Politechnika Wrocławska

Cyfry znaczące i zaokrąglenia

mgr. inż. Dominik Terefinko

Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej

PN: 13:15-15:00

dominik.terefinko@pwr.edu.pl

Ogólnie, o kursie Metrologia i walidacja w analityce.

- Obecność na ćwiczeniach - frekwencja
- Warunki zaliczenia, wybór:
  a) Kolokwium całościowe - termin do ustalenia.
  b) Podział materiału na dwie części, z których będą kartkówki.
- Motywacja: **pozytywna ocena z ćwiczeń, przepisana na wykład**
- Cel kursu:
  - poznanie podstawowych pojęć metrologii i sposobów walidacji,
  - poznanie podstawowych metod statystycznych.
- Wymagania:
  - posiadanie kalkulatora,
  - aktywny udział w zajęciach,
  - praca własna.

@chemia.analityczna

To chyba niezbyt skomplikowane?

Metrologia-teoria

- Nauka dotycząca sposobów dokonywania pomiarów oraz zasad interpretacji uzyskanych wyników:
  - Dobra praktyka laboratoryjna
  - Precyzja i dokładność uzyskiwanych wyników
  - Spójność pomiarów chemicznych
  - Walidacja procedur analitycznych
  - Oszacowanie niepewności wyników : zastosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia, porównania laboratoryjne.

Cyfry znaczące

- Ilość cyfr podawanych w wyniku zależy od błędu bezwzględnego wyznaczania tej wielkości
- **Cyfry znaczące:** wszystkie cyfry przybliżonej liczby, z wyjątkiem zer na lewo od pierwszej różnej od zera cyfry.

~~0,000~~345 – 3 cyfry znaczące

34,5 – 3 cyfry znaczące

34,50005 – 7 cyfr znaczących

0,00205000 – 6 cyfr znaczących

1,000 - 4 cyfry znaczące

Terminologia do cyfr znaczących:

2019,02 – skrajna lewa, niezerowa cyfra znacząca, 2 najbardziej znacząca cyfra

2014,15 – skrajna prawa, niezerowa cyfra, 5 najmniej znacząca cyfra

2030 – brak przecinka dziesiętnego, 0 najmniej znacząca cyfra

Błąd bezwzględny

420

Błąd większy od 0,5 – zero nie jest cyfrą pewną, nie wykazujemy stosując zapis naukowy:

$$4{,}2*10^2$$

Przykład 1.
Liczbę, po zaokrągleniu zapisano w postaci 67,2. Oszacować maksymalny błąd bezwzględny tej wartości
Rozwiązanie:
Cyfr znaczących: 3, maksymalny błąd bezwzględny wynosi 0,05.

Przykład 2.
Obliczony błąd bezwzględny wynosi 2,12. Po zaokrągleniu do 2 cyfr znaczących zapisujemy go jako 2,2.

Ostatnia cyfra znacząca ostatecznego wyniku powinna być na tym samym miejscu dziesiętnym co błąd bezwzględny.

Przykład 4.

Dla wartości 321,67 oszacowany błąd bezwzględny wynosi 0,2. Przedstaw zapis ostateczny wyniku.

Błąd bezwzględny 0,2>0,05, w wyniku ograniczamy liczbę cyfr znaczących do pierwszej pozycji po przecinku – dokonujemy zaokrąglenia.

$$321{,}7 \pm 0{,}2$$

Błąd bezwzględny równy 2, wynik zapiszemy: 322 ± 2

Błąd bezwzględny równy 20, wynik zapiszemy 320 ± 20

Przykład 5.

Określona wartość wynosi 2,723, a błąd bezwzględny ±1. Podaj zapis końcowy

2,7 ± 1,0 zamiast 3 ± 1

Z uwagi na zaokrąglanie, przy zapisywaniu i korzystaniu z wartości pośrednich, na których wykonywane są obliczenia prowadzące do ostatecznego wyniku należy zapisywać o jedną cyfrę znaczącą więcej niż podaje zasada ogólna. Dopiero przy ostatecznym zapisie wyniku, redukujemy liczbę cyfr znaczących.

Przykład 6.

- Zapis niepoprawny

456,676 m ± 0,05 m

- Zapis poprawny

(456,68 ± 0,05)m lub 456,68 m ± 0,05 m

Pytania do publiczności

245	0,0245	0,0020500	1	10	1,000	125,005	185462,0
124	0,0006	0,0060002	2	26	1,001	63,0005	125,20
5495	0,2222	0,005000	3	85	1,0005	36,0000	123,02
4553	0,2222	0,222500	4	64	1,00000	59,22600	0,2220
18974	0,00084	0,255200	5	35	1,00001	48,15631	0,0005
16588	0,2055	0,0001	6	68	1,00050	0,005100	0,00005
119	0,2	0,22256	7	29	0,000505	125,00505050	0,0000120

Zasady zaokrąglania liczb

1. 14,24 → 14,2

Pierwsza, licząc od lewej z odrzucanych cyfr jest mniejsza od 5, ostatnia pozostawiona cyfra nie ulega zmianie

2. 36,48 → 36,5

Pierwszą liczbą od lewej z odrzucanych cyfr jest większa od 5, ostatnią pozostawioną cyfrę zwiększa się o 1.

3. 1,05001 → 1,1

Pierwszą, licząc od lewej z odrzucanych cyfr jest równa 5 ale występuje po niej przynajmniej jeszcze jedna cyfra różna od 0, wówczas ostatnią pozostawioną cyfrę zwiększa się o 1

4. 1,35 → 1,4   23,250 → 23,2

Pierwszą, licząc od lewej z odrzucanych cyfr jest równa 5 ale nie występują po niej inne cyfry niż 0 wówczas ostatnią pozostawianą cyfrę zapisuje się jako parzystą.

Podane liczby zaokrąglić do przedostatniej cyfry:

- 0,02866
- 1,0271
- 28,6925*10^{-3}
- 123,4567
- 123,4546
- 1233,654501
- 123,5001
- 123,5000
- 1233,6545
- 1233,6535

- 0,0287 reguła 2
- 1,027 reguła 1
- 28,692 *10^{-3} reguła 4
- 123,46
- 123,45
- 1233,655
- 124
- 124
- 1233,654
- 1233,654

Reguły Bradis-Kryłowa

Wyniki pomiarów i obliczeń wyrażone liczbami przybliżonymi – obliczone i zapisywane aby charakteryzowały rząd wielkości liczby i jej dokładność.

Obliczono długość odcinka:

- Z błędem nie przekraczającym 1 m prawidłowym zapisem jest 1614 m
- Z błędem nie przekraczającym 0,1 m zapis 1613,8 m
- Z błędem nie przekraczającym 0,01 m zapis 1613,83 m

Cyfry znaczące i zera na końcu – wyznacza rząd wielkości liczby i jej dokładność.

