

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

Лекция 5 Экспериментальная оценка прецизионности

лектор: Образовский Е. Г.

2 октября 2013 г.

Экспериментальная оценка прецизионности

Для описания точности результатов анализа используют два термина – *правильность* и *прецизионность*.

Правильность характеризует степень близости среднего арифметического значения большого числа измерений к истинному.

Прецизионность характеризует степень близости результатов измерений друг к другу.

Иначе говоря, эти термины описывают систематическую и случайную составляющие погрешности соответственно.

Экспериментальная оценка прецизионности

Термин *прецизионность* характеризует степень близости результатов измерений друг к другу. Необходимость рассмотрения прецизионности возникает из-за того, что измерения, выполненные на одинаковых пробах в одинаковых условиях, не дают в точности одинаковых результатов, так как невозможно полностью контролировать все факторы, влияющие на результат анализа. Практически это приводит к тому, что нельзя выявить отличия результатов, если их разность лежит в области случайных погрешностей.

Экспериментальная оценка прецизионности

На изменчивость результатов анализа, выполненных по одному методу, помимо различия в образцах, могут влиять различные факторы:

- оператор (аналитик);

Экспериментальная оценка прецизионности

На изменчивость результатов анализа, выполненных по одному методу, помимо различия в образцах, могут влиять различные факторы:

- оператор (аналитик);
- используемое оборудование;

Экспериментальная оценка прецизионности

На изменчивость результатов анализа, выполненных по одному методу, помимо различия в образцах, могут влиять различные факторы:

- оператор (аналитик);
- используемое оборудование;
- калибровка оборудования;

Экспериментальная оценка прецизионности

На изменчивость результатов анализа, выполненных по одному методу, помимо различия в образцах, могут влиять различные факторы:

- оператор (аналитик);
- используемое оборудование;
- калибровка оборудования;
- параметры окружающей среды;

Экспериментальная оценка прецизионности

На изменчивость результатов анализа, выполненных по одному методу, помимо различия в образцах, могут влиять различные факторы:

- оператор (аналитик);
- используемое оборудование;
- калибровка оборудования;
- параметры окружающей среды;
- интервал времени между измерениями.

Экспериментальная оценка прецизионности

На изменчивость результатов анализа, выполненных по одному методу, помимо различия в образцах, могут влиять различные факторы:

- оператор (аналитик);
- используемое оборудование;
- калибровка оборудования;
- параметры окружающей среды;
- интервал времени между измерениями.

Различия между результатами анализов, выполняемых разными операторами и/или на разном оборудовании, будут, как правило, больше, чем в случае, когда результаты получены в течение короткого промежутка времени одним аналитиком на одном приборе.

Экспериментальная оценка прецизионности

Прецизионность является общим термином для выражения изменчивости повторяющихся измерений. Принято выделять два крайних условия прецизионности — *повторяемость (сходимость)* (все факторы $a-d$ постоянны) и *воспроизводимость* (все факторы $a-d$ меняются). В условиях повторяемости изменчивость результатов минимальна, в условиях воспроизводимости максимальна. Допустимо использовать промежуточные условия прецизионности, когда один или несколько факторов $a-d$ могут меняться. Прецизионность обычно выражают в терминах стандартного отклонения.

Экспериментальная оценка прецизионности

Для экспериментального определения показателей точности необходимо выполнить измерения одинаковым образом, т. е. используемый метод анализа должен быть стандартизован. Это означает, что должен быть письменный документ, устанавливающий во всех подробностях, как должен выполняться анализ. Одной из основных целей стандартизации является устранение различий между пользователями (лабораториями). Для проведения эксперимента нужны идентичные объекты испытаний, измерения должны быть выполнены за короткий промежуток времени в нескольких лабораториях.

Экспериментальная оценка прецизионности

Для оценки точности метода анализа принимается модель, в которой предполагают, что каждый результат измерений x есть

$$x = m + B + e,$$

где m – общее среднее значение; B – лабораторная составляющая систематической погрешности в условиях повторяемости; e – случайная составляющая погрешности каждого результата измерений в условиях повторяемости.

