



ЗБОРНИК РАДОВА



XXX СИМПОЗИЈУМ ДРУШТВА ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ

2. - 4. октобар 2019. године
Хотел “Дивчибаре”, Дивчибаре, Србија

**ДРУШТВО ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА
СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ**



ЗБОРНИК РАДОВА

**XXX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
Дивчибаре
2- 4. октобар 2019. године**

**Београд
2019. године**

**RADIATION PROTECTION SOCIETY OF
SERBIA AND MONTENEGRO**



PROCEEDINGS

**XXX SYMPOSIUM RPSSM
Divčibare
2nd - 4th October 2019**

**Belgrade
2019**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ

2-4.10.2019.

Издавачи:

Институт за нуклеарне науке „Винча“
Друштво за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе

За извршног издавача:

Проф. др Снежана Пајовић, научни саветник
в.д. директора Института за нуклеарне науке Винча

Уредници:

Др Михајло Јовић
Др Гордана Пантелић

ISBN 978-86-7306-154-2

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Михајло Јовић, Гордана Пантелић

Електронско издање:

Институт за нуклеарне науке ”Винча”, Мике Петровића Аласа 12-14, 11351
Винча, Београд, Србија

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2019.

PROCENA NESIGURNOSTI REZULTATA MERENJA USLED POSTUPKA UZORKOVANJA

**Ivana VUKANAC, Jelena KRNETA NIKOLIĆ, Gordana PANTELIC,
Milica RAJAČIĆ, Marija JANKOVIĆ, Nataša SARAP,
Dragana TODOROVIĆ i Mirjana RADENKOVIĆ**

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča", Laboratorija za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, POB 522 11001 Beograd, Srbija, vukanac@vinca.rs, jnikolic@vinca.rs, pantelic@vinca.rs, milica100@vinca.rs, marijam@vinca.rs, natasas@vinca.rs, beba@vinca.rs, mirar@vinca.rs

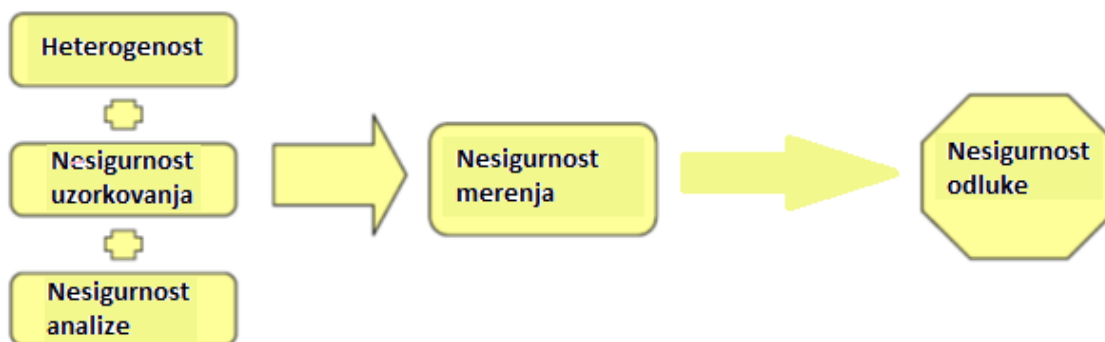
SADRŽAJ

Merna nesigurnost rezultata merenja predstavlja pokazatelj kvaliteta izvršenog merenja. U laboratorijama za ispitivanje najčešće se prikazuje kombinovana merna nesigurnost na nivou poverenja 95% ($k=2$). U slučaju kada laboratorijskoj analizi prethodi postupak uzorkovanja, budžet nesigurnosti rezultata merenja treba (prema ISO17025:2017), da obuhvata i nesigurnost koja potiče usled postupka uzorkovanja. U ovom radu je opisan postupak procene nesigurnosti rezultata merenja usled uzorkovanja.

