

КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Химический институт им. А.М. Бутлерова

Кафедра неорганической химии

**КАЧЕСТВО ИЗМЕРЕНИЙ
В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ЛЕКЦИОННОГО КУРСА

«ОСНОВЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
И МЕТРОЛОГИЯ»

Казань 2022

УДК 543.0:389.0

ББК 24.4

У47

*Печатается по решению учебно-методической комиссии
Химического института им. А.М.Бутлерова
протокол № 5 от 17 февраля 2022 г.*

Авторы:

Н.А. Улахович, Э.П. Медянцева, К.А. Игнатьева,
М.П. Кутырева, А.А. Ханнанов.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор О.В. Михайлов,
доктор химических наук, профессор В.В. Горбачук

Качество измерений в химических исследованиях:

У47 учебное пособие для лекционного курса «Основы научных исследований и метрология» / Н.А. Улахович, Э.П. Медянцева, К.А. Игнатьева, М.П. Кутырева, А.А. Ханнанов – Казань: Редакционно-издательский центр «Школа», 2022. – 103 с.

ISBN 978–5–00162–571–1

Учебное пособие предназначено для студентов II курса Химического института им. А.М.Бутлерова для изучения отдельных разделов лекционного курса «Основы научных исследований и метрология». Изложены основы математической статистики. Рассмотрены характеристики методик измерения экспериментальных величин, способы их оценивания и нормирования. Обсуждены способы оценки случайных и систематических погрешностей при метрологической аттестации химического состава различных объектов. Даются рекомендации по точечным и интервальным (доверительным) оценкам как истинного значения измеряемой величины и точности измерений, так и параметров эмпирических формул. Приведены простейшие методы проверки гипотез и основные сведения о корреляционных и регрессионных зависимостях. Уделено внимание принципам неопределенности в химических измерениях и контрольным картам.

УДК 543.0:389.0

ББК 24.4

ISBN 978–5–00162–571–1

© Улахович Н.А., Медянцева Э.П., Игнатьева К.А.,
Кутырева М.П., Ханнанов А.А., 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1. Предмет метрологии.....	6
2. Измерения физических величин.....	10
2.1. Общие замечания	10
2.2. Принципы, методы и методики измерения.....	11
2.3. Средства измерений	12
2.4. Классификация измерений	16
3. Погрешности измерений.....	19
3.1. Систематические погрешности измерения.....	19
3.2. Случайные погрешности измерения.....	21
4. Элементы математической статистики.....	22
4.1. Генеральная совокупность и выборка.....	23
4.2. Параметры распределения.....	24
4.2.1. Математическое ожидание случайной величины.....	24
4.2.2. Дисперсия случайной величины.....	28
4.3. Гистограммы и распределение.....	31
4.4. Нормальное распределение.....	35
4.4.1. Функция нормального распределения.....	35
4.4.2. Принципы, лежащие в основе закона нормального распределения.....	36
4.5. Некоторые специальные распределения.....	39
4.5.1. t – Распределение (распределение Стьюдента).....	39
4.5.2. F –Распределение (распределение Фишера).....	41
4.6. Проверка нормальности распределения.....	42
4.6.1. Критерий соответствия χ^2 («хи-квадрат»).....	42
4.6.2. Приближенные методы проверки нормальности распределения.....	44
4.6.3. Логарифмически нормальное распределение.....	45
4.7. Сравнение дисперсий.....	45
4.7.1. Сравнение двух дисперсий.....	45
4.7.2. Сравнение нескольких дисперсий.....	46
4.7.3. Выделение большей дисперсии из многих.....	47
4.8. Подозрительно выделяющиеся значения (грубые промахи)..	48
4.9. Распределение дискретных случайных величин. Распределение Пуассона.....	50
5. Оценка случайной погрешности.....	51
6. Оценка систематической погрешности.....	53
6.1. Оценка систематической погрешности по стандартному образцу.....	54

6.2.	Сравнение результатов двух независимых методов.....	54
6.3.	Оценка систематической погрешности по способу варьирования массы пробы.....	56
6.4.	Способы устранения систематической погрешности.....	57
7.	Статистика прямых линий.....	61
7.1.	Регрессионный анализ.....	61
7.2.	Корреляционный анализ.....	63
8.	Значащие цифры и правила округления.....	64
9.	Контрольные карты.....	69
9.1.	Построение контрольных карт.....	70
9.2.	Данные для построения контрольных карт.....	72
9.3.	Отклонения от целевого значения.....	73
10.	Концепция неопределенности в химических измерениях.....	78
10.1.	Оценка неопределенности.....	79
10.1.1.	Спецификация.....	80
10.2.	Идентификация.....	81
10.3.	Количественная оценка.....	83
10.4.	Расширенная неопределенность.....	84
10.5.	Использование неопределенности.....	85
	Ответы к задачам.....	86
	Список рекомендуемой литературы.....	87
	Краткий словарь терминов.....	90
	Список обозначений.....	95
	Приложения.....	96

*Наука начинается с тех пор, как
начинают измерять. Точная наука
немыслима без меры.*

Д.И.Менделеев

ВВЕДЕНИЕ

Изучением общих вопросов, связанных с измерением, обработкой и интерпретацией результатов в химическом эксперименте занимается специальный раздел, называемый *химической метрологией*. Метрологические проблемы существуют и требуют своего решения в большинстве областей профессиональной деятельности химиков. Для их решения постоянно развиваются действующие и создаются новые системы обеспечения и контроля качества как измерений физических величин, так и химического анализа. В результате метрология проникает практически во все сферы деятельности химиков и химиков-технологов. Эффективность их деятельности во многом зависит от умения решать метрологические задачи. Закономерности измерения различных, в том числе и химических величин, имеют фундаментальное значение для всех разделов химии, составляя, по существу, ее философский базис. Недостаточное знание специалистами современных методов математической обработки и анализа результатов эксперимента вызывает обычно серьезные затруднения и приводит к применению упрощенных и недостаточно обоснованных приемов. Справедливости ради необходимо отметить, что круг вопросов, наиболее четко встречающихся в подобных задачах, не так уж велик. Это – вопросы подбора эмпирических формул и оценки и параметров, вопросы оценки истинных величин и точности измерений, вопросы исследования корреляционных зависимостей, а также некоторые вопросы анализа (интегрирование, дифференцирование, интерполяция). Этим вопросам уделено достаточное внимание в настоящем пособии.

Математические методы обработки результатов эксперимента в значительной степени опираются на вероятностные представления. Поэтому некоторые сведения о случайных ошибках (погрешностях) предшествуют изложению основных вопросов. Важно не только рассмотрение результатов измерения как случайных величин, но и

понимание того факта, что все полученные выводы даются лишь с определенной вероятностью.

О важности метрологических проблем говорит и тот факт, что 20 мая объявлен Всемирным днем метрологии. День метролога отмечается в России с 2004 года.

Настоящее пособие имеет своей целью дать студентам необходимые сведения по основным методам обработки и анализа результатов эксперимента.

*Нужно терпеливо ждать, когда
количество перейдет в качество.*

С.Рихтер

1. ПРЕДМЕТ МЕТРОЛОГИИ

Метрология занимается вопросами теории и практики измерений. Термин метрология происходит от греческих слов «метрон» – мера и «логос» – учение. Поэтому может быть переведено как «учение о мерах».

Метрология – это наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства, и способах достижения требуемой точности.

В этом определении используются понятия «единство измерений» и «точность измерений».

Единство измерений – состояние измерений, при котором их результаты выражены в узаконенных единицах и погрешности измерений не выходят за установленные границы с заданной вероятностью.

Точность измерений – качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины.

Метрологию можно разделить на теоретическую и прикладную.

Теоретическая метрология решает следующие задачи:

- создание и развитие теории измерений и теоретических основ измерительной техники;
- создание и совершенствование теоретических основ построения систем единиц и эталонов;
- разработка теории погрешностей, основанной на математической статистике и теории вероятности;

- разработка общих принципов постановки и проведения измерительного эксперимента;
- разработка теоретических основ, вновь возникающих и нестандартно развивающихся видов и областей измерений (например, ионизирующих излучений, неравновесных процессов;
- создание научных основ количественной оценки параметров объектов и технологических процессов, разработка научно обоснованных критериев оценки степени надежности, долговечности и безопасности изделий

Прикладная метрология включает вопросы практического применения в различных сферах деятельности результатов исследований в рамках теоретической метрологии и положений законодательной метрологии. В задачи прикладной метрологии входит:

- создание и совершенствование методов измерений;
- повышение точности измерений;
- пересмотр принципиальных основ создания эталонов;
- разработка методов и средств передачи размера единицы от эталона рабочим средством измерений с минимальной потерей точности;
- обеспечение полной автоматизации всех поверочных работ;
- развитие и совершенствование Государственных служб стандартных справочных данных и стандартных образцов свойств и состава вещества и материалов.

Законодательная метрология обеспечивает метрологическую деятельность на уровне законов. Регламентируют работу метрологов документы, имеющие как обязательный характер (законы, государственные стандарты – ГОСТы), так и рекомендательный.

Разделы метрологии часто называют по отрасли, которую они обслуживают. Метрологию в медицине называют «медицинской метрологией», в химии – «химической метрологией» и т.д. Настоящее пособие посвящено измерениям в химии, которые имеют существенные особенности.

Химическая метрология – раздел метрологии, занимающийся измерениями в химии, главным образом в химическом количественном анализе.

В принципе необходимость в измерении вызвана дефицитом количественной информации об изучаемом объекте, в том числе об его химическом составе. Единственным способом получения информации

о каких-либо размерах (количествах) является сравнение их между собой. Поэтому необходимо введение эталонов физических величин и создание системы передачи размера этих эталонов к образцовым и рабочим средствам измерения. Результат измерения всегда зависит от множества факторов, в том числе и случайных, точный учет которых весьма затруднителен. Поэтому необходимо использовать аппарат математической статистики.

Практически все решаемые в рамках метрологии задачи направлены на обеспечение единства измерений при требуемой точности. С этой целью разрабатываются и утверждаются единые для страны единицы физических величин, в соответствии с которыми градуируются средства измерений, создаются государственные эталоны для воспроизведения единиц конкретных физических величин и передачи их размера применяемым в стране средствам измерений этих величин. Градуировкой средств измерений в узаконенных единицах, размеры которых соответствуют государственным эталонам, закладываются основы единства измерений той или иной физической величины.

Кроме эталонов, существует достаточно большой парк образцовых средств измерения, связанных с эталонами. По образцовым средствам измерений поверяются рабочие средства измерений.

Эталон единицы величины – это средство измерений, предназначенное для воспроизведения и хранения единицы величины с целью передачи ее размера другим средствам измерений данной величины. Эталоны единиц, признанные решением уполномоченного на то государственного органа в качестве исходных на территории Российской Федерации, называются государственными эталонами единиц величин. Если эталон воспроизводит с наивысшей в стране точностью, он называется первичным. На каждый государственный эталон утверждается государственный стандарт.

Образцовые средства измерений представляют собой меры, измерительные устройства или измерительные преобразователи, предназначенные для поверки и градуировки по ним других средств измерений. На образцовое средство измерений выдается свидетельство, в котором указываются его метрологические параметры и разряд по национальной поверочной схеме. Применяются образцовые средства измерений органами Государственной

метрологической службы, а также органами ведомственных метрологических служб.

Метрологические службы занимаются не только обеспечением единства измерений, но и метрологической подготовкой производства, аттестацией несерийных средств производства, экспертизой конструкторской, технологической и другой документации.

Образцы сравнения - это материалы или вещества, используемые для обеспечения качества измерений, - для градуировки, аттестации методик, оценки статистических характеристик измерительного процесса, внутрилабораторного контроля качества, внешней оценки качества и т.д. Отличительная особенность образцов сравнения состоит в том, что содержание определяемых веществ в них известно в пределах некоторой погрешности.

Образцы сравнения можно условно разделить на образцы сравнения простого и сложного состава. Образцами сравнения простого состава называются индивидуальные чистые вещества, а также их растворы. Образцы сравнения сложного состава – это многокомпонентные образцы, близкие по составу и свойствам к так называемым рутинным пробам. Готовят их на основе веществ одной природы с исследуемыми объектами, подвергаемыми определенной обработке, зависящей от свойств этих веществ.

Образец сравнения может быть изготовлен в единственном экземпляре или в нескольких экземплярах. Максимальное число экземпляров одного образца сравнения может достигать несколько десятков и даже сотен тысяч.

Образцы сравнения должны обладать таким качествами, как стабильность и однородность. Для многих образцов сравнения требуется также адекватность исследуемым рутинным пробам.

Под стабильностью образцов сравнения понимается такое его качество, когда изменение концентрации определяемых веществ, включая форму, в которой они находятся (если она влияет на результат анализа) от момента аттестации образца до момента применения мало по сравнению с погрешностью образца сравнения.

Для обеспечения стабильности образцов сравнения во многих случаях требуется специальная их обработка. Так, в растворы органических веществ добавляют вещества, препятствующие их окислению или имеющие бактерицидные свойства (например, растворы глюкозы стабилизируют бензойной кислотой).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие задачи решает теоретическая метрология?
2. Какие средства измерения относятся к образцовым?
3. К какому разделу метрологии относится задача повышения точности измерений?
4. Что такое измерение? Приведите определение этого понятия.
5. Приведите примеры рабочих средств измерения.

2. ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

2.1. Общие замечания

Метрология призвана обеспечить единство измерений физических величин. Измерение физической величины представляет собой совокупность операций по применению технического средства, сохраняющего единицу физической величины, заключающихся в сравнении размера измеряемой величины с ее единицей с целью получения значения физической величины в форме, наиболее удобной для использования.

Необходимо выявить еще и те условия, соблюдение которых является обязательным при выполнении измерений. Эти условия можно сформулировать исходя из метрологической практики, обобщив ее требования, а также исходя из определения понятия «измеряемая физическая величина»: измерения возможны при условии, если установлена качественная определенность свойства, позволяющая отличить его от других свойств, определена единица для измерения величины, имеется возможность материализации (воспроизведения или хранения) единицы и сохранения неизменным ее размера.

При нарушении хотя бы одного из этих условий измерений становятся невыполнимыми. Эти условия могут служить основой, во-первых, при рассмотрении содержания понятия «измерение» и, во-вторых, при проведении четкой границы между измерением и другими видами количественных оценок.

В литературе, посвященной измерениям или средствам измерений, можно прочесть об измерении процессов или зависимостей. Процесс, как и объект, измерить нельзя. Измеряются физические величины, их характеризующие, например, следует говорить: «измерить деталь».

Необходимо уточнить, какие именно физические величины, свойственные деталям, подлежат измерению. Это же относится и к процессам, включающим быстродействующие, а также к зависимостям между физическими величинами. При использовании так называемых средств статистических измерений (в быстродействующих процессах) используют такие понятия, как измерение среднеквадратичного значения напряжения случайного процесса, измеритель плотности распределения вероятностей и другие.

Средства статистических измерений снабжены быстродействующими вычислительными средствами, что дает возможности определять наиболее вероятные значения величин, характеризующих какой-либо случайный процесс в установленный промежуток времени.

2.2. Принципы, методы и методики измерения

Принцип измерения – это совокупность физических явлений, положенных в основу измерения. Например, явление поглощения монохроматического излучения лежит в основе спектрофотометрического и атомно-абсорбционного методов измерения концентрации вещества в растворе.

Метод измерения – прием или совокупность приемов сравнения измеряемой физической величины с ее единицей в соответствии с реализованным принципом измерения. Метод измерения обусловлен устройством используемых средств измерений. Различают несколько основных методов измерений.

Метод измерения по определению заключается в измерении величины в соответствии с определением ее единицы, и применяются, как правило, при воспроизведении основных единиц. Например, измерения, выполняемые при воспроизведении единицы температуры (кельвина) согласно его определению.

Метод сравнения с мерой (метод сравнения) состоит в сравнении измеряемой величины с величиной, воспроизводимой мерой. Например, сравнение массы с известным значением лежит в основе измерения массы на рычажных весах с уравниванием гирями.

Дифференциальный (разностный) метод измерения заключается в сравнении измеряемой величины с однородной

величиной, имеющей известное значение. При этом разность между измеряемой величиной и величиной с известным значением незначительна по сравнению с самими этими величинами.

В контактном методе измерения чувствительный элемент прибора находится в непосредственном контакте с объектом измерения. Например, измерение температуры ртутным термометром.

В бесконтактном методе измерения чувствительный элемент прибора не приводится в контакт с объектом измерения. Например, измерение температуры графитовой кюветы с использованием пирометра в атомно-абсорбционном анализе.

Методика выполнения измерений представляет собой совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов с известной погрешностью. Методика выполнения измерения регламентируется соответствующими нормативно-техническими документами. В этих документах приводятся нормы и правила, в соответствии с которыми выполняют измерения. Прежде всего это касается требований к выбору средств измерений и требований к условиям измерений. Регламентируются также число измерений и их последовательность. Считают, что использование унифицированных методик способствует обеспечению единства измерений.

2.3. Средства измерений

Средства измерений представляют технические устройства, предназначенные для измерений, имеющие нормированные метрологические характеристики, воспроизводящие и сохраняющие единицу физической величины, размер которой принимается неизменным (в пределах установленной погрешности) в течение известного интервала времени. Обычно различают следующие средства измерений.

По назначению средства измерений подразделяют на метрологические и рабочие. Метрологические средства измерений предназначены для воспроизведения единицы физической величины и ее хранения или передачи размера единицы рабочим средствам измерений. К ним относятся эталоны, образцовые средства измерений, поверочные установки, средства сравнения, стандартные образцы.

Рабочие средства измерений предназначены для измерений, не связанных с передачей размера единицы физической величины другим средствам измерений. Они позволяют измерять реальные физические величины и являются самыми многочисленными. К ним относятся средства измерений, применяемые в научных исследованиях (рН-метры, спектрофотометры и др.).

По уровню стандартизации средства измерений обычно подразделяют на стандартизованные и нестандартизованные. Стандартизованные средства измерений изготавливают в рамках требований государственного или отраслевого стандарта. Технические характеристики подобных средств соответствуют характеристикам аналогичного типа средств измерений, полученным на основании и государственных испытаний.

Средства измерений, внесенные в Государственный реестр средств измерений, как правило, относятся к числу стандартизованных. В качестве примера подобных средств можно привести пипетки, мерные колбы, разновесы, фиксаналы.

Нестандартизованные средства измерений предназначены для выполнения специальной измерительной задачи. Эти средства обычно являются уникальными, самостоятельно изготовленными. Тем не менее, они должны быть предварительно аттестованы.

По отношению к измеряемой физической величине средства измерений подразделяют на основные и вспомогательные.

С помощью основных средств измерений производят измерения той физической величины, значение которой необходимо получить в рамках поставленной измерительной задачи. Вспомогательные средства измерений измеряют такую физическую величину, влияние которой на основное средство измерений или объект измерений необходимо учесть для получения результатов измерений требуемой точности. Например, при пикнометрическом определении плотности раствора пикнометр является основным, а термометр для измерения температуры раствора – вспомогательным средством измерения.

Мера как средство измерения предназначена для воспроизведения и хранения физической величины одного или нескольких заданных размеров, значения которых выражены в установленных единицах и известны с необходимой точностью. Мера выступает в качестве носителя единицы физической величины и

служит основой для измерения. При сравнении с ней размера измеряемой величины получают ее значение в этих же единицах.

Меры подразделяют на однозначные, многозначные, наборы мер, магазины мер, установочные. Мера, воспроизводящая физическую величину одного размера, – однозначная мера (гиря определенной массы, нормальный элемент Вестона). Мера, воспроизводящая физическую величину разных размеров, - многозначная мера (кюветы для спектрофотометрических измерений с вкладышами). Комплект мер разного размера одной и той же физической величины, необходимый для применения на практике как в отдельности, так и в различных сочетаниях, есть набор мер (набор разновесов, калибров и т.д.).

Наборы мер обычно устанавливаются нормативно-техническими документами. Набор мер, конструктивно объединенных в единое устройство, в котором имеются приспособления для их соединения в различных комбинациях, называется магазином мер (магазин электрических сопротивлений, емкостей или индуктивностей). Мера, предназначенная для приведения показания средства измерения в соответствие с ее известным значением или для контроля неизменности чувствительности средства измерений и приведения его показаний (выходных сигналов) к показаниям, соответствующим чувствительности средства измерений и приведения его показаний к показаниям, соответствующим чувствительности средства измерений при первичной градуировке, называется установочной мерой.

Измерительным прибором называется средство измерений, предназначенное для получения значений измеряемой физической величины в установленном диапазоне. Прибор имеет устройство для преобразования измеряемой величины в сигнал измерительной информации и его индикации в доступной для восприятия форме.

По характеру индикации значений измеряемой величины измерительные приборы разделяют на показывающие и регистрирующие. Позволяют только считывать значения измеряемой величины, а вторые – также и регистрировать их. Примером показывающих приборов являются микрометр, аналоговый или цифровой вольтметр, часы. Регистрация показаний может проводиться в аналоговой или цифровой форме.

По действию измерительные приборы разделяют на интегрирующие и суммирующие. С помощью интегрирующих

измерительных приборов значение измеряемой величины определяется путем ее интегрирования по другой величине (например, счетчик электроэнергии). Суммирующие измерительные приборы дают показания, которые функционально связаны с суммой двух или нескольких величин, подводимых по различным измерительным каналам (ваттметр для измерения суммарной мощности нескольких электрических генераторов).

Измерительными преобразователями являются средства измерений, служащие для выработки сигнала измерительной информации в форме, удобной для передачи, дальнейшего преобразования, обработки и хранения, но не поддающиеся непосредственному восприятию наблюдателем.