Dodawanie i odejmowanie

- W wyniku pozostawiamy liczbę cyfr znaczących równą liczbie cyfr znaczących najmniej dokładnego składnika operacji (najmniejsza liczba cyfr znaczących)

12,6+7,83 = 20,4

128,54-45,7=82,8

20,4+1,322+83=

32,685+11,23+4,71=

11+0,11-0,0011=

9,01+21,5+12,456=

Dodawanie i odejmowanie, notacja wykładnicza

- Dla liczb zapisanych w notacji wykładniczej, operacje należy przeprowadzać dla tych samych potęg

$3{,}23 * 10^3 + 4{,}542 * 10^1 - 6{,}844 * 10^2 = 3{,}23 * 10^3 + 0{,}04542 * 10^3 - 0{,}6844 * 10^3$

$$7{,}9 * 10^7 + 6{,}5 * 10^6 =$$

$$0{,}00045 - 2{,}5 * 10^{-5} =$$

$$45{,}12 * 10^4 + 19{,}64 * 10^5 - 5{,}48 * 10^2 - 2{,}45 * 10^1 =$$

Mnożenie lub dzielenie

- Wynik końcowy powinien mieć tyle cyfr znaczących, ile ma liczba o najmniejszej ilości cyfr znaczących

24,43 * 17,357 = 424,0

0,0054 : 7 = 0,0008

123,45 * 12,3456=

9,32 * 111 * 0,038=

6,221 * 5,2 =

15,5 * 27,3 * 5,4=

Potęgowanie ^2 /^3

- Wynik końcowy powinien mieć tyle cyfr znaczących, ile ma liczba potęgowana

$$26{,}83^3 = 19310$$

$$12{,}345^2 = 152{,}399$$

Pierwiastkowanie

- Wynik końcowy powinien mieć tyle cyfr znaczących, ile ma liczba pierwiastkowana

$$\sqrt{39{,}34} = 6{,}272$$

Prawo propagacji błędu

- Propagacja niepewności pomiarowej, mająca przełożenie na wszystkie modele liniowe $z = f(x_1, x_2, \ldots, x_3)$ i modeli nieliniowych, wyrażona:

$$\sigma_z^2 \approx (\partial z/\partial x_1)^2 \sigma_1^2 + (\partial z/\partial x_2)^2 \sigma_2^2 + \cdots + (\partial z/\partial x_n)^2 \sigma_n^2$$

Liniowy związek zmiennych

- Zmienność sum/różnic dla różnych zmiennych niezależnych jest równa sumom zmiennych.
-

$$y = a + b + c + \cdots$$

$$\sigma_y^2 = \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2 + \cdots$$

$$\sigma_y = \sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2 + \cdots}$$

Thus, $y = a - b - c - \cdots$ also has $\sigma_y^2 = \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2 + \cdots$

Przykład 1.

- Podczas miareczkowania, początkowy odczyt na biurecie wyniósł 3,51 mL, natomiast końcowy 15,67 mL, odchylenie standardowe przy oby odczytach wyniosło 0,02 mL.
- Wykorzystana objętość roztworu mianowanego: V= 15,67 – 3,51 = 12,16 mL.
- Różnica zmiennych dwóch odczytów na biurecie jest sumą zmiennych każdego odczytu
- Odchylenie standardowe objętości roztworu mianowanego:

$$\sigma_V = \sqrt{(0{,}02)^2 + (0{,}02)^2} = 0{,}03$$

Przykład 2.

- Wyobrażamy sobie, że musimy zmierzyć wysokość H drzwi, gdzie wynik pomiaru wyniósł: 2,00 m ± 0,03 m (odchylenie standardowe, oznaczmy sobie σH). Stare budownictwo, więc znajduje się próg o wysokości h= 0,88 m ± 0,04 m.
- Odległość pomiędzy ramą drzwi a progiem: Q= H - h = 1,12 m.
- Jaka jest zatem niepewność pomiaru dla Q?
  - $\sigma Q = \sqrt{(\sigma H)^2 + (\sigma h)^2} = 0{,}05\ m$
- Zatem wynik końcowy, zapisujemy: Q= 1,12 m ± 0,05 m.

Przykład 3.

- Dodajemy i odejmujemy następujące wielkości:

$$(65{,}06 \pm 0{,}07) + (16{,}13 \pm 0{,}01) - (22{,}68 \pm 0{,}02) = 58{,}51 \pm ?.??$$

- Jeśli sumować kolejne odchylenia standardowe, maksymalny błąd dodawania wyrażony jako odchylenie standardowe wyniesie 0,10.
- Dla dodawania i odejmowania, całkowite odchylenie standardowe

Postać ogólna wyrażenia: a= b + c - d,

$$\sigma_a = \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_c^2 + \sigma_d^2}$$

$$\sigma_a = \sqrt{(0{,}07)^2 + (0{,}01)^2 + (0{,}02)^2} =$$

Przykład 4

- Otrzymujesz kontenery morskie, zawierające piaski monacytowe o jednakowej wadze, zawierające śladowe ilości Europu. Analiza trzech rud, doprowadziła do następujących zawartości Europu:

397,8 ppm ± 0,4 ppm, 253,6 ppm ± 0,3 ppm, 368,0 ppm ± 0,3 ppm

Jaka jest średnia zawartość Europu trzech rud? Jakie są całkowite i względne niepewności pomiarowe?

$$\bar{x} = \frac{(397{,}8 \pm 0{,}4) + (253{,}6 \pm 0{,}3) + (368{,}0 \pm 0{,}3)}{3}$$

- Sumaryczna niepewność (patrz liczba cyfr znaczących):
- Całkowita niepewność:
- Względna niepewność pomiarowa zawartości Europu

Wyrażenia złożone

- Jeżeli y jest wyznaczane z wyrażenia:

$$y = \frac{kab}{cd}$$

- gdzie a, b, c, d są niezależnie mierzonymi wielkościami, k jest wartością stałą.

$$\frac{\sigma_y}{y} = \sqrt{(\frac{\sigma_a}{a})^2 + (\frac{\sigma_b}{b})^2 + (\frac{\sigma_c}{c})^2 + (\frac{\sigma_d}{d})^2}$$

Przykład 1.

- Wydajność kwantowa fluorescencji, φ, obliczana jest z wyrażenia:

$$\varphi = \frac{I_f}{kclI_0\varepsilon}$$

Wielkości biorące udział w równaniu oznaczono poniżej, z określonym wzglednym odchyleniem standardowym w nawiasach:

I_0 - chwilowe natężenie światła (0,5%)

I_f - intensywność fluorescencji (2%)

ε- absorbancja molowa (1%)

c- stężenie (0,2%)

l- długość ścieżki (0,2%)

k – stała aparaturowa

Względne standardowe odchylenie: $\sqrt{2^2 + 0{,}2^2 + 0{,}2^2 + 0{,}5^2 + 1^2} = 2{,}3\%$

Przykład 2.

- Jaskółka przeleciała dystans d= 120 m ± 3 m w czasie t= 20,0 s ± 1,2 s. Średnia prędkość jaskółki wynosi: $\nu = \frac{d}{t} = 6\ {}^{m}/{}_{s}$. Jaka jest niepewność pomiarowa dla ν?

$$\frac{\sigma\nu}{\nu} = \sqrt{(\frac{\sigma d}{d})^2 + (\frac{\sigma t}{t})^2}$$

$\sigma\nu$ = ν*(wynik)

Przykład 3.

