

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный университет геосистем и технологий»
(СГУГиТ)

А. В. Троеглазова

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия для обучающихся по направлению подготовки
27.03.01 Стандартизация и метрология (уровень бакалавриата)

Новосибирск
СГУГиТ
2022

УДК 54
Т703

Рецензенты: кандидат технических наук, научный сотрудник Института ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН *А. Ф. Бродников*
кандидат технических наук, доцент СГУГиТ *С. А. Степанова*

Троеглазова, А. В.

Т703 Методы аналитического контроля. Статистическая обработка результатов анализа : учебное пособие / А. В. Троеглазова. – Новосибирск : СГУГиТ, 2022. – 79 с. – Текст : непосредственный.
ISBN 978-5-907513-40-2

Учебное пособие подготовлено доктором философии (Ph. D.), доцентом А. В. Троеглазовой на кафедре информационной безопасности СГУГиТ.

В пособии содержатся теоретические сведения по некоторым способам и критериям математической обработки результатов анализа, к которым относятся оценивание основных выборочных параметров погрешности, проверка подчинения результатов анализа нормальному закону распределения, выявление грубых погрешностей, сравнение дисперсий, сравнение средних результатов анализа, основы дисперсионного, корреляционного и регрессионного анализа. Приведен комплекс расчетных задач и экспериментальных заданий для закрепления теоретического материала.

Учебное пособие по дисциплине «Методы аналитического контроля. Статистическая обработка результатов анализа» предназначено для обучающихся по направлению подготовки 27.03.01 Стандартизация и метрология (уровень бакалавриата).

Рекомендован к изданию кафедрой информационной безопасности, Ученым советом Института оптики и технологий информационной безопасности СГУГиТ.

Печатается по решению редакционно-издательского совета СГУГиТ

УДК 54

ISBN 978-5-907513-40-2

© СГУГиТ, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Основы метрологической обработки результатов анализа	6
1.1. Оценивание основных параметров выборочной характери- стики.....	6
1.2. Виды распределений случайных величин.....	7
1.3. Проверка нормальности распределения случайных величин с помощью χ^2 -критерия.....	13
1.4. Выявление грубых погрешностей.....	15
1.5. Статистические методы проверки гипотез.....	20
1.6. Сравнение двух средних результатов.....	23
1.7. Использование дисперсионного анализа в исследованиях.....	25
1.8. Корреляционный и регрессионный анализ	27
2. Задачи и экспериментальные задания	31
2.1. Расчетные задачи.....	31
2.2. Экспериментальные задания	44
Заключение	65
Библиографический список.....	66
Приложение 1. Справочные данные критерия Стьюдента.....	69
Приложение 2. Справочные данные функции Лапласа.....	70
Приложение 3. Справочные данные критерия Пирсона.....	72
Приложение 4. Справочные данные критерия Граббса.....	74
Приложение 5. Справочные данные критерия Фишера	75
Приложение 6. Справочные данные критерия Кохрена	77

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим этапом проведения любого анализа, отражающего достоверность результатов испытаний, является математическая обработка полученных данных. Несмотря на широкий спектр учебной литературы, перечень пособий по статистической оценке результатов химического анализа представлен недостаточно полно.

Настоящее учебное пособие разработано для подготовки бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 27.03.01 Стандартизация и метрология для обработки результатов анализа, полученных при выполнении анализа химическими и физико-химическими методами, экспериментальной части выпускных квалификационных работ, проведении научных исследований.

Содержимое представленного в пособии материала основано на положениях нормативных документов, перечень которых представлен в списке использованной литературы.

Структура пособия рассчитана на поэтапное освоение и закрепление студентами теоретического материала. Издание представлено двумя основными разделами.

В первом разделе представлен теоретический материал по особенностям метрологии химического анализа, в котором рассматриваются алгоритмы оценивания основных выборочных показателей, проверки подчинения результатов закону нормального распределения. Подробно описан порядок выявления и устранения грубых погрешностей, сравнения двух и большего количества дисперсий, сравнения средних результатов анализа, применения дисперсионного анализа при проведении научных исследований, оценивания коэффициента корреляции и вывода регрессионного уравнения.

Второй раздел является практическим руководством по применению изученных статистических критериев, оцениванию точностных показателей для обработки результатов анализа, полученных при решении расчет-

ных задач и выполнении экспериментальных заданий, цель выполнения которых заключается в закреплении и углублении теоретического материала, приобретении практических навыков работы по математической обработке результатов анализа.

1. ОСНОВЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

1.1. Оценивание основных параметров выборочной характеристики

Важнейшим этапом проведения любого анализа является оценивание точности полученных результатов, что может быть выражено в виде погрешности [1–5, 17–19]. Погрешность измерения – это отклонение результатов измерения от истинного (действительного) значения измеряемой величины [1–5]:

$$\Delta x_{\text{изм}} = x - x_{\text{действ}}, \quad (1.1)$$

где $\Delta x_{\text{изм}}$ – погрешность измерения;

x – результат измерения;

$x_{\text{действ}}$ – истинное (действительное) значение измеряемой величины.

Одна из классификаций погрешности предполагает деление их на абсолютную, относительную и приведенную. Под абсолютной погрешностью понимают разницу между результатом измерения величины и действительным значением измеряемой величины. Абсолютная погрешность оценивается по формуле [1–5]

$$\Delta = x - x_{\text{действ}}, \quad (1.2)$$

где Δ – абсолютная погрешность.

Относительная погрешность представляет собой частное от деления значения абсолютной погрешности на действительное значение измеряемой или определяемой величины. Относительная погрешность может быть выражена в долях от единицы или в процентах:

$$\delta = \pm \frac{\Delta}{x} \cdot 100; \quad (1.3)$$

$$\delta = \pm \frac{\Delta}{x_{\text{действ}}} \cdot 100, \quad (1.4)$$

где δ – относительная погрешность.

Приведенную погрешность оценивают как отношение значения относительной погрешности измеряемой величины или результата испытаний к условно принятому значению X_N , которое постоянно во всем измеряемом диапазоне или в части диапазона:

$$\gamma = \frac{\Delta}{x_N} \cdot 100, \quad (1.5)$$

где γ – приведенная погрешность средства измерения;

x_N – нормирующее значение.

Чаще всего за нормирующее значение принимают верхний предел измерений данного СИ, применительно к которым и используется понятие «приведенная погрешность». Приведенную погрешность обычно выражают в процентах.

В зависимости от характера проявления, причин возникновения и возможностей устранения выделяют случайную, систематическую составляющие погрешности измерения и грубые погрешности (промахи).

1.2. Виды распределений случайных величин

При проведении анализа получается совокупность результатов. В математической статистике совокупность результатов нескольких параллельных определений одной и той же физической величины называют выборочной совокупностью (выборкой), которая получена из генеральной совокупности. Последняя представляет собой воображаемую совокупность, состоящую из бесконечно большого числа результатов измерений, описываемых интегральной или дифференциальной функцией распределения.

Интегральная функция распределения ($F(x)$) – это функция, показывающая вероятность того, что измеренное значение $x_i < x$ [1–5]:

$$F(x) = P\{x_i < x\} = P\{-\infty < x_i < x\}. \quad (1.6)$$

Дифференциальная функция распределения (функция плотности вероятности $(P(x), f(x))$) описывается выражениями

$$P(x) = \frac{dF(x)}{dx}; \quad (1.7)$$

$$dF = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x)dx. \quad (1.8)$$

Свойства интегральной и дифференциальной функций распределения представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Свойства функций распределения [1–5]

Свойства интегральной функции распределения	Свойства дифференциальной функции распределения
– $F(x) \geq 0$; – интегральная функция распределения является неубывающей $x_2 > x_1 \Rightarrow F(x_2) > F(x_1)$; – функция находится в интервале от 0 до 1	– $P(x) > 0$; – дифференциальная функция распределения нормирована $\int_{-\infty}^{+\infty} P(x)dx = 1$; $P\{x_1 < x_i < x_2\} = \int_{x_1}^{x_2} P(x)dx$. – Величина dx показывает вероятность появления измеряемой величины

Графические формы интегральной и дифференциальной функций распределения представлены на рис. 1.1, 1.2.

Важнейшими параметрами распределения являются математическое ожидание μ и дисперсия σ_x^2 (для генеральной совокупности) и S_x^2 (для выборочной совокупности). Величину математического ожидания μ или $M[x]$ принимают за истинное значение измеряемой величины, оно соответствует максимуму на графике дифференциальной функции распределения [1–5]:

$$\mu = M[x] = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x)dx. \quad (1.9)$$

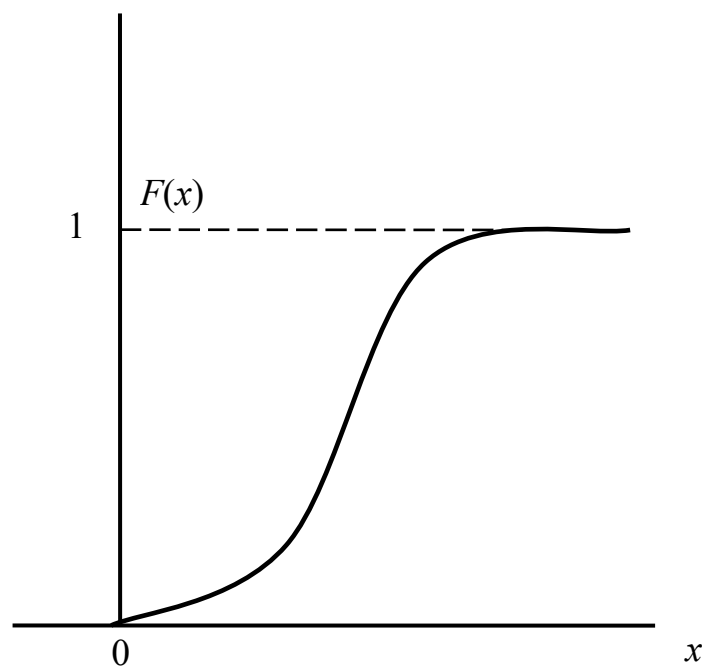


Рис. 1.1. Интегральная функция распределения случайной величины [3]

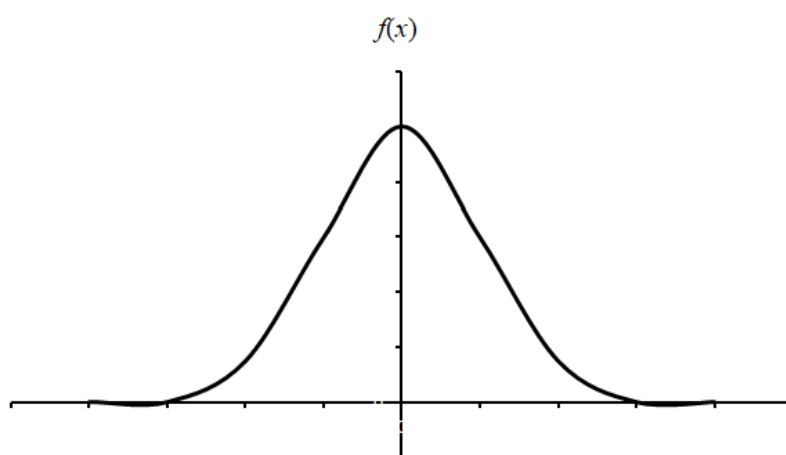


Рис. 1.2. Дифференциальная функция распределения

Дисперсия показывает разброс результатов измерений: чем больше ее значение, тем больше разброс. Для непрерывной случайной величины (генеральной совокупности) дисперсия описывается выражением [1–5]

$$\sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} [x - m_x]^2 \varphi(x) dx. \quad (1.10)$$

Дисперсию выборочной совокупности (выборочную дисперсию), состоящую из n значений случайной величины, рассчитывают по формуле

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \quad (1.11)$$

где $\bar{x}$ – среднее арифметическое результата анализа;

x_i – результат анализа;

n – количество результатов анализа;

d_i^2 – квадрат отклонения i -го результата анализа от среднего арифметического.

Среднее арифметическое результата анализа рассчитывают по формуле

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}. \quad (1.12)$$

Корень квадратный из дисперсии называют стандартным отклонением (среднеквадратичное отклонение, СКО) и рассчитывают по формуле

$$S_x = \sqrt{S_x^2}, \quad (1.13)$$

где S_x^2 – дисперсия;

S_x – стандартное отклонение.

Чтобы оценить случайную погрешность, необходимо рассчитать относительное стандартное отклонение $S_{r(x)}$ и доверительный интервал Δx :

$$S_{r(x)} = \frac{S_x}{\bar{x}}; \quad (1.14)$$

$$\Delta x = \pm \frac{S_x \cdot t_{P,f}}{\sqrt{n}}, \quad (1.15)$$

где $t_{P,f}$ – коэффициент Стьюдента (прил. 1, табл. П.1.1);

Δx – доверительный интервал.

В аналитической практике используются следующие виды распределений: нормальное, распределение Стьюдента, усеченное нормальное, логнормальное, равномерное, треугольное. Наиболее распространенным является нормальный закон распределения, или закон распределения Гаусса, являющийся основой классической теории погрешностей измерений и современной статистической обработки результатов эксперимента.

Функция плотности вероятностей $\varphi(x)$ нормального закона распределения определяется формулой [1–5]

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma_x^2}}, \quad (1.16)$$

где x изменяется от $-\infty$ до $+\infty$;

μ – математическое ожидание;

σ_x^2 – генеральная дисперсия.

Функция $\varphi(x)$ представляет собой симметричную куполообразную кривую, центр которой соответствует значению математического ожидания μ (рис. 1.3). Мерой рассеяния результатов вокруг μ является величина генеральной дисперсии σ : чем больше σ , тем более пологий вид имеет кривая $\varphi(x)$.