Статистический анализ данных эксперимента

Эксперимент проводится в идеале следующим образом: в каждой из p лабораторий с номерами $i (i = 1, 2, \dots, p)$ проводится измерения содержания определяемого компонента с q различными концентрациями (или как принято говорить, на q уровнях), осуществляя n_{ij} параллельных определений на каждом уровне. Исходные результаты измерений $x_{ijk}, (k = 1, 2, \dots, n_{ij})$ заносятся в таблицу.

Статистический анализ данных эксперимента

Для каждого уровня рассчитывают :

- дисперсию повторяемости S_r^2 ;

Статистический анализ данных эксперимента

Для каждого уровня рассчитывают :

- дисперсию повторяемости S_r^2 ;
- межлабораторную дисперсию S_L^2 ;

Статистический анализ данных эксперимента

Для каждого уровня рассчитывают :

- дисперсию повторяемости S_r^2 ;
- межлабораторную дисперсию S_L^2 ;
- дисперсию воспроизводимости $S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$;

Статистический анализ данных эксперимента

Для каждого уровня рассчитывают :

- дисперсию повторяемости S_r^2 ;
- межлабораторную дисперсию S_L^2 ;
- дисперсию воспроизводимости $S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$;
- среднее значение m .

Статистический анализ данных эксперимента

Средние значения на одном уровне в одной лаборатории (так называемом базовом элементе)

$$\bar{x}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} x_{ijk}$$

вычисляют с точностью на одну значащую цифру больше, чем исходные данные.

Внутриэлементные стандартные отклонения рассчитывают по формуле

$$S_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij} - 1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2}$$

Статистический анализ данных эксперимента

Далее проводится анализ данных на совместимость и наличие выбросов. При статистическом тестировании используют два типа критериев.

Критерий Кохрена предназначен для обработки внутрилабораторных расхождений результатов анализа и применяется в первую очередь.

Критерий Граббса предназначен в основном для обработки межлабораторных расхождений.

Статистический анализ данных эксперимента

Критерий Кохрена. Для совокупности из p стандартных отклонений S_i рассчитывают тестовую статистику

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2},$$

где S_{\max} – наибольшее значение стандартного отклонения.

В случае, если значение тестовой статистики $C < C_{5\%}$ -критического значения, то данное значение S_{\max} не является выбросом.

В случае, если $C_{5\%} < C < C_{1\%}$, то данное значение S_{\max} считают квазивыбросом и оставляют.

В случае, если $C > C_{1\%}$ -критического значения, данное значение является выбросом и оно исключается. После исключения должна проводится повторная проверка.

Статистический анализ данных эксперимента

Критерий Граббса. 1. Проверка на один выброс. Для проверки: не является ли выбросом наибольшая величина из расположенных в порядке возрастания данных $x_i (i = 1, 2, \dots, p)$, вычисляют статистику Граббса G_p :

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{S}, \quad \text{где} \quad \bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i, \quad S = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}.$$

Для проверки: не является ли выбросом наименьшая величина, вычисляют

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{S}.$$

Статистический анализ данных эксперимента

В случае, если значение тестовой статистики $G < G_{5\%}$ -критического значения, то данное значение не является выбросом.

В случае, если $G_{5\%} < G < G_{1\%}$, то данное значение считают квазивыбросом и оставляют.

В случае, если $G > G_{1\%}$ -критического значения, данное значение является выбросом и оно исключается.

