Выбраковка результатов химического анализа

Решение вопроса: резко отличающиеся результаты – это грубая погрешность (промах) или нет, и их необходимо использовать при общей статистической обработке?

- **Уровень значимости** – это максимальная вероятность того, что ошибка превзойдет некое предельное (критическое) значение $\pm\Delta x_{кр}$, т.е. такое значение, что появление этой ошибки можно рассматривать как следствие значимой (неслучайной) причины.

$$\beta=1-P$$

Уровень значимости (%) показывает, сколько раз в каждых ста испытаниях мы рискуем ошибиться, принимая случайное событие за значимое.

Q-критерий

1. располагают результаты анализа в ряд по нарастанию $x_1<x_2<x_3< \ldots x_n$
2. Вызывают сомнения x_{min} и x_{max}
3. Вычисляют величин $Q_{эксп} = \frac{(x_2 - x_1)}{(x_n - x_1)}$ ил $Q_{эксп} = \frac{(x_n - x_{n-1})}{(x_n - x_1)}$
4. Из таблиц для заданных числа измерений n и доверительной вероятности P находят $Q_{табл}$
5. Если $Q_{эксп}<Q_{табл}$, то результат сохраняют – это не промах!

т-критерий

Прием, аналогичный расчету доверительных интервалов

1. Рассчитываем $\bar{x}$ с учетом сомнительных значений
2. Рассчитываем стандартное отклонение S
3. Задаем уровень значимости $\beta = 1 - P = 1 - 2\alpha_{ст}$
4. Вводим $\tau_{кр} = |x_{кр} - \bar{x}|/S = \Delta x_{кр}/S$

   или $\underline{\Delta x_{кр} = \tau_{кр} \cdot S}$

5. Находим в таблице критический параметр $\tau_{кр}$ при заданных n и β
6. Запишем $\bar{x} \pm \Delta x = \bar{x} \pm \tau_{кр} \cdot S$
7. Трактовка: в полученном интервале с заданной доверительной вероятностью могут находиться все значения, кроме промахов!

Сравнение дисперсий

Задача: сравнение с точки зрения воспроизводимости результатов анализа

- методик определения компонента в пробе;
- работы различных лабораторий по одной и той же методике;
- полученных на разных приборах;
- При работе на приборе в различных диапазонах измерений.

Рассматривают:

Дисперсии не совпадают, но несовпадение носит случайный характер, т.к. они характеризуют одну и туже генеральную совокупность с генеральной дисперсией σ^2. Но S_1^2 и S_2^2 могут существенно отличаться.

Вопрос: является ли различие двух дисперсий случайным (и выборки можно объединять) или значимым (выборки

F-критерий

Основан на распределении Фишера

1. Имеют две нормально распределенные выборочные совокупности размером n_1 и n_2 с выборочными дисперсиями S_1 и S_2 и степенями свободы $f_1=n_1-1$, $f_2=n_2-1$

2. Рассчитывают $F = S_1^2 / S_2^2$ (чтобы $F>1$)

3. Находят $F_{кр}$ в таблице при заданных параметрах

4. Сравнивают: Если $F<F_{кр}$, анализы равноточны, и выборки можно обрабатывать совместно.

Критерий Батлера

Используют, если выборок больше двух

<u>ВЫБОРКА 1</u>. f_1=n-1, S_1^2

<u>ВЫБОРКА 2.</u> f_2=n-1, S_2^2

<u>ВЫБОРКА k.</u> f_k=n-1, S_k^2

Рассчитывают средневзвешенную дисперсию

$$S_{nk}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{k} f_i S_i^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{k} f_i S_i^2}{\sum_{i=1}^{k} n}$$

Число степеней свободы совокупной выборки

$$f_{nk} = \sum_{i=1}^{k} f_i$$

Рассчитывают

$$B = 2.3(f_{nk} lgS_{nk}^2 - \sum_{i=1}^{k} f_i lgS_i^2) \qquad C = 1 + \frac{1}{3(k-1)}(\sum_{i=1}^{k} \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f_{nk}})$$

