

Stanovení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti normalizovaných zkušebních metod pomocí počítače

663.41:543 681.3

RNDr. Ing. JAN DUŠEK, Ing. HELENA NĚMEČKOVÁ, GR koncernu Pivovary a sladovny, Praha

Klíčová slova: *pivo, analýza, zkušební metody, opakovatelnost, reprodukovatelnost, samočinný počítač.*

Široká škála spolupráce členských států RVHP zahrnuje již řadu let i oblast tvorby norem. Ze strojírenských, elektrotechnických, stavebních i dalších oborů pokročily požadavky na sjednocení norem také do potravinářského průmyslu. Pro léta 1981 až 1985 byl vypracován program spolupráce členských států RVHP v normalizační činnosti oboru pivovarsko-sladařské výroby. Obsahuje sedm úkolů — základní metody zkoušení piva, normu jakosti a normu pro odběr vzorků a pravidla přejímky piva. Vzhledem k tradici, jakou výroba piva v ČSSR má, byla naše republika pověřena autorstvím těchto norem.

Oborové normalizační středisko koncernu Pivovary a sladovny, Praha zajišťuje normalizační činnost v rozsahu gesce, tj. pro obor pivovarských a sladařských výrobků, sodové vody a limonád. Z tohoto důvodu jsme byli ministerstvem zemědělství a výživy pověřeni realizovat úkoly Programu, který upřesnil a schválil Institut RVHP.

Již po řadu let jsou při zařazování nových metod zkoušení do norem nebo při jejich revizích uplatňovány snahy zakotvit do těchto dokumentů experimentálně ověřené a objektivně vyhodnocené charakteristiky přesnosti těchto metod, které umožňují nestranně posoudit, zda se rozdíl dvou nebo více různých laboratorních výsledků pohybuje v přípustných mezích. Na základě šíře těchto mezí v porovnání s hodnotou výsledku je také možno rozhodnout, zda zvolená metoda je vhodná natolik, aby byla zařazena do normy a jako taková byla závazná pro všechny uživatele této normy.

Při řešení prvních dvou úkolů Programu na téma stanovení alkoholu v pívě a stanovení extraktu v pívě bylo třeba určit charakteristiky přesnosti metody, tj. opakovatelnost a reprodukovatelnost stanovení.

V současné době není ještě dokončena čs. státní norma, která by závazně určila postup při stanovení opako-

vatelnosti a reprodukovatelnosti normalizovaných zkušebních metod, a proto jsme při práci na metodice výpočtu těchto hodnot vycházeli z existujících zahraničních normalizačních předpisů ISO/DIS 5725 a BS 5497 (mezinárodní a britská norma). Brali jsme přitom zřetel na požadavky Státní inspekce jakosti výrobků potravinářského průmyslu, která je MZVŽ ČSR pověřena metodickým řízením normalizační činnosti v resortu.

Navrhovaný postup výpočtu a program pro počítač, který jsme na jeho základě vypracovali, se dá použít v různých resortech — všude, kde se setkáváme s normalizovanými zkušebními metodami. Tím lze nahradit zdlouhavý a pracný ruční výpočet, při kterém navíc nelze zabezpečit bezchybný postup a výsledek.

Projekt „Stanovení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti normalizovaných zkušebních metod“ byl vypracován ve Výpočetním středisku koncernu PaS. Kromě rozsáhlých agend ekonomického zaměření se zde zpracovávají též bilance výrobních kapacit všech druhů výroby koncernu — tj. výrobních kapacit pivovarů, lahven, sladoven, vinařských závodů, provozů kvasnic a sladových výtažků; dále též některé prognostické výpočty. Naše úloha představuje další typ vědeckotechnických výpočtů.

DEFINICE OPAKOVATELNOSTI A REPRODUKOVATELNOSTI

Na zvolené hladině spolehlivosti testujeme rozdíl dvou různých laboratorních výsledků téže zkušební metody; platí-li nulová hypotéza, potom s danou spolehlivostí bude absolutní hodnota tohoto rozdílu menší než kritická difference. Obvykle se pracuje s hladinou spolehlivosti = 95 %.

Opakovatelnost r je kritická difference výsledků dvou laboratorních rozborů téhož zkušebního materiálu, provedených stejnou metodou za stejných podmínek (opakování rozboru).

Reprodukovatelnost R je kritická difference výsledků dvou laboratorních rozborů téhož materiálu, provedených stejnou metodou za různých podmínek (reprodukce rozboru).

