

Szacowanie niepewności wartości granicznych

Wojciech Hyk

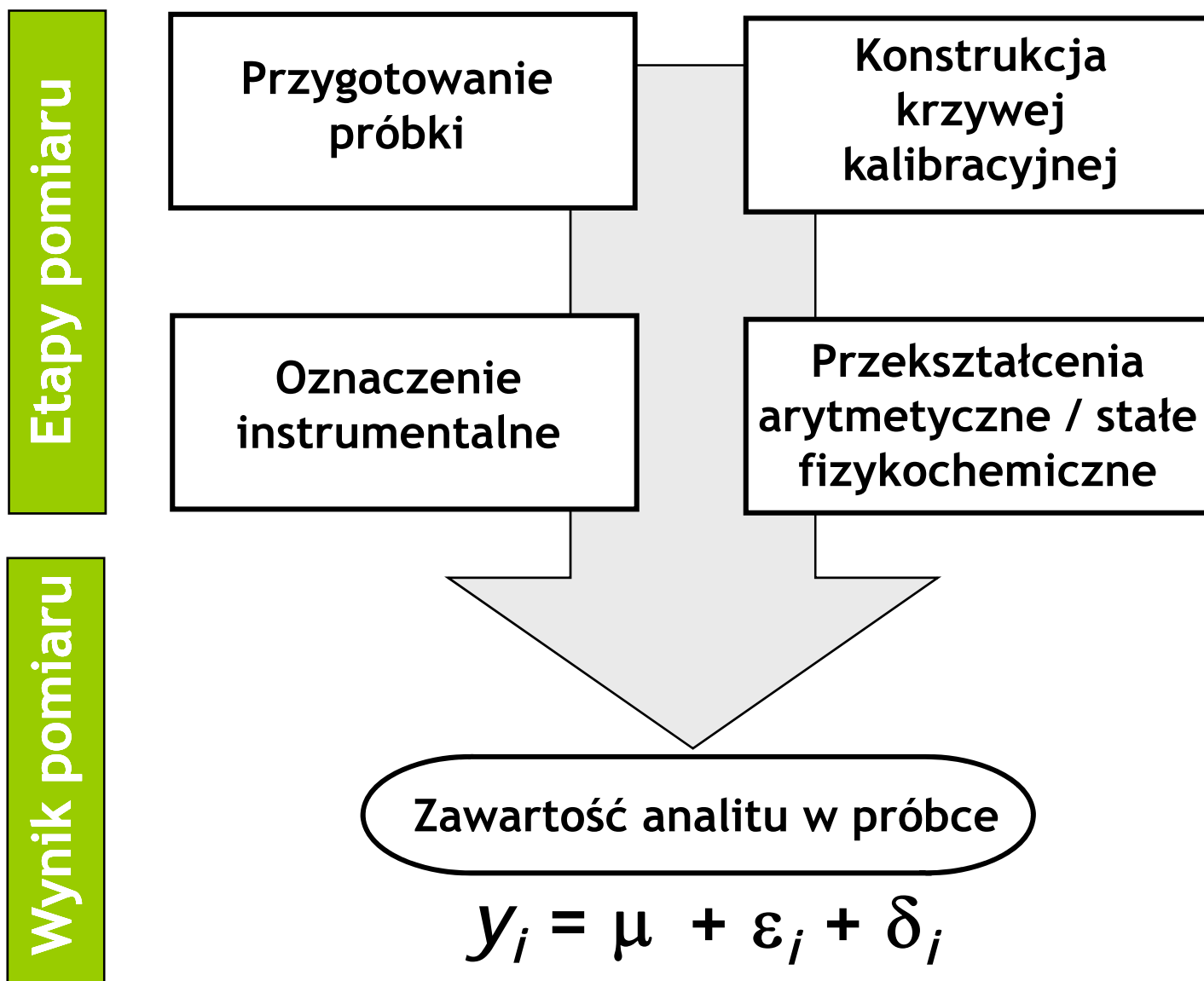


Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego

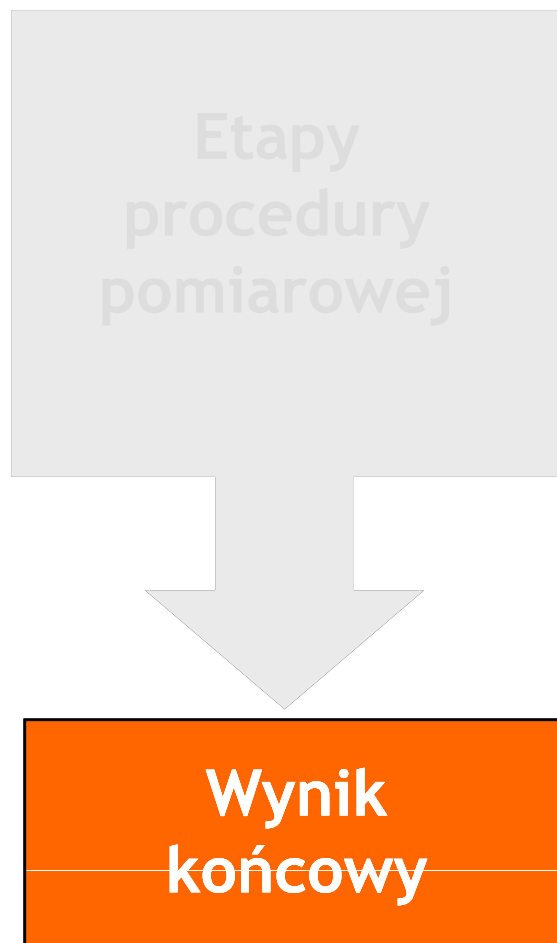
Pomiar

- Ilościowa charakterystyka mierzonej cechy / wielkości (Y)
- Uzyskana charakterystyka (y) stanowi przybliżenie prawdziwej wartości wielkości mierzonej (Y) - szacowanie niepewności
- Wynik pomiaru: liczbowy rezultat pomiaru wraz z wartością liczbową oszacowanej niepewności standardowej (w tych samych jednostkach) dla zadanego poziomu ufności:
- $Y = y \pm U(y)$