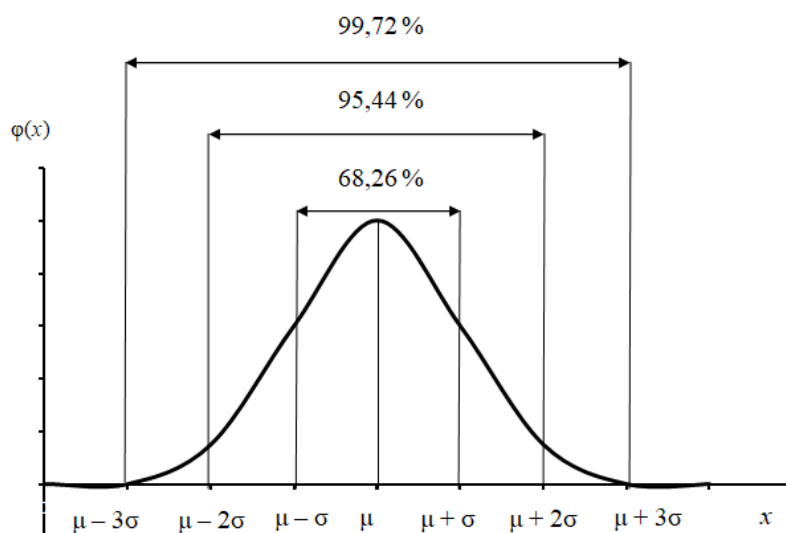


Рис. 1.3. График дифференциальной кривой нормального закона распределения [3]

Так как параметры μ и σ зависят от абсолютных значений измеренной случайной величины, то на практике обычно используют нормированный нормальный закон распределения случайных величин, где вместо переменной x_i используется переменная u_i :

$$u_i = \frac{x_i - \mu}{\sigma}. \quad (1.17)$$

В этом случае независимо от конкретного значения случайной величины математическое ожидание $\bar{u} = 0$, а $\sigma(u) = 1$. Функция плотности вероятностей имеет вид

$$\varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}}. \quad (1.18)$$

Если проинтегрировать выражение (1.17) в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, то получим площадь, заключенную между кривой $\varphi(u)$ и осью абсцисс, равную 1, т. е. определим вероятность события, когда случайная величина x может принимать значения от $-\infty$ до $+\infty$.

Если проинтегрировать в пределах от $-u$ до $+u$, то получим часть площади, заключенную между участком кривой от $-u$ до $+u$ и осью абсцисс, которая определяет вероятность P события, когда случайная величина X принимает значения в пределах $-u\sigma \leq x_i \leq +u\sigma$. Уровень значимости $\alpha = 1 - P$ (незаштрихованные области на рис. 1.4) определяет событие, когда случайная величина X может принимать значения $x_i < -u\sigma$ и $x_i > +u\sigma$ [1–5].

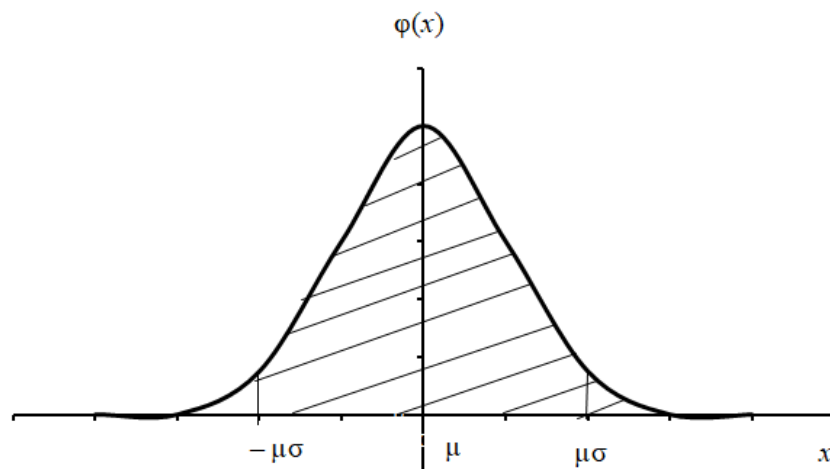


Рис. 1.4. График дифференциальной кривой нормированного нормального закона распределения [3]

1.3. Проверка нормальности распределения случайных величин с помощью χ^2 -критерия

В реальной практике приходится иметь дело с результатами измерений, которые в той или иной степени отклоняются от нормального распределения. Поэтому при статистическом анализе нового экспериментального материала часто возникает необходимость оценить степень близости экспериментально наблюдаемого распределения к нормальному распределению случайных величин [2, 3].

Пусть имеется N реализаций случайной величины X , принадлежащей некоторой генеральной совокупности: $x_1, x_2, \dots, x_N$. Проверяют гипотезу о соответствии неизвестного распределения нормальному распределению.

Для исследуемой выборки рассчитывают параметры распределения: среднее арифметическое $\bar{x}$ и дисперсию S_x . Среднее арифметическое значение $\bar{x}$ выражают формулой

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^k x_k \cdot n_k}{n}, \quad (1.19)$$

где n_k показывает, сколько раз данный результат x_k реализуется в рассматриваемой выборке (весовой множитель, групповая частота).

Значения x_i группируют в k классов одинаковой ширины. Ориентировочно число k классов можно определить по формуле Стерджесса

$$k = 1 + 3,32 \cdot \lg N, \quad (1.20)$$

где k – число классов;

N – число результатов анализа.

Полученный результат округляют до целого числа. Следует отметить, что число k должно быть не менее 5 и нецелесообразно брать более 15. При несоблюдении последнего требования отдельные случайные отклонения могут нарушить общую картину. Находят ширину интервала по формуле

$$d = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{k}, \quad (1.21)$$

где $x_{\max}$, $x_{\min}$ – соответственно наибольшее и наименьшее значения случайной величины X в рассматриваемой выборке; допускается округление полученного значения d ;

d – ширина интервала.

Далее рассчитывают число n_j реализаций случайной величины X (j – текущий индекс по классам), попавших в каждый интервал, принимая, что верхняя граница интервала ему не принадлежит (или, наоборот, принадлежит). Одним из условий применения χ^2 -критерия для проверки нормальности распределения является то, что число n_j должно быть не менее 5.

Для границ интервалов рассчитывают значения нормированных переменных u_j и u_{j+1} по формулам:

$$u_j = \frac{x_j - \bar{x}}{S}; \quad (1.22)$$

$$u_{j+1} = \frac{x_{j+1} - \bar{x}}{S}. \quad (1.23)$$

При этом наименьшее значение u_1 принимают равным $-\infty$, а наибольшее $u_{k+1} = +\infty$. Вычисляют теоретические вероятности p_j , используя табличные значения функции Лапласа $\Phi(u)$, представленные в прил. 2, табл. П.2.1, по формуле:

$$p_j = \Phi(u_{j+1}) - \Phi(u_j). \quad (1.24)$$

Определив p_j , рассчитывают теоретические частоты Np_j , находят значение χ^2 -критерия по формуле и сравнивают его с табличным $\chi^2(\alpha, f = k - 3)$ (прил. 3, табл. П.3.1):

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^k \frac{(n_j - Np_j)^2}{Np_j}. \quad (1.25)$$

Если $\chi^2 < \chi^2(\alpha, f)$, то принимают гипотезу, т. е. считают, что неизвестное эмпирическое распределение соответствует нормальному закону. При $\chi^2 > \chi^2(\alpha, f)$ гипотезу отвергают.

1.4. Выявление грубых погрешностей

Для выявления грубых погрешностей применяют различные статистические гипотезы. Значения случайных величин, принадлежащих рассматриваемой выборочной совокупности, упорядочивают в порядке их возрастания. В качестве сомнительного результата рассматривают одно из крайних значений (минимальное или максимальное). Проверяют гипотезу об отсутствии в рассматриваемой выборочной совокупности грубых погрешностей.

Критерий «правило трех сигм» [2, 3]

Сущность правила трех сигм: если случайная величина распределена нормально, то абсолютная величина ее отклонения от математического ожидания не превосходит утроенного среднего квадратического отклонения (стандартного отклонения).

Критерий применяется для результатов анализа, распределенных по нормальному закону при числе измерений $n \geq 20 - 50$. Для выборки (включая подозрительный результат x_i) рассчитывают центр распределения (среднее арифметическое значение $\bar{x}$) и стандартное отклонение S :

$$|x_i - \bar{x}| \geq 3S. \quad (1.26)$$

Результат, который удовлетворяет условию (1.26), считается грубой погрешностью и должен быть исключен из рассматриваемой выборочной совокупности; ранее вычисленные характеристики распределения уточняются.

Критерий Романовского [2, 3]

Критерий Романовского применяется при числе измерений $n \leq 20$. Величины $\bar{x}$ и S рассчитывают без учета экстремальных (вызывающих подозрение) значений.

Грубой погрешностью считается результат x_i , если значение критерия превышает значения $\beta_{\text{табл}}$:

$$\frac{|x_i - \bar{x}|}{S} = \beta. \quad (1.27)$$

Рассчитанное значение β сравнивают с табличным значением при заданном уровне значимости α (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Значения $\beta_{\text{табл}}$ при различных уровнях значимости
для критерия Романовского

Заданный уровень значимости α	Число измерений n						
	4	6	8	10	12	15	20
0,01	1,73	2,16	2,43	2,62	2,75	2,90	3,08
0,02	1,72	2,13	2,37	2,54	2,66	2,80	2,96
0,05	1,71	2,10	2,27	2,41	2,52	2,64	2,78
0,10	1,69	2,00	2,17	2,29	2,39	2,49	2,62

При выполнении условия $\beta < \beta_{\text{табл}}$ гипотеза об отсутствии грубой погрешности выполняется.

Критерий Шовене [2, 3]

Критерий Шовене применяется для выборочных совокупностей, не противоречащих нормальному закону распределения случайных величин. Критерий может быть использован, если число измерений $n \leq 10$.

Для всей выборочной совокупности, включая сомнительный результат, рассчитывают среднее арифметическое и стандартное отклонение. Нулевая гипотеза об отсутствии промаха может быть подтверждена при выполнении условий:

$$|\bar{x} - x_i| < 1,6S \quad \text{при } n = 3 - 5; \quad (1.28)$$

$$|\bar{x} - x_i| < 1,7S \quad \text{при } n = 6 - 7; \quad (1.29)$$

$$|\bar{x} - x_i| < 1,9S \quad \text{при } n = 8 - 9; \quad (1.30)$$

$$|\bar{x} - x_i| < 2,0S \quad \text{при } n = 10. \quad (1.31)$$

Критерий Диксона (Q-тест) [2–4]

Критерий основан на предположении, что рассматриваемая выборочная совокупность подчиняется нормальному закону распределения. Результаты выборочной совокупности ранжируют в порядке возрастания и рассчитывают коэффициент Диксона r (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Формулы расчета коэффициентов Диксона

Число измерений n	Коэффициент Диксона	Для наименьшего экстремального значения параметра	Для наибольшего экспериментального параметра
3–7	r_{10}	$\frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}. \quad (1.32)$	$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}. \quad (1.33)$
8–10	r_{11}	$\frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}. \quad (1.34)$	$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}. \quad (1.35)$
11–13	r_{21}	$\frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}. \quad (1.36)$	$\frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}. \quad (1.37)$
14–25	r_{22}	$\frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}. \quad (1.38)$	$\frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}. \quad (1.39)$

При выполнении условия $r < Z_\alpha$ нулевая гипотеза об отсутствии грубой погрешности выполняется. Табличные данные коэффициента Диксона представлены в табл. 1.4.

Критические значения критерия Диксона

Число измерений n	Z_α при уровне значимости α			
	0,10	0,05	0,05	0,01
4	0,68	0,76	0,85	0,89
5	0,56	0,64	0,73	0,78
6	0,48	0,56	0,64	0,70
7	0,43	0,51	0,60	0,64
8	0,40	0,47	0,54	0,59
9	0,37	0,44	0,51	0,56
10	0,35	0,41	0,48	0,53
12	0,32	0,38	0,44	0,48
14	0,29	0,35	0,41	0,45
16	0,28	0,33	0,39	0,43
18	0,26	0,31	0,37	0,41
20	0,26	0,30	0,36	0,39
25	0,23	0,28	0,33	0,36
30	0,22	0,26	0,31	0,34

Критерий Граббса [2–4]

Применительно к химическому анализу существует два варианта проверки выборочной совокупности на наличие промахов с помощью критерия Граббса:

- 1) выявление одного выброса;
- 2) выявление двух наибольших или двух наименьших выбросов.

Каждый из перечисленных вариантов предполагает предварительное ранжирование случайных величин, т. е. расположение значений в порядке их возрастания.

Проверка на один выброс

Рассчитывают среднее арифметическое и дисперсию с учетом подозрительных результатов. Вычисляют критерий Граббса (G_1 или G_n) для первого x_1 или последнего x_n членов ряда упорядоченной в порядке возрастания

выборочной совокупности результатов анализа в зависимости от того, который из них наиболее сильно отклоняется от среднего арифметического.

