,6 % от значения концентрации. Для подтверждения возможности использовать и далее установленное значение неопределенности проводят периодическую проверку того, остаются ли в силе это значение и допущения, принятые при его вычислении.

9 Резюме

Относительная неопределенность измерения *		
Отбор проб	Анализ	Суммарная
26,8 %	10,0 %	28.6 %
* с коэффициентом охвата 2 (т.е. с доверительной вероятностью 95 %)		

Пример А6. Кадмий и фосфор в верхнем слое сельскохозяйственной почвы с применением модельного подхода

Измеряемая величина				Оценка неопределенности		
Аналит/ Метод	Единица	Сфера/ Матрица	Целевой объект	Цель	План	Статистика
Cd: зеема- новская GF-AAS, прямой отбор пробы; Р: Метод ацетат- лактата Са	мг/кг (на массу высушенной в воздушной среде пробы)	Окружающая среда/сельскохо- зяйственный верхний слой почвы	Пахотная почва – 143 м x 22 м, глубина 30 см	Суммарная неопределенность (с составляющи- ми от каждого фактора отбора пробы)	Модельный подход (с выполнением специальных исследований для оценки отдельных факторов)	Суммирова- ние диспер- сий

1 Содержание

Оценка суммарной неопределенности измерения путем суммирования отдельных составляющих неопределенности от отбора пробы, подготовки пробы и анализа с применением модельного подхода.

2 Общее описание задачи и целевой объект

Целью исследования является оценка средней концентрации кадмия и фосфора в верхнем слое почвы для целевого объекта, которым является участок пахотной земли площадью 0,32 га (описание измеряемой величины). Отбирали составные пробы по схеме, которую обычно применяют при сельскохозяйственном контроле.

3 Схема отбора пробы

Пробы на исследуемом участке отбирали по стратифицированной схеме с плотностью отбора около 20 инкрементов на гектар с глубины до 30 см, используя почвенный бур.

4 План исследования – модельный причинно-следственный подход (раздел 10.1)

4.1 Выявление факторов, влияющих на измерение

Потенциально существенными источниками неопределенности в общем случае могут быть перечисленные ниже факторы.

4.1.1 Отбор проб

Пространственное распределение аналита в двухмерном объекте является источником двух разных составляющих неопределенности от "погрешности выбора точки" (приложение С2.3):

- *Дисперсия отбора пробы*, связанная с разбросом содержания аналита между составными пробами, взятыми из различных мест, характеризует "статистическое распределение" аналита по площади объекта. Она часто зависит от расстояния между точками отбора пробы или местами отбора пробы.
- Если модель отбора пробы (стратегия отбора пробы) не соответствует пространственному распределению аналита на участке, это может стать причиной смещения отбора пробы.

Возможны источники неопределенности, связанные с применением инструмента для отбора пробы, например, погрешность выполнения отбора (рис. 3). Она может быть вызвана неправильным определением уровня почвы, с которого отбирают пробу (например, вследствие неровности поверхности почвы или трудности определения горизонтов), разбросом действительной глубины отбора пробы или плотности почвы (например, за счет влагосодержания) или селективными потерями почвенного материала из устройства для отбора пробы.

Перечисленные факторы вносят вклад в неопределенность только в том случае, если существует градиент содержания аналита по глубине ("третье измерение" целевого объекта). По этой причине указанные факторы, которые трудно оценить по отдельности, называют обобщенно "*эффектом глубины*".

4.1.2 Подготовка проб

Физическая подготовка проб – это этап, посредством которого полевую пробу превращают в лабораторную пробу. *Механическая обработка*, например, измельчение, просеивание, размалывание и разделение, уменьшает количество почвенного материала. При выполнении этих операций погрешности могут быть вызваны изменением продолжительности механической обработки или прилагаемой при этом силы воздействия, неоднородностью, разделением различных фракций почвы (частиц) и распределением частиц по размерам. Периодическая погрешность выбора точки (рис. 3) может возникать вследствие *изменения влагосодержания* высушенной пробы почвы за счет сорбции/десорбции воды из воздуха до установления равновесного состояния (в зависимости от влажности и свойств материала пробы, например размера частиц).

4.1.3 Анализ

Анализ является третьим этапом процесса измерения, с которым связаны различные факторы, являющиеся источниками неопределенности. Неопределенность анализа лабораторных проб можно оценить с помощью ранее опубликованных методов [1, 35]. Разделение лабораторной пробы на аналитические тестовые пробы будет вносить дополнительный вклад в неопределенность отбора пробы, а именно, может возникнуть еще одна "фундаментальная погрешность". Однако случайная составляющая этого влияния отбора пробы входит в аналитическую прецизионность в условиях сходимости между тестовыми пробами. Существенной систематической составляющей можно избежать за счет достаточного перемешивания измельченной пробы.

4.2 Причинно-следственная диаграмма

На рисунке А6.1 показана причинно-следственная диаграмма процесса измерения. Для этапов отбора и подготовки пробы указаны источники неопределенности, для этапа анализа приведены только параметры качества анализа.

4.3 Уравнение модели

"Входные величины" от рассмотренных выше факторов влияния отбора пробы не входят в уравнение, по которому вычисляют результат измерения. Можно, однако, составить уравнение модели для полного процесса измерения путем введения соответствующих номинальных поправочных коэффициентов в результат анализа:

$$x_{\text{site}} = \bar{x}_{\text{anal}} \times f_{\text{b-loc}} \times f_{\text{strat}} \times f_{\text{depth}} \times f_{\text{prep}} \times f_{\text{dry}}$$

где x_{site} – результат измерения

$\bar{x}_{\text{anal}}$ – среднее значение результатов анализа тестовых проб

$f_{\text{b-loc}}$ – коэффициент поправки на отклонение "между местами отбора"

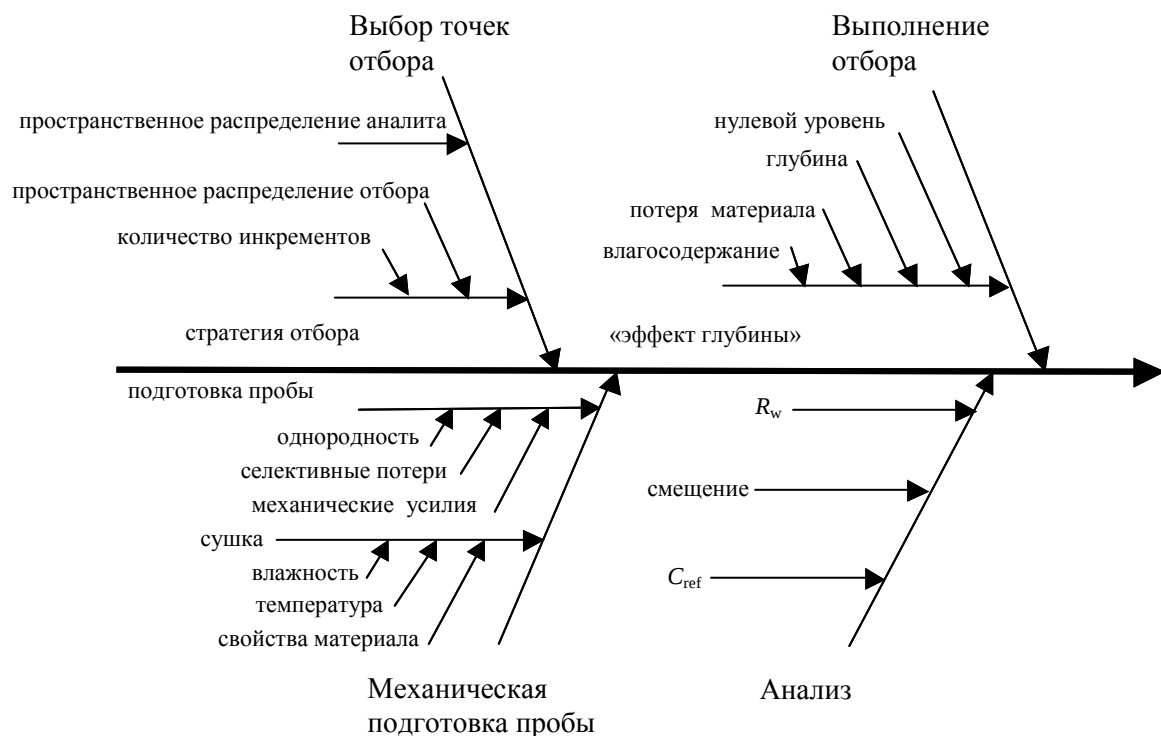
f_{strat} – коэффициент поправки на смещение, обусловленное стратегией отбора пробы

f_{depth} – коэффициент поправки на "эффект глубины"

f_{prep} – коэффициент поправки на погрешности механической подготовки проб

f_{dry} – коэффициент поправки на отклонение влагосодержания

Рисунок А6.1. Причинно-следственная диаграмма для отбора пробы почвы пахотной земли (R_w – внутрилабораторная воспроизводимость)



Если существенного смещения не обнаружено, все поправочные коэффициенты можно принять равными единице, и тогда наилучшая оценка измеряемой величины будет равна:

$$x_{\text{site}} = \bar{x}_{\text{anal}}$$

Ввиду простоты уравнения модели (включает только сомножители) и с учетом предположения об отсутствии зависимости между коэффициентами, суммарную неопределенность можно получить путем суммирования *относительных стандартных неопределенностей* различных составляющих:

$$u_{site} = \sqrt{u_{anal}^2 + u_{b-loc}^2 + u_{strat}^2 + u_{depth}^2 + u_{prep}^2 + u_{dry}^2}$$

5 Отбор проб и анализ в лаборатории

Пробы сокращали методом конусования и квартования, высушивали в воздушной среде и просеивали, чтобы отобрать зерна размером <2 мм.