Измерительные системы представляют собой совокупность функционально объединенных мер, измерительных приборов, измерительных преобразователей, компьютеров и других технических средств, размещенных в разных точках контролируемого пространства с целью измерения одной или нескольких физических величин, свойственных данному пространству.

Измерения проводят в условиях, при которых все значения влияющих величин поддерживаются в пределах, не выходящих за границы их номинальных значений. Такие условия называют нормальными. Они устанавливаются в нормативно-технических документах. При большинстве измерений нормируется нормальное значение температуры (20°C или 293 K). На нормальное значение обычно рассчитана основная погрешность средства измерений, к которому приводятся результаты многих измерений, выполненных в разных условиях.

Область значений влияющей величины, в пределах которой изменением результата измерений под ее воздействием можно пренебречь в соответствии с установленными нормами точности, называется нормальной областью значений влияющей величины (нормальной областью).

Область значений влияющей величины, в пределах которой нормируют дополнительную погрешность или изменение показаний средства измерений, называется рабочей областью значений влияющей величины (рабочей областью).

Условия измерений, в которых измеряемая и влияющая величины принимают экстремальные значения и которые средство

измерений еще может выдержать без разрушений и ухудшения его метрологических характеристик, называют предельными условиями измерения.

2.4. Классификация измерений

Измерения можно классифицировать различными способами.

По характеру точности выделяют равноточные и неравноточные измерения. Равноточными считают измерения какой-либо величины, выполненные одинаковыми по точности средствами измерений и в одних и тех же условиях. Неравноточные измерения представляют собой ряд измерений какой-либо величины, выполненных различными по точности средствами измерений и в разных условиях.

По числу измерений одной и той же величины их подразделяют на однократные и многократные. Однократные измерения выполняют один раз, например, измерение момента времени по часам или температуры раствора в условиях ее постоянства. При многократном измерении одного и того же размера физической величины результат получают на основании нескольких следующих друг за другом измерений, т.е. из ряда однократных измерений. За результат многократного измерения обычно принимают среднее арифметическое из суммы результатов отдельных измерений. Условно принято считать измерение многократным, если число отдельных измерений больше или равно 4. В этом случае данные ряда измерений могут быть обработаны методами математической статистики.

По характеру зависимости измеряемой величины от времени измерения могут быть статическими (измеряемая величина постоянна в течение всего периода измерений) и динамическими (измеряемая величина изменяется во времени). К статистическим измерениям относятся измерения длины или массы твердого тела. Динамическими измерениями являются измерения температуры или давления в химическом растворе. Химический анализ получаемого продукта реакции в большинстве случаев представляет собой статическое измерение, поскольку концентрация определяемых веществ в пробе в ходе анализа остается постоянной.

По способу получения результатов измерения подразделяют на прямые и косвенные. В случае прямых измерений искомое значение измеряемой величины находят непосредственно из опытных данных. Косвенными считают такие измерения, когда значение величины находят на основании известной зависимости между этой величиной и величинами, которые получают в ходе прямых измерений.

Проводят также совместные измерения, т.е. одновременные измерения двух или более различных величин с целью нахождения зависимости между ними. В случае одновременных измерений нескольких одноименных величин их называют совокупными. В этом случае искомую величину находят, решая систему уравнений, полученных посредством прямых измерений различных сочетаний данных величин.

По условиям, определяющим точность измерений, их делят на метрологические (максимально возможной точности и контрольно-поверочные) и технические. Метрологические измерения выполняют с помощью средств измерений и по методикам, гарантирующим погрешность результата с заданной вероятностью. В случае технических измерений погрешность результата определяется погрешностью средств измерений.

По способу выражения результатов измерения делятся на абсолютные и относительные. Абсолютные измерения основаны на прямых измерениях одной или нескольких физических величин. В том случае, когда измеряется отношение величины к одноименной величине, играющей роль единицы, измерения называют относительными. Результаты относительных измерений выражаются либо в долях (безразмерные величины), либо в процентах.

Качество измерений определяет совокупность свойств состояния измерений, обуславливающих получение результатов измерений с требуемыми точностными характеристиками. Основные свойства состояния измерений можно характеризовать с помощью следующих понятий.

Точность (*accuracy*) – степень близости результата измерений к истинному (принятому опорному) значению измеряемой величины.

Правильность (*trueness*) – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому опорному значению.

Прецизионность (*precision*) – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Различают также понятия «**воспроизводимость**» и «**сходимость**». В соответствии со стандартом (ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002) «воспроизводимость» следует использовать для характеристики рассеяния результатов в условиях межлабораторного эксперимента, а «сходимость» (или «повторяемость») – для характеристики рассеяния в условиях минимального варьирования влияющих факторов внутри лаборатории (та же проба, тот же оператор, то же оборудование и реактивы, короткий промежуток времени). Введение термина «прецизионность» связано с необходимостью однозначного выражения двух частных понятий «воспроизводимость» и «сходимость», которые представляют собой крайние случаи «прецизионности» и отвечают максимальной и минимальной изменчивости экспериментальных условий при повторении процедуры химического анализа или испытаний.

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; используется лишь в том случае, когда, а), б) и в) недоступны.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие изменения называются равноточными?
2. Какие величины используют в качестве опорных значений?
3. В чем заключается различие понятий «воспроизводимость» и «сходимость»?
4. Что такое прецизионность измерений?
5. Что называется правильностью измерений?
6. В чем различие между методом и методикой измерения?
7. Какие условия измерений называются нормальными?
8. Что называется измерительным преобразователем?

3. ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Погрешность измерения – отклонение результатов измерения от истинного значения измеряемой величины. Поскольку истинное значение измеряемой величины остается неизвестным, на практике можно получить лишь приблизительную оценку погрешности измерения.

Причины и характер проявления погрешностей разнообразны. Их классифицируют по многим критериям.

По способу выражения – абсолютные и относительные погрешности.

Абсолютная погрешность измерения – погрешность измерения, выраженная в единицах измеряемой величины.

Относительная погрешность измерения – отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины.

По характеру проявления – систематические и случайные погрешности.

В зависимости от того занижают или завышают погрешности результата – положительные и отрицательные.

По типу связи между погрешностью и измеряемой величиной – постоянные и пропорциональные.

По источникам происхождения – инструментальные, реактивные, методические.

По типу связи между погрешностью и измеряемой величиной – постоянные и пропорциональные.

Деление погрешностей по виду причин наиболее принципиально. Общая стратегия уменьшения погрешности состоит в последовательном выявлении, учете или устранении систематической погрешности, а уже затем оценки и снижения случайной погрешности.

3.1. Систематические погрешности измерения

Систематическая погрешность (bias, recovery) - это разность между математическим ожиданием результатов измерений и истинным (или в его отсутствие – принятым опорным) значением. Систематическая погрешность измерения остается постоянной или закономерно изменяется при повторных измерениях одной и той же физической величины. В зависимости от характера изменения систематические погрешности подразделяют на постоянные,

пропорциональные, периодические погрешности и погрешности, изменяющиеся по сложному закону.

Постоянные погрешности длительное время сохраняют свое значение (в течение всего периода выполнения измерений). Они встречаются наиболее часто. Примером такого вида систематической погрешности является постоянное, отличное от нуля, значение холостого опыта.

Пропорциональные погрешности изменяются пропорционально значению измеряемой величины.

Периодические погрешности являются периодической функцией времени или функцией перемещения указателя измерительного прибора.

Погрешности, изменяющиеся по сложному закону, представляют собой результат совместного действия нескольких систематических погрешностей.

В зависимости от причин возникновения систематические погрешности подразделяют на инструментальные, методические, субъективные и погрешности, возникающие при несоблюдении установленных условий эксперимента.

Инструментальные (аппаратурные) погрешности измерений обусловлены погрешностями применяемого средства измерения. В последнее время в этом виде погрешности стали включать не только возникающие вследствие износа деталей или прибора в целом, но и случайную составляющую погрешности средства измерения.

Методические погрешности обусловлены несовершенством принятого метода измерений и наиболее трудно поддаются учету. Примерами погрешности этого типа могут быть недоосаждение или соосаждение в гравиметрии, отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера в фотометрии из-за полимеризации окрашенных частиц, а также полихроматичность и внутреннее отражение.

Субъективные погрешности измерений (личные) обусловлены индивидуальными особенностями оператора.

Погрешности измерений из-за изменения условий измерений возникают вследствие неучтенного или недостаточно учтенного воздействия той или иной влияющей величины (температуры, давления, влажности воздуха, вибрации и др.), неправильной установки средств измерения и других факторов, связанных с условиями измерений.

В принципе все систематические погрешности можно разделить на три типа. К первому типу относят систематические погрешности известной природы, значения которых могут быть рассчитаны априори. Это ошибки в установлении концентрации растворов, которые пригодны в одних условиях, а использованы в других. Возникновение потенциала межфазного соединения при электрохимических измерениях в водно-органических растворителях, а также индикаторные ошибки. Систематические погрешности второго типа – это погрешности известной природы, значения которых неизвестны, но могут быть оценены в ходе эксперимента. Сюда можно отнести инструментальные, реактивные (реагентные) и методические погрешности. К третьему типу относят погрешности невыясненной природы, значения которых неизвестны. Их можно обнаружить лишь после устранения всех других систематических погрешностей и последующего тщательного исследования всех стадий, операций и условий проведения эксперимента.

3.2. Случайные погрешности измерения

Случайная погрешность измерения – составляющая погрешности измерения, изменяющаяся случайным образом (по знаку и значению) при повторных измерениях одной и той же величины. Случайные погрешности неизбежны и неустранимы и всегда присутствуют в результатах измерений. Они вызывают рассеяние числовых значений измеряемой величины при многократном и достаточно точном ее измерении при неизменных условиях.

Грань между систематическими и случайными погрешностями условна. Погрешности, квалифицируемые как систематические в одной выборке, в другой большей мощности становятся случайными. Можно уменьшить и случайные погрешности за счет модернизации отдельных узлов прибора или перехода к более стабильным условиям эксперимента. В принципе грань между систематическими и случайными погрешностями в определенной степени условна. Однако практическая польза от такого подхода очевидна, поскольку представляет собой методологию последовательного обнаружения, устранения или снижения погрешностей различной природы.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие критерии лежат в основе классификации погрешностей измерений?
2. Какие погрешности называются абсолютными?
3. На какие виды разделяют погрешности по типу связи между погрешностью и измеряемой величиной?
4. Каким образом делят погрешности по источникам происхождения?
5. В чем заключается общая стратегия уменьшения погрешности измерений?
6. Какие погрешности называют систематическими?
7. Какие погрешности называют случайными?

4. ЭЛЕМЕНТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Случайные погрешности измерения характеризуются определенным законом их распределения. Существование такого закона можно обнаружить, повторяя много раз в неизменных условиях измерение некоторой величины и подсчитывая число m тех результатов измерения, которые попадают в любой выделенный интервал. Отношение этого числа к общему числу n произведенных измерений (относительная частота попадания в отмеченный интервал) при достаточно большом числе измерений оказывается близким к постоянному числу (своему для каждого интервала). Это обстоятельство позволяет применить к изучению случайных погрешностей измерения методы теории вероятностей. В теоретико-вероятностной модели случайные погрешности, а значит и сами результаты измерений рассматриваются как случайные величины, которые могут принимать любые действительные значения, причем каждому интервалу (x_1, x_2) соответствует вполне определенное число, называемое вероятностью попадания случайной величины x в этот интервал и обозначаемой через $P(x_1 < x < x_2)$. Эта вероятность выступает как идеализированная относительная частота попадания в интервал (x_1, x_2) , т.е. на практике именно к этой вероятности близки упомянутые выше относительные частоты:

$$m/n \cong P(x_1 < x < x_2)$$

Правило, позволяющее для любых интервалов (x_1, x_2) находить вероятности P , называется законом распределения случайной

величины (x). Для полной характеристики случайной величины наряду с возможными значениями следует указать вероятность отдельных значений (для дискретных величин) или вероятность принять значение, лежащее внутри того или иного интервала (для непрерывных и дискретных величин).

Таким образом, случайной величиной называется переменная величина, принимающая значения в зависимости от случая. Случайная величина скорее не число, а функция случая. Случайная величина определяется областью изменения и вероятностью, с которой случайная величина попадает в тот или иной интервал.

Случайные погрешности отличаются от систематических тем, что увеличением числа измерений можно уменьшить их величину, поскольку значения случайных погрешностей с одинаковой степенью вероятности могут быть положительными и отрицательными.

4.1. Генеральная совокупность и выборка

При измерениях всегда получается совокупность результатов. Для всех видов статистических измерений (кроме совместных) это результаты нескольких параллельных измерений одной и той же величины x : (x_1, x_2, \dots, x_n). В математической статистике эту совокупность называют выборкой, полагая, что существует генеральная совокупность, из которой эта выборка получена.

Генеральная совокупность представляет собой воображаемую совокупность, состоящую из бесконечно большого числа результатов измерений (x), описываемых функцией распределения:

$$\varphi_{(x)} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

Вопрос о представительности выборки того или иного объема и близости параметров выборочной совокупности к параметрам генеральной совокупности непосредственным образом связан не только с объемом выборки, но и с функцией распределения изучаемых случайных величин. Эта функция характеризуется параметрами распределения, к которым относятся, например, математическое ожидание и дисперсия. Необходимо отметить, что в химии, в частности, аналитической, часто приходится ограничиваться сравнительно небольшим числом

определений (малым объемом выборки). Эти результаты можно рассматривать как случайную выборку из некоторого гипотетического множества – генеральной совокупности. Задача представления результатов анализа в компактном виде сводится в этом случае к тому, что на основе законов математической статистики по выборке конечного объема определяют некоторые величины, которые принимают в качестве оценок неизвестных параметров генеральной совокупности, а с помощью этих оценок представляют результат и его доверительный интервал.

4.2. Параметры распределения

Важнейшими параметрами распределения являются $M(x)$ – математическое ожидание и $D(x)$ – дисперсия случайной величины x . Параметры находят по выборке объема n : x_1, x_2, \dots, x_n , которые и служат приближением к теоретическим генеральным параметрам. Приближение будет тем лучше, чем больше объем выборки.

Методы математической статистики исходят из идеализированного предположения о существовании бесконечно большого числа измерений. По мнению математиков-теоретиков для формирования выводов, необходимо 1000 – 3000 результатов измерений. Специалисты в области прикладной математики считают, что по 50 – 100 измерениям с хорошим приближением можно сделать вывод о присутствии генеральной совокупности.

4.2.1. Математическое ожидание случайной величины

Первоначально обратимся к понятию среднего арифметического значения. Рассмотрим следующий пример: имеется совокупность N элементов, различающихся величиной некоторого признака x . Средним арифметическим значением признака x в совокупности, называется отношение суммы значений признака x у всех элементов совокупности к общему числу этих элементов.

Обозначим через x_1, x_2, \dots, x_n различные значения рассматриваемого признака у элементов совокупности; через M_k – количество элементов, у которых значение признака равно x_k ($k = 1, 2, \dots, n$); через $N = M_1 + M_2 + \dots + M_n$ – общее число элементов совокупности. Тогда среднее арифметическое значение x представляется формулой:

$$\bar{x} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots + x_n M_n}{n}$$

Запишем эту формулу в виде

$$\bar{x} = x_1 \frac{M_1}{n} + x_2 \frac{M_2}{n} + \dots + x_n \frac{M_n}{n} \quad (2)$$

Из последней формулы видно, что среднее значение зависит не от абсолютных количеств M_1, M_2, \dots, M_n , а только от относительных количеств

$$\frac{M_1}{n}, \frac{M_2}{n}, \dots, \frac{M_n}{n}$$

Рассмотрим теперь дискретную случайную величину. Из приведенной выше совокупности выберем один элемент. Величина признака у выбираемого элемента является дискретной случайной величиной x со следующим распределением вероятностей:

x_1	x_2	...	x_k	...	x_n
$\frac{M_1}{n}$	$\frac{M_2}{n}$...	$\frac{M_k}{n}$...	$\frac{M_n}{n}$

Среднее арифметическое значение признака в совокупности играет здесь роль среднего «ожидаемого» значения случайной величины x . Это среднее значение называется «математическим ожиданием» случайной величины x и обозначается $M(x)$. Математическое ожидание случайной величины x равно

$$M(x) = x_1 \frac{M_1}{n} + x_2 \frac{M_2}{n} + \dots + x_n \frac{M_n}{n}$$

т.е. математическое ожидание представляет собой сумму произведений значений величины x на их вероятности. Понятие математического ожидания распространяется на любую дискретную случайную величину.

Математическим ожиданием $M(x)$ дискретной случайной величины называется сумма произведений всех возможных значений (x_k) на их вероятности (p_k):

$$M(x) = x_1 p_1 + x_2 p_2 + \dots ,$$

или
$$M(x) = \sum x_k p_k, \quad (3)$$

где сумма берется по всем возможным значениям случайной величины x .

Распространим понятие математического ожидания на непрерывные случайные величины, учитывая, что для них роль вероятности p_k будет играть дифференциал вероятности $dP_x = \varphi(x)dx$.

Таким образом, под вероятностью появления некоторого события подразумевают отношение числа появлений этого события к общему числу испытаний (измерений). Приближенная оценка вероятности оказывается тем более точной, чем больше общее число испытаний (измерений). Такое определение вероятности называется **статистическим**. Вероятность всегда выражается числом, заключенным между 0 и 1 или принимающим одно из этих значений.

Математическим ожиданием $M(x)$ непрерывной случайной величины x называется интеграл от произведения ее значений на плотность распределения вероятностей $\varphi(x)$:

$$M(x) = \int x\varphi(x)dx, \quad (4)$$

причем интеграл (4) берется по всему интервалу возможных значений величины x . Этот интеграл часто записывают в виде:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x\varphi(x) dx,$$

даже в том случае, когда возможные значения величины x заполняют конечный интервал. В этом случае полагают $\varphi(x)=0$ вне указанного интервала.

В случае равенства вероятностей единичных значений ($p_1 = p_2 = \dots = p_n = 1/n$) получим

$$M_{(x)} = \frac{1}{n} \sum_1^n x_i = \bar{x} \quad (5)$$

Таким образом, математическое ожидание равновероятных результатов измерений равно среднему арифметическому.

Когда условие $p_1 + p_2 = \dots = p_n$ не выполняется, математическое ожидание равно так называемому средневзвешенному значению дискретной случайной величины, в котором при усреднении учтена разнородность отдельных значений.

Математическое ожидание случайной величины x , или генеральное среднее – это то численное значение, к которому в

обычных условиях стремится среднее арифметическое результатов измерений, если эксперимент повторять бесчисленное число раз.

Важно отметить, что все свойства математического ожидания (или, точнее, свойства самой операции осреднения) совершенно одинаковы как для дискретных, так и для непрерывных случайных величин.

Свойства математического ожидания:

1. Математическое ожидание постоянной (неслучайной или детерминированной) величины C равно самой этой величине C :

$$M(C) = C.$$

Действительно, постоянную C можно рассматривать как случайную величину с единственно возможным значением C , вероятность которого равна 1. Поэтому $M(C) = C \cdot 1 = C$.

2. Математическое ожидание суммы случайной и постоянной величин равно сумме постоянной величины и математического ожидания случайной величины:

$$M(x + C) = C + M(x).$$

3. Постоянный множитель C можно выносить за знак математического ожидания:

$$M(Cx) = CM(x).$$

4. Математическое ожидание суммы двух случайных величин равно сумме их математических ожиданий:

$$M(x + y) = M(x) + M(y).$$

5. Математическое ожидание произведения независимых случайных величин равно произведению их математических ожиданий:

$$M(xy) = M(x)M(y).$$

Математическое ожидание случайной величины дает удобную числовую характеристику ее расположения. Имея ту же размерность, что и значения случайной величины, математическое ожидание находится внутри интервала возможных ее значений. Например, если все значения случайной величины x лежат в интервале (a, b) , то

$$P\{a < x < b\} = \int_a^b \varphi(x) dx = 1,$$

и из неравенства

$$\int_a^b a\varphi(x) dx < \int_a^b x\varphi(x) dx < \int_a^b b\varphi(x) dx ,$$

следует, что

$$a < M(x) < b.$$

Около математического ожидания случайной величины группируются в средние арифметические из ее опытных значений. Математическое ожидание является основной характеристикой расположения случайной величины. Центром распределения вероятностей случайной величины x называется ее математическое ожидание $M(x)$. Для нормального распределения эта величина является параметром распределения μ .

4.2.2. Дисперсия случайной величины

Второй центральный момент распределения называется дисперсией случайной величины x и обозначается $D(x)$ или σ^2 . Величина $\sqrt{D(x)} = \sigma$ называется **стандартным отклонением** или **средним квадратичным отклонением величины x** . Для нормального распределения эта величина является параметром распределения σ .