Пусть наиболее сильно от $\bar{x}$ отклоняется значение x_n , тогда рассчитывают критерий Граббса по формуле

$$G_n = \frac{x_n - \bar{x}}{S}. \quad (1.40)$$

Расчетное значение G_n сравнивают с табличным (прил. 4, табл. П.4.1) и делают соответствующие выводы:

- если $G_n < G(0,05;n)$, то принимают нуль-гипотезу, т. е. значение x_n оставляют в выборке, тогда значение x_1 тем более остается в выборке;
- если $G_n > G(0,01;n)$, то нуль-гипотезу отвергают, принимают, что x_n является выбросом, его исключают из выборки, рассчитывают новое среднее $\bar{x}'$ и новое стандартное отклонение и проверяют на выброс значение x_1 , рассчитывая критерий Граббса по формуле

$$G_1 = \frac{\bar{x}' - x_1}{S'}. \quad (1.41)$$

Проверка на два выброса

Сначала по всем данным выборки рассчитывают среднее арифметическое $\bar{x}_1$ и сумму квадратов отклонений от него по формуле:

$$L_1^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (1.42)$$

Затем из выборки исключают два сомнительных значения случайной величины и вычисляют среднее арифметическое $\bar{x}_2$ и сумму квадратов отклонений L_2^2 , рассчитывают критерий Граббса по формуле

$$G = \frac{L_2^2}{L_1^2}. \quad (1.43)$$

Рассчитанное значение G сравнивают с его табличным $G(\alpha, n)$. Нуль-гипотезу принимают, если $G > G(\alpha, n)$, и отвергают при $G < G(\alpha, n)$. В последнем случае оба проверяемых значения считают выбросами и исключают из выборки.

1.5. Статистические методы проверки гипотез

При обработке и интерпретации результатов химического анализа часто необходимо осуществить сравнение точности результатов, представленных разными методами, или результатов, полученных одним методом, но разными исполнителями или с применением различного оборудования, проведенных в различных химических лабораториях. Для оценки однородности нескольких дисперсий применяют различные статистические критерии, в том числе критерий Фишера, Бартлета и Кохрена.

Сравнение двух дисперсий [1–5]

При наличии двух выборочных совокупностей $(x_1, x_2, \dots, x_{n_1}$ и $y_1, y_2, \dots, y_{n_2})$ рассчитывают выборочные дисперсии S_1^2 при числе степеней свободы $f_1 = n_1 - 1$ и S_2^2 при числе степеней свободы $f_2 = n_2 - 1$. Значение S_1^2 больше значения S_2^2 . Величина S_1^2 служит оценкой генеральной дисперсии σ_1^2 , а S_2^2 – генеральной дисперсии σ_2^2 . Необходимо сравнить генеральные дисперсии по известным выборочным и проверить однородность выборочных дисперсий S_1^2 и S_2^2 . Выдвигается нуль-гипотеза, которая состоит в том, что генеральные дисперсии равны: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$.

Принятие или опровержение выдвинутой нуль-гипотезы проводят с помощью F -критерия. Для этого находят отношение $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ (при условии, что $S_1^2 > S_2^2$).

Рассчитанное значение F -критерия сравнивают с табличным значением (прил. 5, табл. П.5.1, П.5.2). Если справедливо неравенство $F < F(0,05; f_1, f_2)$, то принимают нуль-гипотезу: выборочные дисперсии

считают S_1^2, S_2^2 однородными, т. е. они характеризуют одну генеральную дисперсию, что позволяет усреднить выборочные дисперсии. При усреднении больший статистический вес придается той дисперсии, которая определена более надежно, т. е. рассчитана по большему числу измерений, поэтому усредненная дисперсия рассчитывается по формуле

$$\bar{S}^2 = \frac{f_1 \cdot S_1^2 + f_2 \cdot S_2^2}{f_1 + f_2}. \quad (1.44)$$

Дисперсия $\bar{S}^2$ характеризуется числом степеней свободы $f = f_1 + f_2$.

Если $F > F(0,05; f_1, f_2)$, то принять нуль-гипотезу нельзя, но и оснований для ее отбрасывания недостаточно. Чтобы принять решение, необходимо рассчитанное значение F сравнить с табличным $F(0,01; f_1, f_2)$. Если $F > F(0,01; f_1, f_2)$, то нуль-гипотезу отбрасывают: дисперсии S_1^2, S_2^2 неоднородны.

Сравнение нескольких (трех и более) дисперсий [1–5]

При сравнении двух и большего количества дисперсий формулируется нуль-гипотеза: сравниваемые дисперсии однородны. Принять или отвергнуть ее можно с помощью критериев Бартлетта или Кохрена. Первый из них является более приближенным по сравнению со вторым, но зато применим для случая, когда сравниваемые дисперсии характеризуются различным числом степеней свободы ($f_i \neq \text{const}$).

При сравнении дисперсий с помощью критерия Бартлетта рассчитывают величину B по формуле с числом выборочных совокупностей, равным m :

$$B = \frac{2,303 \cdot \left[f \cdot \lg \bar{S}^2 - \sum_{i=1}^m f_i \cdot \lg \bar{S}_i^2 \right]}{1 + \frac{1}{m-1} \cdot \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f} \right)}, \quad (1.45)$$

где величины f и $\bar{S}^2$ рассчитывают по формулам:

$$f = \sum_{i=1}^m f_i; \quad (1.46)$$

$$\bar{S}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (f_i \cdot S_i^2)}{f}. \quad (1.47)$$

Бартлетт показал, что величина B распределена приближенно как критерий χ^2 с числом степеней свободы $f = m - 1$ при условии, что для всех сравниваемых дисперсий справедливо $f_i > 2$.

Если $B > \chi^2(0,01; f = m - 1)$, то отбрасывают гипотезу об однородности дисперсий, т. е. одна или несколько выборочных дисперсий из рассматриваемой совокупности характеризуют другие генеральные дисперсии.

Если $B < \chi^2(0,05; f = m - 1)$, то нуль-гипотезу принимают: сравниваемые дисперсии однородны и их можно усреднить с учетом числа степеней свободы каждой дисперсии. Для средней дисперсии число степеней свободы равно f .

Если число степеней свободы f_i для всех выборок одинаково $f_i = \text{const}$, то для сравнения дисперсий лучше пользоваться критерием Кохрена. Этот критерий основан на законе распределения отношения максимальной выборочной дисперсии $S_{\max}^2$ к сумме всех сравниваемых дисперсий:

$$G_{\max} = \frac{S_{\max}^2}{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_m^2}. \quad (1.48)$$

При $G_{\max} < G_{\max}(0,05; m; f)$ принимают, что сравниваемые дисперсии однородны. Если $G_{\max} > G_{\max}(0,01; m; f)$, то дисперсия $S_{\max}^2$ характеризует другую генеральную дисперсию.

Ее исключают из рассмотрения и проверяют по критерию Кохрена большую из оставшихся дисперсий. Табличные значения критерия Кохрена представлены в прил. 6, табл. П.6.1, П.6.2.

1.6. Сравнение двух средних результатов

Сравнение равноточных результатов [1–5]

При $F = \frac{S_x^2}{S_y^2} < F(\alpha; f_1, f_2)$ дисперсии S_x^2 и S_y^2 однородны; следовательно, сравнивают равноточные результаты измерения, воспроизводимость которых характеризуется средней дисперсией $\bar{S}^2$, рассчитываемой по формуле (1.47). Дисперсия $\bar{S}^2$ определена при числе степеней свободы $f = f_1 + f_2$.

Значимость расхождения средних результатов оценивают по формуле

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\bar{S}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (1.49)$$

Рассчитанное значение t сравнивают с табличным значением коэффициента Стьюдента $t(\alpha, f)$, установленным для уровня значимости α и числа степеней свободы $f = f_1 + f_2$, по которым определена $\bar{S}^2$. При $t > t(0,01; f)$ различие между $\bar{x}$ и $\bar{y}$ носит систематический характер. Если $t < t(0,05; f)$, то принимают нуль-гипотезу: различие между $\bar{x}$ и $\bar{y}$ случайно.

Оба результата характеризуют одно и то же математическое ожидание, оценка которого рассчитывается по формуле

$$\bar{\bar{x}} = \frac{n_1 \cdot \bar{x} + n_2 \cdot \bar{y}}{n_1 + n_2}. \quad (1.50)$$

Сравнение неравноточных результатов [1–5]

При оценке однородности дисперсий S_x^2 и S_y^2 получили, что $F = \frac{S_x^2}{S_y^2} > F(\alpha, f_1, f_2)$ – дисперсии неоднородные, поэтому рассчитывать среднюю дисперсию по формуле (1.47) не имеем права. В этом случае можно рассчитать значение t -критерия по формуле

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\sqrt{\frac{S_x^2}{n_1} + \frac{S_y^2}{n_2}}}. \quad (1.51)$$

При сравнении неравноточных результатов лучше иметь серии измерений достаточно большого объема. Если $n_1 = n_2 = n$, то формула (1.51) упрощается до формулы

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}| \cdot \sqrt{n}}{\sqrt{S_x^2 + S_y^2}}. \quad (1.52)$$

Величину f рассчитывают по формуле

$$f = \frac{\left(\frac{S_x^2}{n_1} + \frac{S_y^2}{n_2} \right)}{\sqrt{\frac{\left(\frac{S_x^2}{n_1} \right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{S_y^2}{n_2} \right)^2}{n_2 - 1}}}. \quad (1.53)$$

При $n_1 = n_2 = n$ для расчета f можно использовать формулы:

$$f = \frac{n - 1}{c^2 + (1 - c)^2}; \quad (1.54)$$

$$c = \frac{S_x^2}{S_x^2 + S_y^2}. \quad (1.55)$$

Затем находят табличное значение $t(\alpha, f)$ для принятия или опровержения гипотезы.

Сравнение среднего результата с известным [1–5]

Задача оценки значимости расхождения результата измерения с известным, принимаемым за истинное значение α , решается также с помощью t -критерия по формуле

$$t = \frac{|\bar{x} - \alpha| \cdot \sqrt{n}}{S}. \quad (1.56)$$

Значение t , рассчитанное по формуле (1.56), сравнивается с табличным для уровня значимости α и числа степеней свободы f , по которым определяли S . Если $t < t(\alpha, f)$, то расхождение между $\bar{x}$ и μ случайно; если $t > t(\alpha, f)$, то отличие $\bar{x}$ от μ носит систематический характер. Наличие систематического расхождения между $\bar{x}$ и α будет выявлено более надежно, если при расчете значения t применять S , установленное ранее по большому числу степеней свободы f . В этом случае можно сравнивать среднее арифметическое $\bar{x}$ с известным значением α .

1.7. Использование дисперсионного анализа в исследованиях

Анализ вещества, как правило, процесс многостадийный и многофакторный: отбор пробы от материала контролируемого объекта и предварительная подготовка отобранного материала проводится перед тем, как проба поставляется в лабораторию. После выбора метода анализа материал пробы нередко подвергается дополнительной многоэтапной подготовке (разложение материала, отделение мешающих компонентов, концентрирование или разбавление и т. д.), специфичной для выбранного метода, далее – измерение аналитического сигнала или сигналов и т. д.

На каждом этапе вносится погрешность в результат анализа, и, если она не удовлетворяет аналитика, то для повышения точности необходимо знать этапы, на которых вносится наибольшая погрешность.

Такую информацию можно получить с помощью эксперимента, специально спланированного по схеме, позволяющей дифференцированно действовать факторами на объект исследования. Такое планирование называется планированием эксперимента по схеме дисперсионного анализа и позволяет разложить суммарную дисперсию результата S_{Σ}^2 анализа на ее составляющие S_j^2 , обусловленные действием различных факторов. Под факторами понимают условия проведения анализа, которыми может управлять химик-аналитик: размер частиц анализируемого материала, температура плавления (спекания), pH среды, химический состав флюса и т. д. В зависимости от числа факторов, действие которых на результат анализа собираются оценивать, дисперсионный анализ может быть однофакторным и многофакторным (двухфакторным и т. д.) [2, 3].

Таким образом, дисперсионный анализ основан на сопоставлении факторной (межгрупповой) и остаточной (внутригрупповой) дисперсий и установлении на основании такого сравнения влияния рассматриваемого фактора на аналитический сигнал. Факторная дисперсия отражает зависимость аналитического сигнала от изучаемого фактора. Остаточная дисперсия отражает зависимость аналитического сигнала от прочих факторов, за исключением рассматриваемого. В случае применения дисперсионного анализа расчет производят по формулам [2, 3]:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}; \quad (1.57)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \right); \quad (1.58)$$

$$\sum_{\text{общ}} = \sum (x_{ij} - \bar{x})^2; \quad (1.59)$$

$$\sum_{\text{факт}} = \sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \cdot n_i; \quad (1.60)$$

$$\sum_{\text{остат}} = \sum_i^k \left(\sum_j^{n_i} (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i)^2 \cdot n_i \right). \quad (1.61)$$

Пусть на измеряемую величину воздействует фактор A , который имеет k постоянных уровней $A_1, A_2, \dots, A_k$. На каждом уровне произведено по n_j испытаний, получили результаты наблюдений $x_{ij} (i = 1, j = 1, n_i)$. Результаты измерений x_{ij} можно рассматривать как выборочные совокупности, полученные для каждого фактора в отдельности (уровень) [2, 3].

На основании полученных результатов рассчитывают F -критерий [2, 3]:

$$F = \frac{\frac{1}{k-1} \sum_{\text{факт}}}{\frac{1}{n-k} \sum_{\text{остат}}}. \quad (1.62)$$

При выполнении условия $F > F_{\text{табл}}$ для принятого уровня значимости и числа степеней свободы $f_1 = k - 1$ и $f_2 = nk - k$ можно утверждать, что рассматриваемый фактор оказывает влияние на результат определения; в противном случае влияние фактор несущественно.

1.8. Корреляционный и регрессионный анализ

Корреляционная связь – это связь между двумя случайными величинами [1–5].

Корреляционная зависимость измеряется с помощью коэффициента корреляции [1–5].

В качестве показателя, определяющего силу связи, выбирают специальный параметр – коэффициент корреляции r .

Коэффициент корреляции r – это мера отклонения зависимости случайных величин от линейной.

Свойства коэффициента корреляции [1–5]:

1) коэффициент корреляции по абсолютному значению не превосходит единицы, т. е. $-1 \leq r \leq +1$;

2) чем ближе к единице (по абсолютному значению) выборочный коэффициент корреляции, тем выше степень линейной зависимости между величинами. При этом если $r > 0$, то величины X и Y одновременно возрастают или убывают. Если $r < 0$, то с ростом одной величины другая убывает или наоборот;

3) если $r = 0$, то величины X и Y не связаны линейной корреляционной зависимостью, однако между ними не исключается существование иных более сложных зависимостей.

