

УДК 001.4:389/1

ОЦІНЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОХИБКИ ПРИ КОНТРОЛІ ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРИ

© Василь Друзюк, Ігор Сидорко, 2002

Львівський державний центр стандартизації, метрології та сертифікації Держстандарту України,
вул. Кн. Романа, 38, 79005, Львів, Україна

*Розглянуто методологію контролю точності результатів аналізів
при контролі забруднення атмосфери.*

*Rассмотрена методология контроля точности результатов анализов
при контроле загрязнения атмосферы.*

*Considered analyses results exactness control methodology attached
to atmosphere contamination control.*

Сучасний стан довкілля свідчить про те, що екологічні проблеми зумовлені двома основними факторами: надмірним використанням природних ресурсів, що знижує продуктивність біосфери, та забрудненням, яке загрожує всьому живому, насамперед людині.

Закон України "Про охорону навколишнього природного середовища" називає основним заходом, що поєднує екологічні інтереси й здоров'я людей, екологічні стандарти та нормативи.

Державні стандарти визначають поняття й терміни, режим використання та охорони природних ресурсів, методи контролю за станом навколишнього природного середовища, вимоги до запобігання шкідливої дії забрудненого природного середовища на здоров'я людей та інші питання, які пов'язані з охороною довкілля й використанням природних ресурсів.

Відомо, що в Україні виробляється 5% світового обсягу мінеральних ресурсів. Незважаючи на економічну депресію останніх років, кількість забруднень, що припадає на 1 м² площі в Україні, вища в 6,5 раза, ніж у США, і в 3,2 раза, ніж у Європейському економічному союзі. Ось чому саме в Україні слід і можна вирішувати принципові завдання у системі "навколишнє середовище – здоров'я населення" [1].

Стандарти серії ISO 14000 [2;3], що орієнтовані на керування довкіллям, передбачають екологічний моніторинг. З огляду на чинні нормативні документи сьогодні постає проблема забезпечення єдності вимірювань в Україні кількісних характеристик забруднення. Україна межує з багатьма країнами, тому методики та оцінка результатів вимірювань повинні бути

гармонізованими передовсім з країнами-сусідами. Одержані в Україні результати спостереження повинні відповідати вимогам якості результатів вимірювань, а саме точності, відтворюваності та збіжності.

Специфічність кількісного хімічного аналізу як вимірвального процесу, межі використання певних методів контролю вимагає для оцінки реальної якості всієї сукупності вимірювань, які виконуються аналітичною лабораторією, використовувати різні види контролю: внутрішньолабораторного контролю, який передбачає оперативний та статистичний контроль точності результатів поточних вимірювань, зовнішнього, формами реалізації якого є пасивний і активний контроль якості роботи лабораторії загалом [4].

Оцінка діючих в аналітичній практиці алгоритмів контролю точності результатів кількісного хімічного аналізу вимагає такого їх покращання, яке б передбачало розробку обґрунтованих підходів для забезпечення потрібної єдності вимірювань.

Для оцінки характеристик похибки вимірювань у такому разі можна скористатися методами статистичної оцінки за вибірковими показниками. Контролюючи результати кількісного хімічного аналізу, необхідно використовувати спеціальні засоби – зразки для контролю. Точність атестації цих засобів, їх відповідність вимірюваному об'єкту, структура похибки вимірювань повинні враховуватись при обчисленні нормативів контролю [5].

Статистичний контроль точності вимірювань за кількісною ознакою може бути виконаний за складовими похибки вимірювань: на основі контролю

випадкової складової (контроль відтворюваності вимірювань) і контролю систематичної складової (контроль правильності вимірювань, якщо немає підгрунтя вважати, що прийнятий вид розподілу похибки змінюється). За кількісною ознакою може бути також здійснений контроль збіжності вимірювань. Контроль правильності вимірювань передбачає використання спеціальних зразків (стандартні зразки чи атестовані суміші), контроль відтворюваності й збіжності може бути виконаний із застосуванням стандартних зразків або робочих проб (тестів).

