



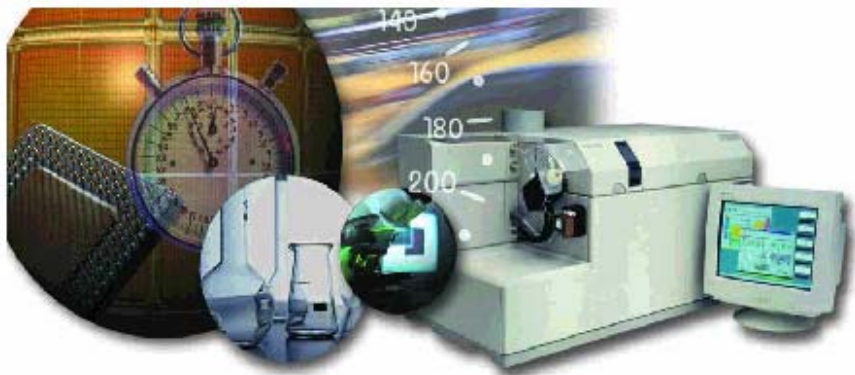
МЕТРОЛОГИЯ и СТАТИСТИКА в ХИМИЯТА -

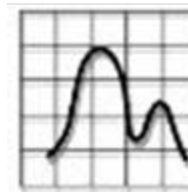
УХ IV к

задочно

Септември

2006





ELECTRONIC TEXTBOOK
StatSoft

Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry

James N Miller & Jane C Miller
Fifth edition

Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry

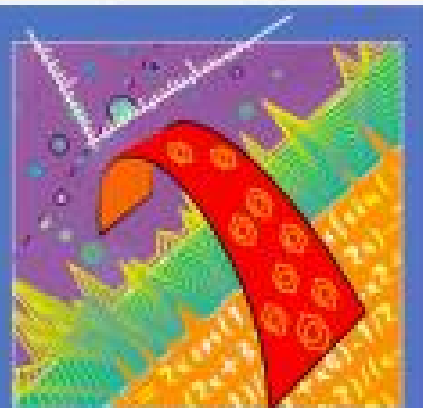
James N. Miller
& Jane C. Miller

WILEY-VCH

Matthias Otto

Chemometrics

Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry



STATISTICS in SPECTROSCOPY

Second Edition

Howard Mark
Jerry Workman, Jr.

ЛИТЕРАТУРА

Свитък с помощни материали по метрология- Електронна версия pdf формат
http://kmetov.argon.acad.bg/Education/EDU_main_pageBG.htm

Л. Футеков, П. Пенчев. **Теория на експеримента**. Издателство на ПУ, Пловдив 1992/1998

К. Дорфел. Статистика в аналитичната химия, Наука и изкуство 1987

J.C. Miller and J.N. Miller, Statistics and Chemometrics for Analytical. Ellis Horwood Ltd. New York 2000

Kellner R., J-M Mermet, M. Otto, H.M. Widmer - "Analytical Chemistry" - An International Undergraduate Textbook, based on the DAC Curriculum, WILEY-VCH, 1998

БДС 17397:1998 Речник на основни и общи термини по метрология Издателство "Стандартизация" (1998) VIM-International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, ISO, 1993

ISO 17025 БДС EN ISO 17025 Общи изисквания към лабораториите за изпитване и калибриране

Guide to the expression of Uncertainty in measurement ISO, Geneva 1993; ISBN 92-67-10188-9

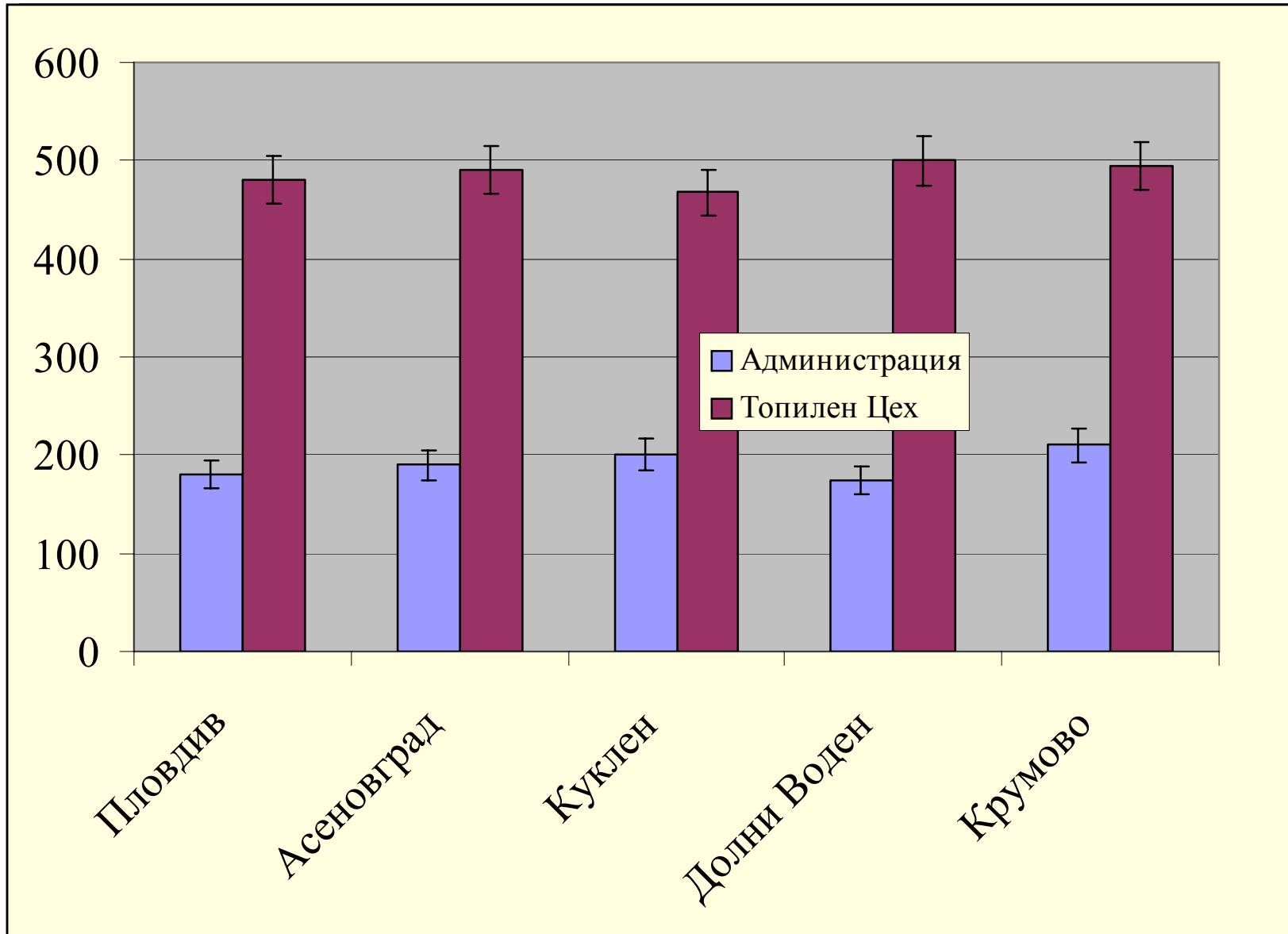
Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2000

Христо Радев, Васил Богев, Неопределеност на резултата от измерването, Софттрайд, София, 2001

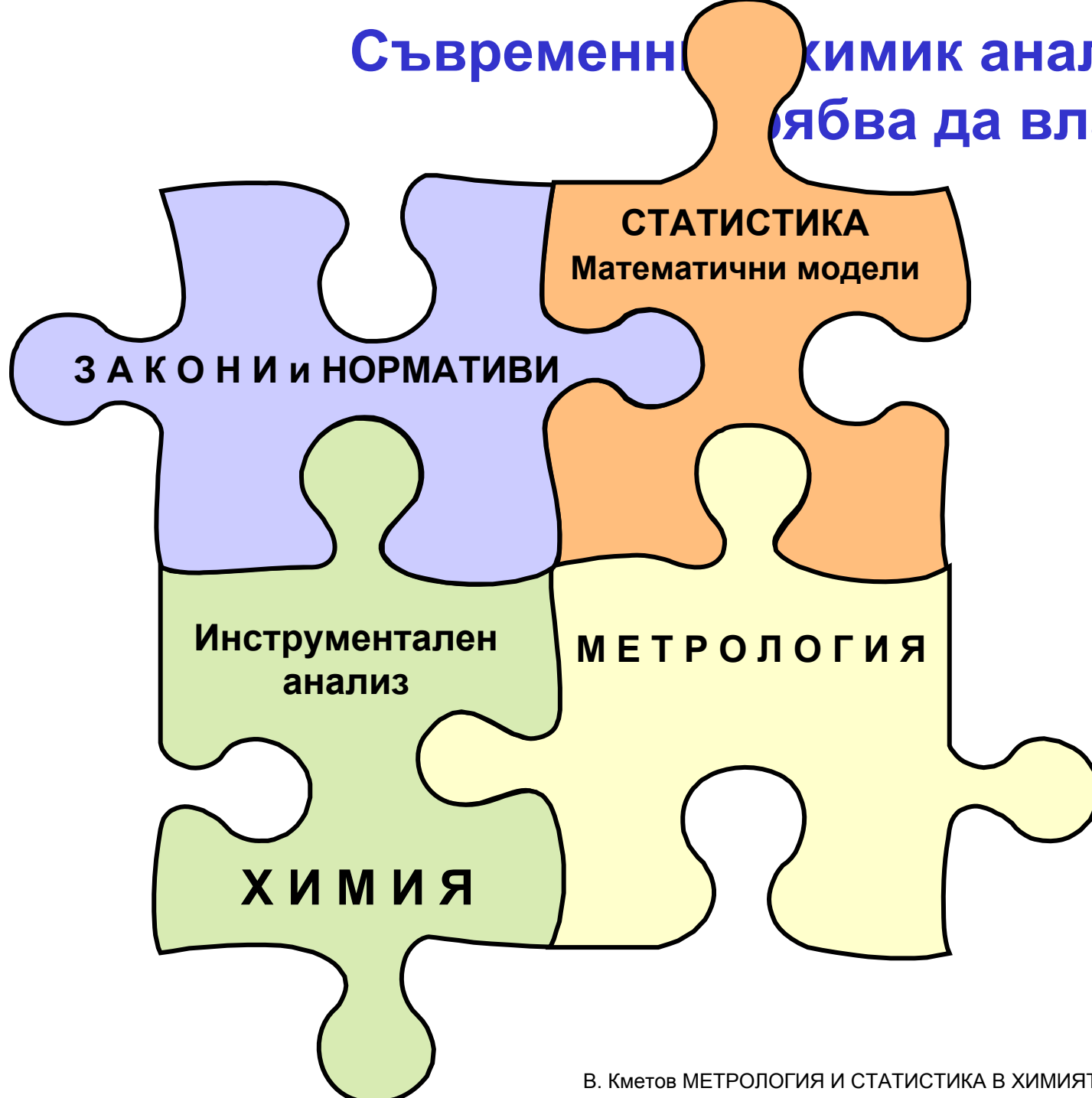
Днес ще разгледаме:

1. Що е метрология ? ЕВРО-ИНТЕГРАЦИЯТА и нейното отражение върху метрологията.
2. Метрологична **ПРОСЛЕДИМОСТ** на измерванията
3. Основи на статистиката - какво е това ВЕРОЯТНОСТ?
 - случайна величина (СВ), относителни честоти на поява
 - плътност и функция на разпределение на СВ
4. Числови характеристики на разпределение на СВ. Математическо очакване и дисперсия на случайна величина. Свойства.
5. Разпределения
 - Равномерно (правоъгълно)
 - Нормално разпределение - стандартно разпределение
 - Интеграл на Лаплас и намирането му от таблици.
6. Статистически оценки.
 - Средно-аритметична стойност и средно квадратично отклонение
 - Неизместеност и състоятелност на статистическите оценки.
7. Доверителен интервал на нормално разпределена величина

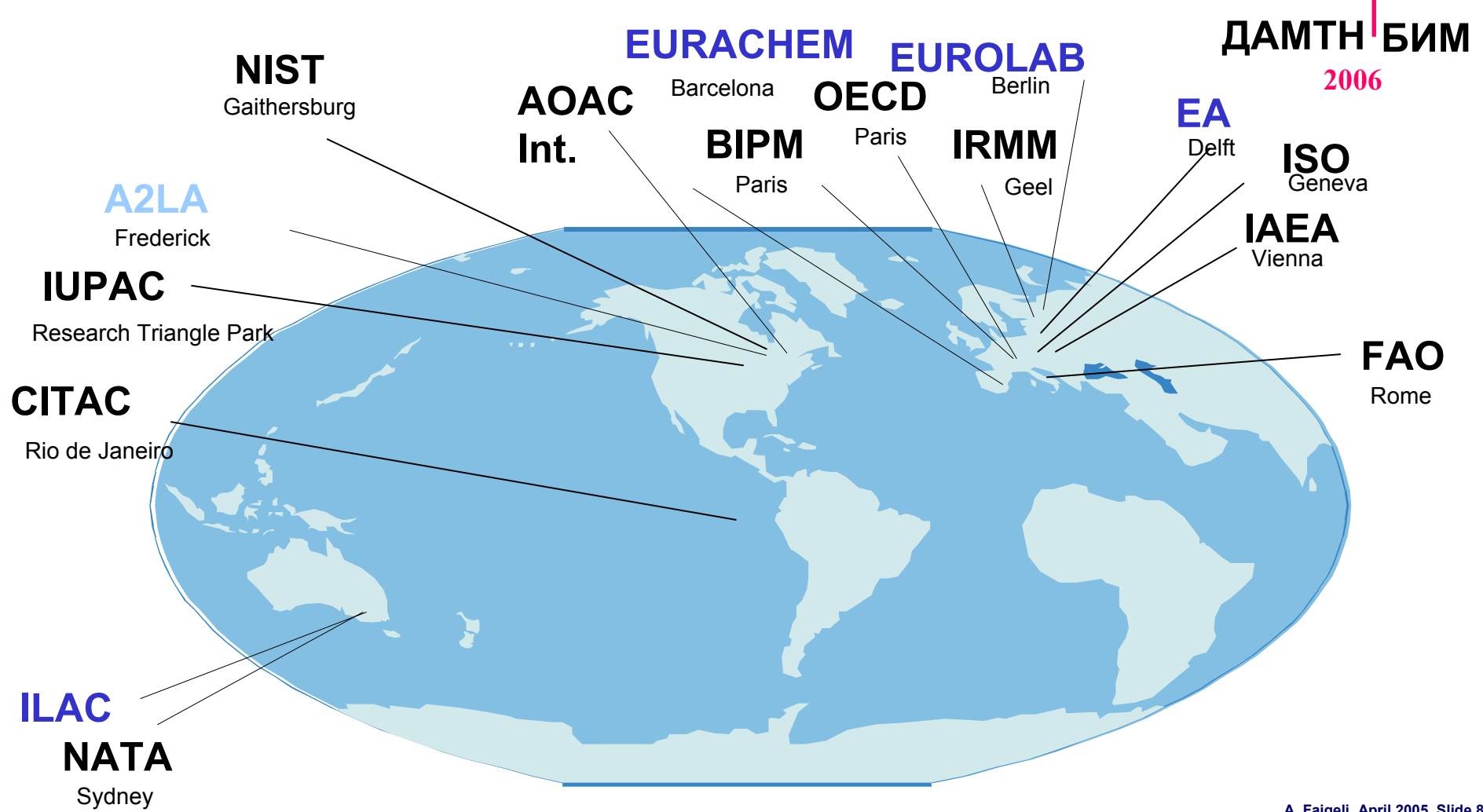
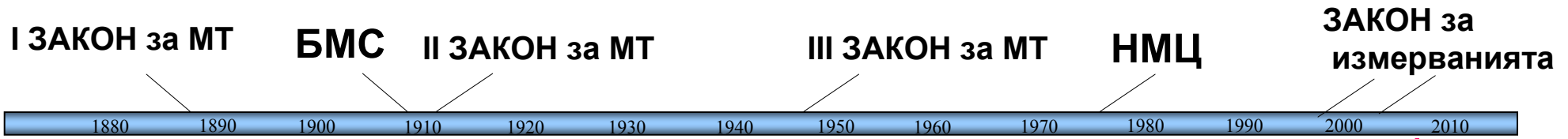
Определени средни съдържания на Pb (ug/l) в кръв на работници от КЦМ Пловдив по местоживеене



Съвременен химик аналитик трябва да владее:

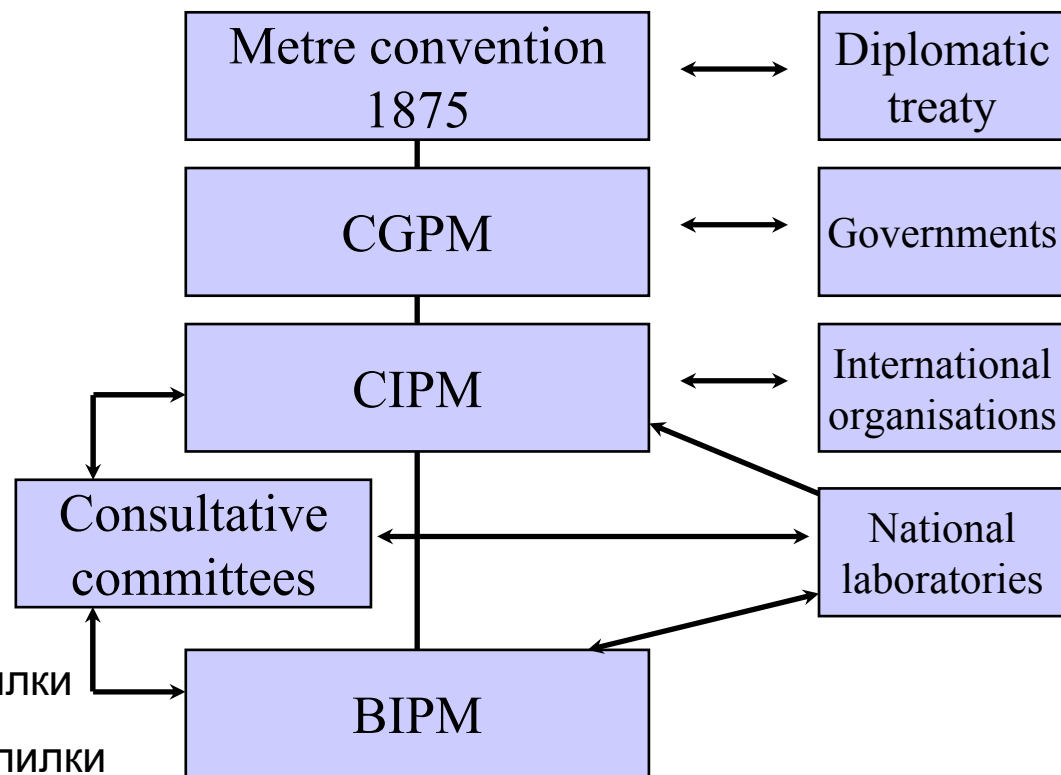


Организации в областта на стандартизацията и метрологията



Международна скала на измерванията

chemistry : 1995 !



BIPM – Международно бюро по мерки и теглилки

CIPM- Международен комитет по мерки и теглилки

CGPM – Генерална конференция по мерки и теглилки

CC – Консултативни комитети

БИМ – Български Метрологичен институт
ДАМТН – Държавна агенция за метрологичен и технически надзор

НЦМ – Национален център по Метрология

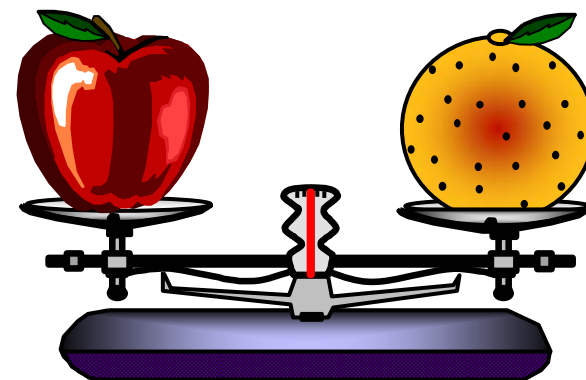
Всяко измерване е съпроводено с не съвсем известни грешки, така че значимостта, която може да се придаде на измерването, трябва да отчита съответстващата **неопределеност**. Ето защо ние трябва да изразим с **ПРЕЦИЗНОСТ** самата тази **НЕПРЕЦИЗНОСТ**.

Prerre Giacomo - директор **VIPM**

АНАЛИЗЪТ Е СРАВНЕНИЕ

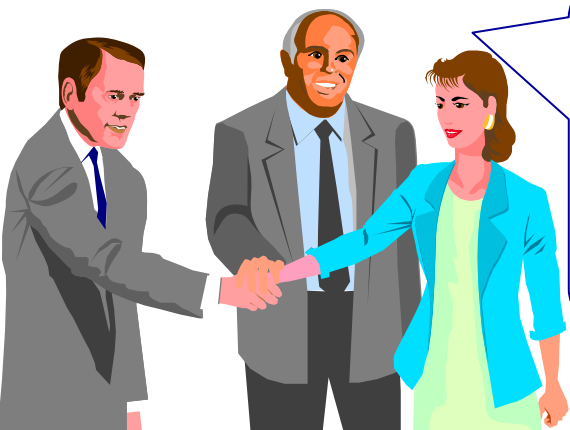


Какво прави аналитикът ?
Какво продава ?
Какъв е резултатът ?



Резултатът от химичното измерване е просто
ДЕКЛАРАЦИЯ за изолирано изчисление,
докато не се докаже противното !

КАК да се ГАРАНТИРА достоверността на резултата от измерването ?



ЗАКОН за акредитацията, извършвана от Изпълнителна Агенция Българска служба за акредитация **ИА БАС** в сила от 14.01.2006 г

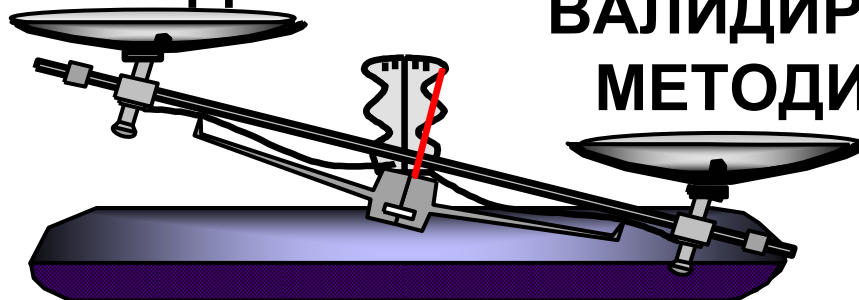
(2) Акредитация по смисъла на този закон е признаването от ИА БСА на компетентността на физически или юридически лица да извършват дейностите по чл. 1, а л. 1.

Документиране на цялостната процедура по един прозрачен, ясен и стандартизиран начин

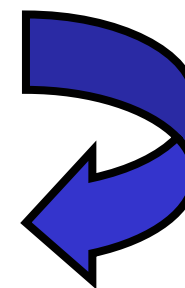
ISO/EC 17025:2005

СТАНДАРТИЗИРАНИ

МЕТОДИ



**ВАЛИДИРАНИ
МЕТОДИКИ**



Д О В Е Р И Е

Управленчески изисквания

- Обучение на персонала /компетентност/
- Контрол на документите
- Контрол на записите
- Съответствие на техническите средства
- Отговорности

Технически изисквания

- Процедури на **валидиране**
- Използване на ССМ
- Бюджет на **неопределеността**
- **Проследимост** на резултатите
- Междулабораторни сравнения

Валидиране е **потвърждение** чрез изследване и представяне на обективни доказателства, че конкретните изисквания за дадено специфично **предназначение** са изпълнени
(ПОДХОДЯЩ ЗА ЦЕЛТА)

Метрология в Химията

*НОВА метрологична инфраструктура
за химичните измервания*



ОБЩ ЕЗИК - VIM



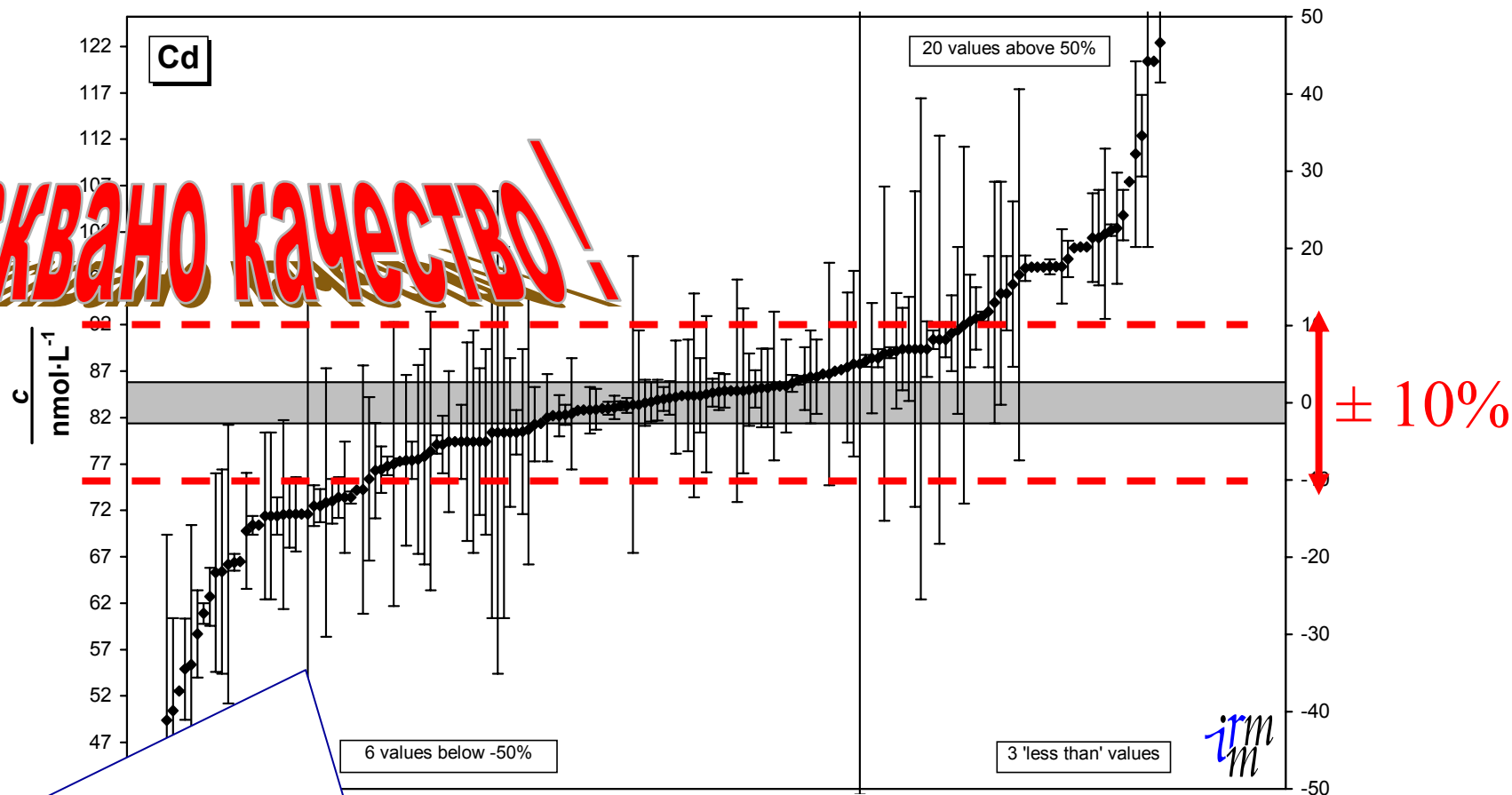
**ОБЩ ПОДХОД ЗА ИЗРАЗЯВАНЕ НА
КАЧЕСТВОТО НА ИЗМЕРВАНИЯТА - GUM**



**СРАВНИМОСТ НА РЕЗУЛТАТИТЕ И
ВЗАИМНО ПРИЗНАВАНЕ - MRA**

IMEP- 9 : Trace elements in Water

Certified range ($\pm U=2u_c$): 81.0 - 85.4 nmol·L⁻¹



НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ (uncertainty)

параметър, асоцииран към резултата от измерване, характеризиращ дисперсията на стойностите, които могат да бъдат основателно (разумно) приписани на измерваната величина”

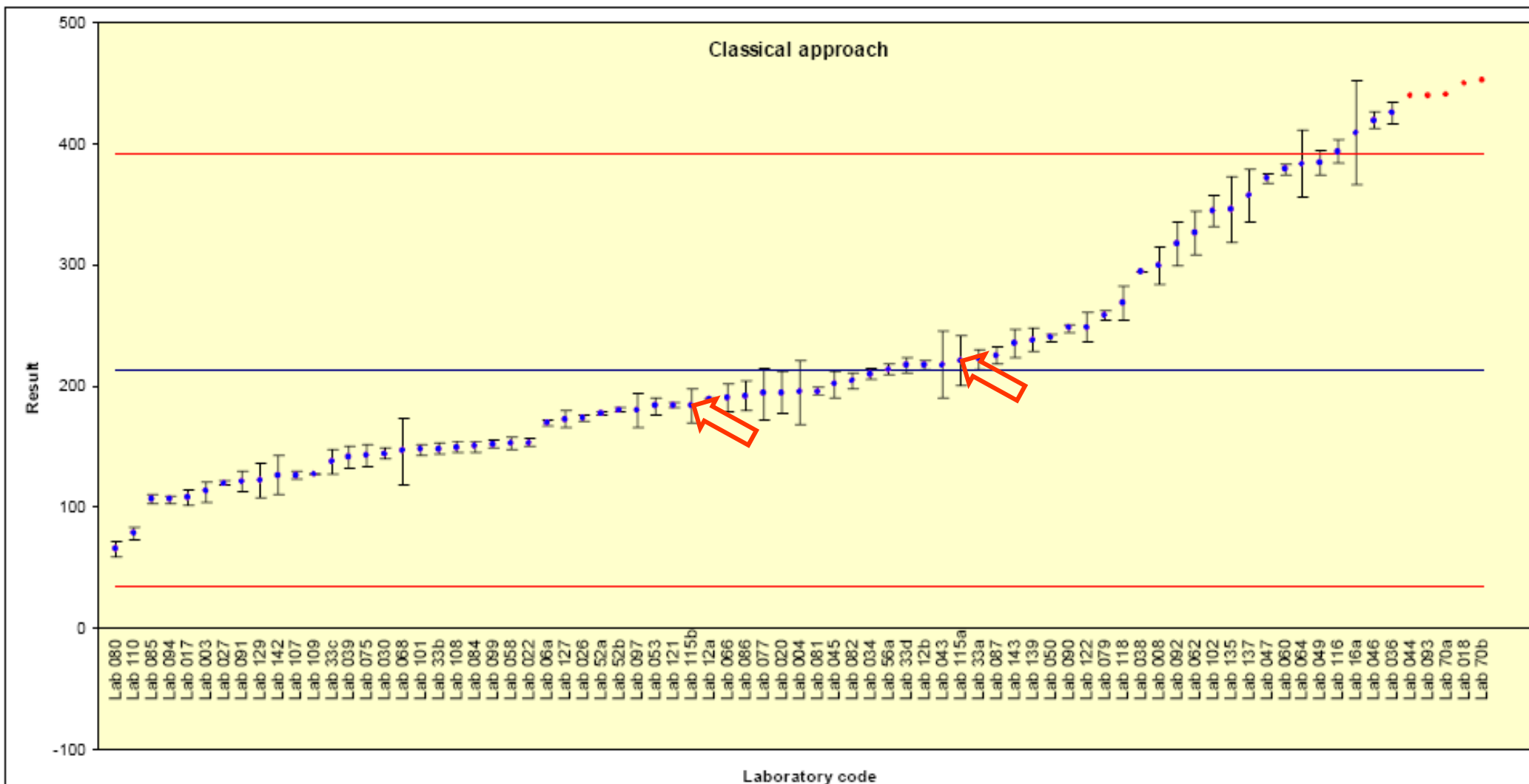
Резултат = стойност \pm неопределеност

irm

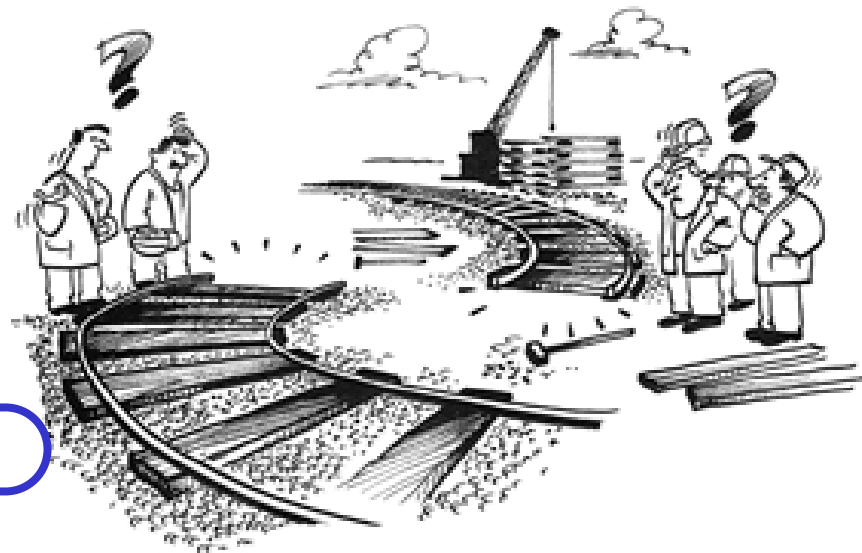
Improving the infrastructure for metrology in chemistry in the candidate New Member States (newly associated states)

Qua-NAS

QuaNAS: Cr in urban dust [mg/kg] - all data



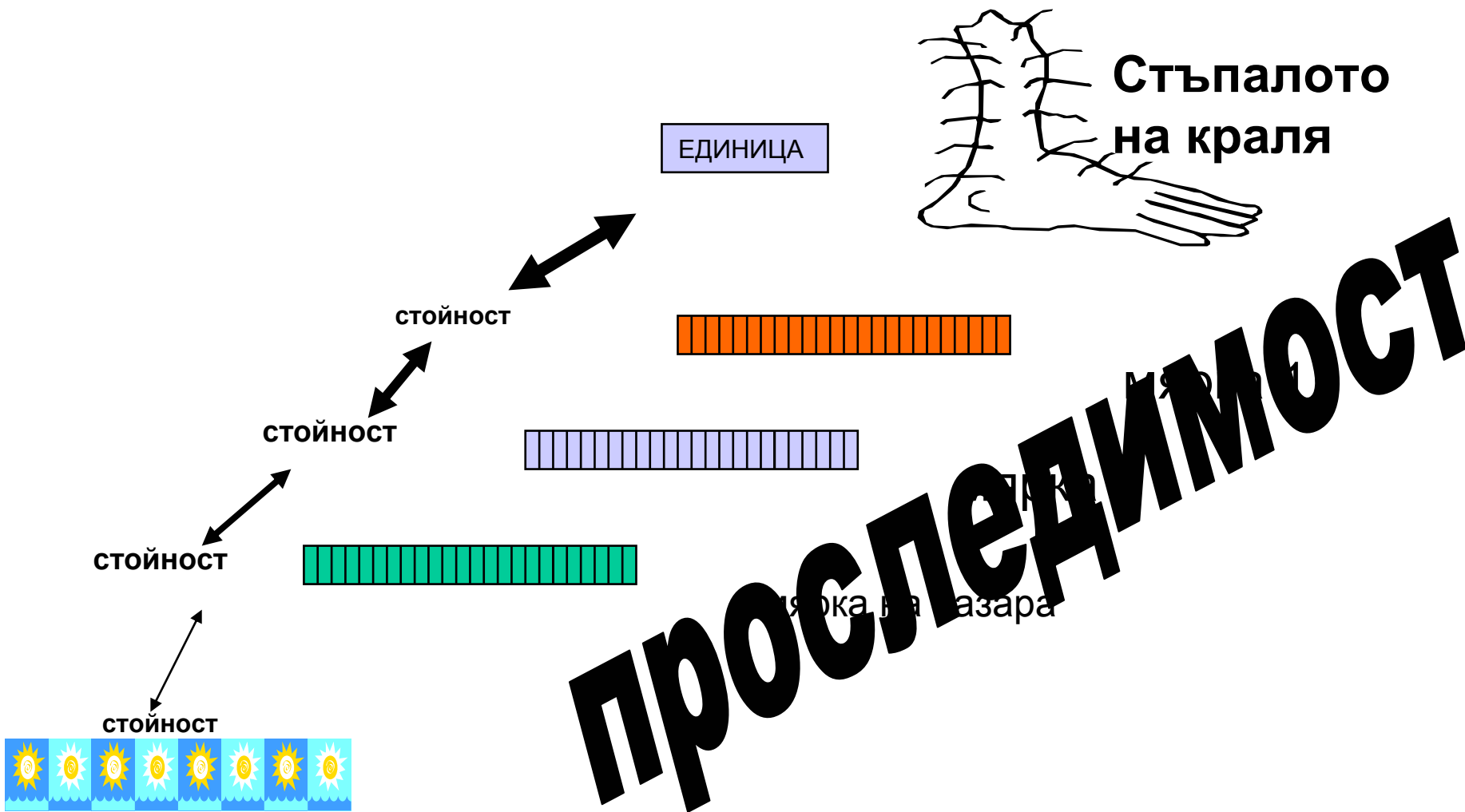
Валидирани на методи
(метод, подходящ за целта)



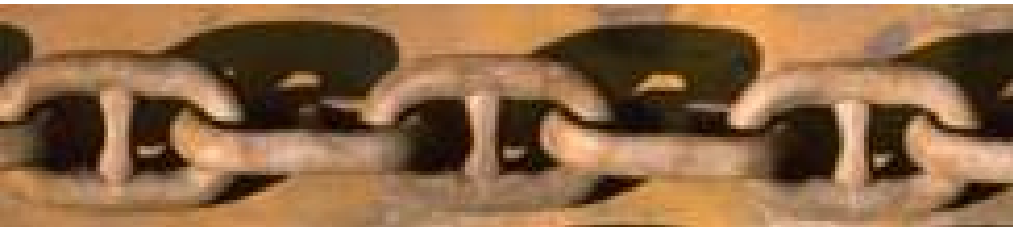
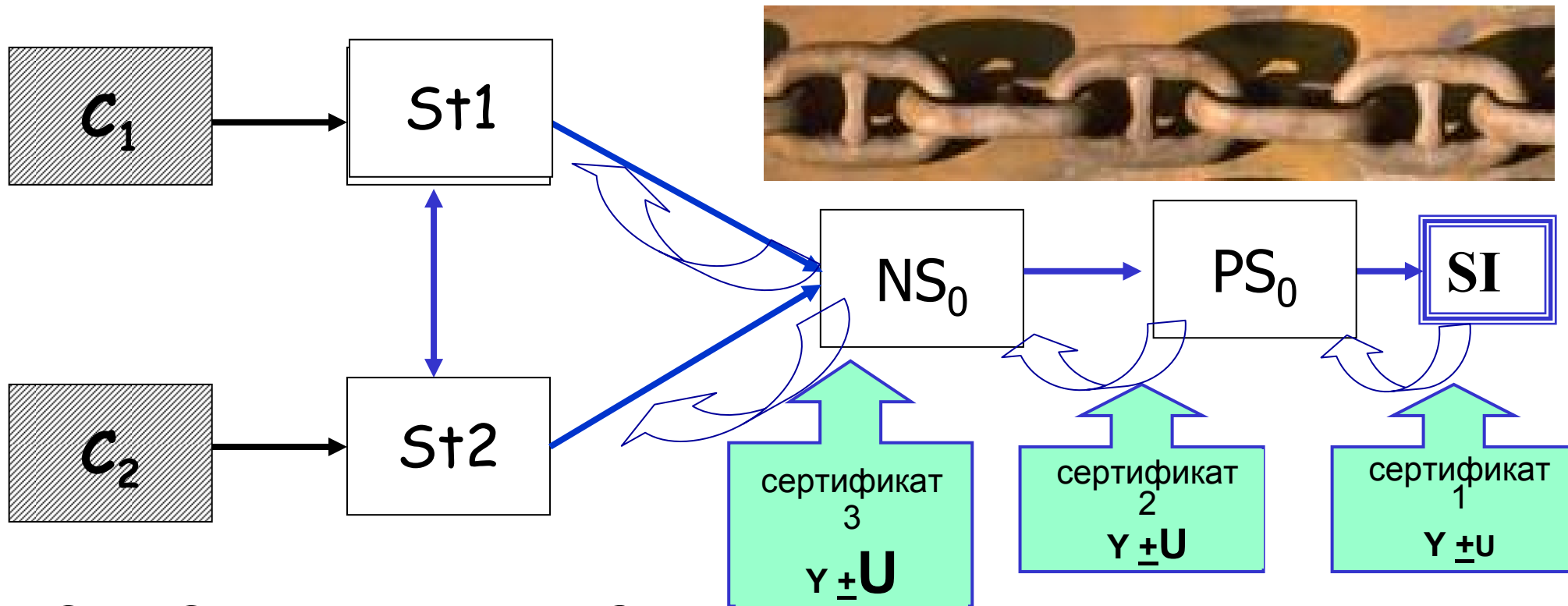
Проследимост
(моя резултат е сравним - общ еталон)

Бюджет на неопределеността
(Колко добре познавам резултата)

ПРОСЛЕДИМОСТ при измерване на дължина



Асоциативност на сравнимостта – избирание на сравнителен материал



C_1 и C_2 сравними ли са?

Да, чрез обща връзка
йерархия на съподчиненост

Метрологична ПРОСЛЕДИМОСТ (*Traceability*) ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Проследимостта е свойство на резултат от измерване свързан с обявена метрологична основа (референт) чрез непрекъснатата верига от калибрания на система за измервания или сравнения като всяко има принос към обявената неопределеност на измерванията.

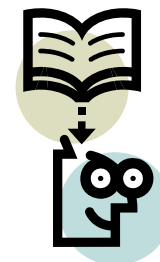
1

2

3

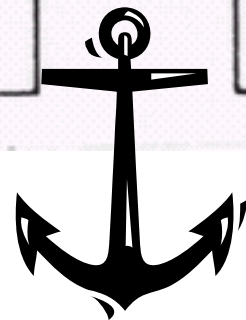
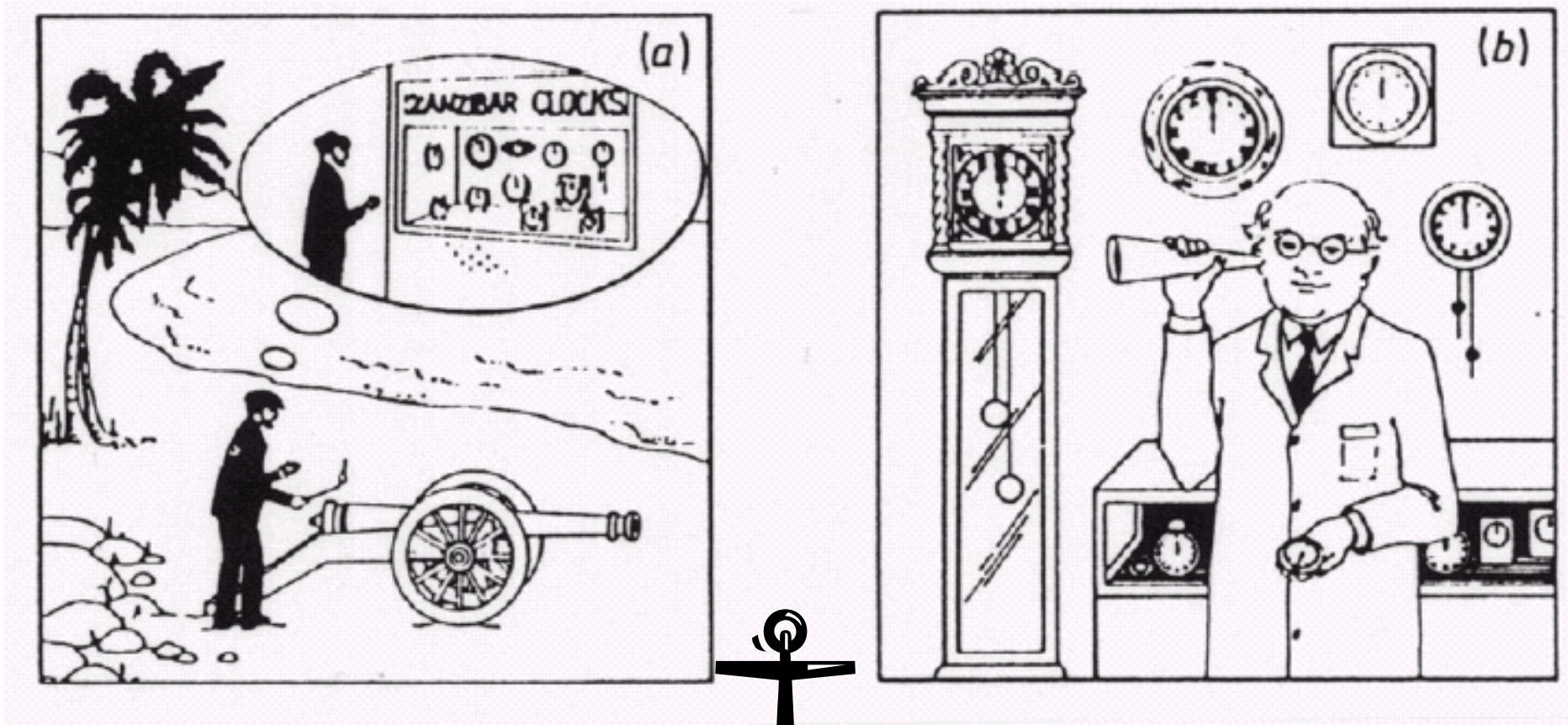
4

[VIM, проект 2005]



**БЪДЕТЕ ГОТОВИ, ДА
ПРЕДСТАВИТЕ ОБЕКТИВНИ
ДОКАЗАТЕЛСТВА ЗА
ПРОСЛЕДИМОСТТА НА
ВАШИТЕ ИЗМЕРВАНИЯ**

Авто-калибриране ?