Коэффициенты корреляции рассчитывают по формулам [1–5]:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot (y_i - \bar{y})^2}{(n-1)S_x S_y}; \quad (1.63)$$

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2; \quad (1.64)$$

$$S_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum (y_i - \bar{y})^2. \quad (1.65)$$

В аналитической практике часто необходимо по экспериментальным данным оценить параметры градуировочной зависимости, функция которой известна. Чаще всего речь идет о линейных зависимостях, например, о нахождении параметров линейной градуировочной характеристики.

Обычно погрешности оценки аргументов такой зависимости (например, содержания определяемого компонента в серии стандартных образцов) значительно меньше погрешностей оценок значений функции (например, аналитического сигнала). В этом случае рассматриваемая задача решается приемами регрессионного анализа. Если же те и другие погрешности сравнимы, для решения задачи привлекают методы корреляционного анализа.

Задача сводится к отысканию таких значений параметров a и b , которые наилучшим образом удовлетворяли бы всем m уравнениям. Она решается с помощью метода наименьших квадратов. Смысл этого метода заключается в том, что сумма квадратов разностей между наблюдаемыми значениями y_i и соответствующими значениями Y_i на прямой, ко-

торая используется в качестве градуировочной характеристики, принимает наименьшее возможное значение [1–5]:

$$Y = a + bx. \quad (1.66)$$

Эту прямую называют линией регрессии. Оценки параметров a и b этой линии вычисляют по формулам, параметры a и b называют коэффициентами регрессии [1–5]:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i \sum_{i=1}^m x_i^2 - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m x_i y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}; \quad (1.67)$$

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}. \quad (1.68)$$

Выборочная дисперсия, характеризующая рассеяние значений y_i относительно прямой $Y = a + bx$, определяется выражением [1–5]

$$S_0^2 = \frac{1}{m-2} \sum (y_i - \bar{Y})^2. \quad (1.69)$$

Здесь число степеней свободы $f = m - 2$, так как две степени свободы были использованы для определения параметров a и b .

Выборочные дисперсии S_a^2 и S_b^2 параметров a и b определяют по формулам со степенями свободы $f = m - 2$ каждая [1–5]:

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2} = \frac{S_b^2}{m} \sum_{i=1}^m x_i^2; \quad (1.70)$$

$$S_b^2 = \frac{mS_0^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}. \quad (1.71)$$

Значение выборочного стандартного отклонения среднего результата определения $\bar{x}_n$, найденного по n -параллельным единичным измерениям, рассчитывают по формуле [1–5]

$$S_{x_n}^2 = \frac{S_0}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(\bar{y}_{x_n} - \bar{y})^2}{b^2 \left(\sum_{i=1}^m x_i^2 - m\bar{x}^2 \right)}}, \quad (1.72)$$

где $\bar{y}_{x_n}$ – среднее значение аналитического сигнала, найденное по n -параллельным единичным измерениям;

m – число точек, по которым построена линия регрессии, используемая в качестве градуировочной характеристики;

$\bar{x}$ и $\bar{y}$ рассчитывают по формулам [1–5]:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^m y_i}{m}; \quad (1.73)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m x_i}{m}. \quad (1.74)$$

С помощью значения S_{x_n} находим доверительный интервал для искомого значения x_0 определяемой величины x .

2. ЗАДАЧИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

2.1. Расчетные задачи

1. Установите значение абсолютной и относительной погрешности спектрофотометрического определения содержания железа в образце медно-никелевого сплава по результатам трех параллельных определений: 0,090; 0,095 и 0,103 %.

2. Установите значение абсолютной и относительной погрешности спектрофотометрического определения с дифенилкарбазидом содержания хрома в образце легированной стали по результатам трех параллельных определений: 1,66; 1,72 и 1,75 %.

3. Аликвоты 20 см^3 раствора некоторого вещества были отмерены с ошибкой $+0,04\text{ см}^3$, а концентрацию этого раствора ранее установили с ошибкой $\pm 0,5\%$. Определить относительную ошибку при вычислении количества взятого в растворе вещества.

4. При гравиметрическом определении содержания оксалата кальция его потеря за счет растворимости составила 1,2 мг. Рассчитайте относительную погрешность результата анализа, если массовая доля оксида кальция в известняке составила 51,5 % при массе навески 0,5500 г.

5. При измерении кислотности раствора соляной кислоты с концентрацией аналита $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л с помощью рН-метра систематическая погрешность прибора составила 0,1 ед. рН. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности определения.

6. Для гравиметрического определения содержания бария в исследуемом образце отбирали навеску массой 0,3400 г. Потери сульфата бария при перенесении осадка на фильтр составили 2,1 мг. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности определения.

7. Для определения концентрации соляной кислоты отбирали $9,50\text{ см}^3$ титранта с концентрацией 0,1000 М. Отбор аликвоты производили пипеткой вместимостью $10,00\text{ см}^3$. Рассчитайте абсолютную и относительную

погрешности определения, если систематическая погрешность составила $0,15 \text{ см}^3$.

8. Найдите среднее и медиану результатов определения хлорид-иона в промстоке: 8,75; 8,81; 8,75 и 8,90 мг/дм³.

9. Рассчитайте медиану по результатам определения содержания кальция в образце природной воды: 4,25; 4,00; 4,00; 4,41 и 4,60 мг/см³.

10. По данным, приведенным в задачах 8 и 9, рассчитайте среднее отклонение от медианы выборок.

11. На основании результатов гравиметрического определения содержания железа в металлургическом образце (10,12; 10,20; 10,25; и 10,32 %) рассчитайте стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение.

12. На основании результатов гравиметрического определения содержания кальция в металлургическом образце (20,10; 20,14; 20,18; 20,20 и 20,22 %) рассчитайте стандартное отклонение, стандартное отклонение среднего и относительное стандартное отклонение.

13. Оцените значение доверительного интервала среднего содержания меди в образце медного концентрата при уровне значимости 5 %, если по результатам гравиметрического анализа массовая доля меди в образце составила: 10,20; 10,32; 10,35; 10,38 и 10,42 %.

14. Таблетки диклофенака натрия, покрытые кишечнорастворимой оболочкой, содержащей 25 мкг основного вещества, проанализировали на высвобождение фармакологически активного вещества. Для этого таблетку выдерживали в течение 120 мин в 0,1 М растворе соляной кислоты и титриметрическим методом устанавливали долю диклофенака натрия, перешедшую в раствор. Получили следующие результаты: 8,3; 8,5; 8,8; 8,9 и 9,1 %. На основании результатов пяти параллельных определений рассчитайте доверительный интервал среднего результата определения при уровне значимости 0,05.

15. Установите границы доверительного интервала среднего значения объема раствора соляной кислоты при уровне значимости 5 %. Если на титрования $15,00 \text{ см}^3$ раствора карбоната натрия ушло 20,05; 20,12 и $20,10 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты.

16. Установите границы доверительного интервала среднего значения массы аммиака и значение относительной погрешности определения массы аммиака при уровне значимости 5 %, если в четырех пробах хлорида аммония обнаружена следующая масса аммиака: 0,106 5; 0,108 2; 0,107 4 и 0,109 0 г.

17. Установите границы доверительного интервала среднего значения и значение относительной погрешности определения массовой доли оксида железа (II) при уровне значимости 5 % на основании результатов перманганатометрического определения содержания оксида железа (II) в трех образцах соли Мора. Получены следующие результаты: 17,75; 17,95 и 18,05 %.

18. Установите границы доверительного интервала среднего значения и значение относительной погрешности определения объема гидроксида натрия при уровне значимости 5 и 1 %, если известно, что на титрование раствора ортофосфорной кислоты затрачен определенный объем раствора гидроксида натрия: 10,05; 10,10 и 10,03 см³.

19. В трех параллельных пробах раствора, содержащего смесь NaOH и Na₂CO₃, по результатам титрования их раствором HCl вычислена общая щелочность, которая составляет: 0,310 0; 0,307 5 и 0,309 5 г Na₂O. Определить границы доверительного интервала среднего значения массы Na₂O и величину относительной погрешности измерения массы Na₂O при доверительной вероятности 0,95.

20. Оцените значение стандартного отклонения и установите границы доверительного интервала среднего арифметического значения массовой доли ванадия в образце легированной стали на основании результатов спектрофотометрического анализа. Получены следующие результаты массовой доли ванадия в образце: 0,54; 0,48 и 0,45 %.

21. Проверьте гипотезу о наличии грубых погрешностей в результатах однородной выборки определения содержания кальция в образце почвы, если установлены следующие значения массовой доли аналита: 3,01; 3,03; 3,04; 3,05 и 3,11 %.

22. Проверьте гипотезу о наличии грубых погрешностей в результатах однородной выборки определения содержания оксида алюминия в метал-

лургическом образце, если установлены следующие значения массовой доли аналита: 53,96; 54,15; 54,05; 54,03 и 54,32 %.

23. Проверьте гипотезу о наличии грубых погрешностей в результатах однородной выборки определения содержания оксида фосфора (V) в образце апатита, если установлены следующие значения массовой доли аналита: 35,11; 35,14; 35,18; 35,21 и 35,42 %.

24. Проверьте гипотезу о наличии грубых погрешностей в результатах однородной выборки определения содержания оксида серы (VI) при установлении концентрации сульфат-иона в образце почвы гравиметрическим методом, если установлены следующие значения массовой доли оксида серы (VI): 15,51; 15,45; 15,48; 15,53 и 16,21 %.

25. При исследовании раствора получили следующие значения pH: 5,48; 5,45; 5,30; 5,55. Определить, является ли значение pH 5,30 грубой погрешностью.

26. Оцените необходимость исключения результата в качестве грубой погрешности титриметрического определения концентрации соляной кислоты в растворе на основании следующих результатов: 0,100 3; 0,100 4; 0,100 3; 0,100 8.

27. Определяя константу диссоциации кислоты, химик получил следующие значения: $4,27 \cdot 10^{-4}$; $4,63 \cdot 10^{-4}$; $4,18 \cdot 10^{-4}$. Должен ли он оставить все результаты для дальнейшей обработки?

28. Определить, являются ли крайние значения при определении массовой доли пероксида водорода грубыми промахами: 32,5; 33,0; 32,7 и 31,9 %.

29. Оценить по Q -критерию пригодность для статистической обработки всей серии результатов определения сульфат-ионов гравиметрическим методом: 0,126; 0,140; 0,119; 0,117 и 0,128 г.

30. Определите, является ли величина 0,30 % грубой погрешностью в серии результатов атомно-эмиссионного определения фосфора в чугунах: 0,26; 0,24; 0,21; 0,23; 0,27 и 0,30 %.

31. Подчиняются ли нормальному закону распределения данные, полученные при анализе почвы на содержание цинка (10^{-3}): 8,5; 9,2; 10,4; 10,9; 7,2; 7,3; 9,4; 8,9; 7,3 и 6,7 %.

32. Подчиняются ли нормальному закону распределения данные, полученные при анализе содержания углерода в стали: 0,42; 0,44; 0,47; 0,41; 0,44; 0,43; 0,40; 0,43; 0,42 и 0,44 %.

33. При установлении концентрации нитроглицерина в исследуемом образце фармакопейным методом получили следующие результаты: 0,952 0; 0,974 8; 0,983 6; 0,992 1; 0,998 1; 0,999 4; 0,999 9; 1,006 5; 1,018 0; 1,025 8; 1,062 5 %. Применение кинетико-фотометрического метода позволило получить следующие результаты: 0,964 1; 0,987 3; 0,993 5; 0,997 0; 0,998 9; 0,999 1; 0,999 9; 1,001 8; 1,003 5; 1,015 0; 1,033 0 %. Оцените воспроизводимость полученных результатов, оценив стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение и доверительный интервал при уровне значимости 5 и 1 %. На основании полученных результатов произведите сравнение двух методов анализа по воспроизводимости и правильности. Чему равно действительное содержание нитроглицерина в исследуемом образце?

34. Проведен анализ трех растворов (1, 2 и 3) на содержание нитрита натрия (в интервале от 0,20 до 1,00 мкг/см³) двумя независимыми методами: фотометрическим (метод I) и спектрофотометрическим (метод II). При объеме выборки во всех случаях $n = 13$ получены значения стандартного отклонения, представленные в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты анализа

Анализируемый раствор	Стандартное отклонение	
	Метод I	Метод II
1	0,006 0	0,005 6
2	0,008 4	0,007 8
3	0,009 0	0,008 9

Сравните результаты анализа двух методов по их воспроизводимости при уровне значимости 1 %, применив критерий Фишера.

35. При определении содержания никеля в образце сплава разными методами получены следующие результаты: I метод – 17,4; 16,9 и 17,7 %; II метод – 16,8; 17,1; 16,5; 17,2 и 16,9 %. Можно ли объединить эти данные в одну выборку для расчета результата анализа?

36. Можно ли объединить в одну выборочную совокупность результаты определения содержания меди в образце сплава гравиметрическим и титриметрическим методами:

- гравиметрический метод: 13,21; 13,11; 13,17 и 13,28 %;
- титриметрический метод: 13,40; 13,75; 13,65 и 13,58 %.

37. Установите, оказывает ли влияние состав исследуемого образца на случайную погрешность гравиметрического определения содержания меди в образце медно-никелевого сплава:

- массовая доля меди в первом сплаве: 11,3; 11,9; 11,4; 11,0 и 11,5 %;
- массовая доля меди во втором сплаве: 27,8; 27,7; 27,6 и 27,5 %.