Організація статистичного контролю за кількісною ознакою можлива за умови, що встановлені норми для показників якості вимірювань. Для показників відтворюваності прийнята норма характеристики випадкової складової похибки $\sigma(\dot{\Delta})_H$, для показника правильності – норма характеристики систематичної складової похибки $\Delta_{с,н}$, для показника збіжності – відповідно $\sigma_{з,н}$. Якщо норма похибки вимірювання задається у вигляді допустимого значення характеристики похибки Δ_d , то величини $\Delta_{с,н}$, $\sigma(\dot{\Delta})_H$, $\sigma_{з,н}$ можна знайти, користуючись співвідношенням

$$\begin{aligned} \gamma &= \Delta_d / \Delta_c; \quad \Delta_{с,н} = \gamma \Delta_c; \quad \sigma(\dot{\Delta})_H = \gamma \sigma(\dot{\Delta}); \\ \sigma_{з,н} &= \gamma \sigma_{з,х}, \end{aligned} \quad (1)$$

де Δ , Δ_c , $\sigma(\dot{\Delta})$, $\sigma_{з,х}$ встановлюють на стадії дослідження цього методу вимірювання, наприклад, при атестації методики виконання вимірювань. За норматив при статистичному контролі за кількісною ознакою приймають граничне значення контрольованого показника якості вимірювань у вибірці n контрольних вимірювань.

На рисунку подана схема контролю правильності за кількісною ознакою. Як показано на рисунку, алгоритм контролю правильності має таку послідовність:

1. Визначають загальну кількість N результатів вимірювань робочих проб.

2. Встановлюють відношення, $Z = \frac{\Delta_c}{\sigma(\dot{\Delta})}$, яке ха-

рактеризує структуру похибки вимірювань, а також $\gamma = \Delta_{с,н} / \Delta_c$, яке характеризує запас точності методу виконання вимірювань щодо потрібної.

3. Задають величини достовірності статистичного контролю α та β .

4. Установлюють об'єм вибірки контрольних вимірювань n і норматив статистичного контролю – приймальне число Z .

Об'єм вибірки n ($n \leq M$) і норматив контролю знаходять, розв'язуючи систему рівнянь:

$$\begin{aligned} \alpha &= F(-Z' + k') + F(-Z' - k'); \\ 1 - \beta &= F(-Z' + k) + F(-Z' - k), \end{aligned} \quad (2)$$

де

$$Z' = \frac{Z}{\sigma(\dot{\Delta})/\sqrt{n}}; \quad k = \frac{\Delta_{с,н}}{\sigma(\dot{\Delta})/\sqrt{n}}; \quad k' = \frac{\Delta_c}{\sigma(\dot{\Delta})/\sqrt{n}}, \quad (3)$$

$F(\cdot)$ – функція нормального розподілу.

5. За контрольний проміжок часу виконують паралельно з робочими вимірюваннями контрольні вимірювання атестованого значення контрольного зразка. На основі результатів усіх контрольних вимірювань у вибірці обчислюють середній результат \bar{X}

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i / n \quad (4)$$

та знаходять його відхилення від атестованого значення k контрольного зразка

$$Z_k = |\bar{X} - k|. \quad (5)$$

6. Порівнюють одержане значення Z_k із нормативом контролю правильності.

Якщо $Z_k \leq Z$, то правильність результатів контрольних вимірювань, а також правильність результатів робочих вимірювань, що виконані за контрольний проміжок часу, признають задовільними. В іншому випадку приймається, що результати вимірювань не задовольняють вимог. У такому разі виявляють причини і вживають заходи для їх усунення.

При порівняно малих систематичних похибках $Z \leq 0,8$ їх достовірний контроль (α і β достатньо малі) вимагає достатньо великих вибірок і жорстких нормативів, тому у цьому разі затрати на контроль можуть бути більшими, ніж одержаний ефект. В подібних випадках, очевидно, доцільно обмежитися оперативним контролем точності вимірювань, доповнюючи його статистичним контролем відтворюваності за кількісною ознакою.

