

ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Методы оценивания
воспроизводимости. Методы
оценивания правильности.

Нормальный закон
распределения и его значение в
аналитической химии.

Представление результатов
количественного анализа в виде
доверительного интервала

Запорожье 2014

План

- 1) Численные характеристики воспроизводимости.
- 2) Закон распределения случайных величин.
Интервальная оценка случайной погрешности
- 3) Способы оценки правильности результатов химического анализа
- 4) Сравнение среднего и истинного значения: простой тест Стьюдента

*ЧИСЛЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ*

**Воспроизводимость
характеризует степень
рассеяния данных
относительно
среднего значения**

СРЕДНЕЕ ЗНАЧЕНИЕ

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

ДИСПЕРСИЯ

$$V(x) = s^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

СТАНДАРТНОЕ ОТКЛОНЕНИЕ

$$s(x) = \sqrt{V(x)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СТАНДАРТНОЕ ОТКЛОНЕНИЕ

$$s_r(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}}$$

ВАРИАНТЫ УСЛОВИЙ ПО СТЕПЕНИ СТРОГОСТИ ИХ КОНТРОЛЯ

- 1) Строго контролируемые условия.
- В одной лаборатории, один аналитик, на одном приборе, в течение небольшого промежутка времени.
- При этом воспроизводимость будет наибольшая. Называют сходимостью.

- 2) В одной лаборатории, на одном оборудовании, но возможно разными операторами, в различные дни.
- При этом воспроизводимость называют внутрилабораторной.
- Такая воспроизводимость меньше чем сходимость.

- 3) В разных лабораториях, на разном оборудовании, разными людьми в разное время. Такая воспроизводимость называется межлабораторной.
- (по современной терминологии просто воспроизводимость).

ФУНКЦИЯ НОРМАЛЬНОГО (ГАУССОВОГО) РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

