

Введение в предмет

Математическая обработка
результатов эксперимента

Цель математической обработки результатов эксперимента – это оценка погрешностей химического анализа различной природы.

Задачи:

1. оценка специфики химического анализа как метрологической процедуры.
2. обоснование применения (выбор) статистических методов обработки результатов.
3. планирование и оптимизация физико-химического эксперимента.

- **Метроло́гия** — наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности.
- Предметом метрологии является извлечение количественной информации о свойствах объектов с заданной точностью и достоверностью; нормативная база для этого — метрологические стандарты.
- Метрология состоит из 3 основных разделов:
- **Теоретическая** - Рассматривает общие теоретические проблемы (разработка теории и проблем измерений физических величин, их единиц, методов измерений).
- **Прикладная** - Изучает вопросы практического применения разработок теоретической метрологии. В её ведении находятся все вопросы метрологического обеспечения.
- **Законодательная** - Устанавливает обязательные технические и юридические требования по применению единиц физической величины, методов и средств измерений.

Цели и задачи метрологии

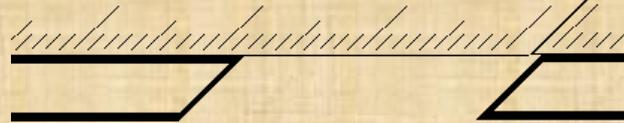
- Создание общей теории измерений;
- образование единиц физических величин и систем единиц;
- разработка и стандартизация методов и средств измерений, методов определения точности измерений, основ обеспечения единства измерений и единообразия средств измерений (так называемая «законодательная метрология»);
- создание эталонов и образцовых средств измерений, поверка мер и средств измерений. Приоритетной подзадачей данного направления является выработка системы эталонов на основе физических констант.

Термины и определения метрологии

- **Единство измерений** — состояние измерений, характеризующееся тем, что их результаты выражаются в узаконенных единицах, размеры которых в установленных пределах равны размерам единиц, воспроизводимым первичными эталонами, а погрешности результатов измерений известны и с заданной вероятностью не выходят за установленные пределы.
- **Физическая величина** — одно из свойств физического объекта, общее в качественном отношении для многих физических объектов, но в количественном отношении индивидуальное для каждого из них.
- **Измерение** — совокупность операций по применению технического средства, хранящего единицу физической величины, обеспечивающих нахождение соотношения измеряемой величины с ее единицей и получения значения этой величины.
- **Средство измерений** — техническое средство, предназначенное для измерений и имеющее нормированные метрологические характеристики воспроизводящие и (или) хранящие единицу величины, размер которой принимается неизменным в пределах установленной погрешности в течение известного интервала времени.
- **Поверка** — совокупность операций, выполняемых в целях подтверждения соответствия средств измерения метрологическим требованиям.
- **Погрешность измерения** — отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины.
- **Погрешность средства измерения** — разность между показанием средства измерений и действительным значением измеряемой физической величины.
- **Точность средства измерений** — характеристика качества средства измерений, отражающая близость его погрешности к нулю.
- **Эталон единицы величины** — техническое средство, предназначенное для передачи, хранения и воспроизведения единицы величины.

Измерение величин

- **Измерение** - это сравнение измеряемой величины с эталоном (или нахождение числового значения физической величины опытным путем с помощью средств измерений). Эталоном является некоторая другая величина (такой же размерности), принимаемая за единицу измерения.
- **Прямое измерение** - это нахождение числового значения физической величины непосредственно средствами измерений. Например, длину - линейкой, атмосферное давление - барометром.



- Сравнение редко осуществляется непосредственным наложением эталона на исследуемый объект, чаще используется какой-либо прибор.
- **Косвенное измерение** - это нахождение числового значения физической величины по формуле, связывающей искомую величину с другими величинами, определяемыми прямыми измерениями.
Например сопротивление проводника определяют по формуле $R=U/I$, где U и I измеряются электроизмерительными приборами.

Целью измерений является определение *истинных значений* постоянной или изменяющейся измеряемой величины.

- **Результатом** как однократных, так и многократных измерений является реализация случайной величины, равной *сумме истинного значения измеряемой величины и погрешности измерений*.
- Измерение можно считать законченным, если полностью определено не только значение

Особенности измерений в ХИМИИ

- Химическая метрология – раздел аналитической химии, изучающий общие вопросы, связанные с измерением, обработкой и интерпретацией результатов химического анализа.

$$c=n/V$$

содержание

Прямые непосредственные измерения химических величин невозможны!

- Практически любая физическая величина (механическая, оптическая, электрическая и т.д.) при определенных условиях может быть связана с содержанием вещества и быть использована для его определения.

$$A = I \varepsilon$$
$$C$$

- **Аналитический сигнал** – это величина физического свойства анализируемого объекта, функционально связанная с определяемым

Запись результатов анализа

Значащие цифры

- Значащими называют все достоверные цифры плюс первая из недостоверных.
- Т.О. все результаты измерений следует округлять до первой недостоверной цифры.