Дисперсией $D(x)$ случайной величины называется математическое ожидание случайной величины $[x - M(x)]^2$. Для непрерывной случайной величины x :

$$D(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} [x - M(x)]^2 \varphi(x) dx . \quad (6)$$

Для дискретной случайной величины, имеющей n значений, дисперсия определяется следующим выражением:

$$D(x) = \sum_1^n p_k (x_k - x)^2 . \quad (7)$$

Дисперсию выборочной совокупности, состоящей из n значений случайной величины вычисляют по формуле:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} . \quad (8)$$

Квадратный корень из этого выражения называется стандартным выборочным отклонением:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} . \quad (9)$$

Свойства дисперсии:

1. Дисперсия постоянной (неслучайной величины) равна нулю:

$$D(x) = 0.$$

2. Дисперсия суммы постоянной (неслучайной) величины и переменной случайной величины равна дисперсии случайной величины:

$$D(C + x) = D(x).$$

3. Дисперсия произведения постоянной величины на переменную случайную величину равна произведению квадратного корня постоянной величины на дисперсию случайной величины:

$$D(Cx) = C^2 D(x).$$

4. Дисперсия суммы двух переменных случайных величин равна сумме дисперсий этих величин:

$$D(x + y) = D(x) + D(y).$$

5. Дисперсия произведения двух случайных переменных величин равна произведению их вероятностей:

$$D(xy) = D(x)D(y).$$

Теперь найдем, пользуясь свойствами математического ожидания и дисперсии, параметры $M(\bar{x})$, $D(\bar{x})$ и $s(\bar{x})$ среднего результата \bar{x} :

$$M(\bar{x}) = M\left(\frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}\right) = \frac{nM(x)}{n} = M(x) .$$

$$D(x) = D\left(\frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}\right) = \frac{n}{n^2} D(x) = \frac{D(x)}{n} = \frac{s^2(x)}{n}.$$

$$s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{s^2(x)}{n}} = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}. \quad (10)$$

Знание закона и параметров распределения результатов измерения, определения или анализа не позволяет судить о наличии или об отсутствии детерминированных (неслучайных) постоянных составляющих систематической погрешности измерения, определения или анализа, т.е. о наличии или отсутствии смещения средних значений очень большого числа таких результатов от истинных значений измеряемых или определяемых величин. При отсутствии детерминированных постоянных составляющих систематической погрешности случайные погрешности служат причиной рассеяния результатов определений (измерений) относительно истинного значения определяемой величины. При наличии детерминированных постоянных составляющих систематической погрешности результаты определений (измерений) будут рассеяны не относительно истинного значения, а относительно смещенного значения определяемых величин.

Необходимо отметить, что случайные погрешности можно обнаружить и оценить путем обработки выборки из рассматриваемой генеральной совокупности результатов измерений (определений, анализа). При увеличении объема такой выборки можно получить такое значение среднего, которое в отсутствие детерминированных составляющих систематической погрешности будет асимптотически стремиться к истинному значению измеряемой величины. Однако увеличение числа измерений в выборке не позволяет обнаружить и устранить имеющиеся детерминированные составляющие систематической погрешности, а, следовательно, не позволяет установить истинное значение измеряемой величины. Поэтому систематические погрешности опаснее случайных.

Для выявления и учета детерминированных составляющих систематической погрешности необходимо проводить специальные опыты, которые в сочетании с методами математической статистики позволяют оценить или исключить детерминированные и недетерминированные случайные составляющие систематической погрешности измерения (см. раздел 6).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие величины называются случайными?
2. Чем определяется случайная величина?
3. В чем заключается принципиальное отличие случайных погрешностей от систематических?
4. Какую совокупность величин называют генеральной?
5. Какими свойствами должна обладать выборочная совокупность?
6. Чему равно математическое ожидание дискретной случайной величины?
7. Что называется математическим ожиданием непрерывной случайной величины?
8. Чему равно математическое ожидание суммы случайной и постоянной величин?
9. Чему равно математическое ожидание суммы двух случайных величин?
10. Чему равно математическое ожидание произведения независимых величин?
11. Что называется дисперсией случайной величины?
12. Каким выражением определяется дисперсия случайной величины?
13. Как можно рассчитать дисперсию выборочной совокупности случайной величины?
14. Чему равно математическое ожидание среднего результата?
15. Как рассчитать дисперсию среднего результата?

4.3. Гистограммы и распределение

Рассмотрим n значений x_1, x_2, \dots, x_n случайной величины x . Здесь n – объем выборки, принадлежащей некоторой генеральной совокупности. Среднее значение \bar{x} выразим следующим образом

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^k x_k n_k}{n} \quad (11)$$

где n_k показывает сколько раз данное число x_k реализовалось в выборке (весовой множитель или групповая частота).

Частота, с которой реализуется в данном случае число x_k , будет равна $F_k = n_k/n$. Зависимость этого показателя от величин измеренного значения x_k , распределенных по классам, называют гистограммой дискретной величины (рис.1).

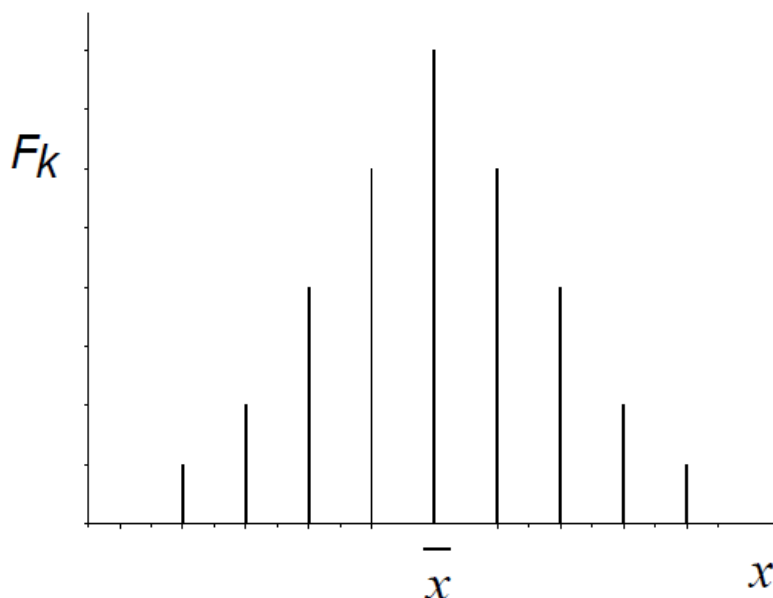


Рис.1. Гистограмма дискретной величины: $k = 9$

Среднее значение величины x в этом случае может быть представлено так называемой взвешенной суммой: $\bar{x} = \sum x_k F_k$.

Для непрерывной случайной величины учитывается число значений x в каждом k -ом интервале (Δ_k) . При построении гистограммы в этом случае над каждым k -ым интервалом чертят прямоугольник, высота которого равна соответствующей групповой частоте n_k , деленной на общее число измерений n . Пример такой столбчатой гистограммы показан на рис.2.

Если представить, что объем выборки очень большой (в пределе стремится к бесконечности), а интервал Δx_k соответственно очень мал (стремится к бесконечно малой величине dx), то гистограмма превращается в плавную кривую, которую называют кривой распределения (рис.2). Такое распределение характеризуют непрерывной функцией $\varphi(x)$, так называемой плотностью распределения вероятностей, смысл которой заключается в том, что произведение $\varphi(x)dx$ равно вероятности попадания отдельного значения x в интервал значений от x до $x + dx$.

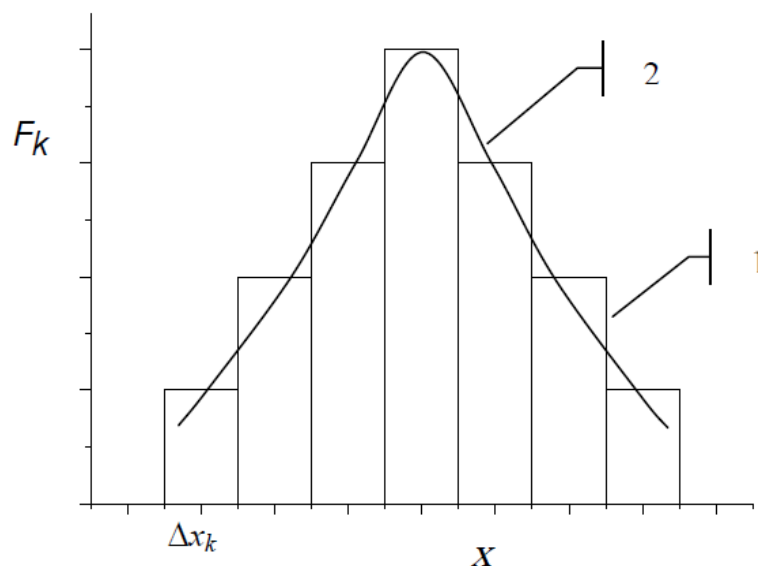


Рис 2. Гистограмма (1) и кривая распределения (2)

Функция $\varphi(x)$ нормирована, т.е. удовлетворяет условию

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) dx = 1 \quad (12)$$

Бесконечные пределы этого интеграла обозначают, что все возможные значения величины x расположены между $-\infty$ и $+\infty$. При исследовании реальных распределений эти пределы часто можно сужать. Если, например, известно, что в генеральной совокупности в интервалах от $-\infty$ до a и от b до $+\infty$ не может находиться ни одно значение случайной величины x , то пределами интегрирования будут a и b . Так, если в генеральной совокупности результатов измерений невозможно получение отрицательных значений x , то за значение a можно принять ноль.

По виду гистограммы можно судить о многих характеристик эмпирического распределения (количество максимумов, асимметрия, эксцесс и т.д.). Эмпирическая функция распределения и гистограмма наглядны при достаточно большом числе измерений ($n \geq 50$). Менее наглядным, но зато количественным способом характеристики выборок являются статистические показатели. Некоторые показатели (среднее арифметическое, дисперсию, стандартное отклонение) мы уже рассматривали в предыдущих разделах. Кроме них используются и другие.

Медиана, или срединное значение для упорядоченной по возрастанию x_i выборки ($x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$), - это при нечетных n

срединный член ряда, т.е. такое значение x_i , число членов ряда справа и слева от которого одинаково. При четных n – это среднее арифметическое двух срединных членов ряда. Значение медианы малочувствительно к наличию выбросов. Медиану часто используют вместо среднего арифметического для характеристик малых выборок ($n < 10$).

Число степеней свободы – одно из основных понятий в математической статистике. Это понятие трудно поддается строгому определению. В простых случаях число степеней свободы может представлять число переменных, которые могут быть произвольно присвоены выборке. Для простейшей выборки число степеней свободы равно разности между числом измерений и числом исследуемых параметров. В данном случае (x_1, x_2, \dots, x_n) число измерений равно n , исследуемый параметр один (среднее значение), следовательно, число степеней свободы равно $n - 1$, поскольку рассматривается рассеяние данных относительно среднего, т.е. на результаты наложена одна связь. Число степеней свободы – это число независимых переменных в выборочной совокупности за вычетом числа связей между ними.

Размах для ряда, упорядоченного по возрастанию x_i , равен $R = x_n - x_1$, т.е. размах представляет собой разность максимального (x_{max}) и минимального (x_{min}) результатов измерений в выборке. Размах используется вместо стандартного отклонения для характеристики разброса результатов измерений при малых выборках ($n \leq 8-10$). Для таких выборок использование стандартного отклонения неэффективно.

Асимметрия (A) рассчитывается по формуле

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{ns^3} \quad (13)$$

Эта характеристика отражает асимметрию распределения. Для симметричных распределений она равна нулю. Для распределений, вытянутых в сторону больших значений («хвост»), $A > 0$. Для распределений, имеющих «хвост» в сторону меньших значений, $A < 0$. Положительная асимметрия ($A > 0$) встречается чаще. Главным образом при концентрациях, близких к пределу обнаружения.

Дисперсию асимметрии можно рассчитать по следующей формуле

$$D(A) = \frac{6(n-1)}{(n+1)(n-3)} \quad (14)$$

Эксцесс E , рассчитывается по формуле

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{ns^4} - 3 \quad (15)$$

Эксцесс близок к нулю для выборок из генеральной совокупности с нормальным распределением. Положительный эксцесс соответствует распределению более островершинному, чем нормальному, отрицательный - наоборот. Значительный (отрицательный или положительный) эксцесс обычно возникает либо при нарушении предположения о чисто случайном характере распределения, либо в ситуациях, когда рассматриваемое распределение на самом деле является суммой двух или нескольких распределений.

Дисперсию эксцесса рассчитывают по формуле

$$D(E) = \frac{24(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)} \quad (16)$$

Обычно выборку оценивают с точки зрения близости распределения соответствующей ей совокупности тому или иному теоретическому распределению. Важнейшим непрерывным распределением является нормальное распределение.

Вопросы для самоконтроля

1. Как построить гистограмму для дискретной величины?
2. Как построить кривую распределения для непрерывной случайной величины?
3. Как можно рассчитать асимметрию распределения?
4. Чему равна дисперсия асимметрии?
5. Чему равна дисперсия эксцесса?

4.4. Нормальное распределение

4.4.1. Функция нормального распределения

В качестве закона распределения случайных ошибок измерения чаще всего принимается нормальный закон распределения (закон Гаусса). Плотность нормального распределения равна

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (17)$$

где x – любое значение вероятностной переменной в интервале между $-\infty$ и $+\infty$,

μ и σ - параметры распределения: μ - математическое ожидание вероятностной переменной, σ - генеральное стандартное отклонение вероятностной переменной.

Положение и форма кривой нормального распределения полностью определяются значениями обоих параметров μ и σ .

Графическое изображение нормального распределения случайной величины x показано на рис. 3.

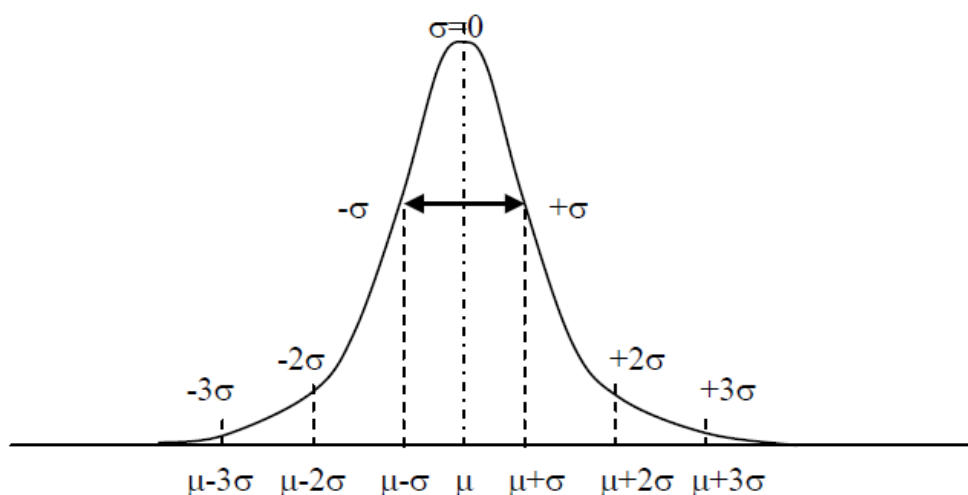


Рис.3 Кривая нормального распределения

Вид колоколообразной кривой, симметричной относительно вертикальной линии, проходящей через μ , зависит от величины дисперсии и, следовательно, от отклонения. Значение параметра σ определяет степень «размытости» кривой. Чем больше стандартное отклонение ($\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$), тем более пологой становится линия (рис.4).

4.4.2. Принципы, лежащие в основе закона нормального распределения

Нормальное распределение переменной случайной величины x основано на следующих принципах:

1) Принцип симметрии: вероятности p_1 и p_2 одинаковых по величине, но обратных по знаку случайных погрешностей, равны.

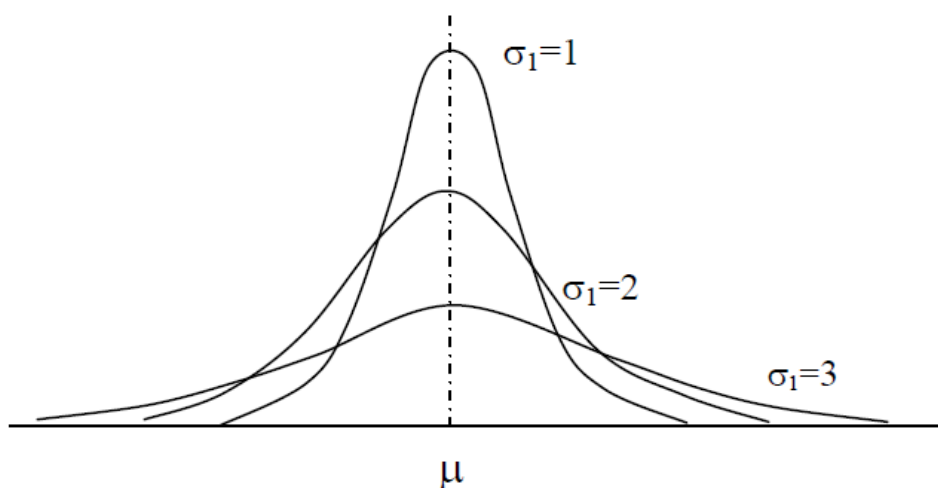


Рис. 4. Кривая нормального распределения при различных значениях стандартного отклонения

2) Закон нормального распределения предполагает вероятность случайных погрешностей тем меньшую, чем больше их абсолютное значение ($d\varphi(x)/dx = 0$ при $x = \mu$). Следовательно, имеется максимум для результатов измерений, равных среднему арифметическому.

3) Закон нормального распределения включает в себя принцип минимальной суммы квадратов отклонений или, как его часто называют, принцип наименьших квадратов.

4) Условию $d\varphi(x)^2/dx^2 = 0$ отвечают равенства $x_1 = \mu + \sigma$ и $x_2 = \mu - \sigma$, т.е. кривая $\varphi(x)$ имеет две симметричные относительно вертикальной оси $x = \mu$ точки перегиба на расстояниях от центра μ , равных σ .

В пределах фигуры, ограниченной кривой нормального распределения, осью абсцисс и ординатой $x = \mu$, можно выделить особые точки. Для наглядности выберем распределение с $\mu = 0$. Точке перегиба, как было отмечено выше, отвечает значение абсциссы, равное стандартному отклонению $\pm \sigma$ (рис.5).

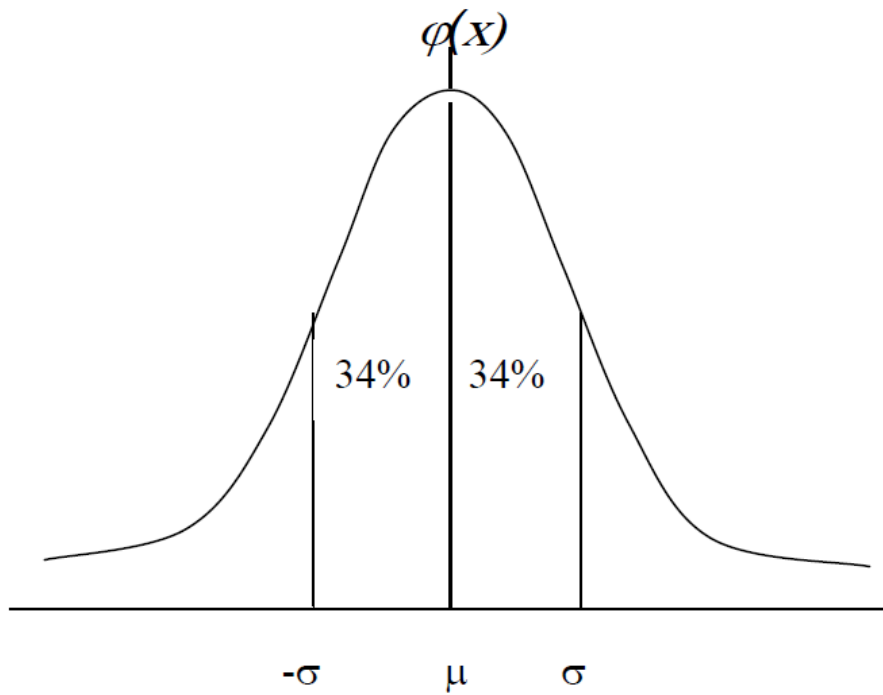


Рис.5. Кривая нормального распределения

Площадь, ограниченная кривой, осью абсцисс и прямыми $x = 0$ и $x = \sigma$, для всех случаев нормального распределения составляет 34 % от общей площади под всей кривой. Поэтому вероятность того, что случайная погрешность отдельного измерения не превышает по абсолютному значению стандартное отклонение, равна 68 % (рис.6).

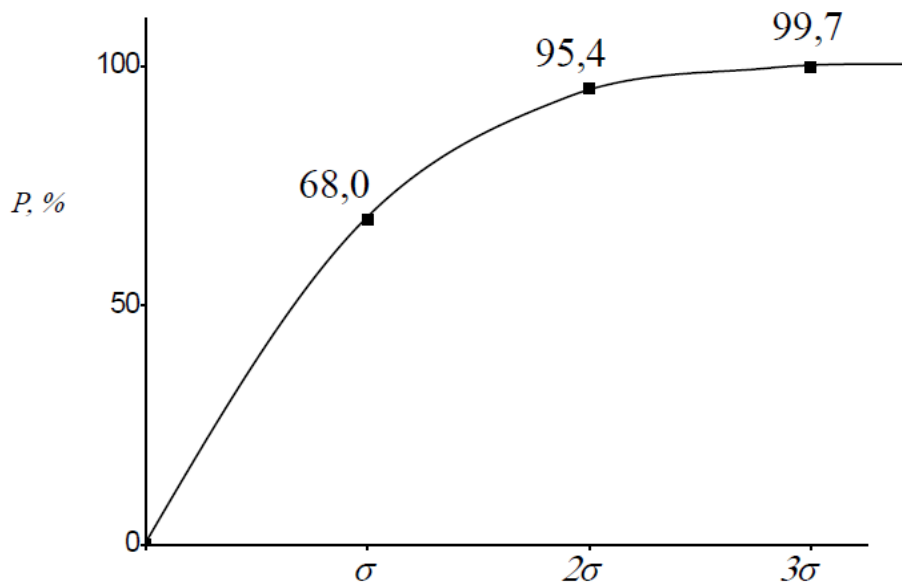


Рис.6. Зависимость вероятности от σ

Вопросы для самоконтроля

1. Чему равна плотность нормального распределения?
2. Каков математический смысл генерального стандартного отклонения?
3. Как изменяется вид кривой нормального распределения при увеличении стандартного отклонения?
4. Напишите математическое выражение принципа наименьших квадратов.
5. Как рассчитать нормировочный коэффициент?

