УДК 338.3
DOI: https://doi.org/10.32782/CMI/2023-7-7

Сеник Ю.І.
кандидат біологічних наук, докторант за спеціальністю "Економіка",
старший викладач кафедри екології та охорони здоровя
і кафедри підприємництва та торгівлі,
Західноукраїнський національний університет;
начальник фізико-хімічної лабораторії
ПрАТ "Тернопільський молокозавод"
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8164-7783

СТАТИСТИЧНИЙ АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЯК ОДИН З МЕТОДІВ ПІДВИЩЕННЯ КОНКУРЕНТОЗДАТНОСТІ МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА

У статті розглянуто застосування інтервалів, як елементу статистичного аналізу результатів лабораторних досліджень. Таким чином, показники середнього значення та дисперсії дозволяють охарактеризувати як досліджуваний зразок, так і методику. Прикладом цього є аналіз результатів дослідження масової частки жиру в молоці різними методами аналізу. Розглянуто підхід для перевірки гіпотез. Гостро це питання стоїть у виробничих лабораторія під час вхідного контролю сировини, інгредієнтів та при дослідженні готового продукту. Якщо на основі експериментальних результатів буде вирішено, що застосовувана методика хибна, можна стверджувати, що вона має систематичну похибку. Наявність таких похибок зумовить отримання недостовірних результатів, що зумовить фінансові і репутаційні втрати для компанії. Саме тому, впровадження статистичного аналізу результатів досліджень дозволить оцінити отриманий продукт та встановити його «відповідність» вимогам покупця.

Ключові слова: *статистичний аналіз, інтервали, перевірка гіпотези, середнє квадратичне відхилення, дисперсія, конкурентоздатність, молокопереробне підприємство.*

Senyk Yurii
West Ukrainian National University;
PJSC "Ternopil Milk Factory"

STATISTICAL ANALYSIS OF THE RESULTS OF LABORATORY RESEARCH AS ONE OF THE METHODS OF INCREASING THE COMPETITIVENESS OF A MILK PROCESSING ENTERPRISE

Ensuring the stable quality of food products is the primary production for any enterprise, as well as a priority for government bodies whose activities aim to protect consumers and detect adulteration of consumer products. From time to time, food manufacturers receive complaints from buyers regarding the inconsistency of the content of individual indicators with those declared in the specification or on the label. The causality of such appeals can be intentional falsification of the product and non-compliance with the accuracy of research methods, usually due to low technical support of analytical laboratories of enterprises. That is why the statistical analysis of research results will allow the evaluation of the obtained product and establish its "compliance" with the buyers requirements. The articles purpose is a theoretical overview of individual statistical analysis methods of research and their practical application in the laboratory of a milk processing enterprise. The article examines using intervals as an element of statistical analysis of laboratory research results. The indicators of the average value and variance allow us to characterize both the studied sample and the methodology. An example of this is the analysis of the study results of the mass fraction of fat in milk by various analysis methods. The approach for testing hypotheses is also considered because, for any laboratory, it is necessary to understand whether the method of analysis applied to the selected sample provides a certified value. This issue is especially acute in the production laboratory during the incoming control of raw materials ingredients and during the study of the finished product. If, based on the experimental results, it is decided that the technique used is flawed, we conclude that it has a systematic error. Such errors will cause unreliable results, which will cause financial and reputational losses for the company. Given the complex situation in the dairy market of our country, such losses can be fatal for a milk processing enterprise, which is why it is necessary to provide a statistical analysis of the applied methods for confidence in our own products.

Keywords: *statistical analysis, intervals, hypothesis testing, mean square deviation, variance, competitiveness, milk processing enterprise.*

Постановка проблеми. Глобалізація та укладені угоди про вільну торгівлю зумовили не лише зростання імпорту іноземних товарів на наш ринок, але і незначний експорт вітчизняної продукції. Однак, окрім позитивних змін у «географії» реалізації товарів українськими харчовими компаніями це також призвело до збільшення проблем, повязаних із виявленням фальсифікації продуктів харчування [1].

Забезпечення стабільної якості харчових продуктів є основною виробництва для будь-якого підприємства, а також пріоритетом для державних органів, діяльність яких спрямована на захист споживачів та виявлення фальсифікації продуктів споживання. Наприклад, центр знань про шахрайство та якість харчових продуктів (The Knowledge Centre for Food Fraud and Quality «KC-FFQ»), керований Європейською коміс-

© Сеник Ю.І., 2023

сією, визначає шахрайство з харчовими продуктами наступним чином: «будь-які навмисні дії компаній або окремих осіб, спрямовані на введення в оману інших щодо інгредієнтів продукту з метою отримання неправомірної вигоди. Типи харчового шахрайства включають, але не обмежуються: фальсифікацією, заміною, розбавленням, заміною, імітацією, підробкою та спотворенням інформації» [6].

Із світової практики [5; 14; 16; 23] виділяють три основних види шахрайства з продуктами харчування:

Розведення та заміна («Dilution and Substitution»). Інгредієнти з високою ціною розбавляються дешевшими аналогами. Це суперечить законам Європейської комісії, які стверджують, що «нічого, що має меншу економічну цінність, не можна додавати або видаляти, якщо вона має вищу економічну цінність» [13].

Приховування («Concealment»). Використання хімічних інгредієнтів для приховування низької якості інгредієнту чи продукту.

Помилкове маркування. («Mislabelling»). Навмисне неправильне маркування продуктів заради фінансової вигоди є одним із найпоширеніших прикладів шахрайства з продуктами харчування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Способи використання елементів статистичного аналізу харчових продуктів у своїх наукових дослідженнях показали багато науковців: Dong W. з колегами [9], Alewijn, M. [3], Kumar, N. і колеги [15], Ortiz M.C. та колеги [17; 19], та інші [2]. В цих наукових працях розглянутий статистичний аналіз харчових продуктів, проте ґрунтовнішого розгляду потребує питання його практичного застосування на молокопереробному підприємстві з наявним обладнанням для проведення цих досліджень.