Стабилност (anchoring) на еталоните

Йерархия при калибриране

Средства

- Първичен СМ
- Международен СМ
- Национален СМ
- Сертифициран СМ
- Трансферен СМ
- Пътуващ СМ
- Работен СМ

Осигуряващи услугата

- ВІРМ
- Нац. Метрол.Институти
- Акред. Калибриращи Лаб.
- Компании (in-house)
 - център за калибриране
 - тестова лаборатория

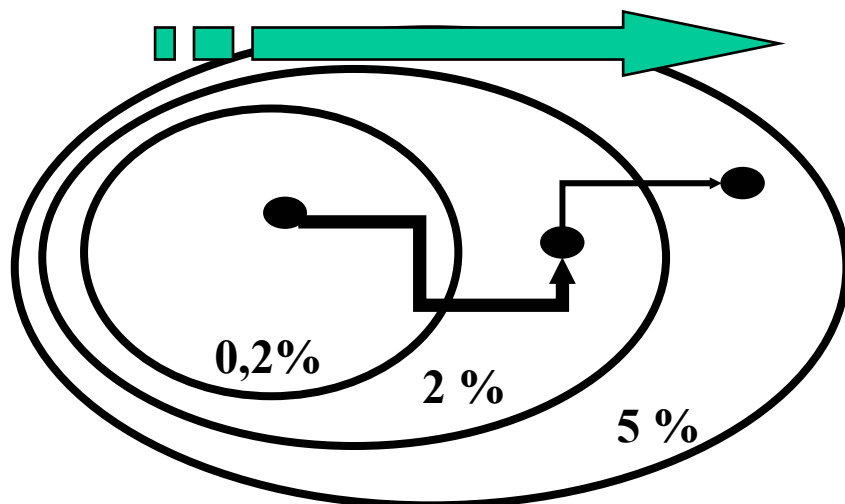
Метрологична проследимост ↑

Неопределеност ↓

неопределеност

[ILAC-G2:1994]

Traceability of Measurements

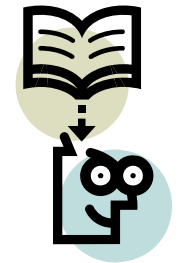


сравнявай своите резултати със стандартни образци
СВЪРЗАНИ С ВЪНШНИЯ СВЯТ

Днес ще разгледаме:

1. Що е метрология ? ЕВРО-ИНТЕГРАЦИЯТА и нейното отражение върху метрологията.
2. Метрологична **ПРОСЛЕДИМОСТ** на измерванията
3. Основи на статистиката - какво е това **ВЕРОЯТНОСТ?**
 - случайна величина (СВ), относителни честоти на поява
 - плътност и функция на разпределение на СВ
4. Числови характеристики на разпределение на СВ. Математическо очакване и дисперсия на случайна величина. Свойства.
5. Разпределения
 - Равномерно (правоъгълно)
 - Нормално разпределение - стандартно разпределение
 - Интеграл на Лаплас и намирането му от таблици.
6. Статистически оценки.
 - Средно-аритметична стойност и средно квадратично отклонение
 - Неизместеност и състоятелност на статистическите оценки.
7. Доверителен интервал на нормално разпределена величина

Дефиниции:

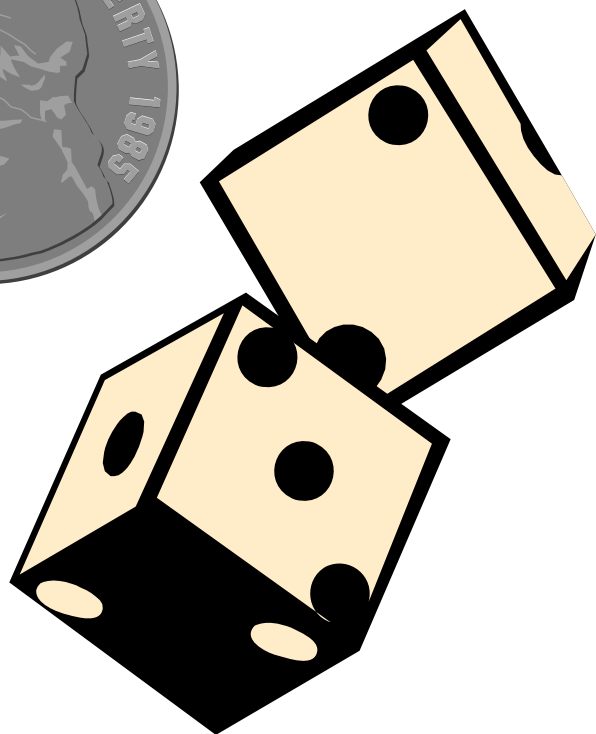


СТАТИСТИКА

наука за събиране и изучаване
на числови факти или данни и
интерпретирането им
с помощта на математически средства
в тясна връзка
с теорията на математическите вероятности

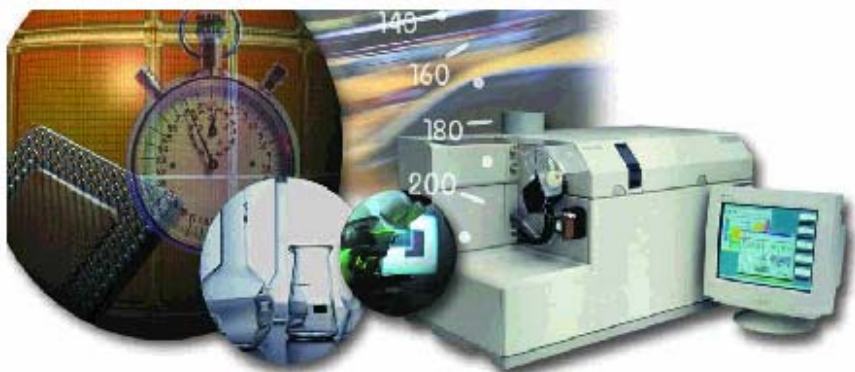


Статистиката е като бикините –
показва доста, но почти винаги
най-важното остава скрито



КЛАСИЧЕСКА ВЕРОЯТНОСТ

СЛУЧАЙНИ ВЕЛИЧИНИ



Непрекъснати СЛУЧАЙНИ ВЕЛИЧИНИ



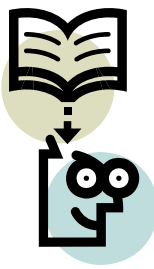
ИСТИНСКА

ВЕЛИЧИНАТА НЯМА СТОЙНОСТ !!



Въпросът с каква вероятност непрекъснатата СВ заема конкретна стойност е **ЛИШЕН ОТ СМИСЪЛ**
Предварително е ясно, че тази вероятност е нула (клони към нула)

Дефиниции (1):

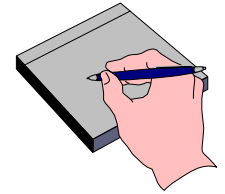


Величина – (*quantity*)

Свойство на явление, тяло или вещество, на което може да се препише големина

SI основни единици

Величина	Наименование	Означение	ЕТАЛОН (единицата)
Дължина	Метър	m	
Маса	Килограм	kg	
Време	Секунда	s	
Електрически ток	Ампер	A	
Термодинамична темп.	Келвин	K	
Количество вещество	Мол	mol	
Интензитет на светлината	Кандела	cd	



<http://www.ex.ac.uk/cimt/dictunit/dictunit.htm>

Стойност (на величина) - *value (of a quantity)*

Големината на дадена величина, изразявана като произведение на измерителната единица и число

Истинска стойност (на величина) - *true value (of a quantity)*

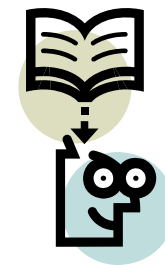
Стойност, която следва определянето на дадена конкретна величина – тя би се получила чрез **идеално** (съвършено)- измерване

понятието истинска стойност да се избягва

Действителна стойност (на величина) - *conventional true value (of a quantity)*

Приписана стойност на конкретната величина и приета, понякога със спогодба, която има неопределеност, подходяща за дадената цел

Дефиниции (2):



СЛУЧАЙНА ВЕЛИЧИНА - *variable* (СВ) - стойностите и се различават една от друга независимо от постоянството на експерименталните условия
количествена мярка за характеристика на наблюдаван процес или явление и под влияние на случайни фактори приема различни стойности

Неслучайна величина (константа) - величина с точно определена стойност която може да се предскаже преди експеримента и резултатите от измерванията са равни една на друга.

Дискретна величина - възможните значения на една СВ са краен или изброимо безкраен брой. (има стъпка)

Непрекъснатата величина - ако съдържа неизброимо много елементарни събития (значения)

Събития и действия с тях (1)



ОПИТ \Leftrightarrow ИЗМЕРВАНЕ \Leftrightarrow СРАВНЕНИЕ

РЕЗУЛТАТ \Leftrightarrow ЕЛЕМЕНТАРЕН ИЗХОД \Leftrightarrow СТОЙНОСТ \Leftrightarrow ЗНАЧЕНИЕ НА СВ \Leftrightarrow ВАРИАНТ - ω

Събитие – един или група от изходи (варианти, значения, резултата)

Съвкупността от всички възможни елементарни изходи за даден опит се нарича **пространство на елементарни събития Ω**
ГЕНЕРАЛНА СЪВКУПНОСТ ??

СЪБИТИЕ \Leftrightarrow Подмножество на елементарни изходи $A \in \Omega$

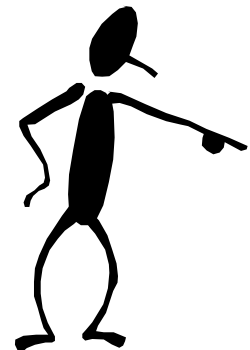


Дайте примери за Ω и ω

- Хвърляне на монета
- Изотопи на Урана
- Изомери на ди нитро бензена
- атомен радиус
- продукция на цимент
-

Дайте примери желани и събития

-
-
-
-
-

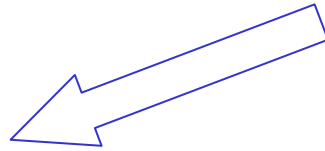


Събития и действия с тях (2)



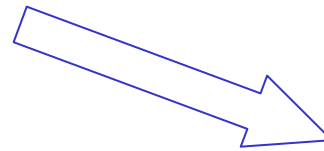
Съвкупността от всички възможни елементарни изходи

за даден опит се нарича **пространство на елементарни събития** Ω



ДИСКРЕТНИ – ако съдържат краен брой или изброимо много елементарни събития

- Хвърляне на монета
- Изотопи на Урана
- Изомери на ди нитро бензена
-



НЕПРЕКЪСНАТИ – ако съдържат неизброимо много елементарни събития

-
- атомен радиус
- продукция на цимент годишно
-

Дефиниции (3):

Честота на поява - броя опити при които СВ заема дадено значение
 k_A брой **благоприятни елементарни събития**

Относителна честота на поява на значение на СВ се дефинира като **отношението “ M/N ”** между честотата на поява на дадено значение M към общия брой значения N
 k_Ω брой **възможни елементарни събития**

При увеличаване на броя на измерванията относителните честоти се стабилизират и клонят във вероятностен смисъл към определени числа наречени **вероятности**.

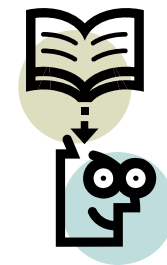
*При увеличаване на измерванията $\Rightarrow N$ достатъчно голямо
 $\Rightarrow M$ клони към k_A а N клони към k_Ω*

благоприятни

ВСЕВЪЗМОЖНИ

$$\frac{M_A}{N} \cong P(A) = \frac{k_A}{k_\Omega}$$

Какво е вероятност ?



ВЕРОЯТНОСТ - математически израз на възможността да се случи определено **събитие**.

Ако събитието ще настъпи с абсолютна сигурност - вероятността е **1** приведено в проценти **100%**,

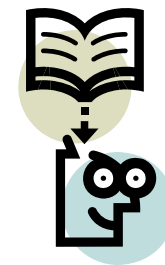
ако е сигурно, че няма да настъпи вероятността е **0** приведено в проценти (**0%**)



Дайте пример за 200 % вероятност.

Може ли да има отрицателна вероятност ?

Класическа вероятност (1)



Нека Ω е основно пространство което :

1. Има краен **брой** елементарни събития k_{Ω}
2. Всички елементарни събития са равно възможни

Ако A е случайно събитие с k_A **брой** благоприятни елементарни събития
Вероятността на A може да се намери по формулата:

$$P(A) = \frac{k_A}{k_{\Omega}}$$

СВОЙСТВА

1. За всяко събитие A е в сила $0 \leq P(A) \leq 1$, като
 $P(A) = 0 \Leftrightarrow A = \emptyset$,
 $P(A) = 1 \Leftrightarrow A = \Omega$,

A и B са несъвместими

2. Теорема за събиране на вероятности:

$$P(A \cup B) = \begin{cases} P(A) + P(B) \\ P(A) + P(B) - P(A \cap B) \end{cases}$$

A и B са произволни

3. За всяко събитие A е в сила $P(\bar{A}) = 1 - P(A)$



Схема за производство на амоняк включва два независимо работещи агрегата с вероятност за отказ 0,05 и 0,08.
Да се намери вероятността да спре процеса на производство на амоняк при положение, че поне единия от агрегатите откаже.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧА

Схема за производство на амоняк включва два независимо работещи агрегата с вероятност за отказ $P(A) = 0,05$ и $P(B) = 0,08$.

• Да се намери вероятността $P(C)$ да спре процеса на производство на амоняк при положение, че поне единия от агрегатите откаже:

Цехът ще спре ако спре агрегата А **или** агрегата Б (който и да е)

$\Rightarrow C = A \cup B$ тъй като А и В са **съвместими** (може и да спрат едновременно)

$$\Rightarrow P(C) = P(A) + P(B) - P(A) \cdot P(B) = 0,05 + 0,08 - 0,05 \cdot 0,08 = 0,126$$

• Да се намери вероятността $P(C)$ да спре процеса на производство на амоняк при положение, че и двата от агрегатите откажат:

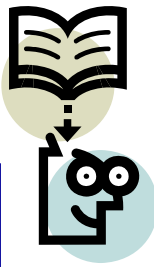
$$\Rightarrow C = A \cap B$$

$$\Rightarrow P(C) = P(A) \cdot P(B) = 0,05 \cdot 0,08 = 0,004$$

• Да се намери вероятността $P(C)$ да спре процеса на производство на амоняк при положение, че само един от двата е спрял :

$$\Rightarrow C = A \cap (1-B) + (1-A) \cap B$$

$$\Rightarrow P(C) = \{P(A) \cdot [1-P(B)]\} + \{[1-P(A)] \cdot P(B)\} = 0,05 \cdot (1-0,08) + (1-0,05) \cdot 0,08 = 0,122$$



Съответствието между стойностите на дискретна СВ X_i и вероятностите с които тя заема тези стойности се нарича **закон за разпределение на дискретна случайна величина**

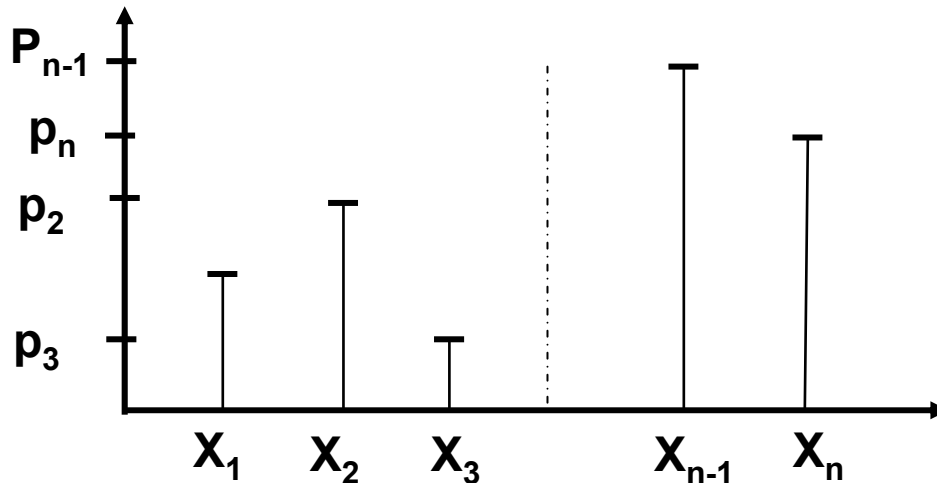
Дискретна СВ е **зададена** ако се знае законът и на разпределение

- Законът може да се зададе най-лесно таблично при което е всила

ξ	x_1	x_2	...	x_n
$P(\xi)$	p_1	p_2	...	p_n

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1$$

- Законът може да се зададе графично

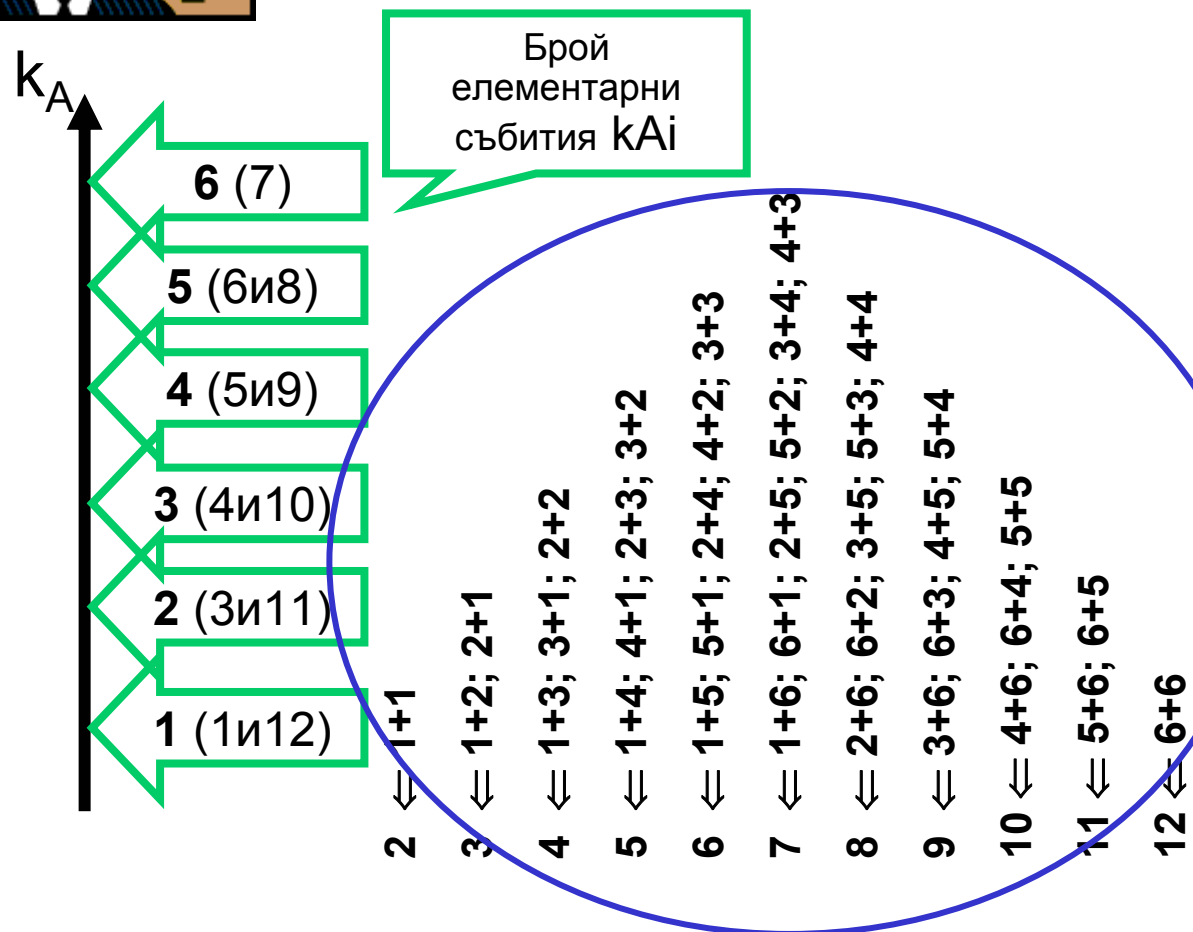


Изчисляване вероятността да се падне определена сума точки при хвърляне на 2 зарчета



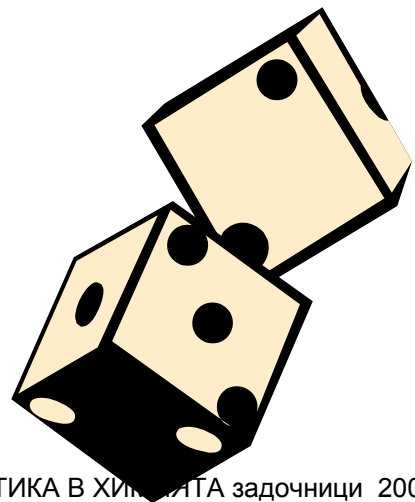
ЗАЛОЖЕТЕ НА ЛЮБИМ РЕЗУЛТАТ

Определете всички възможни изходи (варианти)



$$\frac{M_A}{N} \cong p(A) = \frac{k_A}{k_\Omega}$$

Всички възможни елементарни събития $k_\Omega=36$



Изчисляване

определена сума точки

Вероятностен ред ЗАКОН НА РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ на случайната величина

сл. величина	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
вероятност	1/36	2/36	3/36	4/36	5/36	6/36	5/36	4/36	3/36	2/36	1/36

Функцията на разпределение на случайната величина "сума от точките на две хвърлени зарчета"

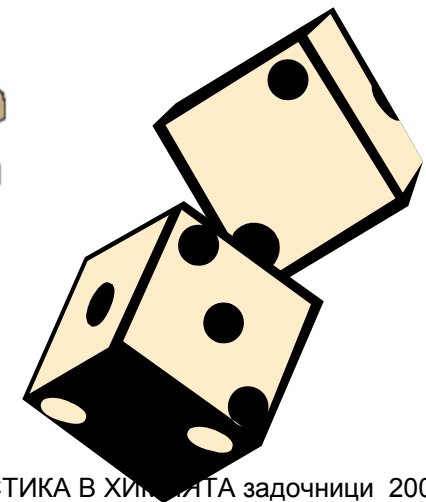
сл. величина	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
вероятност	1/36	3/36	6/36	10/36	15/36	21/36	26/36	30/36	33/36	35/36	36/36



Изчислете вероятността да се паднат четен брой точки

Изчислете вероятността да се паднат по-големи и равни на 10

.....



Съдържание на Zn mg/L в питейна вода



ЧЕСТОТИ НА ПОЯВА НА НЕПРЕКЪСНАТА

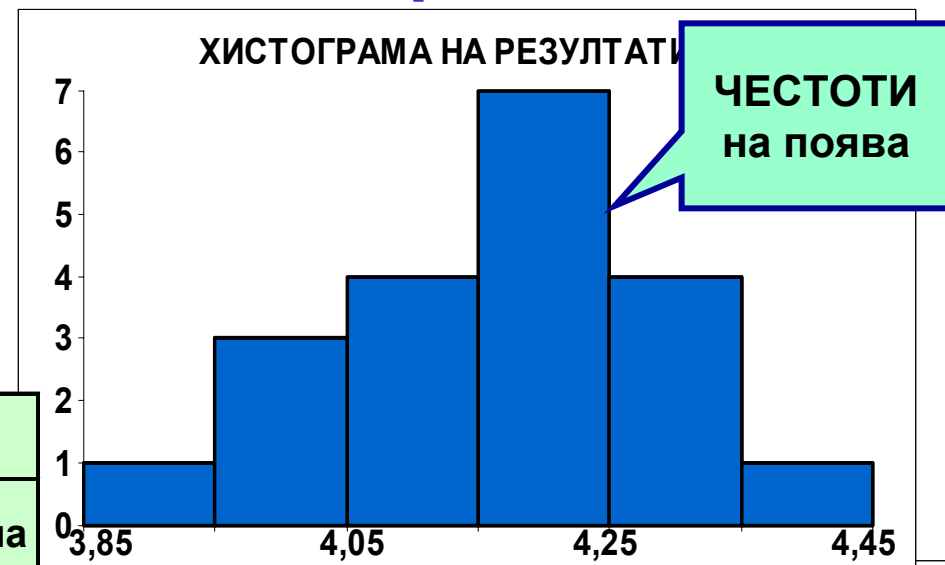


Как да определим честоти на поява ?

относителните

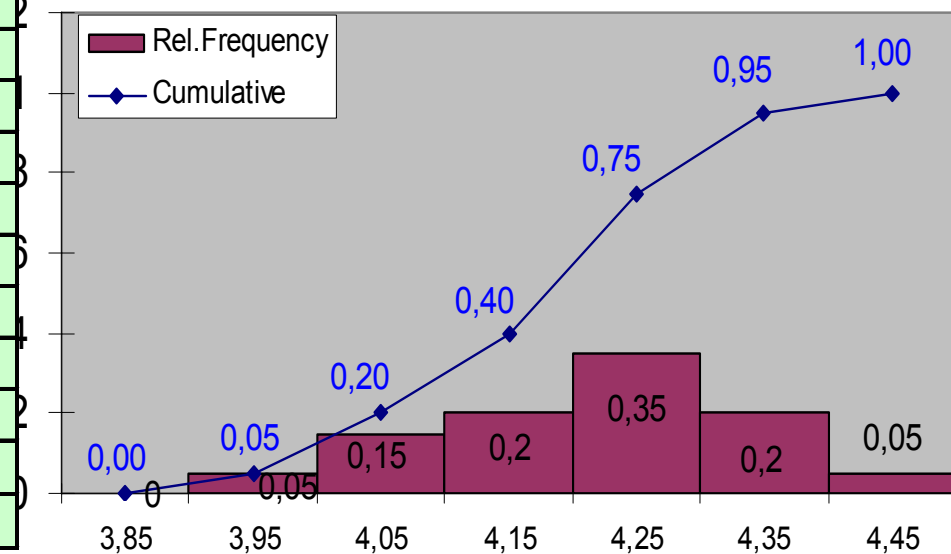
Как да построим разпределение ?

функцията на

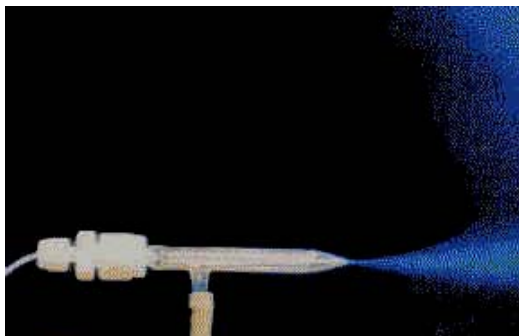


Съдържание на цинк в питейна вода

№ на измерването	Съдържание на Zn mg/l	№ на измерването	Съдържание на Zn mg/l
1	4,23	11	4,11
2	3,97	12	4,05
3	4,18	13	4,27
4	4,29	14	4,43
5	4,00	15	4,31
6	4,17	16	4,15
7	4,12	17	4,24
8	4,08	18	4,18
9	4,20	19	4,25
10	3,88	20	4,35



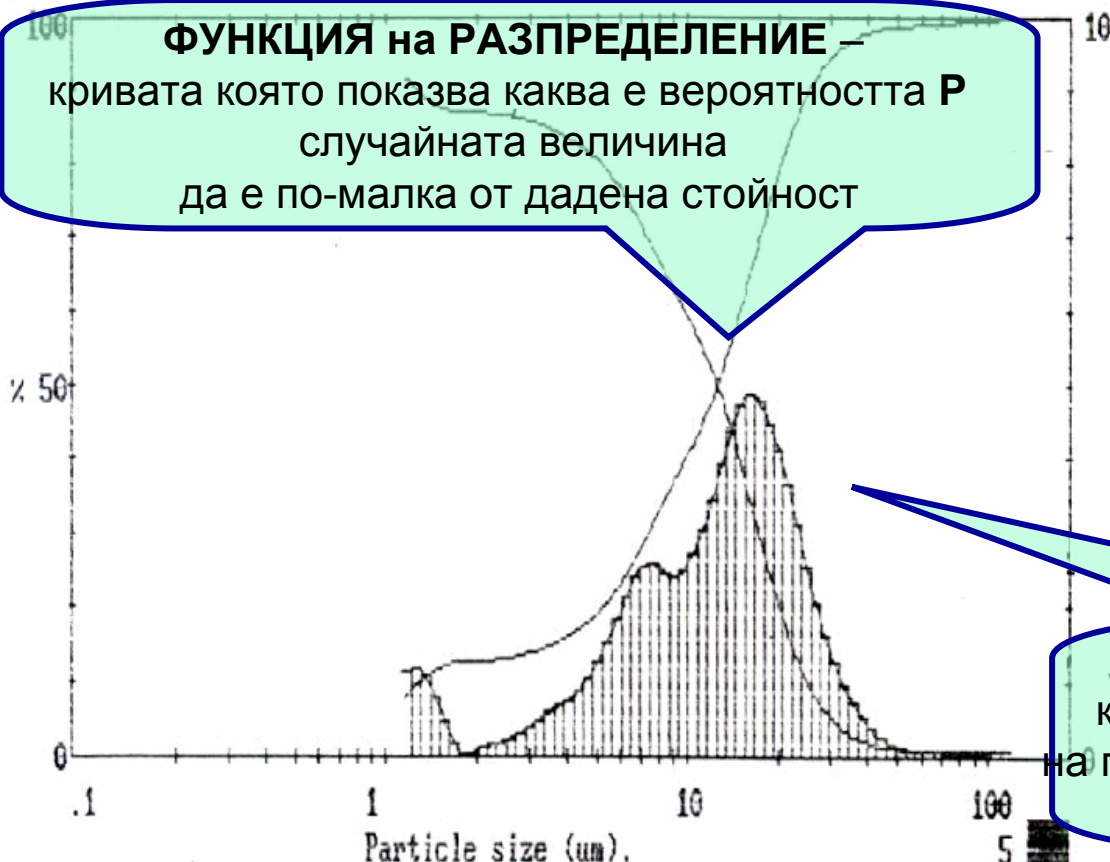
Размер на капчици аерозол



Upper			in Lower			Under			Upper			in Lower			Under			Span
																	2.20	
36.3	2.4	31.4	92.7	6.18	3.4	5.33	20.1										D[4,3]	
31.4	5.3	27.1	87.3	5.33	2.3	4.60	17.8										14.52 μ m	
27.1	7.0	23.3	80.4	4.60	2.0	3.97	15.8											
23.3	6.9	20.2	73.5	3.97	1.8	3.42	14.0											
20.2	7.5	17.3	66.0	3.42	1.4	2.95	12.6										D[3,2]	
	7.4	15.0	58.6	2.95	0.8	2.55	11.8										4.33 μ m	
	7.1	12.9	51.5	2.55	0.5	2.19	11.3											
	5.7	11.1	45.8	2.19	0.2	1.90	11.0										D[v,0.9]	
	5.2	9.63	40.6	1.90	0.3	1.64	10.8										28.91 μ m	
	5.6	8.31	35.1	1.64	1.3	1.41	9.5											
	6.2	7.16	28.8	1.41	2.0	1.22	7.5										D[v,0.1]	
	5.3	6.18	23.5	1.22	7.5	0.32	0.0										1.47 μ m	
length = 0.1 mm Model indep															D[v,0.5]			
g. Diff. = 4.024															12.45 μ m			
ration = 0.0651 Volume Conc. = 0.0676%																		
e distribution Sp.S.A 1.3045 m ² /cc.															Shape OFF			

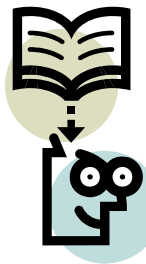
MALVERN Series 2600 SB.0D Master Mode 11R 0.0 102 100 18 Jun 1996 11:19 am

ФУНКЦИЯ на РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ – кривата която показва каква е вероятността P случайната величина да е по-малка от дадена стойност



ПЛЪТНОСТ на РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ p(X) – кривата получена от относителните честоти на поява на стойностите на случайната величина

Плътност на разпределение и функция на разпределение



ПЛЪТНОСТ на РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ $p(X)$

кривата получена от относителните честоти
на поява на стойностите на случайната величина

ФУНКЦИЯ на РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ – кривата, която показва каква е вероятността **P**, случайната величина да е по-малка от дадена стойност

• за дискретна СВ

$$F(X_i) = \sum_k p(x_k); k \leq i$$

С малко “ x ” бележим елементарния изход

• за Непрекъснатата СВ

$$F(X) = \int_{-\infty}^x p(x) dX$$

За непрекъснатата СВ **F(X)** е нарастваща, непрекъсната и диференцируема функция. Първата и производна дава плътността на разпределение

Ако случайна величина е реализувана то вероятността тя да се намира в интервала $(-\infty, +\infty)$ е 1. Този интервал е всъщност съдържа Ω на СВ:

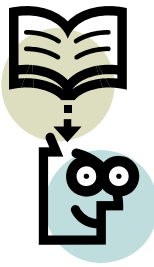
дискретна

$$P(X_{\min}; X_{\max}) = \sum_i p(x_i) = 1$$

Непрекъснатата

$$P(-\infty; +\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} C \cdot p(x) dX = 1$$

За непрекъснатата СВ



- Функцията на разпределение на непрекъснатата СВ е *примитивна функция* на плътността на разпределение:

$$F'(X) = p(x)$$

- Функцията на разпределение на непрекъснатата СВ притежава следните свойства

$$F(X) \geq 0 \text{ за всяко } X$$

$F(X)$ е нарастваща функция

$$\lim_{n \rightarrow -\infty} F(X) = 0 \text{ и } \lim_{n \rightarrow +\infty} F(X) = 1$$

- Вероятността непрекъснатата СВ да заема интервалите $(a, b]$, $[a, b]$ и $[a, b)$ е една и съща, защото вероятността за заемане на конкретно елементарно значение е 0,
- Дефинирането на непрекъснатата СВ чрез функция на разпределение или плътност на разпределение е еквивалентно
- Горната граница x_a за която се изчислява $F(x_a)$ се нарича *квантил* на разпределението

Днес ще разгледаме:

1. Що е метрология ? ЕВРО-ИНТЕГРАЦИЯТА и нейното отражение върху метрологията.
2. Метрологична **ПРОСЛЕДИМОСТ** на измерванията
3. Основи на статистиката - какво е това **ВЕРОЯТНОСТ?**
 - случайна величина (СВ), относителни честоти на поява
 - плътност и функция на разпределение на СВ
4. Числови характеристики на разпределение на СВ. Математическо очакване и дисперсия на случайна величина. Свойства.
5. Разпределения
 - Равномерно (правоъгълно)
 - Нормално разпределение - стандартно разпределение
 - Интеграл на Лаплас и намирането му от таблици.
6. Статистически оценки.
 - Средно-аритметична стойност и средно квадратично отклонение
 - Неизместеност и състоятелност на статистическите оценки.
7. Доверителен интервал на нормално разпределена величина

ЧИСЛОВИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА СЛУЧАЙНИТЕ ВЕЛИЧИНИ



- **Мода** (M_o) – най-срещаното значение СВ, това което тя заема с най-голяма относителна честота k_x и $p(X)$ max;



Excel.Ink

MODE(number1,number2,...)

- **Медиана** (M_d) – значението, което разделя множеството от значения на две равни части



Excel.Ink

MEDIAN(number1,number2,...)

- **Математическо очакване – mathematical estimation** (M) или (E)

за **дискретна СВ** - сумата от произведенията на значенията и съответните им вероятности

$$M(X) = \sum_{k=1}^{\infty} p(X_k) \cdot X_k$$

за **непрекъснатата СВ** – пълния интеграл от произведенията на значенията и съответните им вероятности

$$M(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} X \cdot p(X) dX$$

$$D(X) = M[X - M(X)]^2$$

- **Дисперсия на СВ – variance** (D) или (V)

Математическото очакване на квадратите на разликите между значенията на СВ и нейното математическо очакване

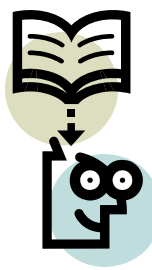
$$D(X) = \sum_{k=1}^{\infty} p(X_k) \cdot [X_k - M(X)]^2$$

за **дискретна СВ** – сума

за **непрекъснатата СВ** – пълния интеграл от ...

$$D(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(X) \cdot [X - M(X)]^2 dX$$

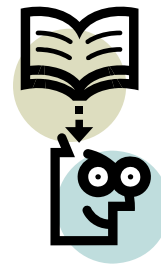
ХАРАКТЕРИСТИКИ на математическото очакване и на дисперсията



- Физическия смисъл на Математическото очакване е че то представлява центъра на тежестта на множеството от значения които СВ заема.
- Математическото очакване може да е произволно число. То дори може да не е елемент на множеството от значения на случайната величина
- Модата, медианата, математическото очакване са числови характеристики на СВ и имат размерността (мерната единица) на СВ
- Дисперсията винаги е положително число и размерността е квадрата на мерната единица на СВ
- Физическия смисъл на дисперсията е, че тя се явява мярка за разсейването на стойностите които СВ заема около математическото очакване.
- По удобно е използването корен втори от дисперсията, чийто физичен смисъл е – центъра на тежестта на полуинтервала на разбягване на стойностите са случайната величина около математическото очакване (размерността е на СВ) :

$$SD = \sqrt{D(X)}$$

СВОЙСТВА на матем. очакване и на дисперсията



1. Математическото очакване на неслучайна величина -константа е равно на константата

$$M(C) = C$$

2. Неслучайната величина константа, може да се изнася от знака на матем. очакване

$$M(CX) = C.M(X)$$

3. Матем. очакване на сума от случайни величини е равно на сумата от матем. им очаквания:

$$M(X+Y+..Z) = M(X) + M(Y) + .. M(Z)$$

4. Матем. очакване на произведение на **НЕЗАВИСИМИ** случайни величини е равно на произведението на матем. им очаквания:

$$M(X.Y...Z) = M(X).M(Y)...M(Z)$$

5. Дисперсията на неслучайна величина -константа е равна на **НУЛА**

$$D(C) = 0$$

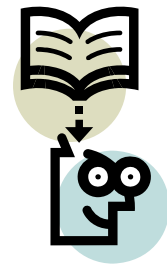
6. Неслучайната величина константа, може да се изнася извън знака на дисперсията, като при това **изнесената константа се повдига на квадрат**

$$D(C.X) = C^2 . D(X)$$

7. Дисперсията на сума от **НЕЗАВИСИМИ** случайни величини е равно на сумата от техните дисперсии

$$D(X+Y+..Z) = D(X) + D(Y) + .. D(Z)$$

СВОЙСТВА на матем. очакване и на дисперсията



- На база свойства от 1-7, всяка една случайна величина може да се нормира по формулата:

$$Z = \frac{[X - M(X)]}{\sqrt{D(X)}}$$

В учебника “Теория на Експеримента”
на Футеков и Пенчев
вместо Z е записано Y

Това се нарича – ЗЕТ ТРАНСФОРМАЦИЯ

След нея получената Z величина е **стандартна**
със следните характеристики:

$$M(Z) = 0 \quad \text{и} \quad D(Z) = 1;$$

Днес ще разгледаме:

1. Що е метрология ? ЕВРО-ИНТЕГРАЦИЯТА и нейното отражение върху метрологията.
2. Метрологична **ПРОСЛЕДИМОСТ** на измерванията
3. Основи на статистиката - какво е това **ВЕРОЯТНОСТ?**
 - случайна величина (СВ), относителни честоти на поява
 - плътност и функция на разпределение на СВ
4. Числови характеристики на разпределение на СВ. Математическо очакване и дисперсия на случайна величина. Свойства.
5. Разпределения
 - Равномерно (правоъгълно)
 - Нормално разпределение - стандартно разпределение
 - Интеграл на Лаплас и намирането му от таблици.
6. Статистически оценки.
 - Средно-аритметична стойност и средно квадратично отклонение
 - Неизместеност и състоятелност на статистическите оценки.
7. Доверителен интервал на нормално разпределена величина

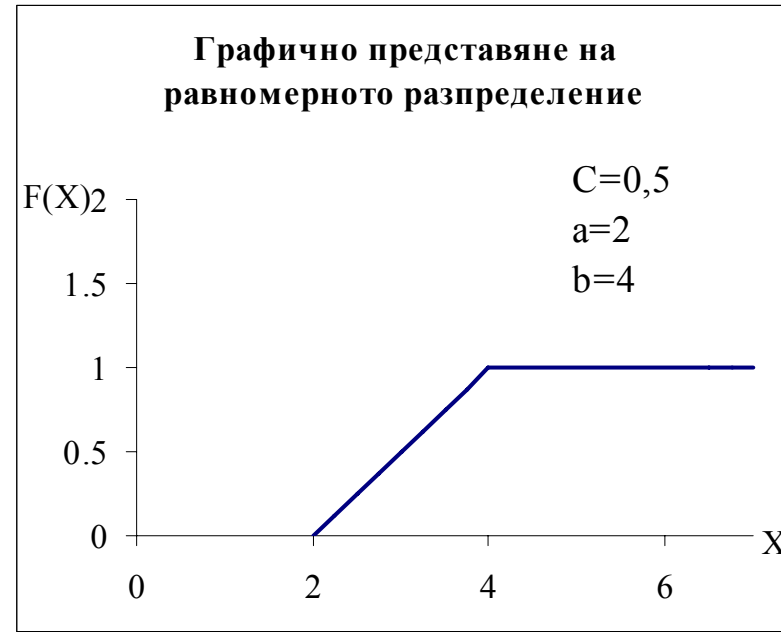
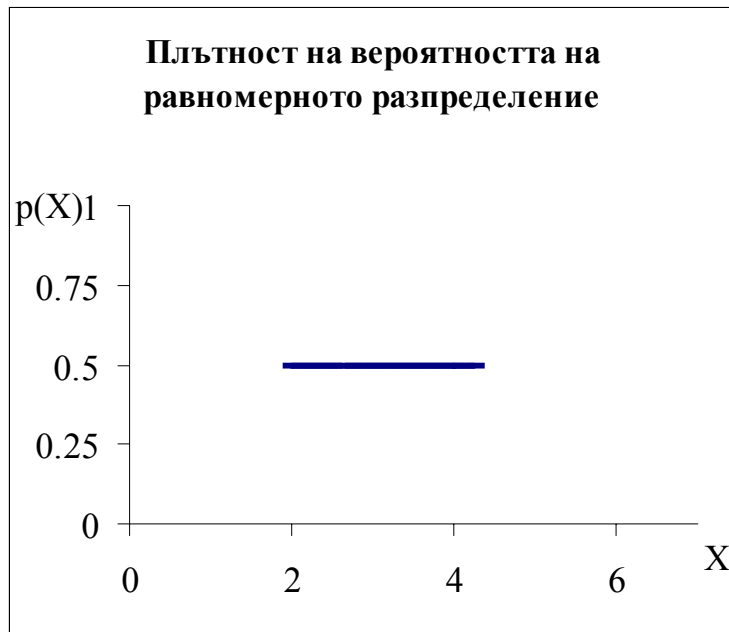
Равномерно (правоъгълно) разпределение

$$p(X) = \frac{1}{b-a}$$

$$M(X) = \frac{b-a}{2}$$

$$D(X) = \frac{(b-a)^2}{12}$$

$$u_s = S = \frac{b-a}{2\sqrt{3}}$$



Особености:

