

Д.Г. Матвієнко,
В.І. Унрод,
В.Ю. Биковський

Черкаський державний центр
стандартизації, метрології
та сертифікації,
Черкаський державний
технологічний університет
Академії УТА

Математична обробка результатів радіометрії лабораторних зразків

Mathematical processing of findings
of experimental samples radiometry

Цель работы: Предварительная оценка однородности образцов при их исследовании в радиометрической лаборатории. Подтверждение однородности образцов во время межлабораторных сравнительных результатов измерения.

Материалы и методы: Были использованы статистический, математический, радиохимический, сцинтилляционный методы исследования.

Результаты: Написано программное обеспечение обработки массива экспериментальных данных при межлабораторных сравнительных анализах.

Выводы: В результате обработки экспериментальных данных радиологической лабораторией возможно получить подтверждение соответствия или несоответствия однородности образца и сходимости результатов при межлабораторных сравнительных анализах.

Ключевые слова: эксперимент, сравнительный анализ, радиологическая лаборатория.

Objective: Preliminary evaluation of homogeneity of the samples at their study at radiology laboratory. Confirmation of sample homogeneity during inter-laboratory comparison of the results.

Material and Methods: Statistical, mathematical, radiochemical, scintillation methods were used.

Results: Software for processing experimental data at inter-laboratory comparison was created.

Conclusion: Processing of experimental data at radiology laboratory allows to confirm correspondence of the sample homogeneity and results convergence at inter-laboratory comparison.

Key words: experiment, comparative analysis, radiometry laboratory.

Контроль радіаційного забруднення харчової продукції України здійснюється радіологічними підрозділами державних центрів та станцій агрохімічної служби.

Для цього вимірюють такі показники:

потужність експозиційної дози;

концентрація в харчових продуктах і питній воді цезію-137 та стронцію-90.

На підставі отриманих результатів виявляють коефіцієнт накопичення (переходу) для різних типів ґрунту, харчової продукції та питної води. Вміст стронцію-90 та цезію-137 досліджують головним чином за радіохімічними методиками в поєднанні з радіометричними вимірюваннями, а також за спектрометричними методиками.

Кожна величина як результат вимірювання має деякі відхилення від дійсного значення. На сьогодні радіологічний експеримент осна-

щується все чутливішими приладами. Незначна зміна зовнішніх умов не піддається кількісній оцінці. Прилад даватиме зміну показників за рахунок випадкових впливів на систему, що вивчається, та на сам прилад. Повторні вимірювання даватимуть величину, яка дещо відрізняється від попередньої.

Методика дослідження

До надання вимірювальним радіометричним лабораторіям виконують попередню оцінку однорідності зразків. Підтвердження їх однорідності може здійснюватися під час міжлабораторних порівнянь результатів (МІПР) вимірювань, які проводять між радіологічними лабораторіями різних регіонів України для встановлення точності проведення радіологічних досліджень на активність стронцію-90, цезію-137 та калію-40 у харчових продуктах та питній воді.

Однорідність визначають для кожної характеристики зразка, яка за програмою МІПР підлягає вимірюванню. Застосовувані при визначенні однорідності методики виконання вимірювань мають відповідати умові $s_r(\text{МВВ}) < \sigma$,

де s_r (мвв) — середнє квадратичне вiдхилення збiжностi методики;

σ — задане значення середнього квадратичного вiдхилення за програмою МПР.

Якщо зразки виготовляють партiями, однорiднiсть для кожної з них визначають окремо для проб заданої маси.

Опрацювання результатiв. У разi однакової кiлькостi результатiв повторних вимiрювань аналізують їх результати на наявнiсть промахiв, зумовлених явними помилками, i вилучають їх. Загальна кiлькiсть вимiрювань, якi залишилися, повинна бути не меншою 20.

Якщо вони мають однакову кiлькiсть результатiв повторних вимiрювань (збалансованi данi), то обробку виконують методом однофакторного дисперсiйного аналізу для збалансованих даних (можна скористатися будь-якою з вiдповiдних програм статистичної обробки даних).