Метою статті є теоретичний огляд окремих методів статистичного аналізу досліджень та їх практичне застосування в лабораторії молокопереробного підприємства.

Виклад основного матеріалу дослідження. Інтервали. Будь-яку випадкову величину, отриману в наслідок дослідження певним методом, а отже, і сам метод, можна описати функцією розподілу:

$$F_X(\chi) = pr\ \{X \leq \chi\}. \quad (1)$$

У більшості випадків у функцію $F_X(\chi)$ апріорі закладається її диференційованість, що передбачає те, що вона є функцією густини або щільності ймовірності (pdf – «probability density function») $f_{X\text{-}}(\chi)$. Таким чином, будь-яка функція f_X має додатне значення ($f_X \geq 0$), а площа під цією функцією дорівнюватиме 1. Розрахувати ймовірність того, що випадкова величина χ прийме значення в інтервалі [a, b], що і є площею (pdf) можна за формулою:

$$pr\{X \epsilon [a,b]\} = \int_a^b f(Ç)\,dÇ. \quad (2)$$

Середнє значення та дисперсію можна виразити такими двома рівняннями:

$$E(X) = \int \chi f(Ç)\,dÇ, \quad (3)$$

$$V(X) = \int (Ç - E(X))^2 f(Ç)\,dÇ. \quad (4)$$

Таким чином, середнє значення та дисперсія випадкової величини дають дуже обмежену інформацію про значення, які надає випадкова величина, якщо немає додаткової інформації про форму її щільності (pdf). Наприклад, якщо відомо, що розподіл є рівномірним або симетричним трикутним або нормальним, випадкова величина повністю характеризується своїм середнім значенням і дисперсією.

На практиці «pdf метод» аналізу отриманих результатів не застосовується, бо працівник лабораторії має лише скінченну кількість вимірювань, яка характеризується показником *n*. Він вказує на те, що ці результати отримані при повторному застосуванні одного і того ж методу до однієї і тієї ж вибірки, відповідно *n* разів. Ці *n* вимірювань становлять статистичну вибірку випадкової величини *X*, встановленої методом аналізу. Таким чином, рівняння 3 та 4 набудуть такого вигляду:

$$x = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}; \quad (5)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - x)^2}{n-1}. \quad (6)$$

Таким чином, показники середнього значення та дисперсії дозволяють охарактеризувати як досліджуваний зразок, так і методику згідно формули:

$$\mu = x - ¼ - \Delta. \quad (7)$$

Випадкова помилка кожного методу є однією з його характеристик і визначає його ефективність у дослідженні показника [4]. Незважаючи на те, що s^2 для кожного методу, який внесений до переліку Міжнародної організації зі стандартизації вже встановлена випадкова помилка, вона повинна бути повторно оцінена в лабораторії підприємства при валідації методу. Так, організація ISO стверджує, що метод для якого встановлено менше значення дисперсії характеризується ближчою істинністю значень, а отже, отримані показники будуть достовірніші, порівняно зі значеннями, отриманими за допомогою іншого методу. Окрім цього, у стандарті ISO 17025 зазначено, що арбітражна лабораторія повинна користуватися сертифікованими зразками, які дозволять встановити достовірне значення дисперсії даного методу у окремо взятій лабораторії.

Описані вище поняття, ймовірно, мають більшу вагу для виробничих лабораторій, у порівнянні з арбітражними науково-дослідними лабораторіями. Яскравим прикладом цього є дослідження вмісту жиру в молочній сировині за допомогою різних методів. Для цього порівняємо результати дослідження контрольного взірця молока незбираного, масова частка ліпідів в якому встановлена за допомогою методу екстракції, з даними, отриманими інфрачервоною спектроскопією (на приладі MilkoScan FT2), методом Гербера згідно ГОСТ 5867-90 «Молоко и молочные продукты. Методы определения жира» та ДСТУ ISO 11870:2007 «Молоко і молочні продукти. Визначення масової частки жиру. Загальні рекомендації щодо використання методів із застосуванням жиромірів» (табл. 1).

Істинним значенням, встановленим у акредитованій лабораторії є 3,72±0,03%, таким чином, найменшою точністю характеризується метод визначення вмісту жиру згідно методу ГОСТ 5867-90. Незважаючи на те, що результат, отриманий при дослідженні контрольного взірця згідно ДСТУ ISO 11870:2007, є ближчими до істинного значення, показник дисперсії цього методу є вищий, порівняно з ІЧ спектроско-

Таблиця 1

Результати дослідження контрольного взірця молока незбираного

Показник	ІЧ спектроскопія	ГОСТ 5867-90	ДСТУ ISO 11870:2007
x	3,70	3,65	3,725
s^2	0,03	0,08	0,05

пією, таким чином, використання цього методу забезпечить не лише хорошу точність досліджень, а й їх відтворюваність.