38. Установите, можно ли объединить результаты спектрофотометрического определения содержания молибдена, сопровождающиеся образованием фосформолибденовой (1) и фосфорно-ванадиево-молибденовой (2) кислот:

- 1 – 3,3; 4,0; 3,0 и 4,5 мкг/см³;
- 2 – 2,5; 4,0; 3,3 и 4,2 мкг/см³.

39. Установите, можно ли объединить в одну выборочную совокупность результаты гравиметрического определения содержания свинца, полученные двумя студентами-химиками:

- массовая доля свинца, полученная первым студентом: 1,15; 1,32; 1,17; 1,28; 1,14 и 1,09 %;
- массовая доля свинца, полученная вторым студентом: 1,08; 1,01; 1,10 и 1,02 %.

Если объединение допустимо, то оцените воспроизводимость полученных результатов (стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение, доверительный интервал).

40. Можно ли смешать остатки медного купороса из двух склянок, если при определении в нем воды методом отгонки получены следующие результаты:

- 1-я склянка – 36,40; 36,54 и 36,71 %;
- 2-я склянка – 35,90; 35,95 и 36,08 %.

41. Проведите статистическую обработку результатов вольтамперометрического (ВМ) и атомно-абсорбционного (ААМ) определения содер-

жания кадмия в исследуемом образце на предмет наличия систематической погрешности:

- массовая доля кадмия (ВМ): 20,5; 22,4; 23,4 и 20,8 нг/см³;
- массовая доля кадмия (ААМ): 23,5; 20,1; 19,9; 19,2; 19,0 и 22,8 нг/см³.

42. Установите, можно ли объединить результаты спектрофотометрического определения содержания кремния в образце почвы, полученные по одной методике, но в разных испытательных лабораториях:

- массовая доля кремния в первой лаборатории: 0,84; 0,95 и 0,91 %;
- массовая доля кремния во второй лаборатории: 0,90; 0,82; 0,96; 0,91 и 0,81 %.

Для объединенной выборки или для двух выборочных совокупностей оцените относительное стандартное отклонение и доверительный интервал при уровне значимости 5 %.

43. При определении молекулярной массы пепсина методом электрофореза в полиакриламидном геле (I) и методом гель-хроматографии (II) получены следующие результаты:

- I – $3,5 \cdot 10^4$; $3,3 \cdot 10^4$; $5,4 \cdot 10^4$; $3,6 \cdot 10^4$;
- II – $3,2 \cdot 10^4$; $6,2 \cdot 10^4$; $3,0 \cdot 10^4$; $3,7 \cdot 10^4$.

Если это возможно, рассчитайте молекулярную массу пепсина по данным, полученным двумя методами. Если нет, рассчитайте ее для каждого метода в отдельности. Укажите доверительные интервалы.

44. Для проверки гомогенности образца медицинского препарата проанализировали порцию из верхней и нижней частей контейнера и получили содержание основного компонента:

- верх контейнера – 26,3; 26,6; 26,1; 26,0 и 26,9 %;
- низ контейнера – 26,8; 26,1; 25,9; 26,4 и 26,6 %.

Указывают ли эти результаты на неоднородность препарата?

45. Правильность новой методики определения циркония в сплавах проверяли с помощью межлабораторных испытаний. При анализе одного и того же стандартного образца с содержанием циркония 0,158 % получены следующие результаты:

- I – 0,150; 0,157; 0,169 и 0,154 %;
- II – 0,174; 0,180; 0,160; 0,156 и 0,190 %.

Существует ли значимое расхождение между результатами двух лабораторий? Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность?

46. Определение антипирина в крови (мкг/г плазмы) проведено хроматографическим (I) и кинетическим (II) методами. Можно ли объединить полученные данные в одну выборку? Если да, то рассчитайте среднее значение и доверительный интервал для объединенной выборки. Если нет, проведите расчеты отдельно для каждой выборки:

- I – 0,022; 0,042; 0,037; 0,028 и 0,050 мкг/г;
- II – 0,030; 0,075; 0,050; 0,066 и 0,045 мкг/г.

47. По приведенным данным проверить однородность дисперсий для шести уровней содержания железа в исследуемом образце (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Результаты определения содержания железа

Номер анализа	Содержание железа, %					
	1-е измерение	2-е измерение	3-е измерение	4-е измерение	5-е измерение	6-е измерение
1	3,5	3,0	3,0	3,5	4,9	4,0
2	3,4	4,9	4,9	3,4	4,3	4,5
3	3,3	4,3	4,3	3,3	3,9	3,9
4	3,0	3,4	3,9	3,0	3,9	
5	4,9	3,3	3,9	4,9	3,9	
6	4,3		3,9		4,0	
7	3,9				4,5	
8	3,9				3,9	
9	3,9				3,7	
10	4,0				3,6	

48. Результат анализа $\bar{x} = 48,0$ мг, число параллельных определений $n = 25$; СКО единичного определения $\sigma = 2,0$ мг/л. Результаты параллельных определений подчиняются нормальному закону распределения. Используя функцию Лапласа:

а) найти доверительный интервал, в котором с доверительной вероятностью $P = 0,90$ находится результат параллельного определения и результат анализа;

б) найти доверительную вероятность нахождения результата параллельного определения в интервале 47,0–48,5 мг.

49. По приведенным данным проверить однородность дисперсий для шести уровней содержания железа в исследуемом образце (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Результаты определения содержания железа

Номер анализа	Содержание железа, %					
	1-е измерение	2-е измерение	3-е измерение	4-е измерение	5-е измерение	6-е измерение
1	3,5	3,0	3,0	3,5	4,9	4,0
2	3,4	4,9	4,9	3,4	4,3	4,5
3	3,3	4,3	4,3	3,3	3,9	3,9
4	3,0	3,4	3,9	3,0	3,9	4,9
5	4,9	3,3	3,9	4,9	3,9	4,3
6	4,3	3,0	3,9	4,0	4,0	3,4

50. На основании пяти определений концентрации компонента 20,5; 20,8 и 20,9 ммоль/л оцените случайную погрешность результата анализа ($P = 0,95$):

а) когда известно СКО единичного определения $\sigma = 0,17$ ммоль/л;

б) когда значение генерального параметра неизвестно.

51. При определении серебра в монете были получены следующие результаты: 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08 и 90,02 %. Используя закон распределения Стьюдента, определить доверительные границы случайной погрешности ($P = 0,95$). Сколько измерений необходимо провести, чтобы доверительный интервал результата анализа составил $\pm 0,06$ %?

52. Два аналитика (A и B), проводя анализ сплава на содержание бериллия одинаковым методом, получили следующие результаты (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Результаты определения содержания бериллия

Определяемые величины	B	A
n (число параллельных определений)	5	4
$\bar{x}$ (среднее арифметическое), %	7,32	7,44
S (выборочное стандартное отклонение), %	0,13	0,105

Значимо ли расхождение средних результатов у двух аналитиков для доверительной вероятности 0,95?

53. По результатам элементного анализа карборунда на содержание углерода в шести параллельных определениях установлено среднее арифметическое значение аналита, равное 30,45 % при паспортизированном содержании 30 %. Стандартное отклонение результатов анализа установлено равным 0,36 %. Оцените значимость отклонения результата анализа от теоретического значения.

54. Оцените значимость влияния ионной силы на результат фотометрического определения железа (III) с сульфосалициловой кислотой. Ионную силу поддерживали с помощью раствора хлората натрия и устанавливали равной следующим значениям: $\mu_1 = 0$; $\mu_2 = 0,1$; $\mu_3 = 0,3$; $\mu_4 = 0,5$; $\mu_5 = 1$ (при постоянстве прочих условий эксперимента). Для каждого раствора с установленными значениями ионной силы отбирали по шесть аликвот и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре. Полученные результаты представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Оптическая плотность растворов при уровнях ионной силы

Номер измерения	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5
1	0,45	0,40	0,42	0,38	0,35
2	0,44	0,41	0,42	0,37	0,38
3	0,44	0,42	0,42	0,35	0,40
4	0,45	0,42	0,39	0,42	0,41
5	0,46	0,41	0,38	0,42	0,41
6	0,42	0,42	0,40	0,40	0,38

55. На основании данных табл. 1.2 постройте градуировочный график зависимости силы тока (мА) от массы осадка серебра, полученной при 60-минутной экспозиции (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Данные калибровки миллиамперметра

Определяемые величины	Результаты измерений				
Сила тока, мА	10	25	50	75	100
Масса осадка серебра, мг	42,5	101,9	201,5	299,0	395,5

Определите действительное значение силы тока при показаниях миллиамперметра 85 мА.

56. Для установления действительного значения погрешности бюретки, применяемой в испытательной лаборатории, получили значения объемов вытекающей воды. Полученные результаты представлены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Данные калибровки бюретки

Отсчет по бюретке, см ³	Объемы вытекающей воды, см ³			
	1-й вариант	2-й вариант	3-й вариант	4-й вариант
5	4,90	4,92	4,90	4,95
10	9,88	9,90	9,86	9,87
15	15,02	15,04	15,00	14,98
20	20,12	20,10	20,14	20,15
25	25,04	25,08	25,08	25,10

На основании полученных результатов постройте градуировочный график и установите действительное значение объема бюретки, если отсчетные результаты равны 12,72 и 18,56 см³.

57. В пробах руды содержатся количества компонентов X и Y (%), представленные в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Результаты анализа образца руды, %

Наименование аналита	Результаты измерений						
	22	34	43	46	54	64	67
X	22	34	43	46	54	64	67
Y	11	13	16	17	18	19	24

Зависимость между величинами X и Y выражается уравнением $Y = a + bx$. Найдите коэффициенты a , b .

58. Для сорбционно-хроматографического определения 3,4-бензопирена (БП) в атмосферном воздухе построили градуировочную зависимость по трем значениям (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Результаты хроматографического анализа

Определяемые величины	Результаты измерений		
$X_{\text{БП}}$, мкг/м ³	2,4	4,8	9,6
Y , мм (высота пика)	18	32	70

а) при анализе пробы воздуха получено значение $Y = 58$ мм. Рассчитайте содержание БП и его доверительный интервал;

б) в градуировочную зависимость была добавлена еще одна точка: $X_{\text{БП}} = 7,2$; $Y = 47$. Рассчитайте содержание БП с использованием новой градуировочной зависимости, укажите доверительный интервал.

59. Данные для построения градуировочной зависимости определения серы в угле методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии представлены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Результаты хроматографического анализа

Определяемые величины	Результаты измерений				
X_S , мг/кг	4,2	8,3	12,5	18,7	26,6
Y , усл. ед. (сигнал детектора)	15,5	26,8	48,2	67,5	98,0

При проведении серии параллельных анализов образца угля получены значения Y , равные 90; 94; 85; усл. ед. Рассчитайте содержание серы, укажите доверительный интервал.

60. Для определения цинка в растительном сырье методом инверсионной вольтамперометрии построена градуировочная зависимость (табл. 2.11).

Таблица 2.11

Данные для построения градуировочной характеристики

Определяемые величины	Результаты измерений				
X_{Zn} , мг/кг	1,3	2,8	3,9	5,6	6,9
Y , мм (высота пика)	32	56	87	134	161

Рассчитайте содержание цинка в образце и укажите доверительный интервал по результатам двух параллельных определений $\bar{Y}$:

- а) 39 и 36 мм;
- б) 90 и 95 мм;
- в) 144 и 152 мм.

61. Для пламенно-фотометрического определения калия построена следующая градуировочная зависимость с использованием чистых водных растворов KCl (табл. 2.12).

Таблица 2.12

Данные для построения градуировочной характеристики

Определяемые величины	Результаты измерений					
C_K , мкг/см ³	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	12,0
Y , усл. ед.	18	26	36	59	81	137

При анализе стандартного образца природной воды, содержащего, согласно паспорту, 4,3 мкг/см³ калия и 520 мкг/см³ натрия, получено значение 58 усл. ед. Можно ли утверждать, что при указанном соотношении концентраций натрий не мешает определению калия?

62. Рассчитайте коэффициент чувствительности и предел обнаружения при определении фенола спектрофотометрическим методом, если получены следующие данные для построения градуировочного графика (табл. 2.13).

Таблица 2.13

Данные для построения градуировочной характеристики

Определяемые величины	Результаты измерений				
Концентрация C , мкг/см ³	0	1,0	2,0	4,0	8,0
Оптическая плотность, A	0,050	0,148	0,241	0,452	0,820

Среднее значение оптической плотности при $C = 0$ получено из следующих единичных значений: 0,055; 0,047; 0,053; 0,045; 0,048; 0,050; 0,052.

63. При определении хрома в природных водах кинетическим методом было проведено по пять параллельных определений для каждой пробы. Установленные концентрации и рассчитанные стандартные отклонения представлены в табл. 2.14.

Таблица 2.14

Данные статистической обработки результатов анализа

Определяемые величины	Результаты измерений					
C_{Cr} , мкг/см ³	0,025	0,038	0,042	0,066	0,080	0,115
Стандартные отклонения S_C , мкг/см ³	0,010	0,013	0,010	0,015	0,026	0,021

Оцените нижнюю границу определяемых содержаний при применении данного метода.

Дополнительные примеры расчетных задач представлены в [10–16].

2.2. Экспериментальные задания

Экспериментальное задание № 1

Оцените абсолютную и относительную погрешность результатов калибровки мерной посуды – пипетки и мерной колбы.

Действительный объем (вместимость) мерной посуды соответствует номинальному значению объема с учетом погрешности. Систематическую погрешность мерной посуды рассчитывают как разность между номинальным и действительным объемами, экспериментально устанавливаемыми в процессе калибровки:

$$\Delta V = V_{\text{номин}} - V_{\text{действ}}, \quad (2.1)$$

где ΔV – погрешность мерной посуды;

$V_{\text{номин}}$ – номинальный объем мерной посуды;

$V_{\text{действ}}$ – действительный объем мерной посуды.