Для розрахункiв рекомендований рiвень значущостi $\alpha = 0,05$. Обчислюють:

середнє значення результатiв повторних вимiрювань для j -ї проби \bar{x}_j для всiх $j = 1, \dots, J$

$$\bar{x}_j = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I x_{ji}; \quad (1)$$

загальнє середнє iз J середнiх значень у пробi \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \bar{x}_j; \quad (2)$$

оцiнку дисперсiї $s_j^2(x)$ (далi — дисперсiя) результатiв повторних вимiрювань для j -ї проби з I повторними вимiрюваннями i числом ступенiв свободи $\nu = I - 1$ для всiх $j = 1, \dots, J$

$$s_j^2(x) = \frac{1}{I-1} \sum_{i=1}^I (x_{ji} - \bar{x}_j)^2. \quad (3)$$

За результатами перевiряють однорiднiсть дисперсiй $s_j^2(x)$ за C -критерiєм Кокрена. Якщо виконується нерiвнiсть

$$C = \frac{s_j^2(x)_{\max}}{\sum_{j=1}^J s_j^2(x)} \leq C_{m_1, m_2; \alpha}, \quad (4)$$

де $C_{m_1, m_2; \alpha}$ — критичне значення C для рiвня значущостi $\alpha = 0,01$ i кiлькостi ступенiв свободи $m_1 = J$, $m_2 = I - 1$.

Якщо нерiвнiсть не виконується, то результати вимiрювань з максимальною дисперсiєю $s_j^2(x)_{\max}$ з розрахункiв вилучаються. Такi данi й пiдстави для їх вилучення наводять у протоколi. Загальна кiлькiсть вилучених даних не бiльше 5 %.

Обчислюють:

суми квадратiв SS_1 i SS_2 та вiдповiднi числа ступенiв свободи ν_1 i ν_2

$$SS_1 = I \sum_{j=1}^J (\bar{x}_j - \bar{x})^2, \nu_1 = J - 1; \quad (5)$$

$$SS_2 = \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I (x_{ji} - \bar{x}_j)^2, \nu_2 = J(I - 1); \quad (6)$$

середнi квадрати MS_1 , MS_2 , якi є оцiнками вiдповiдних дисперсiй:

MS_1 — оцiнка дисперсiї s_r^2 , що характеризує розсiяння результатiв вимiрювань всерединi проб (дисперсiї збiжностi);

MS_2 — оцiнка дисперсiї s_u^2 , що характеризує розсiяння результатiв вимiрювань мiж пробами з I повторними вимiрюваннями i яка складається з дисперсiї збiжностi s_r^2 i дисперсiї, зумовленої неоднорiднiстю проб s_u^2 ,

$$MS_1 = s_r^2 = SS_1 / \nu_1 = I s_u^2 + s_r^2; \quad (7)$$

$$MS_2 = s_u^2 = SS_2 / \nu_2, \quad (8)$$

звiдси

$$s_u^2 = \frac{MS_1 - MS_2}{I}. \quad (9)$$

Обчислюють F -вiдношення

$$F = \frac{MS_1}{MS_2} \quad (10)$$

та перевiряють значущiсть розбiжностi дисперсiї результатiв вимiрювань всерединi проб s_r^2 i дисперсiї збiжностi методики виконання вимiрювань s_r^2 (мвв) за критерiєм χ^2 . Якщо виконується нерiвнiсть

$$\frac{SS_2}{s_r^2(\text{мвв})} \leq \chi^2_{m; q}, \quad (11)$$

де $\chi^2_{m; q}$ — квантиль χ^2 для $q = 1 - \alpha$ i числа ступенiв свободи $m = \nu_2 = J(I - 1)$.

Якщо ж нерiвнiсть (11) не виконується, то необхідно з'ясувати причину i повторити вимiрювання.