Як зазначено вище, вираження будь-якого результату повинно супроводжуватися певним інтервалом, що дозволить оцінити точність отриманих даних за допомогою інших методів. Таким чином, необхідно розуміти ймовірність попадання дослідного значення при аналізі взірця, для цього, зазвичай, обирають показник – 95% випадків, відповідно до цього, для його побудови необхідно знати розподіл ймовірностей. Наприклад, припустимо, що це $N(\mu,\sigma)$, і позначимо його через $z_{0,05}$, а критичне значення розподілу $N(0,1) = Z$, яке включає ймовірність 0,95. Тоді $U = \mu + z_{0,05}\sigma$, – ймовірність того, що аналітичний метод дає значення більші за U, а $U = \mu - z_{0,05}\sigma$ – значення менші за U. Таким чином, для будь-якого значення ймовірності результатів $100\cdot(1 - \alpha)\%$, максимальне та мінімальне значення, передбачене методом, буде виражатися формулою 8, де α – ймовірність не достовірності отриманих даних [12]:

$$\left[U_{min} + U_{max}\right] = \left[¼ - z_{a/2}\tilde{A}, ¼ + z_{a/2}\tilde{A}\right]. \quad (8)$$

Припустимо, для перевірки точності отриманих даних працівниками лабораторії під час приймання молочної сировини, пропонується провести паралельне дослідження контрольного взірця цим ж методом, для порівняння отриманих даних. Істинне значення референтного взірця – 3,7% жиру, а дисперсії – 0,05%, а згідно встановленого алгоритму дій $n = 6$. Тоді інтервал допуску при $z = 0,05$ становитиме:

$$\left[U_{min} + U_{max}\right] = \left[¼ - z_{a/2}\tilde{A}/\sqrt{n}, ¼ + z_{a/2}\tilde{A}\sqrt{n}\right] =$$

$$= 3,7 \pm 0,05/\sqrt{6} = 3,7 \pm 0,04. \quad (9)$$

Таким чином, якщо результат його аналізу не відповідатиме інтервалу допуску, тоді є ризик того, що отримані дані працівником лабораторії не відповідатимуть вимогам достовірності при ймовірності у 95%.

Іншим способом вираження результатів досліджень, а також додатковою характеристикою методу є «довірчий інтервал». Під цим поняттям розуміють, що у зразку кількість аналіту m, оцінена за значенням χ, знаходиться в межах значень L та U з певною ймовірністю. Таким чином, для розрахунку цього інтервалу необхідно встановити дисперсію даних та обрати значення ймовірності.

Для прикладу, припустимо, що у нас є випадкова величина масової частки білка, яка слідує за нормальним розподілом з відомою дисперсією. Важливою умовою для встановлення достовірного значення цього показника є те, що він відповідає нормальному розподілові. Якщо ми використовуємо вибірку з n дослідженнями і враховуємо властивості нормального розподілу, тоді середнє значення X є випадковою величиною $N(\mu^{\sigma}/\sqrt{n})$, яку можна виразити рівнянням [22]:

$$pr\left\{\mu - z_{\frac{\alpha}{2}}\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \le X \le \mu + z_{\frac{\alpha}{2}}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right\} = 1 - \alpha. \quad (10)$$

Таким чином, $100\cdot(1-\alpha)\%$ значень середнього арифметичного показника знаходяться в цьому інтервалі. Якщо з рівнянням 10 здійснити прості алгебраїчні маніпуляції – відняти μ та X і помножити на -1, то можна отримати таке рівняння:

$$\left[X - z_{\frac{\alpha}{2}}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}, X + z_{\frac{\alpha}{2}}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right]. \quad (11)$$

Наприклад, для встановлення довірчого інтервалу результатів дослідження проби за методом Кєльдаля проведено 10 паралельних досліджень (n = 10), результати яких такі: 3,42; 3,47; 3,44; 3,46; 3,47; 3,40; 3,41; 3,43; 3,45; 3,47. Середнє значення вибірки – 3,44, Дисперсія – 0,025. Довірчий інтервал дослідження становитиме:

$$3,44 - 1,96\bullet 0,025/\sqrt{10} = 3,42;$$

$$3,44 - 1,96\bullet 0,025/\sqrt{10} = 3,46.$$

Довірчий інтервал щодо дисперсії нормального розподілу. У цьому випадку дані надходять із розподілу $N(\mu,\sigma)$ з невідомими μ і σ, і ми маємо вибірку зі значеннями $\chi_1 - \chi_n$. Розподіл випадкової величини «вибіркова дисперсія» S^2 повязаний з розподілом χ^2. Як наслідок, $100\cdot(1 - \alpha)\%$ довірчий інтервал для дисперсії σ^2 отримують згідно формули:

$$pr\left\{\frac{(n-1)S^2}{\chi^2_{\alpha/2,v}} \le \sigma^2 \le \frac{(n-1)S^2}{\chi^2_{1-\alpha/2,v}}\right\} = 1 - \alpha. \quad (12)$$

У цьому рівнянні $\chi^2_{\alpha/2,v}$ – критичне значення для χ^2, яке розповсюджується на всі значення $v = n - 1$.

Іноді необхідно обчислити довірчі інтервали для кількох параметрів з вірогідністю $100\cdot(1 - \alpha)\%$, що всі вони містять істинне значення дослідного параметру. Наприклад, для двох статистично незалежних параметрів ми можемо забезпечити 100 $(1 - \alpha)\%$ спільний рівень вірогідності, розрахувавши окремо відповідні 100 $(1 - \alpha)^{1/2}\%$ довірчі інтервали, так як $(1 - \alpha)^{1/2}\cdot(1 - \alpha)^{1/2} = (1 - \alpha)$. Таким чином, якщо є k параметрів, то для будь якого з них можна встановити довірчий інтервал $100\cdot(1 - \alpha)^{1/k}\%$. Необхідно зауважити, ґрунтуючись на нерівності Бонферроні (Bonferroni inequality), що ймовірність того, що всі твердження є істинними при $100\cdot(1 - \alpha)\%$ рівні вірогідності $1 - (\sum_{i=1}^{k}\alpha_i)$, де $1 - \alpha_i$ – рівень довіри i-го інтервалу (зазвичай $\alpha_i = \alpha/k$). Наприклад, якщо для середнього двох розподілів потрібен спільний 90% довірчий інтервал, відповідно до нерівності Бонферроні $\alpha_i = \alpha/2 = 0,1/2 = 0,05$; таким чином, кожен окремий інтервал повинен бути відповідним 95% довірчим інтервалом. Отже, вказані вище розрахунки підходять лише для незалежних параметрів, якщо ж показники володіють корелятивним звязком, отримані результати обчислень не відповідатимуть дійсності [10].