Анализ кадмия выполняли методом зеемановской атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью (GF-AAS) ("прямой отбор твердой пробы"), а фосфора – методом ацетат-лактата кальция (CAL) (методики аналитического измерения описаны в отдельных протоколах).

6 Результаты оценки влияния отдельных факторов

Оценка стандартной неопределенности от распределения аналита по площади исследуемого участка основана на модифицированном отборе инкрементов в соответствии со схемой отбора проб. Для выяснения степени влияния каждого отдельного фактора были выполнены дополнительные измерения.

6.1 Дисперсия "между местами отбора"

Участок был разделен на девять квадратов (А, В, С x 1, 2, 3), и с пяти квадратов ("крест-накрест" по участку) было отобрано по три инкремента. Инкременты с каждого квадрата объединили и получили пять отдельных составных проб. Каждую из этих проб обрабатывали и анализировали по отдельности. В соответствии с описанием измеряемой величины, результат измерения был определен как среднее из результатов для пяти отдельных проб.

Результаты анализа для обоих определяемых компонентов показаны в табл. А6.1. Стандартное отклонение между приведенными значениями (s_{sq}) отражает разброс между составными пробами, отобранными в каждом из выбранных квадратов.

Составляющую стандартной неопределенности полученного среднего значения (т.е. результата измерения), обусловленную этим фактором, можно оценить с учетом числа проб, отобранных в разных местах, используя формулу для стандартной погрешности среднего:

$$u_{b-\text{loc}} = \frac{s_{\text{sqr}}}{\sqrt{n_{b-\text{loc}}}}$$

Таблица А6.1. Измеренная концентрация кадмия и фосфора в пяти квадратах

Квадрат	Cd мг/кг	P мг/кг
A1	0,270	124
A3	0,285	112
B2	0,343	120
C1	0,355	118
C3	0,343	105
$\bar{x}_{\text{sqr}}$	0,319	116
s_{sqr}	0,039	8,0
	(12 %)	(6,5 %)
$u_{b-\text{loc}}$	5,4 %	2,9 %

В таблице приведены среднее из значений для пяти квадратов (результат измерения), стандартное отклонение, вычисленное по этим значениям (s_{sqr}), и оценка составляющей неопределенности от стандартной погрешности среднего значения ($u_{b-\text{loc}}$).

6.2 Стратегия отбора пробы

Сравнение данных по содержанию фосфора для исследованных квадратов (табл. 6.1) свидетельствует об отсутствии значительных отличий в любом направлении (по вертикали, горизонтали или диагонали). Таким образом, можно предполагать, что для указанного компонента смещение результата измерения, связанное с этим фактором, не будет значительным (например, $\leq 0,5 \%$).

Содержание кадмия в обоих квадратах А значительно ниже, чем в квадратах В и С. Такой перепад не был неожиданным для данного конкретного участка, поскольку квадраты С граничат с лесом, квадраты А – с лугом, а квадраты 1 и 3 – с другими участками пахотной

земли. Хорошо известно, что в верхнем горизонте лесных почв происходит накопление тяжелых металлов, и это может сказываться на прилегающих участках.

Для оценки влияния этого фактора была применена "основанная на гипотезе" схема мест отбора пробы. Однако измеренные значения, полученные при использовании этой стратегии отбора пробы, выявили лишь незначительный систематический эффект. Поэтому в бюджет неопределенности для кадмия была включена стандартная неопределенность от стратегии отбора пробы на уровне $\leq 1\%$.

6.3 "Эффект глубины"

Для выявления суммарного воздействия факторов, объединенных под названием "эффект глубины", был проведен следующий специальный эксперимент.

В пяти "тестовых квадратах" были отобраны керны глубиной 35 см. Из этих кернов выделили сегменты (25-30) см и (30-35) см и затем объединили соответствующие сегменты из разных квадратов. В таблица А6.2 приведены результаты анализа для этих проб.

Таблица А6.2. Эксперименты по оценке влияния глубины

	Cd мг/кг	P мг/кг
с. (25-30 см)	0,14	47
с+ (30-35 см)	0,10	35
x_-	0,34	124
x_+	0,30	109
Δx	0,04	15
u_{depth}	3,5 %	3,7 %

В таблице показаны содержание компонентов в горизонтах, усредненное по пяти пробам из различных мест, расчетные предельные значения содержания и оценка составляющей неопределенности.

Для обоих аналитов имеет место статистически значимый отрицательный градиент по глубине. Неопределенность, обусловленная эффектом глубины, была оценена исходя из

содержания аналита в слоях почвы ниже и выше номинальной глубины (c_- , c_+) с применением следующей модели.

Предполагается, что максимальное отклонение глубины отбора пробы находится в пределах $\pm 10\%$ (т.е. глубина будет от 27 до 33 см). По этим данным были оценены верхний и нижний пределы (x_- , x_+) для среднего содержания на номинальной глубине в соответствии с уравнениями:

$$x_- = \frac{\bar{x} - 0,1c_-}{0,9} \quad x_+ = \frac{\bar{x} + 0,1c_+}{1,1}$$

Предполагается, что разность между x_- и x_+ (Δx_{depth}) является максимальным отклонением от среднего содержания, обусловленным изменением глубины отбора инкрементов.

Если принять, что распределение отклонения по глубине является прямоугольным, стандартную неопределенность среднего значения (табл. А6.2) можно оценить по формуле:

$$u_{\text{depth}} = \frac{\Delta x_{\text{depth}} / 2}{\sqrt{3}}$$

6.4 Разделение проб

Первичные полевые пробы делили пополам семь раз методом конусования и квартования, получая в результате лабораторную пробу, масса которой составляла 1/64 от исходной.

Чтобы выявить влияние разделения, был проведен следующий специальный эксперимент.

На первом этапе разделения вторую половину материала не отбрасывали, а рассматривали как повторную пробу, которую обрабатывали аналогично исходной пробе и анализировали отдельно. В таблице А6.3 приведены относительные стандартные отклонения между повторными пробами для каждого из пяти квадратов для обоих определяемых компонентов.

Для упрощения в качестве составляющей стандартной неопределенности от разделения пробы было принято среднее стандартное отклонение:

$$u_{\text{split}} = \bar{s}_{\text{split}}$$

Примечание. Следует ожидать большого разброса стандартных отклонений между повторными пробами. Распределение χ^2 для df=1 указывает на высокую вероятность очень малых значений и умеренную вероятность больших значений.

Таблица А6.3. Относительные стандартные отклонения между повторными разделенными пробами и среднее значение этих стандартных отклонений для обоих определяемых компонентов

Квадрат	Cd (%)	P (%)
A1	0,44	1,49
A3	9,17	2,80
B2	5,32	0,84
C1	3,24	8,88
C3	0,44	1,81
$\bar{s}_{\text{split}}$	3,7	3,3

6.5 Сушка

Влияние сушки экспериментально не оценивали, но использовали информацию из литературы. Для большого числа проб почвы, высушенных в воздушной среде, было установлено, что влагосодержание составляет от 1 до 3 % [44]. В соответствии с протоколом отбора пробы, измеряемую величину выражают по отношению к массе материала почвы, высушенной в воздушной среде. Следовательно, вводить поправку на влагосодержание в результаты измерения концентрации не нужно. Однако следует учесть разницу во влагосодержании в пределах $\Delta x_{\text{dry}} = 2$ %. Предполагая прямоугольное распределение в этом диапазоне, стандартную неопределенность для аналитов можно оценить по формуле:

$$u_{\text{dry}} = \frac{\Delta x_{\text{dry}} / 2}{\sqrt{3}} = 0,6 \%$$

6.6 Анализ

Неопределенность результатов анализа для кадмия и фосфора (табл. А6.4 и А6.5) была оценена по данным контроля качества с применением подхода Nordtest [25].