- Всички елементарни значения са еднакво вероятни - $k\omega_i = \text{const}$, $p(\omega_i) = \text{const}$
- Ограничено е в ясни граници на Ω

Плътност

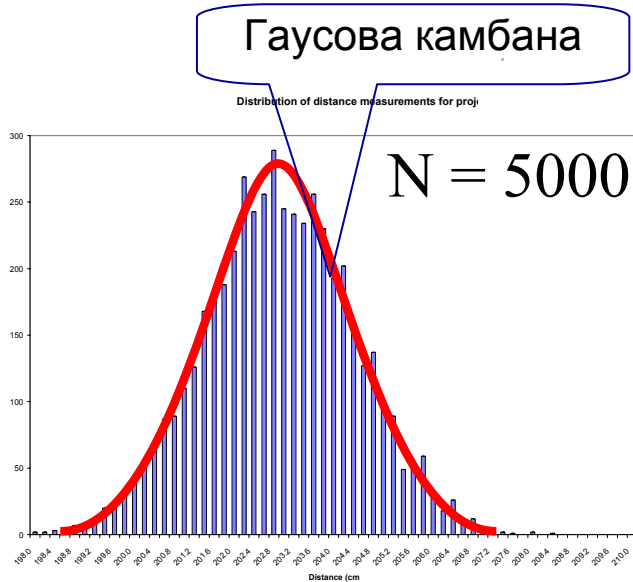
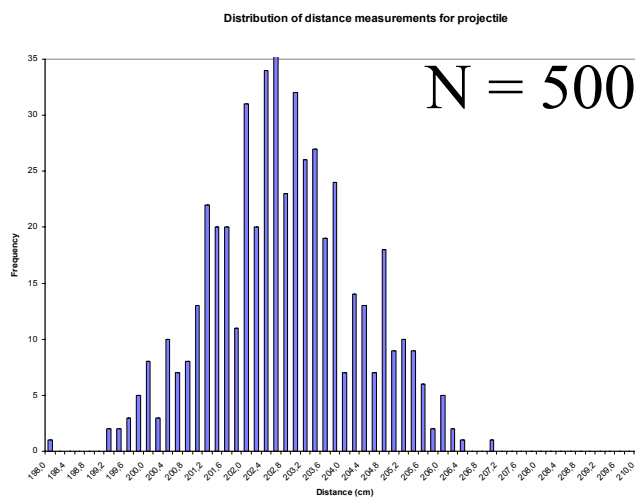
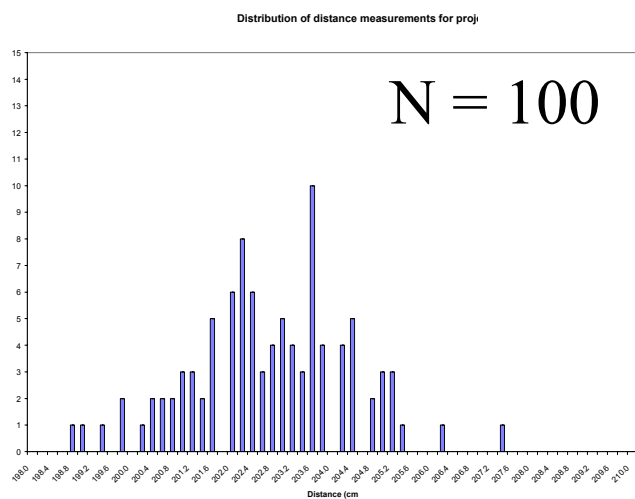
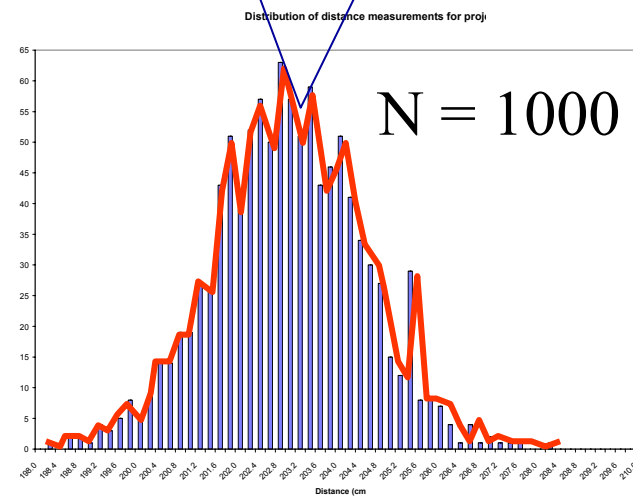
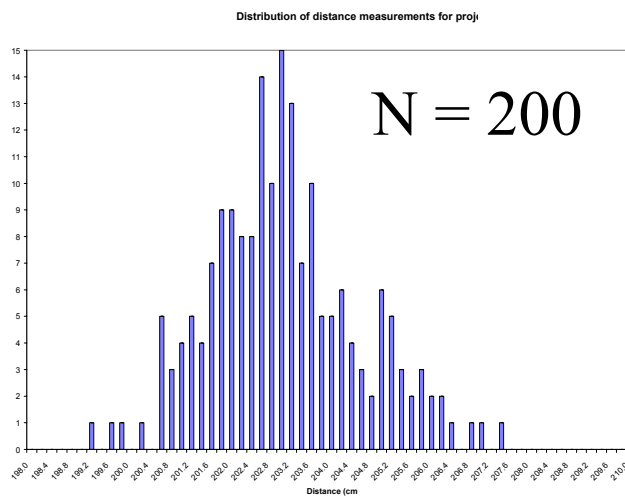
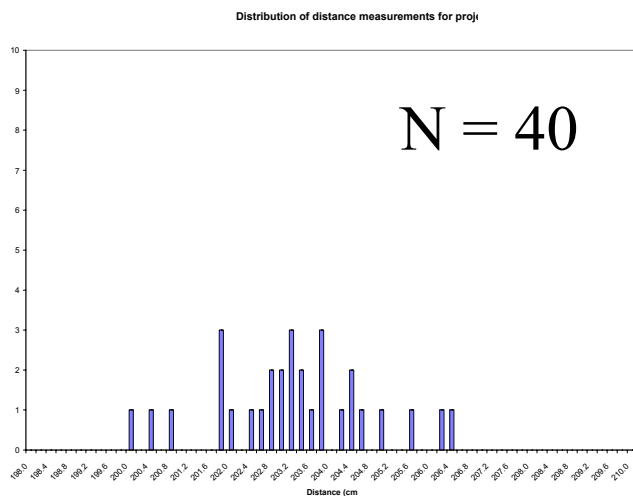
$$p(X) = \begin{cases} C : a \leq X \leq b \\ 0 : X < a, X > b \end{cases}$$

Функция на разпределение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(X) dx = \int_{-\infty}^a 0 dx + \int_a^b C dx + \int_b^{+\infty} 0 dx = \int_a^b C dx$$

НОРМАЛНО РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ

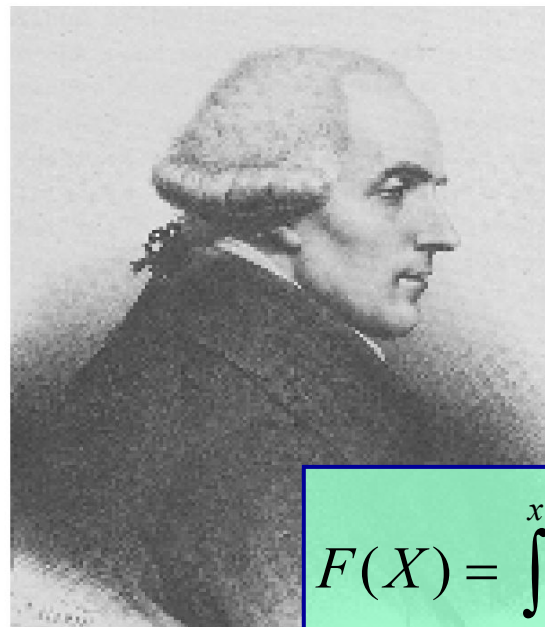
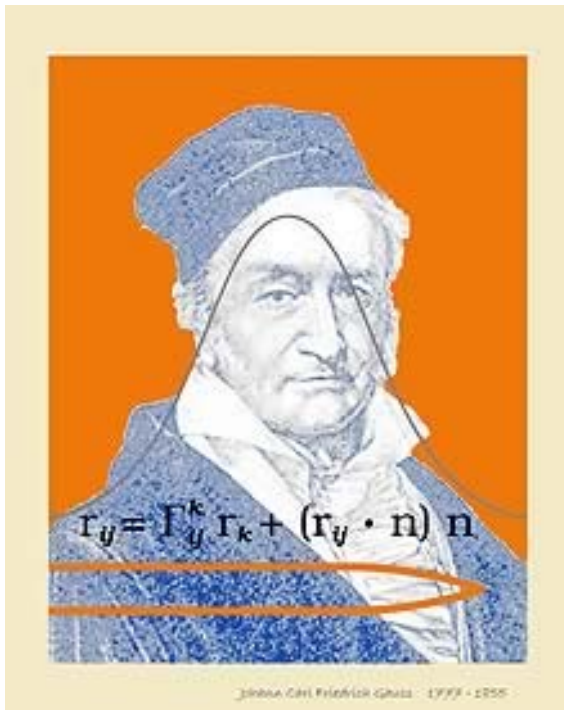
Дистанция на куршум изстрелян от пистолет, N – брой изстрели



ЦЕНТРАЛНА ГРАНИЧНА ТЕОРЕМА



сумарната **СЛУЧАЙНА ВЕЛИЧИНА** на голям брой произволно разпределени, случайни величини които са **независими** и стойностите им са малки в сравнение с тази на сумата, - **КЛОНИ КЪМ НОРМАЛНО РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ.**



$$F(X) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

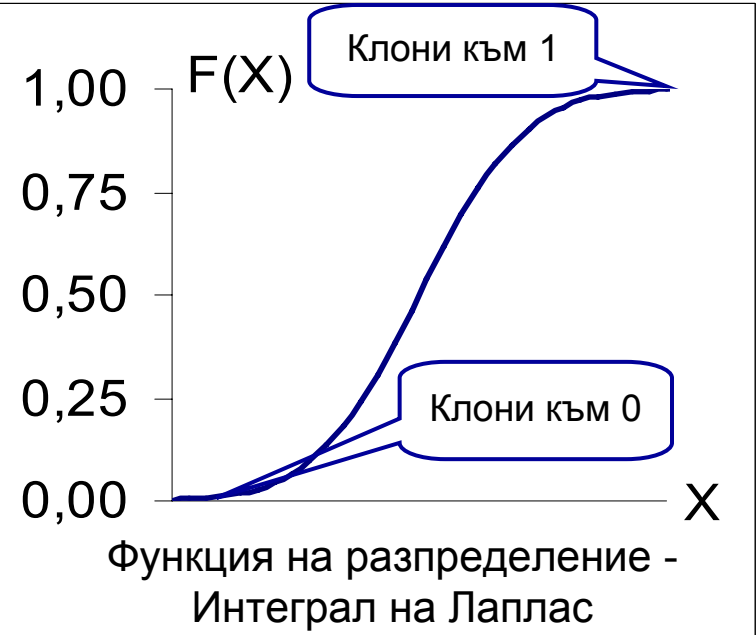
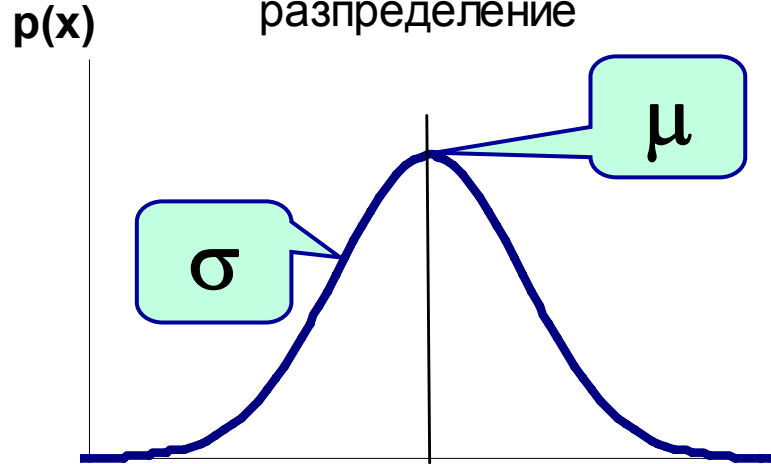
Нормално (Гаусово) разпределение $N(\mu; \sigma^2)$

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

$$M(X) = \mu$$

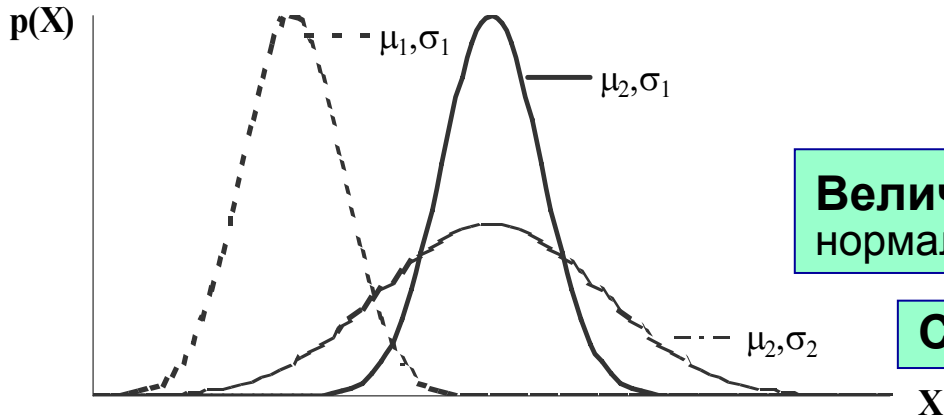
$$D(X) = \sigma^2$$

Плътност на нормалното разпределение



$$F(X) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

Плътност на нормалното разпределение за различни стойности на μ и σ ($\mu_1 < \mu_2; \sigma_1 < \sigma_2$)



Величините μ и σ се наричат **ПАРАМЕТРИ** на нормалното разпределение и напълно го характеризират

СВ заема стойности в отворен интервал

СТАНДАРТНО разпределение $N(\mu=0;\sigma=1)$

Нормално разпределение което е нормирано спрямо σ посредством подмяна на променливата X със зет трансформация $Z = (X - \mu)/\sigma$

Параметрите на стандартното разпределение са $\mu = 0$ и $\sigma = 1$

Стойности на интеграла на Лаплас за стандартното разпределение са дадени в ПРИЛОЖЕНИЕ 1 или в EXCEL



Excel.Ink

NORMDIST(x,mean,standard_dev,cumulative)

Как може да преведем всяко едно нормално разпределение към стандартно ?

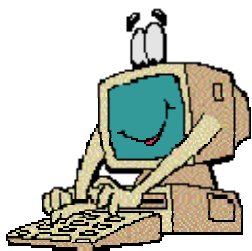


Може ли да определяме вероятността за дадено събитие на произволна нормално разпределена величина посредством Приложение 1?

Подзадача - стойности по-малки от гранична стойност

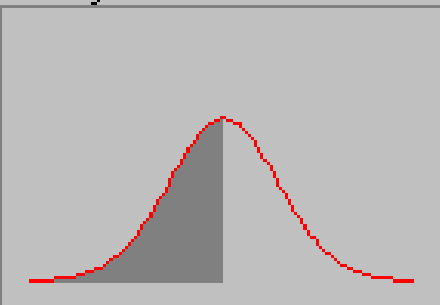
Подзадача - стойности във симетричен интервал около μ

СТАНДАРТНО разпределение N ($\mu=0; \sigma=1$)

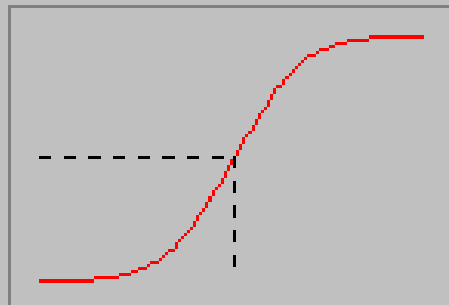


$$F(X) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

Density Function:



Distribution Function:

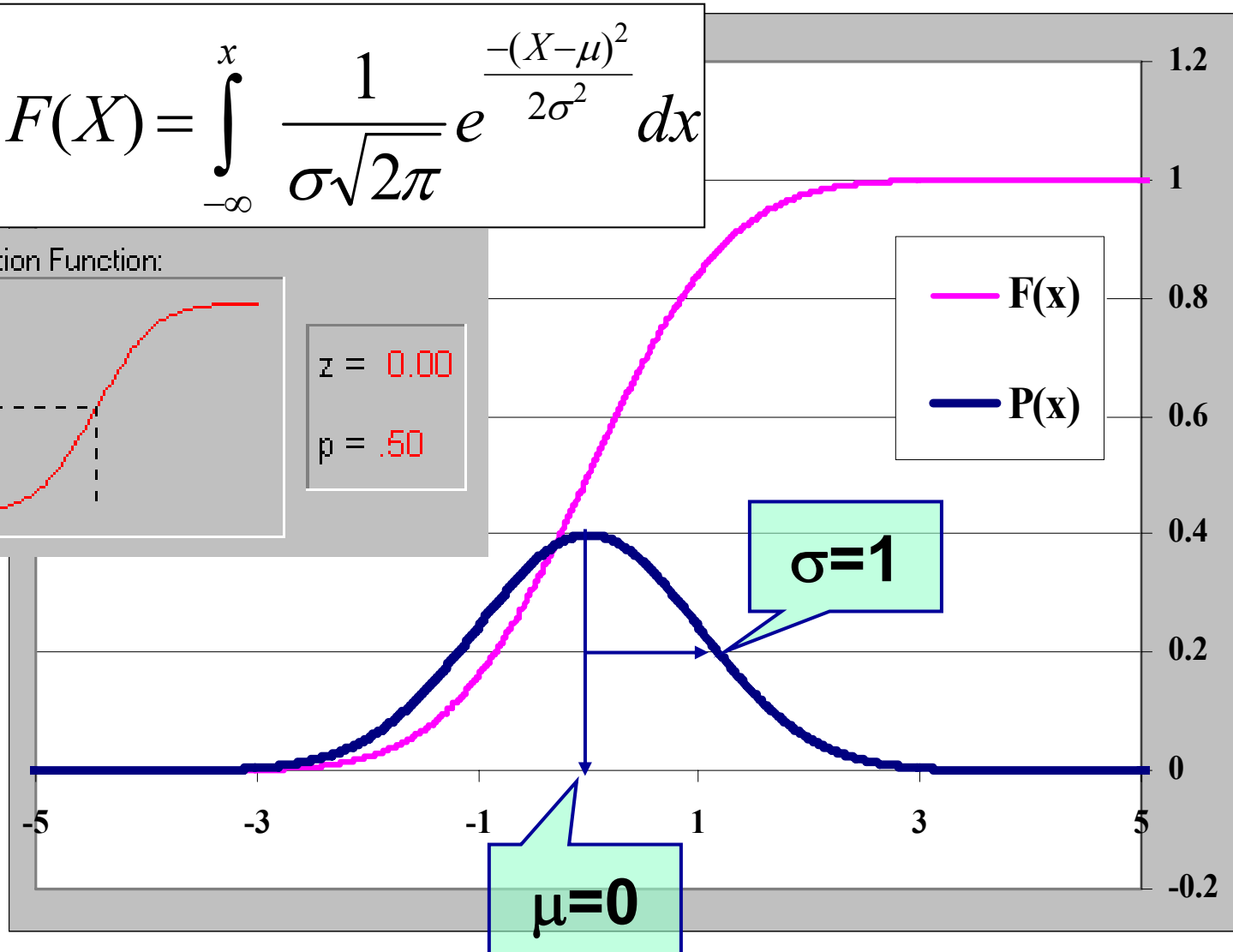


$z = 0.00$

$p = .50$

$$M(X) = \mu = 0$$

$$D(X) = \sigma^2 = 1$$



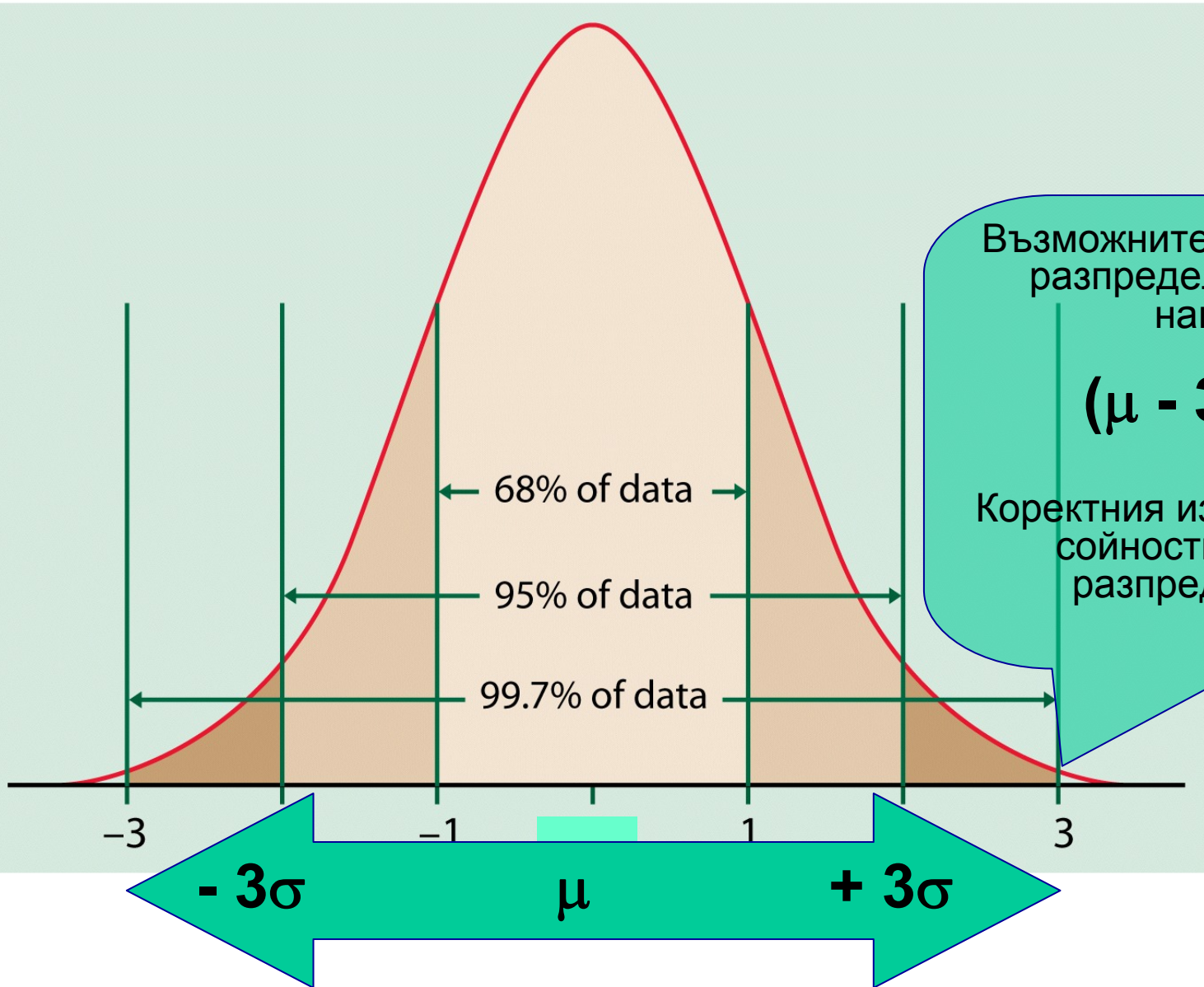
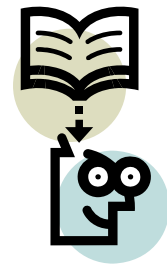
Приложение №1 Интеграл на Лаплас в граници σ

	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0	0.5000	0.5040	0.5080	0.5120	0.5160	0.5199	0.5239	0.5279	0.5319	0.5359
0.1	0.5398	0.5438	0.5478	0.5517	0.5557	0.5596	0.5636	0.5675	0.5714	0.5753
0.2	0.5793	0.5832	0.5871	0.5910	0.5948	0.5987	0.6026	0.6064	0.6103	0.6141
0.3	0.6179	0.6217	0.6255	0.6293	0.6331	0.6368	0.6406	0.6443	0.6480	0.6517
0.4	0.6554	0.6591	0.6628	0.6664	0.6700	0.6736	0.6772	0.6808	0.6844	0.6879
0.5	0.6915	0.6950	0.6985	0.7019	0.7054	0.7088	0.7123	0.7157	0.7190	0.7224
0.6	0.7257	0.7291	0.7324	0.7357	0.7389	0.7422	0.7454	0.7486	0.7517	0.7549
0.7	0.7580	0.7611	0.7642	0.7673	0.7704	0.7734	0.7764	0.7794	0.7823	0.7852
0.8	0.7881	0.7910	0.7939	0.7967	0.7995	0.8023	0.8051	0.8078	0.8106	0.8125
0.9	0.8159	0.8186	0.8212	0.8238	0.8264	0.8289	0.8315	0.8340	0.8365	0.8389
1	0.8413	0.8438	0.8461	0.8485	0.8508	0.8531	0.8554	0.8577	0.8599	0.8621
1.1	0.8643	0.8665	0.8686	0.8708	0.8729	0.8749	0.8770	0.8790	0.8810	0.8830
1.2	0.8849	0.8869	0.8888	0.8907	0.8925	0.8944	0.8962	0.8980	0.8997	0.9015
1.3	0.9032	0.9049	0.9066	0.9082	0.9099	0.9115	0.9131	0.9147	0.9162	0.9177
1.4	0.9192	0.9207	0.9222	0.9236	0.9251	0.9265	0.9279	0.9292	0.9306	0.9319
1.5	0.9332	0.9345	0.9357	0.9370	0.9382	0.9394	0.9406	0.9418	0.9429	0.9441
1.6	0.9452	0.9463	0.9474	0.9484	0.9495	0.9505	0.9515	0.9525	0.9535	0.9545
1.7	0.9554	0.9564	0.9573	0.9582	0.9591	0.9599	0.9608	0.9616	0.9625	0.9633
1.8	0.9641	0.9649	0.9656	0.9664	0.9671	0.9678	0.9686	0.9693	0.9699	0.9706
1.9	0.9713	0.9719	0.9726	0.9732	0.9738	0.9744	0.9750	0.9756	0.9761	0.9767
2	0.9772	0.9778	0.9783	0.9788	0.9793	0.9798	0.9803	0.9808	0.9812	0.9817
2.1	0.9821	0.9826	0.9830	0.9834	0.9838	0.9842	0.9846	0.9850	0.9854	0.9857
2.2	0.9861	0.9864	0.9868	0.9871	0.9875	0.9878	0.9881	0.9884	0.9887	0.9890
2.3	0.9893	0.9896	0.9898	0.9901	0.9904	0.9906	0.9909	0.9911	0.9913	0.9916
2.4	0.9918	0.9920	0.9922	0.9925	0.9927	0.9929	0.9931	0.9932	0.9934	0.9936
2.5	0.9938	0.9940	0.9941	0.9943	0.9945	0.9946	0.9948	0.9949	0.9951	0.9952
2.6	0.9953	0.9955	0.9956	0.9957	0.9959	0.9960	0.9961	0.9962	0.9963	0.9964
2.7	0.9965	0.9966	0.9967	0.9968	0.9969	0.9970	0.9971	0.9972	0.9973	0.9974
2.8	0.9974	0.9975	0.9976	0.9977	0.9977	0.9978	0.9979	0.9979	0.9980	0.9981
2.9	0.9981	0.9982	0.9982	0.9983	0.9984	0.9984	0.9985	0.9985	0.9986	0.9986
3	0.9987	0.9987	0.9987	0.9988	0.9988	0.9989	0.9989	0.9989	0.9990	0.9990

КВАНТИЛИ
интегриране z
 $F(-\infty; z)$

Площ
 $F(-\infty; z)$

ПРАВИЛО ТРИТЕ СИГМА



Възможните стойности на нормално разпределена СВ практически не напускат интервала

$$(\mu - 3\sigma < x < \mu + 3\sigma)$$

Коректния израз е 99,73% от всички стойности на **ВСЯКА** нормално разпределена величина са в този интервал

Важни връзки !

P – статистическа сигурност

α – ниво на значимост

$$P = 1 - \alpha$$

a – квантил

$$P(X \leq a) = F(X = a)$$

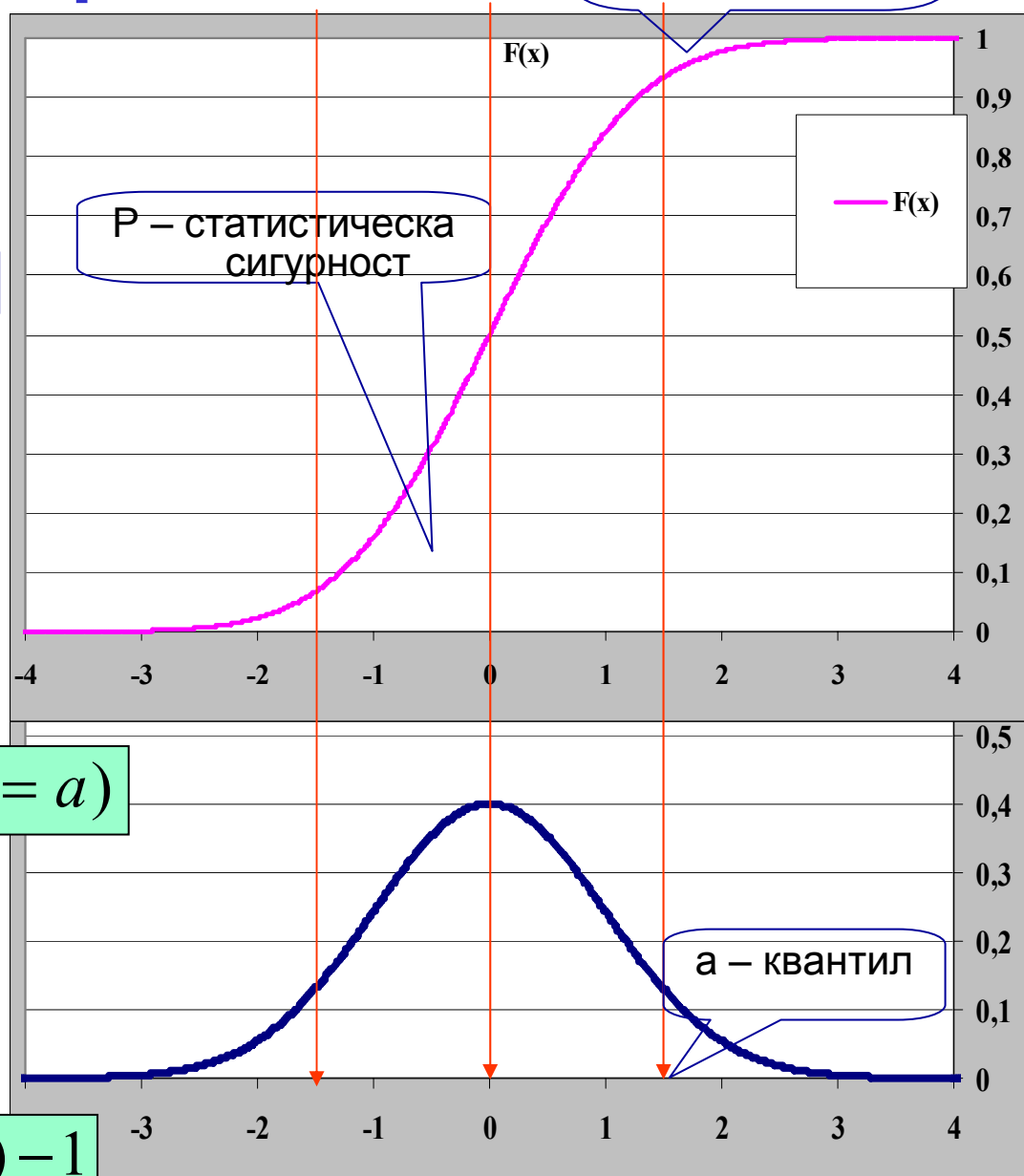
$$P(X > a) = 1 - F(X = a)$$

$$P(a < X < b) = F(X = b) - F(X = a)$$

$$P(-\infty; -a) = 1 - F(X = a)$$

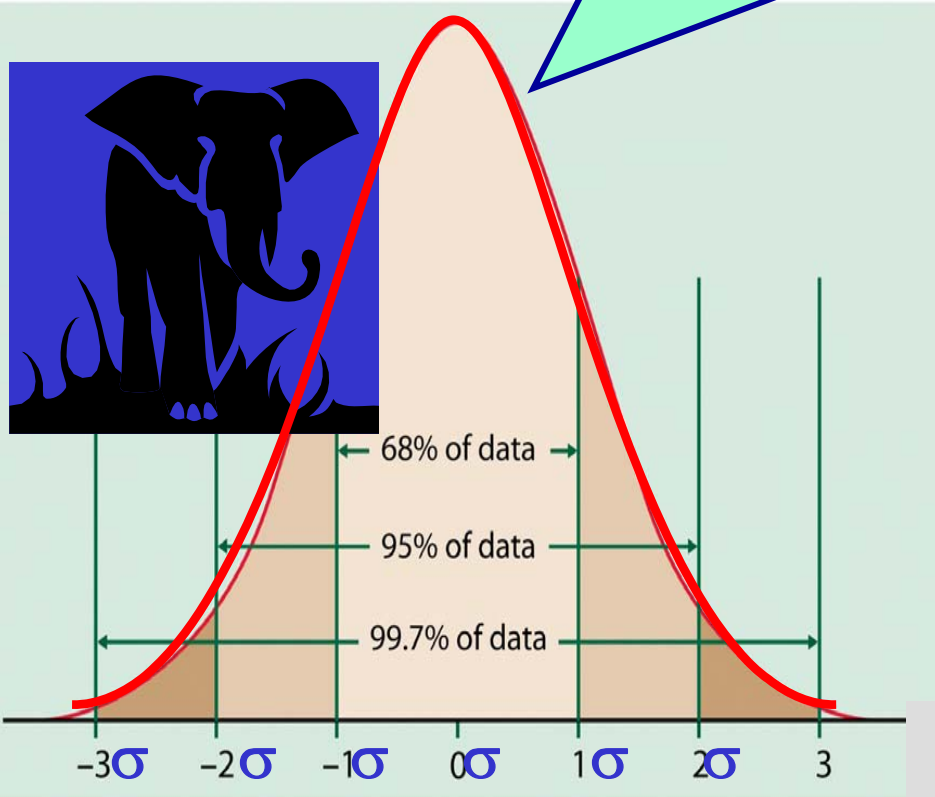
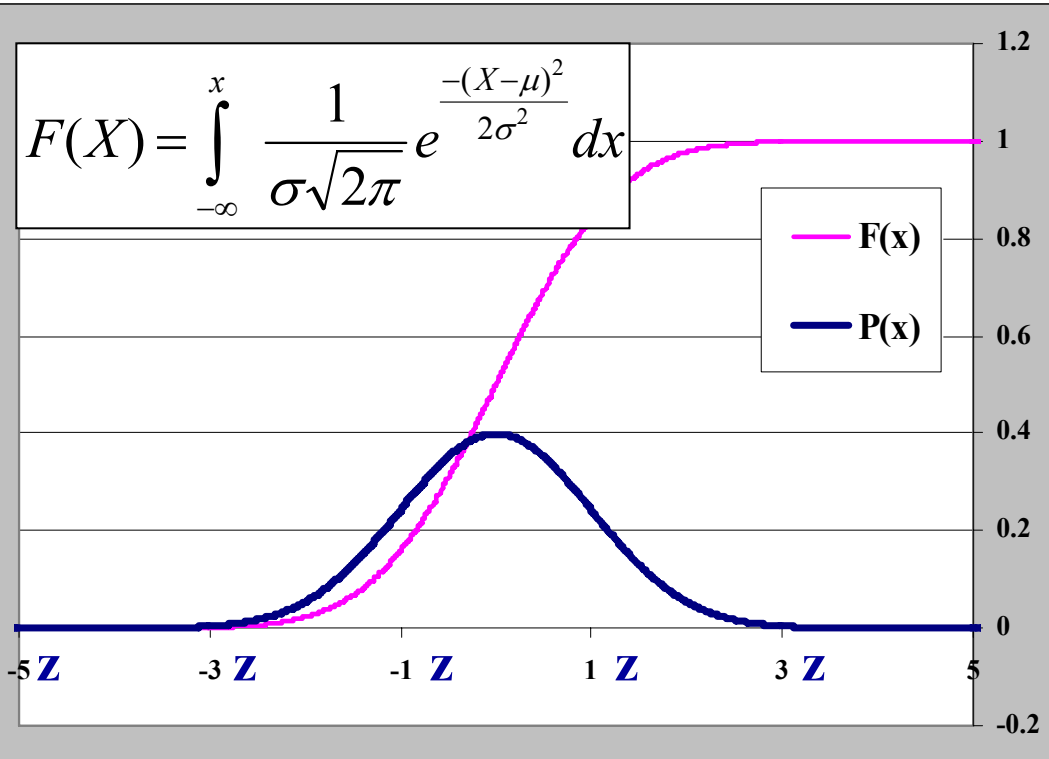
$$P(\mu - a < X < \mu + a) = 2F(X = a) - 1$$

α – ниво на значимост

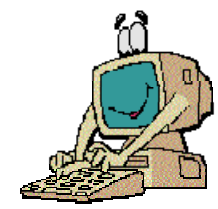
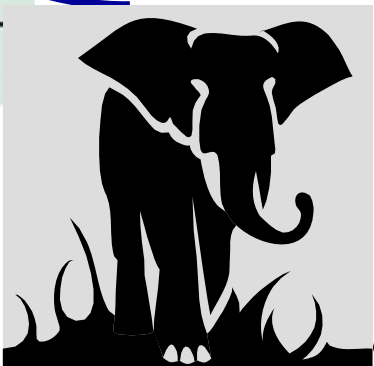


Z - трансформация на нормално разпределена величина до стандартно разпределена - $N(\mu=0; \sigma_2= 1)$

Всяка нормално разпределена СВ заема камбана с еднотипен полигон спрямо μ и σ



$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$



Статистическа извадка



Генерална съвкупност (general population) - множество от всички елементи на СВ
аналогът е Ω - пълният обем на възможните елементарни изходи
това е извадка с неограничен обем

извадка (sample) – подмножество от кои да е k елемента на M
наредени, ненаредени, с повторение и без повторение

Извадката е набор от експериментални стойности.

Тя позволява чрез ограничен брой измервания да бъдат направени изводи относно поведението на ГС

Извадките удовлетворяват следните три условия:

1. дефинирани са върху същото пространство на което е определена и ГС
2. имат същото разпределение като ГС
3. съставните им са НЕЗАВИСИМИ

Представителна (статистическа) извадка - такава извадка, чиито параметри представят параметрите на генералната съвкупност

Представителна проба –

Сборна проба -> Лабораторна проба -> Тестова проба -

Статистическа извадка



СТАТИСТИКА – се нарича всяка функция $\phi = \phi (X_1, X_2, \dots, X_n)$ която зависи само от елементите на извадката

СТАТИСТИЧЕСКИ ОЦЕНКИ – изчислени параметри на разпределение на СВ на база извадки с ограничен обем

Статистическите оценки са изчислими на база експериментални наблюдения, а истинските параметри са най-често непознаваеми, поради невъзможността ГС да се реализира експериментално

Самите статистически оценки са също случайни величини – те са състоятелни и неизместени оценки на параметрите на СВ

- **Състоятелна оценка** - която при нарастване на обема на извадката клони по вероятност към оценяваната стойност
- **Неизместена оценка** - статистическа оценка чието математическо очакване съвпада с оценяваната величина

СТАТИСТИЧЕСКИ ОЦЕНКИ

ПАРАМЕТРИ на
ГЕНЕРАЛНАТА
СЪВОКУПНОСТ

$M(X)$
Математическо
очакване

ПАРАМЕТРИ на
Нормално
разпределение

μ

Статистически
оценки на
параметрите

\bar{X}

Средно
аритметично

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i)$$

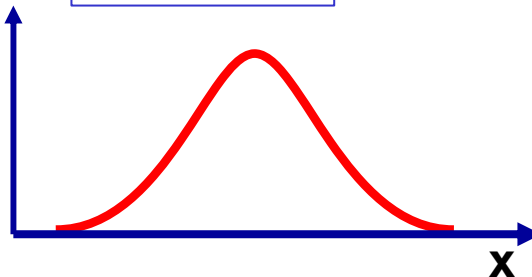
$D(X)$
Дисперсия

σ^2

S^2

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{X})^2}{(N-1)}}$$

$P(x)$



Стандартно отклонение
(средно квадратично
отклонение)

Алгоритми на изчисляване



- ИЗЧИСЛЯВАНЕ НА СРЕДНО АРИТМЕТИЧНО (arithmetic mean)

$$\bar{X} = \frac{(x_1 + x_2 + \dots + x_N)}{N} = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{N}$$

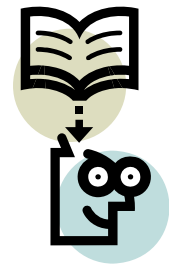
$$\bar{X} = \frac{(n_1 x_1 + n_2 x_2 + \dots + n_m x_m)}{N} = \sum_{k=1}^M \frac{n_k}{N} x_k$$

$$\bar{X} = p_1 x_1 + p_2 x_2 + \dots + p_M x_M = M(X)$$

$$M(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} X \cdot p(X) dX$$

$$M(X) = \sum_{k=1}^{\infty} p(X_k) \cdot X_k$$

Алгоритми на изчисляване



- ИЗЧИСЛЯВАНЕ НА СРЕДНО КВАДРАТИЧНО ОТКЛОНЕНИЕ (стандартно отклонение) (*standard deviation*)

$$S = \sqrt{\frac{(\bar{X} - x_1)^2 + (\bar{X} - x_2)^2 + \dots + (\bar{X} - x_N)^2}{N - 1}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i^2\right) - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}}{N - 1}}$$

Използват се степените на свобода (**degrees of freedom, $N - 1$**), вместо N .

за да не изместим оценката тъй като една стойност е дефинирана – т.е. имаме една степен свобода по-малко. При голям брой измервания ефективната разлика между S изчислено с N и $N - 1$ се заличава

$$D(X) = \sum_{k=1}^{\infty} p(X_k) [X_k - M(X)]^2$$

$$D(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(X) [X - M(X)]^2 dX$$

Средно квадратично отклонение на резултати

Повторяемост на метод за определяне на селен в храни. 9 измервания на пакети ориз.

