

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6 Экспериментальное определение правильности

лектор: Образовский Е. Г.

17 марта 2015 г.

Экспериментальное определение правильности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Образовский
Е. Г.

Термин *правильность* характеризует степень близости среднего арифметического значения большого числа измерений к истинному или принятому опорному значению. Опорное значение можно получить, если имеются стандартные образцы или есть возможность приготовить образцы известного состава либо сравнить с результатами анализа, полученными другим методом. Тогда правильность метода анализа можно исследовать сравнением принятого опорного значения с результатом, полученным данным методом. Правильность обычно выражают термином *систематическая погрешность*. При химическом анализе систематическая погрешность появляется, например, когда метод не позволяет полностью извлечь элемент или есть межэлементное влияние.

Экспериментальное определение правильности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Образовский
Е. Г.

Можно рассмотреть две меры правильности:

- систематическую погрешность метода

Экспериментальное определение правильности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Образовский
Е. Г.

Можно рассмотреть две меры правильности:

- систематическую погрешность метода
- систематическую погрешность лаборатории

Экспериментальное определение правильности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Об-
разовский
Е. Г.

Можно рассмотреть две меры правильности:

- систематическую погрешность метода
- систематическую погрешность лаборатории

Первая возникает в том случае, когда метод анализа дает смещенное значение определяемого компонента, сохраняющееся независимо от того, где и когда выполнено измерение.

Вторая описывает смещение в пределах одной лаборатории при реализации конкретного метода анализа. В этом случае оценка систематической погрешности действительна только на момент ее измерения.

Экспериментальное определение правильности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Об-
разовский
Е. Г.

Статистическая модель. При оценке прецизионности мы представляли каждый результат анализа (x) в виде

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

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

Экспериментальное определение правильности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Образовский
Е. Г.

Для наших целей общее среднее значение m может быть заменено на

$$m = \mu + \delta,$$

где μ – принятое опорное значение, δ – систематическая погрешность метода анализа.

Тогда систематическую погрешность лаборатории Δ представляют следующим выражением:

$$\Delta = \delta + \mathbf{B},$$

так что каждый результат измерений представим в виде

$$x = \mu + \Delta + e.$$

Экспериментальное определение правильности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕ-
СКОЙ
МЕТРОЛО-
ГИИ

Лекция 6
Эксперимен-
тальное
определение
правильно-
сти

лектор: Об-
разцовский
Е. Г.

Требования к стандартному образцу. Стандартный образец (СО) должен иметь известные характеристики в диапазоне определяемых данным методом концентраций. Матрица (основа) СО должна быть как можно более близка к матрице материала, анализируемого данным стандартным методом. СО должен иметь стабильные характеристики. Если характеристики СО стабильны, то нет необходимости в особых мерах предосторожности. Аттестованные характеристики могут меняться в зависимости от условий хранения; в этом случае следует действовать в соответствии с описанием в аттестате на СО.

Экспериментальное определение правильности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕ-
СКОЙ
МЕТРОЛО-
ГИИ

Лекция 6
Эксперимен-
тальное
определение
правильно-
сти

лектор: Об-
разовский
Е. Г.

Требования к стандартному образцу. Если характеристики СО меняются со временем по известному закону, то предоставляется аттестат, содержащий аттестованное значение в определенное время (например, аттестована активность радионуклида с известным периодом полураспада).

Далее (согласно ГОСТ Р 5725-4-2002) возможное различие между аттестованным и истинным значением, выраженное через неопределенность стандартного образца, не принимается во внимание.

Определение систематической погрешности стандартного метода анализа

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Образовский
Е. Г.

Проверка прецизионности. По результатам эксперимента (анализ одного СО в p лабораториях с одинаковым количеством результатов измерений n в каждой лаборатории) оценивается стандартное отклонение повторяемости S_r и стандартное отклонение воспроизводимости S_R .

Оценку дисперсии повторяемости S_r^2 для p лабораторий рассчитывают как

$$S_r^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p S_i^2,$$

где

$$S_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)^2, \quad \text{а} \quad \bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{ik},$$

т. е. S_i^2 и \bar{x}_i – соответственно дисперсия и среднее значение n результатов анализа x_{ik} , полученных в лаборатории номер

Определение систематической погрешности стандартного метода анализа

Оценку дисперсии воспроизводимости S_R^2 рассчитывают так:

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 + \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2,$$

где

$$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{x}_i, \quad S_L^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{n} S_r^2.$$

Оценка систематической погрешности стандартного метода анализа.