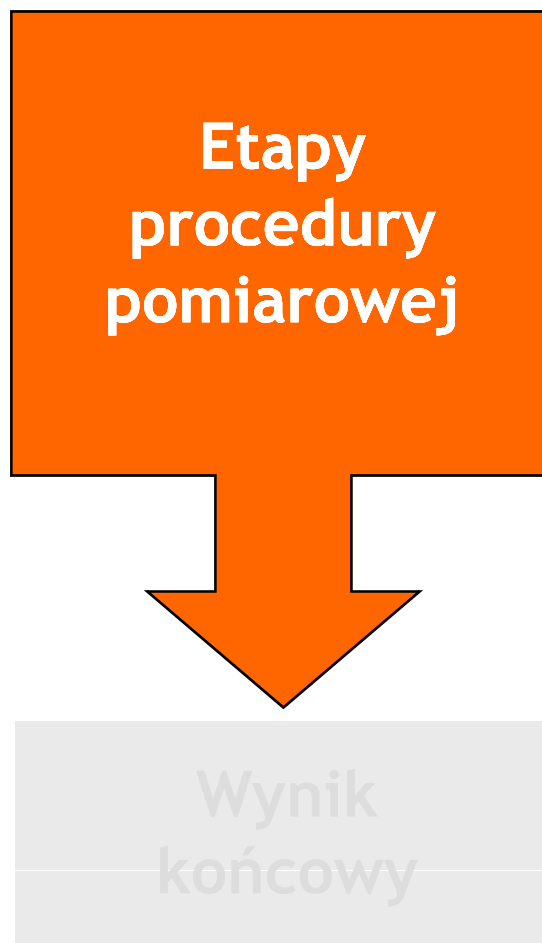
Pomiar / procedura analityczna



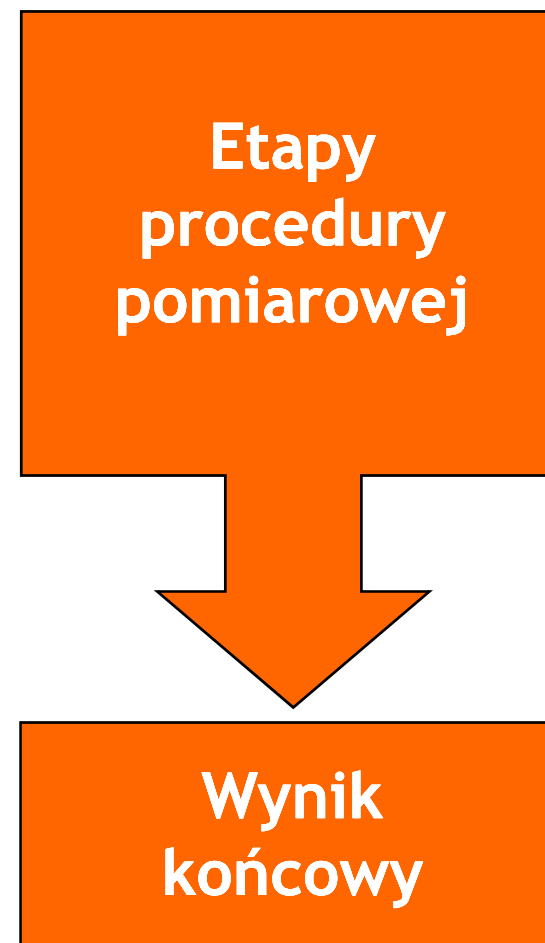
Strategie szacowania niepewność pomiaru



I. Analiza wyniku końcowego



II. Analiza przyczyn -
modelowanie



III. Podejście „mieszane”

Propagacja niepewności

Wielkość mierzona:

$$Y = f(X_1, \dots, X_m)$$

Niepewność złożona wyniku pomiaru, y

$$u(y) \cong \sqrt{\sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_j) \right)^2 + \left[\sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_k} u(x_j) u(x_k) + \sum_{j=1}^m \frac{\partial^3 f}{\partial x_j^3} u^2(x_j) \right]}$$

$$\bar{y} \cong f(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_m) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \frac{\partial^2 f}{\partial x_j^2} u^2(x_j)$$

Założenia:

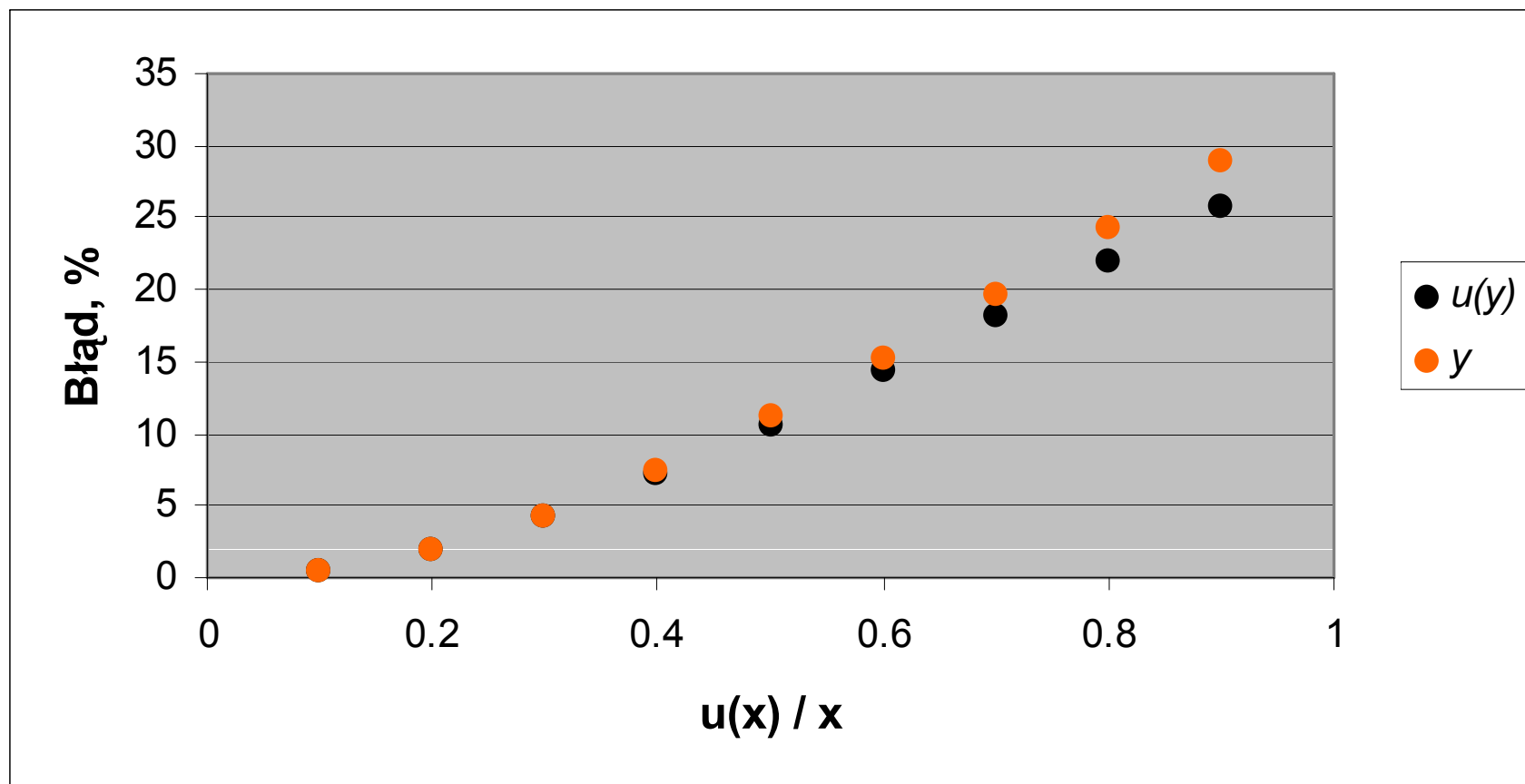
- ilościowe zdefiniowanie etapów procedury pomiarowej
- Zmienne x_j nieskorelowane
- $x_j \gg u(x_j)$ oraz liniowy charakter funkcji f

Przedział ufności dla wartości mierzonej wielkości, $U(y)$

- $U(y) = k \times u(y)$
- Wyznaczanie współczynnika rozszerzenia k

Propagacja niepewności - przykład

$$Y = e^x, u(x) / x: 0.1, \dots, 0.9$$



Wynik pomiaru w pobliżu wartości granicznych

Pomiar wielkości fizycznej



Analiza chemiczna

- Oznaczenia analitu w pobliżu wartości odpowiadającej sygnałowi ślepej próby (granicy oznaczalności / wykrywalności) lub dla maksymalnej zawartości oznaczanego składnika.

Uzyskany wynik pomiaru, $y \pm U(y)$

- Może obejmować wartości ujemne, nie mające sensu fizycznego.
- Wartości składowych niepewności y zbliżone do ich wartości

Wynik pomiaru w pobliżu wartości granicznych



Przedstawienie wyniku pomiaru wielkości fizycznej w pobliżu jej wartości granicznych:

- **Metoda prostego odcięcia pewnej części przedziału zmienności**
część wartości jest odcięta, tak że zakres możliwych wartości jest ograniczony z jednej strony przez 0.
- **Metoda wykorzystująca formalizm twierdzenia Bayesa**
wyznacza się przedział ufności dla rozkładu (t -Studenta) będącego złożeniem zakładanego a priori rozkładu z tym, który można wywnioskować na podstawie przeprowadzonych pomiarów.