Перевірки гіпотез. Для будь-якої лабораторії необхідно розуміти чи застосовуваний метод аналізу до обраного взірця забезпечує сертифіковане значення чи ні. Особливо гостро це питання стоїть у виробничих лабораторія під час вхідного контролю сировини, інгредієнтів та при дослідженні готового продукту. Якщо на основі експериментальних результатів буде вирішено, що застосовувана методика хибна, ми робимо висновок, що вона має систематичну похибку. Наявність таких похибок зумовить отримання недостовірних результатів, що зумовить як фінансові, так і репутаційні втрати для компанії. Враховуючи складну ситуацію на молочному ринку нашої країни, такі втрати для молокопереробного підприємства можуть бути фатальними, саме тому необхідно забезпечити статистичний аналіз застосовуваних методів для впевненості у власній продукції.

Так, тезис, який необхідно перевірити, зазвичай, називають гіпотезою, а процедуру прийняття рішення – перевіркою гіпотези. Статистична гіпотеза – це твердження щодо розподілу ймовірностей, які взаємоповязані з випадковою величиною. Перш за все, необхідно визначити параметр який характеризуватиме систему, та на основі якого буде здійснена перевірка гіпотези, наприклад, чи є середнє значення нормального розподілу істинним значенням. В інших випадках може знадобитися прийняти рішення щодо інших характеристик розподілу, наприклад, чи експериментальні дані відносяться до нормального розподілу.

Так як результати, отримані за допомогою аналітичних методів, моделюються розподілом ймовірностей, очевидно, що як перевірка методу, так і його рутинне використання передбачають прийняття рішень, які можна перевести в площину проблеми перевірки гіпотез. Опис елементів перевірки гіпотези пропонуємо здійснити на основі конкретного випадку. Впродовж 10 днів проведено дослідження титрованої кислотності молочної сировини з господарства А, при цьому отримано ряд значень: 17,4; 17,1; 16,8; 16,6; 18,3; 18,4; 18,0; 17,5; 16,9; 17,6, значення середнього квадратичного відхилення = 0,59. Питання, на яке потрібно відповісти, полягає в тому, чи отримані результати відповідають критерію гатунку «Екстра» молочної сировини зі значенням цього параметра 16–17^{0}Т.

Використовуючи статистичні формули вказані твердження можна виразити наступним чином:

$$H_0: \mu = 17{,}0;$$
$$H_1: \mu \neq 17{,}0.$$

Твердження «μ = 17,0» називається нульовою гіпотезою і позначається як H_0, а твердження «μ ≠ 17,0» називається альтернативною гіпотезою, H_1. У цій ситуації у нас сформульовано односторонню альтернативну гіпотезу для визначення значень μ, так як значення може бути більшими за 17,0. Відповідно, можна висувати двосторонню гіпотезу, коли значення зміщені в дві сторони – більше або менше певного показника.

Гіпотези – це не твердження про сам зразок, а про розподіл значень досліджуваного показника проби [20]. Виходячи з цього μ – невідоме значення титрованої кислотності, яке буде таким самим, як значення, передбачене процедурою, якщо систематична похибка дорівнює нулю.

Першим кроком перевірки гіпотези є встановлення мети експерименту, яка і визначатиме нульову гіпотезу для тесту. Процедури перевірки гіпотез покладаються на використання інформації у випадковій вибірці; якщо ця інформація не узгоджується з нульовою гіпотезою, то можна зробити висновок, що гіпотеза хибна. Якщо немає достатньо доказів, щоб довести хибність, тест за замовчуванням приймає рішення не відхиляти нульову гіпотезу, хоча насправді це не доводить, що вона правильна. Тому важливо для працівника лабораторії ретельно вибирати нульову гіпотезу в кожному дослідженні.

Другим кроком перевірки гіпотези є розрахунок необхідних статистичних даних на основі наявної випадкової вибірки для перевірки правильності гіпотези. Однак, оскільки рішення ґрунтується на випадковій вибірці, воно може бути помилковим. Під час перевірки гіпотези можуть бути допущені два види потенційних помилок [18]:

– I тип помилки – якщо нульова гіпотеза визнається хибною, коли вона істинна;

– II тип помилки – визнання нульової гіпотези істинною, коли вона хибна.

Якщо розглянути вказані помилки з точки зору наведеного вище прикладу, то результатом допущення помилки I типу буде зниження ціни на молочну сировину, що може зумовити втрату постачальника якісного молока. У разі допущення помилки II типу підприємство здійснюватиме оплату сировини за завищеною ціною, а готовий продукт може характеризуватися нижчою якістю.