Таблица А6.4. Составляющие стандартной неопределенности и суммарная неопределенность анализа проб почвы на кадмий

R_w	Неопределенность от внутрилабораторной воспроизводимости, оцененной по стандартному отклонению сходимости среднего значения из $n=10$ тестовых проб и стабильности прибора во время измерений в течение одного дня	$u_{Rw} = 3,6 \%$
C_{ref}	Неопределенность аттестованного значения CRM	$u_{ref} = 2,7 \%$
смещение	Составляющая от лабораторного смещения отсутствует, поскольку результаты корректируют с учетом смещения, определяемого каждый рабочий день с помощью CRM	-
S_{bias}	Составляющая неопределенности от стандартного отклонения среднего значения ($n=3$) результатов ежедневного анализа CRM	$u_{bias} = 2,7 \%$
	Суммарная неопределенность анализа	$u_{anal} = 5,2 \%$

Таблица А6.5. Составляющие стандартной неопределенности и суммарная неопределенность анализа проб почвы на фосфор

R_w	Неопределенность от внутрилабораторной воспроизводимости, оцененной по стандартному отклонению сходимости среднего значения из $n=10$ тестовых проб	$u_{Rw} = 1,7 \%$
C_{ref} смещение S_{bias}	Неопределенность правильности результатов, оцененная как прецизионность в условиях воспроизводимости s_R по результатам одного межлабораторного сличения (оценка для наихудшего случая)	$u_{bias} = 9,5 \%$
	Суммарная неопределенность анализа	$u_{anal} = 9,7 \%$

6.7 Бюджет неопределенности и результат измерения

В таблице А6.6 приведены оценки составляющих стандартной неопределенности от рассмотренных факторов. По этим составляющим вычислена суммарная стандартная неопределенность.

Таблица А6.6. Составляющие относительной стандартной неопределенности от рассмотренных факторов и суммарная неопределенность для обоих определяемых компонентов

Фактор	Относительная стандартная неопределенность (%)	
	Cd	P
Разброс между местами отбора пробы	5,4	2,9
Стратегия отбора пробы	1,0	0,5
Глубина	3,5	3,7
Разделение	3,7	3,3
Сушка	0,6	0,6
Анализ	5,2	9,7
Суммарная неопределенность	9,1	11,3

Результат измерения:

Cd: (0,32 ± 0,06) мг/кг

P: (116 ± 26) мг/кг

7 Комментарии

7.1 Вклад отдельных факторов

Таблица А6.6 показывает, что процесс отбора и подготовки проб вносит значительный вклад в суммарную неопределенность измерения. Чтобы распознать и оценить влияние отдельных факторов (этапов) процесса, следует учесть такие аспекты:

7.1.1 Степень влияния *разброса между местами отбора пробы* зависит от однородности исследуемого участка и общего числа инкрементов, отбираемых с каждого квадрата. Предыдущие исследования показывают, при 20 инкрементах на гектар пахотной земли этот вклад в неопределенность будет того же порядка, что неопределенность анализа.

7.1.2 *Погрешность, обусловленную стратегией отбора пробы*, трудно описать количественно, но она часто может быть гораздо больше, чем полученная в этом конкретном случае. Практически ее можно контролировать только путем "экспертной оценки" крупномасштабного распределения аналита по участку и выбора подходящей стратегии отбора пробы.

7.1.3 Когда по математической модели рассчитывают составляющую от *эффекта глубины*, ее рассматривают как *неизвестную систематическую погрешность*, то есть предполагается, что отклонение по глубине для всех инкрементов (более или менее) имеет один и тот же знак. Это предположение справедливо для некоторых особых случаев; например, сухая песчаная почва может выпадать у нижнего конца бура, и тогда средняя глубина инкремента будет слишком малой. Если такой эффект обнаружен, то можно ввести поправку на систематическое отклонение и рассматривать только случайную составляющую погрешности (т.е. неопределенность уменьшается в $\sqrt{n_{incr}}$ раз). Обучение отборщика проб может уменьшить эту "погрешность выполнения отбора".

7.1.4 *Влияние разделения* контролировать трудно, поскольку первоначальное сокращение пробы часто происходит в поле. Оно может быть существенным, если выбран неправильный метод сокращения пробы или эту операцию выполняют небрежно. Следовательно, подготовка персонала, выполняющего отбор проб, имеет большое значение.

7.1.5 *Влияние влагосодержания* для проб почвы, высушенных в воздушной среде, в этом случае представляется пренебрежимо малым.

7.1.6 Неопределенность *процесса анализа* может вносить основной вклад в суммарную неопределенность измерения (например, для кадмия). Ее можно контролировать, если строго придерживаться стандартных методов обеспечения качества анализа (например, периодического применения CRM и участия в межлабораторных сличениях). Неопределенность от этого источника может преобладать, когда концентрация аналита близка к пределу аналитического обнаружения.

7.1.7 Среди факторов, которые не были рассмотрены в этом примере, – продолжительность процессов измельчения и просеивания и прилагаемые при этом силы механического воздействия, а также увлажненность почвы во время отбора пробы. Влияние указанных факторов считалось незначимым, хотя эти допущения следовало бы проверить.

8 Оценка соответствия измерений поставленной задаче

В соответствии с протоколом отбора пробы, при рутинных измерениях должна быть дважды проанализирована одна составная проба примерно из 10 инкрементов.

В данном случае для оценки вкладов в неопределенность от отдельных факторов было в общей сложности отобрано 10 дополнительных инкрементов и приготовлены и проанализированы 20 (составных) проб.

Такие дополнительные усилия и затраты неприемлемы для рутинных измерений. Однако если измерения на пахотных участках являются основным видом исследования, выполняемого лабораторией, подобное специальное исследование было бы полезным для получения типичного значения составляющей неопределенности от отбора пробы для этих измерений. Кроме того, оценка составляющих погрешности (т.е. бюджета неопределенности) была бы полезна также для оптимизации процесса измерения.

9 Представление результатов и их интерпретация

Результаты измерения средней концентрации для этого участка верхнего слоя почвы имеют расширенную неопределенность, которую можно выразить как 0,06 мг/кг или 18,2 % от значения концентрации для кадмия и 26 мг/кг или 22,6 % – для фосфора.

10 Резюме

Аналит	Неопределенность измерения *		
	Отбор проб	Анализ	Суммарная
Cd	15,0 %	10,4 %	18,2 %
P	11,6 %	19,4 %	22,6 %
* с коэффициентом охвата 2 (т.е. при доверительной вероятности 95 %)			

Приложение В. Терминология

Базовый отбор проб (Reference sampling)	Исследование характеристик участка, выполняемое одной лабораторией с использованием одного устройства для отбора пробы, подробное до такой степени, что позволяет установить модель распределения, с помощью которой можно рассчитать концентрацию элемента с известной неопределенностью в любой точке отбора пробы. IUPAC (2005) [49].
Двойная (повторная) проба (Duplicate (replicate) sample)	Одна из двух (или более*) проб или частей проб, полученных по отдельности в одно и то же время по одной и той же методике отбора проб или частей проб (* для повторной пробы). <i>Примечание. Каждую повторную пробу отбирают в отдельной "точке отбора пробы" в пределах "места отбора пробы".</i> Адаптировано по ISO 11074-2: 2.14 (1998) (формально определение в ISO 11074-2 адаптировано по ISO 3534-1 (1993) [9]), AMC (2005) [50].
Инкремент (Increment)	Отдельная порция материала, отобранная посредством одного действия устройства для отбора пробы. IUPAC (1990) [46], AMC (2005) [50].
Измеряемая величина (Measurand)	Конкретная величина, подлежащая измерению. ISO-GUM (1993) [2].
Лабораторная проба (Laboratory sample)	Проба, подготовленная для отправки в лабораторию и предназначенная для исследования или испытаний. ISO 78-2 (1999) [47]
Методика отбора пробы (Sampling procedure)	Операционные требования и/или инструкции, связанные с реализацией конкретного плана отбора пробы, т.е. с планируемым методом выбора, извлечения и подготовки проб(ы), которую отбирают из объекта с целью определения его характеристик. ISO 3534-1: 4.5 (1993) [9], ISO 11704-2 [45] (частично), принято AMC (2005) [50].