Проба	Se съдържание (mg/g) (x_i)	x_i^2
1	0.07	0.0049
2	0.07	0.0049
3	0.08	0.0064
4	0.07	0.0049
5	0.07	0.0049
6	0.08	0.0064
7	0.08	0.0064
8	0.09	0.0081
9	0.08	0.0064
Sum_ x_i =	0.69	Sum_ x_i^2 = 0.0533

Средно = $Sx_i/N = 0.077 \text{ mg/g}$

$(Sx_i)^2/N = 0.4761/9 = 0.0529$

Стандартно отклонение: $s = \sqrt{\frac{0.0533 - 0.0529}{9 - 1}} = 0.00707106 = 0.007 \text{ mg / g}$

Коефициент на вариация = 9.2% **ИЗМЕРВАНА ВЕЛИЧИНА = $0.077 \pm 0.007 \text{ mg/g}$**

Таблица за изчисляване на статистическите оценки :

ug/cm ³	Номер на измерване-то	Стойност на измерването	X-Xcp	Сума (X-Xcp) ²	Сума/N	стандартно отклонение
0,1	1	0,110	0,0020	0,00000400	0,0000622	0,00789
	2	0,120	0,012	0,00014400		
	3	0,1	-8E-03	0,00006400		
	4	0,120	0,012	0,00014400		
	5	0,11	0,002	0,00000400		
	6	0,1	-0,008	0,00006400		
	7	0,11	0,002	0,00000400		
	8	0,1	-0,008	0,00006400		
	9	0,1	-0,008	0,00006400		
	10	0,11	0,002	0,00000400		
	X_средно=	0,108		0,00056000		



AVERAGE(B3:B12)

Excel.Ink

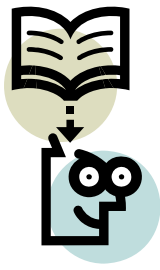


STDEV(B3:B12)

Excel.Ink



ДЕФИНИЦИИ



ПРЕЦИЗНОСТ (2.35 nVIM) – степен на съвпадение между стойностите на величината, получени чрез **повтаряне на измервания** на величина при определени условия

характеризира близостта на резултатите един спрямо друг

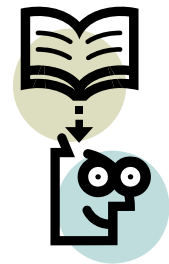
(Precision: The closeness of data to each other)

ЕЛЕМЕНТИТЕ ХАРАКТЕРИЗИРАЩИ ПРЕЦИЗНОСТТА НА РЕЗУЛТАТИТЕ СА:

- **ПОВТОРЯЕМОСТ** (repeatability) – VIM 5.27 – свойство на **система** за измерване да дава близки подобни **показания** за повтарящи се измервания на същата **величина при повтарящи се условия** (в условия на повторяемост) - количествена характеристика **S_r**

- **ВЪЗПРОИЗВОДИМОСТ** (reproducibility) – условия на възпроизводимост (2.40 nVIM) услове на измерване от съвкупност от условия включващи **различни места, оператори, и системи за измерване** – **ВЪЗПРОИЗВОДИМОСТ НА ИЗМЕРВАНЕ** – прецизност в условия на възпроизводимост - количествена характеристика **S_R**

Относително стандартно отклонение коэффициент на вариация



НЕЗАБРАВЯЙТЕ !!!

Стандартното отклонение
(средноквадратичното отклонение)
има размерност на **измерваната** величина

$$\bar{X} \rightarrow units \leftarrow S$$

ОТНОСИТЕЛНОТО СТАНДАРТНО
ОКЛОНЕНИЕ е безразмерна величина
(*relative standard deviation*),
(*coefficient of variation*)

$$RSD \equiv CV = \frac{S(units)}{\bar{X}(units)} = \frac{S}{\bar{X}}$$

Означава се като RSD или CV

Много често относителното стандартно
отклонение се дава в проценти RSD%

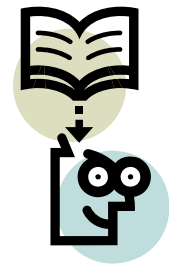
$$RSD \% = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

**ПОЯТИЕТО ПРОЦЕНТНА ГРЕШКА
ДА НЕ СЕ ИЗПОЛЗВА !!!**

показва каква част (може и в
проценти) е разсейването на
результатите спрямо
големината на измерваната
величина



Стандартно отклонение на средни стойности



- Оценка на математическото очакване (резултата) може да се направи и чрез средна стойност на средни стойности.
- Средната стойност на средни стойности от m серии съвпада със средната стойност на обединените резултати от всички серии по n измервания
- Стандартното отклонение на средните стойности получени от N измервания е **с корен втори от N пъти по-малко** от стандартното отклонение на самата СВ

$$\bar{X}_{aver} = \bar{X}_1 + \bar{X}_2 + \dots + \bar{X}_m$$

$$\bar{X}_{aver} = \bar{X}_N \quad \text{за } N = n * m$$

$$S_{\bar{X}} = \frac{S_X}{\sqrt{N}}$$



Това е статистическо а не абсолютно равенство !!!

$$D(\bar{X}) = \left(\frac{1}{N}\right)^2 \sum_{k=1}^M D(x_k) = \frac{1}{N} D(X)$$

Разпределение на Стюдънт (t-разпределение)

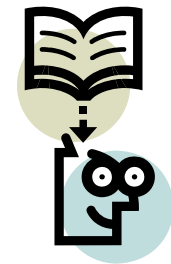
William Sealey Gosset
1908



$$p(X) = C \cdot \left(1 + \frac{X^2}{N}\right)^{-\frac{(N+1)}{2}}$$

$$C = \frac{\Gamma[(N+1)/2]}{[\sqrt{N\pi} \cdot \Gamma(N/2)]}$$

ЗАПОМНИ !!!



за **ВСИЧКИ** СВ значенията им могат да заемат стойности около $M(X)$ с вероятност $P \leq 1$ (100 %)

за **нормално разпределени** СВ значенията им се разполагат в области около μ като относителните им честоти на поява образуват камбана (Гаусова крива) с инфлексна точка σ

за **ВСИЧКИ** нормално разпределени СВ значенията им се разполагат с **ЕДНАКВА ВЕРОЯТНОСТ** в съответни интервали измерени в σ спрямо μ например:

ТОВА Е В СИЛА БЕЗ
ЗНАЧЕНИЕ ОТ μ и σ
т.е.
за **ВСЯКО** μ и σ

$$\mu \pm 1 \sigma = 0,6827$$

$$\mu \pm 2 \sigma = 0,9545$$

$$\mu \pm 3 \sigma = 0,9973$$

Z

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$

$$t = \frac{X - \bar{X}}{S / \sqrt{N}}$$

Таблица на t-разпределение

Table 4-2 Values of Student's *t*

Двустранна постановка

Едностранна постановка

Degrees of freedom 75 95 95,7 99,0 99,5 99,75 99,995

Degrees of freedom	50	90	95	98	99	99.5	99.9
1	1.000	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	636.619
2	0.816	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	31.598
3	0.765	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	12.924
4	0.741	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	8.610
5	0.727	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	6.869
6	0.718	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.959
7	0.711	1.895	2.365	2.998	3.500	4.029	5.408
8	0.706	1.860	2.306	2.896	3.355	3.832	5.041
9	0.703	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.781
10	0.700	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.587
15	0.691	1.753	2.131	2.602	2.947	3.252	4.073
20	0.687	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.850
25	0.684	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.725
30	0.683	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.646
40					2.704	2.971	3.551
60					2.660	2.915	3.460
120					2.617	2.860	3.373
∞					2.576	2.807	3.291

Статистическа сигурност

степени свобода

t - квантили

ВИЖ "ТЕ" !
ПРИЛОЕНИЕ 3
ОБЯСНИ
едностранна и
двустранна
постановка на
задачата



TINV(probability,degrees_freedom)

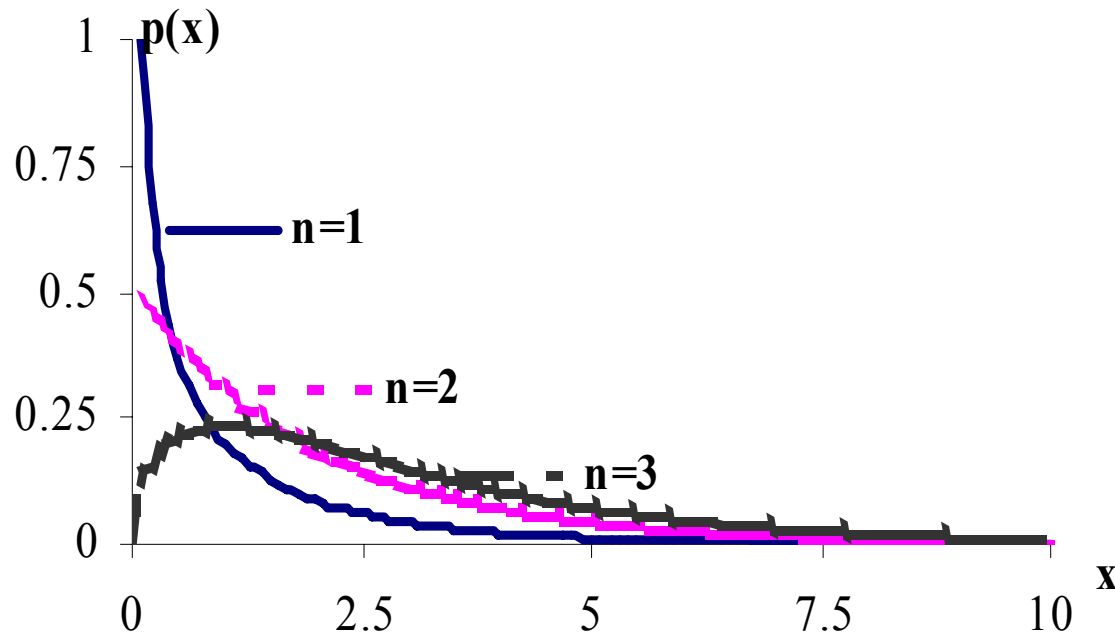


Хи-квадрат разпределение

Стандартното отклонение е също случайна величина, като величината χ^2 е **ХИ** разпределена

$$\chi^2 = S^2 \cdot (N - 1) / \sigma^2$$

Плътност на χ^2 - разпределението при няколко степени на свобода



$$p(X) = \begin{cases} C \cdot e^{-\frac{X}{2}} \cdot X^{\frac{N}{2}-1} & X > 0 \\ 0 & X \leq 0 \end{cases}$$

**ВИЖ “ТЕ” !
ПРИЛОЕНИЕ 2**

ОБЯСНИ
Степени на
свобода $f=N-1$

F – разпределение на Фишер

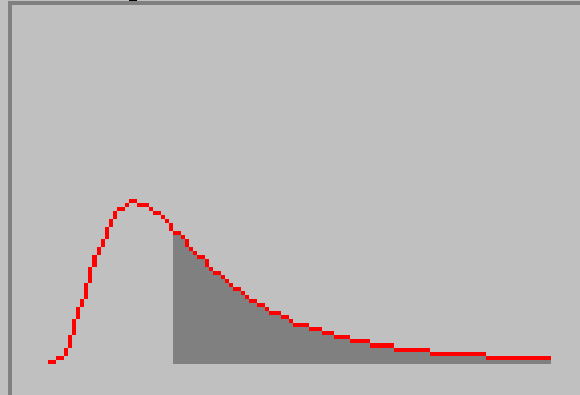
Това е разпределение F_{f_1, f_2} - със степени на свобода $f_1 = N_1 - 1$ и $f_2 = N_2 - 1$

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

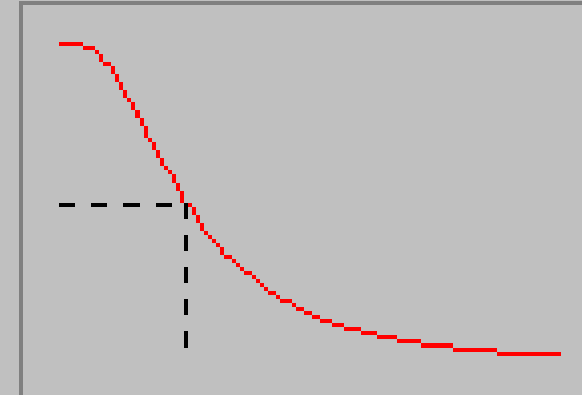
Задължително условие е:
 $S_2 < S_1$



Density Function:



Distribution Function:



$$F = 1.00$$

$$p = .50$$

$$df1 = 10$$

$$df2 = 10$$



Excel.Ink

`FINV(probability,degrees_freedom1,degrees_freedom2)`

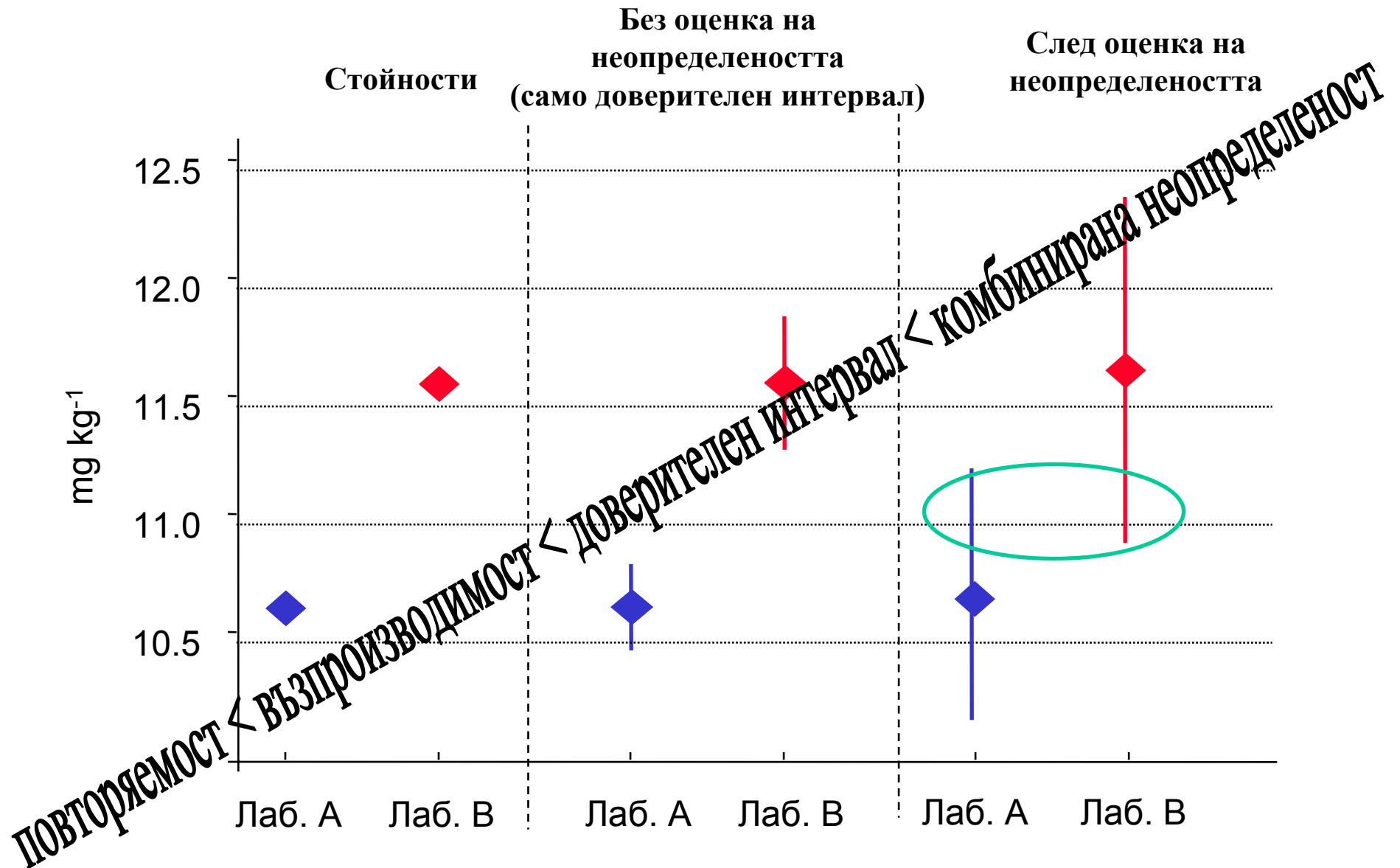


**ВИЖ “ТЕ” !
ПРИЛОЖЕНИЕ 4**

Днес ще разгледаме:

1. Що е метрология ? ЕВРО-ИНТЕГРАЦИЯТА и нейното отражение върху метрологията.
2. Метрологична **ПРОСЛЕДИМОСТ** на измерванията
3. Основи на статистиката - какво е това **ВЕРОЯТНОСТ**?
 - случайна величина (СВ), относителни честоти на поява
 - плътност и функция на разпределение на СВ
4. Числови характеристики на разпределение на СВ. Математическо очакване и дисперсия на случайна величина. Свойства.
5. Разпределения
 - Равномерно (правоъгълно)
 - Нормално разпределение - стандартно разпределение
 - Интеграл на Лаплас и намирането му от таблици.
6. Статистически оценки.
 - Средно-аритметична стойност и средно квадратично отклонение
 - Неизместеност и състоятелност на статистическите оценки.
7. Доверителен интервал на нормално разпределена величина
 - t-разпределение и разпределение на Фишър

ИНТЕРВАЛНИ ОЦЕНКИ



В химичните измервания стойностите на случайната величина могат да се разполагат в даден интервал, като заемат коя да е реална числена стойност в него

ВЕЛИЧИНАТА НЯМА СТОЙНОСТ !!!!!!!!!!!

**Приписана
стойност !**



Колко е нивото на холестерола в кръвта ?

Има ли DDT в почвата ?

Токсични ли са пластелините за деца ?

Има ли злато в полиметалната руда ?

Замърсява ли Идеал Стандарт водата в Севлиево?

Колко е радиоактивността на отпадък от АЕЦ Козлодуй?

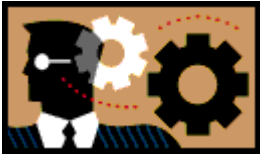
Вашите резултати отговарят ли на РТ?

Кой лаборант работи по-добре в лабораторията?

! ТОЧКОВА оценка - число представящо стойността на величината - обикновено състоятелна и неизместена оценка.

! ИНТЕРВАЛНА оценка - представя интервала от значения на СВ в който се очаква тя да се прояви с определена (изисквана) вероятност !

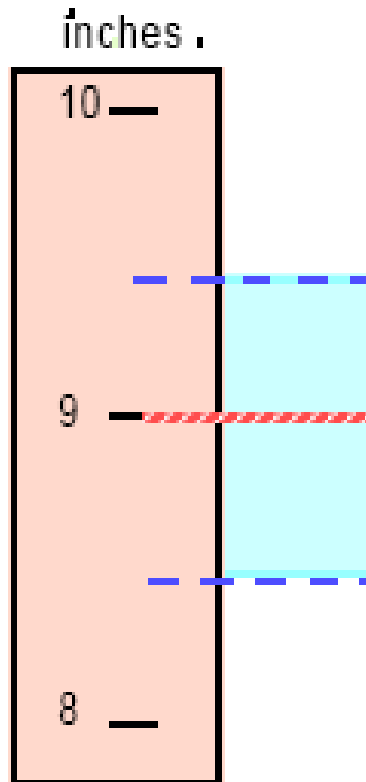
Дискретизация при числови данни



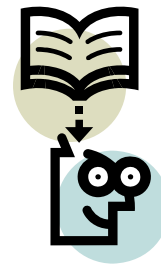
Какво означава размер 9 инча ?

Как ще изразите този размер в см ?

ВСЯКО ЦИФРОВО ПРЕДСТАВЯНЕ НА ГОЛЕМИНАТА НА ВЕЛИЧИНА Е ДИСКРЕТИЗИРАНЕ НА ТАЗИ ВЕЛИЧИНА



Значещи цифри - представяне на резултати



ВСЯКО ЦИФРОВО ПРЕДСТАВЯНЕ НА ГОЛЕМИНАТА НА ВЕЛИЧИНА Е ДИСКРЕТИЗИРАНЕ НА ТАЗИ ВЕЛИЧИНА

Значещи цифри - доказуемост на резултата - последната цифра от резултата е **НЕСИГУРНА**, а предпоследната и останалите - **СИГУРНИ**

Правило $(1/4)S$ - стандартното отклонение се разделя на четири и се закръглява до една цифра, която се приема за последна (несигурна)

№	X	S	1/4 S	закръглено	резултат
1	18,3465	0,025	0,006	0,01	18,35 ± 0,02
2	18,3465	0,53	0,13	0,1	18,3 ± 0,5
3	18,3465	1,17	0,29	0,1	18,3 ± 1,2
4	18,3465	3,56	0,9	1	18 ± 4

Значеши цифри - представяне на резултати



☒ **Правило - неопределеността на математическия израз не може да надминава неопределеността на най-неопределения (неточен) член в него.**

☒ **Неопределеността на сума (разлика) от случайни величини е равна на сумата на абсолютните им стойности на абсолютните им неопределености |,**

☒ **Относителната неопределеност на произведение (частно) от случайни величини е равна на сумата на абсолютните им стойности на относителните им неопределености |,**

Значещи цифри - представяне на резултати

- ☒ При сумиране и разлика на закръглени числа всички числа се представят с толкова цифри след десетичната запетая, колкото има числото с най-малко значещи цифри

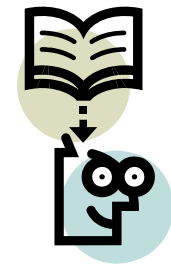
$$1,67367 + 33,4 + 0,21 = 1,7 + 33,4 + 0,2 = 35,3$$

- ☒ Ако се изчислява произведение или частно – то резултатът е число със значещи цифри от определени от този множител с **най-голяма относителна неопределеност**.

$$\text{но } 1,67367 \cdot 33,4 \cdot 0,21 = 11,74 = 12$$

ДОВЕРИТЕЛЕН ИНТЕРВАЛ

Confidential interval (CI)



ГОРНА И ДОЛНА ГРАНИЦА МЕЖДУ КОЯТО СЕ ПРИЕМА ЧЕ СЕ НАМИРА ИСТИНСКАТА СТОЙНОСТ НА ИЗМЕРВАНАТА ВЕЛИЧИНА СЪС СЪОТВЕТНА СТАТИСТИЧЕСКА СИГУРНОСТ

Low_стойност < ИСТИНСКА СТОЙНОСТ < High_стойност

6,5 ppm < истинска стойност < 11,5 ppm

при $S = 2$ ppm и статистическа сигурност $P=0,95$

За симетричен около средната стойност интервал доверителния интервал може да се задава чрез \pm полу интервала

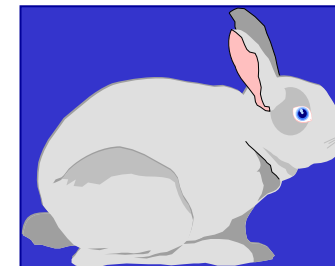
истинска стойност $\in 9 \pm 2,5$ ppm

при $S = 2$ ppm и статистическа сигурност $P=0,95$

АНАЛОГИЯ СЪС Z-трансформация при t-разпределена величина



- Припомнете си Z-трансформацията !!
 - Как ще procedираме когато не знаем σ ?
 - Как ще procedираме когато не знаем μ ?

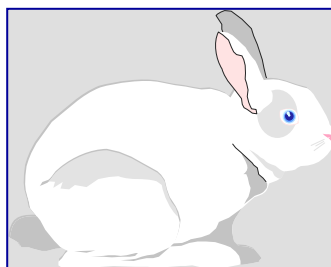


$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$



$$Z_t = \frac{(X - \bar{X}) * \sqrt{N}}{S}$$

t – квантил
при $f = N - 1$
и $\alpha = ??$



Интервал на СВ

Статистическа сигурност P

НИВО на ЗНАЧИМОСТ α

Гранична стойност



Съдържание на злато в руда ppm

$$(\mu - Z\sigma < x < \mu + Z\sigma)$$

$$(\mu - 3\sigma < x < \mu + 3\sigma)$$

$$(\bar{X} - 3S/\sqrt{N} < x < \bar{X} + 3S/\sqrt{N})$$

$$(\bar{X} - U < x < \bar{X} + U)$$

?

ДОВЕРИТЕЛЕН ИНТЕРВАЛ (confidential interval) интервална оценка за истинската стойност

- Изчислява се средно аритметичната стойност $\bar{X}_{ср}$
- Изчислява се стандартното отклонение S от измерванията
- Изчисляват се степените на свобода $f = (N-1)$
- Избира се α и се изчислява $P = 1 - \alpha$ (най-често $\alpha = 0.05$ т.е. $P=95\%$)
- Намира се стойността на $t(f, \alpha)$ като интегрална граница при двустранна постановка, за съответното α и f
- Изчислява се ДИ съгласно формулата

истинската стойност се намира с вероятност $P = (1-\alpha)$ в интервала:

$$\bar{X} - \frac{t(f, \alpha).S}{\sqrt{N}} < \mu < \bar{X} + \frac{t(f, \alpha).S}{\sqrt{N}}$$

$$\mu \in \bar{X} \pm t_{(f, \alpha)} S_{\bar{X}} = \bar{X} \pm \frac{t_{(f, \alpha)} \times S}{\sqrt{N}}$$

☒ Доверителният интервал намалява при -
намаляване на S и увеличаване на α и N

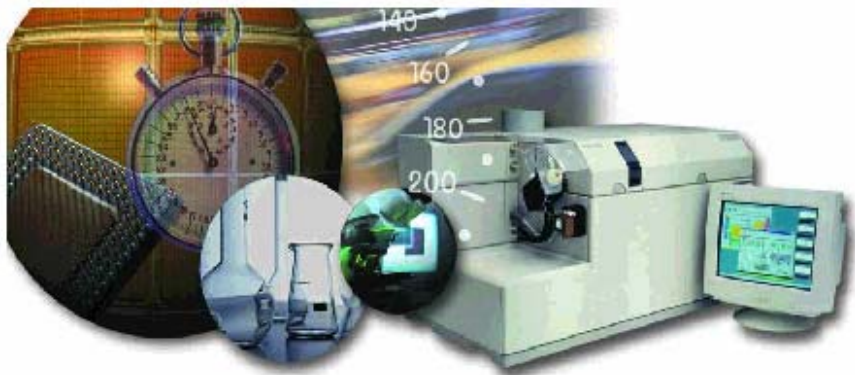




МЕТРОЛОГИЯ И СТАТИСТИКА В ХИМИЯТА -

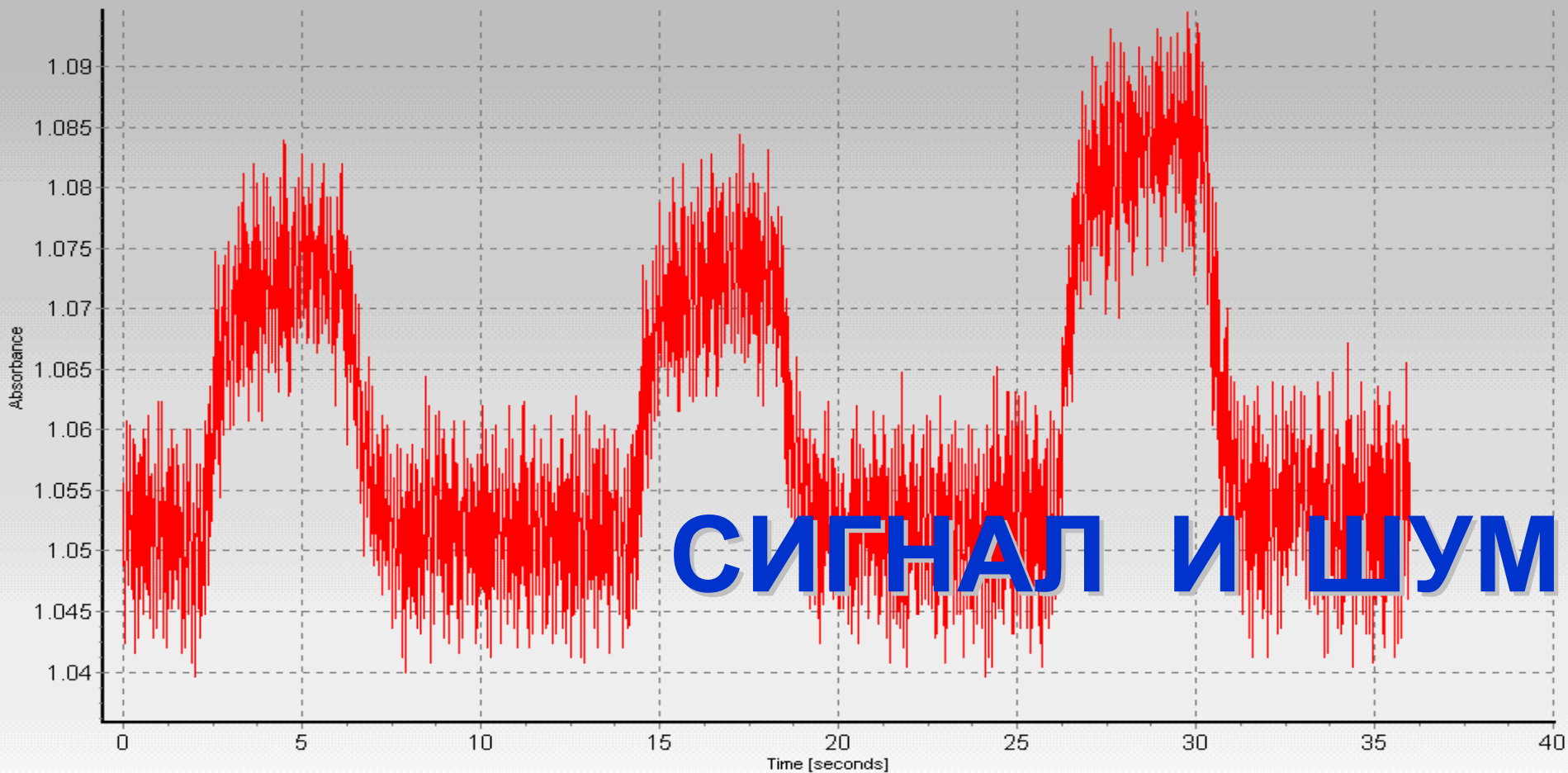
УХ IV к
задочно

Септември
2006

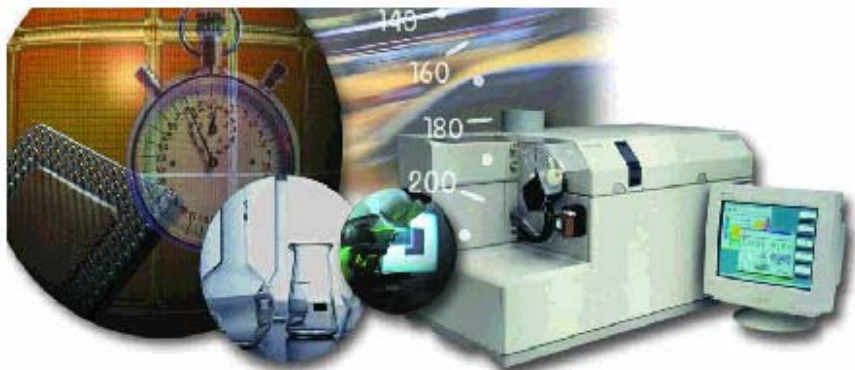


Днес ще разгледаме:

1. Определение за сигнал и шум. Откриване на сигнала.
 - **граница на откриване**; граница на гарантирано откриване; граница на определяне
 - отношение **сигнал/шум** и методи за неговото повишаване
2. **Корелация и регресия**. Зависимост и независимост на две случайни величини
 - коефициент на корелация
 - метод на най-малките квадрати
3. **Калибрация**. калибрационни стандарти - ССМ и еталони, калибрационна права - **чувствителност**; **работна област**; **линеен динамичен диапазон**
граница на откриване и определяне в домейн на измервана величина.
4. **Матричен ефект**. **Мултипликативно** и **адитивно** пречене; дрейф на чувствителността.
Метод на стандартната добавка; Метод на вътрешния стандарт
5. **Точност и прецизност** на резултатите от измерване. **Случайна и систематична** грешка. **Относителни** и **абсолютни** грешки. Оценка на точността. Сравнение със ССМ. **Междулабораторни сравнения** и тестове за пригодност
6. Оценка на случайната грешка - **НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ**. **Стандартна, комбинирана** и **разширена** неопределеност. Изчисляване бюджета на неопределеността.



Граница на откриване LOD



ПОПС - КОНЦЕПЦИЯ на анализа



Какво е това?

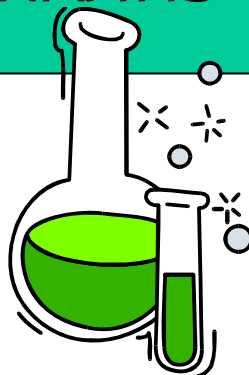
Колко има от него?

Какво е поведението му?

Провокация

РЕАГЕНТ, титрант, утаител
Електрони, фотони, атоми,
молекули, йони, топлина

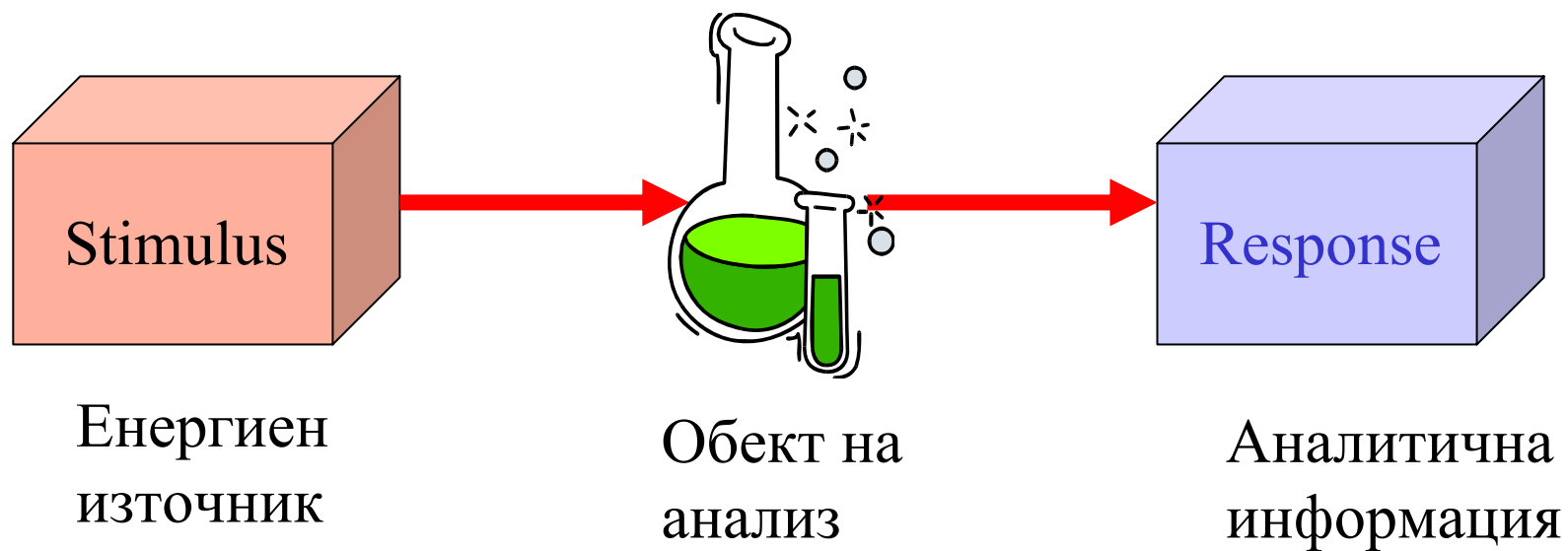
ПРОБА за
АНАЛИЗ



ОТКЛИК

ФИЗИКО-ХИМИЧНА
ВЕЛИЧИНА
Топлина, йони, молекули,
атоми, фотони, е-
Ел. ток

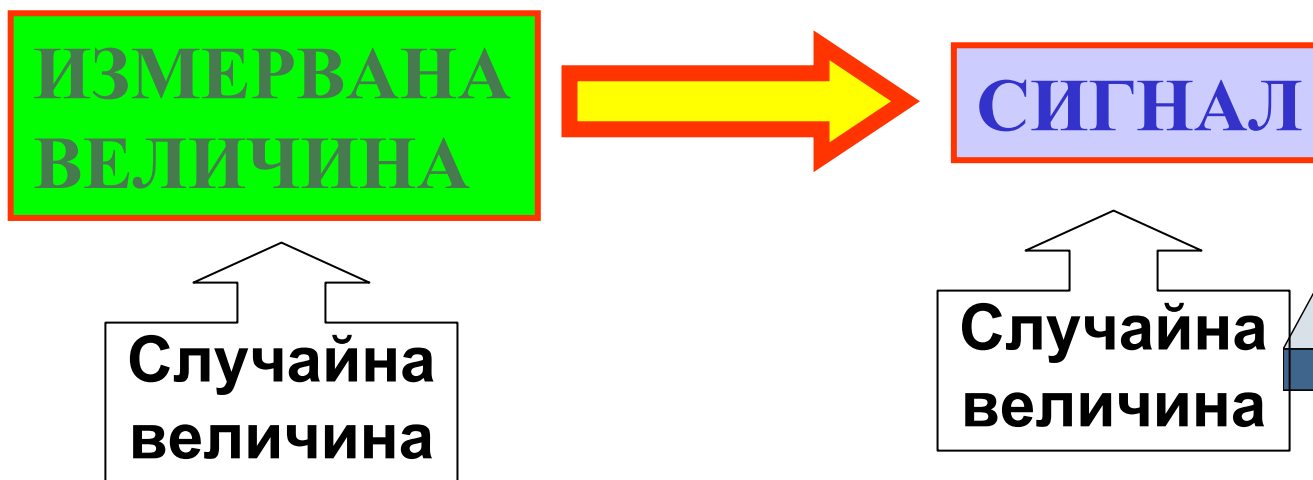
КОНЦЕПЦИЯ на анализа

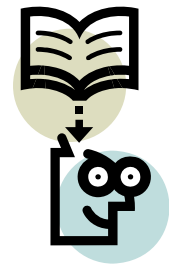


Енергиен
източник

Обект на
анализ

Аналитична
информация





✎ **ИЗМЕРИТЕЛЕН СИГНАЛ (measurement signal)** - величина която представлява измерваната величина и е функционално свързана с нея.
БДС 17397

✎ СИГНАЛЪТ е откликът /отговора/ на прибора на определено въздействие.

✎ Всяка една от регистриращите се електрични величини е **сигнал**, а тяхното разсейване около средната стойност **шум**.

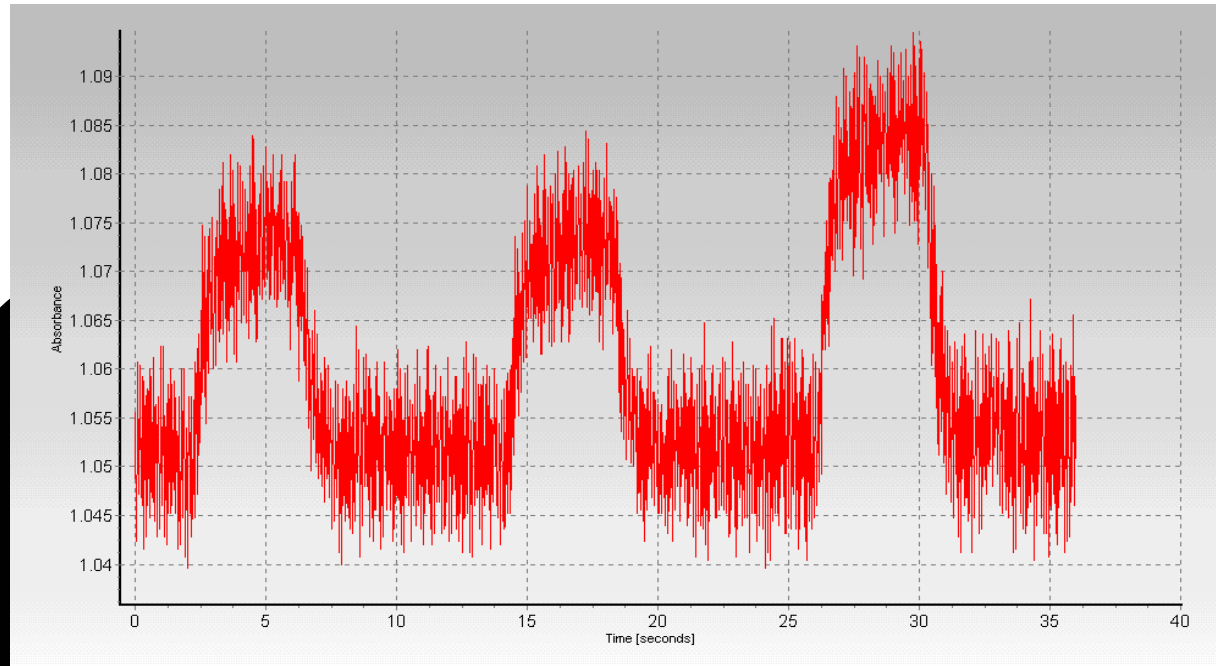
✎ **Сигнал** е изменението на полезната величина причинно-следствено свързано с анализа, а **шум** е изменението от случайни фактори.

Шумът е част от сигнала не носеща полезна информация
(8^{-б} - клас)



ОТКРИВАНЕ НА СИГНАЛА

Виждате ли точката ?



FAAS определяне на Mn в мъхове



ДЕФИНИЦИИ



🔍 ГРАНИЦА НА ОТКРИВАНЕ - (Limit of detection - LOD)

Най-малкото количество аналит, което дава сигнал, статистически различим от нулевия

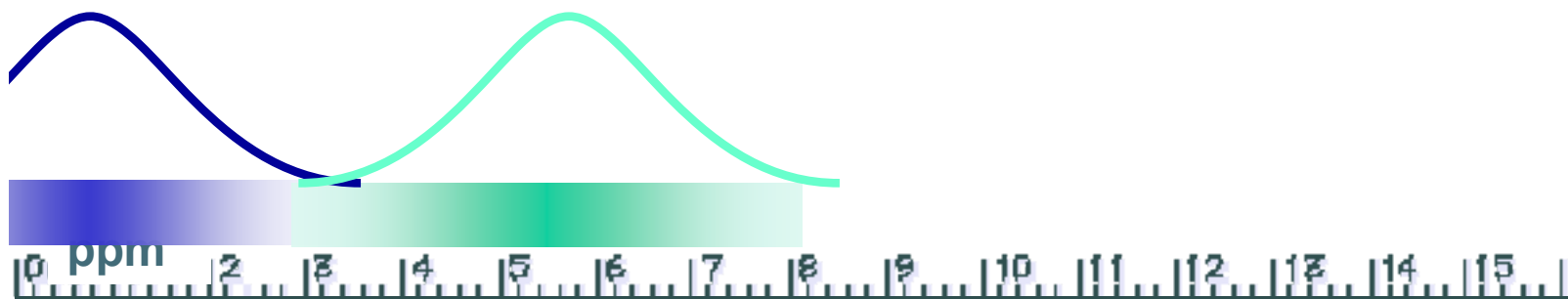
$$LOD_{sig} = \bar{X}_0 + 3S_0$$

🔍 ГРАНИЦА НА ГАРАНТИРАНО ОТКРИВАНЕ – Такова количество аналит което дава сигнал с математическо очакване отстоящо на $6 \sigma_0$

🔍 ГРАНИЦА НА ОПРЕДЕЛЯНЕ - (Limit of quantitation -LOQ) Такова количество аналит което дава сигнал с математическо очакване отстоящо на $10 \sigma_0$

$$LOD(Q) = \frac{k \cdot S_0}{m}$$

- $K = 3$ - граница на ОТКРИВАНЕ
- $K = 6$ - граница на ГАРАНТИРАНО ОТКРИВАНЕ
- $K = 10$ - граница на ОПРЕДЕЛЯНЕ



Съдържание на злато в руда ppm

?

$$(\mu - Z\sigma < x < \mu + Z\sigma)$$

$$(\mu - 3\sigma < x < \mu + 3\sigma)$$

$$(\bar{X} - 3S/\sqrt{N} < x < \bar{X} + 3S/\sqrt{N})$$

$$(\bar{X} - U < x < \bar{X} + U)$$

?