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Образовский
Е. Г.

Систематической погрешности стандартного метода анализа оценивается как

$$\hat{\delta} = \bar{x} - \mu$$

и может быть как положительной, так и отрицательной. Как и всякая измеряемая величина, эта оценка имеет вариацию, являющуюся следствием изменчивости результатов анализа и выражается как стандартное отклонение

$$S_{\hat{\delta}} = \sqrt{\frac{S_R^2 - (1 - 1/n)S_r^2}{p}} = S(\bar{x}) = \sqrt{\frac{1}{p} \left[\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \right]}.$$

Оценка систематической погрешности стандартного метода анализа.

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ
Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Об-
разовский
Е. Г.

Приблизительно 95 %-й доверительный интервал для систематической погрешности метода анализа может быть рассчитан как

$$\hat{\delta} - A \cdot S_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A \cdot S_R,$$

где

$$A = 1,96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{S_R}{S_r}.$$

Если этот доверительный интервал включает в себя нулевое значение, систематическая погрешность метода анализа незначима; в противном случае ее следует считать значимой.

Определение систематической погрешности лаборатории при использовании стандартного метода анализа

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Об-
разовский
Е. Г.

Измерения проводятся в условиях повторяемости. Для того чтобы можно было обнаружить заранее установленное значение систематической погрешности Δ_m , число результатов измерений n должно удовлетворять условию

$$A_w \cdot S_w \leq \frac{\Delta_m}{1,84},$$

где Δ_m – заданное значение систематической погрешности, которую можно с 95 %-й вероятностью обнаружить в результате n измерений; S_w – оценка стандартного отклонения повторяемости; $A_w = 1,96/\sqrt{n}$.

Оценка внутрилабораторного стандартного отклонения.

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Образовский
Е. Г.

Рассчитывают среднее значение \bar{x}_w из n результатов измерений

$$\bar{x}_w = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k$$

и оценивают внутрилабораторное стандартное отклонение

$$S_w = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x}_w)^2}$$

Результаты измерений x_k анализируют на наличие выбросов по критерию Граббса.

Оценка систематической погрешности лаборатории при использовании стандартного метода анализа.

Оценка $\hat{\Delta}$ систематической погрешности лаборатории определяется как

$$\hat{\Delta} = \bar{x} - \mu.$$

Из-за изменчивости результатов анализа оценка $\hat{\Delta}$ имеет вариацию, выражаемую как стандартное отклонение

$$S_{\hat{\Delta}} = \frac{S_w}{\sqrt{n}};$$

95 %-й доверительный интервал для систематической погрешности лаборатории определяется как

$$\hat{\Delta} - A_w \cdot S_w \leq \Delta \leq \hat{\Delta} + A_w \cdot S_w.$$

Если доверительный интервал включает в себя нулевое значение, то систематическая погрешность лаборатории незначима; в противном случае ее следует считать значимой.

Пример.

Рассмотрим пример оценки систематической погрешности метода анализа. В $p = 18$ лабораториях анализировался образец с аттестованным содержанием компонента $\mu = 0,777$ %. В каждой лаборатории проводилось $n = 4$ параллельных определения.

Результаты средних значений результатов анализа и дисперсий повторяемости в каждой лаборатории приведены в таблице.

Пример.

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕ-
СКОЙ
МЕТРОЛО-
ГИИ

Лекция 6
Эксперимен-
тальное
определение
правильно-
сти

лектор: Об-
разовский
Е. Г.

i	x_i	S_i^2	i	x_i	S_i^2
1	0,7942	0,00002225	10	0,7862	0,00002292
2	0,7688	0,00009825	11	0,7838	0,00005625
3	0,7568	0,00004825	12	0,7800	0,00001267
4	0,7642	0,00002722	13	0,7970	0,00002467
5	0,7750	0,00001667	14	0,7762	0,00002092
6	0,7800	0,00003467	15	0,7630	0,00017870
7	0,7575	0,00001167	16	0,7725	0,00027230
8	0,7655	0,00001367	17	0,7712	0,00003892
9	0,7610	0,00007867	18	0,7740	0,00029530

Пример.