Неопределенность измерения (Measurement uncertainty) Параметр, который связан с результатом измерения и характеризует разброс значений, который можно обосновано приписать измеряемой величине.

Примечания.

1. Таким параметром может быть, например, стандартное отклонение (или кратное ему) или полуширина интервала, соответствующего установленному доверительному уровню.

2. Неопределенность измерения содержит, в общем случае, много составляющих. Некоторые из этих составляющих могут быть оценены на основании статистического распределения результатов серии измерений и охарактеризованы экспериментальными стандартными отклонениями. Другие составляющие, которые также могут быть охарактеризованы стандартными отклонениями, оценивают по предполагаемому распределению вероятности на основании опыта или другой информации.

3. Подразумевается, что результат измерения является наилучшей оценкой значения измеряемой величины и что все составляющие неопределенности, включая те, которые обусловлены систематическими факторами, например, составляющие, связанные с поправками и исходными эталонами, вносят вклад в разброс.

4. (добавлено). Если измеряемая величина определена как величина, присущая всему объекту, из которого отбирают пробу, то неопределенность отбора пробы является составной частью неопределенности измерения.

ISO GUM: B.2.18 (1993) [2].

Неопределенность отбора пробы (Sampling uncertainty) Часть суммарной неопределенности измерения, связанная с отбором пробы.

IUPAC (2005) [50].

Однородность, неоднородность (Homogeneity, heterogeneity)	Степень равномерности распределения свойства или компонента в некотором количестве материала. <i>Примечания.</i> 1. <i>Материал может быть однородным в отношении одного анализа или свойства, но неоднородным в отношении другого.</i> 2. <i>Степень неоднородности (противоположность однородности) является определяющим фактором погрешности отбора пробы.</i> IUPAC (1990) [46], AMC (2005) [50].
Отбор пробы (Sampling)	Процесс извлечения или составления пробы. <i>Примечание. При исследовании грунта к отбору пробы также относится выбор точек для измерений на месте в полевых условиях без извлечения материала (из ISO 11074-2).</i> ISO 11074-2 (1998) [45], ISO 3534-1 (1993) [9].
Отбор промежуточных проб (деление пробы) (Sub-sampling (sample division))	Процесс отбора одной или нескольких промежуточных проб из первичной пробы. ISO 11074-2 (1998) [50].
Отборщик проб (Sampler)	Лицо (или группа лиц), выполняющее процедуры отбора пробы в точке отбора пробы. <i>Примечание: Термин "отборщик проб" не относится к инструменту, используемому для отбора пробы, т.е. к "устройству для отбора пробы".</i> Адаптировано по ISO 11074-2 (1998) [45].
Первичная проба (Primary sample)	Совокупность одного или нескольких инкрементов или единиц, первоначально отобранных из объекта. <i>Примечание. В данном случае термин "первичная" относится не к качеству пробы, а к тому факту, что проба была отобрана на самой ранней стадии измерения.</i> IUPAC (1990) [46], AMC (2005) [50].

Место отбора пробы (Sampling location)	Место, в пределах которого происходит отбор пробы из целевого объекта. Так могут называть место, в пределах которого отбирают двойные (повторные) пробы в определенных <u>точках отбора пробы</u> .
План отбора пробы (Sampling plan)	Предварительно установленная процедура выбора, извлечения, хранения, транспортирования и подготовки порций, извлекаемых из совокупности в качестве проб. IUPAC (1990) [46], ISO 11074-2 (1998) [45], AMC (2005) [50].
Погрешность результата (Error of result)	Результат испытания минус принятое опорное значение (характеристики). <i>Примечание. Погрешность является суммой случайных погрешностей и систематических погрешностей.</i> ISO 3534-1: 3.8 (1993) [9]
Подготовка пробы (Sample preparation)	Совокупность операций с материалом, таких как измельчение, смешивание, деление и т.д., необходимых для превращения объединенной пробы материала или пробы большого объема в <u>лабораторную</u> или <u>тестовую</u> пробу. <i>Примечание. Подготовка пробы, насколько это возможно, не должна влиять на ее репрезентативность по отношению к совокупности, из которой она была отобрана.</i> Адаптировано по ISO 3534-1: 4.30 (1993) [9].
Правильность (Trueness)	Близость совпадения между средним значением, полученным из большого числа результатов испытаний, и принятым опорным значением. <i>Примечания.</i> 1. Меру правильности обычно выражают через смещение. 2. Раньше правильность называли "точностью среднего значения". <i>Употреблять этот термин не рекомендуется.</i> ISO 3534-1: 3.12 (1993) [9]
Предварительная обработка пробы (Sample pre-treatment)	Общее название всех процедур, используемых для приведения пробы к определенному состоянию, которое обеспечивает возможность последующего исследования, анализа или длительного хранения. Адаптировано по ISO 11074-2: 6.1 (1998) [45].

Прецизионность (Precision)	Близость совпадения между независимыми результатами испытаний, полученными при определенных принятых условиях. <i>Примечания.</i> 1. Прецизионность зависит только от распределения случайных погрешностей и не связана с истинным значением или заданным значением. 2. Степень прецизионности обычно выражают через показатели рассеяния и вычисляют как стандартное отклонение результатов испытания. Меньшей прецизионности соответствует большее стандартное отклонение. 3. "Независимые результаты испытаний" – это результаты, полученные таким образом, что отсутствует влияние предыдущих результатов, полученных на том же или аналогичном объекте испытаний. Количественные меры прецизионности существенно зависят от принятых условий. Условия сходимости и воспроизводимости являются крайними вариантами принятых условий. ISO 3534-1: 3.14 (1993) [9]
Прецизионность отбора пробы (Sampling precision)	Часть суммарной <u>прецизионности</u> измерения, связанная с отбором пробы. AMC (2005) [50].
Проба (Sample)	Порция материала, отобранная из большего количества материала. IUPAC (1990) [46], ISO 11074-2 (1998) [45], AMC (2005) [50].
Промежуточная проба (Sub-sample)	Проба, отбираемая из первичной пробы. <i>Примечания.</i> 1. Ее можно отбирать тем же методом, что и первичную пробу, но это необязательно. 2. При отборе проб материалов промежуточную пробу часто получают путем деления первичной пробы. Полученную таким образом промежуточную пробу называют также "разделенной пробой". ISO 3534-1: 4.10 (1993) [9].
Размер пробы (Sample size)	Число элементов или количество материала, образующее пробу. ISO 11074-2: 4.26 (1998) [45], ISO 7002: A.40 (1986) [48].

Репрезентативная проба (Representative sample)	Проба, полученная согласно плана отбору пробы, которая, как можно предполагать, <u>адекватно</u> отражает исследуемые свойства генеральной совокупности. IUPAC (1990 [46], ISO 11074-2: 1.9 (1998), АМС (2005) [50].
Систематическая погрешность результата (Systematic error of result)	Составляющая погрешности, которая в ходе получения результатов испытаний для одной и той же характеристики остается постоянной или изменяется предсказуемым образом. <i>Примечание. Систематические погрешности и их причины могут быть известны или неизвестны.</i> ISO 3534-1: 3.10 (1993) [9].
Систематический отбор проб (Systematic sampling)	Отбор проб каким-либо <u>систематическим методом</u>. ISO 3534-1: 4.15 (1993) [9], ISO 110745-2 [45].
Случайная погрешность результата (Random error of result)	Составляющая погрешности, которая в ходе получения результатов испытаний для одной и той же характеристики изменяется непредсказуемым образом. <i>Примечание. Случайную погрешность невозможно скорректировать.</i> ISO 3534-1: 3.9 (1993) [9].
Случайная проба (выборка) (Random sample)	Выборка n элементов, сформированная таким образом, что каждая из возможных комбинаций n элементов имеет определенную вероятность быть отобранной. ISO 3534-1: 4.8 (1993) [9].