Rozdíl dvou laboratorních výsledků větší než r , resp. R můžeme potom s danou spolehlivostí hodnotit jako nepřijatelný.

METODA VÝPOČTU

V tomto článku se omezujeme na stručný výklad základních pojmů. Zájemcům o matematicko-statistickou metodu výpočtu r a R je ve Výpočetním středisku PaS Praha k dispozici podrobná dokumentace.

Opakovatelnost a reprodukovatelnost získáme matematicko-statistickými metodami testování hypotéz, bodového a intervalového odhadu na základě tzv. mezilaboratorního experimentu; ten má obvykle tento průběh:

Vzorky materiálu, rozděleného do q tříd, se pošlou do p laboratoří; každá laboratoř provede v každé třídě n opakovaných rozborů za stejných podmínek (není-li důvod pro více opakování, postačí $n = 2$).

Výsledkem každého rozboru je jedno pozorování zkoušeného znaku. Střední hodnota znaku v dané třídě se nazývá úroveň zkoušeného znaku; jejím odhadem je aritmetický průměr všech $n \cdot p$ pozorování této třídy (označení m).

Příklad: Stanovení obsahu alkoholu v pivě (= zkoušený znak); třídy = druhy piva (7%, 8%, 10%, 12% ...).

Laboratorní výsledky se zapíší do přehledné tabulky rozměru $[p \times q]$; v každém poli tabulky bude n pozorování. Některé z údajů v polích tabulky se mohou značně

lišit od průměrné hodnoty znaku v poli a vzbuzovat podezření, že jde o vysloveně mylná data.

Výpočetní postup zahrnuje prověření takovéhoto extrémních údajů Cochranovým, Dixonovým a Youdenovým testem; podle jejich výsledků se rozhodne o případném vyloučení některých odlehlých pozorování, popř. vyloučení celé laboratoře z dalšího matematického zpracování. Definitivní hodnoty m , r , R se pak vypočtou na základě takto redukované tabulky výsledků mezilaboratorního experimentu.

Mezilaboratorní experiment se vyhodnocuje odděleně podle tříd; v případě potřeby se jednotlivé vypočtené hodnoty r (respektive R) dodatečně vyrovnají některou jednoduchou regresní funkcí (nezávisle proměnná = m).

Celý výpočetní postup se realizuje na samočinném počítači; program ve Fortranu je určen pro počítače unifikované řady JSEP. Některé jeho oddíly bylo možno převzít z programu REP, který je součástí citované britské normy. Příklady byly spočteny na sovětském počítači M 4030-1 (operační systém OS) ve Výpočetním středisku koncernu PaS v Praze.

PŘÍKLAD VÝPOČTU NA POČÍTAČI

Jak již bylo řečeno, přímým popudem k řešení úlohy stanovení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti byla práce na normě zkoušení piva. Ihned po dokončení programu byla ve Výpočetním středisku koncernu PaS spočtena řada příkladů, zejména výsledky stanovení obsahu alkoholu a extraktu několika druhů piva pro jednání odborníků RVHP k příslušným normám v únoru 1983 v Piešťanech, kde bylo dohodnuto jejich konečné znění.

Pro ilustraci uvádíme zhuštěnou formou nejdůležitější numerické výsledky tohoto šetření.

Stanovení obsahu alkoholu v pivu

Jako zkušební materiál byly použity 4 vzorky lahvového piva běžné jakosti. Pivo v lahvích bylo před expedicí laboratorně pasterováno. Experimentu se zúčastnilo 13 laboratoří, každá z nich provedla po 2 rozbořech každého vzorku.

Před zahájením vlastní analýzy bylo třeba zajistit normou stanovené podmínky, dodržet pravidla měrového pořádku, provést kalibraci pyknometru a ověření destilačního přístroje. Analýzy proběhly v jednotném termínu v rozpětí jednoho týdne. Jednotně byly také podány zprávy o výsledcích zkoušek včetně údajů o povinných pomocných ověřovacích zkouškách. Tím byla relativně zaručena jednota postupu podle navrhované normy.

Výsledky zkoušek byly předány ke zpracování na počítači, kde výpočet proběhl ve dvou kolech.

Po první aplikaci programu byly na základě výsledků Cochranova a Dixonova testu vyloučeny 2 dvojice odlehlých pozorování; do dalšího kola vstupuje tedy celkem $52 - 2 = 50$ dvojic vstupních údajů.