- Rozpatrujemy następujące działanie:

$$\frac{(13,67 \pm 0,02) * (120,4 \pm 0,2)}{4,623 \pm 0,006} = 356,0\ \pm$$

- Względna niepewność pomiarowa jest addytywna.

Dla $a = \frac{b * c}{d}$, $\sigma_a rel = \sqrt{(\sigma_b)rel^2 + (\sigma_c)rel^2 + (\sigma_d)rel^2}$

Dla naszego przykładu: $(\sigma_b)\ rel = \frac{0,02}{13,67} =$

Obliczyć (σ_c) rel, $(\sigma_d)rel, \sigma_a rel$

Całkowita niepewność jest dana:

$$\sigma_a = a * \sigma_a rel$$

Przykład 4.

- Obliczyć niepewność pomiarową liczby milimoli chlorków zawartych w 250 mL próbki, podczas gdy trzy równe objętości 25,00 mL były miareczkowane azotanem V srebra, otrzymując następujące wyniki:

  36,78, 36,82, 36,75 mL.

- Molarność roztworu azotanu V srebra wyniosła 0,1167 ± 0,0002 M.

Średnia objętość zużytego azotanu V srebra: $\bar{x}$ =36,78 mL.

Odchylenie standardowe:

x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
36,78	0,00	0,00
36,82	0,04	0,0016
36,75	0,03	0,0009
		suma= 0,0025

Przykład 4. c.d.

- Odchylenie standardowe: $\sqrt{\frac{0,0025}{3-1}} = 0,035\ (odpowiednio\ zaokrąglamy)$. Średnia objętość = 36,78 mL ± 0,04 mL.
- mmol Cl^- zmiareczkowanych = (0,1167 mmol/mL ± 0,0002 mmol/mL)* (36,78 mL ± 0,04 mL) = 4,292 mmol ± ???
- $(\sigma_b)\ rel$ =?, (σ_c) rel =?, $\sigma_a rel$ = ?
- Całkowita niepewność w mmol jonów Cl^- wynosi 4,292 * $\sigma_a rel$ = mmol
- mmol jonów Cl^- w 25 mL = 4,292 * $\sigma_a rel$ = mmol to w 250 mL wynosi=??

Przykład 5

- Ponownie dostajemy 3 statki, załadowane rudami żelaza o następujących ciężarach: 2852, 1578, 1877 lb. Niepewność pomiarowa odczytu wagi to ±5 lb. Analiza rud doprowadziła do uzyskania: 36,28 % ± 0,04%, 22,68 % ± 0,03 % i 49,23 % ± 0,06 % zawartości żelaza w rudzie. Opłatę jaką poniesiesz za ładunek to 300$ za tonę żelaza. Ile powinieneś zapłacić za ładunki i jaka jest niepewność pomiarowa ponoszonych kosztów?

1. Obliczamy względną niepewność pomiaru ciężaru ładunku dla każdego pomiaru.
2. Obliczamy względną niepewność analizy zawartości żelaza dla każdej analizy.
3. Masa żelaza zawarta w ładunku statku, każdy przypadek oddzielnie rozpatrujemy.
4. Obliczamy względne odchylenie standardowe od uzyskanych wyników z pkt. 1 i 2. Rozpatrujemy dla poszczególnych ładunków 3 statków.
5. Obliczamy całkowitą niepewność, zapisujemy całkowitą masę żelaza.
6. Obliczamy niepewność pomiarową ceny, pamiętając że 1 tona = 2000 lbs

Przykład 6.

- Zmierzono długości podstawy i wysokości trójkąta otrzymując:

b= 5,0 cm, σ_b = 0,1 cm

h= 10,0 cm σ_h= 0,3 cm

$$P_\Delta = \frac{bh}{2} = 25{,}0\ cm$$

Względna niepewność standardowa obliczonego P_Δ

$$\sigma_{P_\Delta} = P_\Delta * \sqrt{(\frac{\sigma b}{b})^2 + (\frac{\sigma h}{h})^2}$$

Przykład 7.

- Techniczny w laboratorium analitycznym otrzymał zadanie. Musiał pokroić rurki PCV na mniej więcej 6 równych odcinków. Poniżej przedstawiono pomiary długości pociętych odcinków:

21,2 cm ± 0,2 cm; 20,8 cm ± 0,3 cm; 19,9 cm ± 0,1 cm; 20,6 cm ± 0,4 cm; 22,1cm ± 0,2 cm; 20,8 cm ± 0,4 cm

Uzyskane wyniki, zaniepokoiły pracownika, gdyż został poinformowany o początkowej długości rurki wynoszącej 1,2 m. Jaka była wyjściowa długość rurki PCV? Jaka była całkowita niepewność pomiaru?

21,2 + cm + 20,8 cm + 19,9 cm + 20,6 cm + 22,1cm + 20,8 cm = 125,4 cm.

$$a = b + c + d + e + f + g$$

$$\sigma_a = \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_c^2 + \sigma_d^2 + \sigma_e^2 + \sigma_f^2 + \sigma_g^2}$$

Przykład 8.

- Otrzymałeś do analizy 3 grudki o jednakowej masie, w których dostałeś polecenie oznaczenia zawartości złota. Po dokonanej analizie, uzyskałeś następujące stężenia złota:

746,4 ppm ± 0,4 ppm; 246,8 ppm ± 0,3 ppm; 368,2 ppm ± 0,2

- Jaka była średnia zawartość złota w analizach oraz jaka była niepewność standardowa i względna?

$$\bar{x} = \frac{(746{,}4\ \text{ppm} \pm 0{,}4\ \text{ppm}) + (246{,}8\ \text{ppm} \pm 0{,}3\ \text{ppm}) + (368{,}2\ \text{ppm} \pm 0{,}2\ \text{ppm})}{3}$$

Niepewność operacji dodawania: $\sqrt{(0{,}4)^2 + (0{,}3)^2 + (0{,}2)^2}$

Całkowita niepewność: $\bar{x} = \frac{1361{,}4}{3} \pm \frac{0{,}5}{3} = 453{,}8\ ppm\ \pm 0{,}2\ ppm$

Przykład 9.

- Podczas napełniania cylindra miarowego wodą destylowaną, laborant odnotował następujące wielkości:

Objętość wody V= 120,5 cm^3 ± 0,4 cm^3 , czas napełniania: t= 15,2 s ± 0,2 s.

Jaka była prędkość, z jaką wypływała woda? Jaka jest niepewność prędkości wypływu?

Średnia prędkość wypływania wody destylowanej: $\Delta = \frac{V}{t}$ $\Delta = \frac{120,5}{15,2} = 7,93\,\frac{mL}{s}$

$$\frac{\sigma\Delta}{\Delta} = \sqrt{(\frac{\sigma v}{v})^2 + (\frac{\sigma t}{t})^2}$$

Przykład 10.

