А.П. Беляев

Физическая и коллоидная химия

Практикум обработки экспериментальных результатов

Учебное пособие

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ДПО «Российская медицинская академия последипломного образования» Минздрава России в качестве учебного пособия для студентов, изучающих физическую и коллоидную химию в соответствии с государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по специальности «Фармация».

Регистрационный номер рецензии 089 от 24 марта 2015 года ФГАУ «Федеральный институт развития образования»

Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2015

Глава 2
ПРАВИЛА ОЦЕНКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОШИБОК ИЗМЕРЕНИЙ

Погрешность результата исследования определяет так называемую точность. *Точность* — это собирательная характеристика метода или методики. Она включает правильность и воспроизводимость. Количественно ее выражают через величину ошибки (погрешность).

Все погрешности результатов анализа в теории ошибок принято классифицировать на две категории: систематические и случайные.

Систематические ошибки

Под *систематическими ошибками* обычно подразумевают погрешности, которые практически не изменяются во время опыта. Источниками систематических ошибок могут быть:

- инструментальные ошибки (погрешности измерений, вносимые приборами и инструментами);
- ошибки, вносимые влиянием внешней среды;
- субъективные ошибки, т. е. ошибки, вносимые особенностями личности экспериментатора;
- ошибки методики, т. е. ошибки, вносимые теорией, использованной для построения методики.

Систематические ошибки обусловлены спецификой опыта, поэтому специальной теории для их выявления и обработки не существует. Экспериментатор в каждом конкретном случае сам должен найти источник систематических ошибок и попытаться его устранить. Если устранить систематические погрешности нет возможности, а источник их выявлен, то возможна приближенная оценка систематической ошибки. Конкретный способ оценки в каждом случае индивидуален. Некоторые из способов будут рассмотрены ниже.

Случайные ошибки

Под *случайными ошибками* подразумевают ошибки, вызванные статистическим характером самого процесса измерения. Величина этих ошибок зависит от числа опытов. Чем больше число опытов, тем меньше случайная ошибка. Для оценки величины случайной ошибки используют методы, разработанные математической статистикой для случайных величин. И поэтому далее перейдем к рассмотрению характеристик случайных величин. Однако, прежде чем их рассматривать, приведем определения понятий воспроизводимости и правильности, с которыми, как было сказано выше, связывают понятие точности.

Воспроизводимостью принято называть степень близости друг к другу единичных результатов исследования. В отдельных случаях наряду с понятием воспроизводимости используют понятие *сходимости*. В этом случае под первым понимают близость результатов, полученных разными методами, а под вторым — близость результатов при параллельных исследованиях.

Правильностью принято называть близость к нулю систематической погрешности.

2.2. ВАЖНЕЙШИЕ ПОНЯТИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛУЧАЙНЫХ ВЕЛИЧИН

Важнейшими характеристиками случайных величин являются:

- *наиболее вероятное значение* случайной величины, т. е. число, вокруг которого группируются возможные значения случайной величины;
- *рассеяние* возможных значений случайной величины вокруг наиболее вероятного значения.

Прежде чем рассматривать способы оценки этих характеристик, необходимо коротко остановиться на понятиях, используемых математической статистикой для этих целей.

Генеральные и выборочные характеристики случайной величины

Статистические законы, используемые для описания поведения случайной величины, вообще говоря, имеют место лишь для больших чисел. Однако в подавляющем числе экспериментов приходится иметь дело с ограниченным числом опытов. Результаты же, рассчитанные по небольшому числу опытов, могут не совпадать с результатами, вычисленными по большому числу наблюдений, выполненных в тех же условиях. И поэтому, чтобы провести различие между характеристиками случайной величины, вычисленными по ограниченному числу опытов, с характеристиками той же величины, вычисленной при большом числе наблюдений, вводят понятия выборки и генеральной совокупности.

Генеральная совокупность — это совокупность всех мыслимых значений, которые может принимать случайная величина при данных условиях наблюдения.

Выборка — это совокупность значений, полученных в результате ограниченного числа наблюдений случайной величины.

В соответствии с введенным разделением различают генеральные и выборочные характеристики случайной величины.