Статистический анализ данных эксперимента

2. Проверка на два выброса. Для проверки: не являются ли два наибольших значения выбросами, вычисляют

$$\bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} x_i, \quad S_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2, \quad S_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2$$

и затем рассчитывают статистику Граббса:

$$G = \frac{S_{p-1,p}^2}{S_0^2}.$$

Статистический анализ данных эксперимента

Аналогично, для проверки двух наименьших значений вычисляют

$$G = \frac{S_{1,2}^2}{S_0^2},$$

где

$$\bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p x_i, \quad S_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2.$$

В случае, если значение тестовой статистики $G > G_{5\%}$ -критического значения, то данные два наибольшие (наименьшие) значения не являются выбросами.

В случае, если $G_{5\%} > G > G_{1\%}$, то данные два наибольшие (наименьшие) значения считают квазивыбросами и оставляют.

В случае, если $G < G_{1\%}$ -критического значения, данные два наибольшие (наименьшие) значения являются выбросами, и они исключаются.

Экспериментальная оценка прецизионности

Далее рассчитываются общие средние и дисперсии. Общее среднее

$$\hat{m}_j = \bar{x}_j = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{x}_{ij},$$

дисперсия повторяемости

$$S_{rj}^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p S_{ij}^2,$$

межлабораторная дисперсия

$$S_{Lj}^2 = \frac{S_{dij}^2 - S_{rj}^2}{n_{ij}},$$

где

$$S_{dij}^2 = \frac{n_{ij}}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j)^2.$$

Экспериментальная оценка прецизионности

Дисперсия воспроизводимости вычисляется по формуле

$$S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2.$$

Для случая двух параллельных определений формулы для расчета дисперсий повторяемости и межлабораторной дисперсии упрощаются:

$$S_{ij}^2 = \frac{1}{2p} \sum_{i=1}^p (x_{ij1} - x_{ij2})^2, \quad S_{Lj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j)^2 - \frac{1}{2} S_{rj}^2.$$

Экспериментальная оценка прецизионности

Пример. Рассмотрим пример определения дисперсий повторяемости и воспроизводимости для случая определения содержания одного компонента в $p = 8$ лабораториях, в каждой было проведено $n_j = 2$ параллельных определения. Исходные данные, средние значения и размах приведены в таблице.

Номер лаборатории i	Исходные данные		\bar{x}_i	$x_{i1} - x_{i2}$
1	8,42	8,33	8,375	0,09
2	7,60	7,40	7,500	0,20
3	8,93	8,80	8,865	0,13
4	7,89	8,12	8,005	0,23
5	8,76	9,24	9,000	0,48
6	8,00	8,30	8,150	0,30
7	8,04	8,07	8,055	0,03
8	8,44	8,17	8,305	0,27

Экспериментальная оценка прецизионности

Общее среднее $\hat{m} = \bar{x} = 8,282$. Для стандартных отклонений S_i рассчитываем тестовую статистику

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2} = \frac{0,230}{0,512} = 0,449.$$

Поскольку $C = 0,449 < C_{5\%} = 0,680$, то по критерию Кохрена выбросов нет.

Проверяем на один выброс, вычисляя

$$\bar{x} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \bar{x}_{ij} = 8,282; \quad S = \sqrt{\frac{1}{7} \sum_{i=1}^8 (x_i - \bar{x})^2} = 0,481.$$

Тогда статистика Граббса

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{S} = \frac{9,000 - 8,282}{0,481} = 1,493,$$

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{S} = \frac{8,282 - 7,500}{0,481} = 1,626.$$

Поскольку $G_1, G_p < G_{5\%} = 2,126$, то наибольшее и наименьшее значения не являются выбросами.

Экспериментальная оценка прецизионности

Рассчитываем дисперсию повторяемости

$$S_r^2 = \frac{1}{8 \cdot 2} \sum_1^8 (x_{i1} - x_{i2})^2 = 0,0320,$$

межлабораторную дисперсию

$$S_L^2 = \frac{1}{7} \sum_1^8 (\bar{x}_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{2} S_r^2 = 0,215.$$

Стандартное отклонение повторяемости и воспроизводимости получаются равными

$$S_r = 0,179 \approx 0,18, \quad S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2} = 0,497 \approx 0,50.$$