- Rozpatrzmy ponownie dokonane operacje w arkuszu kalkulacyjnym:

$$\frac{(16{,}45 \pm 0{,}03\ ) * (15{,}48 \pm 0{,}02\ ) * (16{,}25 \pm 0{,}02)}{(142{,}65\ \ \pm 0{,}05) * (0{,}055\ \ \pm 0{,}001)} = 527{,}4 \pm ?$$

Wyrażenie, zapis ogólny: $a = \frac{b*c*d}{e*f}$

Liczymy kolejno: $(\sigma_b)\ rel = \frac{0{,}03}{16{,}45} = 0{,}0018, (\sigma_c)\ rel = \frac{0{,}02}{15{,}48} = 0{,}0013;\ (\sigma_d)\ rel; (\sigma_e)\ rel; (\sigma_f)\ rel$

$$\sigma_a rel = \sqrt{(0{,}0018)^2 + (0{,}0013)^2 + ((\sigma_d)\ rel)^2 + ((\sigma_e) rel)^2 + ((\sigma_f)\ rel)^2}$$

$$\sigma_a = a * \sigma_a\ rel$$

Przykład 11.

- Znajdujesz w trakcie wykopków 3 ciekawe baryłki, których przeprowadzone pomiary masy wyniosły odpowiednio:

486,3 g; 564,4 g; 254,1 g.

Niepewność, którą pomiar wagi był obarczony wyniosła 0,2 g. Przeprowadziliśmy analizę zawartości glinu w tych bryłkach otrzymując wyniki:

36, 45% ± 0,04% ; 20,68% ± 0,03 %; 49,23% ± 0,06%

Oblicz jaka jest zawartość glinu w każdej baryłce wraz z niepewnościami pomiarowymi. Jaka jest sumaryczna zawartość glinu wraz z niepewnością.

Względne niepewności pomiaru masy: $\frac{0,2}{486,3} = 0,0004$; $\frac{0,2}{564,4} = 0,0004$; $\frac{0,2}{254,1} = 0,0008$

Względne niepewności zawartości glinu:

$$\frac{0,04}{36,45} = 0,0011\ ;\ \frac{0,03}{20,68} = 0,0015\ ;\ \frac{0,06}{49,23} = 0,0012$$

Przykład 11.

Masa glinu w każdej baryłce:

$$\frac{(486{,}3\ \mathrm{g}\ \pm 0{,}2\ g) * (36{,}\ 45\% \pm 0{,}04\%)}{100} = 177{,}2\ g\ \pm ??$$

Obliczamy względne odchylenie:

$$\sqrt{(0{,}0004)^2 + (0{,}0011)^2} = \sqrt{0{,}00000016 + 0{,}00000121} = \sqrt{0{,}00000137} = 0{,}00117 = 0{,}001$$

177,2 * 0,001= 0,2

Taka sama procedura dla przypadku 2 i 3.

Całkowita zawartość glinu:

Obliczam sumując masy poszczególnych i obliczając niepewność tej operacji.

Przykład 12.

- Oblicz wartość średnią i odchylenie standardowe następującego zestawu danych analitycznych:

x_i	$x_i - \overline{x}$	$(x_i - \overline{x})^2$
15,67	0,13	0,0169
15,69	0,11	0,0121
16,03	0,23	0,0529

$$s = \sqrt{\frac{suma(x_i - \overline{x})^2}{N - 1}}$$

Przykład 13.

Następujące pomiary wagi zostały uzyskane: 29,8; 30,2; 28,6; 29,7mg. Obliczyć odchylenie standardowe pojedynczych pomiarów oraz odchylenie standardowe wartości średniej.

x_i	$x_i - \overline{x}$	$(x_i - \overline{x})^2$
29.8	0.2	0.04
30.2	0.6	0.36
28.6	1.0	1.00
29.7	0.1	0.01
$\sum$ 118.3	$\sum$ 1.9	$\sum$ 1.41

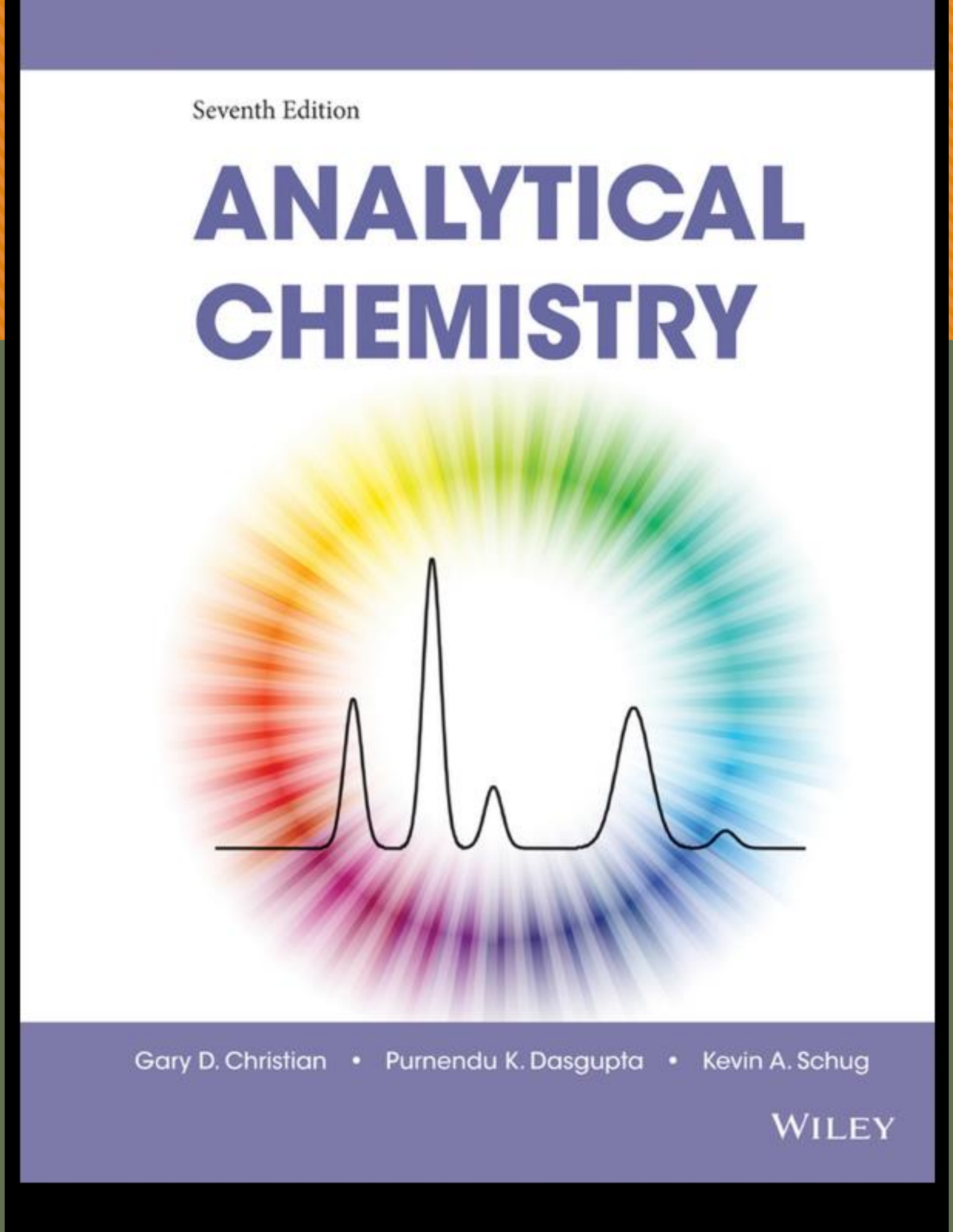
$$\overline{x} = \frac{118.3}{4} = 29.6$$

$$s = \sqrt{\frac{suma(\boldsymbol{x_i} - \boldsymbol{\overline{x}})^2}{N-1}}$$

Przykład 14.