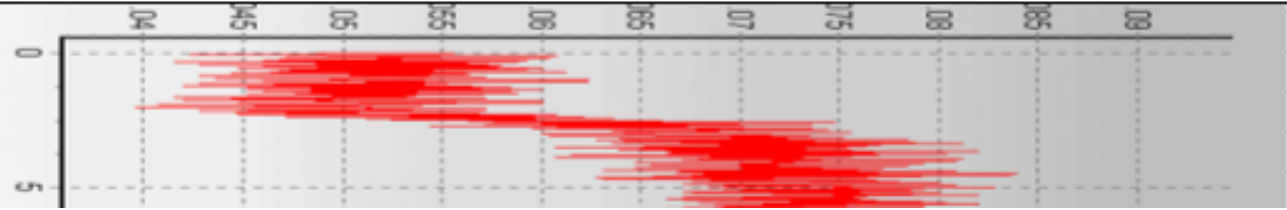
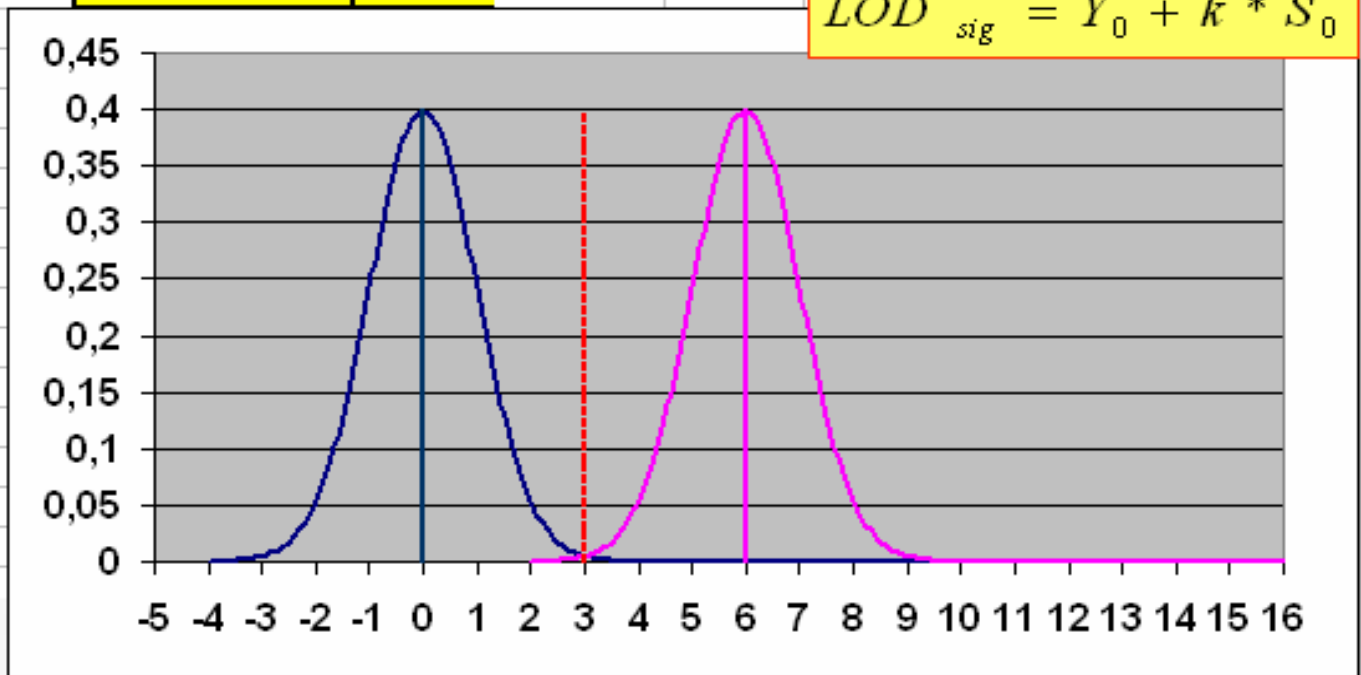
N26 fx

A B C D E F G H I J

ГРАНИЦИ НА ОТКРИВАНЕ И ОПРЕДЕЛЯНЕ

M1= 0		M2= 6
S1= 1	L	S2= 1
N= 5	3	

$$LOD_{sig} = \bar{Y}_0 + k * S_0$$



Reply with Changes... End Review...

Важни забележки!

☒ Модел на LOD за единично измерване и за многократно измерване - работа със средни стойности - МЕТОД НА ПОСЛЕДОВАТЕЛНОТО ОТКРИВАНЕ

☒ Да се казва - **НЕ МОЖЕ ДА СЕ ДОКАЖЕ** присъствие на **аналит** а не че няма **аналит**



съдържанието на анализа е
ПОД ГРАНИЦИТЕ НА
ОПРЕДЕЛЯНЕ на метода

$$C_{\text{analyt}} < LOD$$

Съотношение сигнал / шум (*signal-to-noise ratio S/N*)



Съотношението СИГНАЛ/ШУМ – е основна характеристика на измервателната система (техническото средство)

ЦЕЛТА Е ДА СЕ ПОСТИГНЕ **ВИСОКО** съотношение СИГНАЛ/ШУМ

👉 Нормалното усилване на сигнала – не води до подобряване на съотношението, защото пропорционално расте и шума !!!!!

Съотношението СИГНАЛ/ШУМ е реципрочно на относителното стандартно отклонение

$$RSD\% = \frac{S_{(\bar{X})}}{\bar{X}} * 100$$

Шум N

$$RSD\% = \frac{100}{t(f, \alpha)}$$

Сигнал S

ПОДОБРЯВАНЕ НА СЪОТНОШЕНИЕТО СИГНАЛ/ШУМ

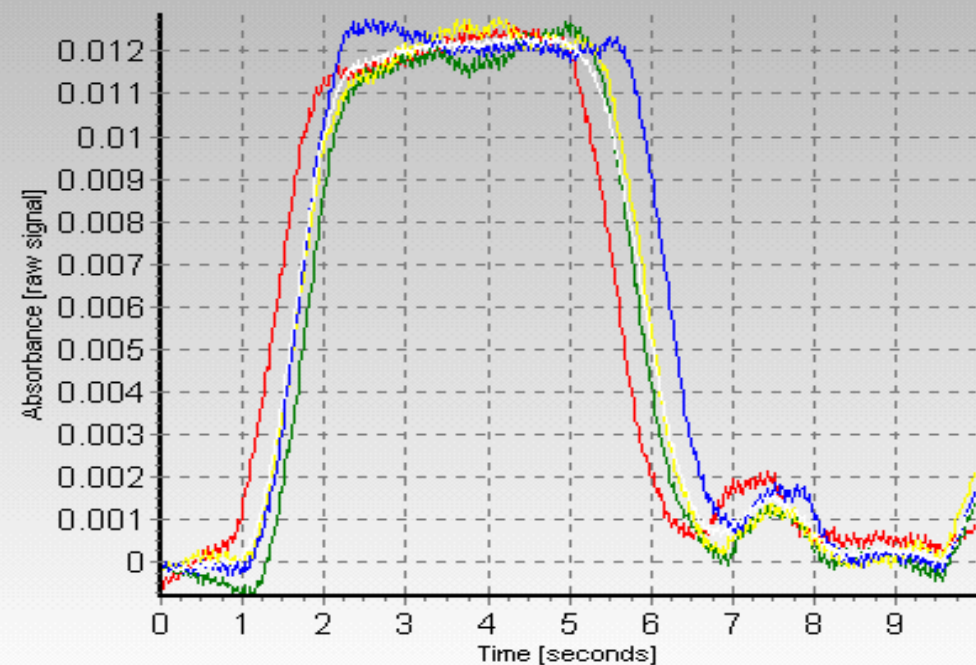
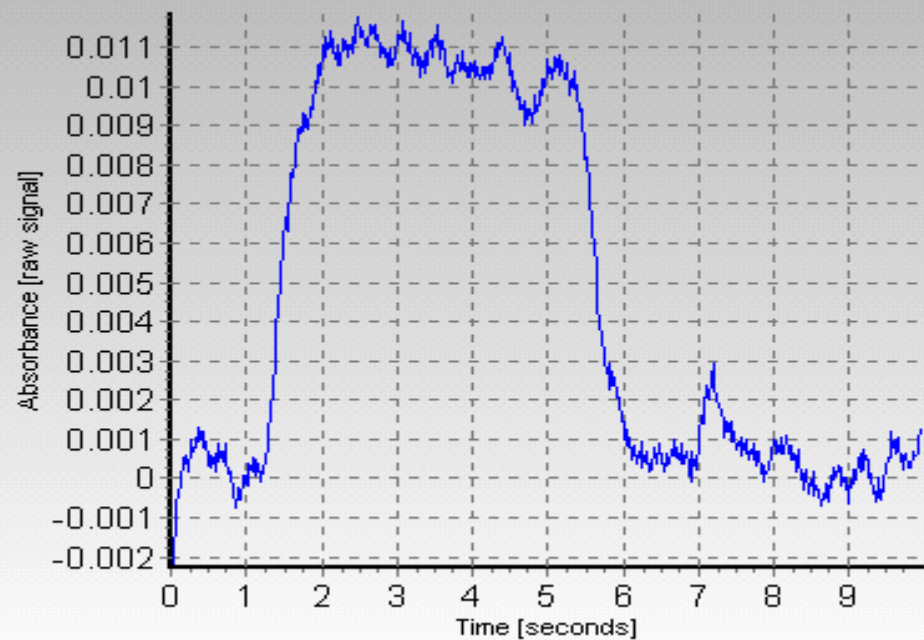
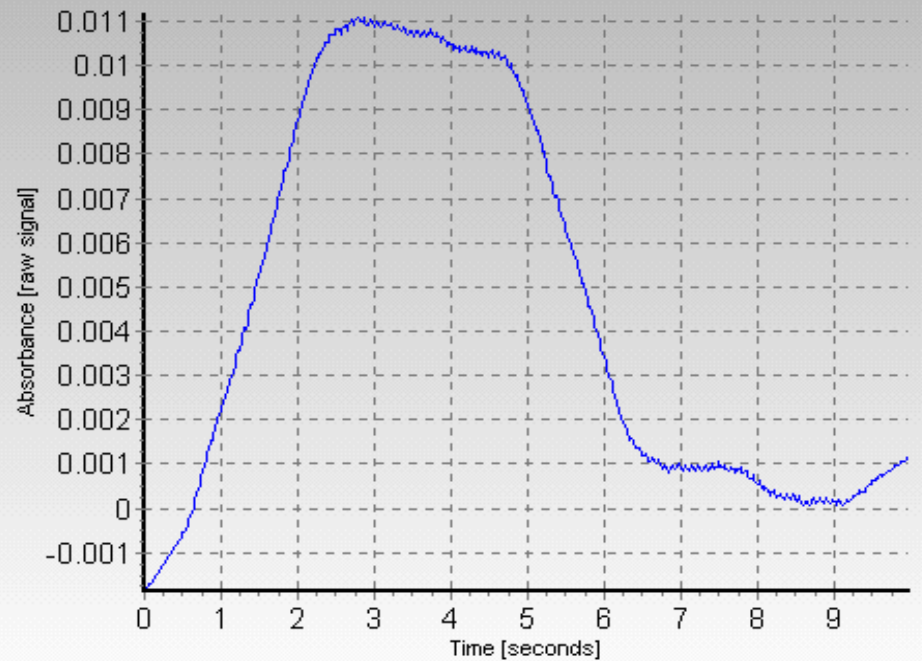
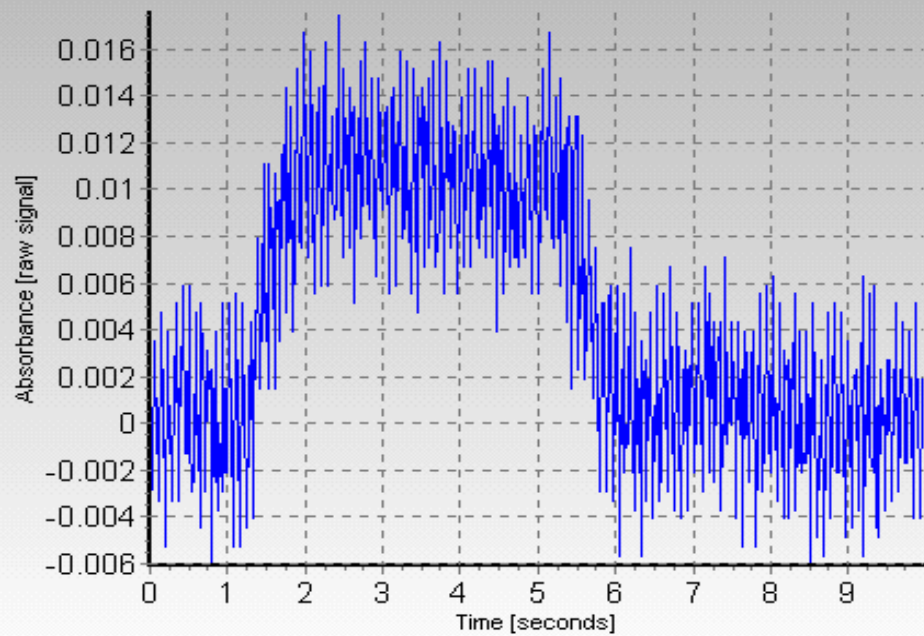
НАЧИНИ :

- Оптимизация
- Усредняване
- Изглаждане (smoothing)

(в движещ се прозорец, Савитски-Голай и др.)

- Ансамблово сумиране

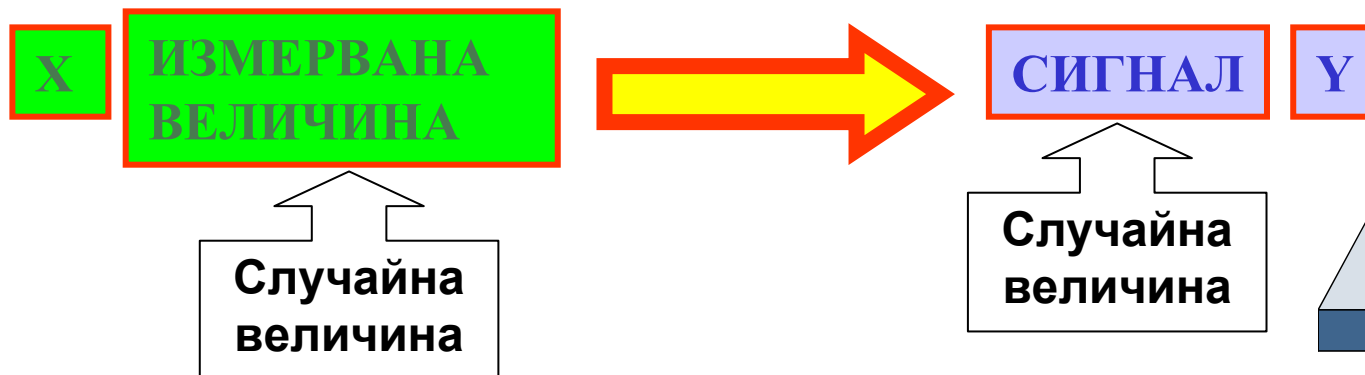




Днес ще разгледаме:

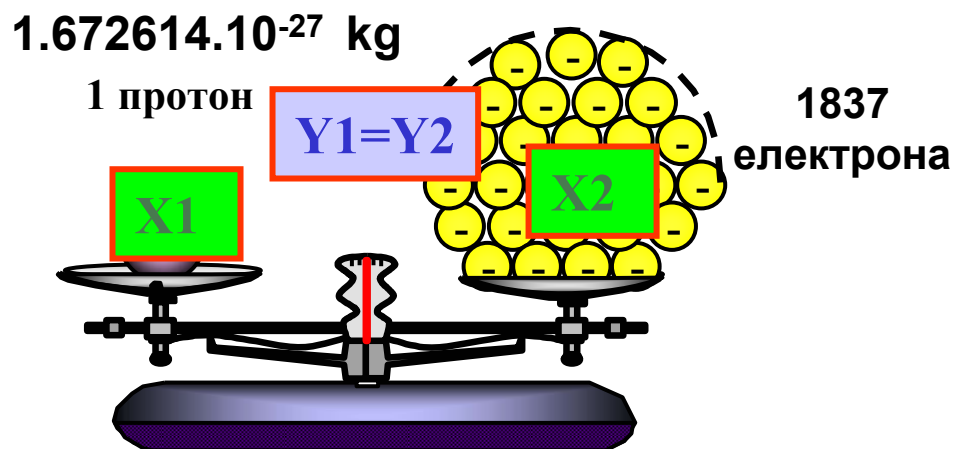
1. Определение за сигнал и шум. Откриване на сигнала.
 - граница на откриване; граница на гарантирано откриване; граница на определяне
 - отношение сигнал/шум и методи за неговото повишаване
2. **Корелация и регресия.** Зависимост и независимост на две случайни величини
 - коефициент на корелация
 - метод на най-малките квадрати
3. **Калибрация.** калибрационни стандарти - ССМ и еталони, калибрационна права - **чувствителност; работна област; линеен динамичен диапазон**
граница на откриване и определяне в домейн на измервана величина.
4. **Матричен ефект.** **Мултипликативно** и **адитивно** пречене; дрейф на чувствителността.
Метод на стандартната добавка; Метод на вътрешния стандарт
5. **Точност и прецизност** на резултатите от измерване. **Случайна и систематична** грешка. **Относителни** и **абсолютни** грешки. Оценка на точността. Сравнение със ССМ. **Междулабораторни сравнения** и тестове за пригодност
6. Оценка на случайната грешка - **НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ.** **Стандартна, комбинирана** и **разширена** неопределеност. Изчисляване бюджета на неопределеността.

АНАЛИЗЪТ Е СРАВНЕНИЕ !!!!



Всяка стойност се разкрива при определено **въздействие** върху околния свят.

Стойността на величината се проявява при връзката на тази величина с други величини или при **сравнението** на въздействието и с това на еталони или стандарти.



Стохастическа връзка - функцията на разпределение на Y зависи от тази на X
частен случай

КОРЕЛАЦИОННА връзка - математическото очакване на Y зависи от това на X

Корелация и регресия

Correlation = Degree of association between two variables X and y

- При корелация
 - заданието е да се установи степента на асоциираност (зависимост) между две величини. Оценява се чрез коефициента на корелация.

Calibration graph = Regression

$$y = f(x)$$

- При регресия
 - заданието е да се установи стойността на измерваната величина чрез регресионните параметри (и техните стандартни отклонения) описващи функционалната връзка между две величини.

КОЕФИЦИЕНТ НА КОРЕЛАЦИЯ

Корелационната зависимост между две величини се оценява с коефициента на корелация означаван като K , R , R^2 или r

$$R_{XY} = \frac{M[(X - M(X))(Y - M(Y))]}{\sqrt{M(X - M(X))^2 \cdot M(Y - M(Y))^2}}$$

ЗАЕМА СТОЙНОСТИ от -1 ; 0 ; + 1

Ако X и Y са независими - то $R = 0$

(необходимо но НЕдостатъчно условие за независимост)

ОБРАТНОТО ТВЪРДЕНИЕ **НЕ Е**
ЗАДЪЛЖИТЕЛНО ВЯРНО -

ако $R = 0$ то **МОЖЕ** X и Y да са независими

СТАТИСТИЧЕСКА ОЦЕНКА НА
КОЕФИЦИЕНТА НА КОРЕЛАЦИЯ

$$R_{XY} = \frac{\sum_{K=1}^M (X_K - \bar{X})(Y_K - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{K=1}^M (X_K - \bar{X})^2 \cdot \sum_{K=1}^M (Y_K - \bar{Y})^2}}$$

Величината:

$$t_{kp} = \frac{R_{XY} \sqrt{(M - 2)}}{\sqrt{(1 - R_{XY}^2)}}$$

е t -разпределена с $f = M - 2$ степени на свобода. Избира се ниво на значимост α и се намира съответстващата интегрална граница $t(f, \alpha)$ при двустранна постановка на въпроса. Ако $|t_{kp}| > t(f, \alpha)$, то коефициентът на корелация е статистически отличим от нула, при $|t_{kp}| \leq t(f, \alpha)$ той е не отличим от нула

КОЕФИЦИЕНТ НА КОРЕЛАЦИЯ

Correlation coefficient

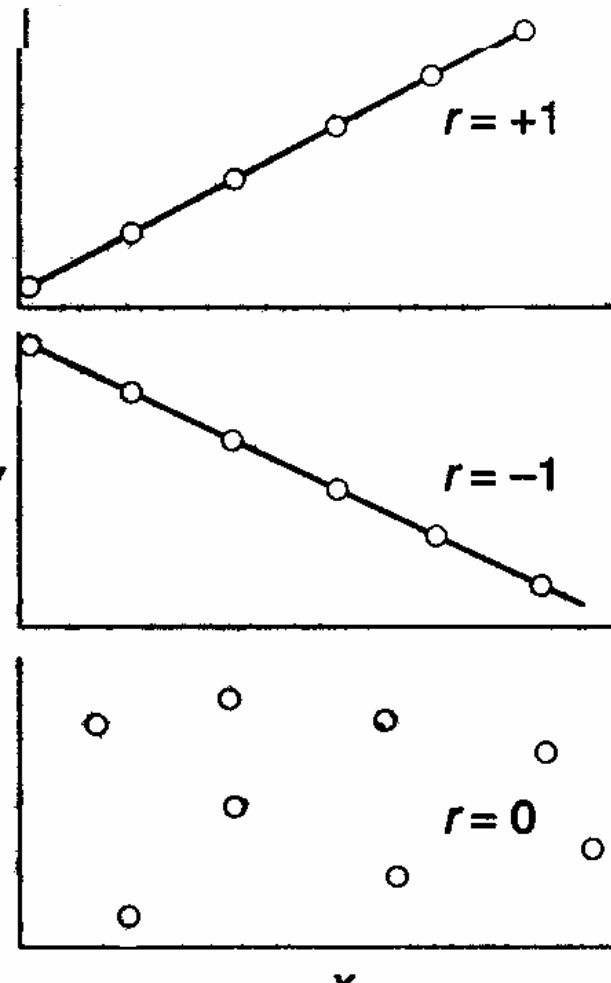
$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{X})^2 = \sum x_i^2 - \sum x_i^2 / N$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{Y})^2 = \sum y_i^2 - \sum y_i^2 / N$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{X}) \cdot (y_i - \bar{Y}) = \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i / N$$

$$r = S_{xy} / (S_{xx} S_{yy})^{1/2}$$

$$R = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{yy}}}$$



$$r = \sum (x_i - x_m)(y_i - y_m) / [\sum (x_i - x_m)^2 \sum (y_i - y_m)^2]^{1/2}$$

КОЕФИЦИЕНТ НА КОРЕЛАЦИЯ

ВИНАГИ калибрационната крива трябва да се изчертае за да се прецени вида на зависимостта между X и Y

- Бележки:

- Дори зле изглеждаща корелация т.е. при значителни отклонения по y -направление, може да има r стойност близка до ± 1 .
- Степените на свобода винаги трябва да бъдат оказани. Например линейна регресия само с две точки винаги има $\rightarrow r = \pm 1$ (Перфектна корелация!).

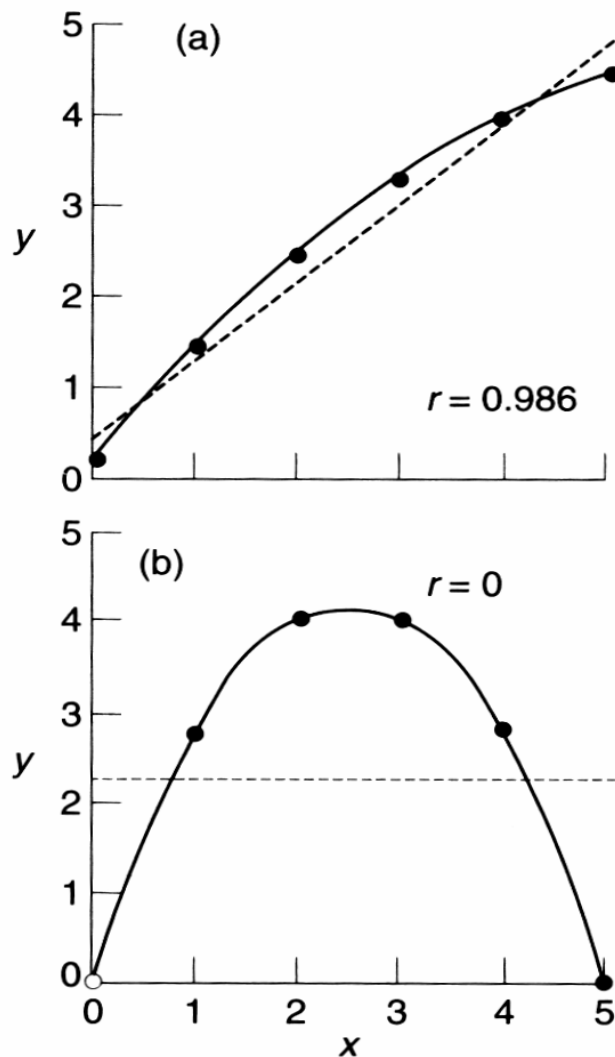


Figure 5.4 Misinterpretation of the correlation coefficient, r .

Аналитичните методи биват:

- **АБСОЛЮТНИ МЕТОДИ**

- Моделът на връзката сигнал измервана величина е известен параметрите му са постоянни и следователно измерваната величина може да бъде определена без сравнителни измервания. (електрогравиметрия, био-тестове, радиоактивен разпад) .

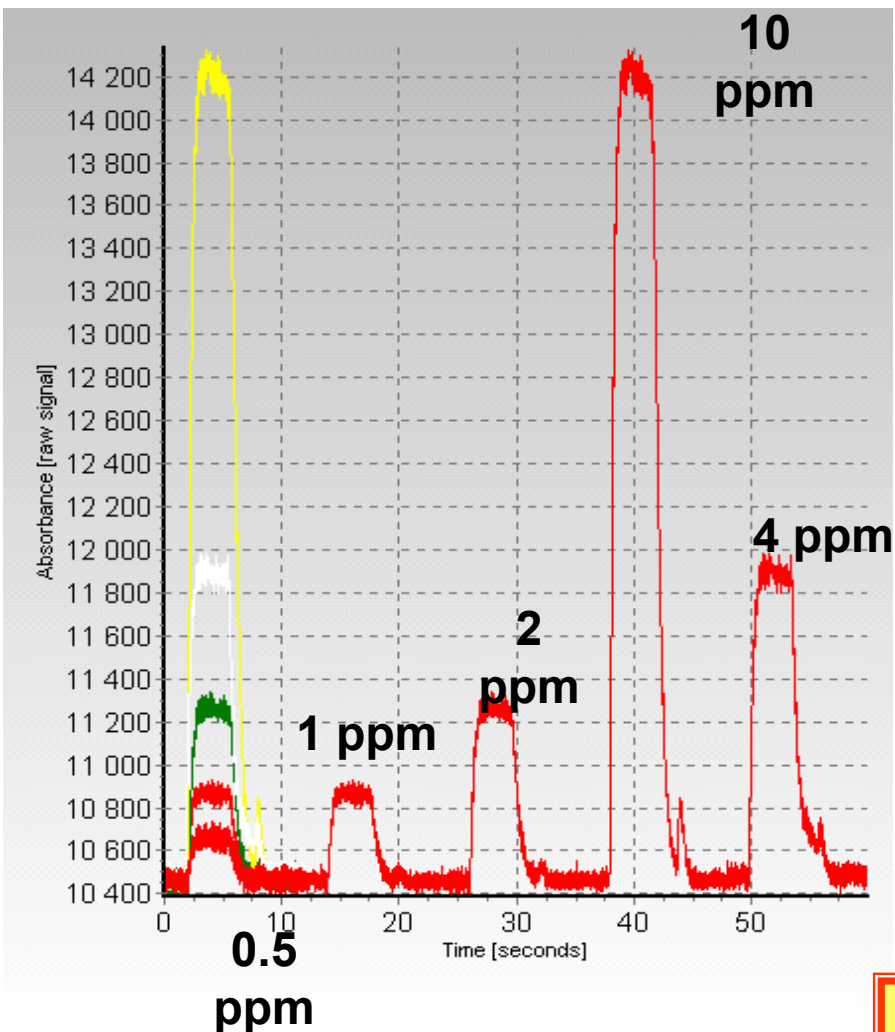
- **ОТНОСИТЕЛНИ МЕТОДИ**

- Моделът на връзката е неизвестен, или известен, но неговите параметри са неизвестни и трябва да бъдат експериментално установени. СРАВНЕНИЕ С ЕТАЛОНИ- КАЛИБРИРАНЕ

- **ВАЖНО** да се избере подходящ модел
най-често се стремим към линеен $Y = a_1X + a_0$
но може и произволен полином :

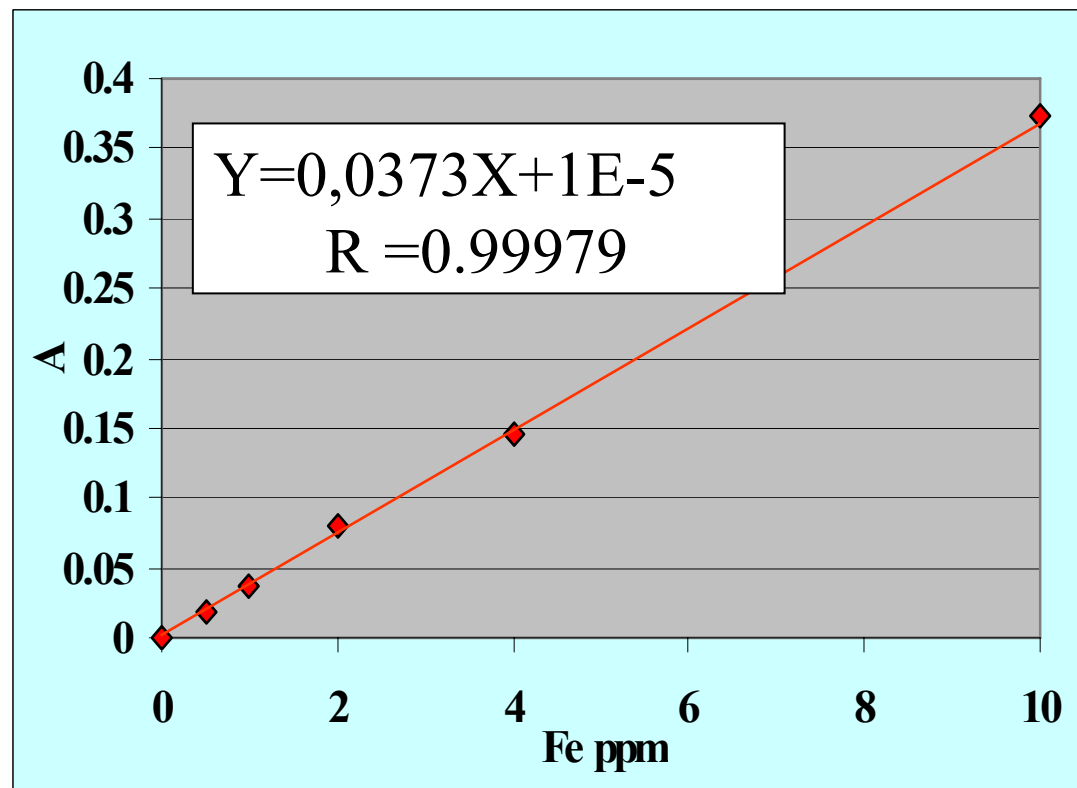
$$Y = a_1X + a_2X^2 + a_3X^3 + a_0$$

Как да построим зависимостта на X и Y ?



Fe - био-плазма

Графично - на милиметрова хартия ?



**ЧРЕЗ МЕТОДА НА НАЙ - МАЛКИТЕ
КВАДРАТИ**

МЕТОД НА НАЙ-МАЛКИТЕ КВАДРАТИ

отклонения
residuals

$$Sum = \sum_{K=1}^M (Y_K - \hat{Y}_K)^2$$

За две извадки с еднакъв обем на X и Y ($K=1 \dots M$), се търсят стойностите на коефициентите (оценки на истинските стойности a_1 и a_0), за които сумата:

$$Sum = \sum_{K=1}^M (Y_K - b_1 X_K - b_0)^2$$

има минимум.

Първите частни производни на тази сума по b_1 и b_0 се приравняват на 0 (необходимо условие за минимум)

$$\frac{\delta Sum}{\delta b_0} = 2 \sum_K (Y_K - b_1 X_K - b_0)(-1) = 0$$

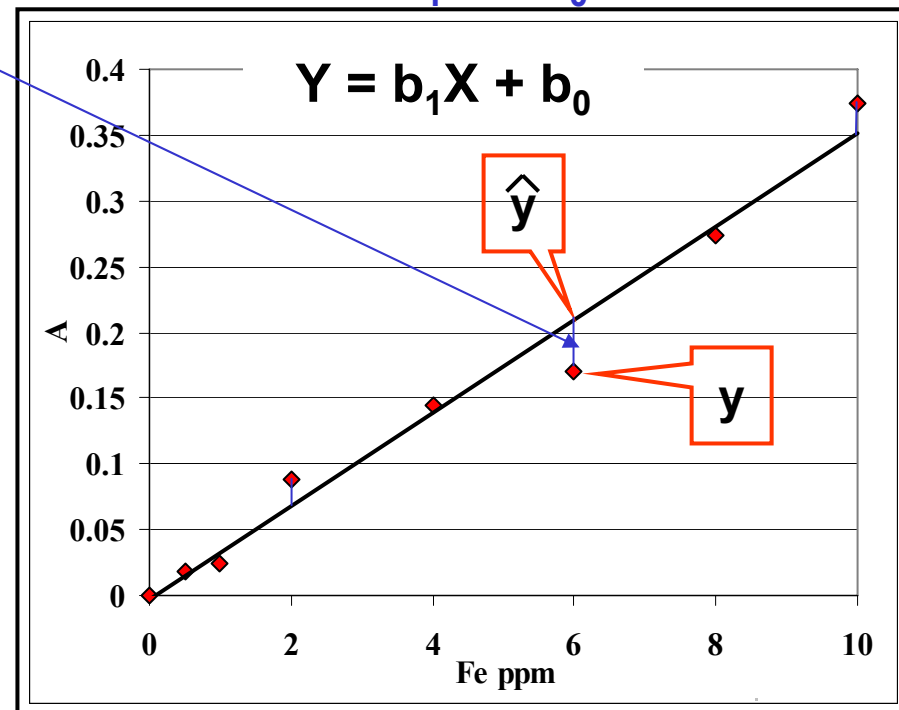
$$\frac{\delta Sum}{\delta b_1} = 2 \sum_K (Y_K - b_1 X_K - b_0)(-X_K) = 0$$

получава се система от две уравнения с две неизвестни

$$\begin{cases} b_1 \sum X_K + b_0 \cdot M = \sum Y_K \\ b_1 \sum X_K^2 + b_0 \cdot \sum X_K = \sum X_K \cdot Y_K \end{cases}$$

която се решава с формулите на Крамер и коефициентите (параметрите на правата) са:

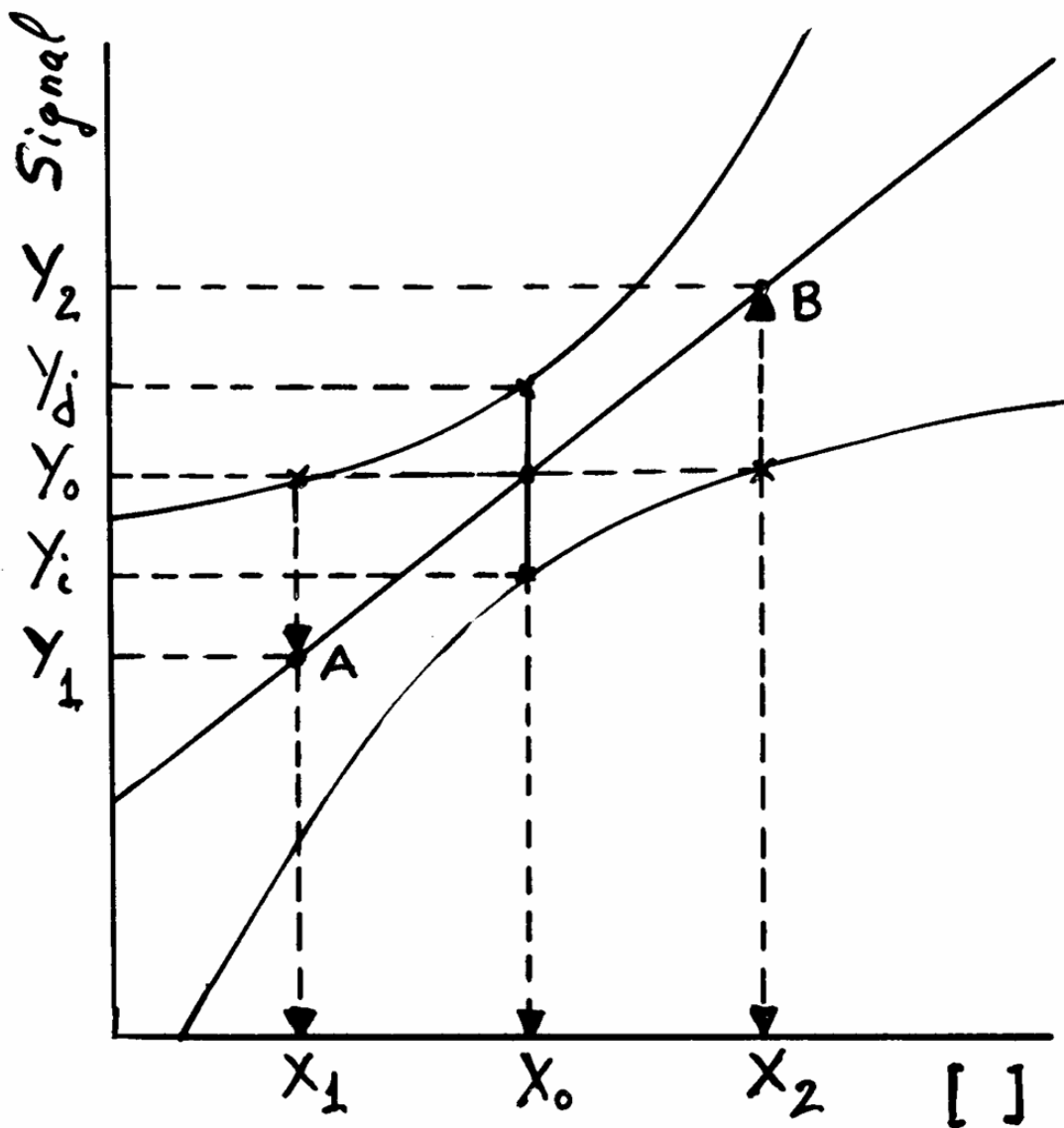
$$Y = a_1 X + a_0$$



$$b_1 = \frac{\sum X_K \sum Y_K - M \cdot \sum X_K Y_K}{(\sum X_K)^2 - M \cdot \sum X_K^2}$$

$$b_0 = \frac{(\sum X_K Y_K) \sum X_K - \sum X_K^2 \sum Y_K}{(\sum X_K)^2 - M \cdot \sum X_K^2}$$

Стандартно отклонение на търсената величина



ВНИМАНИЕ !
ПРАВА и
ОБРАТНА задача

СТАТИСТИЧЕСКИ ОЦЕНКИ НА ПАРАМЕТРИТЕ

Параметрите a и a_0 са случайни величини със съответните статистически оценки b и b_0 и съответно оценки на дисперсиите S_1^2 и S_0^2

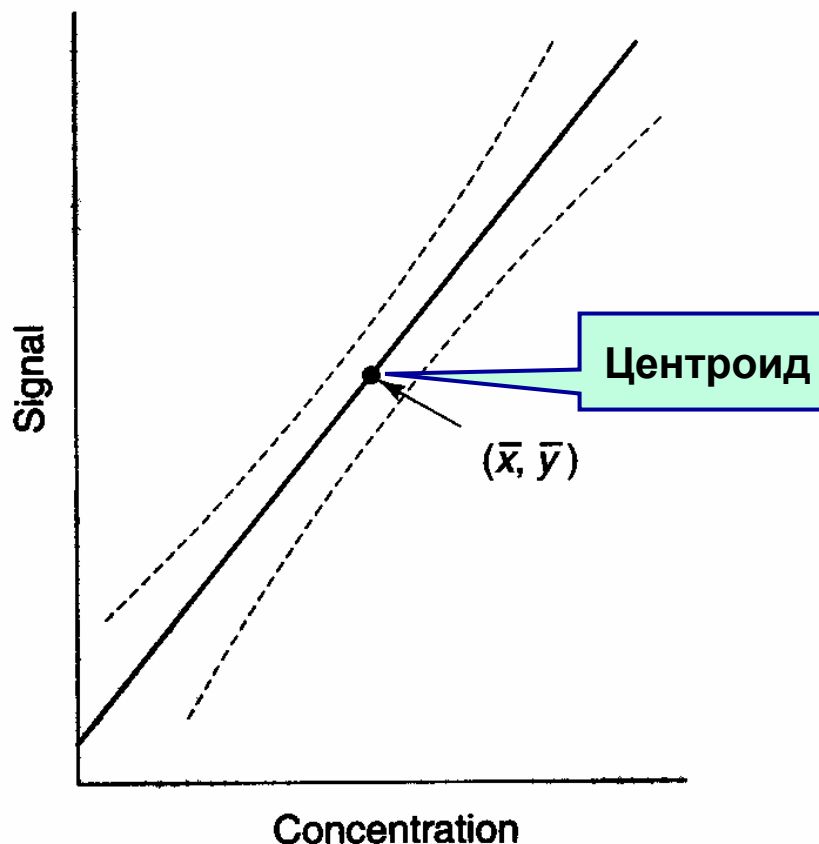
ОЦЕНКА НА ДИСПЕРСИЯТА НА СЛУЧАЙНАТА ВЕЛИЧИНА Y

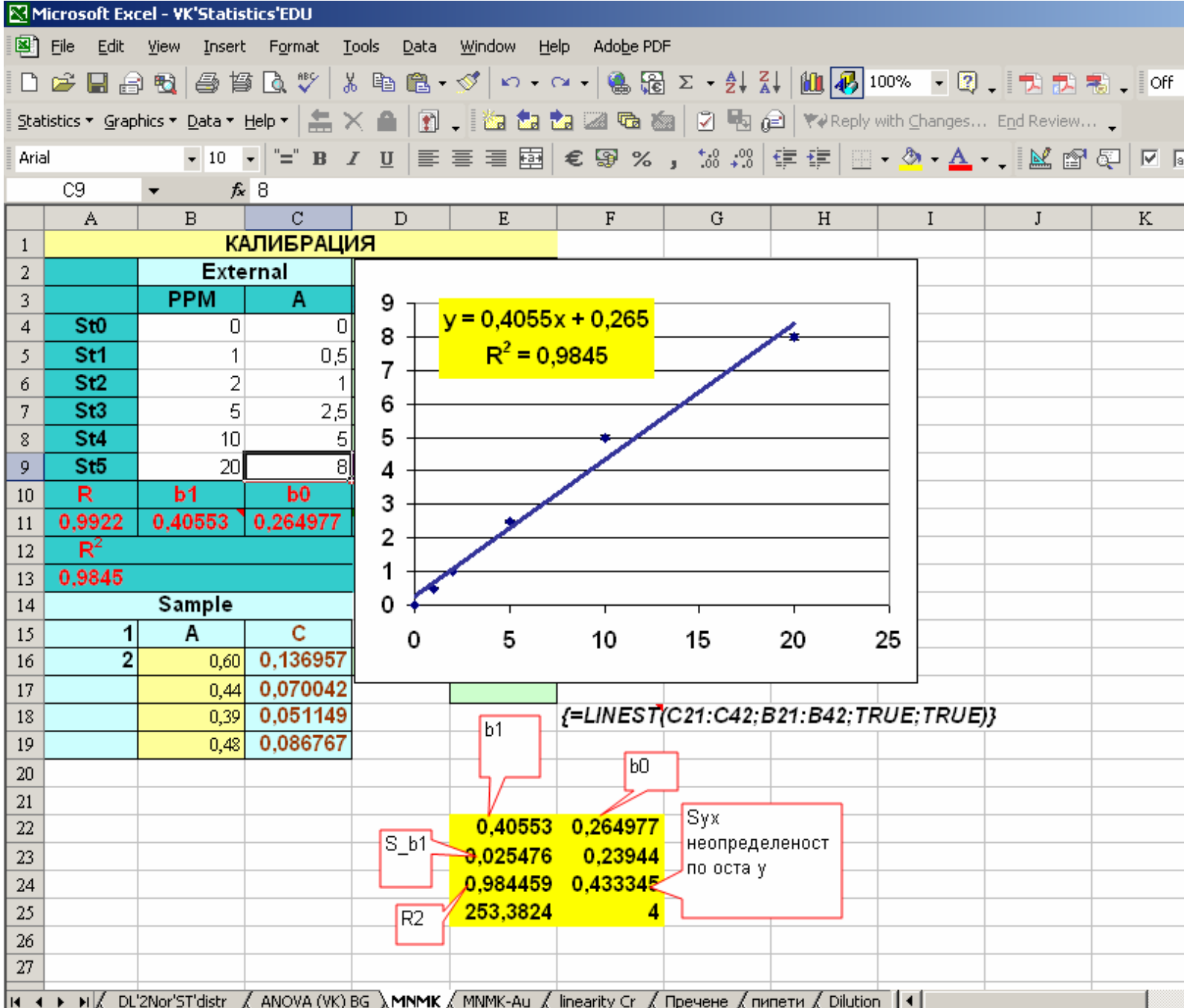
$$S_Y^2 = \frac{\sum_{K=1}^M (Y_K - \bar{Y})^2 - b_1^2 \sum_{K=1}^M (X_K - \bar{X})^2}{M - 2}$$

ОЦЕНКИ НА ДИСПЕРСИИТЕ НА ДВАТА ПАРАМЕТЪРА b_1 и b_0

$$S_1^2 = \frac{S_Y^2}{\sum_{K=1}^M (X_K - \bar{X})^2}$$

$$S_0^2 = \frac{S_Y^2 \cdot \sum_{K=1}^M X_K^2}{M \cdot \sum_{K=1}^M (X_K - \bar{X})^2}$$

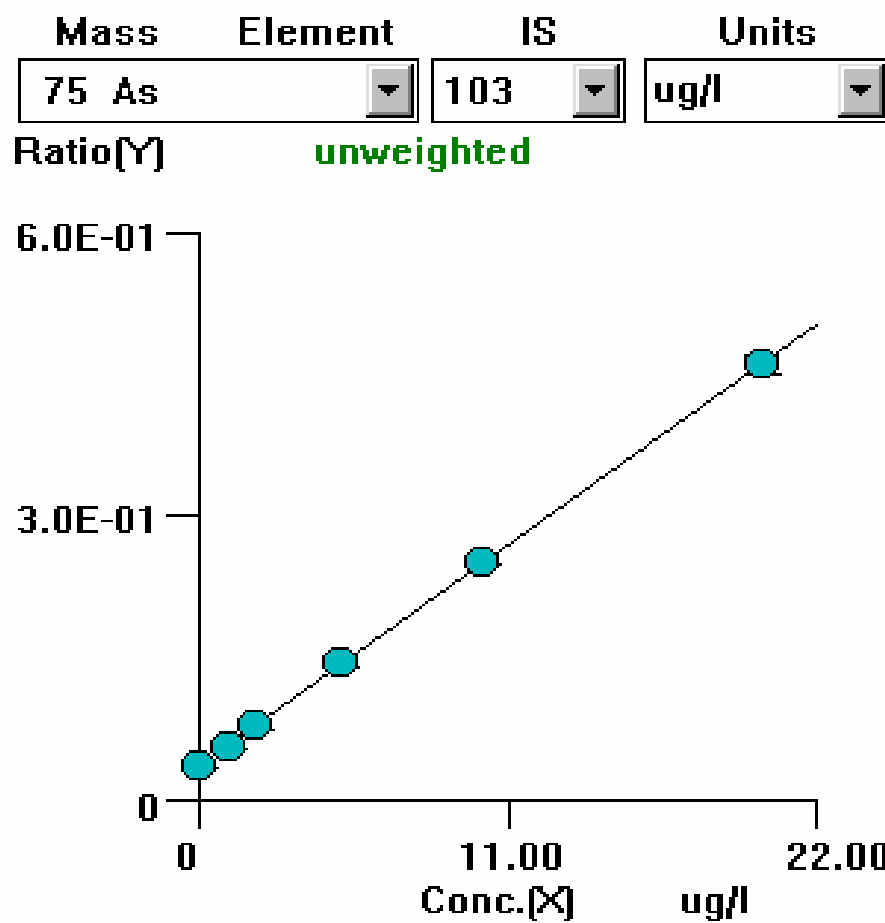




Днес ще разгледаме:

1. Определение за сигнал и шум. Откриване на сигнала.
 - **граница на откриване**; граница на гарантирано откриване; граница на определяне
 - отношение **сигнал/шум** и методи за неговото повишаване
2. **Корелация и регресия**. Зависимост и независимост на две случайни величини
 - коефициент на корелация
 - метод на най-малките квадрати
3. **Калибрация**. калибрационни стандарти - ССМ и еталони, калибрационна права - **чувствителност**; **работна област**; **линеен динамичен диапазон**
граница на откриване и определяне в домейн на измервана величина.
4. **Матричен ефект**. **Мултипликативно** и **адитивно** пречене; дрейф на чувствителността.
Метод на стандартната добавка; Метод на вътрешния стандарт
5. **Точност и прецизност** на резултатите от измерване. **Случайна и систематична** грешка. **Относителни** и **абсолютни** грешки. Оценка на точността. Сравнение със ССМ. **Междулабораторни сравнения** и тестове за пригодност
6. Оценка на случайната грешка - **НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ**. **Стандартна, комбинирана** и **разширена** неопределеност. Изчисляване бюджета на неопределеността.