Округление проводят после всех арифметических действий!

Значимость нуля

- 1. 0 **НЕ** значим в начале числа всегда (0,00**3**)
- 2. 0 значим – внутри числа (0,**208**)
-- после запятой в десятичной дроби (**300,0**)

При сложении, вычитании, умножении и делении значимость цифр в результате определяется значимостью числа с наименьшим количеством десятичных знаков

$$50,2+5+0,65=55,85=56$$

$$4*10^{-5}+3,00*10^{-2}+1,5*10^{-4}=0,004*10^{-2}+3,00*10^{-2}+0,015*10^{-2}=3,019*10^{-2}=3,02*10^{-2}$$

$$1,5*2,35=3,525=3,5$$

При логарифмировании
 $\lg(5,68*10^{-4})=-3,246$

$$\lg(1*10^{-2})=-2,0$$

$$\lg(1,0*10^{-2})=-2,00$$

Погрешности (ошибки)

Результат любого измерения приближенный. Неопределенность в измерении характеризуется погрешностью.

Погрешность - отклонение измеренного значения физической величины от ее истинного значения.

Классификация погрешностей

По способу
выражения

- абсолютные
- относительные

По сравнению с
истинным значением

- Положительные (завышают результат)
- Отрицательные (занижают результат)

По связи с
измеряемой
величиной

- Постоянные (НЕ зависят от значения измеряемой величины)
- Пропорциональные (зависят от значения измеряемой величины)

По типу измерений

- Погрешности прямых измерений
- Погрешности косвенных измерений

По отношению к
числу измерений

- Погрешность единичного определения
- Погрешность среднего значения
- Серийная или «генерализованная» погрешность

По источникам
происхождения

- Погрешности пробоотбора
- Ошибки метода
- Погрешности измерений

По характеру причин,
которые их вызывают

- Систематические
- Случайные
- Промахи

Абсолютные и относительные погрешности

Абсолютная погрешность – это отклонение результата анализа от истинного (или среднего) значения.

Абсолютная погрешность измеряется в тех же единицах, что и определяемая величина.

$$\Delta_x = x_i - x_{\text{ист}}$$

$$x_i - \Delta x < x_{\text{ист}} < x_i + \Delta x$$

$$\Delta_x = x_i - \bar{x}$$

$$x_i - \Delta x < \bar{x} <$$

Относительная погрешность – это отношение абсолютной погрешности к истинному (среднему) значению измеряемой величины

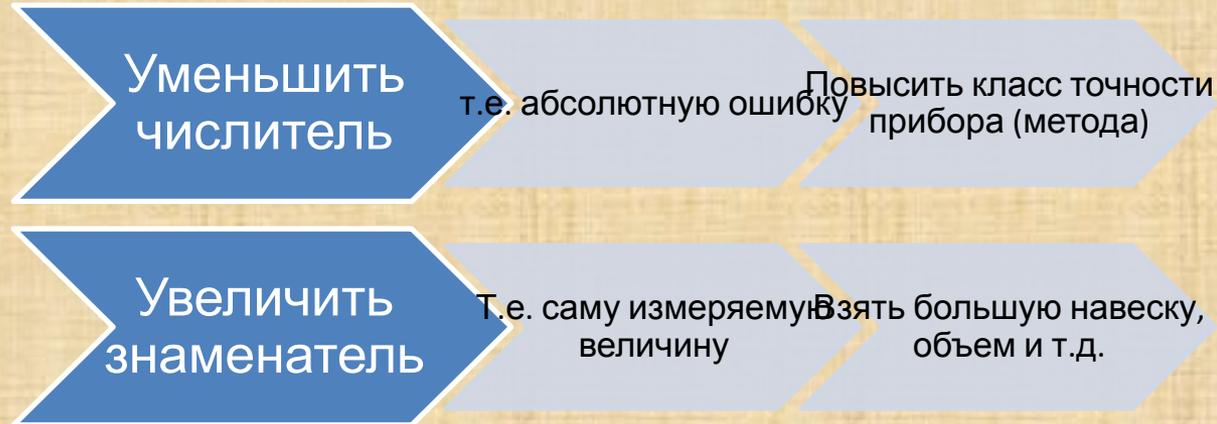
$$\varepsilon = \Delta x / x_{\text{ист}}$$

$$\varepsilon = \Delta x / x_{\text{ист}} * 100\%$$

Основная задача – снизить относительную погрешность

$$\Delta_x = x_i - x_{\text{ист}}$$

$$\varepsilon = \Delta x / x_{\text{ист}} * 100\%$$



- Возможна корреляции абсолютной ошибки и массы определяемого компонента



Источники погрешностей

Погрешности пробоотбора

- для однородных сред (жидких и газовых) проблем нет.
- для неоднородных сред необходимы предварительные исследования, так для анализа руд в породе учитывается плотность руды, пустой породы и пробы, размер частиц (куб) и приблизительное содержание металла в пробе.
- Изменение состава пробы при хранении