Случайный отбор проб; простой случайный отбор проб (Random sampling; simple random sampling)	Отбор n элементов из совокупности N элементов, выполняемый таким образом, что каждая из возможных комбинаций n элементов имеет одинаковую вероятность быть отобранной. <i>Примечания:</i> 1. Случайный отбор не может быть заменен обычным бессистемным или кажущимся бесцельным отбором; такие процедуры обычно недостаточны для обеспечения рандомизации. 2. Выражение "случайный отбор" также применяется к отбору проб из насыпных или сплошных материалов, но его значение требует конкретного определения для каждого применения. ISO 7002: A.34 (1986) [48].
Смещение (Bias)	Разность между математическим ожиданием результата исследования и принятым опорным значением. <i>Примечание.</i> В отличие от случайной погрешности, смещение является мерой суммарной систематической погрешности. Могут иметь место один или несколько составляющих систематической погрешности, вносящих вклад в смещение. Более высокое систематическое отличие от принятого опорного значения выражается более высоким значением смещения. ISO 3534-1: 1.13 (1993) [9]
Смещение при отборе пробы (Sampling bias)	Часть суммарного смещения результата измерения, связанная с отбором пробы. AMC (2005) [50].
Соответствие назначению (поставленной задаче, поставленной цели) (Fitness for purpose)	Степень, в которой данные, полученные в процессе измерения, дают пользователю возможность принимать технически и административно правильные решения для заявленной цели. <i>Примечание.</i> Определение в применении к аналитическим измерениям. Thompson, Ramsey (1995) [24]

Составная проба (также усредненная и совокупная проба) (Composite sample (also average and aggregate))	Два или более инкрементов/промежуточных проб, смешиваемые соответствующими порциями дискретно или непрерывно (смешанная составная проба), из которой можно получить среднее значение требуемой характеристики. ISO 11074-2: 3.10 (1998) [45], АМС (2005) [50]
Тестовая порция (Test portion)	Порция материала, размер которой позволяет измерить концентрацию или другое требуемое свойство, извлеченная из тестовой пробы. IUPAC (1990) [46], ISO 11074-2: 3.17 (1998) [45], АМС (2005) [50].
Тестовая проба (Test sample)	Проба, которая приготовлена из лабораторной пробы и из которой отбирают тестовые порции для испытаний или анализа. IUPAC (1990) [46], ISO 11074-2: 3.16 (1998) [45], АМС (2005) [50].
Точка отбора пробы (Sampling point)	Определенное место, расположенное в пределах <u>места отбора пробы</u>, где происходит отбор пробы. Так могут называть конкретные <u>точки</u>, где отбирают двойные (повторные) пробы в пределах места отбора пробы. <i>Примечание. Точность, с которой устанавливают расположение точек отбора пробы в пространстве и во времени, зависит от метода исследования. Расположение точек отбора двойных проб отражает указанную точность.</i>
Точность (Accuracy)	Близость совпадения между результатом испытания и принятым опорным значением. <i>Примечание. Термин "точность" в применении к совокупности результатов исследований охватывает сочетание случайных составляющих и общей систематической погрешности или смещения.</i> ISO 3534-1: 3.11 (1993) [9]

Целевой объект (Sampling target)	Часть материала по состоянию на определенное время, которую должна представлять проба. <i>Примечания.</i> 1. Целевой объект должен быть определен до составления плана отбора пробы. 2. Целевой объект может быть установлен нормативными документами или правилами (например, размер партии). 3. Если нужно определить свойства и характеристики (например, химический состав) для некоторого участка местности или периода времени, то этот участок или период можно считать целевым объектом. АМС (2005) [50].
Эталонный целевой объект (Reference sampling target)	Объект, который для отбора проб является аналогом стандартного образца или аттестованного стандартного образца (в химическом анализе). <i>Примечание.</i> Целевой объект, для которого концентрация одного или нескольких элементов точно охарактеризованы с точки зрения изменчивости в пространстве и времени. Для отбора проб является аналогом стандартного образца или аттестованного стандартного образца (в химическом анализе) (примечание адаптировано по проекту рекомендаций IUPAC (2003); стандартный образец и аттестованный стандартный образец первоначально определены в руководстве ISO Guide 30:1992). Thompson, Ramsey (1995) [24].

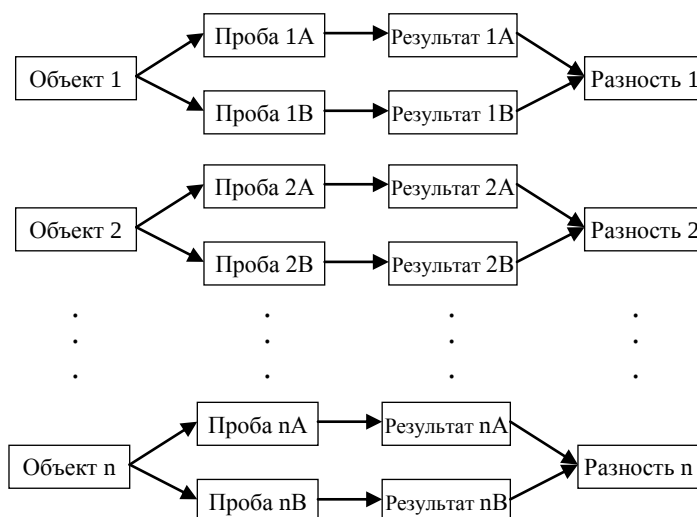
Приложение С. Полезные статистические процедуры

С.1 Оценивание смещения между двумя методами отбора пробы с помощью спаренных проб

Метод спаренных проб состоит в том, что из каждого из n объектов (желательно $n > 20$) отбирают по одной пробе в соответствии с каждым из двух рассматриваемых протоколов. Этот метод особенно подходит для сравнения нового предлагаемого протокола с уже применяемым, но его можно также использовать и в других случаях. Для каждого протокола процедура отбора пробы должна быть каким-то образом рандомизирована, например, за счет начала отбора инкрементов в случайно выбранном месте в пределах целевого объекта и ориентации сетки отбора в случайном направлении. Отобранные пробы анализируют в рандомизированных условиях сходимости, чтобы устранить аналитическое смещение.

План, показанный ниже на рис. С1.1, обеспечивает минимум дополнительной работы на каждом объекте, так что эксперимент можно провести при небольших затратах, не прерывая регулярный отбор проб. Результат исследования будет достоверным, поскольку его получают по данным, собранным на типичных, но разных объектах. Следовательно, он будет представлять среднее смещение между результатами для двух протоколов, а не смещение, полученное для одного объекта, которое может оказаться нетипичным.

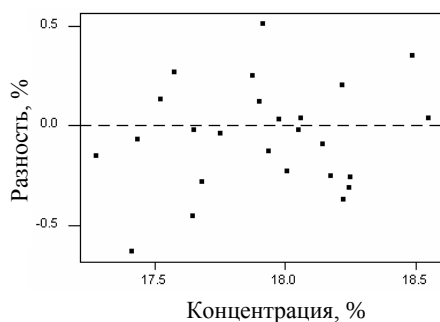
Рисунок С1.1. План эксперимента по оценке смещения между двумя методами отбора пробы



План эксперимента по оценке смещения между двумя методами отбора пробы А и В путем отбора спаренных проб на каждом объекте.

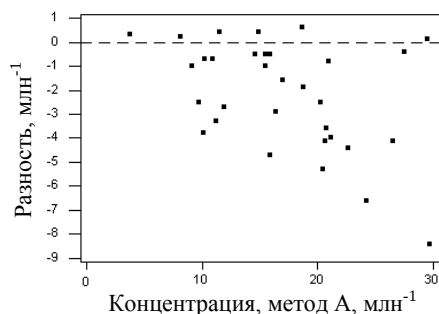
На первом этапе рассмотрения результатов проверяют, зависят ли парные разности от концентрации аналита. Это особенно вероятно в тех случаях, когда значения концентрации в разных объектах существенно различаются между собой. Визуально это можно оценить с помощью диаграммы разброса данных. Если такой зависимости нет, оценкой смещения является среднее, с учетом знака, значение парных разностей, и это среднее значение можно проверить на значимость отличия от нуля обычным образом. В показанном на рис. С1.2 примере отсутствует явная значимая зависимость между разностью, с учетом знака, и концентрацией, а смещение между двумя методами несущественно отличается от нуля по t -критерию для двух проб при доверительном уровне 95 %. Там, где есть явное смещение, которое зависит от концентрации, как на рис. С1.3, оно должно быть выражено как функция концентрации. В представленном здесь случае имеется доказательство (полученное методом функционального соотношения [40]) наличия значимого знакопеременного смещения, характер зависимости для которого можно выразить уравнением: Результат (В) = Результат (А) $\times$ 1,2.

Рисунок С1.2. Значимое смещение и зависимость отсутствуют



Разность между результатами для двух методов отбора пробы, примененных к 25 объектам, как функция концентрации. Здесь нет значимого смещения и признаков зависимости смещения от концентрации.

Рисунок С1.3. Значимое смещение и зависимость присутствуют



Разность между результатами для двух методов отбора пробы, примененных к 33 объектам, как функция концентрации. Здесь присутствует значимое смещение (поскольку 27 из 33 результатов отрицательные) и абсолютная величина смещения возрастает с увеличением концентрации.