КАЛИБРИРАНЕ



Lv.	Conc.	Ratio	RSD %
1	0.00	3.61E-02	P 6.92
2	1.00	5.56E-02	P 3.24
3	2.00	7.76E-02	P 2.73
4	5.00	1.45E-01	P 3.64
5	10.00	2.50E-01	P 4.45E-01
6	20.00	4.57E-01	P 2.12
* 7	—	—	—
* 8	—	—	—
* 9	—	—	—
* 10	—	—	—
* 11	—	—	—
* 12	—	—	—
* 13	—	—	—
* 14	—	—	—
* 15	—	—	—
* 16	—	—	—
* 17	—	—	—
* 18	—	—	—
* 19	—	—	—
* 20	—	—	—

$$C_x = \frac{Y_{C_x} - b_0}{b_1}$$

Curve Fit:

r = 0.9999
 Y = 2.112E-002*X + 3.645E-002
 X = 4.734E+001*Y - 1.726E+000

Enter
 Restore Reject

Min Conc:



Калибриране:

Съвкупност от операции, които при определени условия установяват, зависимост между стойностите, отчетени от средството за измерване и съответните известни стойности на измерваната величина (стойности реализирани от еталоните или стандартите).

*Трябва да бъде изпълнено с помощта на сравнителни материали с доказана **проследимост** и достатъчно малка **неопределеност**.*

Проследимостта е свойство на резултата от измерване или стойността на еталон, които могат да бъдат свързани с установени еталони (обикновено национални или международни), чрез една непрекъсната верига от сравнения, които имат обявени неопределености.

[VIM, 6.10]

Вие вече сте чували за това...

✓ Еталони

- Първичен и вторичен еталон
- Международен (измервателен) еталон
- Национален еталон
- Еталон за калибриране
- Измервателен еталон

✓ Сравнителен материал (ССМ, ЕСМ(еталонен СМ), ...)

- Лабораторен СМ
 - Вътрешен, “лабораторен” СМ
 - Матричен СМ
- + Калибрационен разтвор
+ Контролен образец

Сравнителен материал - Материал или вещество, на което едно или повече характеристики са достатъчно **хомогенни** и добре установени, за да се използват за калибриране на апарат за измерване, за оценяване на метод за измерване или за приписване на стойности на материали

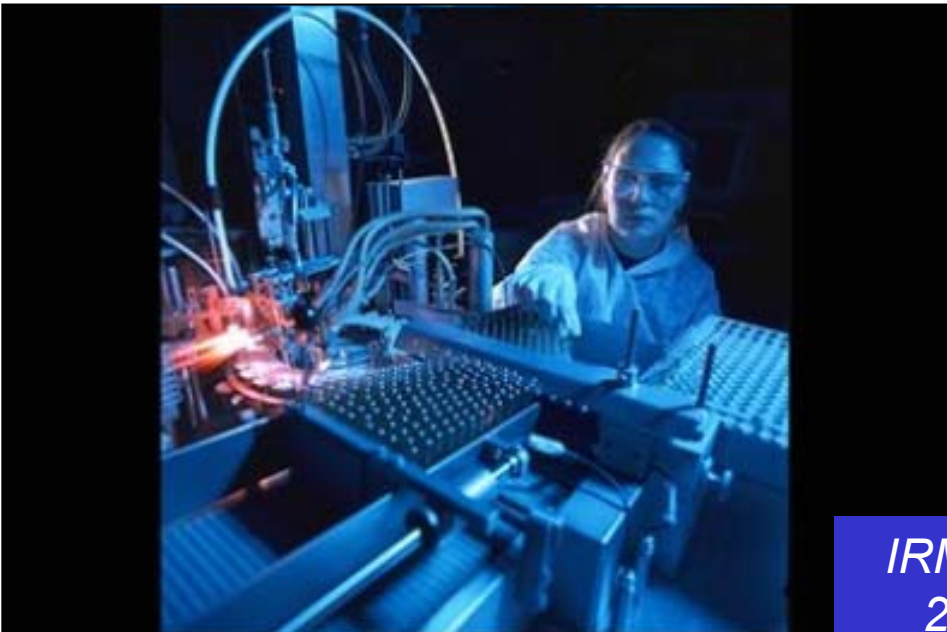
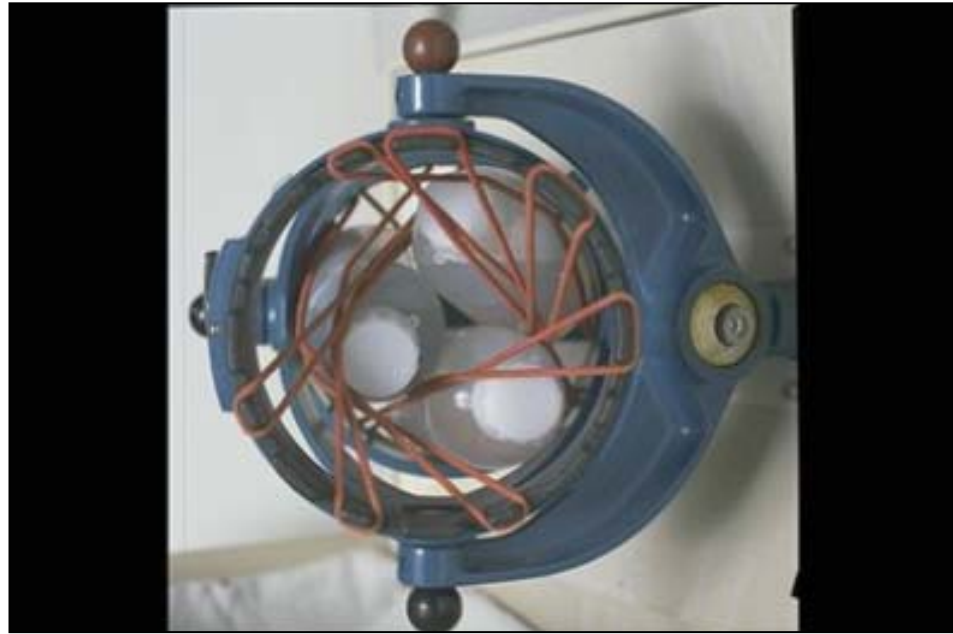
ССМ Сравнителен материал, придружен със **сертификат (свидетелство)**, на който една или повече стойности на характеристиките му са сертифицирани по процедура, която установява **проследимост** към точното реализиране на единицата, в която се изразяват стойностите на характеристиките, като всяка сертифицирана стойност се придружава от **неопределеност** с обявена доверителна вероятност.

Как работим/манипулираме със ССМ ?

- Следваме “инструкцията за използване”, дадена от доставчика/производителя
- **Съобразяване с предписания минимум образец за използване**
- Съобразяване с предписаната температура за съхранение (-20, +4, +18 °C ?)
- Съобразяване с предписаната влажност на пробата, както и поемането на влага от пробата (т.нар. биологични дейности)
- Избягване на замърсяванията
- Прилагане на предписания метод съгласно протокола



IRMM-RM
2003 ©



IRMM-RM
2003 ©



certificate of analysis

1.0 Inorganic Ventures / IV Labs is an ISO Guide 34-2000 Certified Reference Material (CRM) Manufacturer: Certificate #883-02. The certificate is designed and the certified value(s) and uncertainty(ies) are determined in accordance with ISO Guide 31-2000 (Reference Materials - Contents of certificates and label(s)), ISO Guide 34-2000 "Quality System Guidelines for the Production of Reference Materials," and ISO Guide 35-1989 "Certification of Reference Materials - General and Statistical Principles."

2.0 DESCRIPTION OF CRM Custom-Grade 10000 µg/mL Lead in 0.35% (abs) HNO₃

Catalog Number: CGPB10-1 and CGPB10-5
 Lot Number: T-PB02143
 Starting Material: Pb(NO₃)₂
 Starting Material Purity (%): 99.99997
 Starting Material Lot No 22150
 Matrix: 0.35% (abs) HNO₃

3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

Certified Concentration: 10,009 ± 22 µg/mL
Certified Density: 1.014 g/mL (measured at 22° C)

The Certified Value is based upon the most precise method used to analyze this CRM. The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty:

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{Uncertainty } (\pm) = \frac{2t(\sum s_i)^2}{(n)^2}$$

(\bar{x}) = mean
 x_i = individual results
 n = number of measurements
 $\sum s_i$ = The summation of all significant estimated errors.
 (Most common are the errors from instrumental measurement, weighing, dilution to volume, and the fixed error reported on the NIST SRM certificate of analysis.)

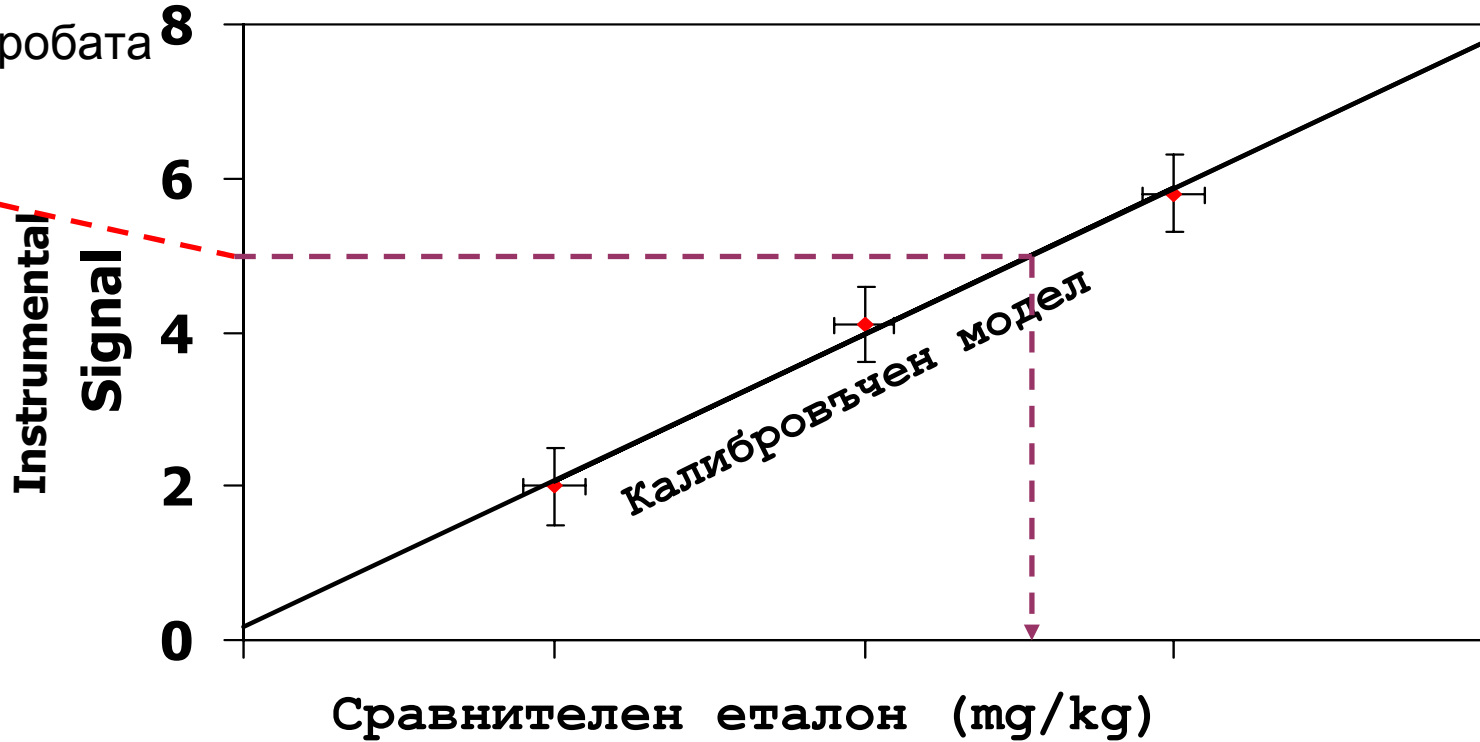
The independent samples t-test was used to determine if there is agreement between the above assay methods at the 95% confidence interval. Both methods were compared and showed agreement within the stated uncertainties. This agreement is a confirmation of the accuracy of this CRM.

4.0 TRACEABILITY TO NIST AND VALUES OBTAINED BY INDEPENDENT METHODS

Резултат проследим чрез стойността на сравнителния стандарт

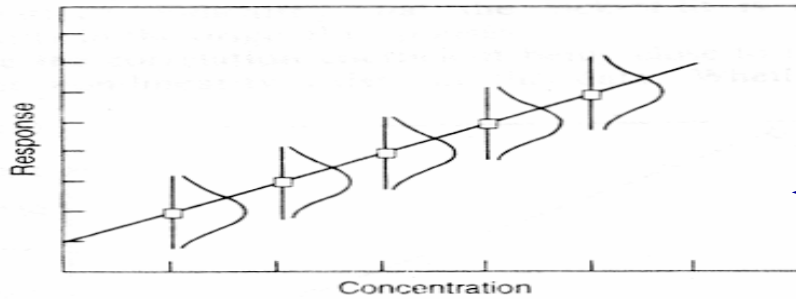
Проследим до? Чрез?

Измерване на пробата



Проследим до? Чрез?

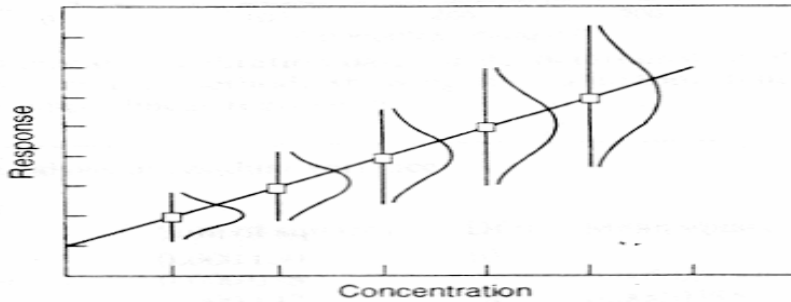
Как се изчисляват наклона и отреза



Хомоскедастичен модел

МНМК
unweighted

Fig. 1 Model for linear regression (homoscedastic case), showing distributions of observations around the true calibration function.



Хетероскедастичен модел

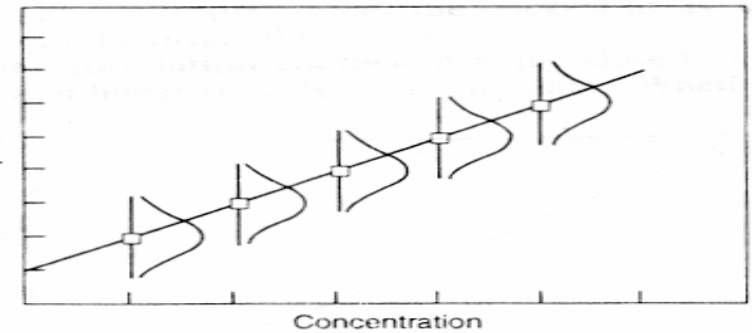


Fig. 2 Model for linear regression (heteroscedastic case), showing distributions of observations around the true calibration function.

Претеглена регресия
МНМК
weighted

Fig. 1 Model for linear regression (homoscedastic case), showing distributions of observations around the true calibration function.

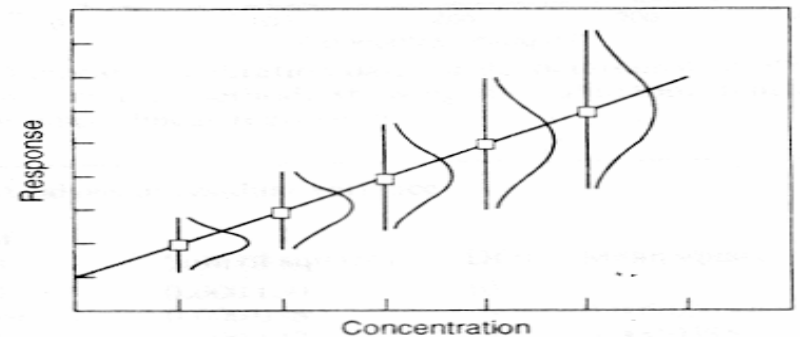
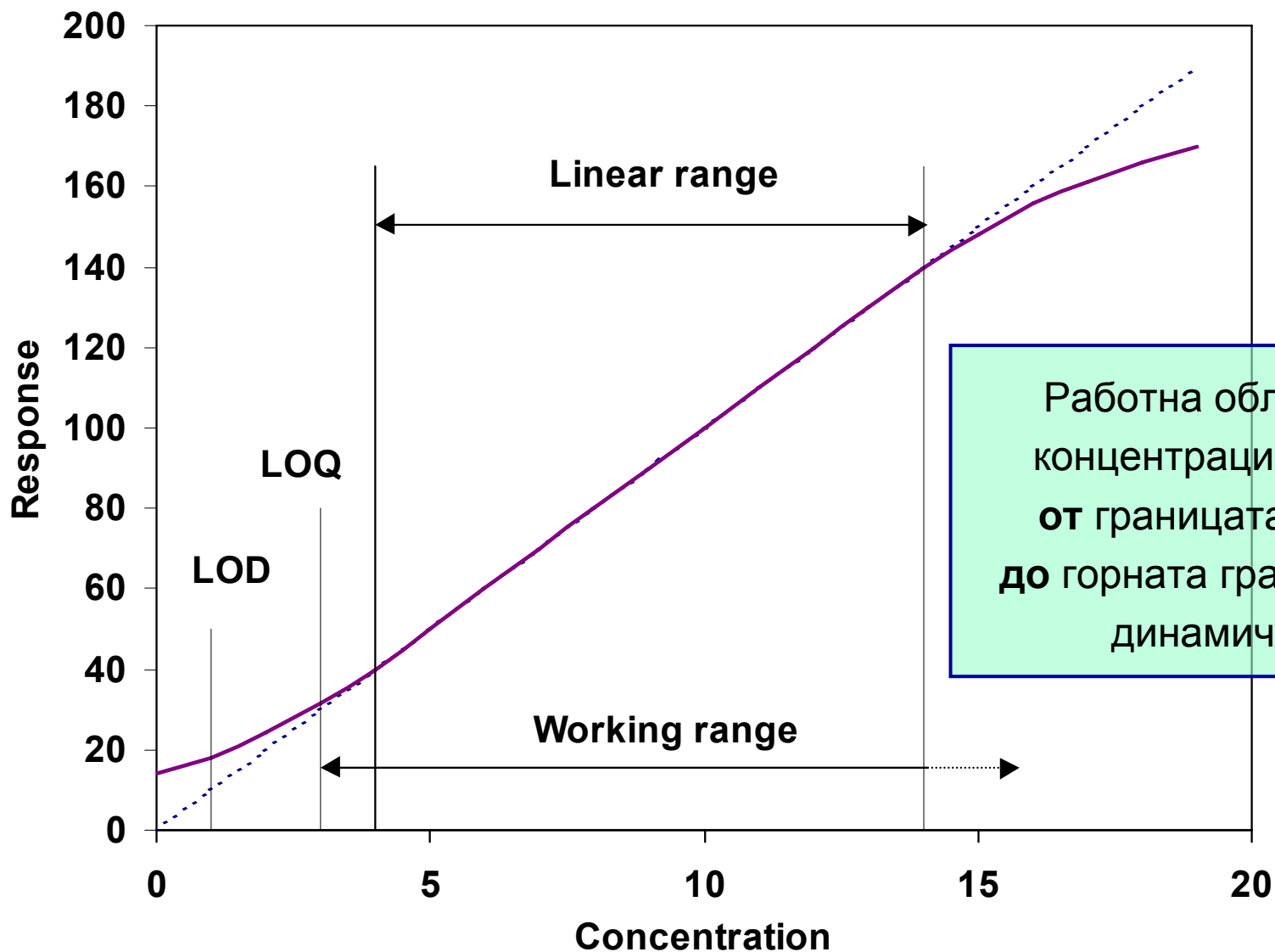


Fig. 2 Model for linear regression (heteroscedastic case), showing distributions of observations around the true calibration function.

$$b_1 = \frac{\sum X_K W_k \sum Y_K W_k - \sum W_k \sum X_K Y_K W_k}{(\sum X_K W_k)^2 - \sum W_k \sum X_K^2 W_k}$$

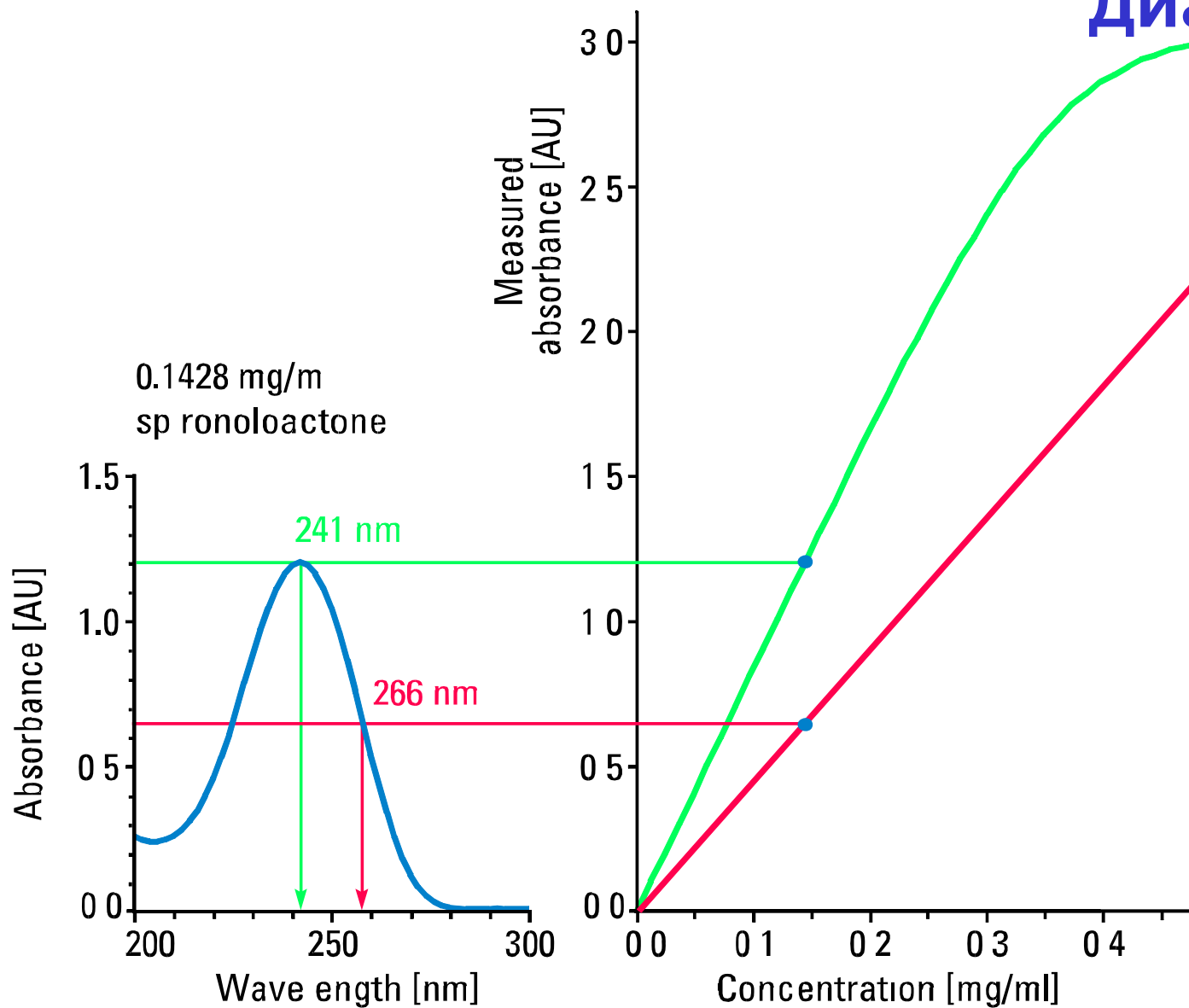
$$b_0 = \frac{(\sum X_K Y_K W_k) \sum X_K W_k - \sum X_K^2 W_k \sum Y_K W_k}{(\sum X_K W_k)^2 - \sum W_k \sum X_K^2 W_k}$$

Линейност Работна област



Работна област на метода -
концентрационния интервал
от границата на определяне
до горната граница на линейния
динамичен интервал

Разширяване на динамичния линейен диапазон

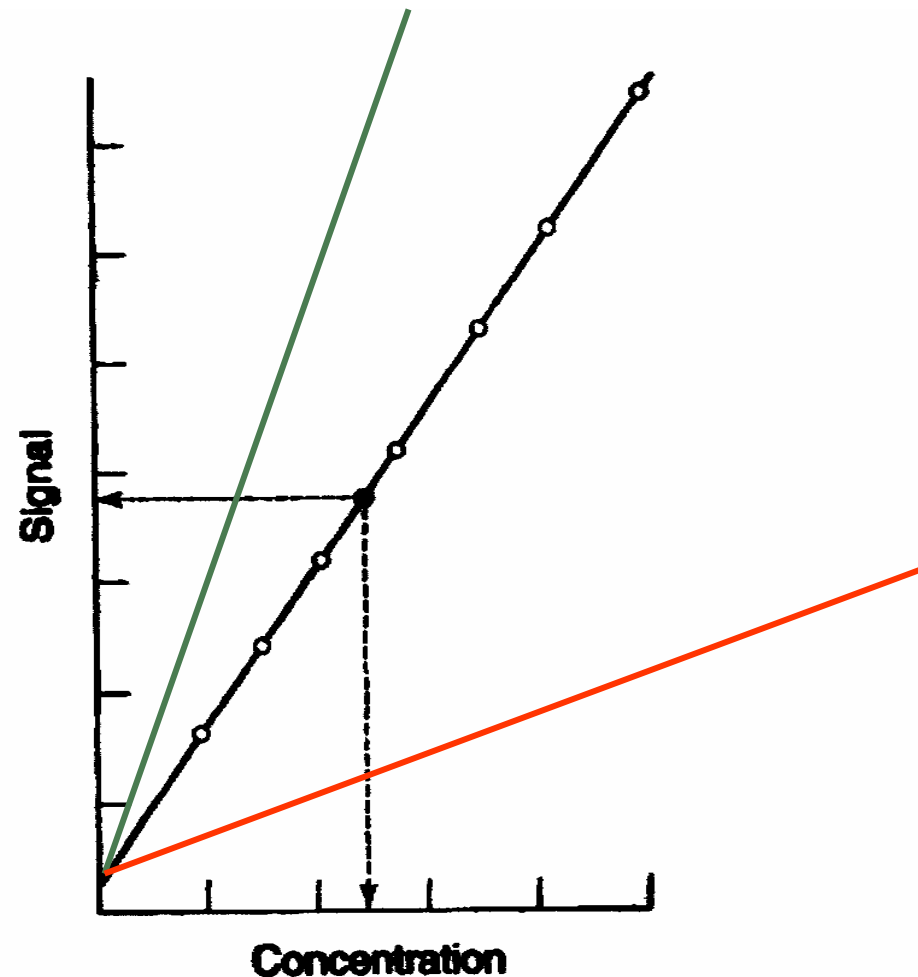


- Дефиниция:
Промяната в сигнала на измервателния прибор, разделена на съответната промяна на измерваното свойство

(VIM 1993)

- *Какво означава това:*
Градиентът (наклонът) на калибрационната права

$$b_1 = m = \frac{d\text{Sig}}{dC} = \text{tg } \alpha$$



ВАЖНИ СЪПКИ

- Избира се вида на модела (например линеен).
- Прави се план на експеримента.
- Извършват се измерванията на еталоните.
- Изчисляват се оценките на параметрите на модела.
- За валидиране на модела (analysis of variance and/or analysis of residuals).
- Изчисляват се доверителните граници на параметрите на регресията
- Измерва се сигнала на изследваната проба и от регресионното уравнение се изчислява обратната задача - за определяне концентрацията (съдържанието) на търсения аналит.

Критични аспекти при методологично калибриране

Трябва да се има в предвид:

- Калибрационните стандарти да покриват целия диапазон от концентрации за съответните измервания. Неизвестните концентрации да се определят чрез **интерполация** а не чрез **екстраполация**.
- Изключително важно е да се отчете стойността на празната проба в калибрационната крива.
- Приема се че неопределеността е само по посока на **у**-стойностите.
- Обикновено регресионите методи приемат нормално Гаусово разпределение на СВ стойности по **у**.

ВЪПРОС ?



- Приготвили сте стандартни разтвори
- Измерили сте техните сигнали
- Изчислили сте регресионите параметри и сте построили регресионната права
- Измервате сигнала на неизвестна проба -



КАК ЩЕ ОПРЕДЕЛИТЕ СЪДЪРЖАНИЕТО НА АНАЛИТА В НЕИЗВЕСТНАТА ПРОБА ?

$$C_{sample} = \frac{Y_{C_x} - b_0^{St}}{b_1^{St}}$$

Граници на...
Откриване (LOD)
Определяне (LOQ)

‘Празна проба’

- от измервателния прибор
- от пробоподготовката
(напр. замърсяване при разлагането, пречистването)

Калибрационно уравнение:

$$\text{Сигнал} = b_1 * c + b_0$$

Y_{bl} = сигнал на празната проба;

S_{bl} = стандартно отклонение на празната проба в домейн на сигнала

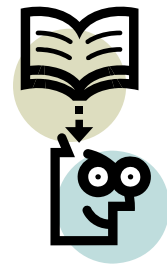
$$Y_{LOD} = Y_{bl} + 3 S_{bl} \rightarrow LOD = (Y_{LOD} - b_0)/b_1$$

$$Y_{LOQ} = Y_{bl} + 10 S_{bl} \rightarrow LOQ = (Y_{LOQ} - b_0)/b_1$$

$$LOD(Q) = \frac{k \cdot S^0}{m}$$

- $K = 3$ - граница на ОТКРИВАНЕ
- $K = 6$ - граница на ГАРАНТИРАНО ОТКРИВАНЕ
- $K = 10$ - граница на ОПРЕДЕЛЯНЕ

ТИПОВЕ ГРАНИЦИ НА ОТКРИВАНЕ



- ☒ **ФУНДАМЕНТАЛНА (fundamental LOD)** - при чисти условия
- ☒ **ИНСТРУМЕНТАЛНА (instrumental LOD)** - отчита шума на инструмента и влиянието на матрицата при анализ, но без процедурата за пробоподготовка
- ☒ **МЕТОДИЧНА (methodological LOD)** - отчита абсолютно цялостната аналитична процедура

$$LOD_{метод.} = DF \cdot LOD_{инструм.}$$

мерни единици на измервана величина – изходна проба

В мерни единици на концентрация на разтвор

Фактор на разреждане

- Нека изходната проба има съдържание на аналит **$C_{изх.}$** .
- Ако дозираме аликвотна част от изходната проба с обем **$V_{из}$** в колба с обем **$V_{кр.}$** и долеем с разтворител (H_2O) то изходната проба ще се разрежи с фактор

$$DF = \frac{V_{кр.}}{V_{из}}$$

Резултантната концентрация при разреждане на разтвори се изчислява съгласно формулите:

$$C_{изх.} = DF \cdot C_{кр.}$$

$$DF = \frac{C_{изх.}}{C_{кр.}}$$

$$C_{изх.} \cdot V_{из} = C_{кр.} \cdot V_{кр.}$$

$$C_{изх.} = \frac{C_{кр.} \cdot V_{кр.}}{V_{из}}$$

= DF

Основни понятия

В химичния анализ по-пълното понятие е **ИЗПИТВАНЕ** което представя комплексността при оценката на **ПРОВОКАЦИОННО-РЕСПОНСНАТА-ПОВЕДЕНЧЕСКА СХЕМА**

‘Измерване’: определяне стойността на величина

‘Измервана величина’: величина, която се измерва

‘Определяем компонент’ АНАЛИТ: веществото, химичната форма, която се измерва

‘Модел’: уравнението, което използвате, за да се изчисли крайният резултат (*вие винаги използвате такова!*).

Този модел е (*приблизително*) описание на реалността

[VIM, 1993]

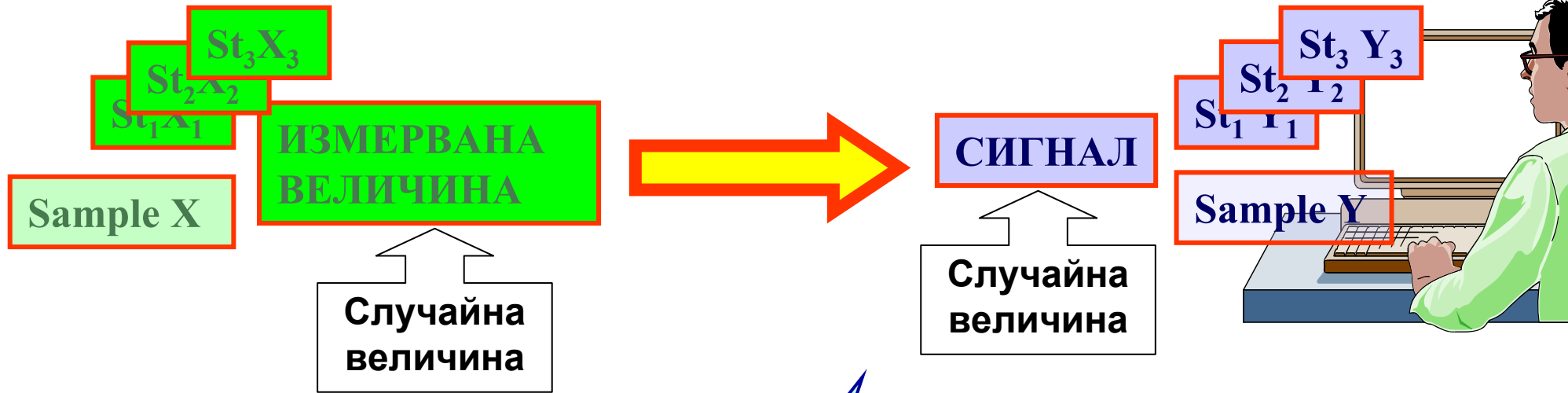
Измерваната величина е характеристика на **аналита** в КОНКРЕТНО ОБКРЪЖЕНИЕ
- **МАТРИЦА**

Величина	Опр.комп	Изм.величина	Единици	Обявен еталон
Концентрация	DDT	C_{DDT} в почва	ng/kg	SI
Количество/ съдържание	Pb	w(Pb) в отпадна вода	ng/l	SI
Брой	E.Coli	брой E.Coli/повърх.	m ⁻²	SI
Активност	Амилаза	A(Амилаза)	Катал	SI
pH	H ⁺ йони	C (H ⁺) в питейна вода	pH един.	pH скала
Твърдост			Mohs твърдост	Mohs скала
Октаново число			октаново число	Скала на окт. число

Днес ще разгледаме:

1. Определение за сигнал и шум. Откриване на сигнала.
 - граница на откриване; граница на гарантирано откриване; граница на определяне
 - отношение сигнал/шум и методи за неговото повишаване
2. Корелация и регресия. Зависимост и независимост на две случайни величини
 - коефициент на корелация
 - метод на най-малките квадрати
3. Калибрация. калибрационни стандарти - ССМ и еталони, калибрационна права - чувствителност; работна област; линеен динамичен диапазон
граница на откриване и определяне в домейн на измервана величина.
4. Матричен ефект. Мултипликативно и адитивно пречене; дрейф на чувствителността.
Метод на стандартната добавка; Метод на вътрешния стандарт
5. Точност и прецизност на резултатите от измерване. **Случайна и систематична грешка. Относителни и абсолютни грешки. Оценка на точността. Сравнение със ССМ. Междулабораторни сравнения и тестове за пригодност**
6. Оценка на случайната грешка - НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ. **Стандартна, комбинирана и разширена** неопределеност. Изчисляване бюджета на неопределеността.

АНАЛИЗЪТ Е СРАВНЕНИЕ !!!!



Всяка стойност се разкрива при определено **въздействие** върху околния свят.

Стойността на величината се проявява при връзката на тази величина с други величини или при **сравнението** на въздействието и с това на еталони или стандарти.

ПОПС
ПРОВОКАЦИОННО-
ОТКЛИКНА
ПОВЕДЕНЧЕСКА СХЕМА

$$Y = f(X)$$

ВЛИЯНИЕ НА МАТРИЦАТА



ПРЕЧЕНЕ - промяна, или симулиране на въздействие на измерваната величина не причинено от анализа.

$$Y = f_{st}(X) \neq f_{matrix}(X)$$

$$Y = b_{1st} X + b_{0st} \neq b_{1matrix} X + b_{0matrix}$$

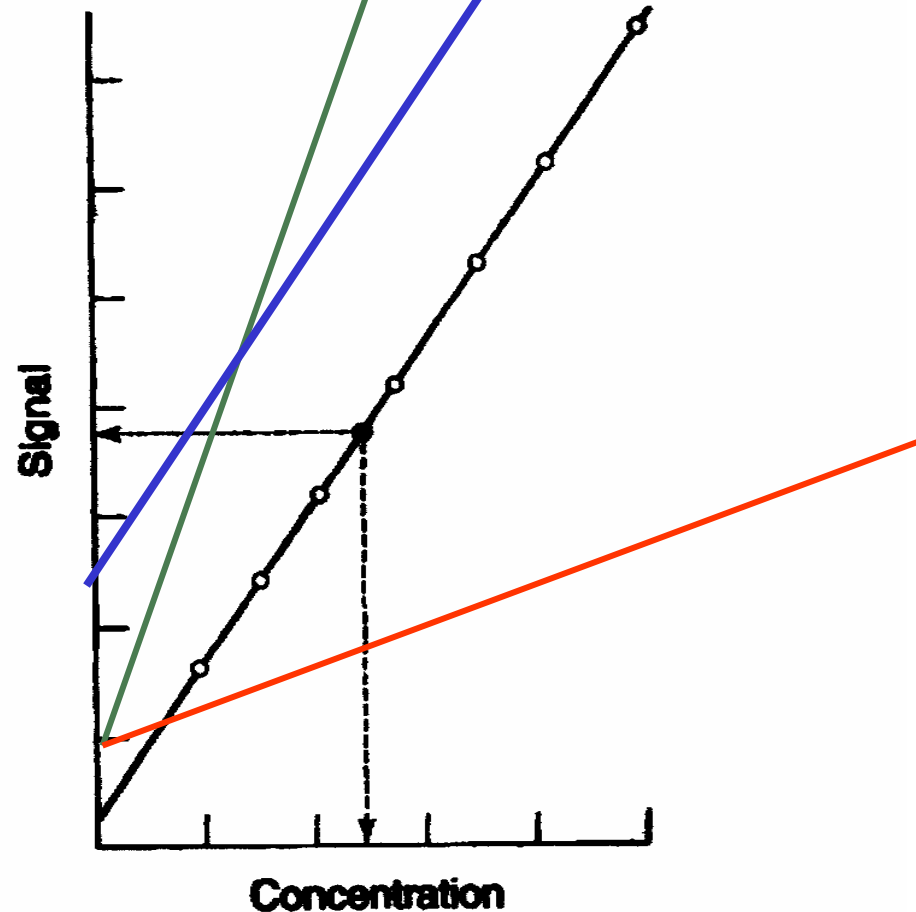
МАТРИЧЕН ЕФЕКТ - значимо въздействие на обкръжението върху поведението на анализа.