$$(38.68 \pm 0.07) - (6.16 \pm 0.09) = 32.52$$

$$\frac{(12.18 \pm 0.08)\,(23.04 \pm 0.07)}{3.247 \pm 0.006} = 86.43$$


Seventh Edition
ANALYTICAL CHEMISTRY
Gary D. Christian • Purnendu K. Dasgupta • Kevin A. Schug
WILEY

Politechnika Wrocławska

Miary położenia i rozproszenia wyników serii pomiarowych

mgr. inż. Dominik Terefinko
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
PN: 13:15-15:00
dominik.terefinko@pwr.edu.pl

Miary położenia

- Opisują średni lub typowy poziom wartości cechy. Określają tą wartość cechy, wokół której skupiają się wszystkie pozostałe wartości badanej cechy.
- Miara tendencji centralnej: wskazuje położenie centralnych (przeciętnych) wartości cechy w rozkładzie. Charakteryzują średni lub typowy poziom wartości cechy.

Klasyczne miary położenia

- Opisują rozkład podanej cechy w zbiorowości, które obliczamy na podstawie *wszystkich* zaobserwowanych wartości cechy.
- Średnia arytmetyczna, średnia geometryczna, średnia harmoniczna i inne.

$$średnia\ arytmetyczna:\ \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}, X_i - kolejne\ wartości\ zmiennej, n\ - liczność\ próby$$

$$błąd\ średniej\ arytmetycznej:\ s_r = \frac{odchylenie\ standardowe}{\sqrt{n}}$$

$$średnia\ geometryczna:\ \sqrt[n]{a_1 * a_2 * \cdots a_n},\ a_1, a_2, a_n - dodatnie\ liczby, n\ - liczność\ próby\ dodatniej$$

$$średnia\ harmoniczna: \frac{n}{\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} + \cdots + \frac{1}{a_n}},\ a_1, a_2, a_n - dodatnie\ liczby, n\ - liczność\ próby\ dodatniej$$

Pozycyjne miary położenia

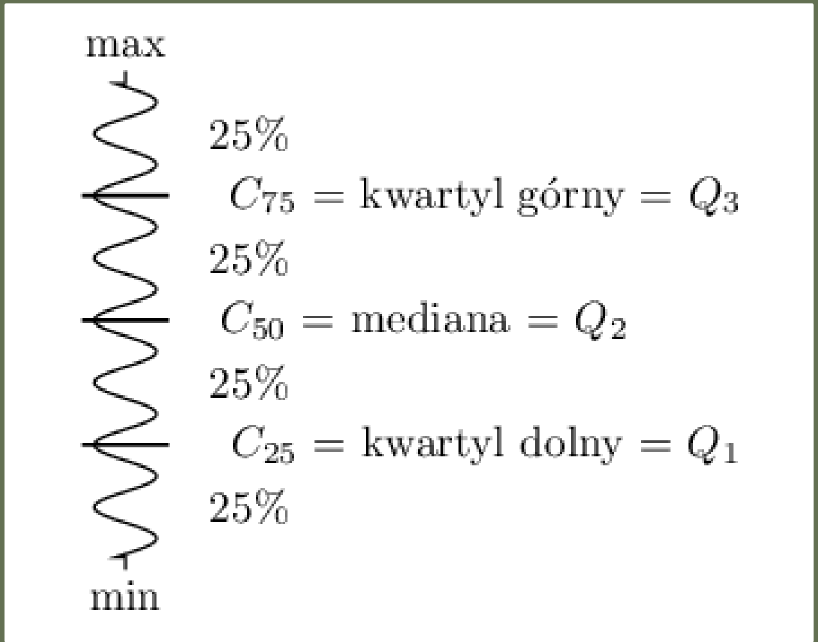
- Opisuje rozkład badanej cechy statystycznej, które obliczamy na podstawie tylko *niektórych wartości cechy*, zajmujących szczególną pozycję w szeregu statystycznym.
- Dominanta, mediana, kwartyle

Dominanta/ Moda – wartość, występująca najczęściej wśród uzyskanych pomiarów.

Mediana: w uporządkowanym zbiorze danych, mediana jest wartością dzielącą ten zbiór na dwie równe części.

Kwartyle

- $Q_1,\ Q_2,$
  $Q_3,$ – dzielą uporządkowany szereg pomiarów na 4 równe części. Drugi kwartyl równy jest medianie.



Miara rozproszenia (zróżnicowania, rozrzutu, dyspersji)

- Opisują jak bardzo zróżnicowane są wartości cechy zbiorowości.
- Znajomość miar tendencji centralnej nie wystarcza do scharakteryzowania struktury zbiorowości statystycznej. Badana grupa może charakteryzować się różnym stopniem zmienności w zakresie badanej cechy. Potrzebne są zatem formuły pozwalające wyznaczyć wartości, które charakteryzują rozrzut danych.

Miary klasyczne rozproszenia

- Odchylenie przeciętne:
  $d = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})}{n}, X_i - kolejna\ seria\ pomiarowa, \bar{X} - średnia\ arytmetyczna\ pomiarów, n - liczba\ pomiarów.$
- Odchylenie standardowe: stopień rozproszenia pomiarów wokół średniej arytmetycznej. Im wyższa wartość odchylenia standardowego lub wariancji, tym bardziej zróżnicowana grupa pod względem badanej cechy.

Odchylenie standardowe z próby jest pewnym przybliżeniem odchylenia standardowego z populacji. Populacyjna wartość odchylenia standardowego mieści się w pewnym przedziale zawierającym odchylenie standardowe z próby. Przedział ten nazywany jest przedziałem ufności dla odchylenia standardowego.

$$s = \sqrt{wariancja}$$

- Wariancja z próby: stopień rozproszenia pomiarów wokół średniej arytmetycznej:

$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})^2}{n-1}$, X_i - kolejne wartości zmiennej, $\bar{X}$ – średnia arytmetyczna tych wartości, n – liczność próby

- Współczynnik zmienności – pozwala ocenić stopień jednorodności badanej zbiorowości:

$V_s = \frac{s}{\bar{X}}$ lub $V_d = \frac{d}{\bar{X}}$, s – *odchylenie standardowe*, d – *odchylenie przeciętne*, $\bar{X}$ – *średnia arytmetyczna*.

Jest to wielkość niemianowana. Pozwala na ocenę zróżnicowania kilku zbiorowości pod względem tej samej cechy oraz tej samej zbiorowości pod względem kilku różnych cech. Jeżeli współczynnik V nie przekracza 10%, to cechy wykazują zróżnicowanie statystycznie nieistotne.