Допустимые значения систематической погрешности для различных видов мерной посуды в зависимости от их вместимости представлены в стандартах ГОСТ 1770–74 [25] и ГОСТ 29227–91 [26].

Пипетки калиброваны на выливание, то есть объем пипетки равен объему свободно вытекающей из нее жидкости. Сухой чистый бюкс с крышкой предварительно взвешивали на технических весах. В пипетку набирали дистиллированную воду так, чтобы мениск жидкости касался отметки нижним краем. Давали жидкости свободно вытечь в бюкс, затем прикасались к стенке бюкса на 5–10 с. Взвешивали бюкс с крышкой с водой на технических весах. По разнице масс сухого бюкса и бюкса с водой находили массу воды в граммах. Определение осуществляли 3 раза (n) в условиях повторяемости.

Полученные результаты вносили в табл. 2.15.

Таблица 2.15

Данные калибровки пипетки

	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$					
Номер варианта	Масса пустого бюкса, г	n	Масса бюкса с водой, г	Масса воды, г	$V_{\text{действ}}, \text{см}^3$	$\Delta V, \text{см}^3$	Точность по НД
Пипетка вместимостью _____ см^3							

Примечание: t – температура воздуха; ρ – плотность воды.

Мерные колбы калиброваны на вливание, т. е. объем колбы равен объему налитой в нее жидкости. Чистую сухую мерную колбу взвешивали на технических весах. Заполняли колбу дистиллированной водой так, чтобы мениск жидкости касался отметки нижним краем. Колбу с водой снова взвешивали на технических весах. По разнице масс сухой колбы и колбы с водой рассчитывали массу воды. Определение осуществляли 3 раза (n) в условиях повторяемости.

Полученные результаты вносили в табл. 2.16.

Данные калибровки мерной колбы

	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$					
Номер варианта	Масса пустой колбы, г	n	Масса колбы с водой, г	Масса воды, г	$V_{\text{действ}},$ см^3	$\Delta V,$ см^3	Точность по НД
Мерная колба вместимостью _____ см^3							

Зная плотность воды при определенной температуре в лаборатории, рассчитывали действительный объем пипетки и мерной колбы (объем воды, см^3):

$$V_{\text{действ}} = \frac{m}{\rho}, \quad (2.2)$$

где m – масса воды, г;

ρ – плотность воды, г/см^3 .

Рассчитывали поправку объема пипетки и мерной колбы по формуле (2.1). Истинный объем мерной посуды рассчитывали по формуле

$$V = V_{\text{номин}} \pm \Delta V, \quad (2.3)$$

где V – истинный (действительный) объем мерной посуды, см^3 .

Экспериментальное задание № 2

Оцените случайную составляющую погрешности результатов титриметрического определения концентрации хлороводородной кислоты. Проверьте подчинение результатов анализа закону нормального распределения случайных величин. Для определения точной концентрации кислоты использовали тетраборат натрия (буру).

Расчет массы навески буры осуществляли по формуле

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}\right). \quad (2.4)$$

Методом отсыпания в конические колбы для титрования взвешивали навески буры с точностью до 0,000 1 г. Количество параллельных определений равно трем на каждого исследователя ($n = 3$). В каждую колбу для титрования приливали приблизительно по 100 см³ дистиллированной воды, нагревали на электрической плитке до полного растворения навески буры, охлаждали под струей водопроводной воды, вводили 1-2 капли индикатора метилового оранжевого [8, 9].

Тщательно вымытую, закрепленную строго вертикально в штативе бюретку вместимостью 25 см³ дважды промывали приготовленным раствором кислоты. Потом бюретку заполняли раствором кислоты немного выше нулевого деления, следя за тем, чтобы в носике бюретки не было пузырьков. Установив уровень кислоты в бюретке на нуле, приступали к титрованию. Титровали, все время перемешивая круговыми движениями содержимое колбы, до перехода окраски от желтой к оранжевой. Производили отсчет объема кислоты, затраченного на титрование (с точностью до сотых долей миллилитра), и записывали в лабораторный журнал (табл. 2.17).

Таблица 2.17

Результаты установления концентрации хлороводородной кислоты
титриметрическим методом

n	$m(\text{буры}),$ г	$V(\text{HCl}),$ см ³	$C(\text{HCl}),$ моль-экв./дм ³	$\bar{C},$ моль-экв./дм ³	S^2	S	$S_r, \%$

Для титрования следующей навески буры снова доливали кислоту в бюретку, устанавливали уровень раствора на нулевом делении и титровали вторую навеску, затем третью и т. д. Полученные результаты вносили в табл. 2.17.

Рассчитывали молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты для каждой навески:

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) \cdot V(\text{HCl})}. \quad (2.5)$$

На основании полученных результатов анализа ($n = 10$) рассчитывали среднее арифметическое значение, дисперсию, стандартное отклонение. Полученные данные вносили в табл. 2.17.

Экспериментальное задание № 3

Проверьте гипотезу о наличии грубых погрешностей в результатах определения содержания алюминия в питьевой воде.

Для этого в 10 мерных колб вместимостью 50,0 см³ помещали по 25,0 см³ предварительно законсервированной пробы воды, доводили до метки реакционной смесью и тщательно перемешивали. В случае отсутствия реакционной смеси к 25,0 см³ пробы приливали 1 см³ раствора сульфата аммония, добавляли 0,03 г аскорбиновой кислоты, раствор перемешивали и приливали 2 см³ раствора алюминона [8, 9].

Растворы перемешивали, доводили до метки разбавленным ацетатным буферным раствором и вновь тщательно перемешивали. Измеряли оптическую плотность во всех приготовленных растворах на спектрофотометре или фотоколориметре в диапазоне длин волн 525–540 нм в оптической кювете с толщиной поглощающего свет слоя от 30 до 50 мм относительно дистиллированной воды. Полученные данные заносили в табл. 2.18.

Таблица 2.18

Результаты фотометрического определения
содержания алюминия в питьевой воде

Оптическая плотность A	Концентрация $C(\text{Al}^{3+})$, мг/дм ³	S^2	S	S_r , %

Содержание алюминия в исследуемой пробе питьевой воды рассчитывали по формуле

$$C(\text{Al}^{3+}) = 0,5 \cdot C_{\text{ГГ}}, \quad (2.6)$$

где $C(\text{Al}^{3+})$ – содержание алюминия в анализируемой пробе питьевой воды, г/см³;

$C_{\text{ГГ}}$ – содержание алюминия, найденное по градуировочному графику, г/см³;

0,5 – коэффициент, рассчитанный на основании соотношения

$$\frac{V_{\text{аликв}}}{V_{\text{м.к.}}} = \frac{25}{50} = 0,5, \text{ где } V_{\text{аликв}} - \text{объем аликвоты; } V_{\text{м.к.}} - \text{объем мерной колбы.}$$

Экспериментальное задание № 4

Проверьте гипотезу однородности двух и большего числа дисперсий для выборочных совокупностей, полученных при определении содержания аскорбиновой кислоты титриметрическим методом.

В три колбы для титрования вместимостью 250 см³ помещали по 10,00 см³ 0,100 0 моль/дм³ стандартного раствора соляной кислоты, 2-3 капли фенолфталеина и титровали раствором гидроксида натрия из бюретки до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором углекислого газа из воздуха [8, 9].

Полученные результаты анализа по стандартизации раствора гидроксида натрия по соляной кислоте заносили в табл. 2.19.

Таблица 2.19

Результаты титриметрического анализа по стандартизации раствора гидроксида натрия

$V(\text{NaOH}), \text{ см}^3$	$\bar{V}(\text{NaOH}), \text{ см}^3$	$\bar{C}(\text{NaOH}), \text{ моль-экв./дм}^3$

Точную концентрацию гидроксида натрия рассчитывали по формуле:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}}^{\text{пип}}}{V(\text{NaOH})}, \quad (2.7)$$

где $V_{\text{НСІ}}^{\text{пип}}$ – объем пипетки.

Коммерческий фармацевтический препарат аскорбиновой кислоты (порошок массой 2,5 г) помещали в весовой стаканчик, взвешивали стаканчик с содержимым на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, количественно переносили препарат через чистую сухую воронку в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ [8, 9].

Воронку многократно промывали водой, растворяли аскорбиновую кислоту в небольшом количестве воды, затем разбавляли раствор до метки дистиллированной водой, закрывали пробкой и тщательно перемешивали (15–20 раз).

В шесть колб для титрования вместимостью 250 см³ помещали пипеткой по 10,00 см³ приготовленного раствора аскорбиновой кислоты, добавляли по 2–3 капли фенолфталеина и титровали стандартизованным раствором гидроксида натрия до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с [8, 9]. Результаты определения содержания основного компонента в фармацевтическом препарате аскорбиновой кислоты представляли в табл. 2.20.

Таблица 2.20

Результаты титриметрического анализа по стандартизации
раствора гидроксида натрия

$m(\text{бюкс}),$ г	$m(\text{бюкс+нав}),$ г	$m(\text{нав}),$ г	$V(\text{NaOH}),$ см ³	$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6),$ г	$\omega(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6),$ %	S	$S_r,$ %

Расчет массы аскорбиновой кислоты в исследуемом образце фармацевтического препарата производили по формуле

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}(\text{NaOH}) \cdot M_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot 1000}, \quad (2.8)$$

где $M_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ – молярная масса эквивалента аскорбиновой кислоты, равная 176,13 г/моль.

Расчет массовой концентрации (%) аскорбиновой кислоты в навеске препарата производили по формуле

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot 100}{m(\text{нав})}. \quad (2.9)$$

Экспериментальное задание № 5

Оцените коэффициент корреляции и выведите уравнение регрессии для градуировочной характеристики фотометрического определения содержания железа (III) с сульфосалициловой кислотой. Для этого в мерные колбы вместимостью 100,0 см³ вводили 1; 2; 4; 6; 8; 10 см³ рабочего стандартного раствора соли железа, добавляли по 2 см³ 20-процентного раствора сульфосалициловой кислоты и по 5 см³ 10-процентного раствора аммиака. После добавления каждого реактива содержимое колб перемешивали, затем доводили объем раствора до метки дистиллированной водой. Приготовленные растворы фотометрировали в диапазоне длин волн 400–430 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см по отношению к холостому опыту, обработанному как стандартные растворы [8, 9]. Полученные результаты вносили в табл. 2.21.

Таблица 2.21

Данные фотометрического определения содержания железа

Определяемые величины	Результаты измерений					
	1	2	3	4	5	6
$C(\text{Fe}), \text{н}$						
A						

Градуировочный график строили в координатах зависимости оптической плотности от концентрации железа (мг/см³).

Коэффициент корреляции и коэффициенты регрессионного уравнения оценивали в соответствии с правилами корреляционного и регрессионного анализа.

Экспериментальное задание № 6

Оцените влияние ионов меди на аналитический сигнал фотометрического определения содержания кобальта с применением метода однофакторного дисперсионного анализа

Для приготовления градуировочных растворов в стаканы вместимостью 250,0 см³ отмеривали аликвоты основного и рабочего стандартных растворов кобальта с концентрацией аналита 0,01 мг/см³ согласно данным табл. 2.22.

Таблица 2.22

Данные приготовления растворов
для фотометрического определения содержания кобальта

Определяемые величины	Номер градуированного раствора				
	1	2	3	4	5
$V_{\text{аликв}}, \text{ см}^3$	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
$C(\text{Co}), \text{ мкг/см}^3$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8

Содержимое всех стаканов разбавляли дистиллированной водой до 100 см³, затем в каждый стакан приливали по 25 см³ раствора нитрата калия, прибавляли по 5 см³ раствора нитрозо-Р-соли (0,1 н), 5 см³ раствора ацетата натрия и кипятили в течение 1-2 мин. После чего в каждый стакан прибавляли по 5 см³ раствора азотной кислоты (1 : 1) и снова кипятили в течение 1 мин [8, 9].

Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и количественно переносили в мерную колбу вместимостью 200,0 см³, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали.

Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре или спектрофотометре в диапазоне длин волн 520–540 нм в кювете с $l = 50$ мм относительно холостого раствора. На основании полученных результатов строили градуировочный график зависимости оптической плотности кобальта от его концентрации (мкг/см³) [8, 9].

В пять стаканов вместимостью 250,0 см³ помещали по 2 см³ рабочего стандартного раствора кобальта с концентрацией аналита 0,01 мг/см³, затем в стаканы приливали аликвоту основного или рабочего стандартного раствора меди с концентрациями аналита 0,1 мг/см³ или 0,01 мг/см³ согласно данным табл. 2.23.

Таблица 2.23

Данные приготовления модельных растворов,
содержащих кобальт и медь

Определяемые величины	Номер модельного раствора				
	1	2	3	4	5
Соотношение Co : Cu	1 : 0,5	1 : 1	1 : 5	1 : 10	1 : 20
$V_{\text{аликв}}, \text{см}^3$	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
$C_{\text{исх}}(\text{Co}), \text{мг/см}^3$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$C(\text{Co}), \text{мкг/см}^3$	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
$V(\text{Cu}), \text{см}^3$	1,0	2,0	1,0	2,0	4,0
$C_{\text{исх}}(\text{Cu}), \text{мг/см}^3$	0,01	0,01	0,1	0,1	0,1
$C(\text{Cu}), \text{мкг/см}^3$	0,2	0,4	2,0	4,0	8,0

Содержимое всех стаканов разбавляли дистиллированной водой до 100 см³, затем приливали по 25 см³ раствора нитрата калия, прибавляли по 5 см³ раствора нитрозо-Р-соли (0,1 н), 5 см³ раствора ацетата натрия и кипятили в течение 1-2 мин. После чего в каждый стакан прибавляли по 5 см³ раствора азотной кислоты (1 : 1) и снова кипятили в течение 1 мин.

Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и количественно переносили в мерную колбу вместимостью 200,0 см³, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали [8, 9].