При контролі відтворюваності вимірювань за кількісною ознакою також передбачають формування вибірки n контрольних вимірювань від кількості N результатів вимірювань робочих проб за контрольний період (можна використовувати результати контрольних вимірювань, що одержані при статистичному контролі правильності). Обчислюють оцінку СКВ результатів контрольних вимірювань

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}. \quad (6)$$

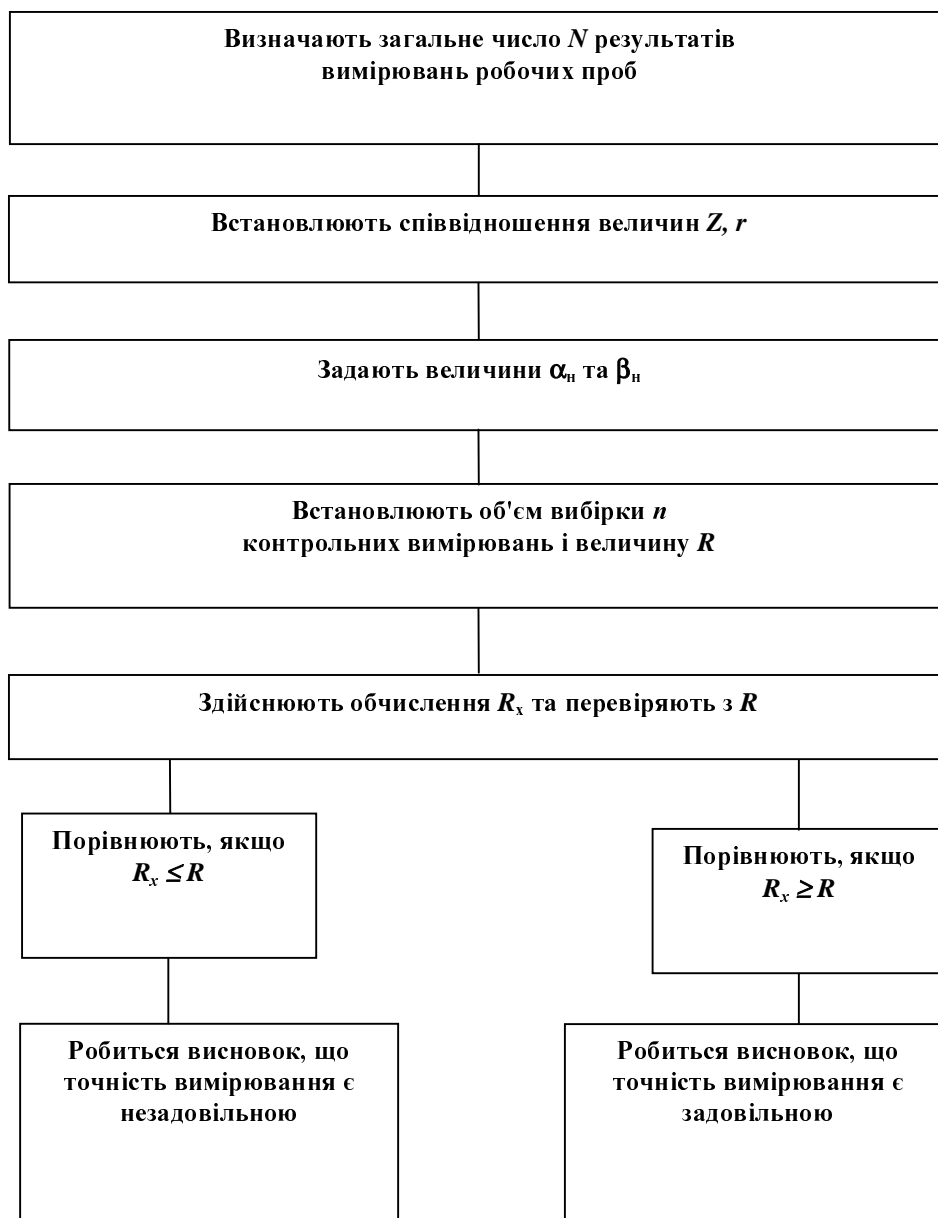


Схема статистичного контролю правильності за кількісною ознакою

Одержане значення порівнюють із нормативом статистичного контролю – приймальним числом B . Якщо $S < B$, то відтворюваність результатів контрольних, а також робочих вимірювань, що виконані за контрольний період, признають задовільною. Якщо $S > B$, відтворюваність робочих вимірювань не відповідає потрібній, через це усувають причини, що зумовили підвищений випадковий розкид результатів робочих вимірювань.