Ймовірність виникнення помилок I та II типу виражена у формулі (13). Ймовірність «α» тесту називається рівнем значущості, а надійність тесту дорівнює 1 – β, що вимірює силу правильного відхилення нульової гіпотези.

$$\alpha = \mathrm{pr}\{\text{тип I помилка}\} = \mathrm{pr}\{\text{відхил } H_0 \mid H_0 \text{ вірно}\}$$
$$\beta = \mathrm{pr}\{\text{тип II помилка}\} =$$
$$= \mathrm{pr}\{\text{прийняття } H_0 \mid H_0 \text{ не вірно}\}. \quad (13)$$

Символ «|» вказує на те, що ймовірність процесу обчислюється за вказаної умови. У наведеному нами прикладі α буде розраховано з нормальним розподілом середнього значення 17 і стандартним відхиленням 0,59. Згідно наведених даних середнє значення результатів дослідження становить – 17,46. Розрахунок необхідних статистичних показників для підтвердження гіпотези для відомого середнього значення та дисперсії можна здійснити за формулою (14):

$$Z = \frac{\mathrm{X} - \mu_0}{\tilde{\mathrm{A}}/\sqrt{n}}, \quad (14)$$

Z – проценталь («percentile») стандартного нормального розподілу

Таким чином, використовуючи наявні дані та підставивши їх у формулу (14) можна отримати таке значення:

$$Z = \frac{17{,}46 - 17{,}0}{0{,}59/\sqrt{10}} = 2{,}46.$$

Також, необхідно встановити прийнятну ймовірність цих результатів, стандартне значення – 95%. Таким чином, встановлене правило перевірки правильності, яке буде застосовуватися до експериментальних результатів, у 5% випадків буде приймати хибні значення. Для перевірки нульової гіпотеза необхідно

встановити допустимі межі або «критичні значення», відхилення від яких, з похибкою у 5% свідчить, що гіпотеза помилкова [21].

З іншого боку, замість допустимих меж значення можна розрахувати «*P*-значення» («*P*-value»), яке є ймовірністю отримання поточного значення за нульової гіпотези H_0. Для нашого прикладу *P*-значення становить 0,0474. Коли *P*-значення менше рівня достовірності α, тоді нульова гіпотеза є не вірна [8].

Наступне питання, яке необхідно вирішити, достатність показника сили застосовуваного правила прийняття рішень. Для обчислення β, визначеного в рівнянні (13), необхідно точно уточнити сенс альтернативної гіпотези. У нашому випадку, що мається на увазі під «відповідності значення титрованої кислотності молочної сировини гатунку «Екстра»», тобто, на скільки цей показник може відхилитися від 17, щоб відповідати гатунку. З математичної точки зору відповідь зрозуміла: будь-яке число менше 17, наприклад, 16,9999, що не має жодного сенсу для працівника виробничої лабораторії. У цьому контексті, працівники лабораторії на основі емпіричного досвіду чи певних нормативних значень можуть самі встановити значення титрованої кислотності, яке ще буде відноситися до гатунку «Екстра», наприклад, не більше 17,6°Т. Таким чином, значення β можна розрахувати за формулою:

$$\beta = pr\left\{N(0,1) < z_\alpha - \frac{|\delta|}{\sigma}\sqrt{n}\right\}(15), \partial e |\delta| = 0,6.$$

Цей показник становить 0,59, що не дозволяє стверджувати про достовірність цієї гіпотези.

Аналіз рівняння (15) дозволить встановити каузальність отриманого результату. Щоб зменшити β, треба зменшити значення $z_\alpha - \frac{|\delta|}{\sigma}\sqrt{n}$. Це можна зробити шляхом зменшення z_α (тобто збільшення рівня значущості α) або збільшення результату $\frac{|\delta|}{\sigma}\sqrt{n}$. Оскільки як точність процедури, σ, так і різниця титрованої кислотності, яку ми хочемо виявити, фіксовані, єдина можливість, що залишилася, – збільшити розмір вибірки *n*. Для цього можна використати рівняння (15) і розрахувати з нього мінімальне значення кількості результатів у вибірці:

$$n \approx \frac{(z_\alpha + z_\beta)^2}{(|\delta|/\sigma)^2}(16).$$

Значення β і α для розмірів вибірки 10, 15, 20 і 25, зберігаючи δ і σ фіксованими, наведені на рис. 1. Як видно з рисунку, α і β характеризуються взаємно оберненою залежністю, що зумовлює неможливість одночасного зменшення ймовірності обох помилок. У нашому випадку, для забезпечення показників α і β на рівні 0,05 *n* повинно становити 21.

Формула (15) також дозволяє працівнику лабораторії визначити стандартне відхилення, необхідне для задоволення вимоги, відповідно до ризиків α і β, які можна визнати. Наприклад, якщо необхідно прийняти рішення про дійсність підготовленого рішення з 10 результатами, а аналітик стверджує α = β = 0,05, єдиним варіантом відповідно до вказаного вище рівняння є збільшення співвідношення δ/σ. Цього можна досягнути зменшенням показника дисперсії, що передбачатиме підвищення точності процесу дослідження.

Ще одним параметром, який можна змінити згідно формули (15), зі збереженням показників α, β і *n* є δ – це значення, на яке може допустимо відрізнятися показник. Таким чином, дослідник збільшує точність методу, за умови, що відношення δ/σ залишається сталим. Інакше кажучи, не змінюючи жодної зі специфікацій перевірки гіпотези, зменшуючи σ, можна встановити значення титрованої кислотності ближче до 17,0. Якісно цей аргумент зрозумілий: якщо процедура є точнішою, то дослідник отримає більш подібні результати, які легше відрізнити від значень, які статистично є недостовірні.