$$p(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

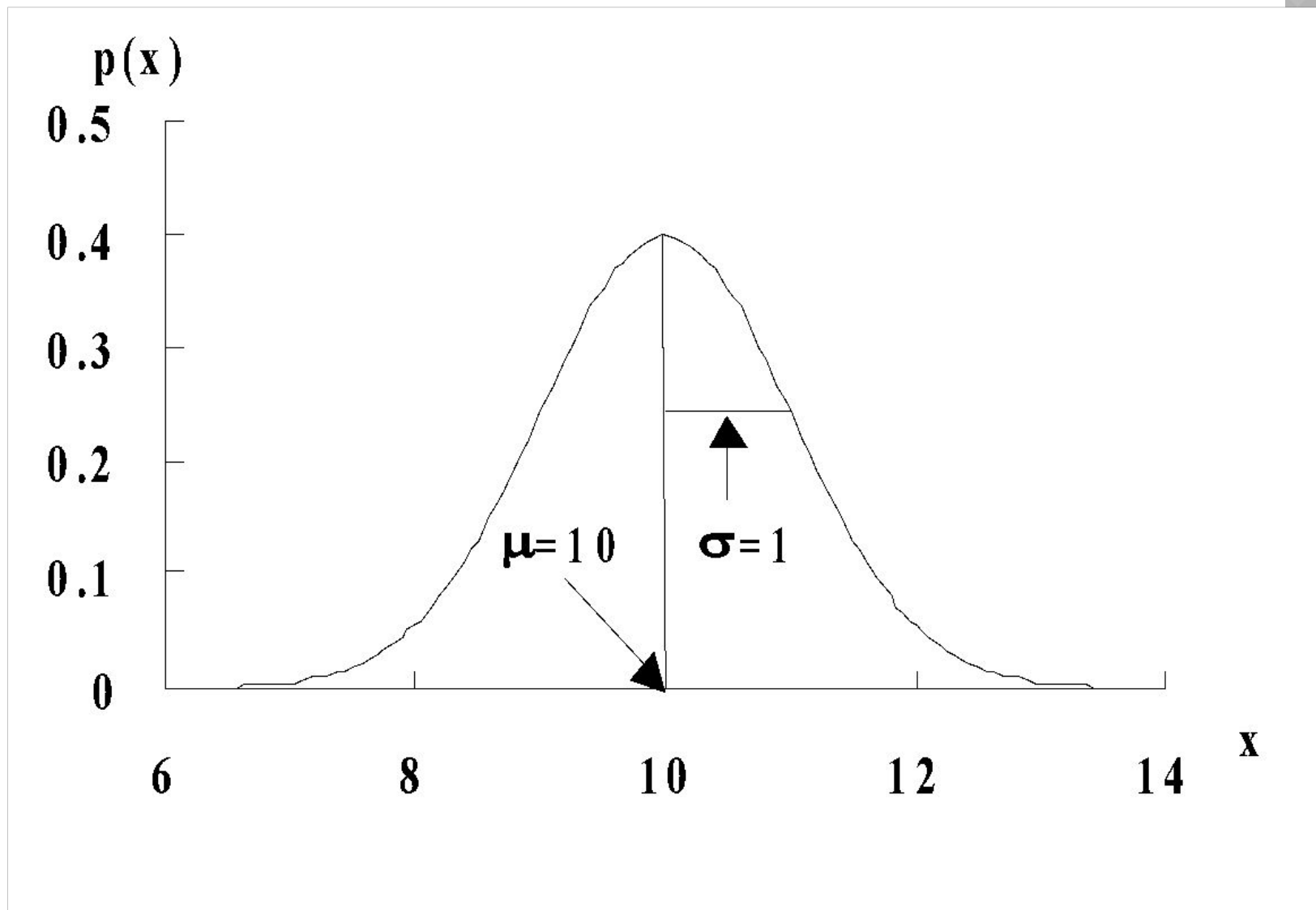


Рис. 1. Функция нормального распределения случайной величины x с параметрами $\mu = 10$ и $\sigma = 1$.

ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ

$$x \pm t(P, f) s(x)$$

Таблица 1 . Значения t для различной доверительной вероятности

| Число степеней свободы f | Доверительная вероятность P | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|------|-------|-------|
| | 0,90 | 0,95 | 0,99 | 0,999 |
| 1 | 6,31 | 12,7 | 63,66 | 636 |
| 2 | 2,92 | 4,30 | 9,93 | 31,6 |
| 3 | 2,35 | 3,18 | 5,84 | 12,9 |
| 4 | 2,13 | 2,78 | 4,60 | 8,61 |
| 5 | 2,02 | 2,57 | 4,03 | 6,86 |
| 6 | 1,94 | 2,45 | 3,71 | 5,96 |
| 7 | 1,90 | 2,37 | 3,50 | 5,41 |
| 8 | 1,86 | 2,31 | 3,36 | 5,04 |
| 9 | 1,83 | 2,26 | 3,25 | 4,78 |
| 10 | 1,81 | 2,23 | 3,17 | 4,59 |
| 11 | 1,80 | 2,20 | 3,11 | 4,44 |
| 12 | 1,78 | 2,18 | 3,06 | 4,32 |
| 13 | 1,77 | 2,16 | 3,01 | 4,22 |
| 14 | 1,76 | 2,15 | 2,98 | 4,14 |
| 15 | 1,75 | 2,13 | 2,95 | 4,07 |
| 20 | 1,73 | 2,09 | 2,85 | 3,85 |
| 30 | 1,70 | 2,04 | 2,75 | 3,65 |
| 40 | 1,68 | 2,02 | 2,70 | 3,55 |
| 60 | 1,67 | 2,00 | 2,66 | 3,46 |
| ∞ | 1,66 | 1,96 | 2,58 | 3,29 |

ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ СРЕДНЕГО РЕЗУЛЬТАТА

$$\bar{x} \pm t(P, f) s(\bar{x})$$

СТАНДАРТНОЕ ОТКЛОНЕНИЕ СРЕДНЕГО РЕЗУЛЬТАТА

$$s(\bar{x}) = s(x) / \sqrt{n}$$

ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ СРЕДНЕГО РЕЗУЛЬТАТА

$$\bar{x} \pm \frac{t(P, f) s(x)}{\sqrt{n}}$$

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИСТИННЫХ ЗНАЧЕНИЙ

- 1) Данные независимого анализа.
- 2) Способ "введено - найдено". Аналитик сам готовит модельную смесь.
- 3) Использование СО. Данные о содержании вещества в СО находятся в паспорте СО.

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.