С.2 Дополнительное описание погрешностей отбора пробы в теории отбора пробы

С2.1 Погрешность присвоения веса (SWE) является особым видом погрешности. Она возникает, например, когда партия (целевой объект) состоит из частей разного размера, а среднюю концентрацию оценивают как простое среднее значение без учета размера частей партии. Правильно было бы рассчитывать средневзвешенное значение, используя в качестве весов размеры частей партии. При анализе подвижной среды погрешность присвоения веса возникает тогда, когда расход среды меняется, но это не учитывают при вычислении среднего значения; в этом случае значения расхода нужно регистрировать одновременно с отбором проб и использовать их как веса при вычислении среднего значения. Другой вариант – применять пробоотборное устройство, которое отбирает пробу так, что ее размер пропорционален расходу, и использовать размеры проб как веса при расчете среднего значения. Следует отметить, что если составную пробу формируют из отдельных проб, то нужно применять пропорциональный отбор проб, в противном случае погрешность присвоения веса будет возникать в составной пробе.

С2.2 Погрешность группирования и сегрегации (GSE) – это второй вид погрешности из "погрешностей на малом масштабе". Она связана с тем, что пробу обычно отбирают не отдельными фрагментами, а как группу фрагментов. Если в материале имеет место сегрегация, это приводит к появлению такого рода погрешности. Эту погрешность обычно не оценивают. Ги показал, однако, что если отбор проб выполнять правильно, то GSE будет меньше или как максимум равна фундаментальной погрешности отбора пробы (FSE).

С2.3 Погрешность выбора точки (PSE). Когда среднее значение для непрерывного объекта (например, технологического потока, реки, загрязненного места и т.д.) оценивают путем использования дискретных проб, то неопределенность среднего значения зависит от стратегии отбора пробы, поскольку результаты обычно являются *автокоррелированными*. Эту погрешность называют погрешностью выбора точки (PSE), и она зависит от стратегии отбора пробы. Существуют три основные стратегии отбора проб (см. рис. С2.1):

- 1) **Случайный отбор проб.** Время и расположение точек отбора пробы распределены по объекту случайным образом.

2) **Стратифицированный (случайный) отбор проб.** Объект сначала делят на N частей равного размера, а внутри каждой части точки отбора пробы устанавливают случайным образом.

3) **Систематический (стратифицированный) отбор проб.** Все N точек отбора проб расположены на равном расстоянии друг от друга (одномерный случай) или по фиксированной симметричной схеме (для объектов, которые с точки зрения отбора пробы имеют два или более измерений).

Оценка стандартного отклонения среднего значения для объекта

Случайный отбор проб: $s(a_L) = \frac{s_p}{\sqrt{N}}$

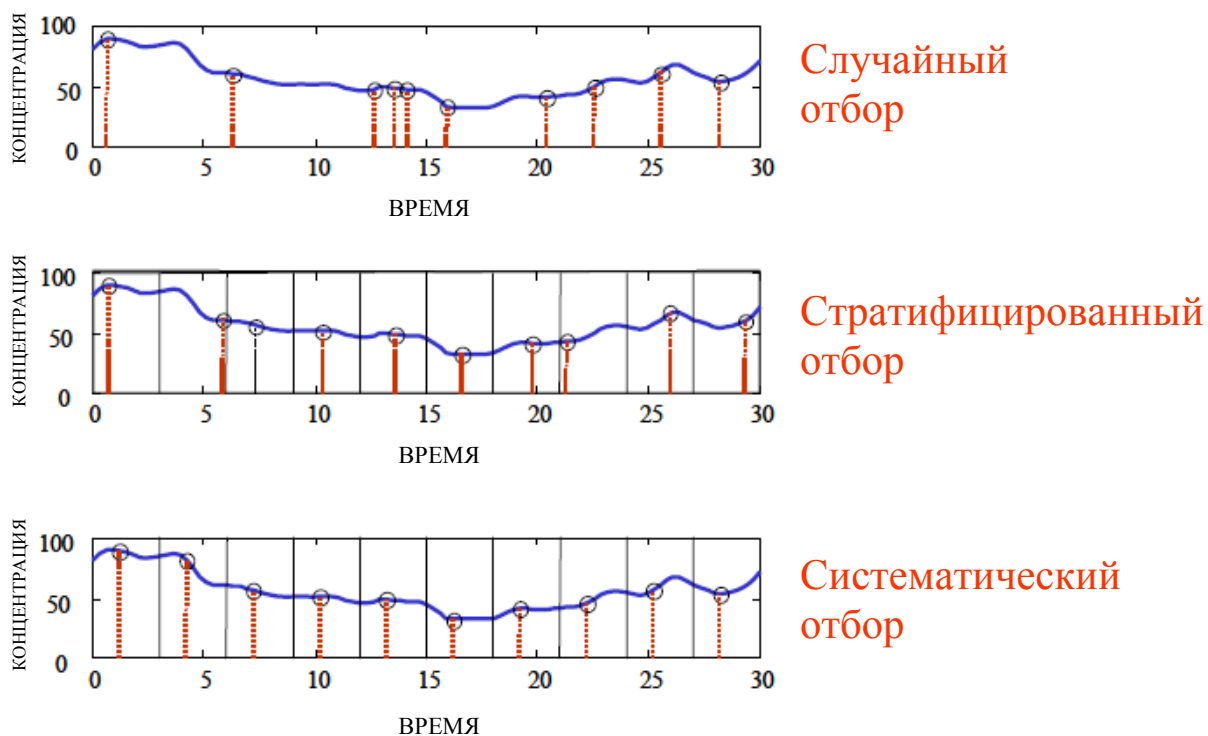
Стратифицированный отбор проб: $s(a_L) = \frac{s_{strat}}{\sqrt{N}}$

Систематический отбор проб: $s(a_L) = \frac{s_{sys}}{\sqrt{N}}$

s_{strat} и s_{sys} – оценки стандартного отклонения, полученные с учетом автокорреляции.

Обычно имеет место соотношение $s_p > s_{strat} > s_{sys}$, исключая тот случай систематического отбора проб, когда частота отбора пробы кратна частоте процесса. Такой вариант систематического отбора проб является наихудшим, и здесь среднее значение может оказаться смещенным.

Рисунок С2.1. Стратегии отбора пробы



Отбор десяти проб из объекта методами *случайного, стратифицированного* случайного и *систематического* стратифицированного отбора.

Оценка PSE

Неоднородность распределения в одномерном объекте можно охарактеризовать путем проведения вариографического эксперимента, т.е. из объекта отбирают N проб методом систематического отбора. N должно быть не меньше 30, желательно – от 60 до 100. Следует применить пропорциональный отбор из поперечного сечения потока, или, если это невозможно, (при отборе из больших потоков газа или жидкости), то нужно регистрировать расход во время отбора пробы. По полученным данным можно вычислить экспериментальную неоднородность h_i как относительное отклонение от среднего значения для партии (или целевого объекта). Если были отобраны и проанализированы (результат анализа обозначен a_i) N проб размером M_i (M_i также может быть расходом, если нельзя было выполнить пропорциональный отбор проб), тогда

$$h_i = \frac{a_i - a_L}{a_L} \frac{M_i}{M} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

где a_L – средневзвешенное значение для партии:

$$a_L = \frac{\sum M_i a_i}{\sum M_i} = \frac{1}{N} \sum \left(\frac{M_i}{M} \right) a_i$$

Стандартное отклонение неоднородности h равно *относительному стандартному отклонению* для объекта или процесса, s_p .

Чтобы охарактеризовать изменчивость процесса, по неоднородностям вычисляют экспериментальную вариограмму:

$$V_j = \frac{1}{2(N-j)} \sum_{i=1}^{N-j} (h_{i+j} - h_i)^2, \quad j = 1, 2, \dots, \frac{N}{2}$$

Для того чтобы оценить PSE для различных стратегий отбора пробы, вариограмму нужно проинтегрировать. Ги использовал устойчивое численное интегрирование.

С.3 Источники программного обеспечения для вычислений

Классический дисперсионный анализ (ANOVA) доступен в электронных таблицах общего назначения в варианте одностороннего ANOVA. В большинстве электронных таблиц также реализованы F-тест и другие стандартные статистические тесты для нормального распределения

Программы для робастных статистических методов в целом и для робастного ANOVA, в частности, доступны на странице Комитета по аналитическим методам (AMC) сайта Королевского химического общества (RSC):

<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp>

Тесты на выбросы (например, Граббса или Диксона) в целом менее доступны, как и программное обеспечение для метода размахов. Метод размахов, однако, можно сравнительно просто реализовать с помощью функций максимума и минимума в электронных таблицах.