Таким чином, перевірку гіпотези можна розділити на такі кроки:

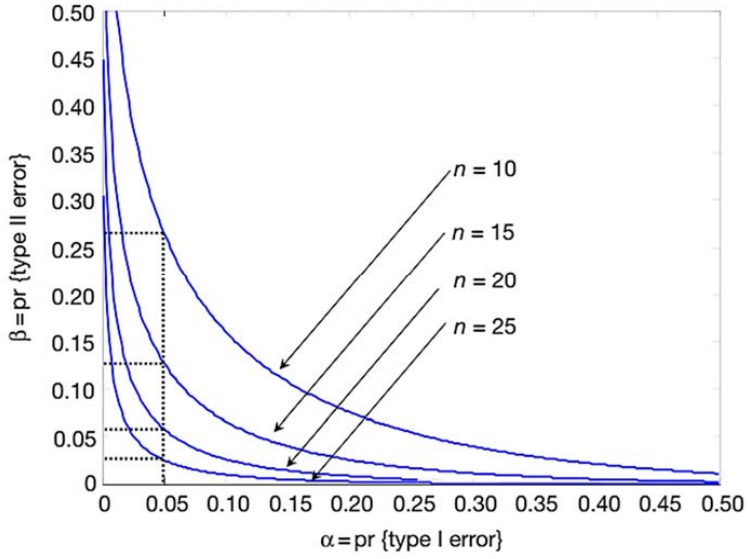

Рис. 1. Показники β і α при константних значеннях δ і σ на рівні, відповідно 0,6 та 0,59

Джерело: [19]

– визначення нульової (H_0) та альтернативної (H_1), гіпотези відповідно до мети тесту та властивостей розподілу випадкової величини;

– визначення ймовірностей α, і β, тобто ризик двох типів помилок, які будуть припущені під час прийняття рішення;

– обчислення необхідного розміру вибірки;

– отримання результатів обчислення відповідної тестової статистики та оцінка її належності до критичної області і формування висновку про прийнятність гіпотези.

Висновок має містити елементи статистичного тесту, передбачуваний розподіл α, β і *n*. Окрім цього, у висновку необхідно краще зазначати, що «немає експериментальних доказів відкидання нульової гіпотези», ніж «нульова гіпотеза прийнята» [11].

Іншим способом застосування принципу встановлення істинності гіпотези є, наприклад, перевірка точності показів обладнання після його повного технічного огляду чи додаткового калібрування. Так, перед працівником лабораторії після технічного огляду ІЧ аналізатора MilkoScan FT3 стоїть завдання перевірити придатність методу визначення вмісту жиру при $p \le 0{,}05$. Для цього лаборант використовуватиме стандартний взірець проби, для якого встановлена похибка повторюваності на рівні $\sigma_0 = 0{,}03\%$. Таким чином можна математично виразити гіпотезу:

$$H_0: \sigma^2 = \sigma_0^2 = 1{,}96;$$

$$H_1: \sigma^2 > 1{,}96.$$

Отриманий вираз вказує на те, що лаборант-аналітик приймає ризики $\alpha = \beta = 0{,}05$.

Розмір вибірки, необхідний для забезпечення вказаних вище вимог, який формально є перевіркою гіпотези з одним хвостом («one-tail hypothesis») дисперсії, можна розрахувати за рівнянням (17).

$$\beta = pr\left\{\chi^2_{n-1} < \frac{k}{\lambda^2}\right\}, \quad (17)$$

k – це значення, яке задовільняє рівняння $\alpha = pr\{\chi^2_{n-1} > k\}$, а $\lambda = \sigma/\sigma_0$.

Цю формулу можна перетворити у функції статистичних формул софту Microsoft Excel [7]:

$$\beta = \text{CHISQ.DIST}\left(\text{CHISQ.INV}\left(0{,}95; f\right)/\lambda^2\right). \quad (17\,а)$$

Оскільки $\lambda = 2{,}0$, то рівняння (17 чи 17а) дозволяє встановити, що для $f = 13$ ($n = 14$) $\beta = 0{,}0402$. Тому лаборант може провести 14 визначень на контрольному взірці з точністю в 0,95. Таким чином, можна забезпечити збереження точності досліджень без присутності помилок I чи II типу в 95% результатів.

Іншим важливим процесом роботи лабораторії є перевірка точності результатів, отриманих різними методами чи на різному обладнанні. Для прикладу, розглянемо результати дослідження вмісту білка в пробі молочної сировини на ІЧ аналізаторі (А1) та методом Кєльдаля (А2). Відомо, що повторюваність ІЧ спектроскопії становить 0,026% і 0,038% для арбітражного методу. Середнє значення вмісту білка в молоці незбираному при його аналізі на MilkoScan FT2 становить 3,76%, а методом Кєльдаля – 3,81%. Таким чином, ми хочемо перевірити, чи дані, отримані інфрачервною спектроскопією, є точніші порівняно з арбітражним методом.

Оскільки стандартна повторюваність обох процедур відома, тест для порівняння двох середніх з нормальним розподілом та відомими дисперсіями є достатнім. Гіпотези можна виразити такими значеннями:

H_0: A1 = A2 (точність обох методів однакова);

H_1: A1 > A2.

Підтвердженням цієї гіпотези буде виконання умови $Z_{calc} > Z_\alpha$, при рівні значимості в 0,05, $Z_\alpha = 1{,}645$. Z_{calc} можна розрахувати з формули (18):

$$Z_{calc} = \frac{X_{A1} - X_{A2}}{\sqrt{\frac{\tilde{A}^2_{A1}}{n} + \frac{\tilde{A}^2_{A2}}{n}}} (3.18) =$$

$$= \frac{3{,}81 - 3{,}76}{\sqrt{\frac{0{,}026^2}{10} + \frac{0{,}038^2}{10}}} = 3{,}434$$

Оскільки статистичне значення становить 3,434, тому нульова гіпотеза відхиляється, і можна зробити висновок, що точність досліджень ІЧ аналізатора є вища, порівняно з методом Кєльдаля. Хоча необхідно зауважити, що MilkoScan FT3 є інструментальним методом, а тому його точність залежатиме від калібрувального взірця.