Порiвнюють значення F i $F_{\text{крит}}$. Якщо виконуються умови

$$F \leq F_{\text{крит}} \text{ або } F \leq 1,$$

де $F_{\text{крит}}$ — квантиль $F_{m_1, m_2; q}$ для $q = 1 - \alpha$ i числа ступенiв свободи $m_1 = \nu_1$, $m_2 = \nu$, то однорiднiсть зразка вважають задовiльною.

У разi $F > F_{\text{крит}}$ обчислюють дисперсiю s_u^2 за формулою (9). Якщо виконується нерiвнiсть

$$\frac{\sqrt{s_u^2}}{\sigma} \leq 0,3, \quad (12)$$

де σ — задане значення середнього квадратичного вiдхилення згiдно з програмою МПР, то однорiднiсть зразка вважають задовiльною для цiєї МПР.

У разі неоднакової кількості результатів повторних вимірювань I_j для j -ї проби обробку результатів необхідно виконувати методом однофакторного дисперсійного аналізу для незбалансованих даних. Обчислюють:

середнє значення результатів повторних вимірювань для j -ї проби \bar{x}_j для всіх $j = 1, \dots, J$

$$\bar{x}_j = \frac{1}{I_j} \sum_{i=1}^{I_j} x_{ji}; \quad (13)$$

загальне середнє \bar{x} : $s_j^2(x)$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^J I_j \bar{x}_j}{\sum_{j=1}^J I_j}; \quad (14)$$

дисперсію $s_j^2(x)$ для всіх $j = 1, \dots, J$

$$s_j^2(x) = \frac{1}{I_j - 1} \sum_{i=1}^{I_j} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2. \quad (15)$$

За результатами перевіряють однорідність дисперсій за критерієм Бартлетта ($I_j \geq 2$), для чого розраховують

$$\chi^2 = -\frac{1}{G} \sum_{j=1}^J (I_j - 1) \ln \frac{s_j^2}{s^2}, \quad (16)$$

$$\text{де, } G = 1 + \frac{1}{3(J-1)} \left(\sum_{j=1}^J \frac{1}{I_j - 1} - \frac{1}{\sum_{j=1}^J (I_j - 1)} \right); \quad (17)$$

$$s^2 = \frac{1}{\sum_{j=1}^J (I_j - 1)} \sum_{j=1}^J (I_j - 1) s_j^2. \quad (18)$$

$$\text{Якщо } \chi^2 \leq \chi_{m,q}^2, \quad (19)$$

де $\chi_{m,q}^2$ — квантиль χ^2 для $q = 1 - \alpha$ і числа ступенів свободи $m = J - 1$, то переходять до (20).

Якщо $\chi^2 > \chi_{m,q}^2$, то результати з максимальною дисперсією із розрахунків вилучають. Такі дані й підстави для вилучення наводять у протоколі. Перевірку повторюють до виконання нерівності (19).

Обчислюють суми квадратів SS_1 і SS_2 та відповідні числа ступенів свободи v_1 і v_2 :

$$SS_1 = \sum_{j=1}^J I_j (\bar{x}_j - \bar{x})^2, \quad v_1 = J - 1; \quad (20)$$

$$SS_2 = \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^{I_j} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2, \quad v_2 = \sum_{j=1}^J (I_j - 1). \quad (21)$$

Розраховують:

середні квадрати MS_1 і MS_2

$$MS_1 = SS_1 / v_1, \quad (22)$$

$$MS_2 = SS_2 / v_2; \quad (23)$$

дисперсію, зумовлену неоднорідністю проб s_u^2 ,

$$s_u^2 = \frac{MS_1 - MS_2}{n}, \quad (24)$$

$$\text{де } n = \frac{\left(\sum_{j=1}^J I_j \right)^2 - \sum_{j=1}^J I_j^2}{(J-1) \sum_{j=1}^J I_j}, \quad (25)$$

а також F -відношення

$$F = \frac{MS_1}{MS_2}. \quad (26)$$

Підтвердження однорідності зразка. Якщо в програмі МПР передбачено підтвердження однорідності зразка, то кожній з лабораторій, залучених до МПР, передається не менше двох його примірників.