Адитивно пречене - матрицата добавя постоянен сигнал към този на анализа.

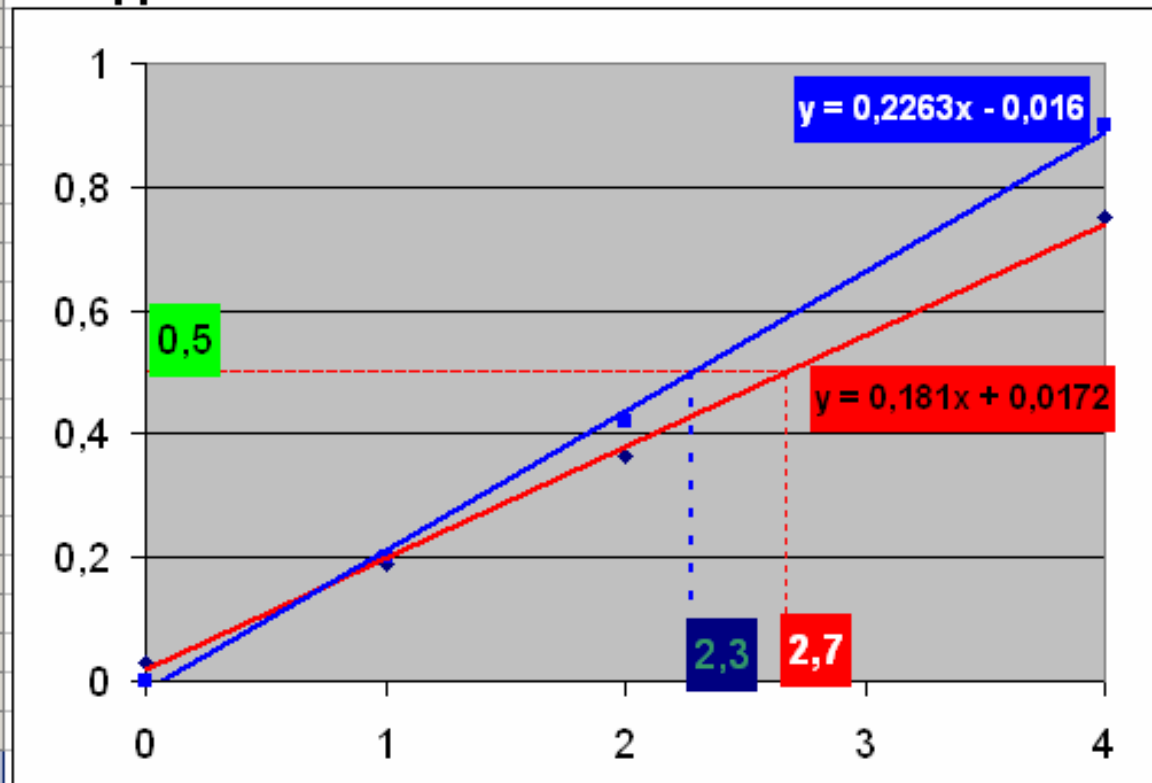
$$b_0' \neq b_0$$

Мултипликативно - матрицата изменя величината на сигнала на анализа изменяйки чувствителността.

$$b_1' \neq b_1$$



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
1	ВИДОВЕ ПРЕЧЕНЕ												
2		Multiplicative		Y St	X	Y matrix							
3		8		0	0	0,03		50					
4		0,181028571		0,2	1	0,19		Y samp	X	Y1	X	Y2	
5				0,42	2	0,366	0,1	0,5	0,01	0,5	2,666982	0	
6		Additive		0,9	4	0,75			2,666982	0,5	2,666982	0,5	
7		3		0,226286	b1 и b1m	0,181029		Y samp	X	Y1	X	Y2	
8		0,0172		-0,016	b0 и b0m	0,0172		0,5	0,01	0,5	2,280303	0	
9	АДИТИВНО И МУЛТИПЛИКАТИВНО ПРЕЧЕНЕ								2,280303	0,5	2,280303	0,5	



$$C_{sample} = \frac{Y_{c_x} - b_0^{St}}{b_1^{St}}$$

$$C_{sample} = \frac{Y_{c_x} - b_0^{matrix}}{b_1^{matrix}}$$



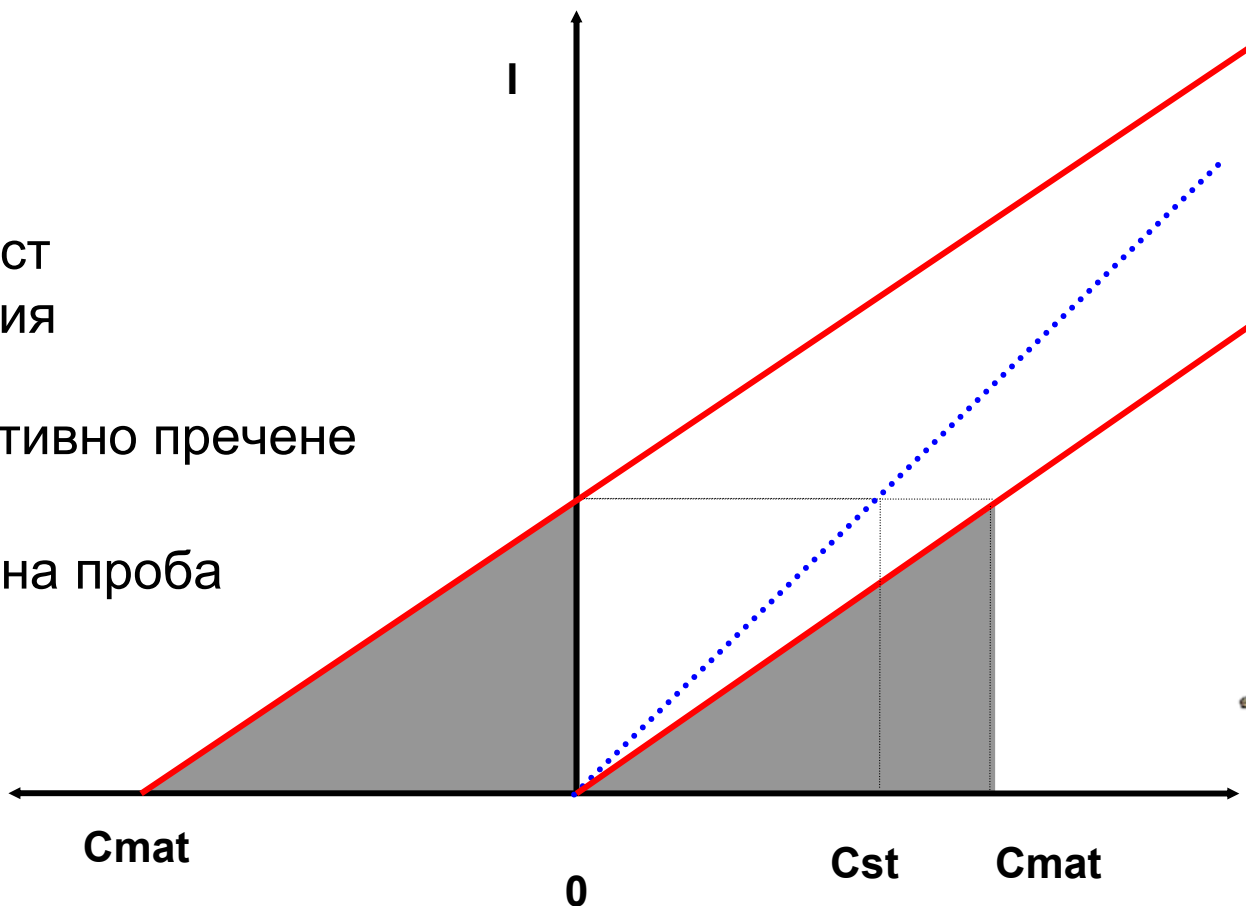
Метод на стандартната добавка

ИЗИСКВАНИЯ

линейна зависимост
сигнал/концентрация

- отсъствие на адитивно пречене
- нулиране по празна проба

$$C_x = \frac{b_0^{\text{проба}}}{b_1^{\text{матрица}}}$$



Методът на стандартната добавка отчита мултипликативно пречене и е неприложим при наличие на адитивно пречене

Метод на вътрешния стандарт

- В разтворите на празна проба, проби и на стандарти се внася едно и също количество (концентрация) от подобен на анализа компонент – наречен вътрешен стандарт (internal standard)

$$C_{IS} = C_{IS}^{Bl} = C_{IS}^{samp} = C_{IS}^{St1} = C_{IS}^{St2} \dots$$

- Измерва се резултатен сигнал (ratio) R_{sig} представляващ отношението на сигналите – на анализа $Sig(A)$ и вътрешния стандарт $Sig(IS)$:

$$R_{sig} = \frac{Sig_A}{Sig_{IS}}$$

- Регресионната зависимост се построява на база
 - X - концентрация на анализа ;
 - Y – резултантния сигнал R_{sig}

$$R_{sig} = b_1'' C_A + b_0''$$

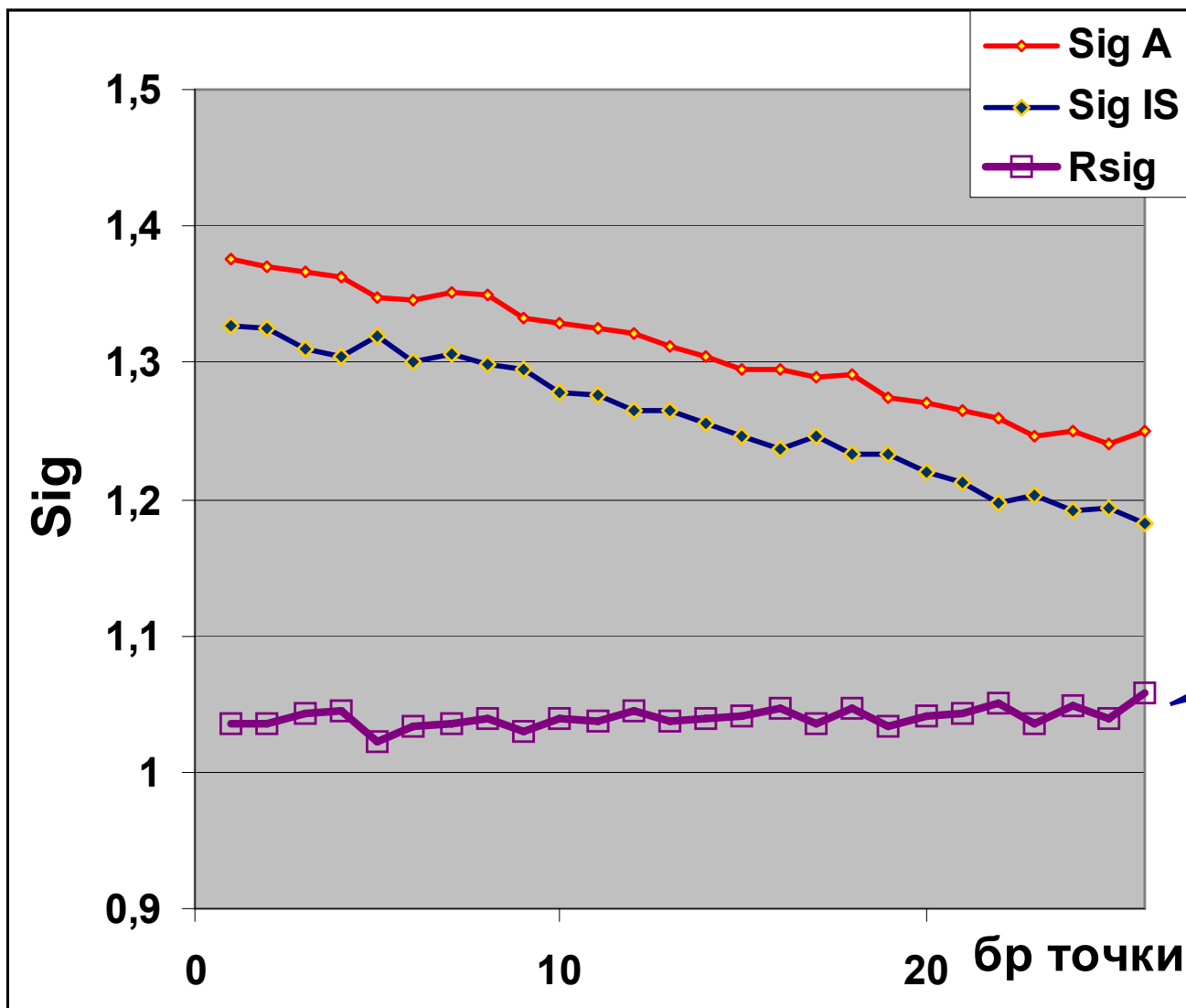
Метод на вътрешния стандарт II

- Ако е изпълнено условието – МАТРИЦАТА действа еднакво на ПОПС на анализа и на вътрешния стандарт то R_{sig} е независим от матрицата параметър при което следва, че изчислените по ММК параметри b_1'' и b_0'' са също независими от матричния ефект.
- СЛЕДОВАТЕЛНО -

$$R_{sig} = b_{1St}'' X + b_{0St}'' = b_{1matrix}'' X + b_{0matrix}''$$



Елиминиране на дрейф на чувствителността чрез метода на вътрешния стандарт

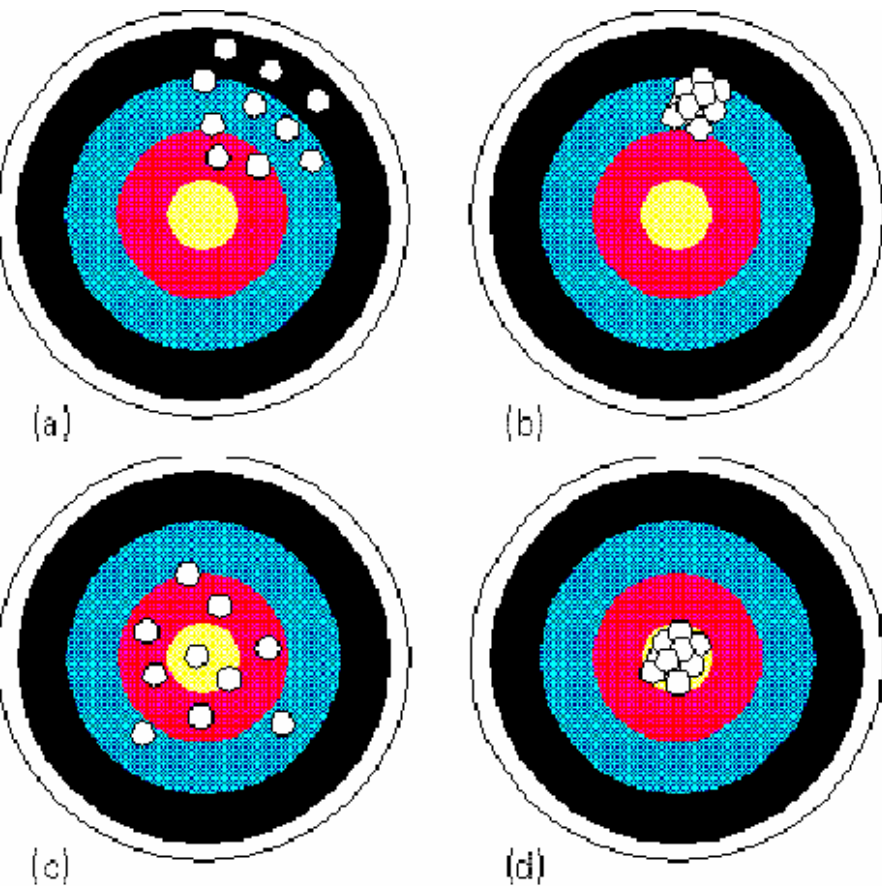


Ако дрейфът на чувствителността е еднакъв за анализа и за вътрешния стандарт, то **Rsig** остава постоянен с времето

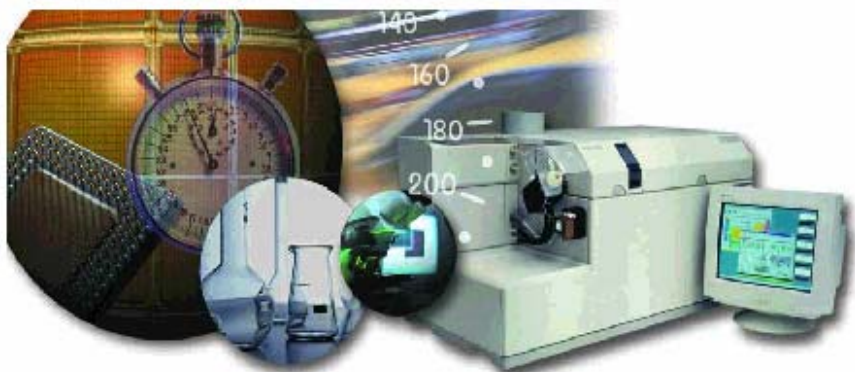


Днес ще разгледаме:

1. Определение за сигнал и шум. Откриване на сигнала.
 - **граница на откриване**; граница на гарантирано откриване; граница на определяне
 - отношение **сигнал/шум** и методи за неговото повишаване
2. **Корелация и регресия**. Зависимост и независимост на две случайни величини
 - коефициент на корелация
 - метод на най-малките квадрати
3. **Калибрация**. калибрационни стандарти - ССМ и еталони, калибрационна права - **чувствителност**; **работна област**; **линеен динамичен диапазон**
граница на откриване и определяне в домейн на измервана величина.
4. **Матричен ефект**. **Мултипликативно** и **адитивно** пречене; дрейф на чувствителността.
Метод на стандартната добавка; **Метод на вътрешния стандарт**
5. **Точност и прецизност** на резултатите от измерване. **Случайна и систематична грешка**. **Относителни** и **абсолютни грешки**. Оценка на точността. Сравнение със ССМ. **Междулабораторни сравнения** и тестове за пригодност
6. Оценка на случайната грешка - **НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ**. **Стандартна, комбинирана и разширена** неопределеност. Изчисляване бюджета на неопределеността.



Видове грешки в химичния експеримент



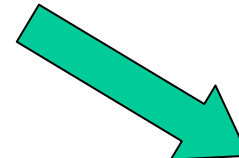
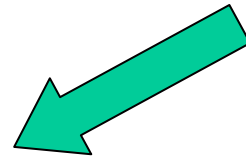
ТОЧНОСТ И ПРЕЦИЗНОСТ



✎ **ТОЧНОСТ** на измерване (**ACCURACY**) - степен на съвпадение на резултат от измерване с **истинската стойност** на измерваната величина. **(НЕ Е прецизност)** точността е качествено понятие.

≠

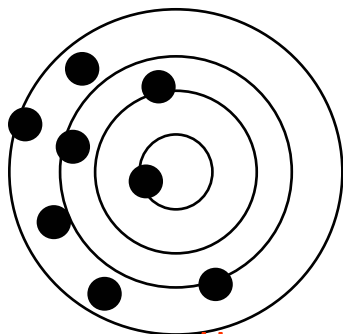
✎ **ПРЕЦИЗНОСТ (precision)** - характеристика на **разсейването** на резултатите



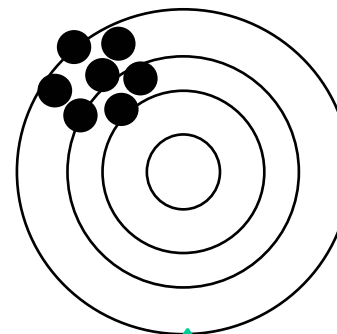
✎ **ПОВТОРЯЕМОСТ repeatability** - степен на съвпадение на резултатите от последователни измервания на една и съща СВ извършени при ЕДНИ И СЪЩИ условия на измерване

✎ **ВЪЗПРОИЗВОДИМОСТ reproducibility** - степен на съвпадение на резултатите от последователни измервания на една и съща СВ извършени при ПРОМЕНЕНИ условия на измерване

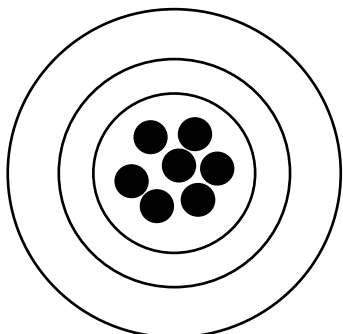
ТОЧНОСТ И ПРЕЦИЗНОСТ (2)



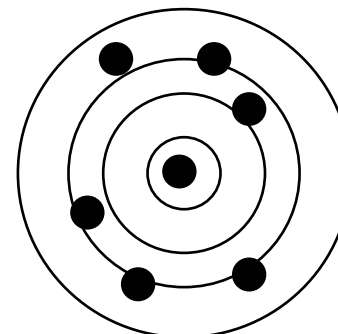
⇓ точност , ⇓ прецизност



⇓ точност , ⇑ прецизност



⇑ точност , ⇑ прецизност



⇑ точност , ⇓ прецизност



ДАЙТЕ ПРИМЕР ЗА ПОВТОРЯЕМОСТ И ВЪЗПРОИЗВОДИМОСТ НА ПОПАДЕНИЯТА НА СТРЕЛЕЦА

НАРЕДБА № 12 от 21.05.2002 г. за норми за максимално допустими количества от тежки метали като замърсители в храни

Изда на 21.05.2002 г. / 1.06.2004 г.

кн. Приложение № 5 към чл. 20, ал. 1

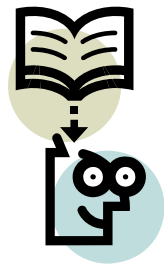
.. Изисквания към прецизността (изразена чрез RSDr и RSDR, в %) на методите за определяне съдържанието на олово, кадмий и живак в храни


ДОПЪ § 1.

	Повторяемост		Възпроизводимост	
	препоръчителна стойност на RSDr, (%)	максимално разрешена стойност на RSDr, (%)	препоръчителна стойност на RSDR, (%)	максимално разрешена стойност на RSDR, (%)
1. Концентрационен интервал, mg/kg				
2. 0,004 - 0,01	" 24	37	" 37	56
3. 0,01 - 0,1	" 21	32	" 32	48
4. 0,1 - 1,0	" 11	16	" 16	24


- уста марк 3. и съ изме пери
8. "Sr" е стандартно отклонение, изчислено от резултатите, получени в условия на повторяемост.
9. "RSDr" е относително стандартно отклонение, изчислено от резултатите, получено в условия на повторяемост $[(Sr/x) \times 100]$, където x е средната стойност на измерванията, изчислена от резултатите, получени в условия на повторяемост.
10. "Възпроизводимост" (R) е степента на съвпадение на резултатите от измерванията на една и съща величина със съответната вероятност (обикновено 95 %), извършени при променени условия на измерване (различни оператори, в различни лаборатории, но идентична проба и стандартизиран метод за анализ); $R = 2,8 \times Sr$.
11. "RSDr" е относително стандартно отклонение, изчислено от резултатите, получени в условия на възпроизводимост $[(Sr/x) \times 100]$.

ДЕФИНИЦИИ - БДС 17397 (речник по метрология)



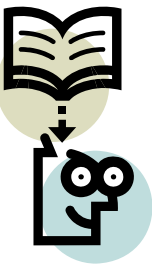
 **ГРЕШКА в химичния експеримент** - разлика между резултата от измерване и истинската (действителната) стойност на измерваната величина.

Промени в резултатите причинени от съвкупност от фактори, които повече или по-малко изменят търсения от химика резултат. Някои действат еднопосочно, други разнопосочно.

 **Относителна грешка** - отношението на грешката и истинската стойност на измерената величина

$$X_{er} = \frac{|\bar{X} - \mu|}{\mu}$$

(2) ДЕФИНИЦИИ - БДС 17397 (речник по метрология)



ГРЕШКИТЕ БИВАТ

А) ✎ **СИСТЕМАТИЧНА ГРЕШКА (systematic error)** - разликата между **средноаритметичната стойност** която би се получила от безкраен брой измервания на една и съща СВ извършени при повтарящи се условия и **истинската стойност** на величината $|X_{cp} - \mu|$

Систематичната грешка е равна на разликата между грешката и случайната грешка.
Получава се при преобладаващо действие на един или няколко фактора.

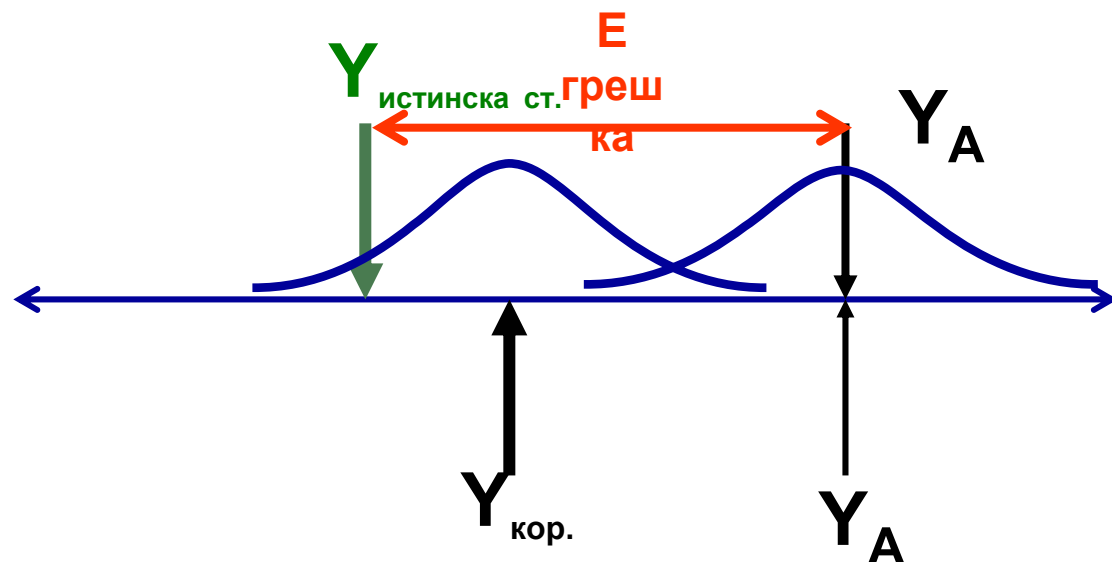
В) ✎ **СЛУЧАЙНА ГРЕШКА (random error)**- разликата между **резултата от измерване** и **средно-аритметичната стойност**, която би се получила от безкраен брой измервания на една и съща измервана величина извършена при повтарящи се условия $|X - X_{cp}|$.

Определя се от разсейването на отделните резултати около средната стойност. Оценява се чрез **S** и има пряка връзка с **НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА** на резултатите.

Представяне на резултати и експериментална грешка

- Резултатите от измерванията се представят след математическа обработка на “суровите данни” по общоприет и разбираем начин, за да могат да бъдат ползвани и коментирани.
- Всички измервания включват (експериментална грешка) неопределеност
- Грешката бива
 - **Систематична (Systematic)** - едностранна определима и отстранима грешка
 - **Случайна (Random)** - разностранна не отстранима грешка
 - **GUM- неопределеност**

НОВО в GUM - Разлика между грешка и неопределеност



Грешка - разлика между резултата от измерване и истинската стойност.

Тя не може да се определи количествено ако не се знае истинската стойност !!!!

СИСТЕМАТИЧНА Грешка

- Възниква от провали в апаратурата и експерименталния дизайн
- Има определима стойност и познаваема причина
- Проявява се възпроизводимо при повторни измервания
- Може да се коригира относително лесно
- Примери
 - Аналита присъства във внесените реагенти (Празна проба)
 - Груба грешка в приготвените стандарти
 - Неправилно калибриран инструмент

ВИЕ НОСИТЕ ОТГОВОРНОСТ ЗА НЕЯ !!!!

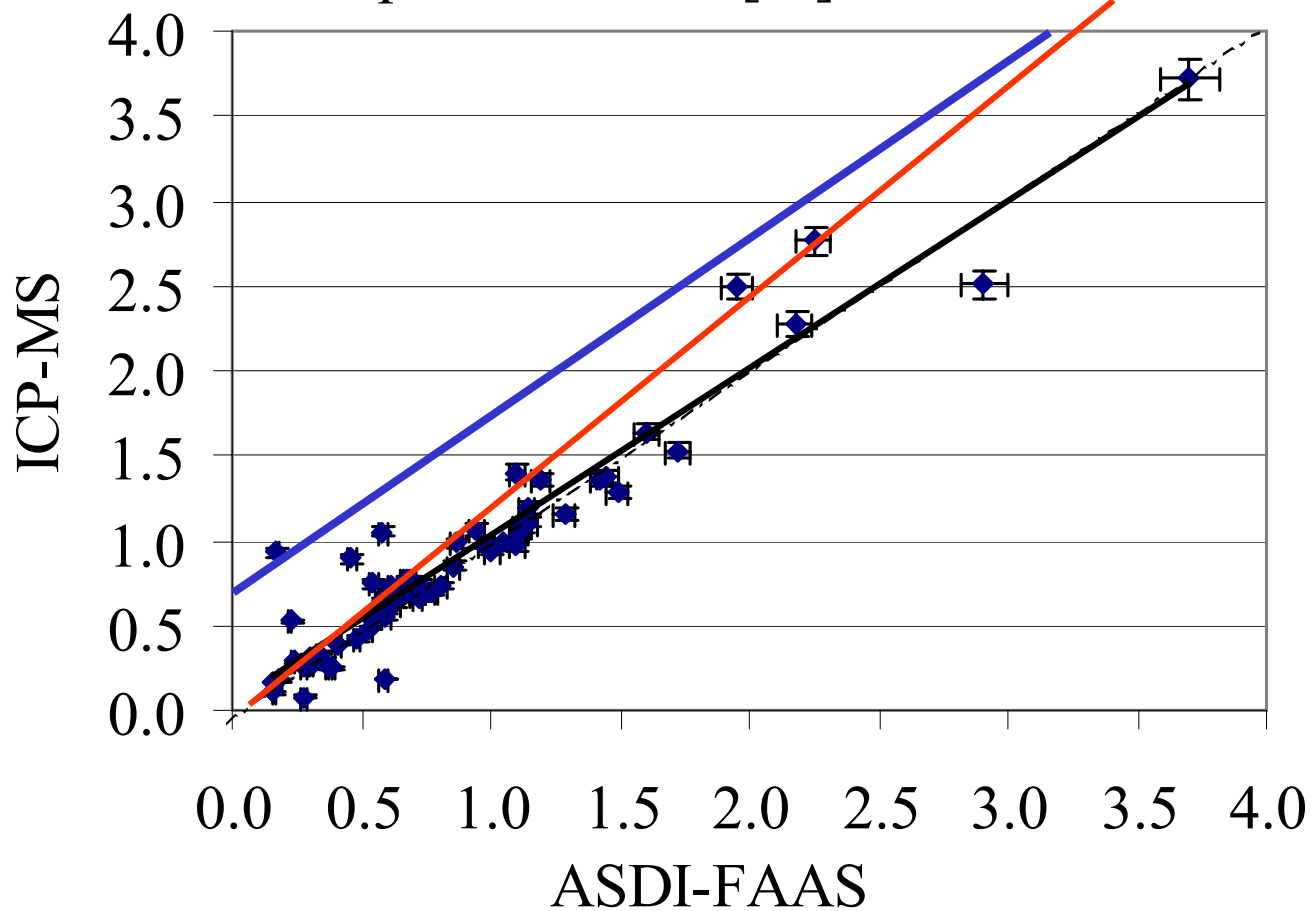


Оценяване на систематична грешка

- Проверка на изчисленията чрез елементарен модел - логичен ли е резултата ?
- **Анализиране на проба с известен състав**
 - Сертифициран Сравнителен Материал CCM.
Standard Reference material SRM
 - Коригиране на калибрационната линия (функция)
- **Анализ на празни “blank” проби**
 - Проверка дали инструмента ще даде - нулев резултат
- **Сравнение с резултати от измервания на същата проба чрез други инструменти или от други лаборатории (ILC; PT)**
 - **ПОМОЩ ОТ ВЪН**
Влияние на процедурата на измерване

ПОСТОЯННА И ПРОМЕНЛИВА ГРЕШКА

Съдържание на Ca[%] в мъхове



ПОСТОЯННА не зависи от
количеството анализит
и
ПРОМЕНЛИВА зависи
(обикновено пропорционално)
от количеството анализит
СИСТЕМАТИЧНА ГРЕШКА..

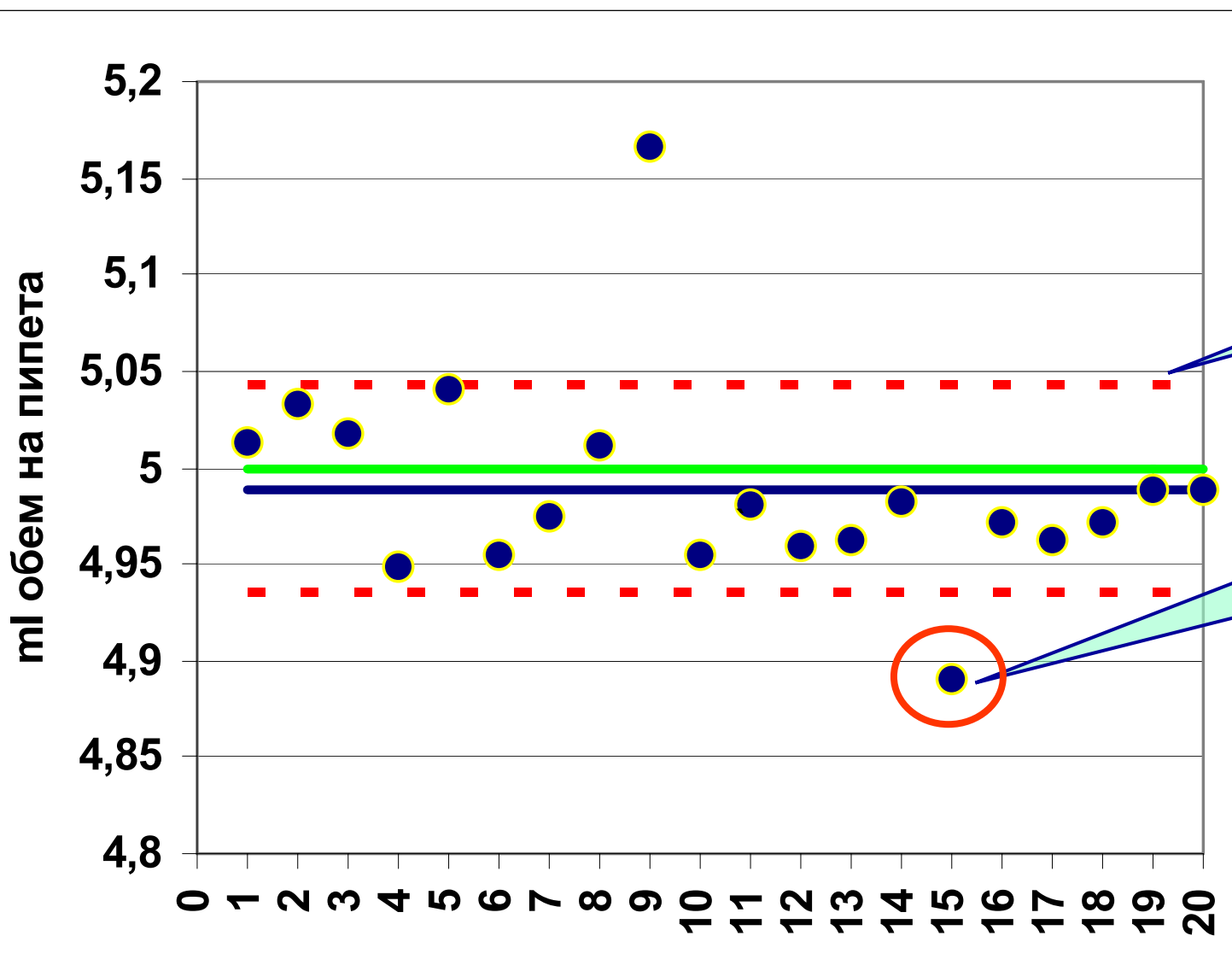
Случайна Грешка



- Възниква от най-често не познаваеми и неконтролируеми източници
- Примери
 - Вариации при калибрирането и отчитането на сигнала от измервателната апаратура
 - Инструменталния шум
- Винаги присъства и **не може** да бъде коригирана.
- Подлежи на статистическа оценка и трябва да бъде коректно обявена.
- **ЗАВИСИ ОТ БРОЯ НА ИЗМЕРВАНИЯТА!**

Можете да я оценявате статистически !

Преценка на грубите грешки - контролни карти



КАК ДА
ОПРЕДЕЛИМ
ИНТЕРВАЛА?

Това беглец
ли е ?



Проверка за бегалци

Тест на Диксон (Dixon's test) – Q test

$$Q = \frac{|suspected - nearst|}{\max - \min}$$

Ако $Q > Q_{tab} \Rightarrow$ **БЕГЛЕЦ**

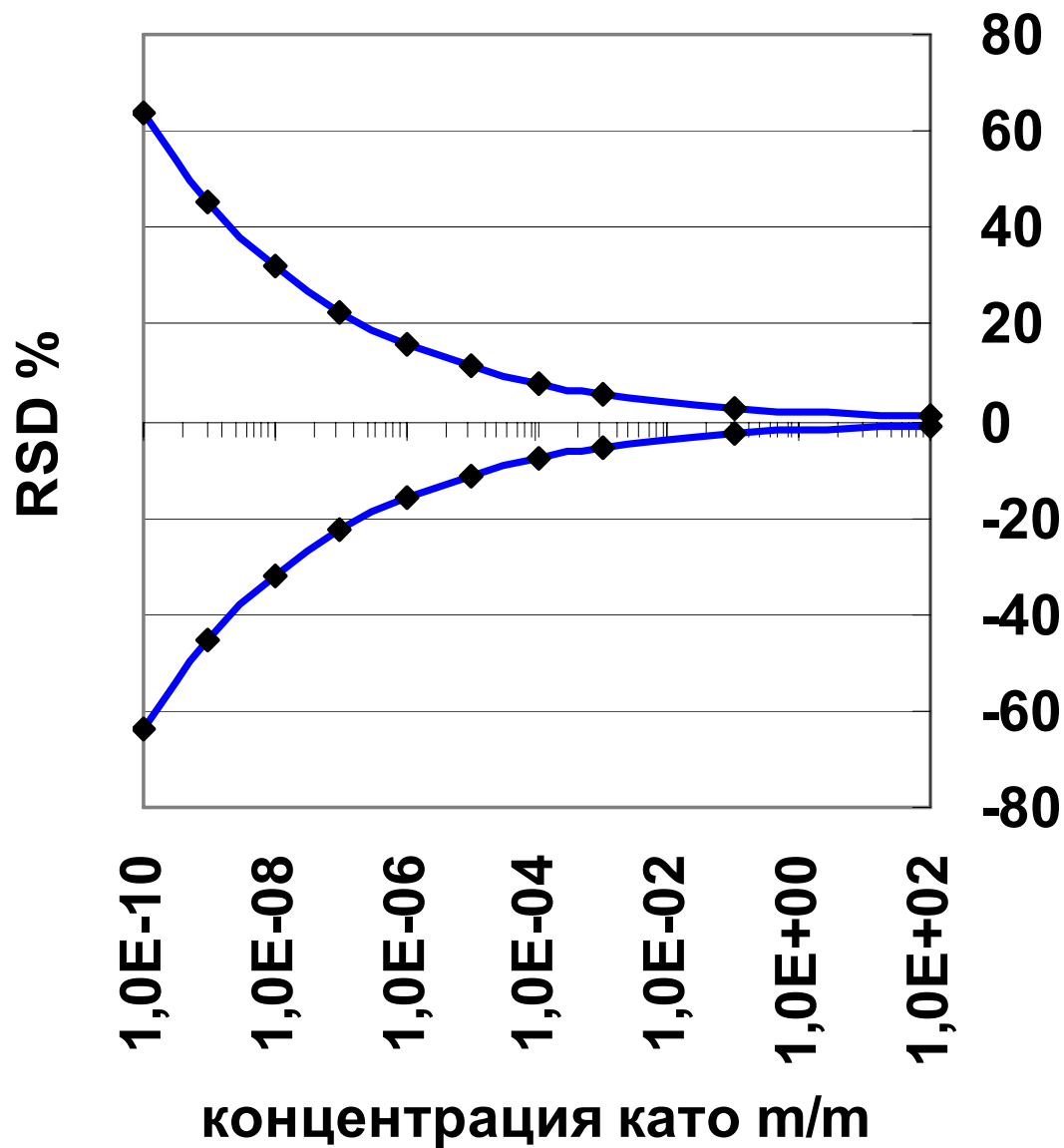
Тест на Груб (Grubbs' test) – G test

$$G = \frac{suspected - \bar{X}}{S}$$

Ако $G > G_{tab} \Rightarrow$ **БЕГЛЕЦ**



Трумпет на Хорвиц



$$RSD = \pm 2^{(1-0,5 \log C)}$$



Междулабораторни сравнения

(Inter-Laboratory Comparison - ILC)

‘Организация, провеждане и оценка на изпитването на едни и същи или подобни обекти от две или повече лаборатории при определени условия’

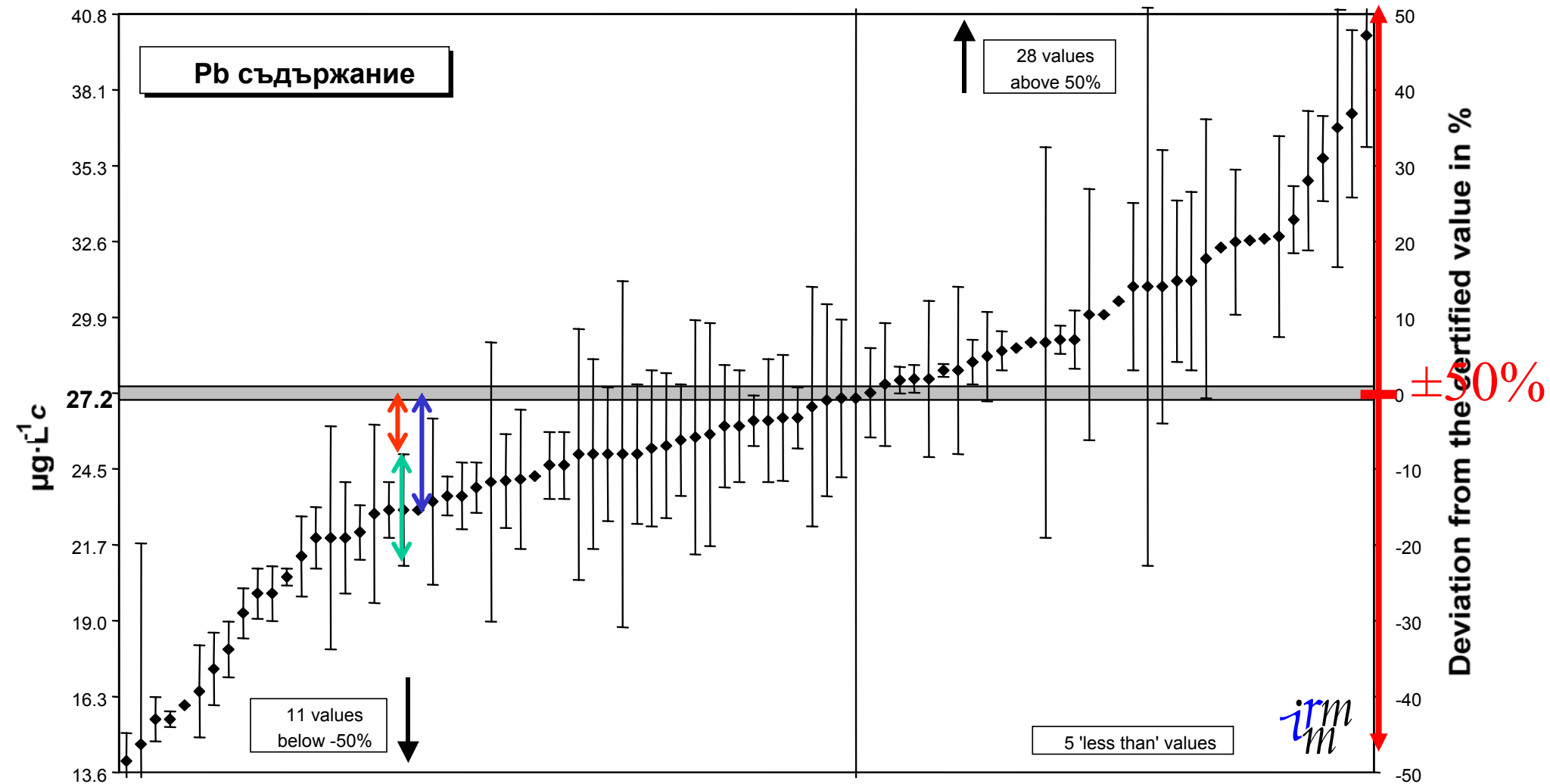
(Лабораторни) **Тестове за компетентност** (Proficiency Testing - PT)