4.5. Некоторые специальные распределения

4.5.1. t - Распределение (распределение Стьюдента)

Если известно, что генеральная совокупность является нормально распределенной, то для оценки μ и σ^2 достаточны лишь случайные выборки малого объема ($n < 20$). Для обработки таких совокупностей в химическом эксперименте используют распределение Стьюдента, которое связывает между собой три основные характеристики: ширину доверительного материала, соответствующую ему вероятность и объем выборочной совокупности. Распределение Стьюдента представляет распределение нормированной случайной величины t .

Распределение переменных t известно, как t -распределение. Для определения t необходимо предварительно рассчитать среднее x и стандартное отклонение s :

$$t = \frac{(x - \mu) \sqrt{n}}{s} \quad (18)$$

Как и нормальное распределение, t -распределение симметрично и имеет максимум при том же значении абсциссы. Однако такие характеристики кривой t -распределения, как высота и ширина, зависят от числа степеней свободы f (рис.7).

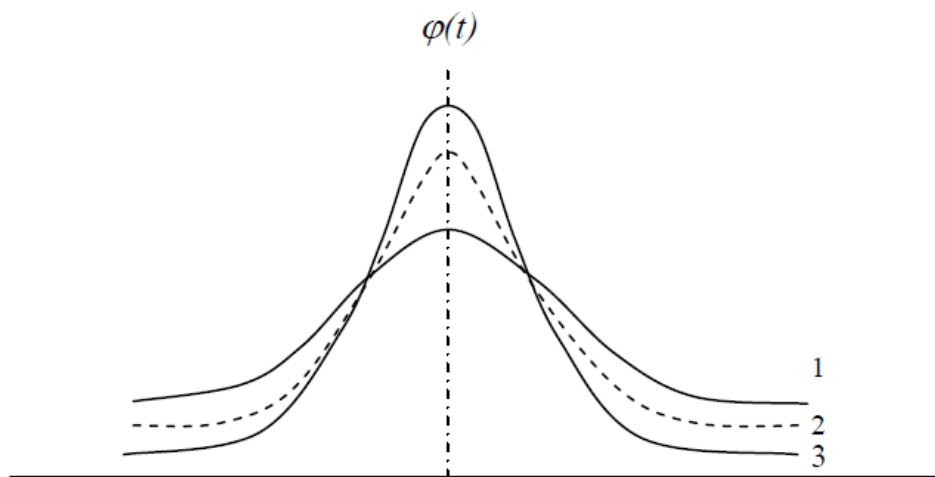


Рис.7. Кривая t – распределения: $f = 1$ (1), 2 (2), ∞ (3)

Как видно из рис.7, чем меньше число степеней свободы, тем меньше крутизна кривой и тем медленнее она сближается с осью абсцисс при одном и том же стандартном отклонении. При $f \rightarrow \infty$, t -распределение переходит в нормальное распределение. Практически эта разница становится малозаметной уже при $f \geq 20$.

Если в случае нормального распределения доверительный интервал $\mu \pm 2\sigma$ реализовался с 95%-ной вероятностью, то при малом числе измерений данная величина доверительной вероятности реализуется в доверительном интервале

$$\bar{x} - \Delta x = \bar{x} \pm \frac{t_{(P,f)} S}{\sqrt{n}} \quad (19)$$

где $t_{(P,f)}$ – коэффициент Стьюдента, учитывающий разницу в нормальном и t -распределениях при данной P , зависящей от числа степеней свободы f . Численные значения коэффициента $t_{(P,f)}$ при различных P и f приведены в Приложении 1.

Наиболее существенное влияние на величину t -коэффициента оказывает увеличение числа определений до 4 – 5 параллельных, дальнейшее увеличение этого числа сказывается уже значительно меньше. Тем не менее, чем больше объем выборки, тем уже доверительный интервал и выше точность.

Доверительный интервал с вероятностью P дает в общепринятой форме однозначные сведения о погрешности результатов измерений.

Он указывает, с какой вероятностью надо ожидать погрешности данного значения $\pm \Delta x$.

Возможность получить отдельное значение с более высокой погрешностью, чем Δx , остается с риском $\beta = 1 - P$. Поэтому границы доверительного интервала, рассчитанные по уравнению (19), всегда следует дополнять указанием вероятности.

Выбор ее – предмет взаимоприемлемого соглашения. В аналитической химии обычно берут $P = 0.95$, иногда бывает достаточно и величины $P = 0.90$. Ответственные решения, например в фармакологии, когда ошибка должна быть практически полностью исключена, требуют более высокой надежности $P = 0.99$ и даже $P = 0.999$.

Доверительный интервал можно задавать как абсолютной погрешностью в тех же единицах, что и результат измерения, так и относительной погрешностью в долях единицы, вычисленной как

$$\pm \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} = \pm \frac{t_{(P,t)} s_x^-}{\bar{x}} \quad (20)$$

Необходимо помнить, что результаты измерений и величина погрешности должны выражаться числами с одинаковой точностью, поэтому их округляют до одинакового количества знаков.

4.5.2. *F*-Распределение (распределение Фишера)

Рассмотрим две независимые выборки x_i ($i = 1, \dots, n_1$) и y_j ($j = 1, \dots, n_2$) из одной и той же нормально распределенной совокупности. *F*-Распределением со степенями свободы $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$ называется распределение величины

$$F = \frac{s_x^2}{s_y^2} \quad (21)$$

где s_x^2 и s_y^2 - дисперсии выборок.

Отношение (21) обычно строится таким образом, чтобы выполнялось соотношение $F > 1$, т.е. числитель должен быть больше знаменателя. Иногда встречается обратная ситуация. Например, некоторые компьютерные программы рассчитывают величину $F < 1$ как отношение меньшей дисперсии к большей. Аналогично тому, а это имеет место для распределения Стьюдента, можно сказать, что *F*-распределение представляет собой совокупность распределений,

каждое из которых соответствует одному из сочетаний чисел степеней свободы (f_1, f_2).

F -Распределение применяется при проверке гипотезы о равенстве двух дисперсий (разд. 4.7.1).

Вопросы для самоконтроля

1. Как можно рассчитать величину критерия Стьюдента?
2. Каким образом изменяется морфология кривой t -распределения от числа степеней свободы?
3. Как можно оценить доверительный интервал?
4. Для каких целей используется критерий Фишера?
5. Приведите формулу для расчета F -критерия?
6. При каких условиях распределение Стьюдента переходит в нормальное распределение?

4.6. Проверка нормальности распределения

Все приведенные выше доверительные оценки, как средних значений, так и дисперсий основаны на гипотезе нормальности закона распределения случайных погрешностей измерения и поэтому могут применяться лишь до тех пор, пока результаты эксперимента не противоречат этой гипотезе.

Если результаты эксперимента вызывают сомнение в нормальности закона распределения случайных погрешностей, то для решения вопроса о пригодности или непригодности нормального закона распределения надо использовать один из описанных ниже способов.

4.6.1. Критерий соответствия χ^2 («хи-квадрат»)

В этом случае результаты измерений группируют по интервалам таким образом, чтобы эти интервалы покрывали всю ось $(-\infty, +\infty)$ и чтобы количество данных в каждом интервале было достаточно большим (не менее пяти). Для каждого интервала (x_{i-1}, x_i) подсчитывают число m_i результатов измерения, попавших в этот интервал. Затем вычисляют вероятность p_i попадания в этот интервал при нормальном законе распределения вероятностей:

$$p_i = \Phi\left(\frac{x_i - \bar{x}}{s}\right) - \Phi\left(\frac{x_{i-1} - \bar{x}}{s}\right) \quad (22)$$

где \bar{x} – среднее арифметическое значение результатов измерения, s – стандартное отклонение (средняя квадратичная ошибка), Φ - интеграл вероятностей (функция Лапласа). Значения функции Лапласа приведены в Приложении 2. Далее вычисляют сумму

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(m_i - np_i)^2}{np_i} \quad (23)$$

где k – число всех интервалов (классов), внутри которых проводится группировка результатов измерений, n – число всех результатов измерений.

Сравнение экспериментальных и теоретических частот позволяет на заданном уровне вероятности P решить вопрос о характере распределения. Для этого χ^2 сравнивают с теоретическим (табличным) значением при заданном значении P (0.95 или 0.99) для числа степеней свободы статистической системы $f = k - 3$.

В системе из k переменных имеется три связи:

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

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

$$\sum_{i=1}^k p_i = 1.$$

Если сумма χ^2 окажется больше критического значения χ^2 (Приложение 3) при некоторой доверительной вероятности P и числе степеней свободы $f = k-3$, то с надежностью P можно считать, что распределение вероятностей случайных ошибок в рассматриваемой серии измерений отличается от нормального. В противном случае для такого вывода нет достаточных оснований.

При отсутствии достаточных оснований для того, чтобы отвергнуть гипотезу о нормальном распределении случайных ошибок измерения, эта гипотеза принимается, так как в обычных ситуациях

она часто может быть обоснована теоретически. Однако следует иметь в виду, что даже малая величина суммы (23) не может служить доказательством нормальности закона распределения.

Необходимо отметить еще одно важное свойство критерия χ^2 . Если распределение отлично от нормального, то при достаточно большом числе измерений сумма (23) превысит соответствующее критическое значение χ^2 . Поэтому, если при произведенном числе измерений критерий χ^2 дал малую надежность, но сомнение в нормальности распределения осталось, то следует увеличить число измерений (в несколько раз).

Приведенное выше число степеней свободы $f = k - 3$ относится только к тому случаю, когда оба параметра нормального закона распределения определяются по результатам измерений, т.е. когда вместо точных значений μ и σ применяются их эмпирические значения x и s . Если значение μ точно известно (например, при измерении эталоны), то число степеней свободы будет равно $f = k - 2$. Если известны оба параметра μ и σ , то число степеней свободы равно $f = k - 1$. На практике такая ситуация встречается редко, и поэтому для получения числа степеней свободы не менее пяти надо брать число интервалов не менее восьми.

Эффективность критерия χ^2 повышается, если в каждый из выделенных интервалов попадает примерно одинаковое количество данных. Это следует учитывать при группировке первичного материала.

4.6.2. Приближенные методы проверки нормальности распределения

Применение критерия соответствия χ^2 требует довольно сложных расчетов. В качестве приближенного метода проверки нормальности распределения применяют метод, связанный с оценкой безразмерных характеристик асимметрии и эксцесса (см. раздел 4.3.).

Обе эти характеристики должны быть достаточно малы. В случае нормального распределения выполняются следующие условия:

$$|A| \leq 3\sqrt{D(A)} \quad \text{и} \quad |E| \leq 5\sqrt{D(E)} \quad (24)$$

В противном случае нормальность закона распределения следует подвергнуть сомнению и провести более тщательный анализ результатов эксперимента (например, с помощью критерия соответствия Пирсона χ^2).

4.6.3. Логарифмически нормальное распределение

В том случае, когда гипотеза о нормальном распределении оказывается в противоречии с экспериментальными данными, применение оценок, изложенных выше, может оказаться несостоятельным. В тех случаях, когда удастся найти такое преобразование результатов измерения, что полученные в результате этого величины следуют нормальному закону распределения, рассмотренные в предыдущих разделах оценки можно применять к преобразованным величинам, а затем уже пересчитать их на исходные значения величин.

Часто встречается случай, когда нормальному распределению следуют не сами результаты измерения, а их логарифмы. Это происходит в том случае, когда факторы, искажающие результат измерения, вызывают эффект, пропорциональный самому результату измерения (т.е. когда устойчивыми в среднем оказываются не абсолютные, а относительные ошибки измерения). Сам результат измерения следует при этом логарифмически нормальному распределению.

Вопросы для самоконтроля

1. Для каких целей используют критерий соответствия «хи-квадрат»?
2. Как можно вычислить значение функции Лапласа?
3. Какие вы знаете приближенные способы проверки нормальности распределения?
4. В каких случаях нормальному распределению следуют не результаты измерения, а их логарифмы?
5. Каким образом можно оценить число степеней свободы при использовании «хи-квадрат»-критерия?

4.7. Сравнение дисперсий

4.7.1. Сравнение двух дисперсий

В экспериментальной работе часто возникает необходимость проверить гипотезу об однородности выборочных дисперсий $s^2_{1,f}$ и $s^2_{2,f}$, т.е. о равенстве генеральных дисперсий σ^2_1 и σ^2_2 . Эта задача решается с помощью распределения Фишера или так называемого F -распределения.

После вычисления $s^2_{1,f}$ и $s^2_{2,f}$ составляют отношение

$$F = \frac{s_{1,f_1}^2}{s_{2,f_2}^2} \quad (25)$$

причем, в числитель подставляют всегда большую из вычисленных выборочных дисперсий ($F > 1$).

Плотность вероятностей $\varphi(F, f_1, f_2)$ распределения Фишера зависит только от чисел степеней свободы f_1 и f_2 . В Приложении 4 приведены критические значения F_{f_1, f_2} для различных сочетаний f_1 и f_2 . Гипотеза о равенстве $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ будет отвергнута в том случае, если рассчитанное по экспериментальным данным значение $F_{расч}$ будет превосходить табличную величину $F_{табл}$.

Если рассчитанное значение $F_{расч}$ меньше табличное значения $F_{табл}$, то можно считать, что результаты эксперимента, представленные соответствующими выборками, равноточны, а их дисперсии однородны.

4.7.2. Сравнение нескольких дисперсий

Иногда возникает необходимость оценить однородность результатов нескольких выборочных совокупностей результатов измерений и их пригодность для совместной статистической обработки. Пусть имеем k независимых нормально распределенных выборочных совокупностей с числом степеней свободы $f_1 = n_1 - 1$; $f_2 = n_2 - 1$; ..., $f_k = n_k - 1$ и выборочными дисперсиями $s_1^2, s_2^2, \dots, s_k^2$.

Выборочные дисперсии можно считать однородными (или незначимо отличающимися друг от друга), а все результаты равноточными, если рассчитанные значения критерия Бартлета (B) меньше величины «хи-квадрат» - критерия (χ^2) на заданном уровне значимости β ($\beta = 1 - P$) для числа степеней свободы, равного $k - 1$ (k - число серий анализа или образцов, число лабораторий при межлабораторном эксперименте), n_i - число анализов в каждой серии или лаборатории.

Для расчета критерия Бартлета необходимы значения средневзвешенной дисперсии

$$s_{n,k}^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 + \dots + (n_k - 1)s_k^2}{n_1 + n_2 + \dots + n_k - k} = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1)s_i^2}{f_{n,k}} = \frac{\sum_{i=1}^k f_i s_i^2}{f_{n,k}} \quad (26)$$

где s_i^2 - выборочные дисперсии, f_i - числа степеней свободы для отдельных выборок, $f_{n,k}$ - число степеней свободы для совокупной выборки ($f_{n,k} = \sum f_i$).

Затем находят величину B :

$$B = \frac{2.3}{C} \left(f_{n,k} \lg s_{n,k}^2 - k \sum_{i=1} f_i \lg s_i^2 \right) \quad (27)$$

где

$$C = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f_{n,k}} \right)$$

Если вычисленные значения B превосходит критическое значение $\chi_{p,f}^2$, найденное, например, при заданной доверительной вероятности $p = 0.95$ ($B > \chi_{p,f}^2$), то гипотеза об однородности дисперсий отвергается. При $B < \chi_{p,f}^2$ дисперсии можно считать однородными.

4.7.3. Выделение большей дисперсии из многих

Если среди нескольких приборов (несколько серий измерений) обнаруживается прибор (серия измерений), эмпирическая дисперсия которого s_1^2 заметно больше остальных, то необходимо выяснить, можно ли считать отличие выделенной дисперсии s_1^2 от остальных случайным или это отличие следует считать значимым. Для решения этой задачи поступают следующим образом. Производят каждым из m испытываемых приборов одинаковое число n измерений, подсчитывают эмпирические дисперсии $s_1^2, s_2^2, \dots, s_m^2$ ($s_1^2 > s_i^2$ при $i > 1$) и сравнивают наибольшую дисперсию s_1^2 с суммой всех дисперсий по формуле

$$G = \frac{s_1^2}{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_m^2} \quad (28)$$

Если это отношение оказывается больше критического значения, приведенного в Приложении 5, то отличие первой дисперсии от остальных считается существенным, т.е. считают первый прибор (первую серию измерений) менее точным, чем остальные. В противном случае для такого утверждения нет достаточных оснований.

В Приложении 5 критические значения отношения G приведены для двух доверительных вероятностей $P = 0.95$ и $P = 0.99$ и для различных сочетаний чисел m (числа приборов, серий измерений) и $k = n - 1$ (числа степеней свободы).

Этот способ применяется также и для проверки однородности ряда дисперсий, т.е. для проверки того, что все эмпирические дисперсии $s_1^2, s_2^2, \dots, s_m^2$ относятся к выборкам из совокупностей с одной и той же теоретической дисперсией σ^2 . Если отношение (28) оказывается больше критического значения, то надо считать, что гипотеза об однородности ряда дисперсий не согласуется с эмпирическими данными.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой критерий используют при сравнении двух дисперсий?
2. Какой критерий используют при сравнении нескольких дисперсий?
3. Как можно рассчитать средневзвешенную дисперсию?
4. Как определяют уровень значимости?
5. Приведите формулу для расчета критерия Кохрана?

4.8. Подозрительно выделяющиеся значения (грубые промахи)

В ряду нескольких параллельных определений иногда обнаруживается результат эксперимента, резко отличающийся от других результатов и от среднего арифметического всей серии. В этих случаях перед обработкой полученных данных с помощью методов математической статистики необходимо установить, не является ли такой результат грубой погрешностью (промахом) и не следует ли исключить его из выборки. Выбор критерия для исключения сомнительного результата имеет свои трудности. Универсального правила, которым можно было бы при этом руководствоваться, к сожалению, не существует.

Из многочисленных статистических критериев, предложенных для этой цели, можно отдать предпочтение Q -критерию. Все имеющиеся результаты измерений располагают в ряд в порядке возрастания (или убывания): $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$.

Затем вычисляют

$$Q = \frac{|x_2 - x_1|}{R} \quad \text{или} \quad Q = \frac{|x_n - x_{n-1}|}{R} \quad (29)$$

где x_1 и x_n подозрительно выделяющиеся (сомнительные) результаты; x_2 и x_{n-1} - ближайšie к ним по значениям результаты; R - диапазон выборки (размах варьирования), это разность между наибольшим и наименьшим результатами выборки:

$$R = x_{max} - x_{min}.$$

Рассчитанная по уравнению (29) величина $Q_{табл.}$ при данных вероятности и числе определений (Приложение б).

Если $Q < Q_{табл.}$, то результат не является промахом. Если же $Q > Q_{табл.}$, подозреваемый результат является грубо ошибочным (промахом) и его следует исключить при расчете среднего арифметического.

В сомнительных случаях применяют более точные критерии, требующие расчета стандартного отклонения.

Сомнительный результат x_1 является промахом, если

$$|x - \bar{x}| > 3 \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (30)$$

$$\text{или} \quad |x_1 - \bar{x}| > t(p, f) \frac{s}{\sqrt{n}} \sqrt{2} \quad (31)$$

Коэффициент 3 в уравнении (30) иногда заменяют на 4, как более точно удовлетворяющий требованиям статистики.

Рекомендуется также использовать способ выбраковки результатов химического анализа, основанный на расчете $\tau_{кр.}$.

Выражение для оценки критических значений результатов анализа имеет вид:

$$\tau_{кр.} = \frac{|x_{кр.} - \bar{x}|}{s} = \frac{\Delta x_{кр.}}{s} \quad (32)$$

Параметр $\tau_{кр.}$ Идентичен параметру t в распределении Стьюдента, но выраженный не через доверительную вероятность P , а через дополнительный к ней уровень значимости $\beta = (1 - P)$ и объем выборки n . Максимально допустимые относительные отклонения $\tau_{кр.}$ приведены в Приложении 7. Задавшись уровнем значимости β , по

таблице находят значение $\tau_{кр.}$ для определенного значения n , затем по уравнению (32) рассчитывают $\pm\Delta x_{кр.}$. Промахом считается любое значение x_i , лежащее за интервалом $(x \pm \Delta x_{кр.})$.

Никогда не следует отбрасывать сомнительный результат только «по интуиции», без использования какого-либо критерия. Это имеет особое значение при малом числе измерений, когда отбрасывание вызывает существенное изменение средней величины.

4.9. Распределение дискретных случайных величин.

Распределение Пуассона

Существует немало случаев, когда значения вероятностей изменяются относительно самих значений случайной величины закономерным образом, т.е. существует некоторая зависимость между вероятностью случайной величины принять то или иное значение и самой случайной величиной. Примером такого неравномерного дискретного распределения является распределение Пуассона.

Если случайная величина не является непрерывной, а может принимать только некоторые фиксированные значения, то такая величина называется *дискретной*. Распределение в этом случае также будет дискретным. В принципе во всех случаях при измерениях имеют дело с дискретными случайными величинами, поскольку число возможных результатов ограничено. Это обусловлено тем, что в ходе измерений считывание результата осуществляется с конечной точностью, определяемой ценой деления шкалы измерительного прибора (округление). Однако если число возможных результатов измерения достаточно велико, этим обстоятельством пренебрегают и считают измеряемую величину непрерывной. Использование такого приближения становится некорректным, когда число возможных результатов измерений не превышает 15-20. Распределение Пуассона выведено в предположении о постоянстве вероятности каждого события и имеет вид

$$P = \frac{\mu^x e^{-\mu}}{x!} \quad (33)$$

где P – вероятность появления значения x ; μ - среднее значение.