Некоторые расчеты (представленные в разделе 7 приложения A3) можно легко выполнить с помощью стандартных электронных таблиц. Пример можно скачать по ссылке:

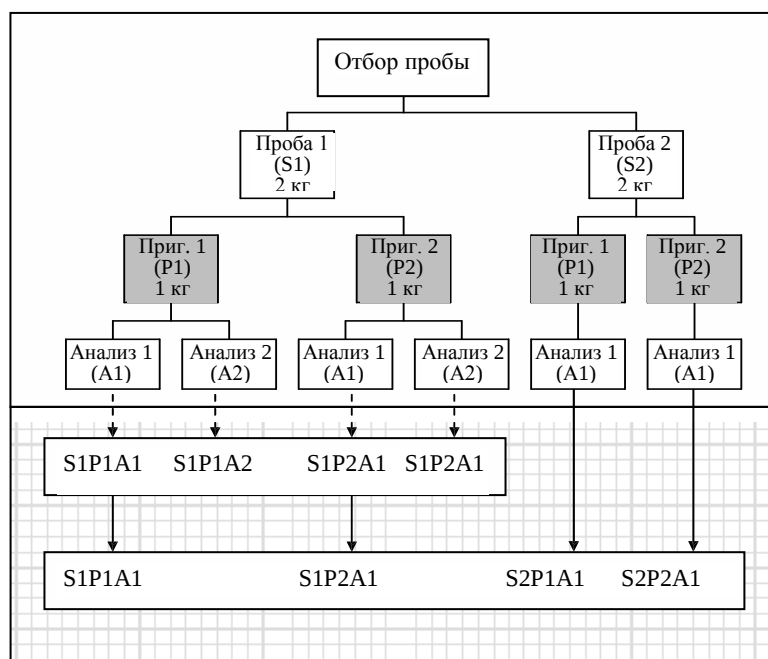
<http://team.sp.se/analyiskvalitet/sampling/default.aspx>.

Приложение D. Альтернативные планы эксперимента для эмпирической оценки неопределенности

1 Многоуровневые планы для оценки влияния других факторов

Согласно общему сбалансированному плану для эмпирической оценки неопределенности (рис. 2), неопределенность от физической подготовки пробы включена в оценку составляющей от этапа отбора пробы. Альтернативный план эксперимента (рис. D.1) позволяет отдельно оценить неопределенность от этого источника (s_{prep}). Из обеих первичных проб готовят по отдельности по две промежуточные пробы (серые прямоугольники на рис. D.1). Из этих промежуточных проб отбирают двойные тестовые порции, чтобы можно было также оценить аналитическую составляющую. Для разделения всех этих источников дисперсии можно использовать стандартный робастный ANOVA (рис. A1.2 и Приложение C3) путем выбора двух различных подмножеств данных из четырех измерений, показанных на рис. D.1. Все подробности применения этого плана к отбору проб пищевых продуктов приведены в работе [30].

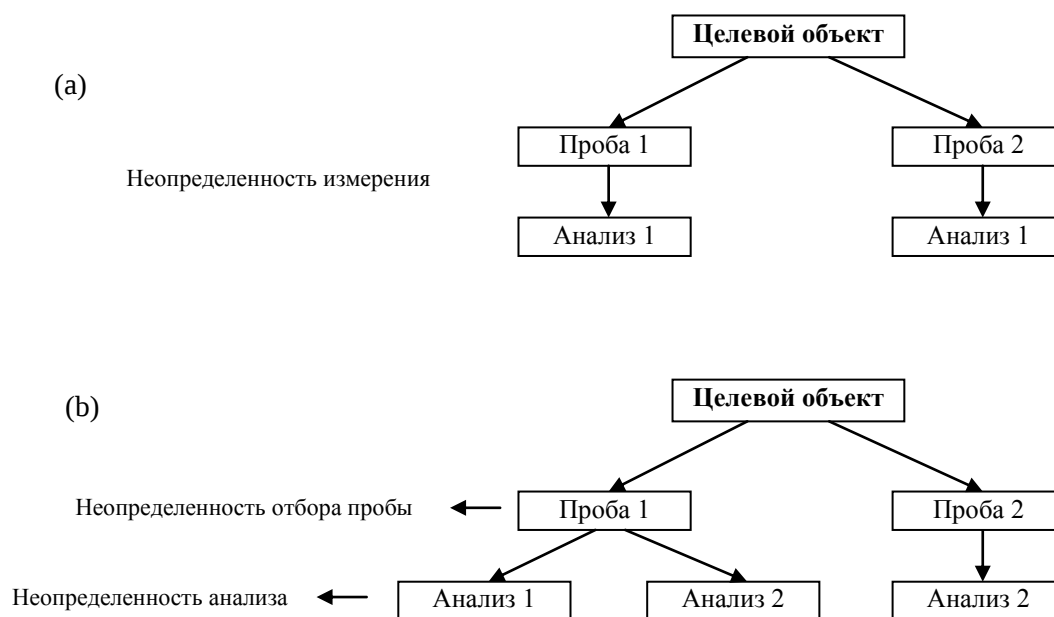
Рисунок D.1. План эксперимента, используемый для оценки неопределенности от подготовки пробы, а также неопределенности от отбора проб и анализа



* Верхняя часть изображает трехуровневый несбалансированный план эксперимента. Дополнительный уровень в этом плане эксперимента, требуемый для оценки s_{prep} , показан серыми прямоугольниками. В нижней части (с сетчатым фоном) показано группирование данных, необходимое для применения ANOVA с целью получения оценок s_{samp} , s_{prep} и s_{anal} , т.е. статистический план. Рисунок взят из работы [30] с разрешения Королевского химического общества.

2 Упрощенные и несбалансированные планы, позволяющие уменьшить затраты

Рисунок D.2. Два упрощенных плана, альтернативные полному сбалансированному плану (рис. 2), которые можно применить для уменьшения затрат на оценивание неопределенности измерения с применением эмпирического подхода: (a) упрощенный сбалансированный план и (b) несбалансированный план



В упрощенном плане (рис. D.2a) есть те же повторные пробы, что и в полном сбалансированном плане (рис. 2), но отсутствуют повторные химические анализы. Этот план позволяет оценить суммарную неопределенность измерения, но не значения составляющих неопределенности от отбора пробы и анализа. Если нужно знать эти составляющие, то аналитическую неопределенность можно оценить независимо в лаборатории, вычесть ее из суммарной неопределенности и получить отдельно оценку неопределенности отбора пробы с помощью уравнения 1. Основное преимущество этого плана состоит в том, что затраты на анализ при его реализации будут вдвое меньше, чем это требуется для выполнения полного сбалансированного плана при таком же числе двойных проб. В качестве альтернативы можно взять удвоенное число двойных проб из удвоенного числа объектов, чтобы повысить репрезентативность при тех же затратах на химический анализ.

Несбалансированный план (рис. D.2b) является промежуточным между указанными двумя планами – он включает только одно повторение анализа, выполняемое на одной из

двойных проб. Благодаря этому можно получить оценки составляющих неопределенности от отбора пробы и анализа, а также суммарной неопределенности измерения (с теми же оговорками, что приведены для полного сбалансированного плана в разделе 9.4.2). Затраты на анализ уменьшаются на 25 % по сравнению с затратами в случае полного сбалансированного плана. В этом случае число степеней свободы будет одним и тем же для оценок дисперсии анализа и отбора пробы, и это более эффективно с экономической точки зрения, чем дополнительные степени свободы для аналитической неопределенности в случае полного сбалансированного плана.

Данные, полученные при реализации обоих этих планов, можно обрабатывать с помощью классического ANOVA, используя различные пакеты программного обеспечения, содержащие электронные таблицы (приложении С3), однако робастный ANOVA для этого случая еще не разработан.

