



Промахи, Q-критерий.

Сравнение

воспроизводимости двух

серий данных.

Сравнение двух средних.

План

1. Выявление промахов.

Q-критерий.

2. Сравнение

воспроизводимостей двух
серий данных.

3. Сравнение двух средних.



Грубая погрешность, или промах, — это погрешность результата отдельного измерения, входящего в ряд измерений, которая для данных условий резко отличается от остальных результатов этого ряда.

Для выявления грубых ошибок химического анализа, для больших объемов выборки используют правило грубой ошибки.

При малом объеме выборки принято использовать ряд специальных тестов, таких как “Dixon’s Q ” (тест Диксона) и “MAD-test”.



Критерий «трех сигм»

Проверить наличие грубых погрешностей – нет ли значений $(x_{\text{ср}} - x_i)$, которые выходят за пределы $\pm 3S$.

При нормальном законе распределений с вероятностью, практически равной 1 (0,997), ни одно из значений этой разности не должно выйти за указанные пределы. Если они имеются, то следует исключить из рассмотрения соответствующие значения x_i и заново повторить вычисления $x_{\text{ср}}$ и оценку S .

“Dixon’s Q” (тест Диксона).
Q-критерий

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_{n-1} \leq X_n$$

Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$, то выпадающий результат является промахом, его *отбрасывают*.

Затем проверяют на наличие промахов оставшиеся данные, так как промахов в одной серии может быть несколько.

Если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$ то результат оставляют как часть выборки.

MAD – *mecm*

{median absolute
deviation, MAD):

MAD =

median $[x_i - \text{median}(x_i)]$

$$\left[\left| x_{\text{выд}} - \text{median}(xi) \right| \right] / \text{MAD}.$$

Если это отношение больше 5,
то $x_{\text{выд}}$ является грубым
промахом (выбросом) и
должно быть отброшено.

Сравнение двух средних

Для сравнения двух средних
после проведения теста
Фишера по
воспроизводимости
результатов, необходимо
применять тест Стьюдента.

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

Таблица 2. Значения F для уровня значимости $p=0,05$

$$t_{\text{ЭКСН}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}(x)} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$


$$\bar{s}(x) = \sqrt{\bar{s}^2(x)} = \sqrt{\frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}}$$

$$f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$$

Литература

1. Основы аналитической химии в 2-х кн. Под ред. Золотова Ю.А. – Кн. 1. Москва, - 2002. – 348 с.

2. А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина. Метрологические основы аналитической химии. – Москва, - 2012. – 47 с.



**Благодарю за
внимание!**