Оптическую плотность приготовленных модельных растворов измеряли на фотоколориметре или спектрофотометре в диапазоне длин волн 520–540 нм в кювете с $l = 50$ мм. Измерение проводили три раза, трижды заполняя кювету новой порцией анализируемого раствора. Полученные результаты вносили в табл. 2.24.

Таблица 2.24

Данные фотометрического определения содержания кобальта
в модельных растворах

Соотношение Co : Cu	A			C(Co), мкг/см ³			$\bar{C}(\text{Co})$, мкг/см ³	S	S _r , %
	1	2	3	1	2	3			
1 : 0,5									
1 : 1									
1 : 5									
1 : 10									
1 : 20									

Содержание кобальта в модельных растворах рассчитывали по формуле

$$C(\text{Co}^{2+}) = \frac{C_{\text{ГГ}} \cdot V_{\text{аликв}}}{V_{\text{м.к.}}}, \quad (2.10)$$

где $C(\text{Co}^{2+})$ – содержание кобальта в модельном растворе, мкг/см³;

$C_{\text{ГГ}}$ – содержание кобальта, найденное по градуировочному графику, мкг/см³;

$V_{\text{аликв}}$ – объем раствора, взятый для фотометрирования, см³;

$V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы при разбавлении, см³.

Экспериментальное задание № 7

Оцените показатели прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) методики фотометрического определения содержания кобальта в медных концентратах. Для этого проводили анализ с использованием одного образца для оценивания, характеризующегося определенным матричным и примесным составом. В качестве образца для оценивания (ОО) использовали W рабочих проб с содержанием кобальта из соответствующего поддиапазона. Согласно данным РМГ 61–2010 [24] при выборе количества рабочих проб W при анализе образцов для оценивания (ОО) и количества единичных определений рабочих проб N должно выполняться условие

$$W \cdot (N - 1) \geq 15, \quad (2.11)$$

где W – количество рабочих проб данного ОО;

N – количество единичных (параллельных) определений, выполненных в условиях повторяемости.

Число рабочих проб равно 8. Для каждого раствора, полученного после разложения рабочей пробы (навески), было проведено по три единичных определения ($N = 3$).

Навеску медного концентрата массой по 0,500 0 г помещали во фторопластовый стакан вместимостью 50 см³ и добавляли 10 см³ раствора азотной кислоты (1 : 1). Полученный раствор выдерживали в ультразвуковой камере при мощности ультразвукового генератора 30 Гц в течение 30 мин. По истечении указанного времени содержимое фторопластового стакана охлаждали до комнатной температуры, раствор с осадком количественно переносили в мерную колбу, доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали и фильтровали нерастворившийся остаток через фильтр «синяя лента». Для проведения анализа по 3 аликвоты полученного раствора помещали в термостойкий стакан вместимостью 100 см³, добавляли 25 см³ нитрата калия, 5 см³ раствора нитрозо-Р-соли, 5 см³ раствора ацетата натрия и нагревают в течение 1-2 мин. К полученному раствору добавляли 5 см³ раствора азотной кислоты (1 : 1), нагревали в течение 1 мин и охлаждали до комнатной температуры. Содержимое стакана количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 см³, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали [27].

Для каждого раствора пробы выполняли по одному измерению оптической плотности при длине волны 520–540 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм, затем находили концентрацию кобальта в растворе (мкг/ см³). Полученные результаты представляли в табл. 2.25.

Массовую концентрацию кобальта в исследуемых образцах (% масс.) вычисляли по формуле

$$\omega = \frac{C_{\text{ГГ}} \cdot V \cdot K}{m(\text{нав}) \cdot 10^6}, \quad (2.12)$$

где ω – массовая доля кобальта в исследуемом образце, % масс.;

V – вместимость мерной колбы, в которой приготовлен анализируемый раствор, см³;

$m(\text{нав})$ – масса навески рабочей пробы медного концентрата, г;

K – фактор разбавления пробы;

10^6 – коэффициент пересчета микрограммов (мкг) на граммы (г).

Таблица 2.25

Данные фотометрического определения содержания кобальта
в пробе медного концентрата

$m(\text{нав}),$ г	Оптическая плотность, усл. ед.			Концентрация градуировочного раствора, мкг/см ³			Массовая доля аналита, %		
	A_1	A_2	A_3	$C_{ГГ1}$	$C_{ГГ2}$	$C_{ГГ3}$	ω_1	ω_2	ω_3

Для каждого образца для оценивания рассчитывали среднее арифметическое $\bar{\omega}_w$ для каждой рабочей пробы в условиях повторяемости и дисперсию S_w^2 [20–23]:

$$\bar{\omega}_w = \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3}{3}; \quad (2.13)$$

$$S_w^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\omega_i - \bar{\omega}_w)^2}{N - 1}. \quad (2.14)$$

На основании полученных значений выборочных дисперсий $S_1^2, \dots, S_8^2$ проверяли гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, применяя критерий Кохрена. Для этого рассчитывали значение критерия Кохрена [20–23]:

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_w^2)_{\max}}{\sum_1^W S_w^2}. \quad (2.15)$$

Рассчитанное значение критерия Кохрена $G_{m(\max)}$ сравнивали с табличным значением этого критерия при числе степеней свободы $\nu = N - 1$, соответствующего максимальной дисперсии, и $f = W$, соответствующего числу суммируемых дисперсий, и принятой доверительной вероятности 0,95. Значения $G_{\text{табл}}$ представлены в прил. 6, табл. П.6.1.

Если $G_{m(\max)} > G_{\text{табл}}$, то соответствующее значение $(S_w^2)_{\max}$ исключали из дальнейших расчетов и процедуру проверки по критерию Кохрена выполняли до тех пор, пока не будет выполняться неравенство $G_{m(\max)} \leq G_{\text{табл}}$ [20–23].

Неисключенные из расчетов S_w^2 считали однородными и по ним оценивали средние квадратичные отклонения (СКО) S_w , характеризующие повторяемость результатов единичного анализа, полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в W -м ОО:

$$S_w = \sqrt{\frac{\sum_{w=1}^W S_w^2}{W'}}, \quad (2.16)$$

где W' – это число однородных (неотброшенных) дисперсий.

Показатель повторяемости методики анализа в виде СКО σ_r для содержания, соответствующего содержанию аналита в рабочей пробе первого ОО, устанавливали, принимая условие [20–23]

$$\sigma_r \approx S_w. \quad (2.17)$$

Показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости r_n для содержания, соответствующего содержанию аналита в ОО, рассчитывали по формуле

$$r_n = Q(P, n) \cdot S_w, \quad (2.18)$$

где n – число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа для получения результата анализа;

$$Q(P, n) = 3,31 \text{ при } n = 3, P = 0,95.$$

Результаты проведенных расчетов вносили в табл. 2.26.

Таблица 2.26

Данные оценивания показателя повторяемости

Массовая доля аналита			Среднее значение массовой доли $\bar{\omega}_w$	Дисперсия S_w^2	Критерий Кохрена		S_w	σ_r	r_n
ω_1	ω_2	ω_3			$G_{m(\max)}$	$G_{\text{табл}}$			

Проводили проверку средних арифметических значений, полученных в условиях повторяемости (или в условиях внутрилабораторной прецизионности), $\bar{\omega}_w$ на наличие выбросов (грубых погрешностей) по критерию Граббса. В связи с этим для результатов анализа восьми рабочих проб $\bar{\omega}_w$ находили максимальное $\bar{\omega}_{\max}$ и минимальное $\bar{\omega}_{\min}$ значения [20–23].

Рассчитывали $\bar{\omega}$ общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости (или внутрилабораторной прецизионности) и их средние квадратические отклонения S по формулам:

$$\bar{\omega} = \frac{\sum_{w=1}^W \bar{\omega}_w}{W}; \quad (2.19)$$

$$S = \frac{\sum_{w=1}^W (\bar{\omega}_w - \bar{\omega})^2}{W - 1}. \quad (2.20)$$

Рассчитывали критерий Граббса:

$$G_{\max} = \frac{\bar{\omega}_{\max} - \bar{\omega}}{S}; \quad (2.21)$$

$$G_{\min} = \frac{\bar{\omega} - \bar{\omega}_{\min}}{S}. \quad (2.22)$$

Рассчитанные значения критерия Граббса сравнивали с табличными значениями для числа степеней свободы $f = W$, соответствующего числу рабочих проб, и принятой доверительной вероятности $P = 0,95$ [20–23].

Если $G_{\max} > G_{\text{табл}}$ или/и $G_{\min} > G_{\text{табл}}$, то соответствующие результаты $\bar{\omega}_{\max}$ или/и $\bar{\omega}_{\min}$ из дальнейших расчетов исключали.

Проверку выполняли до тех пор, пока не были выполнены условия $G_{\max} \leq G_{\text{табл}}$ или/и $G_{\min} \leq G_{\text{табл}}$.

Рассчитывали выборочное СКО результатов анализа ОО, полученных в условиях воспроизводимости (или внутрилабораторной прецизионности), S_R :

$$S_R = \frac{\sum_{W'} (\bar{\omega}_w - \bar{\omega}')^2}{W' - 1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N} \right) S_r^2, \quad (2.23)$$

где среди результатов нет отброшенных; при этом:

W' – число неотброшенных результатов;

$\bar{\omega}'$ – среднее арифметическое неотброшенных результатов;

n – число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа для получения результата анализа;

N – число результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости.

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде СКО σ_R для содержания, соответствующего содержанию кобальта в ОО, устанавливали, принимая условие [20–23]

$$\sigma_R \approx S_r. \quad (2.24)$$

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде СКО $\sigma_{RЛ}$ для содержаний, соответствующих содержанию кобальта в ОО, устанавливали, принимая равным СКО средних арифметических по серии неисключенных результатов анализа – S_r [20–23].

Показатель воспроизводимости методики в виде предела воспроизводимости R для содержания, соответствующего содержанию кобальта в ОО, рассчитывали по формуле

$$R = Q(P, n) \cdot \sigma_R. \quad (2.25)$$

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде предела внутрилабораторной прецизионности $R_{\text{Л}}$ для содержания, соответствующего содержанию кобальта в ОО, рассчитывали по формуле [20–23]

$$R_{\text{Л}} = Q(P, n) \cdot \sigma_{R_{\text{Л}}}. \quad (2.26)$$

Результаты проведенных расчетов вносили в табл. 2.27.

Таблица 2.27

Данные оценивания показателя
внутрилабораторной прецизионности

$\overline{\omega}_w$	$\overline{\omega}$	S	G_{max}	G_{min}	$G_{\text{табл}}$	S_R	σ_R

Экспериментальное задание № 8

Оцените показатель правильности результатов фотометрического определения содержания кобальта в медных концентратах методом добавок. В качестве образца для оценивания использовали 5 рабочих проб с содержанием кобальта соответствующего поддиапазона. Для каждого раствора, полученного после разложения рабочей пробы (навески) без добавки и с добавкой, было проведено по одному единичному определению ($N = 1$).

Навеску медного концентрата массой по 0,500 0 г помещали во фторопластовый стакан вместимостью 50 см³ и добавляли 10 см³ раствора азотной кислоты (1 : 1). Полученный раствор выдерживали в ультразву-

ковой камере при мощности ультразвукового генератора 30 Гц в течение 30 мин. По истечении указанного времени содержимое фторопластового стакана охлаждали до комнатной температуры, раствор с осадком количественно переносили в мерную колбу, доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали и фильтровали нерастворившийся остаток через фильтр «синяя лента». Для проведения анализа по 3 аликвоты полученного раствора помещали в термостойкий стакан вместимостью 100 см³, добавляли 25 см³ нитрата калия, 5 см³ раствора нитрозо-Р-соли, 5 см³ раствора ацетата натрия и нагревали в течение 1-2 мин. К полученному раствору добавляли 5 см³ раствора азотной кислоты (1 : 1), нагревали в течение 1 мин и охлаждали до комнатной температуры. Содержимое стакана количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 см³, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали [27].

Для приготовления растворов с добавкой в пробу, полученную после разложения медного концентрата, вводили добавку основного стандартного раствора кобальта согласно данным табл. 2.28.

Таблица 2.28

Данные для приготовления растворов с добавкой аналита

Номер раствора с добавкой L	Число единичных определений N	Соотношение $C_{Co} : C_{доб}$
1	10	1 : 1
2	10	1 : 5
3	10	1 : 10

Для каждого раствора пробы выполняли по одному измерению оптической плотности при длине волны 520–540 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм, затем находили концентрацию кобальта в растворе (мкг/см³) и оценивали массовую долю добавки ω' . Полученные результаты представляли в табл. 2.29.

Таблица 2.29

Данные фотометрического определения
содержания кобальта в пробе медного концентрата

$m(\text{нав}),$ г	Оптическая плотность		Концентрация градуировочного раствора		ω	ω'
	без добавки A	с добавкой $A_{\text{доб}}$	$C_{\text{ГГ}}$	$C_{\text{ГГ доб}}$		

Массовую концентрацию кобальта в исследуемых образцах (% масс.) вычисляли по формуле:

$$\omega = \frac{C_{\text{ГГ}} \cdot V \cdot K}{m(\text{нав}) \cdot 10^6} \cdot 100, \quad (2.27)$$

где ω – массовая доля аналита в исследуемом образце, % масс.;

V – вместимость мерной колбы, в которой приготовлен анализируемый раствор, см³;

$m(\text{нав})$ – масса навески анализируемой пробы медного концентрата, г;

K – фактор разбавления пробы;

10^6 – коэффициент пересчета микрограммов (мкг) на граммы (г).