Если B/C<χ^2, дисперсии однородны, выборки объединяют

Критерий Батлера с удовлетворительной точностью применим для выборок с n≥6

Критерий Кохрана

- Если объемы выборок равны

$n_1=n_2=n_3=\ldots n_k$

Рассчитываю: $G = S^2_{max}/(S^2_1 + S^2_2 + S^2_3 + \cdots S^2_n)$

Находят в таблицах $G_{кр}$ при $\beta=0{,}05$ и $\beta=0{,}01$ и $f=k-1$

Если $G<G_{кр}$, то выборки однородны и их можно объединять

Сравнение средних. t-критерий Стьюдента

- Анализ одного образца

<u>Серия A.</u> n_A, S_A^2, $\overline{x_A}$

<u>Серия B.</u> n_B, S_B^2, $\overline{x_B}$

Пусть по F-критерию они значимо не отличаются.

Вопрос: значимо ли различие средних?

Используют t-критерий Стьюдента

Рассчитывают $t_{AB} = \dfrac{\overline{x_A} - \overline{x_B}}{S_{AB}} \sqrt{\dfrac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}}$

Где средневзвешенная дисперсия $S_{AB}^2 = \dfrac{(n_A - 1)S_A^2 + (n_B - 1)S_B^2}{n_A + n_B - 2}$

Выборочные средние $\overline{x_A}$ и $\overline{x_B}$ *различаются значимо, если* $t_{AB} > t_{p,f}$ *для принятой доверительной вероятности p и числа степеней свободы объединенной выборки* $f = n_A + n_B - 2$.

Подтверждение «Нуль-гипотезы»

- Совпадает ли найденное экспериментально $\bar{x}$

с истинным значением μ?

Оценка предела обнаружения

- Предел обнаружения – это минимальное количество m_{min} (или концентрация C_{min}) определяемого компонента, которое может быть обнаружено с заданной достаточно высокой доверительной вероятностью (0,95 или 0,99).

- Предел обнаружения в единицах аналитического сигнала – это минимальный сигнал Y_{min}, который можно с уверенностью отличить от сигнала холостой пробы (фона) $Y_{фона}$.
- Связь C_{min} с Y_{min} через коэффициент инструментальной чувствительности

$$C_{min}=(Y_{min}-Y_{фона})/S_{y/c}$$

Как выбрать Y_{min}?

- Ошибки I рода – ошибка «недооткрытия» - принятие сигнала определяемого компонента за сигнал фона – ошибка пропуска аналитического сигнала определяемого компонента.

- Ошибки II рода – ошибки «переоткрытия» - принятие сигнала фона за сигнал компонента - т.е. обнаружение компонента в пробе, когда его нет.

- Уровень дискриминации сигнала $Y_д$ или уровень выбраковки сигнала делит все сигналы на две части:

  $Y < Y_д$ – сигнал фона

  $Y > Y_д$ – сигнал пробы

Если принять, что сигнал фона и сигнал пробы распределены по одному закону, их стандартные отклонения приблизительно равны, то можно принять

$$\underbrace{Y_{min} - Y_д}_{\text{I рода}} = \underbrace{Y_д - Y_{фона}}_{\text{II рода}}$$

Принято $Y_{min} - Y_д = Y_д - Y_{фона} = 3\sigma_{фона}$, тогда $Y_{min} - Y_{фона} = 6\sigma_{фона}$

Отсюда $\boxed{C_{min} = \Delta Y_{min} / S_{y/c} = 6\sigma_{фона} / S_{y/c}}$

- Если принять для рассмотрения нормальный закон распределения, то вероятности ошибок I и II рода очень малы

$$P_I=(Y_{min}<Y_д)=P(Y_{min}<Y_{min}-3\sigma_{Ymin})$$

$$P_{II}=(Y_ф>Y_д)=P(Y_ф>Y_ф+3\sigma_{Yф})$$

0.0014

- Если использовать неравенство Чебышева (при 3σ), то вероятности выше

$$P_I=(Y_{min}<Y_д)$$

$$P_{II}=(Y_ф>Y_д)$$

0,055