1. Uvod

Rezultati merenja uvek se prikazuju sa pridruženom mernom nesigurnošću koja potiče od primenjene merne procedure. Međutim, zbog nemogućnosti merenja kompletne količine ispitivanog materijala, merenju u većini slučajeva prethodi postupak uzimanja uzorka. Uzorkovanje predstavlja deo analitičkog procesa kojim se izdvaja jedna ili više porcija iz materijala koji se ispituje. Nesigurnost usled postupka uzorkovanja mora biti uzeta u obzir pri obračunu ukupne nesigurnosti rezultata merenja dobijenih tokom ispitivanja usaglašenosti ispitivanog materijala sa važećom legislativom, kao i prilikom sprovođenja programa monitoringa ili kontrole životne sredine. U slučaju kada se karakterizacija uzorka odnosi na određivanje sadržaja radionuklida u ispitivanom materijalu, tipični koraci u procesu ispitivanja obuhvataju uzorkovanje – jednog ili više uzoraka/kompozitni uzorak, pripremu uzorka koja može da obuhvata sitnjenje, mlevenje, prosejavanje, sušenje, kao i hemijsku pripremu, i samo merenje sa analizom. Svaki od koraka doprinosi na neki način nesigurnosti krajnjeg rezultata merenja.

Uzorak koji stigne u laboratoriju dalje se tretira u skladu sa odabranom metodom koja će kao rezultat dati željenu karakteristiku ispitivanog materijala – npr. specifičnu aktivnost određenog radionuklida. Za ovu fazu mernog procesa u akreditovanim laboratorijama definisan je način proračuna merne nesigurnosti, i taj postupak treba da obuhvata doprinos od svake od faza merenja, uključujući i postupke pripreme uzoraka za merenje i samo merenje.



Slika 1. Izvori nesigurnost i lanac odlučivanja [1, 2].

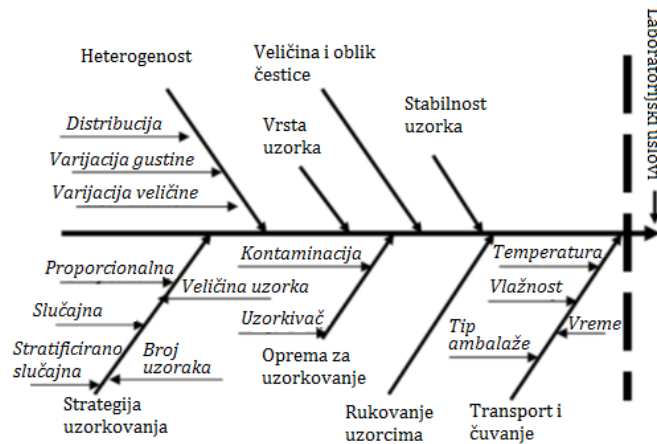
Po zahtevima standarda ISO 17025:2017 nesigurnost rezultata merenja treba na neki način da obuhvati i nesigurnosti koje potiču od postupka uzorkovanja kao i od heterogenosti ispitivanog materijala, a u cilju pouzdane odluke o usaglašenosti, kao što je prikazano na slici 1. Posredno, nesigurnost usled heterogenosti i postupka uzorkovanja govori o tome koliko je uzeti (i mereni) uzorak reprezentativan za celu količinu ispitivanog materijala. [3] Da bi se ovo postiglo potrebno je imati jasno definisane postupke uzorkovanja vodeći računa o cilju koji je merenjem potrebno postići. Takođe, u skladu sa svrhom merenja, unapred bi trebalo imati određene zahteve u vezi sa nesigurnošću rezultata merenja, odnosno definisati sa kojom sigurnošću odluka o usaglašenosti treba da bude donešena.

2. Merna nesigurnost / nesigurnost rezultata merenja

Merna nesigurnost je definisana kao parametar, pridružen rezultatu merenja, koji karakteriše disperziju/rasipanje vrednosti koje se razumno mogu pripisati merenoj veličini x . U slučaju merenja radioaktivnosti, ovaj parametar je najčešće polu interval koji se prikazuje uz rezultat kao $\pm u$, gde je u izračunata/procenjena nesigurnost rezultata merenja. To znači da se, sa određenom verovatnoćom, prava vrednost merene veličine nalazi u intervalu od $x-u$ do $x+u$. U laboratorijskoj praksi se koriste i termini greške (odnosi na razliku između rezultata merenja i prave vrednosti merene veličine) i preciznost merenja (obuhvata slučajne efekte i odnosi se na ponovljivost dobijenih rezultata merenja).