Подготовка пробы для анализа

- Неполнота разделения, концентрирования, химического превращения
- Взаимное влияние, матричные эффекты

Погрешности материалов и оборудования

- Точность посуды и приборов
- Чистота используемых реактивов, стандартных образцов, аттестованных смесей

Вариации параметров окружающей среды

Действие оператора (химика-аналитика)

- Некорректность используемых градуировочных графиков (физических и химических законов)
- Индивидуальные особенности зрения
- Неправильность записи результатов в лабораторный журнал
- Неправильность трактовки и обработки результатов

Ошибки измерения

Случайные эффекты

Средства измерения	Предел измерения	Цена деления	Допустимая погрешность
линейка ученическая	до 50 см	1 мм	1 мм
линейка демонстрационная	100 см	1 см	0.5 см
лента измерительная	150 см	0.5 см	0.5 см
мензурка	до 250 мл	1 мл	1 мл
гири 10,20, 50 мг			1 мг
гири 100,200 мг			2 мг
гири 500 мг			3 мг
гири 1 г			4 мг
гири 2 г			6 мг
гири 5 г			8 мг
гири 10 г			12 мг
гири 20 г			20 мг
гири 50 г			30 мг
гири 100 г			40 мг
штангенциркуль	150 мм	0.1 мм	0.05 мм
микрометр	25 мм	0.01 мм	0.005 мм
динамометр	4 Н	0.1 Н	0.05 Н
весы учебные	200 г		0.1 г
Секундомер	0-30 мин	0.2 с	1с за 30 мин
барометр-анероид	720-780 мм рт.ст.	1 мм рт.ст	3 мм рт.ст
термометр лабораторный	0-100 градусов С	1 градус	1 градус
амперметр школьный	2 А	0.1 А	0.08 А
вольтметр школьный	6 В	0.2 В	0.16 В

Систематические погрешности

- **Систематические погрешности** - это погрешности вызываемые известными причинами или причинами, которые можно установить при детальном рассмотрении процедуры химического анализа.
- **Систематические погрешности** - это погрешности остающиеся постоянными или монотонно меняющиеся при многократных измерениях одной и той же величины в одних и тех же условиях.
- **Систематические погрешности** - это погрешности, соответствующие отклонению измеренного значения от истинного значения физической величины всегда в одну сторону (повышения или занижения).
- Систематические погрешности могут быть положительными и отрицательными и компенсировать друг друга.

Например:

П. пипетки положительная	(+0,1 см ³)
П. индикатора отрицательная	(-0,4 см ³)
Суммарная погрешность	$0,1+(-0,4)=-0,3$ см ³

Систематические погрешности делают анализ НЕВЕРНЫМ!

Классификация систематических погрешностей

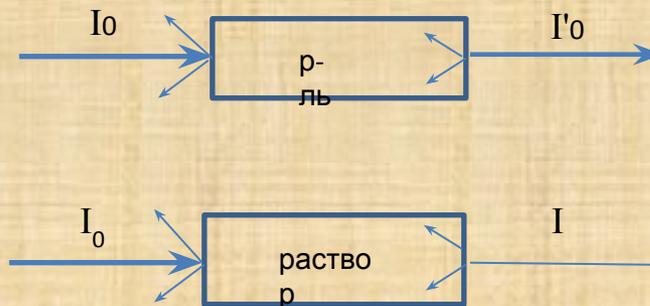
Систематические погрешности I типа известной природы, значения которых могут быть рассчитаны и учтены путем введения соответствующей поправки (например, температурные зависимости физических величин).

Систематические погрешности II типа – инструментальная, реактивная, эталонная, методическая.

Систематические погрешности III типа – систематические погрешности которые не известны экспериментатору, их выявляют в результате последовательного исключения всех известных погрешностей.

Способы выявления и устранения систематических погрешностей

- Изменение массы анализируемого образца;
 - Применение стандартных добавок;
 - Способ «введено-найдено»;
 - Использование государственных стандартных образцов (ГСО).
- **Релятивизация** – проведение измерения относительно некоторого другого объекта, т.е. рассмотрение разности измерений, при которой систематическая ошибка может быть устранена (измерение относительно холостой пробы).



- **Рандомизация** – прием, переводящий систематические погрешности в разряд случайных, когда вместо одного явления (прибора, процесса, метода, исполнителя анализа) рассматривается спектр однотипных явлений (серия приборов, процессов, методов, коллективов испытателей).