Распределение Пуассона имеет только один параметр – среднее значение. Стандартное отклонение распределения Пуассона со

средним значением μ равно $\sigma = \sqrt{\mu}$. Распределение Пуассона асимметрично тем более, чем меньше μ . С ростом значения μ асимметрия уменьшается. При $\mu > 15 - 20$ распределение Пуассона практически совпадает с нормальным распределением с параметрами μ и $\sqrt{\mu}$.

Плотность распределения и само распределение Пуассона табулированы. Его используют аналогично распределению Стьюдента при расчете доверительных интервалов и проверке гипотез.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем различие t-критерия Стьюдента и τ -критерия?
2. Какие вы знаете способы выявления подозрительно выделяющихся значений в выборке?
3. Как поступают с выборкой при выявлении грубого промаха?
4. Какой параметр характеризует распределение Пуассона?
5. Какая величина называется дискретной?

5. ОЦЕНКА СЛУЧАЙНОЙ ПОГРЕШНОСТИ

Для того, чтобы оценить случайную погрешность необходимо рассчитать среднее (\bar{x}), стандартное отклонение (s) и относительное стандартное отклонение:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (34)$$

При проведении различных статистических расчетов используют так же стандартное отклонение среднего результата:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (35)$$

Все эти величины характеризуют сходимость (повторяемость) и воспроизводимость результатов химического эксперимента.

Дополнительную информацию о случайных погрешностях методики измерения можно получить из зависимости их от концентрации определяемого вещества. Для построения такой зависимости используют несколько контрольных образцов с разной концентрацией этого вещества. По результатам измерений строят

график в координатах «относительное стандартное отклонение (s_r) – концентрация».

Эти зависимости чаще всего имеют U-образный вид с достаточно большим интервалом концентраций, в котором относительное стандартное отклонение остается постоянным. В тоже время величина s_r возрастает вблизи предела обнаружения и в области больших концентраций.

ЗАДАЧИ

- 5.1. При гравиметрическом определении кальция были получены следующие результаты (массовые доли CaO, %): 12.86; 12.90; 12.93; 2.84. Вычислите стандартное отклонение единичного определения.
- 5.2. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующие значения массовых долей серебра, %: 90.04; 90.12; 89.92; 89.94; 90.08; 90.02. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 0.95$).
- 5.3. При определении сурьмы в сплаве объемным методом получили следующие данные, %: 11.95; 12.03; 11.98; 12.04. Вычислите стандартное отклонений единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 0.95$).
- 5.4. При объемном титровании раствором щелочи реакционной массы, содержащей фенол и ацетон, были получены следующие результаты (%): 554.27; 56,40; 56.16; 55.80; 57.00; 55.90 (по фенолу) и 33.23; 34.10; 33.80; 34.00; 33.25; 33.50 (по ацетону). Найдите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 0.95$).
- 5.5. При анализе топаза получили следующие данные о содержании в нем оксида алюминия, %: 53.96; 54.15; 54.05, 54.03; 54.32. Установите, является ли последний результат грубой погрешностью ($P = 0.95$).
- 5.6. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем пентаоксида фосфора, %: 35.11; 35.14; 35.18; 35.21; 35.42. Установите, является ли последний результат грубой ошибкой ($P = 0.90$).
- 5.7. При гравиметрическом определении сульфат-иона получили следующие данные о содержании триоксида серы, %: 15.51; 15.45;

- 15.48; 15.53; 16.21. Определите, является ли последний результат грубой ошибкой ($P=0.95$).
- 5.8. Шесть измерений массовой доли TiO_2 в вагоне титановой руды дали среднее 58.6% TiO_2 со стандартным отклонением $s = 0.7 \%$. Найдите доверительные интервалы для среднего при доверительной вероятности 90%. Сравните их с доверительными интервалами при доверительной вероятности 95%. Каковы были бы доверительные интервалы при доверительной вероятности 90%, если бы среднее находили из четырех проб, взятых из этого же вагона?
- 5.9. При определении марганца в стали получили следующие значения массовых долей: 48.35 % и 48.00 %. Определите количество параллельных проб, необходимое для определения марганца с точностью $\pm 1 \%$ ($P = 0.95$).
- 5.10. Стандартное отклонение стандартного метода определения тетраэтилсвинца в бензине составляет 0.005 мг/л. Если $s = 0.020$, то сколько параллельных определений следовало бы выполнить, чтобы среднее анализа образца попало в интервал: а) ± 0.008 мг/л для действительного среднего с доверительной вероятностью 95 %; б) ± 0.004 мг/л для действительного среднего с доверительной вероятностью 90 %?
- 5.11. При определении цинка в почве получили следующие значения массовых долей цинка, %: 8.5×10^{-3} ; 10.4×10^{-3} ; 7.9×10^{-3} . Найдите количество параллельных проб, необходимое для определения цинка с точностью $\pm 10 \%$ ($P = 0.95$).
- 5.12. Найдите число параллельных проб, необходимое для определения олова в баббите с точностью $\pm 3 \%$, если известно, что при анализе двух проб получили содержание олова 9.87 % и 10.01 % ($P=0.95$).

6. ОЦЕНКА СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ

При обработке результатов химического анализа систематические погрешности должны быть выявлены и устранены или, по крайней мере, оценены.

Наиболее распространенными практическими приемами оценки систематической погрешности являются:

- анализ стандартных образцов;

- анализ независимым методом;
- варьирование величины пробы (например, удвоением массы пробы).

6.1. Оценка систематической погрешности по стандартному образцу

Это самый надежный способ выявления систематической погрешности. Стандартные образцы представляют собой искусственно приготовленные образцы, состав которых известен с высокой степенью надежности и близок к составу исследуемого материала.

Обычно стандартные образцы анализируют многими методами в нескольких лабораториях, поэтому содержание компонентов, указанное в свидетельстве о составе образца, можно принимать за истинное значение. При использовании стандартного образца для оценки правильности метода или методики проводят многократный химический анализ этого образца и сравнивают найденное содержание с истинным (аттестованным) содержанием определяемого компонента.

Если известно математическое ожидание, мерой которого может служить, например, теоретически рассчитанное содержание компонента в пробе, можно оценить значимость отличия математического ожидания μ и выборочного среднего \bar{x} . Для решения подобных задач обычно применяют t -критерий Стьюдента. Расхождение экспериментально найденного результата x и постулированного (опорного) значения, принимаемого за истинное значение μ , оценивают сопоставлением с табличным значением коэффициента Стьюдента (Приложение 1.) рассчитанной величины /критерия ($t_{расч.}$ или $t_{\bar{x}, \mu}$):

$$t_{x, \mu} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s_x} \quad (36)$$

При условии $t_{расч.} < t_{табл.}$ можно считать, что систематическая погрешность в эксперименте не значима и ею можно пренебречь.

6.2. Сравнение результатов двух независимых методов

Если отсутствуют стандартные образцы, то для выявления систематической погрешности параллельно с измерением данным методом проводят исследование независимым методом с известной точностью. Независимый метод не должен быть похожим на используемый, чтобы вероятность одинакового влияния какого-либо

фактора на оба метода была наименьшей. Например, при проверке правильности определения компонента спектрофотометрическим методом желательно использовать для сравнения хроматографический, вольтперометрический или потенциометрический метод, но не спектрофотометрический с применением другого реагента, также дающего окрашенное соединение.

Сопоставление результатов двух методов крайне важно в исследовательской работе. Часто возникает необходимость сравнить данные, полученные одним методом, с данными другого метода. Однако это можно сделать только в том случае, если методы равноточны. Для этого оценивается однородность выборочных дисперсий двух методов.

Пригодность результатов для их совместной обработки обычно проверяют с помощью критерия Фишера (F -критерия). Этот критерий позволяет на заданной доверительной вероятности (обычно 0,95 или 0,99) определить, является ли различие двух дисперсий случайным или значимым.

Критические значения F -критерия табулированы в виде функции от двух переменных - числа степеней свободы выборочных совокупностей результатов двух методов: $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$. Рассчитанное значение F -критерия для двух сравниваемых выборок по формуле (25) сопоставляют с табличным значением F -критерия (Приложение 4.). Если рассчитанное значение $F_{\text{расч.}}$ меньше табличного значения $F_{\text{табл.}}$, то можно считать, что 'результаты эксперимента, представленные соответствующими выборками, равноточны, а их дисперсии однородны.

Только после этого можно переходить к проверке значимости разности между средними значениями результатов двух независимых методов.

При сопоставлении результатов, полученных двумя независимыми методами А и В, используют следующие соотношения:

$$t_{A,B} = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{s_{A,B}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}},$$

где $s_{A,B}$ – средневзвешенное стандартное отклонение.

При условии однородности выборочных дисперсий s_A^2 и s_B^2 средневзвешенное стандартное отклонение рассчитывают по формуле:

$$s_{A,B} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad (37)$$

Проводится сопоставление рассчитанных и табличных значений t -критерия. Если рассчитанное значение $t_{A,B} < t_{табл.}$, то систематическая погрешность незначима.

6.3. Оценка систематической погрешности по способу варьирования массы пробы

Удваивая (способ удвоения) или увеличивая размер пробы в кратное число раз, можно обнаружить постоянную систематическую погрешность по изменению найденного содержания определяемого компонента. Для оценки пропорциональной погрешности можно использовать метод добавки.

Для оценки *постоянной систематической погрешности (а)* проводят многократное (n_1) определение содержания массы (x_1) компонента и параллельное многократное (n_2) определение содержания массы (x_2) того же компонента удвоенного размера. Решение системы уравнений дает для среднего значения постоянной систематической погрешности:

$$\begin{aligned} \bar{x}_1 &= a + bx \\ \bar{x}_2 &= a + 2bx \\ a &= 2\bar{x}_1 - \bar{x}_2 . \end{aligned}$$

Стандартное отклонение s_a величины a , вычисленное на основании закона аддитивности дисперсий через стандартные отклонения величин \bar{x}_1 и \bar{x}_2 , выражается как:

$$s_a = \sqrt{\frac{4s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}} \quad (38)$$

Для случая $n_1 = n_2 = n$:

$$s_a = \sqrt{\frac{4s_1^2 + s_2^2}{n}} \quad (39)$$

Значимость постоянной систематической погрешности оценивается по t - критерию. Систематическая погрешность значима, если $a > s_a t_{n_1+n_2-2}$.

Для оценки **пропорциональной погрешности** (b) проводят серию параллельных измерений (n_3) пробы, содержащей добавку определяемого компонента (c), и сравнивают средний результат \bar{x}_3 со средним результатом, полученным в первой серии измерений для пробы, не содержащей добавки \bar{x}_1 :

$$\begin{aligned}\bar{x}_1 &= a + bx \\ \bar{x}_3 &= a + b(x + c) \\ b &= \frac{\bar{x}_3 - \bar{x}_1}{c}\end{aligned}$$

Стандартное отклонение оценки коэффициента b определяется соотношением:

$$s_b = \frac{\sqrt{\frac{s_3^2}{n_3} + \frac{s_1^2}{n_1}}}{c} \quad (40)$$

Для случая $n_1 = n_3 = n$:

$$s_b = \frac{\sqrt{\frac{s_3^2 + s_1^2}{n}}}{c}.$$

Пропорциональная систематическая погрешность ($b-1$) значима при условии $(b-1) > s_b t_{n_1+n_2-2}$.

6.4. Способы устранения систематической погрешности

Экспериментатора, как правило интересует не сама по себе оценка систематической погрешности, а в большей мере способы ее устранения и уменьшения. К ним относятся **релятивизация и рандомизация**.

При релятивизации аналитическое определение (измерение) проводят относительно другого объекта, а результат определяют по разности, так что систематические погрешности взаимно исключаются. При этом, когда все операции проводят в идентичных условиях, происходит нивелирование систематических погрешностей.

Так, в титриметрии отбирают аликвоты стандартного и анализируемого растворов одними и теми же пипетками, в гравиметрии – взвешивают пустой тигель и тигель с осадком на одних и тех же весах, с одними и теми же разновесами и т.д. Одним из приемов релятивизации погрешностей является также проведение холостого опыта и использование его результатов как отправной точки при дальнейших расчетах. При этом происходит нивелирование погрешностей, обусловленных загрязнениями из реактивов, воды, используемой посуды, погрешностей стадии пробоподготовки и т.д.

Рандомизация – это перевод систематических погрешностей в разряд случайных. Возможность рандомизации основана на том, что систематическая погрешность единичного явления (прибора, процесса, метода, исполнителя) при рассмотрении ее в более широком классе однотипных явлений (серия приборов), группа процессов или методов, коллектив исполнителей) становится величиной переменной, то есть приобретает свойства случайной погрешности.

Представляет интерес постановка аналитической задачи, при которой один и тот же эксперимент выполняется разными методами, в разных лабораториях, на разных приборах, разными экспериментаторами. Подробная многофакторная рандомизация дает средний результат, являющийся наиболее объективной оценкой содержания определяемого компонента. Именно так проводят аттестацию стандартных образцов. Стратегия рандомизации необязательно сопряжена с увеличением объема аналитической работы (числа опытов). Наоборот, рационально подготовленный рандомизированный план эксперимента позволяет получить информацию о влиянии одновременно нескольких факторов (рН, ионной силы, температуры и т.д.) на результат химического анализа из небольшого числа опытов.

Грань между систематическими и случайными погрешностями условна. Погрешности, квалифицируемые как систематические при одной выборке, в другой, большей мощности, становятся случайными. Однако, как бы не была мала грань перехода систематических ошибок в случайные, практическая польза такого подхода несомненна, поскольку он дает в руки исследователя методологию последовательного обнаружения и устранения погрешностей различной природы.

Задачи

- 6.1. Имеется ли систематическая погрешность при определении платины новым методом, если при анализе стандартного образца платиновой руды, содержащего 85.97 % Pt, были получены следующие результаты (массовые доли платины, %): 85.97; 85.71; 85,84; 85.79 ($P = 0.95$)?
- 6.2. При титровании 0.1285 М стандартного раствора серной кислоты раствором едкого натра получили следующие значения молярной концентрации (моль/л): 0.1274; 0.1280; 0.1278; 0.1275. Определите, имеется ли систематическая погрешность в определении молярной концентрации раствора серной кислоты (для $P = 0.95$).
- 6.3. При определении цинка методом амперометрического титрования два студента при титровании одной пробы получили следующие значения содержания цинка, мг: 1) 15.10; 15.05; 14.97; 2) 14.00; 13.50; 13.00 при истинном значении 15.00 мг цинка. Имеется ли систематическая погрешность в полученных результатах ($P = 0.95$)?
- 6.4. Имеется ли систематическая погрешность при определении железа в глине ($P = 0.95$), если заданное значение массовой доли железа 0.176 %, среднее значение составляет 0.180 % (при анализе шести проб) и $s^2 = 1.4 \times 10^{-4}$?
- 6.5. Имеется ли систематическая погрешность при вольтамперометрическом определении адреналина в ампульных препаратах ($P = 0.95$), если прецизионный метод показал результат 0.045 %, средний результат равен 0.050 % (при анализе шести образцов) и $s = 2.6 \times 10^{-5}$?
- 6.6. Содержание активного хлора в хлорной извести составляет, %: 37.11; 37.18; 37.23; 37.15. Значение среднего генеральной совокупности ($n = 50$) 37.02. Установите, существует ли значимое различие между выборочным средним и средним генеральной совокупности.
- 6.7. Содержание азота в аммиачной селитре равно 34.90 %. При анализе селитры получили следующие результаты параллельных определений, %: 34.52; 34.72; 34.68; 34.64. Установите, существует ли значимое различие между выборочным средним и средним генеральной совокупности.
- 6.8. Содержание молибдена в почве по результатам трех параллельных определений составляет, %: 6.8×10^{-4} ; 7.0×10^{-4} ; 7.2×10^{-4} . Какова

точность метода и оправдано ли применение этого метода анализа для достижения точности $\pm 3\%$ ($P = 0.95$)?

- 6.9. Имеется ли систематическая погрешность при определении меди в битуме ($P = 0.95$), если по данным прецизионного метода массовая доля меди составила 0.048% , средний результат при анализе четырех проб – 0.044% , а выборочная дисперсия - 8.0×10^{-6} ?
- 6.10. При анализе железной руды были получены следующие результаты (массовые доли Fe_2O_3 , %) : 38.76; 38.85; 38.64; 38.72. Среднее генеральной совокупности ($n = 80$) 38.94. Установите, существует ли значимое различие между выборочным средним и средним генеральной совокупности.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите способы оценки случайной погрешности.
2. Какую форму может принимать зависимость стандартного относительного отклонения от концентрации определяемого вещества?
3. Как можно оценить систематическую погрешность по стандартным образцам?
4. Какой предварительной информацией необходимо располагать при оценке систематической погрешности сравнением двух независимых методов?
5. Как можно рассчитать средневзвешенное стандартное отклонение?
6. При выполнении каких условий систематическую погрешность можно считать незначимой?
7. Каким способом можно оценить постоянную систематическую погрешность?
8. Как нужно организовать эксперимент, чтобы оценить пропорциональную погрешность?
9. Какие вы знаете способы перевода систематической погрешности в случайную?
10. Что лежит в основе способа релятивизации?
11. Как используется доверительный интервал для обнаружения систематической погрешности метода?
12. Что такое Q-критерий и от каких факторов он зависит?

7. СТАТИСТИКА ПРЯМЫХ ЛИНИЙ

7.1. Регрессионный анализ

Одной из задач статистики является характеристика линейной зависимости $y=a+bx$, ее решает **регрессионный анализ**. Пусть при измерении получили m ($m>2$) пар значений x_i и y_i , теперь следует вычислить параметры a и b линейной функции.

При этом требуется, чтобы разность между измерениями y_i и вычисленными по уравнению Y_i была возможно меньше, т.е. надо найти «наилучшую возможную» функцию. Для решения этого вопроса есть графические и аналитические методы.

При графическом построении результаты измерений наносят на график. С помощью прозрачной линейки проводят в этом множестве точек прямую, причем так, чтобы отдельные точки более или менее равномерно распределялись выше и ниже этой прямой. Постоянный член a , находят как отрезок на ординате y при $x=0$, а величина b представляет собой тангенс угла наклона прямой.

При сильном разбросе результатов измерений графическое описание регрессии часто невозможно провести однозначно. Тогда это делают аналитическим методом. Расчет констант a и b с одновременной оценкой их доверительного интервала позволяет сделать алгоритм, предложенный Гауссом и называемый **методом наименьших квадратов** (МНК). Основное положение МНК утверждает, что если для каждой из m экспериментальных точек провести на оптимальную кривую прямые, параллельные оси ординат, то сумма квадратов отклонений точек от кривой δ_i должна быть минимальна:

$$\sum_{i=1}^m \delta_i^2 = \min \quad (41)$$

Иными словами, разницу между измеренными значениями y_i , и вычисленными из уравнения $Y_i=a+bx$ нужно сделать минимальной. В таком случае

$$\sum (y_i - Y_i)^2 = \sum (y_i - a - bx_i)^2 \rightarrow \min \quad (42)$$

Приравняв первые производные по a и b к нулю, получим формулы для расчета:

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (42)$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (43)$$

Поскольку параметры a и b являются случайными величинами, следует оценить их точность так же, как это делают для отдельного измерения.

Сначала определяют дисперсию, характеризующую разброс измеренных значений (y_i) относительно вычисленных по уравнению прямой (Y_i)

$$s_y^2 = \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{m - 2} \quad (44)$$

Число степеней свободы f в корреляционном анализе принимается равным $m-2$, поскольку в этом случае проводится сравнение $m-1$ пар измерений с первой парой (x_i и y_i).

Сумму квадратов в уравнении

$$\Delta x = \bar{x} - \mu = \pm \frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}} = \pm t_{P,f} \cdot s_x \quad (45)$$

удобнее определять, пользуясь следующим выражением:

$$\sum (y_i - Y_i)^2 = S_y^2 (m - 2) = \sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i \quad (46)$$

Расчеты по уравнению (46) следует проводить при достаточно большом числе знаков после запятой, поскольку искомую сумму квадратов часто находят для весьма близких значений.

Дисперсии для параметров a и b находят, пользуясь законом сложения погрешностей по формулам

$$s_b^2 = \frac{s_y^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{m \sum y^2}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (47)$$

$$s_a^2 = \frac{s_y^2 \sum x_i^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{s_b^2}{m} \sum x_i^2 \quad (48)$$

Дисперсия для величины b тем меньше, чем дальше значение x лежит от его среднего значения \bar{x} , т.е. чем шире была выбрана область эксперимента. С помощью уравнений (47) и (48) находят доверительные интервалы для параметров b и a :

$$b \pm \Delta b = b \pm t(P, t) s_b \quad (49)$$

$$a \pm \Delta a = a \pm t(P, f) s_a \quad (50)$$

7.2. Корреляционный анализ

Основной задачей *корреляционного анализа* является проверка наличия взаимозависимости двух переменных. Корреляция (лат. *correlatio*, соотношение) в математической статистике означает вероятностную (или статистическую) зависимость. В отличие от функциональной зависимости корреляция возникает тогда, когда зависимость осложняется наличием ряда случайных факторов.

Зависимость между двумя величинами x и y всегда легко установить, когда случайная погрешность достаточно мала. При большой случайной погрешности связь между двумя величинами смазывается, так как результаты рассеиваются внутри более или менее широкой области. Тогда говорят о стохастической (вероятностной) зависимости, а этом случае обе величины связаны корреляционно.

Числовые значения независимой переменной x уже известны перед опытом, а соответствующие значения y получают в ходе измерения. Чаще всего зависимость $y=f(x)$ имеет линейный характер и может быть описана уравнение $y=a+bx$.