Miary pozycyjne rozproszenia

- Rozstęp $R = X_{max} - X_{min}, X_{max}$ - maksymalna wartość badanej zmiennej, $X_{min} - \text{minimalna wartość badanej zmiennej.}$
- Rozstęp kwartylowy: $R_Q = Q_3 - Q_1, Q_3$ - kwartyl górny, Q_1 kwartyl dolny.
- Odchylenie ćwiartkowe – miara rozproszenia wartości cechy od mediany:

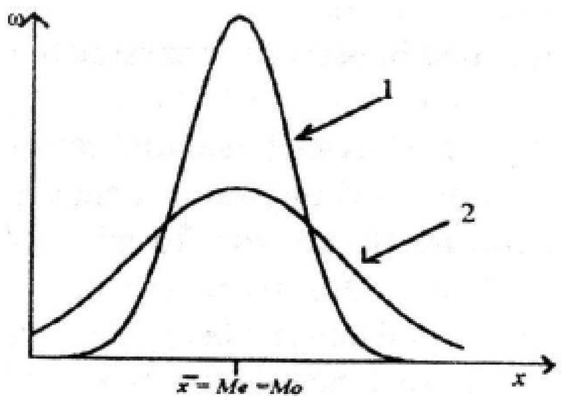
$$Q = \frac{Q_3 - Q_1}{2}$$

Współczynnik zmienności pozycyjny: informuje o rozproszeniu wyników, odnosząc do tego jak duża jest średnia (mediana). Określa względną miarę rozproszenia i ułatwia porównanie zmienności danych cech wśród tej samej grupy.

$$V_Q = \frac{odchylenie\ ćwiartkowe}{mediana}$$

Rozproszenie na podstawie diagramu

Ocena rozproszenia na podstawie obserwacji diagramów



Na rysunku pokazano dwa diagramy częstości (1) i (2). Dla uproszczenia miary położenia (średnia, mediana i modalna) są sobie równe i identyczne dla obu zbiorowości.

- Mniejsze rozproszenie wokół średniej występuje w zbiorowości (1).
  Diagram jest smuklejszy i wyższy.

- Większe rozproszenie wokół średniej występuje w zbiorowości (2).
  Diagram jest bardziej rozłożysty i niższy.

Odchylenie standardowe w zbiorowości (1) jest mniejsze niż w zbiorowości (2)

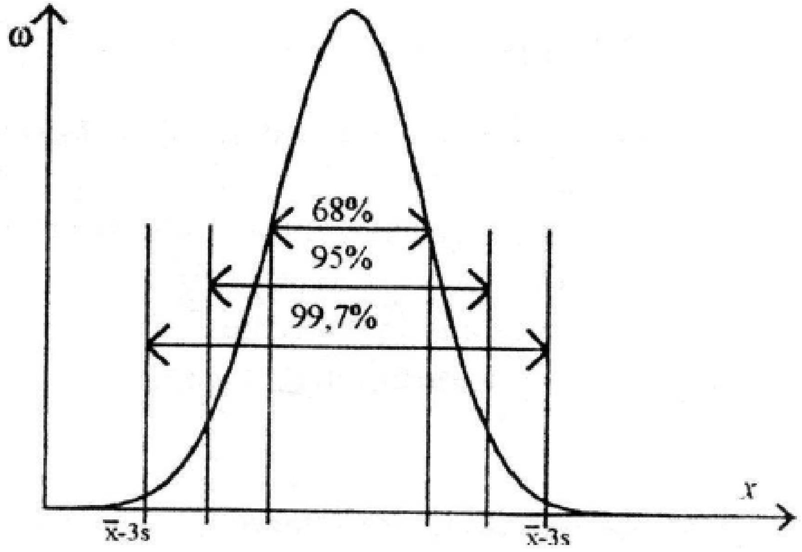
$$s_1 < s_2$$

Przedział TYPOWYCH wartości cechy (miary klasyczne)

$$\bar{x} - s < x_{typ} < \bar{x} + s$$

Przedział taki ma tą własność, że około70% jednostek badanej zbiorowości charakteryzuje się wartością cechy należącą do tego przedziału.

Reguła „3 sigma"

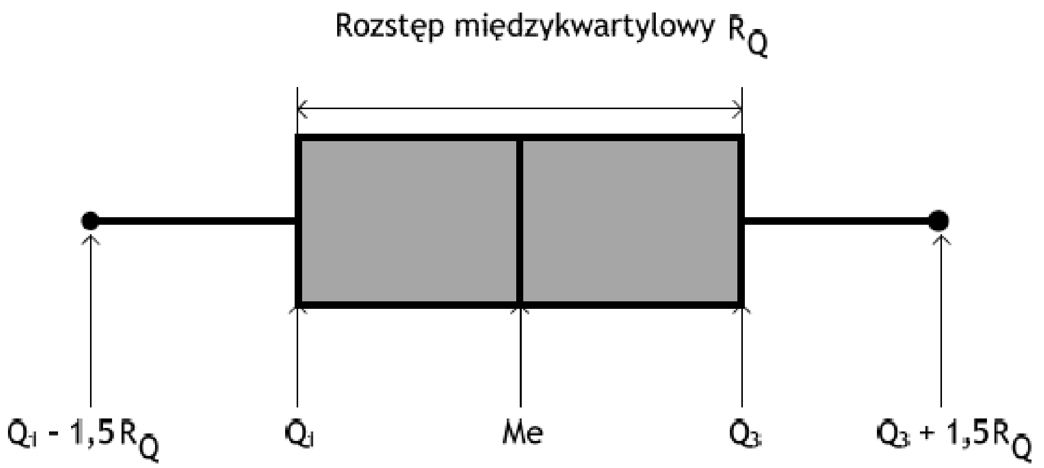


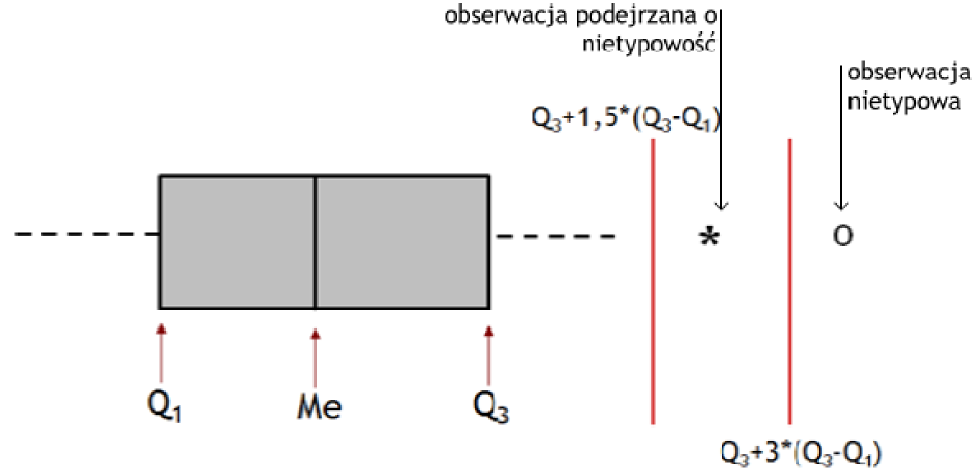
Przedział TYPOWYCH wartości cechy (miary pozycyjne)