Висновки. Періодично до виробників харчових продуктів надходять рекламації від покупців щодо невідповідності вмісту окремих показників до заявлених у специфікації чи на етикетці. Каузальністю таких звернень може бути як навмисна фальсифікація продукту, так і не відповідність точності методів дослідження, зазвичай, через низьку технічну забезпеченість аналітичних лабораторій підприємств. Саме тому, впровадження статистичного аналізу результатів досліджень дозволить оцінити отриманий продукт та встановити його «відповідність» вимогам покупця для мінімізації як фінансових, так і репутаційних втрат.

Точність досліджень для будь-якого підприємства є пріоритетним, так як дозволяє ефективно використовувати вкладені кошти. Особливо гостро це питання стоїть перед молокопереробними підприємствами України, адже ціна на молочну сировину станом на 2022 рік є вищою, у порівнянні з багатьма європейськими країнами, саме тому використання високоточних методів її аналізу дозволить забезпечити конкурентоздатність на ринку молочних продуктів.

Наявність систематичних похибок у результатах досліджень зумовить як фінансові, так і репутаційні втрати для підприємства. Враховуючи складну ситуацію на молочному ринку нашої країни, такі втрати для молокопереробного підприємства можуть бути фатальними, саме тому необхідно забезпечити статистичний аналіз застосовуваних методів для впевненості у власній продукції.

Істинність є ключовим поняттям, яке кілька міжнародних організацій та союзів – IUPAC, ISO 5725 і ЄС згідно рішення 2002/657/ЕС, уніфікують у єдину дефініцію, яка стосується роботи аналітичних методів та інтерпретації результатів. Істинність зазвичай виражається в термінах відхилення, яке поєднує всі компоненти систематичної похибки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Білецький Е.В., Янушкевич Д.А., Шайхлісламов З.Р. Управління якістю продукції та послуг: навчальний посібник. Харків : XTEI, 2015. 222с.

2. Савуляк В.В. Управління якістю продукції : навчальний посібник. Вінниця : ВНТУ, 2012. 91с.

3. Alewijn M., Vander Voet H., Van Ruth S. Validation of multivariate classification methods using analytical fingerprints-Concept and case study on organic feed for laying hens. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2016. Vol. 51. P. 15–23.

4. Armstrong N., Hibbert D.B. An Introduction to Bayesian Methods for Analyzing Chemistry Data. *Chemom. Intel. Lab. Syst*. 2009. Part 1. Vol. 97. P. 194–210.

5. Medina S. Current trends and recent advances on food authenticity technologies and chemometric approaches. *Trends in Food Science & Technology*. 2019. Vol. 85. P. 163–176.

6. CX/FICS 18/24/7 Discussion paper on food integrity and food authenticity. Codex committee on food import and export inspection and certification systems. Twenty-Fourth Session. Brisbane, Australia, October 22–26, 2018.

7. Delgado-Aguilar M., Valverde-Som L., Cuadros-Rodríguez L. Solver, an Excel Application to Solve the Difficulty in Applying Different Univariate Linear Regression Methods. *Chemom. Intell. Lab. Syst*. 2018. Vol. 178. P. 39–46.

8. Herrero A. Determination of the Capability of Detection of a Hyphenated Method: Application to Spectroelectrochemistry. *Chemom. Intell. Lab. Syst*. 2002. Vol. 61. P. 63–74.

9. Dong W., Zhang Y., Zhang B. Quantitative analysis of adulteration of extra virgin olive oil using Raman spectroscopy improved by bayesin framework least squares support vector machines. *Analytical Methods*. 2012. Vol. 4. P. 2772–2777.

10. Feinberg M. Validation of Analytical Methods Based on Accuracy Profiles. *Journal of Chromatography A*. 2007. Vol. 1158. P. 174–183.

11. García I., Sarabia L., Ortiz M.C., Aldama J.M. Usefulness of D-optimal Designs and Multicriteria Optimization in Laborious Analytical Procedures. Application to the Extraction of Quinolones From Eggs. *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1085. P. 190–198.

12. González A.G., Herrador M.A. Accuracy Profiles from Uncertainty Measurements. *Talanta*. 2006. Vol. 70. Pp. 896–901.

13. Knowledge Centre for Food Fraud and Quality. URL: https://knowledge4policy.ec.europa.eu/food-fraud-quality/topic/food-fraud_en.

14. Huch C.W., Pezzei C.K., Huck-Pezzei V.A.C. An industry pespective of food fraud. *Current Opinion in Food Science*. 2016. Vol. 10. P. 32–37.

15. Kumar N., Bansal A., Sarma G.S. Chemometrics tools in analytical chemistry: An overview. *Talanta*. 2014. Vol. 123. P. 186–199.

16. Maning L. Food Fraud: policy and food chain. *Current Opinion in Food Science*. 2016. Vol. 10. Pp. 16–21.

17. Ortiz M.C., Herrero A., Sanllorente S., Reguera C. The Quality of the Information Contained in Chemical Measures. Servicio de Publicaciones Universidad de Burgos: Burgos. 2005.

18. Ortiz M.C., Sarabia L.A., Sánchez M.S. Tutorial on Evaluation of Type I and type II Errors in Chemical Analyses: From the Analytical Detection to Authentication of Products and Process Control. *Anal. Chim. Acta*. 2010. Vol. 674. P. 123–142.

19. Ortiz M.C., Sarabia L.A., Sánchez M.S., Herrero A. Quality of Analytical Measurements: Statistical Methods for Internal Validation. *Chemical and Biochemical Data Analysis*. 2020. Pp. 1–52.

20. Oca M. Robustness Testing in the Determination of Seven Drugs in Animal Muscle by Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry. *Chemom. Intel. Lab. Syst*. 2016. Vol. 151. P. 172–180.