Kao što se sa slike 1. vidi, heterogenost je među najznačajnijim faktorima koji utiču na nesigurnost usled uzorkovanja. Kako se u praksi ne zna prostorna raspodela sastava ispitivanog materijala, ne može se na bilo koji način uvesti korekcija na heterogenost, već se uticaj heterogenosti na nesigurnost mora uzeti u obzir pri svakom merenju, a greška usled heterogenosti karakteriše se kao fundamentalna. Heterogenost spada u sistematske efekte koje je u principu teško kvantifikovati, ali ih je moguće redukovati i to izborom adekvatne metode uzorkovanja i pripreme, uvećavanjem veličine/količine uzorka, mlevenjem čvrstih materijala, mešanjem, adekvatnim tretmanom uzetog uzorka pri transportu u laboratoriju.

Slučajni efekti mogu nastati usled varijacija u primeni metoda, ljudskog faktora, varijacijama u korišćenoj opremi za uzorkovanje. Lakše ih je kvantifikovati i svesti na minimum i to uvećavanjem broja uzetih uzoraka ili uvećavanjem broja uzoraka koji čine kompozitni ili zbirni uzorak. Na slici 2. dat je grafički prikaz mogućih izvora nesigurnosti u postupku uzorkovanja.



Slika 2. Dijagram mogućih izvora doprinosa nesigurnosti [1, 2].

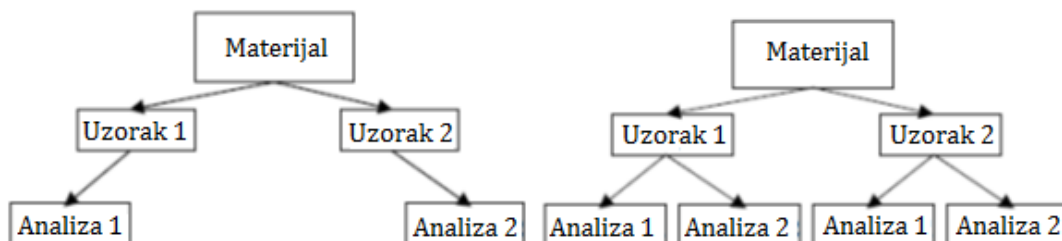
3. Procena merne nesigurnosti usled uzorkovanja

Uopšteno govoreći, postoje dva pristupa proceni nesigurnosti. Prvi je tzv. empirijski koji se u najvećoj meri zasniva na ponavljanju celokupne procedure i direktne procene nesigurnosti konačnog rezultata merenja. U drugom pristupu, tzv. teoretskom, kvantifikuju se svi izvori nesigurnosti ponaosob i primenom statističkog modelovanja vrši se procena ukupne merne nesigurnosti rezultata merenja. [1, 2]

U ovom radu fokusiraćemo se na empirijski pristup. Osnovni princip empirijske procene nesigurnosti usled uzorkovanja je da se postupak uzorkovanja ponovi dva ili više puta, što je najčešće (leva strana slike 3). Moguće je uzorke deliti i raditi više analiza (desna strana slike 3), kao i korišćenje više protokola uzorkovanja sa jednim ili sa više uzorkivača.

Procena nesigurnosti usled uzorkovanja radi se na osnovu toga da se ukupna nesigurnost rezultata merenja - s_m sastoji od nesigurnosti (standardne devijacije) usled uzorkovanja - s_{uz} i usled same analize - s_a , pri čemu je doprinos nesigurnosti usled pripreme uzorka, transporta, skladištenja i sl., obračunat u jednoj od njih.

$$s_m^2 = s_{uz}^2 + s_a^2 \quad (1)$$



Slika 3. Grafički prikaz principa empirijske procene nesigurnosti usled uzorkovanja

Potrebno je najmanje osam različitih ponavljanja da bi se dobila pouzdana procena (slučajne) nesigurnosti merenja [1, 2], a u principu što ih je više procena standardne devijacije je bolja. Za proračun standardne devijacije, s , ili relativne standardne

devijacije, *RSD*, uz pretpostavljenu normalnu distribuciju podataka, koristi se statistika opsega (*range statistics*).