Случайные погрешности

- **Случайные погрешности** – это погрешности не имеющие видимой причины.
- **Случайные погрешности** – это погрешности, изменяющиеся случайным образом при многократных измерениях одной и той же величины в одних и тех же условиях.
- **Случайные погрешности** вызываются большим числом неконтролируемых причин, влияющих на процесс измерения, при этом индивидуальное рассмотрение каждой из них не имеет смысла.
- Случайные погрешности непостоянны по знаку и величине.

Случайные погрешности делают результаты анализа НЕТОЧНЫМИ!

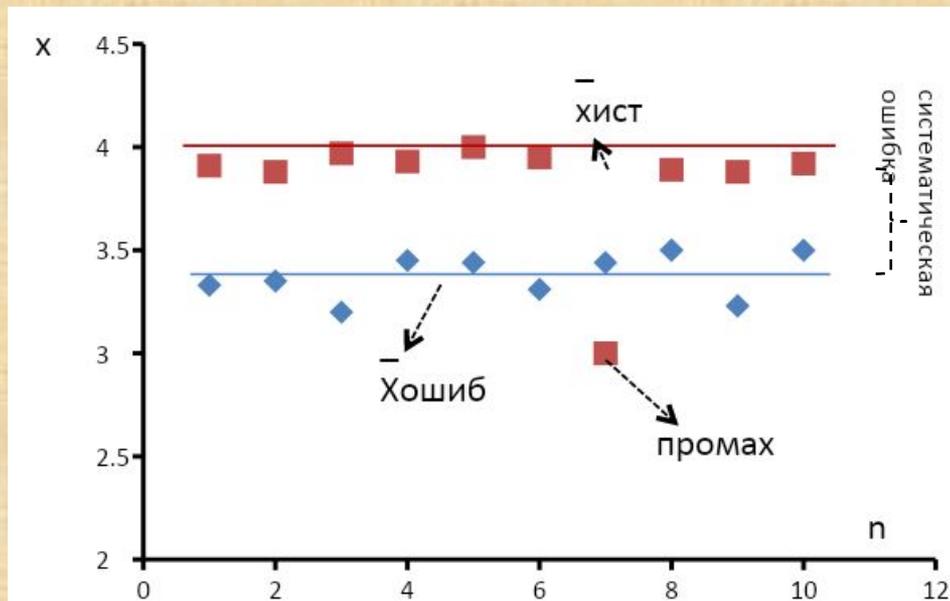
Оценка случайных погрешностей производится методами математической статистики.

Прوماхи

- **Прوماхи** – явные агрехи анализа, допущенные из-за небрежности или некомпетентности аналитика.

Например: неправильная запись результатов в лабораторный журнал, использование градуированной пипетки как пипетки на выливание и др..

Промех резко искажает результаты анализа, обычно легко обнаруживается и устраняется!



Метрологические характеристики анализа

- **Точность** – степень близости результата к истинному значению (или в его отсутствии принятому опорному значению).
- **Правильность** - степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичного анализа, к истинному (или в его отсутствие принятому опорному значению).

Характеризует **систематическую** погрешность

- **Прецизионность** - Степень близости друг к другу результатов единичного анализа (результатов анализа), полученных в конкретных регламентированных условиях

Характеризует **случайную** погрешность

$$X = X + D + \Delta$$

- **Повторяемость** - Прецизионность в условиях повторяемости - условия, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (результаты параллельных определений).
- **Воспроизводимость** - Прецизионность в условиях воспроизводимости - условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды, экземпляры средств измерений одного типа, разные лаборатории).
- **Внутрилабораторная прецизионность** - прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах при вариации различных факторов (время, аналитики, реактивы и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

Истинное значение чаще всего неизвестно

Принятое опорное значение - значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения.

В качестве опорного значения могут быть приняты:

- а) теоретическое или научно установленное значение;
- б) аттестованное значение стандартного образца;
- в) аттестованное значение аттестованной смеси;
- г) математическое ожидание измеряемой характеристики, т.е. среднее значение заданной совокупности результатов анализа - лишь в том случае, когда а), б) и в) недоступны.

Среднее (среднеарифметическое) значение

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

- Для вычисления требуются не менее 3-х результатов
- Нельзя отбрасывать самое высокое и самое низкое значение
- Расчет не имеет смысла, если ось абсцисс нелинейна и имеет «тренд»
- При сильно разбросанных результатах плохо представляет ряд измерений

Математическое ожидание равно среднему значению для равновероятных событий

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

Серединное значение (медиана) – серединное значение числового ряда результатов измерений, выстроенных по нарастанию

Если n нечет, то $\tilde{x} = \text{среднему члену}$
Если n чет, то $\tilde{x} = (x_4 + x_5)/2$

Медиана нечувствительна к крайним результатам
Подходит для небольших выборок