Wynik pomiaru w pobliżu wartości granicznych

Metoda bayesowska - schemat obliczeń:

- P_{tot} - skumulowane prawdopodobieństwo rozkładu t -Studenta dla wartości $y / u(y)$ i f_e liczby stopni swobody, wariant jednostronny

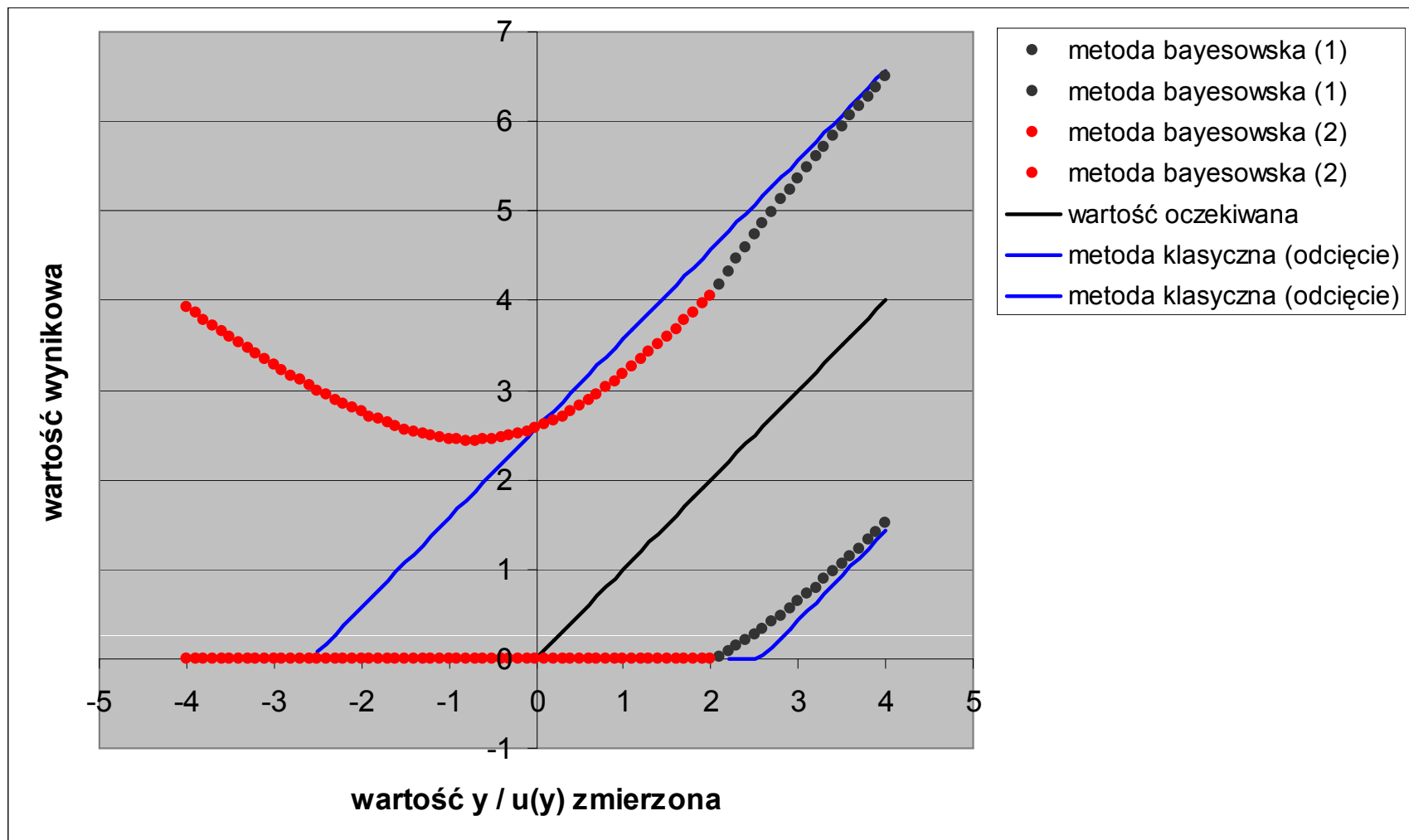
(f_e - efektywna liczba stopni swobody, wzór Welcha-Satterthwaite'a)