Для кожного примірника зразка рекомендовано виконувати не менше двох повторних вимірювань.

Кожне повторне вимірювання виконують на окремих пробах примірника зразка. Рекомендована кількість лабораторій — не менше 15.

Результати вимірювань подають у формі згідно з відповідним протоколом раунду МПР.

Результати та їх обговорення

Якщо результати вимірювань містять однакову кількість повторних даних для однакової кількості примірників зразка для всіх радіометричних лабораторій, то обробку результатів виконують методом двофакторного дисперсійного аналізу для збалансованих даних (можна скористатися будь-якою з відповідних програм статистичної обробки даних). Обчислюють:

середнє значення результатів повторних вимірювань \bar{x}_{lj} для всіх l, j

$$\bar{x}_{lj} = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I x_{lji}; \quad (27)$$

середнє значення в лабораторії \bar{x}_l для всіх $l = 1, \dots, L$

$$\bar{x}_l = \frac{1}{I} \sum_{j=1}^J x_{lj}; \quad (28)$$

загальне середнє \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \bar{x}_l; \quad (29)$$

дисперсію результатів повторних вимірювань $s_{lj}^2(x)$ для всіх l, j

$$s_{lj}^2(x) = \frac{1}{I-1} \sum_{i=1}^I (x_{lji} - \bar{x}_{lj})^2. \quad (30)$$

Перевіряють однорідність дисперсій $s_{lj}^2(x)$ за критерієм Кокрена для $m_1 = L \times J$. Розраховують:

суми квадратів SS_1, SS_2 і SS_3 та відповідні числа ступенів свободи v_1, v_2 і v_3

$$SS_1 = JI \sum_{l=1}^L (\bar{x}_l - \bar{x})^2, \quad v_1 = L - 1, \quad (31)$$

$$SS_2 = I \sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^J (\bar{x}_{lj} - \bar{x}_l)^2, \quad v_2 = L(J-1), \quad (32)$$

$$SS_3 = \sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I (x_{lji} - \bar{x}_{lj})^2, \quad v_3 = LJ(I-1); \quad (33)$$

середні квадрати

$$MS_1 = SS_1 / v_1, \quad (34)$$

$$MS_2 = SS_2 / v_2, \quad (35)$$

$$MS_3 = SS_3 / v_3 \quad (36)$$

та F -відношення

$$F_1 = \frac{MS_1}{MS_2}, \quad (37)$$

$$F_2 = \frac{MS_2}{MS_3}. \quad (38)$$

За підсумками перевіряють значущість розбіжності дисперсії результатів вимірювань усередині проб s_r^2 і дисперсії збіжності МВВ $s_r^2(\text{МВВ})$.

Порівнюють значення F_2 і $F_{\text{крит}}$. Якщо виконано умови

$$F_2 \leq F_{1-\alpha}(v_2, v_3) \text{ або } F_2 \leq 1, \quad (39)$$

то однорідність зразка підтверджується.

Якщо $F_2 > F_{1-\alpha}(v_2, v_3)$, то обчислюють s_u

$$s_u = \sqrt{\frac{MS_2 - MS_3}{I}}. \quad (40)$$

Якщо виконується нерівність

$$\frac{s_u}{\sigma} \leq 0,3, \quad (41)$$

де σ — задане значення середнього квадратичного відхилення згідно з програмою МПР, то однорідність зразка підтверджується для цієї МПР.

Результати підтвердження однорідності зразка оформляють згідно з вимогами програми МПР.