U slučaju kada se uzorkuje dva uzorka ispitivanog materijala dobijaju se dva rezultata merenja, x_{i1} i x_{i2} . Odstupanje rezultata, D_i , relativno odstupanje, d_i , i srednja vrednost rezultata računaju se kao:

$$D_i = |x_{i1} - x_{i2}|, d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}, \quad \bar{x}_i = \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}. \quad (2)$$

Srednje relativno odstupanje, \bar{d} , seta od n duplikata je tada $\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n}$. U slučaju duplikata *RSD* merenja se računa pomoću statističke konstante 1,128 [1] kao:

$$RSD = \frac{\bar{d} \cdot 100}{1,128} \% , \quad (3)$$

dok se standardna devijacija rezultata merenja s_{x_0} za koncentraciju x_0 procenjuje kao:

$$s_{x_0} = \frac{RSD \cdot x_0}{100}. \quad (4)$$

Tabela 1. Primer upotrebe statistike relativnog opsega za proračun *RSD* za slučaj dva merenja za uzorak uzet sa deset tačaka.

x_{i1}	x_{i2}	D_i	\bar{x}_i	d_i	
20	2	18	11	1,64	$\bar{d}=0,930$
223	157	66	190	0,35	$RSD=82,408$
312	150	162	231	0,70	$x_0=200$
816	432	384	624	0,62	$s_{x_0}=164,817$
55	125	70	90	0,78	
54	224	170	139	1,22	
442	325	117	383,5	0,31	
765	755	10	760	0,01	
32	516	484	274	1,77	
650	15	635	332,5	1,91	

Prethodna procena standardne devijacije može biti poboljšana daljom podelom uzoraka na više sub-uzoraka, ponavljanjem analiza, uvođenjem drugog izvršioca analize ili uzorkivača.

Tabela 2. Primer upotrebe statistike relativnog opsega za proračun RSD za slučaj dva merenja za uzorak uzet sa deset tačaka.

Uzorak 1				Uzorak 2							
x_{i11}	x_{i12}	D_{i1}	\bar{x}_{i1}	x_{i21}	x_{i22}	D_{i2}	\bar{x}_{i2}	$D_i = \bar{x}_{i1} - \bar{x}_{i2} $			
402	325	77	363,5	361	351	10	356	7,5	Srednji opseg analize	$\bar{D}_a = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2}$	33,60
382	319	63	350,5	349	362	13	355,5	5,0	St, dev, analize	$s_a = \frac{\bar{D}_a}{1,128}$	29,79
332	291	41	311,5	397	348	49	372,5	61,0	Srednji opseg merenja	\bar{D}	32,10
280	278	2	279	358	321	37	339,5	60,5	St, dev, merenja	$s_m = \frac{\bar{D}}{1,128}$	28,46
370	409	39	389,5	378	460	82	419	29,5			
344	318	26	331	381	392	11	386,5	55,5			
297	333	36	315	341	315	26	328	13,0	St, dev, uzorkovanja	%	19,10
336	320	16	328	292	306	14	299	29,0			
372	353	19	362,5	332	337	5	334,5	28,0			
407	361	46	384	322	382	60	352	32,0			
402	325	77	363,5	361	351	10	356	7,5			

Kada se na ovaj način odredi nesigurnost rezultata merenja, na osnovu jednačine (1) nesigurnost usled uzorkovanja se računa kao:

$$s_{uz}^2 = s_m^2 - \left(\frac{s_a}{\sqrt{2}}\right)^2 \quad (5)$$

gde je nesigurnost analize podeljena sa korenom iz dva zbog toga što se kao rezultat uzima srednja vrednost dva merenja.