$$f_e = \frac{u^4(y)}{\sum_{j=1}^m \frac{c_j^4 u^4(x_j)}{f_j}}$$

- wartość parametru t_1 dla prawdopodobieństwa $P \times P_{tot}$ i f_e stopni swobody, wariant dwustronny
(P - ustalony poziom ufności (zwykle 0.95))
- (1) jeśli $y - t_1 u(y) \geq 0$, to $Y = y \pm t_1 u(y)$
- (2) jeśli $y - t_1 u(y) < 0$, to $Y = [0, y + t_2 u(y)]$, gdzie t_2 wyznaczane dla prawdopodobieństwa $(1 - P_{tot}(1 - P))$ i f_e liczby stopni swobody, wariant jednostronny

Wynik pomiaru w pobliżu wartości granicznych

Porównanie metod ustalania przedziałów ufności ($f = 5$)

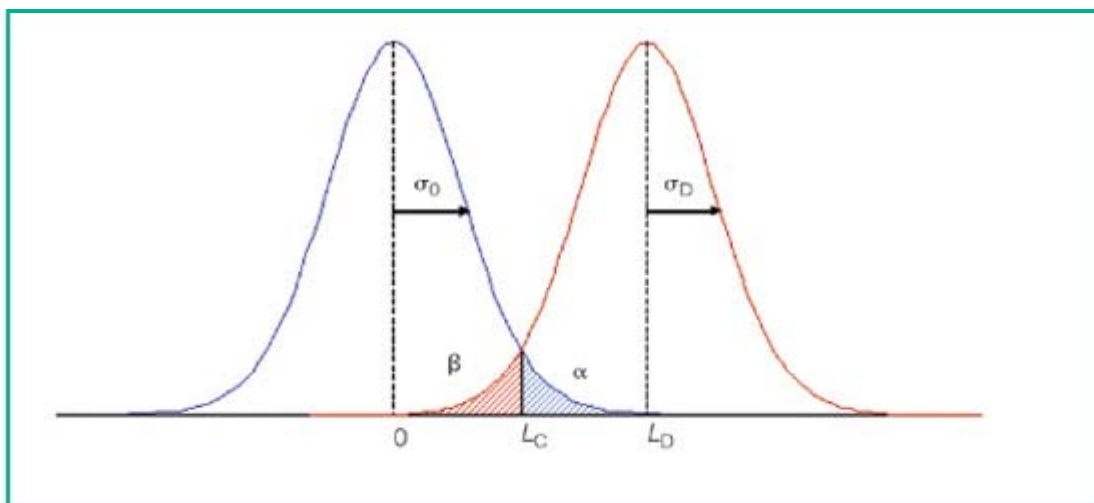


Granica oznaczalności

IUPAC:

$$y_L = \bar{y}_b + p \times SD(y_b)$$

$$c_L = \frac{p \times SD(y_b)}{a}$$



Najmniejsza istotna różnica:

$$\bar{y}_L - \bar{y}_b = t(P, f_e) \times u(\bar{y}_L - \bar{y}_b)$$

$$\bar{y}_L - \bar{y}_b = t(P, f_e) \times \sqrt{u^2(\bar{y}_L) + u^2(\bar{y}_b) + 2 \text{cov}(u(\bar{y}_L), u(\bar{y}_b))}$$

$$c_L = \frac{t(P, f_e) \times u(\bar{y}_L - \bar{y}_b)}{a}$$

**EURACHEM/CITAC Guide
Quantifying Uncertainty
in Analytical Measurement
3rd Edition, 2012**

e-stat

analiza statystyczna przez internet

www.e-stat.pl