‘Определяне на компетентността на лабораторията посредством междулабораторни сравнителни изпитания’

[ISO/IEC Guide 43:1997]

IMEP- 16: Pb във вино

Сертифицирана стойност : $27.18 \pm 0.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [$U=k\cdot u_c$ ($k=2$)]



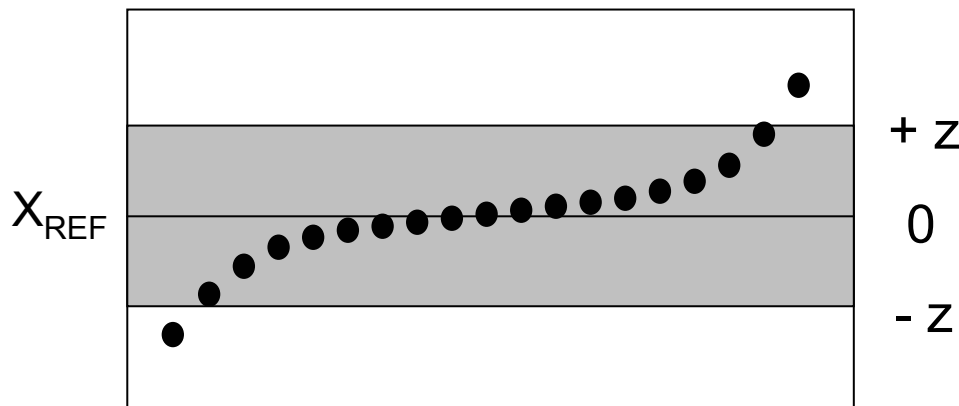
Резултати от всички участници

Индикатори за изпълнението

– Процентна грешка; $\%E = (x_{\text{lab}} - x_{\text{ref}}) / x_{\text{ref}}$

– **Z стойност;** $Z = (x_{\text{lab}} - x_{\text{ref}}) / s$

– E_n -стойност; $E_n = (x_{\text{lab}} - x_{\text{ref}}) / (u_{\text{lab}}^2 + u_{\text{ref}}^2)^{1/2}$



Оценка на изпълнението,

$Z \leq 1$ много добро

$Z \leq 2$ добро

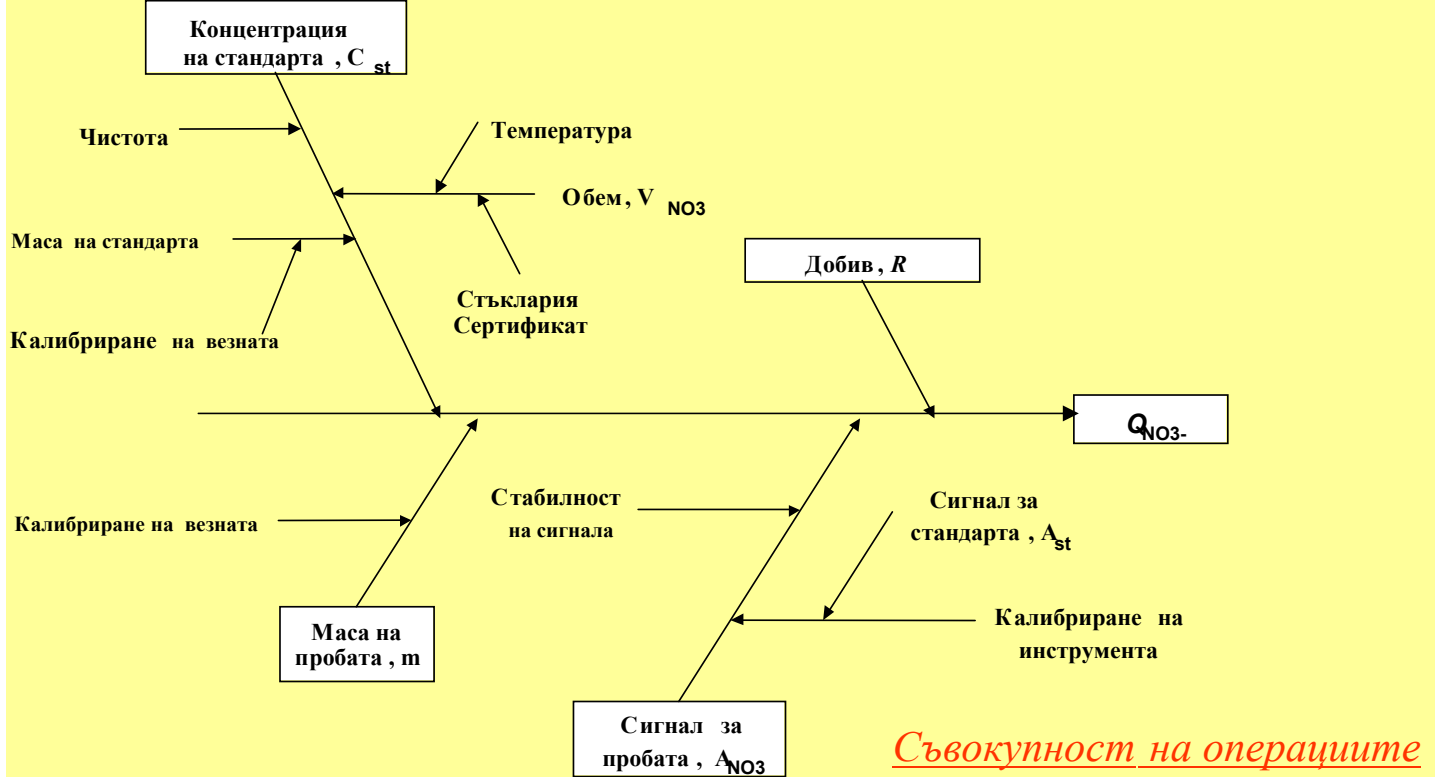
$Z \leq 3$ задоволително

$Z > 3$ незадоволително

преванитивни мерки

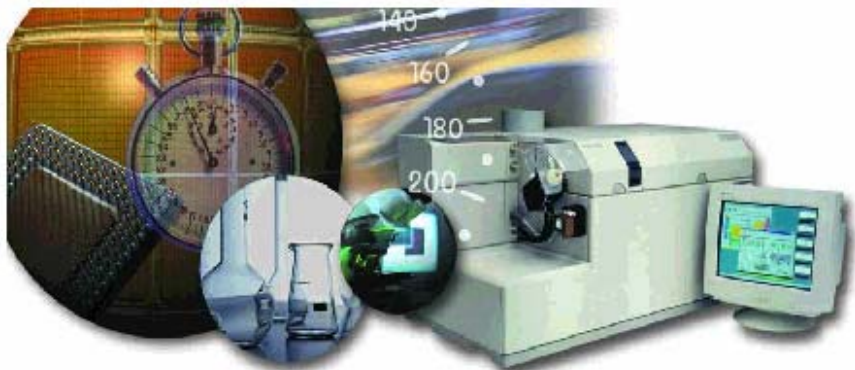
Днес ще разгледаме:

1. Определение за сигнал и шум. Откриване на сигнала.
 - **граница на откриване**; граница на гарантирано откриване; граница на определяне
 - отношение **сигнал/шум** и методи за неговото повишаване
2. **Корелация и регресия**. Зависимост и независимост на две случайни величини
 - коефициент на корелация
 - метод на най-малките квадрати
3. **Калибрация**. калибрационни стандарти - ССМ и еталони, калибрационна права - **чувствителност**; **работна област**; **линеен динамичен диапазон**
граница на откриване и определяне в домейн на измервана величина.
4. **Матричен ефект**. **Мултипликативно** и **адитивно** пречене; дрейф на чувствителността.
Метод на стандартната добавка; **Метод на вътрешния стандарт**
5. **Точност и прецизност** на резултатите от измерване. **Случайна и систематична** грешка. **Относителни** и **абсолютни** грешки. Оценка на точността. Сравнение със ССМ. **Междулабораторни сравнения** и тестове за пригодност
6. Оценка на случайната грешка - **НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ**. **Стандартна, комбинирана и разширена** неопределеност. Изчисляване бюджета на неопределеността.



НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ на резултатите от измерване

БЮДЖЕТ на неопределеност



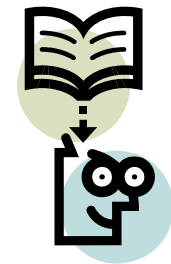
За какво ни е нужна неопределеността?

- Изисква се от ISO 17025 - акредитация.
- Неопределеността на резултата показва метрологичното КАЧЕСТВО на измерванията (*това не е измерване с най-малката достижима неопределеност*).
- Тя подобрява знанието за дадена измервателна процедура.
- Вътре в лабораторията → документира по прозрачен начин измервателната процедура.
- За крайния потребител → дава резултата с приемлива доверителност.
- Позволява да се сравняват резултати.
- Идентифицира главните източници на неопределеност - разкрива способности за подобряване на процедурата
- Показва съответствие с граничните норми (законови или договорени) и спомага за установяване на критерии за приемане (допуск).

⇒ **Вашата най-добра защита при дискусии!**

- ☒ Повтаряне на измерването 2, 10 или 100 пъти не Ви дава необходимата цялостна информация, за да считате че резултатите Ви са надеждни!

ISO Дефиниция за неопределеност uncertainty



‘a parameter associated with the result of a measurement, that characterises the dispersion of the values that could reasonably be attributed to the *measurand*’

“параметър, асоцииран към резултата от измерване, характеризиращ дисперсията на стойностите, които могат да бъдат основателно (разумно) приписани на измерваната величина”

Резултат = стойност ± неопределеност

(5.15 ± 0.36) mg/kg

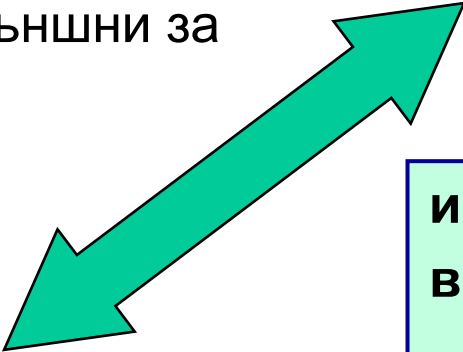
стойността е между 5.51 и 4.79 mg/kg
(т.е. в област, интервал)

полу-интервал

Заявявам

НОВА КОНЦЕПЦИЯ за
неопределеността : включва
оценка на всички елементи на
несигурност - вътрешни и външни за
лабораторията

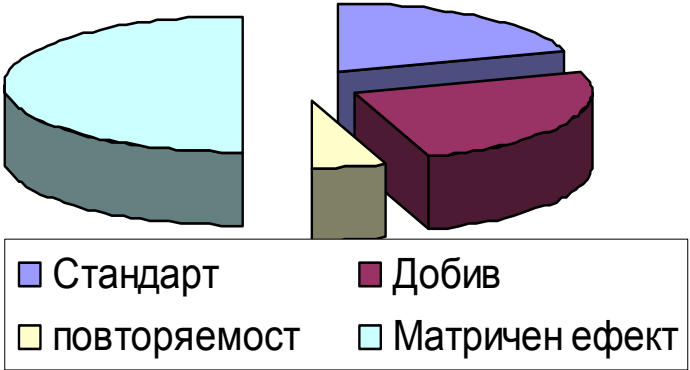
Концентрация на Fe във вино
 $92.3 \pm 4.6 \text{ mmol/L}$
 $5.15 \pm 0.26 \text{ mg/L}$



несигурно твърдение

истинската стойност се намира с
вероятност $P = (1-\alpha)$ в интервала

$$\mu \in \bar{X} \pm \frac{t_{(f, \alpha)}}{\sqrt{N}} \cdot S$$



Доказвам

Открий и Определи

Демонстрирам

ОБЩА НЕОПЕДЕЛЕНОСТ

Всеки **процес** предполага **продукт**

Всеки **продукт** притежава **характеристики** – качества

Всяка **количествено определима** характеристика може да бъде **измерена**

ОБЩАТА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ:

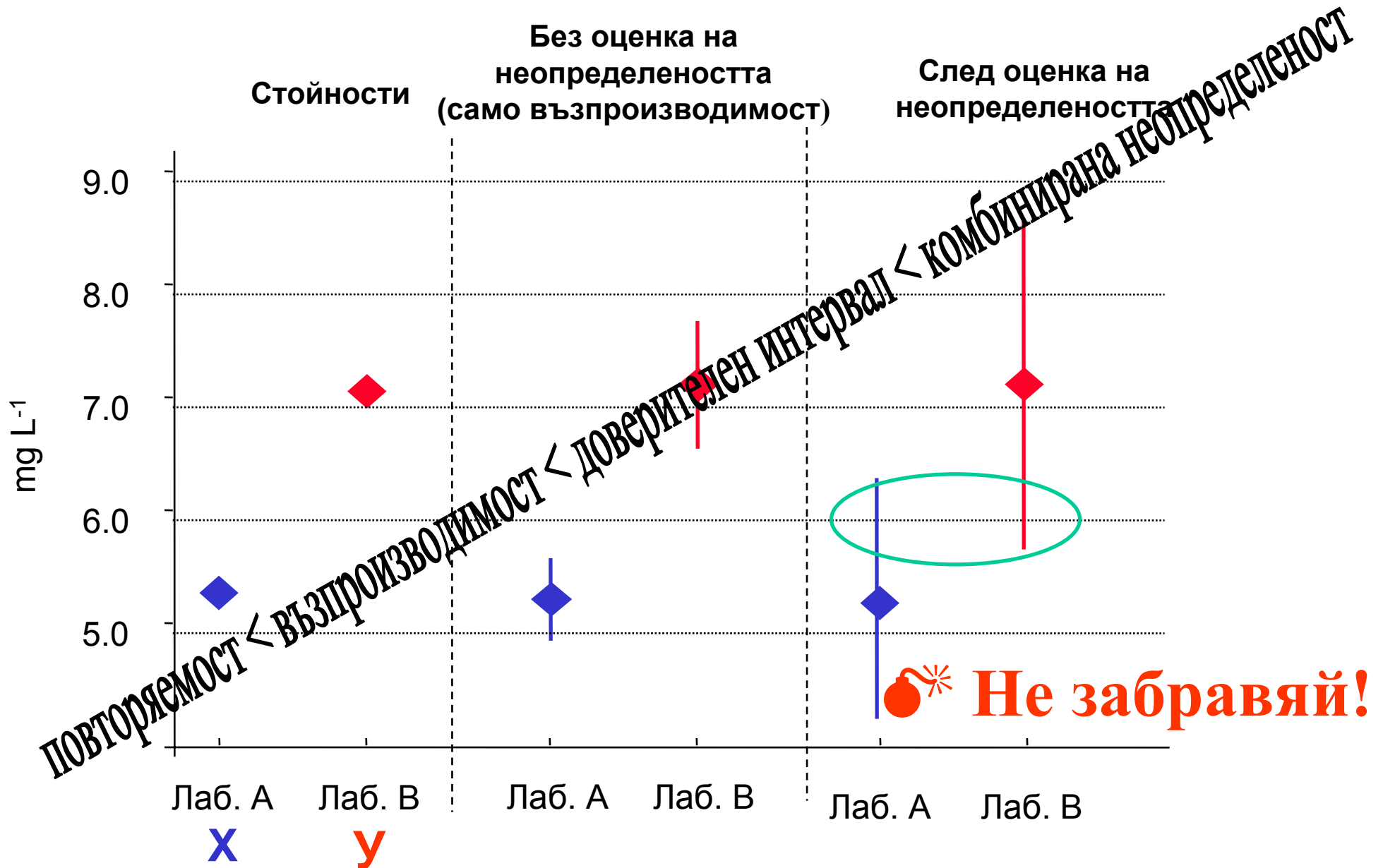
Дисперсията на характеристиките на продукта

+

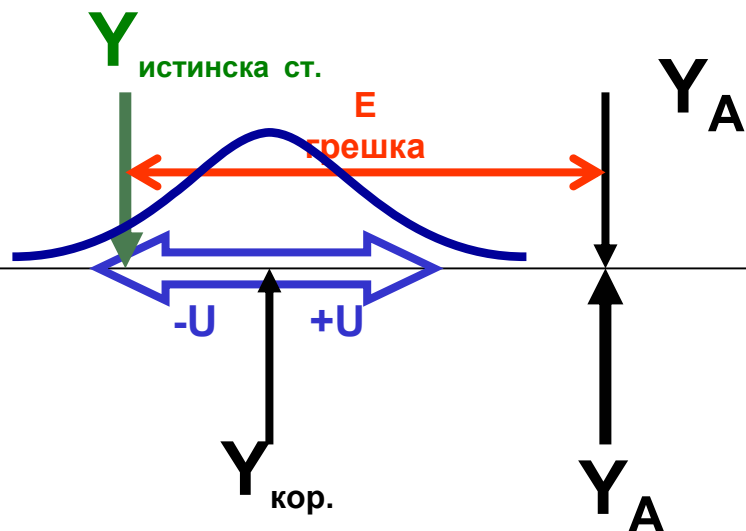
Дисперсията на измервателния процес

= ОБЩА ДИСПЕРСИЯ -> НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ

Различават ли се резултатите?



НОВО в GUM - Разлика между грешка и неопределеност



- GUM е указател за прозрачно, просто и стандартизирано документиране на процедурата на измерване.
- Използвайте оценки на неопределеността, такива като **тип A** (измерени в лабораторията) и **тип B** (други).

ИЗБЯГВАЙТЕ понятията *случайна и систематична грешка* !


Грешка - разлика между резултата от измерване и истинската стойност.

Тя не може да се определи количествено !!!!

- Прилагайте данни за комбинирана и разширена неопределеност.


Видове неопределеност UNCERTAINTY



 Средноквадратична
неопределеност
 u_s (А или В)


Неопределеност на резултат от измерване, изразена като средноквадратично отклонение (стандартно отклонение)

БИВА тип А и тип В

 КОМБИНИРАНА
средноквадратична
неопределеност
 u_c

Средноквадратична неопределеност на резултат от измерване, получен от стойности на известен брой други величини.

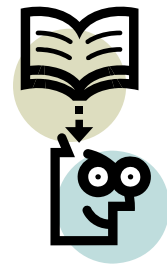
Квадратен корен от сума от членовете които са дисперсиите и ковариациите на тези други величини, претеглени в зависимост от това как влияят на резултата

 РАЗШИРЕНА
неопределеност
 U ($K=2$)

Величина (полуширина) на интервал около резултата от измерване за който може да се очаква, че обхваща голяма част от разпределението на стойностите които биха могли да се припишат на измерваната величина.

Получава се като комбинираната средноквадратична неопределеност се умножи по фактор на покриване K (най-често $K=2$)

Неопределеност “Тип”



Оценяване на неопределеността **ТИП А** :

статистически анализ на серии от наблюдения.

Тип А стандартна неопределеност се измерва от повторими експерименти и нейната количествена мярка е *стандартното отклонение* на измерените резултати.

Оценяване на неопределеността **ТИП В** :

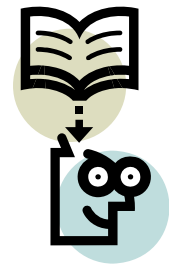
чрез други способности, а не статистически анализ
(*предишни експерименти, литературни данни, информация от производителя*)

[GUM, 1993]

Кога ще оценявате неопределеността на резултатите от измерванията ?

- Когато се въвежда нова процедура във Вашата лаборатория
- Когато се промени критичен фактор в процедурата (инструмент, оператор, ...)
- По време и съвместно с процеса на валидиране
 - ➔ За всеки отделен получен резултат НЕ е нужна индивидуална оценка!

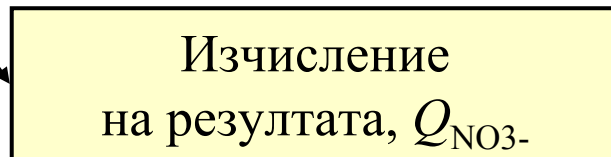
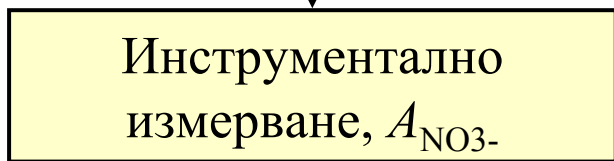
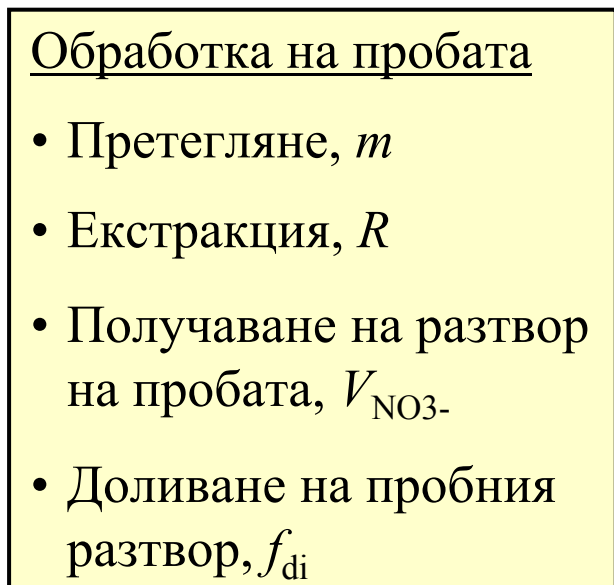
10-те стъпки на GUM последователността



- 1 - Дефиниране на измерваната величина
- 2 - Описание на Моделното уравнение (за процедурата на измерване)
- 3 - Идентифициране на възможните източници на неопределеност
- 4 - Оценяване на всички входящи величини $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_i)$
- 5 - Оценяване на стандартната неопределеност $u_i(X_i)$ (1S)
за всяка от входящите величини $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_i) - S_1, S_2, S_3, \dots, S_j$
- 6 - Изчисляване на стойността на измерваната величина (използвайки моделното уравнение)
- 7 - Изчисляване на комбинираната стандартна неопределеност на резултата $u_c(Y)$
- 8 - Изчисляване на разширената стандартна неопределеност $U(k=2)$ (с избрано k , 2 или 3)
- 9 - Анализ на преносния индекс в неопределеността (МИСЛИ !!)
- 10- Документиране на всички стъпки в Отчет.

Стъпка 1 – Измервана величина

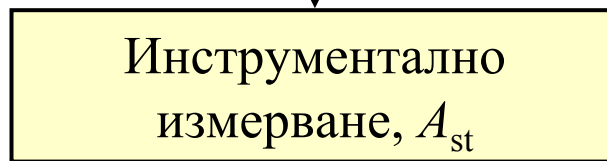
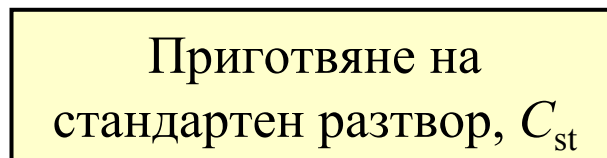
Протокол на експеримента



Измервана величина = конкретната величина, която е обект на измерване

Пример: Определяне на нитрати в растителен материал чрез йонна хроматография

съдържание на NO_3^- в (mg/g)



АНАЛИТ

Стъпка 2 - Уравнение - модел

Моделът на измервателната процедура е функционалната връзка между входните X величини и изходната Y величина (резултат):

$$Y = f (X_1, X_2, \dots, X_n)$$

Изходната величина Y зависи от входните величини X_1, X_2, \dots, X_n :

МОДЕЛЪТ на измерване представлява уравнението, което използвате, за да изчислите Вашия резултат !

Вие вече го имате !

Входни величини (X_i) могат да бъдат величини, чиито стойност и неопределеност са директно определени в конкретното измерване (**Тип А, статистически анализ на серия от наблюдения**) или привнесени към измерването от външни източници (**Тип В, предходни експерименти, литературни данни, информация от производителя**)

Моделно уравнение

$$Q_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$

$Q_{\text{NO}_3^-}$ нитратно съдържание в пробата (mg/g) - Y

C_{st} нитратно съдържание в стандартния разтвор (mg/l) – X_1 тип B

$A_{\text{NO}_3^-}$ интензитет на сигнала (РА) на пробния разтвор X_2 тип A

A_{st} интензитет на сигнала (РА) на стандартния разтвор X_3 тип A

$V_{\text{NO}_3^-}$ обем на разтвора с проба (l) X_4 тип B

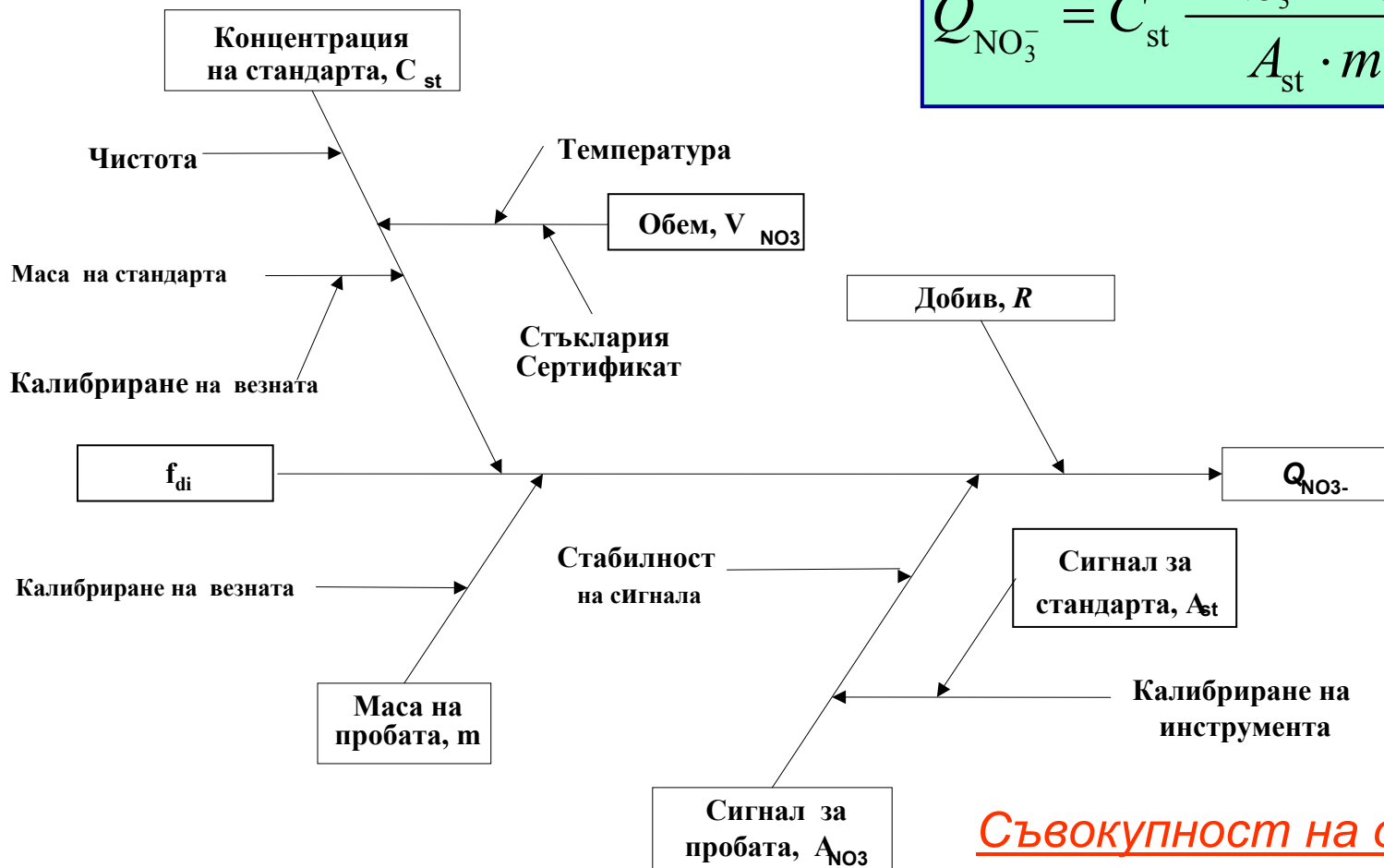
m масата на пробата (g) X_5 тип B

f_{di} фактор на разреждане (безразмерна величина); X_6 тип A

R аналитичен добив (вж. пробоподготовка) X_7 тип B или A

Стъпка 3 - ВЪЗМОЖНИ ИЗТОЧНИЦИ НА неопределеност

$$Q_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$



Съвокупност на операциите

Стъпка 5 - изразяване на стандартна неопределеност

Преди комбиниране всички допринасящи към неопределеността компоненти трябва **да бъдат изразени/превърнати в размерност на стандартна неопределеност.**

Когато наличната размерност е :

- стандартно отклонение : **не се променя**
- доверителен интервал : **превърни в S**
- обявен интервал : **превърни в S**
- разширена неопределеност: **превърни в S**

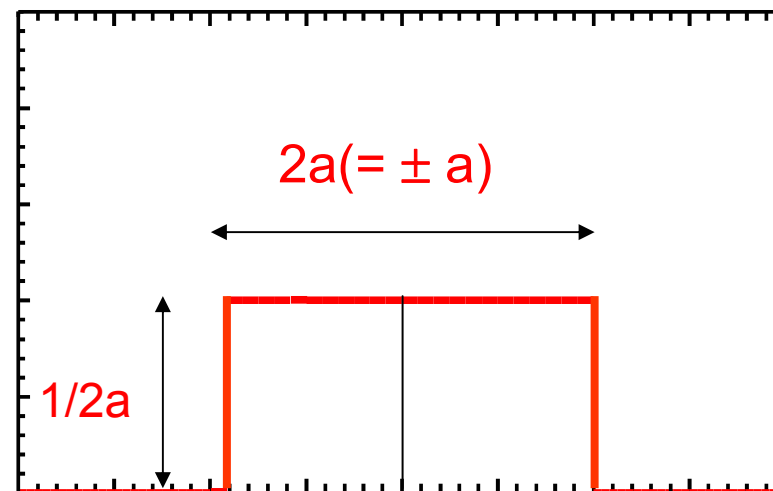
Правоъгълно (равномерно) разпределение

Стойността x е в границите:

$$a_- \dots a_+$$

Очакваната стойност на y е:

$$y = x \pm a$$



Приемано стандартно отклонение:

$$S = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Допуска се, че с равна вероятност стойността може да е разположена където и да е в тези граници

Концентрация на стандарт за калибриране

Чистотата на образец

“Вероятно стойността е някъде в този обхват ($\pm a$);”

Удостоверения (сертификати) или други определения относно границите в които би могла да се намира стойността, без посочване нивото на надеждност (или степените свобода).

Примери:

Концентрацията на стандарт за калибриране е декларирана $1000 \pm 2 \text{ mg/L}$.

Приемайки равномерно разпределение на стойността на концентрацията на стандарта – допускът се превръща в стандартно отклонение:

$$S = u(x) = a / \sqrt{3} = 2 / \sqrt{3} = 1.16 \text{ mg / L}$$

Чистотата на образец Cd указана в сертификат е $99.99 \pm 0.01 \%$ Приемайки модела за правоъгълното разпределение неопределеността на стойността на стандарта е:

$$S = u(x) = a / \sqrt{3} = 0.01 / \sqrt{3} = 0.0058 \%$$

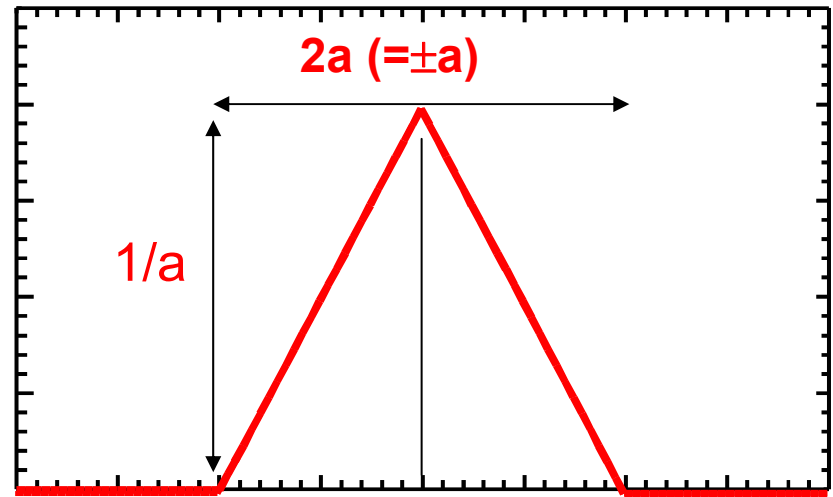
Триъгълно разпределение

Разпределение използвано в случаите когато е направено допускането, че стойностите намиращи се в средата на доверителния интервал са по-вероятни от тези намиращи се в краищата му

$$y = x \pm a$$

Приемано стандартно отклонение:

Напр. обем за мерителна колба



$$S = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

Ако се съмнявате, използвайте равномерно разпределение

Пример за Триъгълно разпределение

Близките до x стойности са по-вероятни от тези разположени в границите на интервала

ПРИМЕР - мерителна колба

Производителят дава обем за мерителна колба от

100 ± 0.1 ml при $T = 20^\circ \text{C}$.

Номиналната стойност е най-вероятна!

Приемайки триъгълно разпределение, неопределеността е:

$$S = u(x) = a / \sqrt{6} = 0.1 / \sqrt{6} = 0.04 \text{ ml}$$

Ако се съмнявате, използвайте равномерно (ПРАВОЪГЪЛНО) разпределение

Стъпка 6 - изчисляване на стойността на измерваната величина

Използвай моделното уравнение за изчисляване на стойността на изходната величина Y ($Q_{\text{NO}_3^-}$)

$$Q_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$

Пример

$$Q_{\text{NO}_3^-} = 0.801 \times \frac{0.0131 \times 0.1000}{0.0232 \times 1.142} \times 10 \times \frac{1}{0.78}$$

$$Q_{\text{NO}_3^-} = 0.508 \text{ mg / g}$$

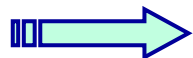
Закон за “Разпределение на неопределеността”

без корелация

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

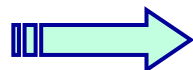
$$u_c(Y) = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 \cdot u_{X_i}^2}$$

$$Y = (X_1 + X_2)$$
$$Y = (X_1 - X_2)$$



$$u_c(Y) = \sqrt{u_{X_1}^2 + u_{X_2}^2}$$

$$Y = (X_1 * X_2)$$
$$Y = (X_1 / X_2)$$



$$\frac{u_{C(Y)}}{Y} = \sqrt{\left(\frac{u_{X_1}}{X_1} \right)^2 + \left(\frac{u_{X_2}}{X_2} \right)^2}$$

Стъпка 7 - Комбинирана стандартна неопределеност

Когато входните величини не корелират помежду си, **комбинираната стандартна неопределеност** се оценява като квадратен корен от обединените дисперсии, съгласно уравнението:

Закон за разпространение на неопределеността,

$$u_c(Y) = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 \cdot (u_{X_i})^2}$$

където

$u_c(Y)$ = комбинирана стандартна неопределеност

u_{X_i} = стандартна неопределеност на всяка от входните величини

**Може да се изчисли с електронна таблица
или чрез специализиран софтуер!**

Комбинирана стандартна неопределеност

$$u_{c,RSu}(Q_{NO_3^-}) = \sqrt{RSu(C_{st})^2 + RSu(A_{NO_3^-})^2 + RSu(A_{st})^2 + RSu(V_{NO_3^-})^2 + RSu(m)^2 + RSu(f_{di})^2 + RSu(R)^2}$$

където $RSu(X_i) = u(X_i)/X_i$ (относителни стандартни неопределености)



$$u_{c,RSu}(Q_{NO_3^-}) = \sqrt{\left(\frac{0.00058}{0.801}\right)^2 + \left(\frac{0.0003}{0.0131}\right)^2 + \left(\frac{0.0006}{0.0232}\right)^2 + \left(\frac{0.0003}{0.1000}\right)^2 + \left(\frac{0.00058}{1.1420}\right)^2 + \left(\frac{0.023}{10.000}\right)^2 + \left(\frac{0.04}{0.78}\right)^2}$$

$$u_c(Q_{NO_3^-}) = u_{c,RSu}(Q_{NO_3^-}) \times Q_{NO_3^-} = 0.032 \text{ mg/g}$$

Стъпка 8 - Разширена неопределеност

Разширената неопределеност U , се получава чрез умножение на комбинираната стандартна неопределеност $u_c(y)$ с фактор на покриване k :

$$U = k * u_c$$

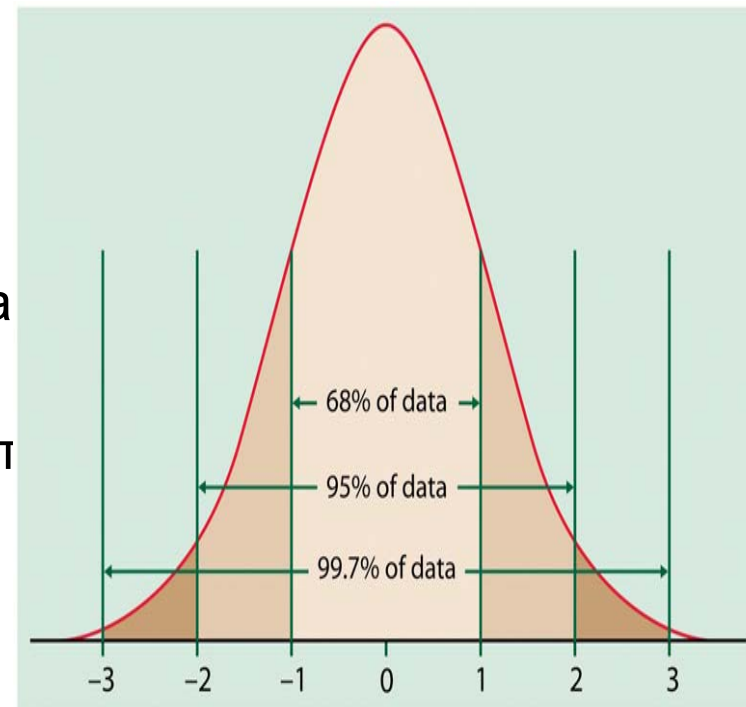
Резултатът се представя като: **Резултат = $y \pm U$ ($k = ??$)**

Например: $Q_{\text{NO}_3^-} = 0.51 \pm 0.06 \text{ mg/g} , k = 2$

- “ y ” е най-добрата оценка за стойността, която може да се отдаде на измерваната величина,
- Интервалът **$[y - U, y + U]$** е областта, която се очаква, че обхваща голяма част от разпределението на стойности, присъщи на измерената величина **в рамките на разумното**.

Стъпка 8 - Разширена неопределеност (2)

- Разширената неопределеност дава по-реалистичен обхват на възможни стойности.
- Обикновено факторът на покриване се избира като **$k = 2$** , представящ покриване на около 95% от вероятните значения, ако разпределението е нормално.

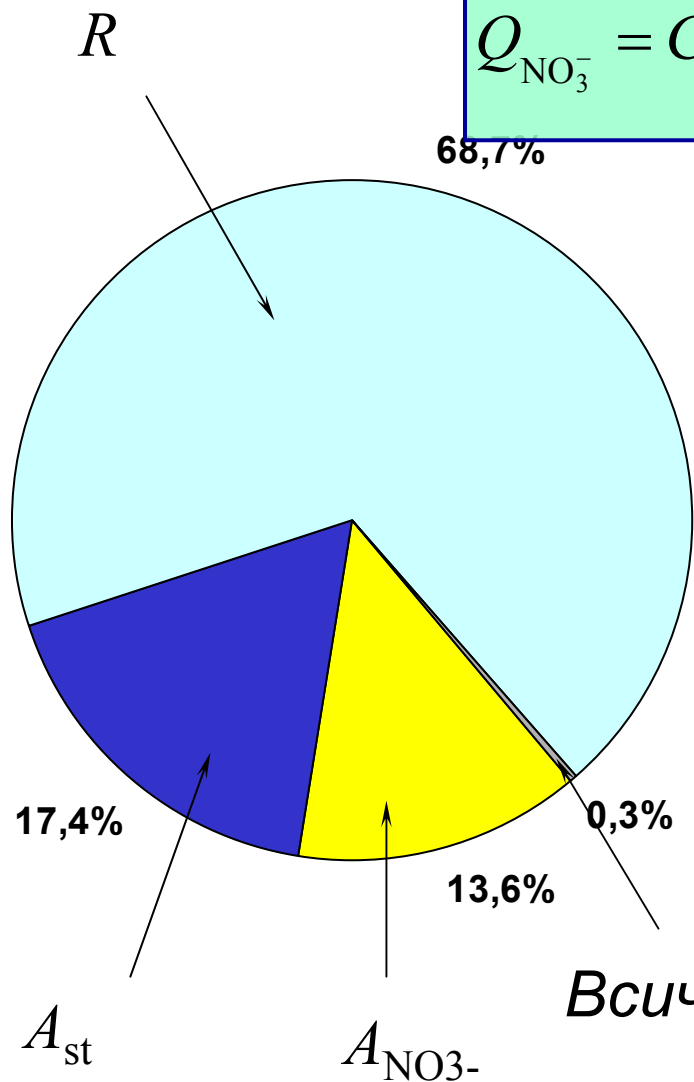


Стандартната неопределеност следва да бъде използвана
вътре в лабораторията
(за прилагане на разпространението на
неопределеността)

Разширената неопределеност касае по-реалистичен обхват
и следва да съпътства резултата за крайния потребител.

Стъпка 9 - Приноси в неопределеността

$$Q_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$



Главни компоненти:

- Тип В? ☹
- Тип А? ☺
- Повторения ?
- Повече работа ?
- Контролни карти ?

Мисли!



Стъпка 10 - отчет на резултатите



$$Q_{NO_3^-} = (0.51 \pm 0.06) \text{ mg/g } (*)$$

(*)

Отчетената неопределеност е разширената неопределеност, изчислена при фактор на покриване = 2, даващ ниво на сигурност от около 95%

Резюме: относно неопределеността

- **Неопределеност оценена** съгласно **GUM**, е обща концепция за оценка на резултатите при измерване за **всички сектори** на измерванията в частност и за химията!
- Тя позволява на аналитика да комбинира предварително придобити знания с такива от наблюденията по логичен и добре дефиниран начин;
- Тя позволява другите (например оценителите) да разберат какво & как са извършени нещата
- Тя не изисква да се измерва с най-малката достижима неопределеност, а с тази която е най-реалистична.
- Концепцията е възприета и призната от международните институции, като националните метрологични институти и BIPM; IUPAC, OIML и акредитационните комитети като EA (БСА) и ILAC; CEN внедрява тези концепции
- **Тя се изисква от ISO 17025 за акредитация**

END