Вывод о том, существует ли линейная зависимость между двумя величинами, позволяет сделать коэффициент корреляции r . Коэффициент корреляции рассчитывают по формуле:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (51)$$

Если r близко к нулю, то между величинами x и y отсутствует линейная зависимость. Если r близко к ± 1 , следует считать, что точки лежат около прямой, причем отрицательная величина r указывает на то, что с ростом x величина y уменьшается. Рассчитанный по уравнению коэффициент корреляции r сравнивается с табличным

значением (Приложение 8) при соответствующей надежности P и числе степеней свободы $f=m-2$, где m -число пар значений x_i и y_i .

Если в результате проверки оказалось, что линейная зависимость не имеет места, то можно попытаться преобразовать результаты в удобную форму и линеаризовать иной тип зависимости. В Приложении 9 приведены примеры наиболее часто встречающихся в химии зависимостей.

Представление результатов анализа. При построении градуировочного графика с помощью МНК необходимо правильно представлять результаты, учитывая, как значение коэффициентов линейной функции, так и статистические параметры: стандартное отклонение, коэффициент корреляции. В таблице 1 приведен пример представления результатов регрессионного и корреляционного анализа.

Таблица 1

Результаты регрессионного и корреляционного анализа
($n=5$; $P=0.95$)

$y=a+bx, s_y=0.0005$				
$a \pm \Delta a$	s_a	$b \pm \Delta b$	s_b	r
3.4 ± 0.2	0.06	0.75 ± 0.06	0.01	0.9996

Вопросы для самоконтроля

1. В чем различие регрессионного и корреляционного анализа?
2. По какой формуле можно рассчитать коэффициент корреляции?
3. Какие значения коэффициента корреляции отвечают линейной зависимости?
4. Каково число степеней свободы в корреляционном анализе?
5. Назовите основное положение метода наименьших квадратов.

8. ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ И ПРАВИЛА ОКРУГЛЕНИЯ

Результаты эксперимента следует выражать только значащими цифрами. Значащими являются все достоверно известные цифры данного числа плюс первая недостоверная цифра.

При оценке достоверности результатов следует учитывать возможности используемого метода или методики эксперимента. В качестве статистических критериев для этой цели можно использовать, например, стандартное отклонение или доверительный интервал. Общим правилом также является Округление экспериментального результата таким образом, что остаются лишь точно известные значения плюс одно сомнительное. *Это правило известно как условие значимости цифр.*

Например, среднее из экспериментальных величин 61,60; 61,46; 61,55; 61,61 равно 61,555. Доверительный интервал составляет $\pm 0,069$. Очевидно, что вторая цифра после запятой в десятичных дробях сомнительна. В таком случае записывать все последующие цифры не имеет смысла, и мы вынуждены соответственно округлять среднее. Таким образом, с учетом правила округления чисел можно дать заключительный результат: $61,56 \pm 0,07$.

Если же конкретные данные отсутствуют, недостоверность последней цифры числа принимают равной ± 1 .

Поясним понятие значащих цифр на примере. Возьмем ряд чисел, каждое из которых содержит 3 значащие цифры:

$$0,402; 4,02; 402; 4,02 \times 10^5$$

Цифры 4 и 0, стоящий в середине, достоверны, а цифра 2 недостоверна, но в каждом числе она является значащей. Степенной член не оказывает влияния на количество значащих цифр.

Есть числа, которые являются абсолютно достоверными. Это, например, число опытов, количество проанализированных проб, число электронов, участвующих в реакции и т.п.

Обращение с нулями. Нуль в числе может быть значащей и незначащей цифрой. Нули, стоящие в начале числа, не являются значащими цифрами и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,03 содержит одну значащую цифру. Нули, стоящие между другими цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,105 три значащие цифры. Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Если в числе 280000 все цифры значимы, то его следует записывать именно так – 280000. Если же значащими являются только первые две цифры, а нули незначимы, то число следует представить в нормальном виде, т.е. в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на 10^n . В нашем примере – $2,8 \times 10^5$.

Округление чисел. Результат вычислений должен содержать только значащие цифры, независимо от того, сколько цифр входило в числа, использованные при расчетах. Поэтому незначащие цифры следует исключить из конечных результатов.

Обычно незначащие цифры исключают, округляя число, при этом последнюю сохраняемую цифру увеличивают на 1 (если отбрасываемая цифра > 5) или оставляют неизменной (если отбрасываемая цифра < 5). Например, если необходимо округлить числа 3,245 и 81,22 до трех значащих цифр, то в результате получим 3,25 и 81,2.

Абсолютная и относительная достоверности. Абсолютная достоверность определяется по последней значащей цифре числа и выражается непосредственно в единицах измерения самой измеряемой величины. Например, абсолютная достоверность массы, выраженной как 8,8 г, будет равна $\pm 0,1$ г. Абсолютная достоверность объема, записанного как 17,36 мл, будет равна $\pm 0,01$ мл. Абсолютная достоверность выражается в тех же единицах, что и измеряемая величина – в г, мл и т.п.

Относительная достоверность массы 8,8 г равна $0,1/8,8 = 1/88$. Относительная достоверность объема 17,36 мл составляет $0,01/17,36 = 1/1736$. Иногда относительную достоверность выражают в %.

Относительная достоверность не имеет размерности, т.к. она равна отношению двух величин одинаковой размерности.

Чтобы показать отличие абсолютной и относительной достоверности, приведем пример. Взвешивают на аналитических весах 2 образца. Один весит 0,0013 г, второй - 0,7822 г. Абсолютные достоверности обеих величин одинаковы - $\pm 0,0001$ г, а относительные $0,0001/0,0013 = 1/13$ и $0,0001/0,7822 = 1/7822$ значительно различаются.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим количеством десятичных знаков (или с наибольшей абсолютной достоверностью).

Пример:

$$15,6 + 3 + 0,21 = 18,81.$$

Значимость суммы определяется достоверностью числа 3, следовательно, результат надо округлить до 19.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней к наибольшему.

Пример:

$$5 \times 10^{-5} + 1,00 \times 10^{-2} + 4,8 \times 10^{-3} = 0,005 \times 10^{-2} + 1,00 \times 10^{-2} + 0,48 \times 10^{-2} = 1,485 \times 10^{-2} \approx 1,49 \times 10^{-2}$$

Значимость суммы определяется значимостью числа $1,00 \times 10^{-5}$, имеющего наименьшее количество десятичных знаков.

Умножение и деление. Обычно для оценки значимости произведения или частного пользуются следующим правилом: значимость произведения или частного определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, перемножение чисел 2,5 и 3,75 дает произведение, содержащее две значащие цифры, т.е. 9,4, а не 9,375, как получается при перемножении вручную или с помощью калькулятора.

Более строгий подход основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность произведения (или частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей. Например, нужно найти частное $92:41,63$. Относительные недостоверности составляют

$$1:92 = 0,0109 \approx 0,01 \text{ и } 0,01:41,63 = 0,00024 \approx 0,0002.$$

Следовательно, относительная недостоверность частного равна

$$0,01 + 0,0002 = 0,0102 \approx 0,01.$$

При делении $92:41,63$ с помощью калькулятора получается число 2,2099... Абсолютная недостоверность частного равна

$$2,2099... \times 0,01 \approx 0,02.$$

Следовательно, недостоверна вторая цифра после запятой и результат деления следует округлить до 2,21.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное показателю степени. Так, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. Относительная недостоверность результата извлечения квадратного корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается.

Например, $\sqrt{1,00} = 1,000$, т.к. относительная недостоверность числа 1,00 равна $0,01:1,00 = 0,01$, а результата извлечения корня 0,005. Следовательно, абсолютная недостоверность результата равна $1,00 \times 0,005$. Таким образом, первой недостоверной цифрой в результате является третья цифра после запятой, а не вторая, как в подкоренном числе. Значит, результат должен содержать три цифры после запятой.

Логарифмирование. При логарифмировании количество значащих цифр в мантиссе равно количеству значащих цифр, которое содержалось в нестепенном члене числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, она определяется показателем степени степенного члена логарифмируемого числа.

Например,

$$\lg 1 \times 10^{-3} = -3,0;$$

$$\lg 1,0 \times 10^{-3} = -3,0.$$

При нахождении антилогарифмов чисел количество значащих цифр уменьшается:

$$\text{antilg} 8,45 = 2,8 \times 10^8.$$

Проверь себя:

8.1. Значащими цифрами называют:

а) все достоверно известные плюс первая из недостоверно известных,

б) все достоверно известные цифры,

в) все цифры, кроме нуля,

г) все цифры, кроме нулей, стоящих перед запятой

8.2. Число 0.001 содержит

а) одну значащую цифру,

б) три значащих цифры,

в) четыре значащих цифры,

г) ответ зависит от способа его вычисления.

8.3. В числе 0.506 значащих

А) одна цифра,

- Б) две цифры,
- В) +три цифры,
- Г) четыре цифры.

8.4. В числе 300.0 значащих

- а) одна цифра,
- б) две цифры,
- в) три цифры,
- г) четыре цифры.

8.5. При сложении чисел $50.1 + 2 + 0.55$ сумму следует записывать как:

- а) 50,
- б) 53,
- в) 52.7,
- г) 52.65.

8.6. При сложении чисел $0.004 + 3.00 + 0,015$ сумму следует записать так:

- а) 3,
- б) 3.0,
- в) 3.02,
- г) 3.019.

9. КОНТРОЛЬНЫЕ КАРТЫ

Одним из способов обработки экспериментальных данных является построение *контрольной карты*. Контрольные карты позволяют отслеживать характеристики системы измерений за определенный период времени. Они предназначены для статистического анализа и управления процессами измерений и позволяют исследователю отслеживать рабочие характеристики системы измерений за определенный период времени. Их используют для оценки того, находится или не находится исследуемый процесс в статистически управляемом состоянии. Если имеется возможность получить множество данных, то проводить их мониторинг имеет смысл только в том случае, когда эти результаты можно правильно интерпретировать.

Контрольные карты – это графическое средство, использующее статистические подходы, важность которых для управления процессом была впервые показана докт. Уолтером Эндрю Шухартом в 1924 г. У.Э. Шухарт заложил основы для революции в подходе к качеству, в том числе и к качеству измерений, которая только в конце 20-го века стала широко

распространяться по всему миру. Цель построения контрольной карты Шухарта — выявление точек выхода процесса из стабильного состояния для последующего установления причин появившегося отклонения и их устранения.

На одной карте может быть отображен только один показатель, изменяющийся во времени. Для одновременного анализа нескольких показателей их необходимо привести к одному параметру. Для достаточно надежного статистического анализа, количество точек должно быть достаточно большим, от 30 и выше. На практике иногда используют и меньшие выборки, но не менее 12 – 15 значений.

Пользователь может установить контрольные пределы как «тревожные звонки», которые показывают, что анализируемая система вышла или выходит из-под контроля. Последовательные измерения при помощи определенного метода позволяют выявить естественные флуктуации значений величины, вызванные случайными погрешностями. Использование контрольных карт и их анализ ведут к лучшему пониманию и совершенствованию изучаемых процессов.

Одно из необходимых действий – расчет среднего значения. Чаще всего наблюдается симметричное распределение величин вокруг среднего значения в соответствии с нормальным распределением. В связи с этим мы должны вспомнить кривую нормального распределения (см.рис.3).

В 95 % случаев нормальное распределение укладывается в границы ± 2 стандартных отклонения от среднего значения и ± 3 стандартных отклонения от среднего значения в 99,7 % (рис.8). Вероятность превышения двух стандартных отклонений 5 %, а трех – еще меньше - всего 0.3 %. Назначение контрольной карты – выявить выпадение из указанных границ. Если последующие измерения выпадают из указанных границ, то существует вероятность того, что произошли изменения в системе, повлиявшие на рабочие характеристики и приведшие к сдвигу среднего значения или увеличению стандартного отклонения. Назначение контрольной карты – выявить такие изменения.

9.1. Построение контрольных карт

Простейший тип контрольных карт – это карты Шухарта, которые представляют собой графическое средство, использующее статистические подходы. Метод контрольных карт позволяет определить, действительно ли достигнуто статистически управляемое состояние процесса измерения на правильно заданном уровне. Использование контрольных карт ведет к

лучшему пониманию и совершенствованию изучаемых процессов. Ими пользуются для ежедневного наблюдения за изменением аналитического процесса. Значения измеряемой величины откладывают на оси Y , а на оси X откладывают время проведения или номер последовательного измерения. Значение измеряемой величины на оси Y может быть выражено в виде абсолютной величины или в виде отклонения от целевого значения измеряемой величины.

Берется некоторая временная выборка значений контролируемого процесса (например, содержание токсичных компонентов в образцах воды и т.д.). По оси X отмечают - время (часы, дни, или месяцы) или номер последовательного измерения данного параметра (формат произвольный). По оси Y - откладываются значения измеряемой величины (формат числовой). Если значение на данный момент не известно, то такие точки не вводятся вообще. Нельзя вводить для неизвестных точек ноль.

По полученным данным рассчитывают среднее значение измеряемой величины и соответствующее стандартное отклонение. Среднее значение часто используют в качестве «целевого» значения на карте Шухарта (центральная линия на рис.8, синяя линия на рис.11). Стандартное отклонение используют для установки пределов действия и предупреждения (верхняя и нижняя линии на рис.8, красные линии на рис.11). Наносят на график результаты ежедневных наблюдений и отслеживают нежелательные комбинации результатов, например, смещение результатов за границы пределов предупреждения и действия.

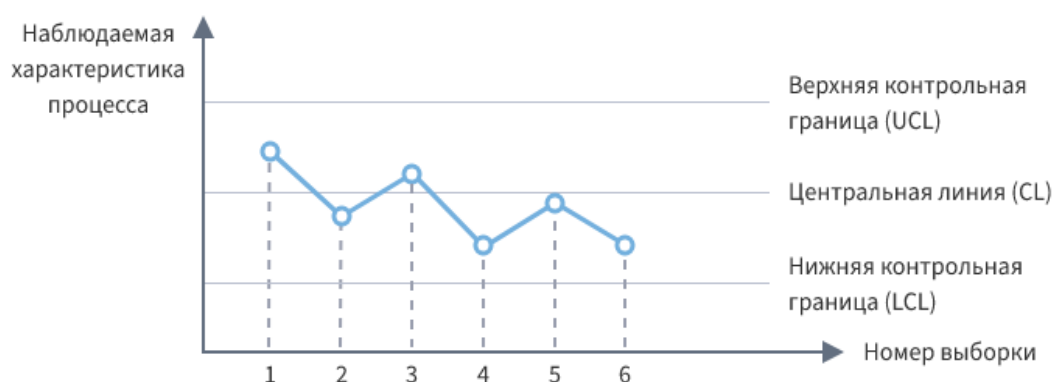


Рис. 8. Общий вид контрольной карты

Предел предупреждения принято устанавливать на уровне ± 2 стандартных отклонений, а предел действия соответственно, на уровне ± 3 стандартных отклонений от целевого значения. Верхняя контрольная

граница, равна среднему значению, плюс 3 среднеквадратичных отклонения. Нижняя контрольная граница, равна среднему значению, минус 3 среднеквадратичных отклонения.

Если значения графика не выходят за рамки этих контрольных границ, то с вероятностью 99,73% можно считать контролируемый процесс статистически стабильным и управляемым. Для более жесткого контроля иногда используют контрольные границы (КГ) в два среднеквадратичных отклонения, вверх и вниз от среднего значения по всей выборке.

Эти контрольные границы называют предупреждающими. Если график укладывается и в эти границы, то с вероятностью 95,46% можно говорить о еще более статистически стабильном и более управляемом процессе.

9.2. Данные для построения контрольных карт

Выделяют 4 типа данных для построения контрольных карт (карт Шухарта):

- а) данные с нормальной вариацией, рис. 9 а),
- б) данные с нормальной вариацией, но смещаемые относительно целевого значения, рис. 9 б),
- в) данные с постепенным смещением (дрейф), рис. 10 в),
- г) данные со ступенчатым изменением, рис. 10 г).

При использовании контрольных карт всегда следует предпринимать определенные меры каждый раз когда наблюдаются следующие проблемы с измерением результатов:

- а) если три последовательных точки выпадают за предел предупреждения, но не выходят за предел действия;
- б) две последовательные точки выпадают за предел предупреждения, но не выходят за предел действия по одну сторону от линии среднего;
- в) десять последовательных точек находятся по одну сторону от линии среднего результата.

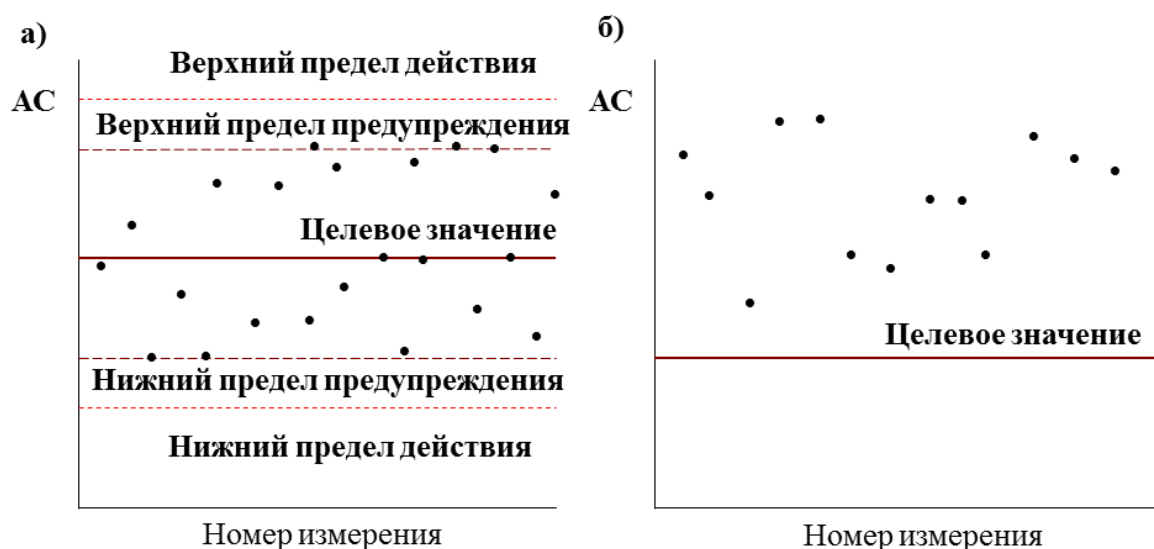


Рис.9. Карты Шухарта, представляющие: а) данные распределенные вокруг целевого значения (ситуация под контролем); б) сдвиг данных относительно целевого значения

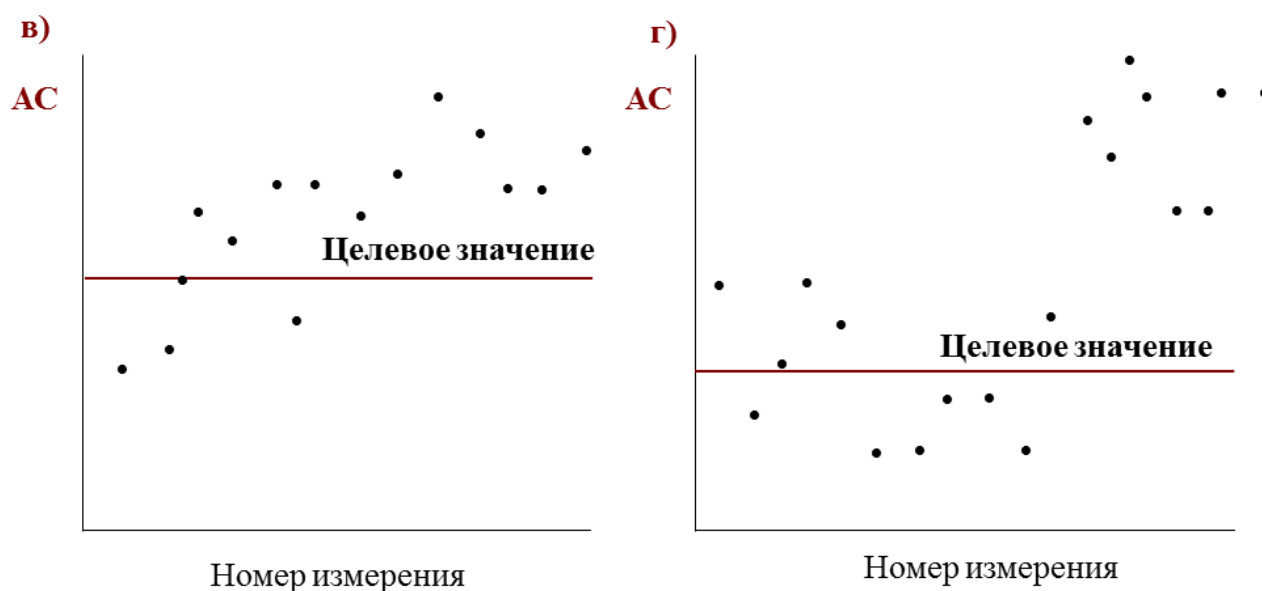


Рис.10. Примеры карт Шухарта: в) смещение данных в сторону увеличения результатов; г) ступенчатое изменение данных

9.3. Отклонения от целевого значения

Все отклонения разделены на 2 класса: случайные и неслучайные.

Случайные отклонения являются итогом действия большого числа несущественных дестабилизирующих причин. Такие причины называют обычными. Имеют место при нормальном ходе наблюдаемого процесса, например, колебания любых параметров при измерениях (образцы разной природы, твердости, разной степени дисперсности и т.д.). На контрольных

картах показатели такого статистически устойчивого процесса не выходят за рамки контрольных границ.

Неслучайные отклонения являются итогом действия значительных дестабилизирующих причин, называемых особыми причинами.

Действие особых причин отразится на графике выходом за контрольные границы. При этом процесс характеризуется как нестабильный и неуправляемый. Особыми причинами могут быть: наше собственное вмешательство в процесс, например, перенастройка прибора. Причины могут быть неизвестны заранее. Тогда они становятся объектом специального наблюдения и изучения.