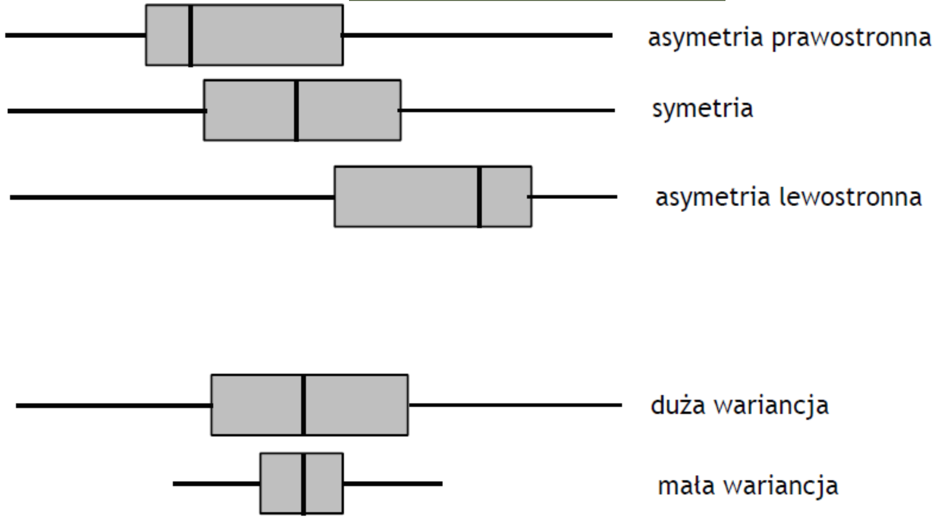
Definiujemy go podobnie jak w przypadku miar klasycznych (rolę średniej przejmuje tutaj mediana, a rolę odchylenia standardowego – odchylenie ćwiartkowe)

$$M_e - Q < x_{typ} < M_e + Q$$

Wykres Ramka-wąsy

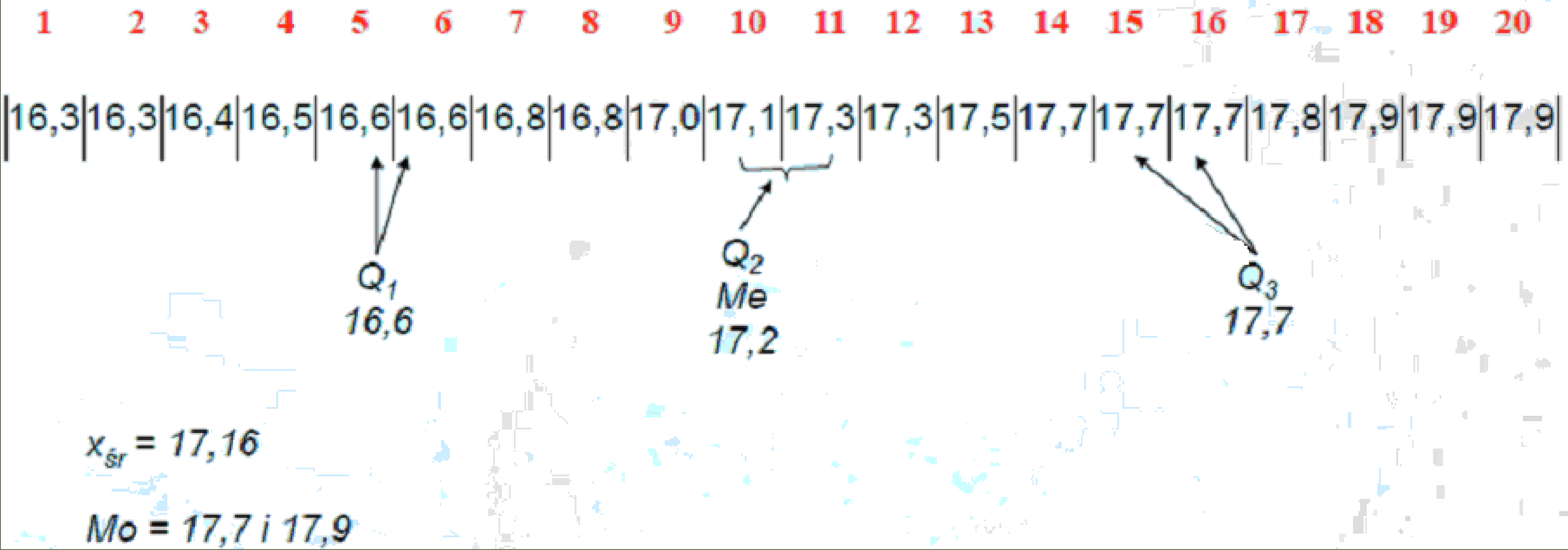






Przykład 1.

- Dla poniższych danych wyznaczyć miary położenia klasyczne i pozycyjne



Przykład 2.

- Policzyć odchylenia standardowe dla serii pomiarowych uzyskanych z wykorzystaniem przyrządów kontrolnych pomiarowych o różnej rozdzielczości.

	Przyrząd 1	Przyrząd 2	Przyrząd 3
Uzyskane wyniki	17	16,8	16,83
	17	17,1	17,14
	17	16,9	16,88
	17	17,4	17,43
	17	17,3	17,27
	17	17,2	17,24
	17	17,0	16,96
s	0	0,22	0,223

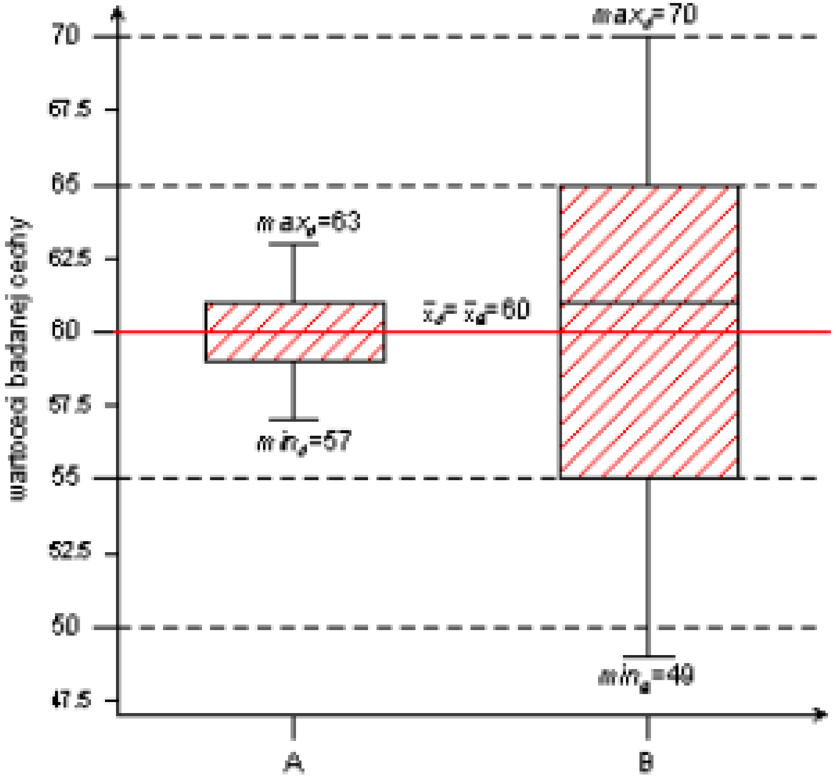
Przykład 3.