21. Sena M.M., Trevisan M.G., Poppi R.J. Combining Standard Addition Method and Second-Order Advantage for Direct Determination of Salicylate in Undiluted Human Plasma by Spectrofluorimetry. *Talanta*. 2006. Vol. 68. P. 1707–1712.

22. Reguera C. Study of the Effect of the Presence of Silver Nanoparticles on Migration of Bisphenol A From Polycarbonate Glasses into Food Simulants. *Chemom. Intel. Lab. Syst*. 2018. Vol. 176. P. 66–73.

23. Spink J. The application of public policy theory to the emerging food fraud risk: next steps. *Trends in Food Science & Technology*. 2019. Vol. 85. P. 116–128.

REFERENCES

1. Biletskyj E.V., Yanushkevych D.A., Shajkhlislamov Z.R. (2015) *Upravlinnia iakistiu produktsii ta posluh: navchalnyj posibnyk*. [Management of the quality of products and services: a study guide]. Kharkiv: KhTEI. (in Ukrainian)

2. Savuliak V. V. (2012) *Upravlinnia iakistiu produktsii: navchalnyj posibnyk*. [Product quality management: a study guide]. Vinnytsia: VNTU. (in Ukrainian)

3. Alewijn M., Vander Voet H., Van Ruth S. (2016) Validation of multivariate classification methods using analytical fingerprints-Concept and case study on organic feed for laying hens. *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 51, pp. 15–23.

4. Armstrong N., Hibbert D.B. (2009) An Introduction to Bayesian Methods for Analyzing Chemistry Data» *Chemom. Intel. Lab. Syst*, Part 1, vol. 97, pp. 194–210.

5. Medina S. (2019) Current trends and recent advances on food authenticity technologies and chemometric approaches. *Trends in Food Science & Technology*, vol. 85, pp. 163–176.

6. CX/FICS 18/24/7 (2018) «Discussion paper on food integrity and food authenticity». *Codex committee on food import and export inspection and certification systems*. Twenty-Fourth Session. Brisbane, Australia, October 22–26, 2018.

7. Delgado-Aguilar M., Valverde-Som L., Cuadros-Rodríguez L. (2018) Solver, an Excel Application to Solve the Difficulty in Applying Different Univariate Linear Regression Methods. *Chemom. Intell. Lab. Syst*, vol. 178, pp. 39–46.

8. Herrero A. (2002) Determination of the Capability of Detection of a Hyphenated Method: Application to Spectroelectrochemistry». *Chemom. Intell. Lab. Syst*, vol. 61 pp. 63–74.

9. Dong W., Zhang Y., Zhang B. (2012) Quantitative analysis of adulteration of extra virgin olive oil using Raman spectroscopy improved by bayesin framework least squares support vector machines. *Analytical Methods*, vol. 4, pp. 2772–2777.

10. Feinberg M. (2007) Validation of Analytical Methods Based on Accuracy Profiles. *Journal of Chromatography A*, vol. 1158, pp. 174–183.

11. García I., Sarabia L., Ortiz M. C., Aldama J. M. (2005) Usefulness of D-optimal Designs and Multicriteria Optimization in Laborious Analytical Procedures. Application to the Extraction of Quinolones From Eggs. *Journal of Chromatography A*, vol. 1085, pp. 190–198.

12. González A.G., Herrador M.A. (2006) Accuracy Profiles from Uncertainty Measurements. *Talanta*, vol. 70, pp. 896–901.

13. Knowledge Centre for Food Fraud and Quality. [Knowledge Center for Food Fraud and Quality]. Available at: https://knowledge4policy.ec.europa.eu/food-fraud-quality/topic/food-fraud_en.

14. Huch C.W., Pezzei C.K., Huck-Pezzei V.A.C. (2016) An industry pespective of food fraud. *Current Opinion in Food Science*, vol. 10, pp. 32–37.

15. Kumar N., Bansal A., Sarma G.S. (2014) Chemometrics tools in analytical chemistry: An overview. *Talanta*, vol. 123, pp. 186–199.

16. Maning L. (2016) Food Fraud: policy and food chain. *Current Opinion in Food Science*, vol. 10, pp. 16–21.

17. Ortiz M.C., Herrero A., Sanllorente S., Reguera C. (2005) *The Quality of the Information Contained in Chemical Measures*. [The Quality of the Information Contained in Chemical Measures]. Servicio de Publicaciones Universidad de Burgos. Burgos. Spain.

18. Ortiz M.C., Sarabia L.A., Sánchez M.S. (2010) Tutorial on Evaluation of Type I and type II Errors in Chemical Analyses: From the Analytical Detection to Authentication of Products and Process Control. *Anal. Chim. Acta*, vol. 674, pp. 123–142.

19. Ortiz M.C., Sarabia L.A., Sánchez M.S., Herrero A. (2020) Quality of Analytical Measurements: Statistical Methods for Internal Validation. *Chemical and Biochemical Data Analysis*, pp. 1–52.

20. Oca M. (2016) Robustness Testing in the Determination of Seven Drugs in Animal Muscle by Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry. *Chemom. Intel. Lab. Syst*, vol. 151, pp. 172–180.

21. Sena M.M., Trevisan M.G., Poppi R.J. (2006) Combining Standard Addition Method and Second-Order Advantage for Direct Determination of Salicylate in Undiluted Human Plasma by Spectrofluorimetry. *Talanta*, vol. 68, pp. 1707–1712.

22. Reguera C. (2018) Study of the Effect of the Presence of Silver Nanoparticles on Migration of Bisphenol A From Polycarbonate Glasses into Food Simulants. *Chemom. Intel. Lab. Syst*, vol. 176, pp. 66–73.

23. Spink J. (2019) The application of public policy theory to the emerging food fraud risk: next steps. *Trends in Food Science & Technology*, vol. 85, pp. 116–128.