Analiza varijansi – ANOVA

U prethodnom slučaju, dobijena vrednost nesigurnosti uzorkovanja je relativno velika. Dalja poboljšanja mogu se postići primenom metode analiza varijansi – ANOVA. Varijansa, V , definisana je kao kvadrat standardne devijacije: $V = s^2$. Vrednosti standardnih devijacija za uzorkovanje i analizu određuju se iz odgovarajućih varijansi, V_a i V_{uz} . U proračunima pretpostavka je da je jedna varijabla nezavisna a druga zavisna veličina. Takodje je pretpostavka da svaka grupa podataka ima normalnu distribuciju. V_a se određuje na osnovu odstupanja od srednje vrednosti. Ako se posmatra slučaj kao na desnoj strani slike 3, prvo se računa srednja vrednost rezultata dve analize svakog od uzoraka.

$$\bar{x}_{i1} = \frac{x_{i11} + x_{i12}}{2} \quad (6)$$

Ostupanje od srednje vrednosti za prvi uzorak je onda $|x_{i11} - \bar{x}_{i1}| = |x_{i12} - \bar{x}_{i1}| = D_{i1(\bar{x})}$. Kvadratna suma za oba uzorka je $2 D_{i1(\bar{x})}^2$. Suma kvadrata odstupanja unutar grupe rezultata, SS_{E-a} je tada $SS_{E-a} = 2 \sum_{i=1}^{10} [D_{i1(\bar{x})}^2 + D_{i2(\bar{x})}^2]$. Broj stepeni slobode df_a , se računa kao $df_a = i j k - i j$, gde su i broj ispitivanih materijala, j broj uzoraka uzet od svakog i k broj analiza.

Varijansa analize se tada računa kao $V_a = \frac{SS_{E-a}}{df_a}$, i konačno su standardna devijacija i RSD analize:

$$S_a = \sqrt{V_a} \quad (7)$$

i

$$RSD_a = \frac{S_a}{\bar{X}} 100 \% \quad (8)$$

gde je \bar{X} srednja vrednost svih rezultata.

Dalje, srednja vrednost merenja svakog uzorka se računa kao $\bar{X}_i = \frac{\bar{x}_{i1} + \bar{x}_{i2}}{2}$. Kvadrat odstupanja srednje vrednosti svih rezultata od srednjih vrednosti svakog uzorka: $(D_{i(\bar{x})})^2 = (\bar{X}_i - \bar{x}_{i1})^2 = (\bar{X}_i - \bar{x}_{i2})^2$, dok se suma kvadrata SS_{uz} računa kao:

$$SS_{uz} = \sum_{i=1}^{10} \left[\left(\frac{x_{i11} + x_{i12}}{2} - \bar{X}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i11} + x_{i12}}{2} - \bar{X}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i21} + x_{i22}}{2} - \bar{X}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i21} + x_{i22}}{2} - \bar{X}_i\right)^2 \right] = \sum_{i=1}^{10} (2 D_{i(\bar{x})}^2 + 2 D_{i(\bar{x})}^2) = 4 \sum_{i=1}^{10} D_{i(\bar{x})}^2 \quad (9)$$

Broj stepeni slobode je $df_{uz} = i j - i$.

Методе детекције и мерна инструментација

Tabela 3. Primer ANOVA proračuna RSD analize za slučaj dva uzorka (S1 i S2) i dva merenja (A1 i A2).

S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	S1	S2	S1	S2				$\bar{X}_i =$	$(D_{i((\bar{x}))})^2$		
xi11	xi12	xi21	xi22	\bar{x}_{i1}	\bar{x}_{i2}	$2 D_{i1(\bar{x})}^2$	$2 D_{i2(\bar{x})}^2$				$\frac{\bar{x}_{i1} + \bar{x}_{i2}}{2}$	$= (\bar{X}_i - \bar{x}_{i1})^2$ $= (\bar{X}_i - \bar{x}_{i2})^2$		
402	325	361	351	363,5	356	2964,5	50,0	Sr. vred. svih rezultata	\bar{X}	347,85	359,75	14,0625	\bar{X}	347,85
382	319	349	362	350,5	355,5	1984,5	84,5		SS_{E-a}	16595	353	6,25	SS_{uz}	14231
332	291	397	348	311,5	372,5	840,5	1200,5		df_a	20	342	930,25	Df_{uz}	10
280	278	358	321	279	339,5	2	684,5	Var analize	V_a	829,75	309,25	915,0625	V_{uz}	296,68
370	409	378	460	389,5	419	760,5	3362,0	St. dev. analize	S_a	28,81	404,25	217,5625	S_{uz}	17,244
344	318	381	392	331	386,5	338	60,5		RSD_a	8,28 %	358,75	770,0625	RSD_{uz}	4,95 %
297	333	341	315	315	328	648	338,0				321,5	42,25		
336	320	292	306	328	299	128	98,0				313,5	210,25		
372	353	332	337	362,5	334,5	180,5	12,5				348,5	196		
407	361	322	382	384	352	1058	1800,0				368	256		