Ve druhém kole výpočtu jsou už výsledky testů vyhovující. Na základě „redukované“ tabulky vstupních údajů vychází tyto hodnoty m , r , R :

	Druh piva				Průměr
	1	2	3	4	
Průměrné % alkoholu (m)	2,31	2,87	3,04	2,84	
Opakovatelnost (r)	0,054	0,055	0,047	0,073	0,057
Reprodukovatelnost (R)	0,137	0,106	0,107	0,209	0,140

Vzhledem k numerickým výsledkům a k charakteru zkoumaného materiálu se doporučuje použít průměrné hodnoty r a R jednotně pro všechny druhy piva.

Empirické ověření 95% hladiny spolehlivosti hodnot opakovatelnosti a reprodukovatelnosti

Počet tříd (druhy piva) $q = 4$, počet laboratoří $p = 13$, $n = 2$. V závěru jsme dospěli k průměrným hodnotám $r = 0,057$, $R = 0,140$, jednotným pro všechny třídy.

Ověření r : Po vyloučení odlehlých pozorování bylo v závěrečném kole výpočtu zaplněno 50 polí tabulky vstupních údajů (každé pole obsahuje 2 pozorování téže třídy a laboratoře). U 48 polí tabulky je absolutní hodnota rozdílu 2 pozorování menší než r , relativní četnost = $(48/50) \cdot 100 = 96,0 \%$.

Ověření R : Kritický rozdíl pro porovnání 2 laboratorních průměrů uvnitř téže třídy je

$$R' = \sqrt{R^2 - 2 \frac{r^2}{2n}} = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{n}};$$

$$R' = 0,133.$$

V závěrečném kole výpočtu bylo ve 3 třídách vstupní tabulky zaplněno po 13 polích, ve zbývajících třídách 11 polí. Spočteme aritmetické průměry zaplněných polí x_{ij} ($i \dots$ č. laboratoře, $j \dots$ č. třídy); uvnitř každé třídy testujeme, zda je $|x_{ij} - x_{kj}| < R'$ ($k \neq i$).

Celkový počet testovaných dvojic průměrů je $3 \cdot 78 + 66 = 300$, nerovnost je splněna ve 282 případech; relativní četnost = $(282/300) \cdot 100 = 94,0 \%$.

Závěr: Při empirickém ověření na vstupních datech mezilaboratorního experimentu jsou relativní četnosti v souladu se zvolenou hladinou spolehlivosti (95 %).

Stanovení obsahu skutečného extraktu v pivu

Obdobně byly z téhož zkušebního materiálu ve 3. kole výpočtu na počítači (po vyloučení 3 dvojic extrémních laboratorních výsledků) získány tyto hodnoty m , r , R pro skutečný extrakt:

	Druh piva				Průměr
	1	2	3	4	
Průměrné % skuteč. extraktu (m)	3,63	3,82	4,25	4,48	0,030
Opakovatelnost (r)	0,039	0,024	0,020	0,037	
Reprodukovatelnost (R)	0,065	0,053	0,076	0,080	

Také v tomto případě doporučujeme jednotnou průměrnou hodnotu r a R pro všechny druhy piva.

Ověření hladiny spolehlivosti

$r = 0,030$, $R = 0,068$, $R' = 0,065$.

Ověření r : Celkem 49 dvojic výsledků, z toho 46 diferencí menších než r : $R\bar{C} = 93,9 \%$.

Ověření R : Celkem $55 + 66 + 2 \times 78 = 277$ dvojic porovnávaných průměrů, z toho 266 diferencí menších než R' : $R\bar{C} = 96,0 \%$.

Empirické ověření potvrzuje hladinu spolehlivosti 95 % pro r a R .

Literatura:

- [1] British Standard 5497: Precision of test methods, Part 1: Guide for the determination of repeatability and reproducibility for a standard test method. British Standards Institution, London, 1979.
- [2] Youden: Statistical techniques for collaborative test, p. 31—33. AOAC, Washington, 1973.

Dušek, J. - Němečková, H.: Stanovení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti normalizovaných zkušebních metod pomocí počítače. Kvas. prům., 30, 1984, č. 5, s. 105—108.

Pro stanovení charakteristik přesnosti navrhovaných metod zkoušení piva RVHP (alkohol, extrakt) — hodnot opakovatelnosti a reprodukovatelnosti byl využit počítač. Podle mezinárodní normy ISO/DIS 5775 a britské normy BS 5497 byl vypracován program ve Fortranu pro počítač M 4030-1 ve Výpočetním středisku Generálního ředitelství koncernu Pivovary a sladovny Praha.

