ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ
Лекция 7 Использование значений показателей точности на практике

лектор: Образовский Е. Г.

25 марта 2015 г.

В лабораторной практике требуется, как правило, рассмотрение различий между двумя и большим числом измерений, поэтому для этих целей больше подходят пределы повторяемости и воспроизводимости, а не соответствующие стандартные отклонения.

Предел воспроизводимости (R) и предел повторяемости (r) – расхождения между двумя результатами измерений (в соответствующих условиях). Поскольку стандартное отклонение разности нормально распределенных величин в $\sqrt{2}$ раз больше стандартного отклонения каждого, то для вероятности $P = 0,95$ критическое значение пределов r и R составит

$$\mathbf{r} = \mathbf{1,96} \cdot \sqrt{\mathbf{2}} \cdot \sigma_{\mathbf{r}} \approx \mathbf{2,8} \cdot \sigma_{\mathbf{r}}, \quad \mathbf{R} \approx \mathbf{2,8} \cdot \sigma_{\mathbf{R}}.$$

1. *Две группы измерений в одной лаборатории.* Если получено за короткий промежуток времени две группы измерений (соответственно с числом измерений n_1 и n_2) в условиях повторяемости, то стандартное отклонение разности двух средних значений равно

$$\sigma_{(\bar{\mathbf{x}}_1-\bar{\mathbf{x}}_2)} = \sqrt{\frac{\sigma_{\mathbf{r}}^2}{\mathbf{n}_1} + \frac{\sigma_{\mathbf{r}}^2}{\mathbf{n}_2}}.$$

Критическая разность для величины $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ есть

$$\mathbf{CD} = \mathbf{1,96} \cdot \sigma_{(\bar{\mathbf{x}}_1-\bar{\mathbf{x}}_2)} = \mathbf{2,8}\sigma_{\mathbf{r}}\sqrt{\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2n}_1} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2n}_2}}$$

для $P = 0,95$.

2. *Две группы измерений в двух лабораториях.* Если получено две группы измерений в двух разных лабораториях (соответственно с числом измерений n_1 и n_2) в условиях воспроизводимости, то стандартное отклонение разности двух средних значений равно

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{\mathbf{L}}^2 + \frac{\sigma_{\mathbf{r}}^2}{\mathbf{n_1}} + \sigma_{\mathbf{L}}^2 + \frac{\sigma_{\mathbf{r}}^2}{\mathbf{n_2}}}.$$

Критическая разность для величины $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ есть

$$\mathbf{CD} = \mathbf{2,8}\sqrt{\sigma_{\mathbf{R}}^2 - \sigma_{\mathbf{r}}^2\left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2n_1}} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2n_2}}\right)}$$

для $P = 0,95$.

Произвольное количество измерений.

В таблице приведены отношения критической разности CD к пределу воспроизводимости R в зависимости от числа параллельных определений в каждой лаборатории при $n_1 = n_2 = n$ для разных значений $\gamma = S_R/S_r$.

$n_1 = n_2 = n$	CD/R			
	$\gamma = 1$	$\gamma = 1.2$	$\gamma = 1.5$	$\gamma = 2$
2	0.71	0.81	0.88	0.94
3	0.58	0.73	0.84	0.91
4	0.50	0.69	0.82	0.90
5	0.45	0.67	0.80	0.89
10	0.32	0.61	0.77	0.88
∞	0.00	0.55	0.75	0.87

3. *Сопоставление с опорным значением для одной лаборатории.* Для серии из n измерений стандартное отклонение для разности $\bar{x} - \mu$ есть

$$\sigma = \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left(1 - \frac{1}{n}\right)}.$$

Критическая разность для величины $|\bar{x} - \mu|$ есть

$$CD = 2,8\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left(1 - \frac{1}{n}\right)}$$

для $P = 0,95$.

4. *Сопоставление с опорным значением для p лабораторий.* Для серии из n_1 измерений в первой лаборатории, ... , n_p измерений в p-ой лаборатории стандартное отклонение для разности $\bar{x} - \mu$, где $\bar{x} = (\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \ldots + \bar{x}_p)/p$ есть

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{1}{p}\sqrt{\left(\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n_1}\right) + \ldots + \left(\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n_p}\right)}$$

Критическая разность для величины $|\bar{x} - \mu|$ есть

$$CD = \frac{2,8}{\sqrt{p}}\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left[1 - \frac{1}{p}\left(\frac{1}{n_1} + \ldots + \frac{1}{n_p}\right)\right]}$$

для $P = 0,95$.