Процесс получения результатов можно дополнительно оценить (визуально) по форме кривой нормального распределения значений, в частности, по ее симметричности относительно среднего значения (см. рис.3).

Можно использовать контрольную карту, как приемочную для оценки приемлемости получаемых результатов (ГОСТ Р 50779.40 - 96):

- для этого необходимо на графике указать верхний и нижний допуски для исследуемого процесса.

При этом допуски являются либо технологическими границами (если они известны), выход за которые нежелателен (технологически, экономически, экологически и т.п.) или даже опасен (например, допустимые нормы концентрации токсичных веществ),

- либо границами плана (например, деньги выделенные на ремонт приборов), выход за которые чреват рядом экономически нежелательных последствий.

Контрольные карты позволяют интерпретировать введенные данные, как контрольную карту трендов*). Такая карта предназначена для оценки уровня процесса по отклонениям от ожидаемого тренда, что позволяет обоснованно взглянуть на контролируемый процесс и выявить скрытые закономерности.

Контрольные карты не показывают, что пошло не так, а только указывают точки, в которых возникли проблемы.

Приведенный ниже график рис. 11 позволяет оценить тенденцию процесса теплотребления в течение нескольких месяцев по годам.



Рис.11. Контрольная карта изменения теплопотребления в течение нескольких месяцев по годам

В последнем случае (рис. 12) оцениваются колебания значений вокруг среднего значения для оценки процесса. На таком графике отчетливо видно, что качество процесса ухудшается, т.к. контрольные границы расходятся.



Рис. 12. Контрольная карта изменения теплопотребления в течение нескольких месяцев по годам

На этих и последующих графиках изображен процесс потребления тепла предприятием на хозяйственные нужды и отопление за три года по месяцам. На графике отчетливо видно, что максимумы приходятся на 1

месяц года (январь), а минимумы - на 7 (июль). Почему так получается, понятно всем жителям северного полушария.

Среднее значение, как периодический тренд

*) ***Тренд*** - тенденция изменения процесса с течением времени.

В этом случае контрольные границы меняются относительно меняющегося среднего (рис.13).



Рис. 13. Контрольная карта изменения теплопотребления в течение нескольких месяцев по годам

Контрольные границы, как линейный тренд

Среднее значение рассматривается, как "кривая" 1-порядка, т.е. прямая, имеющая наклон относительно оси X (рис.14).

Среднее значение, как периодический тренд

Среднее значение рассматривается, как "кривая" 1-порядка, т.е. прямая, имеющая наклон относительно оси X плюс гармонические составляющие (ряд Фурье).



Рис.14. Контрольная карта изменения теплопотребления в течение нескольких месяцев по годам



Рис.15. Контрольная карта изменения теплопотребления в течение нескольких месяцев по годам

Этот график (рис.15) также позволяет оценить периодичность процесса. Следует отметить, что на контрольных картах можно приводить результаты в процентах.

Контрольные карты обладают рядом достоинств. В частности, они дают возможность визуально определить момент изменения процесса, создают основу для улучшения процесса, выявляют различия

между случайными и системными нарушениями в процессе. К недостаткам контрольных карт можно отнести высокие требования к подготовке персонала и необходимость работы в реальном времени.

10. КОНЦЕПЦИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ В ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

В последние годы требования к обеспечению качества измерений в экологическом мониторинге, при анализе пищевых продуктов и клинической диагностике стимулировали развитие химической метрологии и инициировали разработку международных и национальных руководств и стандартов. Фундаментальными понятиями химической метрологии являются такие количественные характеристики, как «измеряемая величина» («*measurand*»), «неопределенность» («*uncertainty*»), а также «прослеживаемость» («*traceability*», «единство измерений»). Эти понятия являются ключевыми и в общей метрологии. В современной метрологической литературе уделяется большое внимание выяснению их сходства и различия, возможностей использования для обработки результатов химического эксперимента.

Международная организация по стандартизации (ИСО) в 1993 году издала «Руководство по выражению неопределенности измерений». В нашей стране появились нормативные документы, согласно которым неопределенность рекомендуется в качестве характеристики результатов любых измерений. Понятие «неопределенность» предлагают ввести вместо термина «погрешность» с целью устранения разделения погрешностей на случайные и систематические. С позиций рассматриваемой концепции «неопределенность» включает в себя как те, так и другие погрешности.

Стандартное отклонение результата прямого измерения предлагают заменить понятием «стандартная неопределенность», которую находят как квадратный корень из выборочной дисперсии единичного или среднего значения измеряемой случайной величины. Вместо выборочной дисперсии рекомендуют использовать термин «экспериментальная дисперсия».

«Стандартную неопределенность» систематического характера оценивают из априорных или справочных данных. При этом полное исключение систематической погрешности из результатов измерений

считают невозможным. В концепции неопределенности измерений отсутствуют понятия «прямые измерения» и «косвенные измерения». Кроме того, термин доверительный интервал заменен «расширенной неопределенностью», которую можно оценить, умножая «стандартную неопределенность» на «коэффициент охвата» (k). Это есть не что иное, как квантиль распределение Стьюдента t при заданном уровне доверия (доверительной вероятности) P и эффективном числе степеней свободы ν_{eff} . При определении «стандартной неопределенности» из результатов многократных измерений (x_i) значение ν_{eff} будет на единицу меньше числа параллельных n .

Главным в концепции неопределенности измерений является отрицание принципиальной разницы между случайными и систематическими погрешностями, а также отрицание возможности исключения систематических погрешностей из результатов измерений. Но при любых конкретных измерениях случайные и систематические составляющие погрешности по-разному влияют на получаемые результаты. Случайных погрешностей нельзя избежать, но обусловленное ими искажение результата измерения можно уменьшить, увеличивая число параллельных. Систематические погрешности не зависят от числа параллельных, но их можно выявить и исключить из результата измерения, в том числе и тогда, когда источники этих погрешностей неизвестны.

С этих позиций внедрение концепции неопределенности затрудняет обеспечение достоверности получаемых результатов (т.е. минимизацию случайных и исключение систематических погрешностей).

В то же время необходимо учитывать, что концепция неопределенности совместима с классической теорией точности. Теория случайных погрешностей измерений дополнена их наиболее общим описанием на основе обобщенного нормального распределения. Инструментальные систематические погрешности изложены во взаимосвязи с методологией нормирования характеристик средств измерений.

10.1. Оценка неопределенности

Результат измерения не полон, если не предоставлена оценка неопределенности, связанная с результатом. В любой процедуре

измерения есть этапы, вносящие вклад в неопределенность измерения. Неопределенность возникает как из-за случайных, так и из-за систематических ошибок. Чтобы оценить неопределенность результата, нам необходимо найти возможные источники неопределенности, оценить их количественно и объединить их для получения единой величины, которая охватывает все значительные источники ошибок.

Процесс оценки неопределенности можно разделить на четыре этапа:

- Спецификация;
- Идентификация;
- Количественная оценка;
- Объединение.

10.1.1. Спецификация

Для обеспечения эффективной оценки неопределенности требуется составить «уравнение модели», описывающую методику анализа. Начать следует с уравнения, по которому рассчитывают окончательный результат. В первую очередь необходимо учесть неопределенности, связанные с параметрами, входящими в это уравнение. Возможно, потребуется добавить новые члены в это уравнение (т.е. расширить модель), чтобы включить другие параметры, которые могут повлиять на окончательный результат и таким образом внести вклад в неопределенность измерения.

Кроме того, необходимо понимать природу аналита или измеряемой характеристики. Рассмотрим пример, аналитик изучает содержание свинца в краске, применяемой при изготовлении игрушек. Можно воспользоваться методом определения общего количества свинца. Или аналитика может интересовать количество свинца, высвобождающегося из пробы краски, взятой из игрушек, взятой из игрушки, при экстракции имитатором желудочной кислоты. В обоих случаях конечное измерение будет одинаковым – это будет определение содержания свинца в растворе. Тем не менее, результаты анализов при различных подходах будут сильно отличаться друг от друга. В первом случае пробу обрабатывают раствором сильной кислоты для извлечения всего свинца, присутствующего в пробе. Во втором случае следует ожидать меньших величин в результате,

поскольку метод предназначен для определения содержания свинца, извлеченного из пробы в определенных условиях. Методы второго типа иногда называют эмпирическими методами. Это методы, где результат анализа полностью зависит от применяемого аналитического метода.

При проведении оценки неопределенности важно понимать различие между эмпирическими и неэмпирическими методами, поскольку от этого зависит, как оценивается неопределенность. Для неэмпирических методов любое смещение результатов должно быть учтено в процессе оценки неопределенности. Например, если методика предназначена для определения общего содержания кадмия в пробе почвы, но по какой-то причине экстрагировано только 90% кадмия, присутствующего в пробе, то 10-процентное соответствующее смещение должно быть учтено при оценке неопределенности. Для эмпирических методов смещение методики по определению равняется нулю. Тем не менее, при оценке неопределенности, связанной с результатами, полученными эмпирическими методами, мы должны учитывать неопределенность, привнесенную при реализации метода в конкретной лаборатории. Один из подходов предполагает проведение анализа образца сравнения, характеристики которого получены тем же самым эмпирическим методом. При недоступности подходящего образца сравнения, придется оценивать все смещения, связанные с проведением отдельных этапов методики в конкретной лаборатории.

На извлечение аналита из сложной матрицы могут повлиять другие компоненты матрицы.

10.2. Идентификация

Следующая стадия процесса – составление полного списка, в котором должны быть идентифицированы все потенциальные источники неопределенности измерения. На этом этапе нет необходимости в количественном измерении величины погрешностей от различных источников. Некоторые источники могут оказаться не существенными, но это выяснится на следующем этапе (количественное определение). Степень гомогенности пробы также может повлиять на результат анализа. Физическая или химическая форма может также повлиять на полноту извлечения аналита.

Возможно, в идентификации источников неопределенного конкретного метода поможет схема последовательности операций,

которая установит порядок отдельных этапов осуществления метода. Затем можно приступать к идентификации источников неопределенности на каждом этапе. Необходимо учитывать неопределенность, связанную всеми членами уравнения модели, составленной на этапе спецификации.

На извлечение аналита из сложной матрицы могут повлиять другие компоненты матрицы. Проба или аналит могут оказаться нестабильными, что может стать причиной изменения состава пробы в процессе анализа.

Если пробы подлежат хранению в течение определенного времени перед анализом, то условия хранения могут повлиять на результат. Поэтому условия и время хранения проб следует внести в список в качестве потенциальных источников неопределенности.

Для большинства реагентов чистота указана в спецификации от производителя как величина, значение которой не менее указанной величины. Любые приближения относительно степени чистоты вещества вносят вклад в неопределенность. Чистота сертифицированных стандартных образцов указана в спецификации вместе с оценкой неопределенности, связанной с чистотой материала.

Если условия окружающей среды (температура и влажность) существенно влияют на результат измерения, то эти условия следует контролировать более тщательно. Использование мерной стеклянной посуды при температуре, отличной от температуры, при которой она калибрована, также является источником неопределенности. Все это следует учитывать при оценке неопределенности, связанной с измерением объемов при помощи стеклянной мерной посуды.

Выбор градуировочной модели влияет на результаты. Например, подгонка под линейную градуировочную функцию данных, не являющихся линейными, приведет к возрастанию неопределенности величин, ожидаемых исходя из градуировочной функции.

Случайные эффекты вносят вклад в неопределенность на всех этапах аналитического процесса. Поэтому случайные эффекты следует всегда вносить в список источников неопределенности. Неопределенность не имеет отношения к ошибке. Оценка неопределенности проводится для того, чтобы показать возможные колебания результатов при правильном функционировании метода, когда результаты проходят статистический контроль. Поэтому в списке не должно быть грубых ошибок, таких как загрязнение проб,

ошибка в расчетах или промахах исследователя при выполнении стандартных аналитических процедур.

10.3. Количественная оценка

Идентифицированные на предыдущих этапах неопределенности можно оценить количественно. Для этого существует два общепринятых способа:

1. Оценить неопределенности, связанные с каждым индивидуальным источником неопределенности и объединить их при помощи математических правил, описанных дальше (иногда этот подход к оценке неопределенности называют методом «восходящего анализа»).

2. Использовать для оценки суммарного эффекта от нескольких идентифицированных источников неопределенности рабочие характеристики метода, а именно прецизионность и смещение (относительно соответствующей эталонной величины) (этот подход иногда называют «методом нисходящего анализа»). Подобные оценки можно сделать по результатам валидационных исследований и мероприятий по контролю качества.

На практике можно воспользоваться комбинированными подходами. Термин «стандартная неопределенность» аналогичен статистическому термину «стандартное отклонение». Поэтому стандартная неопределенность представляет собой оценочную величину неопределенности, выраженную в виде стандартного отклонения.

Неопределенности можно разделить на две категории:

1. Тип А: полученные путем статистического анализа результатов повторных измерений.

2. Тип В: полученные путем, отличным от статистического анализа результатов (например, по данным калибровочных сертификатов, из спецификации производителя (например, по данным калибровочных сертификатов, путем моделирования и т.д.).

Деление на категории связано лишь с тем, как получена оценка, а не с тем, что привело к неопределенности: случайный или систематический эффект. Оценки неопределенности типа А по определению выражены в виде стандартного отклонения. Формы выражения оценки неопределенности типа В могут быть различными;

возможно, их придется преобразовать в стандартную неопределенность перед тем, как объединять с другими оценками неопределенности.

Стандартную неопределенность, возникающую вследствие случайных эффектов, обычно рассчитывают по результатам исследования прецизионности и представляют количественно в виде стандартного отклонения набора измеренных величин.

Пример: концентрация эталонного раствора равняется 1000 ± 3 мг/л, где заявленная неопределенность представляет собой расширенную неопределенность, рассчитанную при помощи коэффициента охвата $k = 2$, что обеспечивает уровень достоверности приблизительно 95%.

Коэффициент охвата (обычно обозначаемый символом k) используют для увеличения (расширения) стандартной неопределенности для достижения требуемого уровня достоверности (обычно 95%). Для преобразования расширенной неопределенности обратно в стандартную неопределенность нужно просто разделить ее значение на заданный коэффициент охвата. В данном примере $k = 2$, таким образом, стандартная неопределенность составляет 1.5 мг/л.

10.4. Расширенная неопределенность

Суммарная стандартная неопределенность эквивалентна 1 стандартному отклонению при нормальном распределении. Одно стандартное отклонение при нормальном распределении охватывает 68.3 % значений распределения. Считается, что истинное значение результата измерения располагается в пределах неопределенности с вероятностью 95%. Это эквивалентно приблизительно 2 стандартным отклонениям (в действительности 1.96). Чтобы привести полученное значение неопределенности измерения в соответствие с принятой практикой, необходимо умножить полученную величину на 2. Множитель 2 называют коэффициентом охвата. Затем к представленному результату можно добавить, что интервал достоверности для указанной неопределенности составляет 95%. При необходимости соблюдения особой осторожности, можно взять коэффициент охвата равный 3, чтобы получить интервал достоверности 99.7 %.

10.5. Использование неопределенности

Уже отмечалось, что каждый представляемый результат должен сопровождаться оценкой его качества. Концепция неопределенности введена как приемлемая мера качества. Как же можно воспользоваться этой величиной на практике?

Предположим, что необходимо провести приемку и отбраковку товарной партии определенного материала. Решение должно основываться на результатах химического анализа материала. Один из критериев приемки заключается в том, что концентрация соединения X в материале не должна превышать указанных предельных значений.

Для принятия решения о приемке или отбраковке партий товара понадобится информация о том, как было установлено контрольное значение (например, было ли оно установлено с учетом вероятной неопределенности), а также о важности («критичности») измерения. Важно обсудить подобные «пограничные» случаи с конечным потребителем, чтобы прийти к соглашению о трактовке подобных данных до проведения измерений.

Еще один способ применения значений неопределенностей заключается в том, что они могут помочь усовершенствовать экспериментальные процедуры. При оценке неопределенности измерения составляется список стандартных неопределенностей для переменных уравнения модели измерения. Если нужно улучшить качество измерения необходимо, в первую очередь, исследовать компоненты системы измерений, вносящих максимальный вклад в неопределенность. Если эта величина представляет собой доминирующую неопределенность, то все попытки усовершенствовать другие аспекты процесса измерений будут напрасной тратой времени. Направив усилия на уменьшение величины доминирующей неопределенности, можно достигнуть наибольшего эффекта.

Вопросы для самоконтроля

1. Что лежит в основе концепции неопределенности измерения?
2. Как влияет число измерений на величину случайных и систематических погрешностей?
3. В чем различие между стандартным отклонением среднего результата прямого измерения и стандартной неопределенностью?
4. Составьте список потенциальных источников неопределенности, которые могут повлиять на результат химического измерения.

Ответы к задачам

5. Оценка случайной погрешности

5.1. 0.04 %. **5.2.** 0.096 %; 0.10 %. **5.3.** 0.042 %; 0.07 %. **5.4.** $s_1 = 0.59$ %; $s_2 = 0.39$ %; $\delta_1 = 0.61$ %; $\delta_2 = 0.40$ %. **5.5.** Нет. **5.6.** Да. **5.7.** Да; **5.8.** а) ± 0.58 %; б) ± 0.73 %; в) ± 0.82 %. **5.9.** $n = 4$. **5.10.** а) 61; б) 31; в) ∞ ; **5.11.** $n = 11$; **5.12.** $n = 3$.

6. Оценка систематической погрешности

6.1. Нет. **6.2.** Имеется. **6.3.** Имеется у второго студента. **6.4.** Нет. **6.5.** Нет. **6.6.** Значимо ($P = 0.95$; $P = 0.99$). **6.7.** Значимо ($P = 0.95$; $P = 0.99$). **6.8.** 7.13 %; $n = 6$. **6.9.** Нет. **6.10.** Значимо ($P = 0.95$).

8. Правила округления

8.1. а); **8.2.** а); **8.3.** в); **8.4.** г); **8.5.** б); **8.6.** в).

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия 2001. – 263 с.
2. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. – 268 с.
3. Калмановский В.И. Руководство «Метрология для химиков». – Н. Новгород: Изд-во ИХВВ, 2007. – 130 с.
4. Систематические и случайные погрешности химического анализа: Учебное пособие для вузов / Под ред. М.С. Черновьянц. М.: НКЦ «Академкнига», 2004. – 175 с.
5. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: Перевод с англ./ Под ред. Р. Кельнера, Жю-Мю Мерме, М. Отто, Г.М. Видмера. М.: Мир: ООО «Изд-во АСТ», 2004. – 608 с.
6. Отто М. Современные методы аналитической химии: т.1. М.: Техносфера, 2003. – с. 34 – 42.
7. Основы аналитической химии Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения./ Под. Ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2000. – 383 с.
8. Гильманшина С.И. Основы аналитической химии. Курс лекций. СПб.: Питер, 2006. – С. 125– 142.
9. Холин Ю.В., Никитина Н.А., Панелеймонов Л.В., Решетняк Е.А., Бугаевский А.А., Логинова Л.П. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом. – Харьков.: Изд-во «Тимченко», 2008. – 128 с.
10. Рекомендации и номенклатурные правила ИЮПАК по химии/ под ред. В.И. Иванова. М.: Наука, 2004. – 110 с.
11. Иванов В.М., Золотов Ю.А. Русско-английский и англо-русский словарь терминов по аналитической химии. М.: Изд-во Лаб – Пресс, 2004. – 192 с.
12. Кадис. Р.Л. О терминах и понятиях «точность» и «правильность» (результатов) химического анализа // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т.62, № 6. – С. 566 – 574.
13. Бланк А.В. Неопределенность измерений и химический анализ // Журн. аналит. химии.- 2005. – Т.60, №12. – С.1316-1318.
14. Будников Г.К., Медянцева Э.П., Улахович Н.А. Термины и основные понятия в аналитической химии. Казань.: Изд-во Казанского ун-та, 1991. – 102 с.
15. Математическая обработка результатов химического анализа. Методическое руководство / составители Л.Г. Шайдарова, Н.А. Улахович. – Казань: изд-во КГУ, 2000. – 43 с.
16. Фридман А.Э. Основы метрологии. Современный курс. СПб.: Изд-во НПО «Профессионал», 2008. – 284 с.

17. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ / СИТАК. СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 149 с.
18. Селиванов М.Н., Фридман А.Э., Кудряшова Ж.Ф. Качество измерений: Метрологическая справочная книга. – Л.: Лениздат, 1987. – 295 с.
19. Шараф М.А., Иллмэн Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. – Л.: Химия, 1989. 272 с.
20. Математическая обработка результатов химического эксперимента: учебно-методическое пособие / Н.А.Улахович, М.П.Кутырева, Л.Г.Шайдарова, Ю.И.Сальников. – Казань: Казанский университет, 2010. – 60 с.
21. Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.А. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1989. – 200 с.
22. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. – М.: Физматиздат, 1971. – 192 с.
23. Румшинский Л.З. Элементы теории вероятностей. – М.: Физматиздат, 1963. – 156 с.
24. Шаевич А.Б. Аналитическая служба как система. - М.: Химия, 1981. – 264 с.
25. Шаевич А.Б. Стандартные образцы для аналитических целей. - М.: Химия, 1987. – 184 с.
26. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
27. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 томах / Г.Кристиан; пер. с англ. А.В.Гармаша [и др.]; вступ. ст. акад. РАН Ю.А. Золотова. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - Т.1. – 623 с.
28. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 томах / Г.Кристиан; пер. с англ. А.В.Гармаша [и др.]; вступ. ст. акад. РАН Ю.А. Золотова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – Т.2. – 504 с.
29. Григорьева О.Б., Петрова Е.И. Химические методы анализа в химической экспертизе и мониторинге окружающей среды: Сборник задач. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2004. – 28 с.
30. Петрова Е.И. Химические методы анализа в примерах и задачах: Учебное пособие. – Самара: «Самарский университет», 1997. – 111 с.
31. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. – М.: Дрофа, 2003. – 320 с.
32. Смагунова О.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. – М.: Феникс, 2012. – 352 с.

33. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии. / Пер. с англ. под ред. И.В.Болдырева. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 320 с.

Электронные образовательные ресурсы

1. kpfu.ru/docs/F91046674/Mat_eksperiment.pdf
2. <http://chestat/com/ru>

КРАТКИЙ СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Аналит – компонент, искомый или определяемый в пробе вещества или материала объекта аналитического контроля.

Асимметрия – отражает степень симметричности распределения. Для симметричных распределений равна нулю.

Аналитический сигнал – измеряемая в заключительной стадии анализа физическая величина или функция от нее, связанная однозначной зависимостью (градуировочной характеристикой) с содержанием определяемого компонента в контролируемом веществе или анализируемой пробе.

Аттестация метрологическая – установление метрологических характеристик средства измерения или состава стандартного образца и официальное утверждение установленных характеристик

Вероятность – числовая характеристика степени возможности какого-либо случайного события.

Воспроизводимость – прецизионность в условиях воспроизводимости, т.е. в условиях, при которых результаты измерений получают на идентичных объектах испытаний в разных лабораториях, разными операторами с использованием различного оборудования, т.е. измерения проводятся в условиях межлабораторного эксперимента.

Выборка – совокупность значений случайной величины, рассматриваемая как случайная выборка из генеральной совокупности значений этой величины.

Дисперсия – мера рассеивания (отклонения) среднего.

Доверительный интервал – интервал, в котором при заданной вероятности лежит истинное значение измеряемой величины.

Генеральная совокупность – гипотетическая совокупность всех значений одной и той же случайной величины.

Гистограмма – один из видов графического изображения статистических распределений какой-либо величины по количественному признаку.

График градуировочный – графическое изображение зависимости аналитического сигнала от концентрации или другого параметра градуировочной характеристики.

Компонент – элемент или химическая форма его существования, входящие в состав вещества.

Корреляция – вероятностная или статистическая зависимость; в отличие от функциональной зависимости возникает тогда, когда зависимость одного из признаков от другого осложняется рядом случайных факторов.

Коэффициент вариации – отношение стандартного отклонения к среднему, иногда выраженному в процентных долях (см. также «Относительное стандартное отклонение»).

Коэффициент чувствительности – тангенс угла наклона градуировочной зависимости.

Неопределенность измерения – параметр, связанный с результатом измерения, характеризующий разброс значений, которые могли бы быть приписаны измеряемой характеристике. В широком смысле, неопределенность измерения – это мера сомнения в достоверности результата измерения.

Обеспечение качества – часть менеджмента качества, сосредоточенная на обеспечении гарантий выполнения требований качества.

Образец сравнения – вещество с известным действительным содержанием определяемого компонента или химической формы его существования; аналитические сигналы при анализе этого вещества используют для получения градуировочной характеристики или разностного аналитического сигнала.

Объем выборки – число параллельных измерений одной и той же величины.

Определение (компонента) – последовательность операций, проводимых для нахождения содержания данного компонента в анализируемой пробе.

Определение единичное – однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа, для получения одного результата определения.

Относительное стандартное отклонение – выборочное относительное стандартное отклонение s_r – отношение выборочного стандартного отклонения к среднему значению; относительное стандартное отклонение генеральной совокупности σ_r

- отношение стандартного отклонения генеральной совокупности к математическому ожиданию.

Повторяемость – прецизионность в условиях повторяемости, т.е. в условиях, при которых независимые результаты измерений получаются одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

Правильность – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений к принятому одному значению.

Предел обнаружения – минимальное содержание примеси, лимитируемой сверху («не более»), которое по данной методике анализа обнаружено с односторонней доверительной вероятностью; максимальное содержание примеси, лимитируемое снизу («не менее»), которое не будет обнаружено по данной методике анализа с односторонней доверительной вероятностью.

Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Проба – определенное количество вещества, отобранное для аналитического контроля.

Пробоподготовка – регламентированный в научно-технической документации комплекс операций по приготовлению лабораторных проб из объединенной пробы.

Промех – результат измерения, определения, анализа и т.п., настолько отличающийся от среднего значения выборки соответствующих результатов, что из-за чрезвычайно малой вероятности появления такого результата можно предположить, что этот результат был получен в условиях недостаточной правильности проведения процедуры измерения, определения, анализа и т.п.

Рабочий – область значений между верхней и нижней границами концентрации аналита в пробе (включая эти концентрации), которые могут быть определены по данной методике с приемлемым уровнем неопределенности.

Размах – разность между наибольшим и наименьшим значениями случайной величины в данной выборке.

Рандомизация – перевод систематических погрешностей в разряд случайных.

Раствор сравнения – синтетический раствор, который используют для получения градуировочной характеристики или разностного аналитического сигнала в разностных (дифференциальных) методах анализа (образец сравнения, представляющий собой раствор).

Раствор холостой – конечный раствор, который получают при проведении контрольного опыта и используют для получения аналитического сигнала, по которому вычисляют поправку контрольного опыта, или разностного аналитического сигнала, по которому можно вычислить результат определения без учета поправки контрольного опыта.

Расширенная неопределенность – количественные значения, определяющие границы интервала, в пределах которого находится большая часть распределения значений, приписанными измеряемой характеристике.

Регрессия - зависимость среднего значения какой-либо величины от некоторой другой величины.

Результат анализа – среднее значение регламентированного числа результатов параллельных определений компонента в одной пробе.

Релятивизация – способ, в котором измерение проводят относительно другого объекта, а результат определяют по разности так, что систематические погрешности взаимно исключаются.

Робастность – нечувствительность погрешности измерения к небольшим изменениям условий проведения эксперимента.

Систематическая погрешность – погрешность, вызывающая предсказуемые изменения ожидаемых результатов, либо всегда в сторону увеличения, либо всегда в сторону уменьшения. Разность между ожидаемым результатом анализа и принятым опорным значением.

Случайная погрешность – погрешность, вызывающая непредсказуемые колебания результатов измерений.

Содержание – массовая доля, объемная доля, концентрация, масса в некотором количестве вещества, объем в некотором количестве

вещества. В случае возможных недоразумений оговаривают конкретное понимание термина указанием единиц измерения.

Средневзвешенное стандартное отклонение – величина, в которой при усреднении учтена разнородность отдельных значений.

Среднее – среднее значение случайной величины в выборке, вычисленное по определенному закону усреднения.

Среднее арифметическое – отношение суммы значений случайной величины в выборке к объему выборки.

Стандартизация– разработка и утверждение требований к химическому составу и физическим свойствам материалов и к процедурам аналитического контроля материалов. Эти требования формулируются в государственных стандартах, отраслевых стандартах, стандартах предприятий и т.п.

Стандартная неопределенность – неопределенность измерения, выраженная в виде стандартного отклонения.

Стандартное отклонение s и σ – корень квадратный из выборочной дисперсии или дисперсии генеральной совокупности, взятый со знаком плюс.

Стандартный образец состава (СО) – вещество или материал, для которого содержание одного или нескольких компонентов установлено при метрологической аттестации и официально утверждено.

Сходимость (повторяемость) – степень близости друг к другу результатов единичных измерений в условиях минимального варьирования влияющих факторов внутри лаборатории.

Точность – «гибрид» правильности и воспроизводимости.

Чувствительность – способность метода реагировать на изменение содержания определяемого компонента. См. также «коэффициент чувствительности».

Эксцесс – равен нулю для выборок с нормальным распределением.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A - асимметрия
- B - критерий Бартлета
- C - постоянная величина
- $D_{(x)}$ - дисперсия случайной величины
- E - эксцесс
- F - критерий Фишера
- f - степень свободы
- G - критерий Кохрана
- $M_{(x)}$ - математическое ожидание случайной величины
- n - объем выборки
- P - вероятность
- p_i - вероятность единичного значения
- Q - тест Диксона
- R - размах варьирования (диапазон выборки)
- r - коэффициент корреляции
- s - стандартное выборочное отклонение
- $s_{(A,B)}$ - средневзвешенное стандартное отклонение
- s_r - относительное стандартное отклонение
- s_x - стандартное отклонение среднего результата
- t - коэффициент Стьюдента
- β - уровень значимости
- μ - истинное (опорное) значение
- σ - генеральное стандартное отклонение
- χ^2 - критерий Пирсона

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1.

Коэффициенты t -распределения Стьюдента

Число степеней свободы	Доверительная вероятность P						
	0,80	0,90	0,95	0,98	0,99	0,995	0,999
1	3,0	6,31	12,7	31,8	63,6	12,7	63,6
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,93	14,1	31,6
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84	7,45	12,9
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60	5,69	8,61
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03	4,77	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71	4,32	5,96
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50	4,03	5,41
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36	3,83	5,04
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25	3,69	4,78
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17	3,58	4,44
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,11	3,50	4,32
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06	3,43	4,22
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01	3,37	4,14
14	1,34	1,76	2,15	2,62	2,98	3,33	4,07
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95	3,29	4,02
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92	3,25	3,97
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90	3,22	3,92
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88	3,20	3,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86	3,17	3,85
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85	3,15	3,82
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83	3,14	3,79
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82	3,12	3,77
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81	3,10	3,75
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80	3,09	3,73
25	1,32	1,71	2,06	2,48	2,79	3,08	3,71
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78	3,07	3,69
27	1,32	1,70	2,05	2,47	2,77	3,06	3,67
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76	3,05	3,66
29	1,31	1,70	2,04	2,46	2,76	3,04	3,65
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75	3,03	3,55
40	1,31	1,68	2,02	2,42	2,70	2,97	3,46
60	1,30	1,67	2,00	2,39	2,66	2,91	3,37
120	1,30	1,66	1,98	2,36	2,62	2,86	3,29
∞	1,29	1,66	1,96	2,33	2,58	2,81	3,29

Приложение 2.

Значения функции Лапласа

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z e^{-z^2/2} dz$$

z	$\Phi(z)$	z	$\Phi(z)$	z	$\Phi(z)$
0,01	0,0040	0,90	0,3159	1,90	0,4713
0,03	0,0120	0,95	0,3289	1,95	0,4744
0,05	0,0199	1,00	0,3413	2,00	0,4772
0,07	0,0279	0,05	0,3531	2,10	0,4821
0,10	0,0398	0,10	0,3643	2,20	0,4861
0,15	0,0596	1,15	0,3749	2,30	0,4893
0,20	0,0793	0,20	0,3849	2,40	0,4918
0,25	0,0987	1,25	0,3944	2,50	0,4938
0,30	0,1179	1,30	0,4032	2,60	0,4953
0,35	0,1368	1,35	0,4115	2,70	0,4965
0,40	0,1554	1,40	0,4192	2,80	0,4974
0,45	0,1736	1,45	0,4265	2,90	0,4981
0,50	0,1915	1,50	0,4332	3,00	0,49865
0,55	0,2088	1,55	0,4394	3,20	0,49931
0,60	0,2257	1,60	0,4452	3,40	0,499966
0,65	0,2422	1,65	0,4505	3,60	0,49984
0,70	0,2580	1,70	0,4554	3,80	0,499928
0,75	0,2734	1,75	0,4599	4,00	0,499968
0,80	0,2881	1,80	0,4641	5,00	0,499997
0,85	0,3023	1,85	0,4678		

Приложение 3.

Критерий Пирсона $\chi^2_{кр}$ для доверительной вероятности $P_1=0.99$ и $P_2=0.95$ и числа степеней свободы f от 1 до 30

f	$P_1=0.99$	$P_2=0.95$	f	$P_1=0.99$	$P_2=0.95$
1	0,00015	0,0039	16	5,8	7,9
2	0,02	0,10	17	6,4	8,6
3	0,11	0,35	18	7,01	9,4
4	0,29	0,7	19	7,6	10,1
5	0,55	1,1	20	8,2	10,8
6	0,87	1,6	21	8,9	11,6
7	1,23	2,1	22	9,5	12,3
8	1,64	2,7	23	10,2	13,1
9	2,08	3,3	24	10,8	13,8
10	2,55	3,9	25	11,5	14,6
11	3,0	4,6	26	12,2	15,4
12	3,6	5,2	27	12,9	16,1
13	4,1	5,9	28	13,5	16,9
14	4,1	6,5	29	14,2	17,7
15	5,2	7,3	30	14,9	18,5

Приложение 4.

$F_{кр}$ – Критерий Фишера для уровней значимости $\beta_1=0.05$ и $\beta_2= 0.01$

β_1 - верхние строки, β_2 - нижние строки, f_1 - число степеней свободы большей дисперсии,
 f_2 - число степеней свободы меньшей дисперсии

$f_2 \backslash f_1$	2	4	6	8	12	24	40	100
1	200 5000	225 5600	230 5900	240 6000	245 6100	250 6200	250 6300	250 6300
2	19 99	19 99	19,3 99	19,4 99	19,4 99	19,7 99	19,5 99,5	19,5 99,5
3	9,5 31	9,1 29	8,6 28	8,8 27	8,7 27	8,6 26,6	8,6 26,4	8,6 26,2
4	7,0 18	6,4 16	6,2 15,2	6,0 14,8	5,9 14,4	5,8 13,9	5,7 13,7	5,7 13,6
5	5,8 13,3	5,2 11,4	5,0 10,7	4,8 10,3	4,7 9,9	4,5 9,5	4,5 9,3	4,4 9,1
6	5,1 10,9	4,5 9,1	4,3 8,5	4,1 8,1	4,0 7,7	3,8 7,3	3,8 7,1	3,7 7,0
7	4,7 9,5	4,1 7,8	3,9 7,2	3,7 6,8	3,6 6,5	3,4 6,1	3,3 5,9	3,3 5,7
8	4,5 8,6	3,8 7,0	3,6 6,4	3,4 6,0	3,3 5,7	3,1 5,3	3,1 5,1	3,0 5,0
9	4,3 8,0	3,6 6,4	3,4 5,8	3,2 5,5	3,1 5,1	2,96 4,7	2,8 4,6	2,8 4,4
10	4,1 7,6	3,5 6,0	3,2 5,4	3,1 5,0	2,9 4,7	2,7 4,3	2,7 4,2	2,6 4,0
12	3,9 6,9	3,3 5,4	3,0 4,8	2,8 4,5	2,7 4,2	2,5 3,8	2,4 3,6	2,3 3,5
14	3,7 6,5	3,1 5,0	2,8 4,5	2,7 4,1	2,5 3,8	2,3 3,4	2,3 3,3	2,2 3,1
16	3,6 6,2	3,0 4,8	2,7 4,2	2,6 3,9	2,4 3,5	2,2 3,2	2,2 3,0	2,1 2,9
18	3,55 6,0	2,9 4,6	2,65 4,0	2,5 3,7	2,3 3,4	2,1 3,0	2,1 2,8	2,0 2,7

Приложение 5.

Критические значения отношения G при доверительной вероятности
0.95 (обычный шрифт) и 0.99 (курсив)

$m \backslash k$	4	5	6	8	10	16	36	144	∞
5	0,544 <i>0,633</i>	0,507 <i>0,588</i>	0,478 <i>0,553</i>	0,439 <i>0,504</i>	0,412 <i>0,470</i>	0,365 <i>0,409</i>	0,307 <i>0,335</i>	0,251 <i>0,264</i>	0,200 <i>0,200</i>
6	0,480 <i>0,564</i>	0,445 <i>0,520</i>	0,418 <i>0,487</i>	0,382 <i>0,440</i>	0,357 <i>0,408</i>	0,314 <i>0,353</i>	0,261 <i>0,286</i>	0,212 <i>0,223</i>	0,167 <i>0,167</i>
7	0,431 <i>0,508</i>	0,397 <i>0,466</i>	0,373 <i>0,435</i>	0,338 <i>0,391</i>	0,315 <i>0,362</i>	0,276 <i>0,311</i>	0,228 <i>0,249</i>	0,183 <i>0,193</i>	0,143 <i>0,143</i>
8	0,391 <i>0,463</i>	0,360 <i>0,427</i>	0,336 <i>0,393</i>	0,304 <i>0,352</i>	0,283 <i>0,325</i>	0,246 <i>0,278</i>	0,202 <i>0,221</i>	0,162 <i>0,170</i>	0,125 <i>0,125</i>
9	0,358 <i>0,425</i>	0,329 <i>0,387</i>	0,307 <i>0,59</i>	0,277 <i>0,321</i>	0,257 <i>0,295</i>	0,223 <i>0,251</i>	0,182 <i>0,199</i>	0,145 <i>0,152</i>	0,111 <i>0,111</i>
10	0,331 <i>0,393</i>	0,303 <i>0,357</i>	0,282 <i>0,331</i>	0,254 <i>0,295</i>	0,235 <i>0,270</i>	0,203 <i>0,230</i>	0,166 <i>0,181</i>	0,131 <i>0,138</i>	0,100 <i>0,100</i>
15	0,242 <i>0,288</i>	0,220 <i>0,259</i>	0,203 <i>0,239</i>	0,182 <i>0,210</i>	0,167 <i>0,192</i>	0,143 <i>0,161</i>	0,114 <i>0,125</i>	0,089 <i>0,093</i>	0,067 <i>0,067</i>
20	0,192 <i>0,229</i>	0,174 <i>0,205</i>	0,160 <i>0,188</i>	0,142 <i>0,165</i>	0,130 <i>0,150</i>	0,111 <i>0,125</i>	0,088 <i>0,096</i>	0,068 <i>0,071</i>	0,050 <i>0,050</i>
30	0,138 <i>0,164</i>	0,124 <i>0,145</i>	0,114 <i>0,133</i>	0,100 <i>0,116</i>	0,092 <i>0,105</i>	0,077 <i>0,087</i>	0,060 <i>0,066</i>	0,046 <i>0,048</i>	0,033 <i>0,033</i>
40	0,108 <i>0,128</i>	0,097 <i>0,114</i>	0,089 <i>0,103</i>	0,078 <i>0,090</i>	0,071 <i>0,082</i>	0,060 <i>0,067</i>	0,046 <i>0,050</i>	0,035 <i>0,036</i>	0,025 <i>0,025</i>
60	0,077 <i>0,090</i>	0,068 <i>0,080</i>	0,062 <i>0,072</i>	0,055 <i>0,063</i>	0,050 <i>0,057</i>	0,041 <i>0,046</i>	0,032 <i>0,034</i>	0,023 <i>0,025</i>	0,017 <i>0,017</i>
120	0,042 <i>0,049</i>	0,037 <i>0,043</i>	0,034 <i>0,039</i>	0,029 <i>0,033</i>	0,027 <i>0,030</i>	0,022 <i>0,024</i>	0,017 <i>0,018</i>	0,012 <i>0,013</i>	0,008 <i>0,008</i>

Приложение 6.

Численные значения критерия $Q(P, n)$

n	$P=0.90$	$P=0.95$	$P=0.99$
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,65
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

Приложение 7.

Критические значения максимального относительного отклонения

$$\tau_{кр} = f(\beta, n)$$

n	Уровень значимости β			
	0,10	0,05	0,025	0,01
3	1,41	1,41	1,41	1,41
4	1,65	1,69	1,71	1,72
5	1,79	1,87	1,92	1,96
6	1,89	2,00	2,07	2,13
7	1,97	2,09	2,18	2,27
8	2,04	2,17	2,27	2,37
9	2,10	2,24	2,35	2,46
10	2,15	2,29	2,41	2,54
11	2,19	2,34	2,47	2,61
12	2,23	2,39	2,52	2,66
13	2,26	2,43	2,56	2,71
14	2,30	2,46	2,60	2,76
15	2,33	2,49	2,64	2,80
16	2,35	2,52	2,67	2,84
17	2,38	2,55	2,70	2,87
18	2,40	2,58	2,73	2,90
19	2,43	2,60	2,75	2,93
20	2,45	2,62	2,78	2,96
21	2,47	2,64	2,80	2,98
22	2,49	2,66	2,82	3,01
23	2,50	2,68	2,84	3,03
24	2,52	2,70	2,86	3,05
25	2,54	2,72	2,88	3,07

Приложение 8.

Границы $r(P, f)$ для проверки коэффициентов корреляции

f	$P=0,95$	$P=0,99$
1	1,00	1,00
2	0,95	0,99
3	0,88	0,96
4	0,81	0,92
5	0,75	0,87
6	0,71	0,83
7	0,67	0,80
8	0,63	0,77
9	0,60	0,74
10	0,58	0,71

Приложение 9.

Примеры наиболее часто встречающихся в химии зависимостей

Вид зависимости	Линеаризационный вид
$y = a + bx$ $y = ax^2 + b$ $y = a \ln x + b$ $y = \exp(a + bx)$ $y = bx^n$ $y = 1/(ax + b)$	$y = f(x)$ $y = f(x^2)$ $y = f(\ln x)$ $\ln y = f(x)$ $\ln y = f(x)$ $1/y = f(x)$

Авторы:

Н.А. Улахович, Э.П. Медянцева, К.А. Игнатьева,
М.П. Кутырева, А.А. Ханнанов.

КАЧЕСТВО ИЗМЕРЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ЛЕКЦИОННОГО КУРСА

«ОСНОВЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
И МЕТРОЛОГИЯ»

Подписано в печать 28.03.2022.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Гарнитура «Times». Формат 60x84^{1/16}.

Усл. печ. 5,99 л. Печ. 6,44 л. Тираж 100 экз. Заказ № 49.

420111, Казань, Дзержинского, 9/1. Тел. 8(917)264-84-83

Отпечатано в редакционно-издательском центре «Школа».

E-mail: ric-school@yandex.ru

ISBN 978-5-00162-571-1



9 785001 625711