Hodnoty opakovatelnosti (r) a reprodukovatelnosti (R) zkušební metody byly počítány na základě mezilaboratorního pokusu, který u čtyř vzorků provedlo 13 laboratoří. V průběhu výpočtu byly prověřovány extrémní naměřené hodnoty Cochranovým, Dixonovým a Youdenovým testem. Na základě numerických výsledků a vzhledem k povaze zkoumaného materiálu bylo doporučeno použít průměrnou hodnotu stanovených r a R pro všechny druhy piva.

Metoda výpočtu je použitelná pro všechny případy stanovení jmenovaných charakteristik přesnosti zkušebních metod na základě mezilaboratorního pokusu.

Душек, Я.: Немечкова, Г.: Определение повторимости и воспроизводимости нормализованных методов испытания при помощи ЭВМ. Квас. прум. 30, 1984. № 5, стр. 105—108.

Для установления характеристик точности предлагаемых методов испытания пива СЭВ (алкоголь, экстракт) — величин повторимости и воспроизводимости была использована ЭВМ. По международной норме ИСО/ДИС 5775 и по британской норме БС 5497 была разработана программа на языке фортран для ЭВМ М 4030-1 в Вычислительном центре концерна «Пивовары и сладовны» Прага.

Величины повторимости (r) и воспроизводимости (R) вычислялись на основе межлабораторного эксперимента, который для четырех проб провело тринадцать лабораторий. В течение расчета проверялись экстремные измеренные величины при помощи теста Кохрана, Диксона и Юдена. На основе цифровых результатов и ввиду характера исследуемого материала было рекомендовано применить среднюю величину r и R для всех сортов пива.

Метод вычисления применим для всех случаев определения названных характеристик точности методов испытания на основе межлабораторного эксперимента.

Dušek, J. - Němečková, H.: Determination of Repeatability and Reproducibility of Standard Testing Methods Using Computer. Kvas. prům. 30, 1984, No. 5, pp. 105—108.

To determine the accuracy of proposed methods for a testing of beer (alcohol, extract) on a base of the values of repeatability and reproducibility a computer was used. According to the international standard ISO/DIS 5775 and British Standard BS 5497 the program in Fortran language was developed for the computer M 4030-1 in Computer Center of the Corporation of Breweries and Malt-Houses Prague. The values of repeatability (r) and reproducibility (R) of the testing method were calculated from results obtained in 13 laboratories for four samples. Cochran, Dixon and Youden tests were

used for the verification of extreme of experimental data. With respect to the characteristics of material tested and on a base of numerical results it has been recommended to use the average values of the determined r and R for alle the brands of beer. The calculation method can be used for the accuracy determination of the testing methods.

Dušek, J. -Němečková, H.: Bestimmung der Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der normalisierten Prüfungsmethoden mittels Computer. Kvas. prům. 30, 1984, Nr. 5, S. 105—108.

Zur Bestimmung der Genauigkeitscharakteristiken der in RGW vorgeschlagenen Bierprüfungsmethoden (Alkohol, Extrakt) — der Wiederholbarkeits- und Reproduzierbarkeitswerte — wurde Computer ausgenützt. Nach der internationalen Norm ISO/DIS 5775 und der britischen

Norm BS 5497 wurde ein Programm in Fortran für den Rechner M 4030-1 in dem Rechenszentrum des Konzerns Brauereien und Mälzereien in Prag ausgearbeitet.

Die Werte der Wiederholbarkeit (r) Reproduzierbarkeit (R) der Prüfungsmethode wurden aufgrund eines Zwischen-Laborversuches errechnet, der bei vier Proben in 13 Laboratorien durchgeführt wurde. Im Verlauf den Berechnungen wurden die extremen ermittelten Werte mittels des Cochran-, Dixon, und Youden-Testes geprüft. Aufgrund der numerischen Ergebnisse und mit Hinsicht auf den Charakter des geprüften Materials wurde die Anwendung des Durchschnittswertes der ermittelten r und R für alle Biersorten vorgeschlagen.

Die Berechnungsmethode ist für alle Fälle der Bestimmungen der erwähnten Genauigkeitscharakteristiken der Prüfungsmethoden aufgrund Zwischen-Laborversuchen anwendbar.