- Dla obu serii danych, uzyskanych 2 różnymi metodami A i B, wykreślić i skomentować wykresy ramka-wąsy

Metoda	Dane								
A	60	59	58	61	60	61	57	62	59	63
B	53	60	67	49	65	62	56	70	63	55

Obie serie pomiarowe cechuje taka sama ilość pobranych próbek/uzyskanych wyników (n=10). Średnie arytmetyczne są sobie równe i wynoszą 60. Czy istnieje jakaś różnica pomiędzy obiema seriami?

Przykład 3 c.d



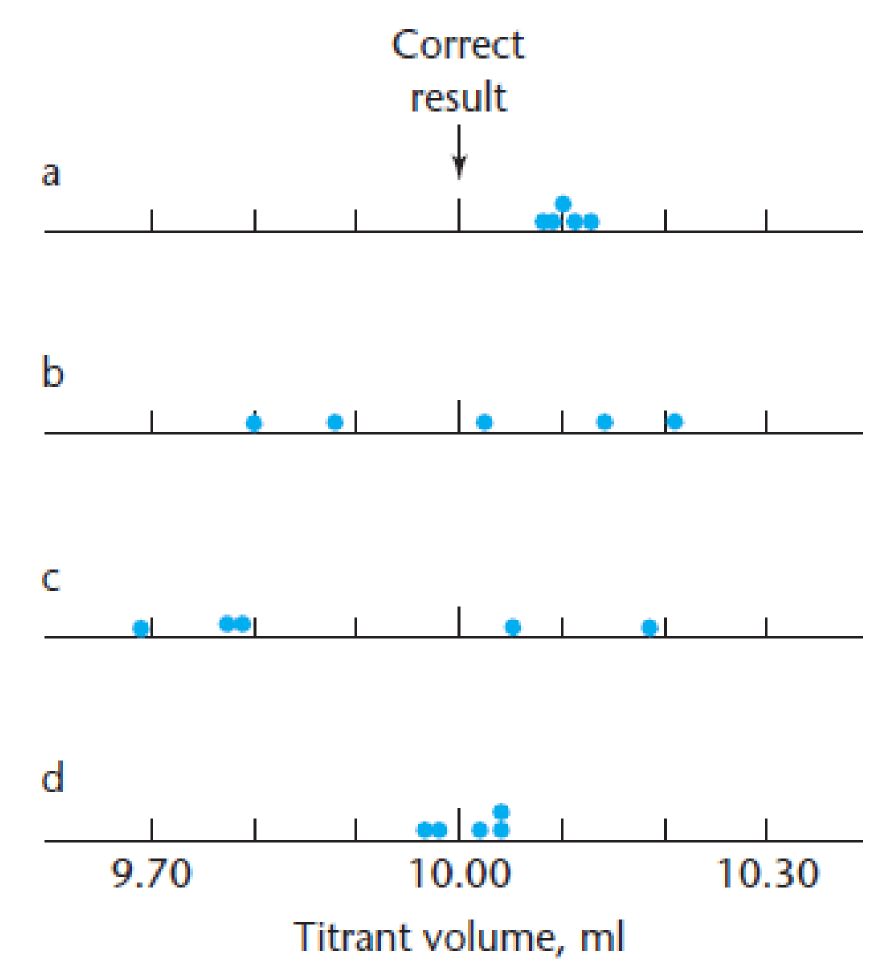
obszar	n_i	$\bar{x}$	M_e	min	max	Q_1	Q_3	R
A	10	60	60	57	63	59	61	6
B	10	60	61	49	70	55	65	21

Wyniki uzyskane obiema metodami różnią się PRECYZJĄ, co obrazuje rozrzut danych wokół wartości średniej. Dla serii A wartość *min* jest znacznie wyższa niż dla serii B, a wartość *max* jest znacznie niższa niż dla serii B.

Przykład 4.

- Czterech studentów (A, B, C i D) miareczkowało tą samą analizę. Ich wyniki są w poniższej tabeli. Udowodnić stwierdzenia podane w komentarzach; wartość uznana za prawdziwą to 10,00 ml.

Student	Results (ml)					Comment
A	10.08	10.11	10.09	10.10	10.12	Precise, biased
B	9.88	10.14	10.02	9.80	10.21	Imprecise, unbiased
C	10.19	9.79	9.69	10.05	9.78	Imprecise, biased
D	10.04	9.98	10.02	9.97	10.04	Precise, unbiased



Podsumowując, dokładność opisuje błędy przypadkowe. Odchylenie standardowe opisuje błędy systematyczne oraz dokładność pomiaru. Bliskość wartości rzeczywistej pojedynczego pomiaru lub wartości średniej włącza obywa rodzaje błędu.

Zadanie 1.

- Standardowe próbki ludzkiej surowicy krwi zawierają 42.0 g albumin w litrze krwi. Pięć niezależnych laboratoriów (A-E) przeprowadziło po 6 analiz zawartości albuminy we krwii, uzyskując następujące wyniki:

A	42.5	41.6	42.1	41.9	41.1	42.2
B	39.8	43.6	42.1	40.1	43.9	41.9
C	43.5	42.8	43.8	43.1	42.7	43.3
D	35.0	43.0	37.1	40.5	36.8	42.2
E	42.2	41.6	42.0	41.8	42.6	39.0

Dokonaj analizy dokładności przeprowadzonych oznaczeń, odchylenia standardowego wyników uzyskanych z poszczególnych laboratoriów.

Przykład 5.

- Wyniki 50 oznaczeń stężenia jonów NO_3^- [μg/ml]:

0.51	0.51	0.51	0.50	0.51	0.49	0.52	0.53	0.50	0.47
0.51	0.52	0.53	0.48	0.49	0.50	0.52	0.49	0.49	0.50
0.49	0.48	0.46	0.49	0.49	0.48	0.49	0.49	0.51	0.47
0.51	0.51	0.51	0.48	0.50	0.47	0.50	0.51	0.49	0.48
0.51	0.50	0.50	0.53	0.52	0.52	0.50	0.50	0.51	0.51

Dla dużych ilości próbek, przedział ufności dla wartości średniej jest dany:

$$\bar{X} \pm \frac{zs}{\sqrt{n}}, wartości\ z\ zależą\ od\ współczynnika\ ufności$$

Dla 95% przedziału ufności, z= 1,96
Dla 99% przedziału ufności, z=2,58
Dla 99,7% przedziału ufności, z=2,97

Przykład 5. c.d.

- Obliczamy przedziały ufności wynoszące 95%, 99% wartości średniej stężenia jonów NO_3^- w prezentowanej tabeli.
- Z obliczeń uzyskano: $\bar{x} = 0{,}5; s = 0{,}0165; n = 50$
- Wykorzystując przedstawione równanie: $\bar{X} \pm \frac{1{,}96 * s}{\sqrt{n}} = 0{,}5 \pm \frac{1{,}96 * 0{,}0165}{\sqrt{50}} = 0{,}5000 \pm 0{,}0046$ µg/ml

Degrees of freedom	Values of *t* for confidence interval of	
	95%	99%
2	4.30	9.92
5	2.57	4.03
10	2.23	3.17
20	2.09	2.85
50	2.01	2.68
100	1.98	2.63