Об'єм вибірки n і приймальне число B встановлюють, розв'язуючи систему рівнянь (якщо $n \leq 0.1N$).

$$\begin{cases} F_m(H) - \beta = 0 \\ F_m(r_2 H) - 1 + \alpha = 0 \end{cases} \quad (1.7)$$

де

$$H = \frac{B^2 (n-1)}{\sigma^2(\dot{\Delta})_H}; \quad r = \frac{\sigma(\dot{\Delta})_H}{\sigma(\dot{\Delta})}$$

Результати, одержані за цією системою рівнянь, показують, що норматив контролю збільшується із збільшенням об'єму вибірки. При великих об'ємах

вибірки збільшуються приймальне число, тобто полегшується задача забезпечення потрібного значення β . Чим більше значення γ , тим вища для одних і тих самих значень n достовірність контролю. Чим менший запас із точністю, тим більші об'єми вибірки потрібні для забезпечення тих самих значень α та β .

Наприклад, при $\gamma = 1,2$ для забезпечення $\alpha = 20\%$ необхідна вибірка $n = 100$, водночас при $\gamma = 2,5$ достатньою є вибірка з п'яти пар контрольних вимірювань ($n = 5$). При одному і тому самому об'ємі вибірки і заданому значенні β навіть значне зменшення запасу точності приводить до значного зростання α (так, для $n = 30$ зміна α від 1,7 до 1,4 приводить до зміни α з 0,5 до 20%).

Якщо при контролі характеристик систематичної та випадкової складової були виконані умови $Z_k \leq Z$ та $S \leq B$, то роблять висновок, що робочі вимірювання виконані з допустимою похибкою.

Якщо результати контрольних вимірювань одержують як середнє значення з n паралельних визначень, тоді додатково, поряд з контролем точності вимірювань може бути здійснений контроль збіжності.

Тоді на основі всіх результатів контрольних вимірювань обчислюють середній розкид \bar{R}_k результатів паралельних визначень

$$\bar{R}_k = \frac{\sum_{i=1}^n d_{ki}}{n}, \quad (8)$$

де d_{ki} – максимальний розкид результатів паралельних визначень для кожного контрольного вимірювання.

Одержане значення \bar{R}_k порівнюють з нормативом контролю збіжності \bar{R} . Якщо $\bar{R}_k \leq \bar{R}$, збіжність результатів контрольних, а також робочих вимірювань за контрольний період, признають задовільною. У такому разі можна не виконувати паралель-

них вимірювань для робочих проб, тим більше якщо виконуються співвідношення

$$\sigma(\Delta)/\sigma_{CK} \geq 1,5.$$

Якщо $\bar{R}_k > \bar{R}$, тоді усувають причину незадовільної збіжності вимірювань.

Об'єм вибірки n і приймальне число \bar{R} вставляють, розв'язуючи таку систему рівнянь:

$$\begin{cases} Ft(H') - \beta = 0 \\ Ft(r^2 H') - 1 + \alpha = 0 \end{cases}$$

де

$$t = nm; H' = \left(\frac{\bar{R}}{v}\right)^2 [n(m-1)]\sigma_{CKH}; r' = \sigma_{CKH}/\sigma_{CK},$$

m – кількість паралельних визначень $d_k = X_{max} - X_{min}$

Коефіцієнт v залежить від m і при значеннях m , що дорівнюють 2, 3, 4, 5, буде мати відповідне значення 1,13; 1,69; 2,06; 2,33.

Наведені вище рекомендації дадуть можливість забезпечувати потрібну точність результатів кількісного хімічного аналізу.

Нормативи контролю, що використовуються в нормативно-технічній документації, наводяться без врахування структури похибки вимірювань за умови, що приписані характеристики похибки формування тільки за рахунок її випадкової складової.

1. Сердюк А.М. Екологічна ситуація в Україні і здоров'я людини: теперішній стан та шляхи профілактики // Журнал Академії медичних наук України. 1997. Т. 3. № 2. С. 218 – 224. 2. ДСТУ ISO 14001-97 Системи управління навколишнім середовищем. Склад та опис елементів і настанови щодо їх застосування. 3. ДСТУ ISO 14004-97 Системи управління навколишнім середовищем. Загальні настанови щодо принципів управління, систем та засобів забезпечення. 4. Друзюк В.М., Сидорко І.І. Державний метрологічний нагляд. Міжлабораторний експеримент-основа єдності вимірювань // Вимірювальна техніка та метрологія. 2001. №58. С.129-132. 5. ГОСТ 8.315-97 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.