За неоднакової кількості результатів повторних вимірювань I_l або кількості примірників зразків у лабораторії J_l , обробку результатів вимірювань виконують методом двофакторного дисперсійного аналізу для незбалансованих даних. Обчислюють середнє значення результатів:

повторних вимірювань \bar{x}_{lj} для всіх l, j

$$\bar{x}_{lj} = \frac{1}{I_{lj}} \sum_{i=1}^{I_{lj}} x_{lji}; \quad (42)$$

у лабораторії \bar{x}_l для всіх $l = 1, \dots, L$

$$\bar{x}_l = \frac{\sum_{j=1}^{J_l} I_{lj} \bar{x}_{lj}}{\sum_{j=1}^{J_l} I_{lj}}. \quad (43)$$

Розраховують дисперсію результатів повторних вимірювань $s_{lj}^2(x)$ для всіх l, j

$$s_{lj}^2(x) = \frac{1}{I_{lj} - 1} \sum_{i=1}^{I_{lj}} (x_{lji} - \bar{x}_{lj})^2. \quad (44)$$

Перевіряють однорідність дисперсії $s_{lj}^2(x)$ згідно з формулами (16–19), де $s_{lj}^2 = s_j^2$ із заміною числа проб J на $L \times J$. Обчислюють:

суми квадратів SS_2, SS_3 і відповідні числа ступенів свободи v_2 та v_3

$$SS_2 = \sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^{J_l} I_{lj} (\bar{x}_{lj} - \bar{x}_l)^2, \quad v_2 = \sum_{l=1}^L (J_l - 1) \quad (45)$$

$$SS_3 = \sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^{J_l} \sum_{i=1}^{I_{lj}} (x_{lji} - \bar{x}_{lj})^2, \quad v_3 = \sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^{J_l} (I_{lj} - 1); \quad (46)$$

середні квадрати MS_2 та MS_3

$$MS_2 = SS_2 / v_2; \quad (47)$$

$$MS_3 = SS_3 / v_3, \quad (48)$$

а також F -відношення

$$F_2 = \frac{MS_2}{MS_3}. \quad (49)$$

За результатами виконують обчислення і перевірку згідно із заміною формули (40) для обчислення s_u на формулу

$$s_u = \sqrt{\frac{MS_2 - MS_3}{n^*}}, \quad (50)$$

$$\text{де } n^* = \frac{\sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^{J_l} I_{lj} - \frac{\sum_{j=1}^{J_l} I_{lj}^2}{\sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^{J_l} I_{lj}}}{\sum_{l=1}^L J_l - L}. \quad (51)$$

Висновки

Зі збільшенням кількості харчової продукції, що виробляється в Україні, та імпорту харчової сировини і харчових продуктів з країн далекого й особливо ближнього зарубіжжя (Росія, Білорусія) зріс ризик виходу на ринок недоброякісної і навіть небезпечної за радіаційними показниками продукції, що загрожує здоров'ю і життю людей.

Використання комп'ютеризованих гамма-, бета-спектрометричних комплексів дало можливість значною мірою спростити, зробити дешевшими процедури приготування зразків та значно скоротити час аналізу. Можливості сучасної ЕОМ, реалізовані в програмному за-

безпеченні, дозволяють автоматизувати обробку спектрограм, усі обчислення значень питомої активності, їх похибки, обчислити середню активність окремих видів проб за результатами певного періоду тощо.

Визначення активності зразка ґрунтується на повторному (багаторазовому) вимірюванні величини, що характеризує вміст певного компонента зразка, у декількох пробах, відібраних випадковим чином, з наступним опрацюванням результатів вимірювань методом дисперсійного аналізу з метою оцінки значущості розбіжності дисперсій, зумовленої неоднорідністю зразка.

Література

1. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике. — М.: Фин. и стат., 1982.
2. International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories // J. of AOAC International. — 1993. — Vol. 76, № 4. — P. 926–940.
3. ISO 5725-4:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of the standard measurement method.

Надходження до редакції 28.08.2003.

Прийнято 20.10.2003.

Адреса для листування:

Матвієнко Д.Г.,
Черкаський державний центр стандартизації, метрології та сертифікації, вул. Гоголя, 278, Черкаси, 18002, Україна