Varijansa uzorkovanja, odnosno standardna devijacija i relativna standardna devijacija uzorkovanja se računaju kao:

$$V_{uz} = \left(\frac{SS_{uz}}{df_{uz}} - \frac{SS_a}{df_a} \right) / 2 \quad (10)$$

$$S_{uz} = \sqrt{V_{uz}} \quad (11)$$

$$RSD_{uz} = \left(\frac{s_{uz}}{\bar{x}} \right) 100 \% \quad (12)$$

Ako je $V_{uz} < 0$ za S_{uz} se uzima da je jednaka nuli.

4. Zaključak

U prethodnom delu su opisani načini statističke obrade seta rezultata merenja u cilju procene nesigurnosti usled uzorkovanja, a prema preporukama datim u literaturi [1, 2]. ANOVA pristupom dobijaju se najniže vrednosti nesigurnosti. Međutim, nedostatak ovog pristupa je to što se pri obračunu ne uzimaju u obzir merne nesigurnosti svakog pojedinačnog merenja. U laboratorijama za ispitivanje mogu se razviti i drugi postupci procene nesigurnosti usled uzorkovanja, a u skladu sa raspoloživim resursima (mogućnost ciljanog uzorkovanja, dostupnosti podataka o ranijim merenjima na lokaciji uzorkovanja, raspoloživih softverskih paketa za statističku obradu podataka i sl.).

5. Zahvalnica

Ovaj rad je realizovan u okviru projekta III43009 i OI171018 finansiranih od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije

6. Reference

- [1] M. H. Ramsey, S. L. R. Ellison (eds.) Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches Eurachem, 2007. ISBN 978 0 948926 26 6. Available from the Eurachem secretariat.
- [2] C. Grøn, J.B. Hansen, B. Magnusson, A. Nordbotten, M. Krysell, K. Jebjerg Andersen, U. Lund. Uncertainty from sampling – a nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation. NT Technical Report TR 604 Approved 2007-06.
- [3] M. Thompson (ed.) What is uncertainty from sampling, and why is it important?, AMC Technical Briefs, ISSN 1757-5958. Background paper AMCTB 16A June 2004.

ASSESSMENT OF MEASUREMENT UNCERTAINTY DUE TO SAMPLING

Ivana VUKANAC, Jelena KRNETA NIKOLIĆ, Gordana PANTELIC, Milica RAJAČIĆ, Marija JANKOVIĆ, Nataša SARAP, Dragana TODOROVIĆ and Mirjana RADENKOVIĆ

Belgrade University, Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Department for Radiation and Environmental Protection, POB 522 11001 Belgrade, Serbia, vukanac@vinca.rs, jnikolic@vinca.rs, pantelic@vinca.rs, milica100@vinca.rs, marijam@vinca.rs, natasas@vinca.rs, beba@vinca.rs, mirar@vinca.rs

ABSTRACT

The uncertainty of the measurement results is an indicator of the quality of the performed measurement. In the testing laboratories, the combined measurement uncertainty is usually given at the level of confidence of 95% ($k = 2$). If the laboratory analysis is preceded by a sampling procedure, the uncertainty budget of the measurement results should (according to ISO17025: 2017) include the uncertainty arising from the sampling procedure. This paper describes the procedure for estimating the uncertainty of the results of measurement due to sampling.