Общее среднее $\bar{x} = 0,7726$. Для стандартных отклонений S_i рассчитываем тестовую статистику

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2} = \frac{2,953}{15,19} = 0,194.$$

Поскольку $C = 0,194 < C_{5\%, n=4, p=18} = 0,240$, то по критерию Кохрена выбросов нет.

Пример.

Проверяем на один выброс, вычисляя

$$\bar{x} = \frac{1}{18} \sum_{i=1}^{18} \bar{x}_{ij} = 0,7726, \quad S = \sqrt{\frac{1}{17} \sum_{i=1}^{18} (x_i - \bar{x})^2} = 0,00919.$$

Тогда статистика Граббса

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{S} = \frac{0,7970 - 0,7726}{0,00919} = 2,655,$$

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{S} = \frac{0,7726 - 0,7568}{0,00919} = 1,719.$$

Поскольку $G_1, G_p < G_{1\%} = 2,936$, то наибольшее и наименьшее значения не являются выбросами.

Пример.

Рассчитываем дисперсию повторяемости:

$$S_r^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p S_i^2 = (0,00919)^2,$$

межлабораторную дисперсию:

$$S_L^2 = \frac{1}{17} \sum_1^{18} (\bar{x}_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{2} S_r^2 = 0,01358.$$

Стандартное отклонение повторяемости и воспроизводимости получаются равными

$$S_r = 0,00919, \quad S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2} = 0,0164.$$

Пример.

Тогда

$$\gamma = \frac{S_R}{S_r} = 1,78, \quad A = 0,404, \quad A \cdot S_R \approx 0,007.$$

Оценка систематической погрешности метода анализа

$$\hat{\delta} = \bar{x} - \mu = -0,0044.$$

Доверительный интервал

$$(\hat{\delta} - A \cdot S_R; \hat{\delta} + A \cdot S_R) = (-0,011; +0,003)$$

содержит нулевое значение, следовательно, можно сделать вывод об отсутствии значимой систематической погрешности метода анализа.

Условия определения заданной систематической погрешности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Об-
разовский
Е. Г.

Если в эксперименте требуется обнаружить с вероятностью $P = 0,95$ заданное значение систематической погрешности анализа Δ_m , необходимо, чтобы в интервал $(\mu - 1,96S_w/\sqrt{n}, \mu + 1,96S_w/\sqrt{n})$ попало не больше 5 % результатов. Тогда необходимо выполнить такое число анализов, которое удовлетворяет условию

$$\Delta_m \geq (1,96 + 1,645) \frac{S_w}{\sqrt{n}},$$

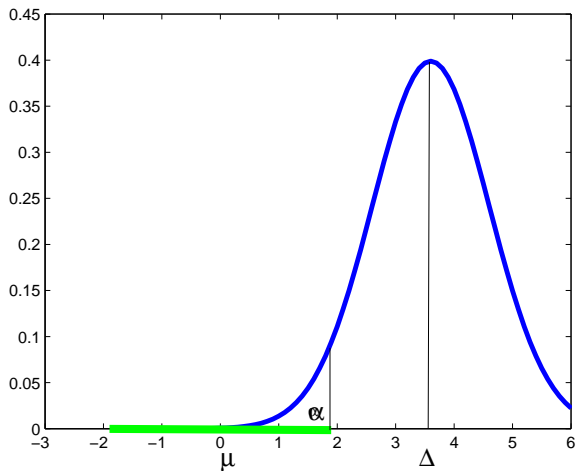
где величина $1,645S_w/\sqrt{n}$ соответствует одностороннему интервалу, вероятность получить значение ниже которого, равна 5 %, как показано на рис. ??.

Условия определения заданной систематической погрешности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Образовский
Е. Г.



Условия определения заданной систематической погрешности

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТРОЛОГИИ

Лекция 6
Экспериментальное
определение
правильности

лектор: Об-
разовский
Е. Г.

В таблице приведены n_{min} для некоторых значений систематической погрешности Δ_m , выраженной в единицах стандартного отклонения S_w .

Δ_m / S_w	n_{min}	Δ_m / S_w	n_{min}	Δ_m / S_w	n_{min}
0,5	52	1,0	13	2,0	3
0,6	36	1,25	8	3,0	2
0,75	23	1,5	5	4,0	1