1. *Условия повторяемости. Два результата анализа.* В условиях повторяемости получено два результата анализа — x_1, x_2. Возможны следующие варианты:
а) если абсолютное расхождение между результатами анализа $|x_1 - x_2|$ не превышает r, то оба результата приемлемы и в качестве окончательного результата следует принять $(x_1 + x_2)/\ 2$;
б) если абсолютное расхождение между результатами анализа $|x_1 - x_2|$ превышает r, то следует получить еще два результата анализа.

Методы проверки приемлемости результатов анализа и установления окончательного результата

Если $x_{max} - x_{min} < CR_{0,95} = f(4)\sigma_r$, то за окончательный результат следует принять

$$\frac{\mathbf{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}}{\mathbf{4}},$$

иначе в качестве окончательного результата принимается медиана

$$\frac{\mathbf{x_{(2)} + x_{(3)}}}{\mathbf{2}},$$

где $x_{(2)}$ – второй наименьший результат, $x_{(3)}$ – третий наименьший результат.

Коэффициенты критического диапазона $f(n)$ для различных значений числа результатов анализа n приведены в таблице.

Число результатов анализа, n	Коэффициенты критического диапазона, f(n)
2	2,8
3	3,3
4	3,6
5	3,9
6	4,0
7	4,2
8	4,3
9	4,4
10	4,5

Пример. С помощью методики с $\sigma_r = 0.12$ получено два результата анализа $x_1 = 10.9\%$ и $x_2 = 10.5\%$. Поскольку $|x_1 - x_2| = 0.4 > 2.8\sigma_r = 0.34$, то следует получить еще два результата анализа. Получили еще два результата анализа $x_3 = 11.1\%$ и $x_4 = 10.9\%$. Поскольку $x_{max} - x_{min} = 0.6 > CR_{0.95} = f(4)\sigma_r = 3.6 \cdot 0.12 = 0.43$, то в качестве окончательного результата следует взять медиану $(x_{(2)} + x_{(3)})/2 = (10.9 + 10.9)/2 = 10.9$.

2. *Условия воспроизводимости (статистическая проверка совместимости результатов анализа для двух лабораторий).*
а) *По одному результату анализа в каждой лаборатории.* Если абсолютное расхождение между двумя результатами анализа не превышает предела воспроизводимости $R = 2,8\sigma_R$, то эти результаты анализа считаются согласующимися и в качестве окончательного результата может быть использовано среднее арифметическое.
Если предел воспроизводимости превышен, то выясняется, чем это обусловлено: низкой прецизионностью или различием в анализируемых образцах.

б) *Более одного результата анализа в каждой лаборатории.* В этом случае надо выполнить процедуру, описанную выше в целях получения по одному окончательному результату в каждой лаборатории. Для проверки совместимости окончательных результатов следует сравнить абсолютные расхождения между двумя окончательными результатами с критической разностью $CD_{0,95}$. В зависимости от того как получены окончательные результаты анализа в каждой лаборатории, возможны три варианта: необходимо сравнивать абсолютные расхождения между средними арифметическими, средним арифметическим и медианой, двумя медианами.

Методы проверки приемлемости результатов анализа и установления окончательного результата

Критическая разность $CD_{0,95}$ для среднего арифметического n_1 значений в одной лаборатории и n_2 значений в другой лаборатории равна

$$\mathbf{CD_{0,95}} = \sqrt{\mathbf{R^2} - \mathbf{r^2}\left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2n_1}} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2n_2}}\right)}.$$

Критическая разность $CD_{0,95}$ для среднего арифметического n_1 значений в одной лаборатории и медианой n_2 результатов в другой лаборатории равна

$$\mathbf{CD_{0,95}} = \sqrt{\mathbf{R^2} - \mathbf{r^2}\left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2n_1}} - \frac{\mathbf{c^2(n_2)}}{\mathbf{2n_2}}\right)},$$

где $c(n)$ – отношение стандартного отклонения медианы к стандартному отклонению среднего арифметического, значения которого приведены в таблице.

Методы проверки приемлемости результатов анализа и установления окончательного результата

Число результатов анализа, n	Коэффициент, c(n)	Число результатов анализа, n	Коэффициент, c(n)
1	1,000	6	1,135
2	1,000	7	1,214
3	1,160	8	1,160
4	1,092	9	1,223
5	1,197	10	1,176

Критическая разность $CD_{0,95}$ для медиан n_1 и n_2 значений результатов анализа в двух лабораториях равна

$$\mathbf{CD_{0,95}} = \sqrt{\mathbf{R^2 - r^2 \left(1 - \frac{c^2(n_1)}{2n_1} - \frac{c^2(n_2)}{2n_2}\right)}}.$$

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата анализа и в качестве окончательного можно использовать их общее среднее.
Если критическая разность превышена, то выясняется, чем это обусловлено: низкой прецизионностью или различием в анализируемых образцах.