Приложение Е. Изменение неопределенности измерения с помощью расчетов по теории отбора пробы

Если в результате оценивания неопределенности от отбора пробы было установлено, что она не соответствует поставленной цели, то может возникнуть необходимость в изменении этой неопределенности. Рассчитать способы достижения нужного уровня неопределенности можно с помощью теории отбора пробы (раздел 10.2). Согласно различным теориям, дисперсия отбора пробы обратно пропорциональна массе отобранной пробы (см., например, уравнение 5). Из этого следует, что любое требуемое изменение неопределенности отбора пробы (от u_{sample1} до u_{sample2}) можно вычислить через изменение массы пробы (от m_{s1} до m_{s2}), используя соотношение:

$$m_{s2} = (u_{\text{samp1}}/u_{\text{samp2}})^2 m_{s1} \quad (\text{уравнение E1})$$

Этот подход можно продемонстрировать на примере определения содержания нитрата в салате (пример A1). Было установлено, что неопределенность отбора пробы не соответствует поставленной цели (методом, описанным в разделе 16.3), и расчет показал, что оптимальная неопределенность должна быть примерно в 2 раза меньше. Согласно уравнению E1, этого можно достичь за счет увеличения массы пробы в 4 раза (т.е. 2^2). Реализация результатов расчета путем увеличения числа головок салата с 10 до 40 на партию действительно привела в этом случае к предсказанному снижению неопределенности отбора пробы (в 1,80 раза, что статистически незначимо отличается от расчетного снижения в 2,0 раза) [38]. На практике такие расчеты не всегда успешны. В другом случае, когда определяли содержание влаги в масле, увеличение массы пробы m_s в 14 раз должно было привести к уменьшению u_{samp} в 3,7 раза. Эксперимент показал, что реально такое увеличение массы пробы позволило улучшить результат всего лишь в 1,3 раза. Неправильный результат, полученный с помощью этой модели для изменения неопределенности отбора пробы, был, вероятно, обусловлен природой неоднородности аналита в данном конкретном материале [51].

Приложение F. Литература

1. Ellison S L R, Roesslein M, Williams A (eds) (2000) Eurachem/CITAC Guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Eurachem, 2nd edition, ISBN 0 948926 15 5. Available from the Eurachem secretariat, or from LGC Limited (London).
2. *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM). Geneva (2nd printing 1995).
3. Ellison S L R, Roesslein M, Williams A (eds) (1995) Eurachem Guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Eurachem, 1st edition.
4. Analytical Methods Committee (1995) Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science. *Analyst*, 120, 2303-2308.
5. ISO/TS 21748:2004 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO, Geneva.
6. Gy P M (1979) *Sampling of Particulate Materials – Theory and Practice*. Elsevier, Amsterdam, 431 pp.
7. Codex (2004) General Guidelines on Sampling. CAC/GL-2004 (http://www.codexalimentarius.net/download/standards/10141/CXG_050e.pdf).
8. Nordtest (2007) Uncertainty from sampling. A Nordtest handbook for sampling planners and sampling quality assurance and uncertainty estimation. NT tec 604/TR604 (www.nordicinnovation.net).
9. ISO 3534-1:1993 Statistics – Vocabulary and Symbols, International Organization for Standardization, Geneva.
10. Ramsey M H, Squire S, Gardner M J (1999) Synthetic reference sampling target for the estimation of measurement uncertainty. *Analyst*, 124 (11), 1701-1706.
11. Ramsey M H (1998) Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 97-104.
12. Lyn J A et al The duplicate method of uncertainty estimation: are 8 targets enough? *Analyst*, 132 (11), 1147-52.

13. De Zorzi et al (2002) A practical approach to assessment of sampling uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance*, 7, 182-188.
14. Kurfurst U et al. (2004) Estimation of measurement uncertainty by budget approach for heavy metal content in soils under different land use. *Accreditation and Quality Assurance*, 9, 64-75.
15. Minkkinen P (2004) Practical applications of sampling theory. *Chemometric and Intelligent Lab. Systems*, 74, 85-94.
16. Gy P M (1998) *Sampling for Analytical Purposes*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
17. Gy P M (1992) *Sampling of Heterogeneous and Dynamic Materials Systems*, Elsevier, Amsterdam.
18. Gy P M (2004) Proceedings of First World Conference on Sampling and Blending. Special Issue of *Chemometrics and Intelligent Lab. Systems*, 74, 7-70.
19. Pitard F F (1993) *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. CRC Press, Boca Raton, 2nd edition.
20. Smith P L (2001) *A Primer for Sampling Solids, Liquids and Gases – Based on Seven Sampling Errors of Pierre Gy*. ASA SIAM, USA.
21. Ramsey M H (1993) Sampling and analytical quality control (SAX) for improved error estimation in the estimation in the measurement of heavy metals in environment, using robust analysis of variance. *Applied Geochemistry*, 2, 149-153.
22. Nordest Sampler Certification, Version 1-0, Nordic Information Centre (2005).
23. Thompson M, Wood R (1995) Harmonised guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories. *Pure and Applied Chemistry*, 67, 649-666.
24. Thompson M, Ramsey M H (1995) Quality concepts and practice applied to sampling – an exploratory study. *Analyst*, 120, 261-270.
25. Magnusson B et al (2003) *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty*. NORDTEST Report TR 537 (project 1589-02). Can be obtained from www.Nordicinnovation.net/nordtest.cfm under link Rapporteur.
26. Ramsey M H, Squire S, Gardner M J (1999) Synthetic reference sampling target for the estimation of measurement uncertainty. *Analyst*, 124 (11), 1701-1706.

27. Thompson M, Coles B J, Douglas J K (2002) Quality control of sampling: proof of concept. *Analyst*, 127, 174-177.
28. Farrington D et al (2004) A pilot study of routine quality control of sampling by SAD method, applied to packaged and bulk foods. *Analyst*, 129, 359-363.
29. Codex (2004) Guidelines on measurement uncertainty CAC/GL.
30. Lyn J A et al. (2003) Measurement uncertainty from physical sample preparation: estimation including systematic error. *Analyst*, 128 (11), 1391-1398.
31. *Uncertainty and Assessment of Compliance* Eurachem (готовится к печати) ^{*}.
32. *Measurement Uncertainty and Conformance Testing: Risk Analysis. Joint Committee on General Metrology, Working Group 1/Subcommittee 3* (готовится к печати) [†].
33. Ramsey M H, Thompson M, Hale M (1992) Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. *Journal of Geochemical Exploration*, 44, 23-36.
34. Thompson M, Fearn T (1996) What exactly is fitness for purpose in analytical measurement? *Analyst*, 121, 275-278.
35. Commission Regulation (EC) No 563/2002 of 2 April 2002 amending Regulation (EC) No 466/2001 Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, Official Journal of the European Communities, L 86/5 to L 86/6.
36. European Directive 79/700/EEC. OJ L 207, 15.8.1979, p.26.
37. Ramsey M H, Lyn J A, Wood A (2001) Optimized uncertainty at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose in food analysis. *Analyst*, 126, 1777-1783.
38. Lyn J A et al (2007) Modifying uncertainty from sampling to achieve fitness for purpose: a case study on nitrate in lettuce. *Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement*, 12, 67-74.

^{*} Руководство Eurachem "Use of uncertainty information in compliance assessment" опубликовано в 2007 г. (прим. редактора перевода)

[†] Опубликовано как "Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment" JCGM 106:2012 (прим. редактора перевода)

39. Thompson M, Walsh J N A (1989) *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Blackie, Glasgow.
40. Analytical Methods Committee (2002) Technical Brief No. 10, Royal Society of Chemistry, London.
41. Ramsey M H, Taylor P D, Lee J C (2002) Optimized contamination land investigation at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose. *Journal of Environmental Monitoring*, 4 (5), 809-814.
42. Lee J C, Ramsey M H (2001) Modelling measurement uncertainty as a function of concentration: an example from a contaminated land investigation. *Analyst*, 126 (10), 1784-1791.
43. Ramsey M H, Argyraki A (1997) Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *Science of the Total Environment*, 198, 243-257.
44. Dahinden R, Desaulles A (1994) Die Vergleich von Schwermetallanalysen in Bodenproben von Dauerbeobachtungsflächen, Eingenossische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene. Liebefeld, Switzerland, p. 27.
45. ISO 11074-2:1998 Soil Quality – Vocabulary. Part 2: Terms and definitions related to sampling, International Organization for Standardization, Geneva.
46. IUPAC (1990) Nomenclature for sampling in analytical chemistry (Recommendations 1990), prepared for publication by Horwitz W, *Pure and Applied Chemistry*, 62, 1193-1208.
47. ISO 78-2:1999 Chemistry – Layouts for Standards – Part 2: Methods of Chemical Analysis.
48. ISO 7002:1986 Agricultural food products – Layout for standard method of sampling from a lot, First Edition, International Organization for Standardization, Geneva.
49. IUPAC (2005) Terminology in Soil Sampling (IUPAC Recommendations 2005), prepared for publication by De Zorzi P et al., *Pure and Applied Chemistry*, 77 (5), 827-841.
50. AMC (2005) Analytical Methods Committee Technical Brief No. 19. Terminology – the key to understanding analytical science. Part 2: Sampling and sample preparation (http://www.rsc.org/images/brief19_tcm18-25963.pdf).
51. Lyn et al (2005), Two stage application of the OU method: a practical assessment, *Analyst*, 130, 1271-1279.