Математическое ожидание случайной величины

Математическое ожидание случайной величины — это наиболее вероятное ее значение. Математическое ожидание выражает усреднение функции случайной величины при помощи закона распределения аргумента. В соответствии с этим математическое ожидание можно определить как сумму произведений всех возможных значений случайной величины на вероятности обладания случайной величиной этими значениями.

Генеральное среднее случайной величины

Среднее значение случайной величины для генеральной совокупности определяется как математическое ожидание случайной величины.

Выборочное среднее случайной величины (среднее)

Выборочное среднее случайной величины x есть среднее значение результатов наблюдений x_1, x_2, ..., x_n, т. е.

$$\overline{x} = \frac{x_1 + x_2 + \ldots + x_n}{n} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i. \tag{2.1}$$

Выборочное среднее случайной величины называют также *средним арифметическим.*

Генеральная дисперсия случайной величины

Генеральной дисперсией случайной величины σ^2 называется математическое ожидание квадратов отклонений случайной величины от своего математического ожидания.

Выборочная дисперсия случайной величины

Выборочную дисперсию n результатов наблюдений величины x определяют выражением

$$s^2(x)=\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2. \tag{2.2}$$

Обратим внимание на знаменатель в формуле (2.2). Здесь в отличие от определения среднего арифметического фигурирует $(n-1)$ вместо n. Это обусловлено тем, что в определении (2.2) вместо математического ожидания фигурирует среднее арифметическое. Можно показать, что замена подобного рода уменьшает сумму квадратов отклонений и для того, чтобы математическое ожидание величины $s^2(x)$ было равно генеральной дисперсии $\sigma^2(x)$, необходимо уменьшить знаменатель, а именно вместо n использовать $(n-1)$.

Для того чтобы всякий раз не проводить подобных рассуждений при определении некоторых *выборочных* характеристик, в математической статистике введено понятие о степенях свободы.

Число степеней свободы выборочной характеристики определяется как полное число независимых наблюдений за вычетом числа связей, которые накладываются на результаты отдельных наблюдений при вычислении той или иной характеристики системы.

Основные свойства дисперсии

1. Если c — постоянное число, то

$$\sigma^2(c)=0; \tag{2.3}$$

$$\sigma^2(cx)=c^2\sigma^2(x). \tag{2.4}$$

2. Если случайная величина x является алгебраической суммой n независимых случайных величин x_i, то дисперсия суммы равна сумме дисперсий слагаемых:

$$\sigma^2(x)=\sigma^2(x_1)+\sigma^2(x_2)+\ldots+\sigma^2(x_n). \tag{2.5}$$

3. Если случайная величина y является некоторой нелинейной функцией n независимых случайных величин x_i

$$y = f(x_1, x_2, \ldots, x_n),$$

которая мало изменяется в небольших интервалах изменения x_i, то для вычисления дисперсии $\sigma^2(y)$ можно воспользоваться приближенной формулой:

$$\sigma^2(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 \sigma^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 \sigma^2(x_2) + \ldots + \left(\frac{\partial f}{x_n}\right)^2 \sigma^2(x_n). \qquad (2.6)$$

Доверительная вероятность и доверительный интервал

Поскольку при проведении эксперимента исследователь не может получить точного значения анализируемой величины, он вынужден довольствоваться интервалом наиболее вероятных значений этой величины. Указанный интервал будет зависеть от того, что конкретно исследователь будет подразумевать под «наиболее вероятными значениями». Другими словами — от того, какие конкретные значения вероятности будут считаться наиболее вероятными, а какие нет. В связи с этим перед обработкой экспериментальных данных аналитик должен задать конкретное значение вероятности, выделяющее из всех экспериментальных данных те, которые будут в дальнейшем рассматриваться как наиболее вероятные.

Конкретное значение вероятности, принятое экспериментатором для выделения наиболее вероятных значений измеряемой величины из всех мыслимых ее значений, получило название *доверительной вероятности*.

Для каждой доверительной вероятности «набор» наиболее вероятных значений анализируемой величины (интервал значений) будет своим. Этот интервал значений получил название доверительного интервала. *Доверительным интервалом* называется интервал значений измеряемой величины, являющихся наиболее вероятными при выбранной доверительной вероятности.

Статистическая гипотеза и ее проверка

При обработке экспериментальных результатов часто возникает необходимость на основе полученных данных ответить на вопрос, подчиняется ли та или иная исследуемая величина определенному закону распределения.