Рассчитывали среднее значение результатов анализа пробы без добавки и с добавкой, среднее значение экспериментально найденной величины добавки, СКО, характеризующее случайный разброс результатов анализа пробы без добавки и пробы с добавкой, значение смещения и значение t -критерия:

$$\bar{\omega} = \frac{\sum_{i=1}^W \omega_i}{W}; \quad (2.28)$$

$$\bar{\omega}' = \frac{\sum_{i=1}^W \omega'_i}{W}; \quad (2.29)$$

$$\bar{\omega}_{\text{доб}} = \frac{1}{W} \sum (\omega_i' - \omega_i)^2; \quad (2.30)$$

$$S_1 = \sqrt{\frac{1}{W-1} \sum (\omega_i - \bar{\omega})^2}; \quad (2.31)$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{1}{W-1} \sum (\omega_i' - \bar{\omega}_i')^2}; \quad (2.32)$$

$$\Theta = \bar{\omega}_{\text{доб}} - \bar{C}_{\text{доб}}; \quad (2.33)$$

$$t_m = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{W} + \frac{S_2^2}{W} + \frac{\Delta_{\text{доб}}^2}{3}}}. \quad (2.34)$$

Рассчитанное значение t -критерия t_m сравнивали с табличным значением $t_{\text{табл}}$ при числе степеней свободы $f = W - 1$ для доверительной вероятности 0,95. При выполнении неравенства $t_m \leq t_{\text{табл}}$ оценка смещения незначима на фоне случайного разброса и ее принимали равной нулю ($\Theta = 0$). В противном случае принимали решение о введении в результаты анализа поправки на значение Θ , т. е. значение Θ , соответствующее содержанию $C - \Theta(C)$, вычитали из любого результата анализа, полученного по методике.

При незначимости Θ или принятом решении о введении поправки показатель правильности методики анализа рассчитывали в виде верхней и нижней границ неисключенной систематической погрешности ($\Delta_{c,\theta}$) по формуле

$$\Delta_{c,\theta} = \Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_1^2}{W} + \frac{S_2^2}{W} + \frac{\Delta_{\text{доб}}^2}{3}} = 1,96 \sigma_c, \quad (2.35)$$

где Δ_c – границы нижней неисключенной систематической погрешности.

Показатель точности разрабатываемой методики анализа рассчитывали по формуле

$$\Delta_{\varepsilon} = \Delta = 1,96\sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2}, \quad (2.36)$$

где Δ_{ε} – границы верхней неисключенной систематической погрешности.

Результаты проведенных расчетов вносили в табл. 2.30.

Таблица 2.30

Данные оценивания показателей правильности и точности

W	$\bar{\omega}$	$\bar{\omega}'$	$\bar{\omega}_d$	S_1	S_2	$\bar{C}_d$	Θ	t_m	Δ_{ε}
1									
...									
5									

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии рассмотрены важнейшие статистические критерии, применяемые для анализа результатов эксперимента при проведении аналитического контроля качества образцов техногенного производства. В первом разделе приводятся подробные теоретические данные по установлению параметров выборочных характеристик, интегральному и дифференциальному распределению случайных величин, изучен перечень и условия выявления грубых погрешностей (промахов), порядок и условия применения статистических критериев проверки гипотез на сравнение дисперсий и двух средних величин. Подробно представлен порядок и условия применения дисперсионного, корреляционного и регрессионного анализа.

Во втором разделе учебного пособия представлены варианты расчетных задач по всем темам теоретического курса. Особое внимание уделено экспериментальным заданиям, которые можно воспроизвести в химической лаборатории, а на основании результатов произведенного эксперимента рассчитать метрологические характеристики результатов анализа с применением статистических критериев. Справочные данные, необходимые для решения задач, представлены в приложениях к учебному пособию.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. – М. : Мир, 1994. – 268 с.
2. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л. : Химия, 1984. – 168 с.
3. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – М. : Химия, 2001. – 263 с.
4. Смагунова А. Н., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии. – Ростов н/Д. : Феникс, 2012. – 346 с.
5. Родинков О. В., Бокач Н. А., Булатов А. В. Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа. – СПб. : ВВМ, 2010. – 133 с.
6. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. – М. : Наука, 1983. – 416 с.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М. : Химия, 1989. – 403 с.
8. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М. : Наука, 1964. – 202 с.
9. Карякин Ю. В., Ангелова И. И. Чистые химические реактивы. Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях. – М. : Химия, 1955. – 293 с.
10. Харитонов Ю. Я., Григорьева В. Ю. Примеры и задачи по аналитической химии. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 304 с.
11. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. – М. : Высшая школа, 2002. – 413 с.
12. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М. : Мир, 2001. – 268 с.
13. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2002. – 413 с.

14. Задачник по аналитической химии / под ред. Н. Ф. Клещев. – М. : Химия, 1993. – 224 с.
15. Васильев В. П. Сборник вопросов и задач по аналитической химии : учеб. пособие для вузов. – М. : Высшая школа, 1976. – 216 с.
16. Мусакин А. П., Храпковский А. И., Шайкинд С. П. Задачник по количественному анализу. – Л. : Химия, 1972. – 376 с.
17. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / пер. с англ. – СПб : ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 149 с.
18. Кадис Р. Л. Метрологический и статистический смысл понятия «точность» в химическом анализе. ИСО 5725, показатели точности и неопределенности измерений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72, № 2. – С. 53–59.
19. Дворкин В. И., Болдырев И. В. Понятие неопределенности и его использование в лабораторной практике // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72, № 4. – С. 55–61.
20. Панева В. И. Оценка пригодности методик количественного химического анализа в лаборатории // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, № 8. – С. 68–72.
21. РМГ 29–99. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. – Введ. 2001–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 2000. – 46 с.
22. РМГ 76–2004. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – М. : Изд-во стандартов, 2006. – 103 с.
23. СТ РК 2.18–2009. Методики выполнения измерений. Порядок разработки, метрологической аттестации, регистрации и применения. – Введ. 2010–07–01. – Астана : Комитет по техническому регулированию и метрологии, 2009. – 7 с.
24. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик коли-

чественного химического анализа. Методы оценки. – Введ. 2012–09–01. – М. : Стандартиформ, 2013. – 58 с.

25.ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. – Введ. 1976–01–01. – М. : Стандартиформ, 2008. – 22 с.

26.ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 1. Общие требования. – Введ. 1994–01–01. – М. : Стандартиформ, 2008. – 11 с.

27.ГОСТ 32221–2013. Концентраты медные. Методы анализа. – Введ. 2015–01–01. – М. : Стандартиформ, 2014. – 119 с.

Приложение 1

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ КРИТЕРИЯ СТЬЮДЕНТА

Таблица П.1.1

Значения коэффициента Стьюдента для различных уровней значимости [6, 7]

Число степеней свободы f	Уровень значимости α для двухстороннего критерия				
	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	6,31	12,71	31,82	63,66	636,62
2	2,92	4,30	6,96	9,92	31,60
3	2,35	3,18	4,54	5,84	12,92
4	2,13	2,78	3,75	4,6	8,61
5	2,02	2,57	3,36	4,03	6,87
6	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96
7	1,89	2,36	3,00	3,50	5,41
8	1,86	2,31	2,90	3,36	5,04
9	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78
10	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59
11	1,80	2,20	2,72	3,11	4,44
12	1,78	2,18	2,68	3,05	4,32
13	1,77	2,16	2,65	3,01	4,22
14	1,76	2,14	2,62	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,60	2,95	4,07
16	1,75	2,12	2,58	2,92	4,02
17	1,74	2,11	2,57	2,90	3,97
18	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
19	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85	3,85
21	1,72	2,08	2,52	2,83	3,82
22	1,72	2,07	2,51	2,82	3,79
23	1,71	2,07	2,50	2,81	3,77
24	1,71	2,06	2,49	2,80	3,75
25	1,71	2,06	2,49	2,79	3,73
26	1,71	2,06	2,48	2,78	3,71
27	1,70	2,05	2,47	2,77	3,69
28	1,70	2,05	2,47	2,76	3,67
29	1,70	2,04	2,46	2,76	3,66
30	1,70	2,04	2,46	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,42	3,70	3,55
50	1,68	2,01	2,40	2,68	3,50
60	1,67	2,00	2,39	2,66	3,46
f	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0005
	Уровень значимости α для одностороннего критерия				

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ ФУНКЦИИ ЛАПЛАСА

Таблица П.2.1

Значения функции $\Phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-\frac{u^2}{2}} du$ [6, 7]

u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$
0,00	0,0000	0,52	0,1985	1,04	0,3508	1,56	0,4406	2,16	0,4846
0,01	0,0040	0,53	0,2019	1,05	0,3531	1,57	0,4418	2,18	0,4854
0,02	0,0080	0,54	0,2054	1,06	0,3554	1,58	0,4429	2,20	0,4861
0,03	0,0120	0,55	0,2088	1,07	0,3577	1,59	0,4441	2,22	0,4868
0,04	0,0160	0,56	0,2123	1,08	0,3599	1,60	0,4452	2,24	0,4875
0,05	0,0199	0,57	0,2157	1,09	0,3621	1,61	0,4463	2,26	0,4881
0,06	0,0239	0,58	0,2190	1,10	0,3643	1,62	0,4474	2,28	0,4887
0,07	0,0279	0,59	0,2224	1,11	0,3665	1,63	0,4484	2,30	0,4893
0,08	0,0319	0,60	0,2257	1,12	0,3686	1,64	0,4495	2,32	0,4898
0,09	0,0359	0,61	0,2291	1,13	0,3708	1,65	0,4505	2,34	0,4904
0,10	0,0398	0,62	0,2324	1,14	0,3729	1,66	0,4515	2,36	0,4909
0,11	0,0438	0,63	0,2357	1,15	0,3749	1,67	0,4525	2,38	0,4913
0,12	0,0478	0,64	0,2389	1,16	0,3770	1,68	0,4535	2,40	0,4918
0,13	0,0517	0,65	0,2422	1,17	0,3790	1,69	0,4545	2,42	0,4922
0,14	0,0557	0,66	0,2454	1,18	0,3810	1,70	0,4554	2,44	0,4927
0,15	0,0596	0,67	0,2486	1,19	0,3830	1,71	0,4564	2,46	0,4931
0,16	0,0636	0,68	0,2517	1,20	0,3849	1,72	0,4573	2,48	0,4934
0,17	0,0675	0,69	0,2549	1,21	0,3869	1,73	0,4582	2,50	0,4938
0,18	0,0714	0,70	0,2580	1,22	0,3883	1,74	0,4591	2,52	0,4941
0,19	0,0753	0,71	0,2611	1,23	0,3907	1,75	0,4599	2,54	0,4945
0,20	0,0793	0,72	0,2642	1,24	0,3925	1,76	0,4608	2,56	0,4948
0,21	0,0832	0,73	0,2673	1,25	0,3944	1,77	0,4616	2,58	0,4951
0,22	0,0871	0,74	0,2703	1,26	0,3962	1,78	0,4625	2,60	0,4953
0,23	0,0910	0,75	0,2734	1,27	0,3980	1,79	0,4633	2,62	0,4956

u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$
0,24	0,0948	0,76	0,2764	1,28	0,3997	1,80	0,4641	2,64	0,4959
0,25	0,0987	0,77	0,2794	1,29	0,4015	1,81	0,4649	2,66	0,4961
0,26	0,1026	0,78	0,2823	1,30	0,4032	1,82	0,4656	2,68	0,4963
0,27	0,1064	0,79	0,2852	1,31	0,4049	1,83	0,4664	2,70	0,4965
0,28	0,1103	0,80	0,2881	1,32	0,4066	1,84	0,4671	2,72	0,4967
0,29	0,1141	0,81	0,2910	1,33	0,4082	1,85	0,4678	2,74	0,4969
0,30	0,1179	0,82	0,2939	1,34	0,4099	1,86	0,4686	2,76	0,4971
0,31	0,1217	0,83	0,2967	1,35	0,4115	1,87	0,4693	2,78	0,4973
0,32	0,1255	0,84	0,2995	1,36	0,4131	1,88	0,4699	2,80	0,4974
0,33	0,1293	0,85	0,3023	1,37	0,4147	1,89	0,4706	2,82	0,4976
0,34	0,1331	0,86	0,3051	1,38	0,4162	1,90	0,4713	2,84	0,4977
0,35	0,1368	0,87	0,3078	1,39	0,4177	1,91	0,4719	2,86	0,4979
0,36	0,1406	0,88	0,3106	1,40	0,4192	1,92	0,4726	2,88	0,4980
0,37	0,1443	0,89	0,3133	1,41	0,4207	1,93	0,4732	2,90	0,4981
0,38	0,1480	0,90	0,3159	1,42	0,4222	1,94	0,4738	2,92	0,4982
0,39	0,1517	0,91	0,3186	1,43	0,4236	1,95	0,4744	2,94	0,4984
0,40	0,1554	0,92	0,3212	1,44	0,4251	1,96	0,4750	2,96	0,4985
0,41	0,1591	0,93	0,3238	1,45	0,4265	1,97	0,4756	2,98	0,4985
0,42	0,1628	0,94	0,3264	1,46	0,4279	1,98	0,4761	3,00	0,49865
0,43	0,1664	0,95	0,3289	1,47	0,4292	1,99	0,4767	3,20	0,49931
0,44	0,1700	0,96	0,3315	1,48	0,4306	2,00	0,4772	3,40	0,49966
0,45	0,1736	0,97	0,3340	1,49	0,4319	2,02	0,4783	3,60	0,499841
0,46	0,1772	0,98	0,3365	1,50	0,4332	2,04	0,4793	3,80	0,499928
0,47	0,1808	0,99	0,3389	1,51	0,4345	2,06	0,4803	4,00	0,499968
0,48	0,1844	1,00	0,3413	1,52	0,4357	2,08	0,4812	4,50	0,499997
0,49	0,1879	1,01	0,3438	1,53	0,4370	2,10	0,4821	5,00	0,499997
0,50	0,1915	1,02	0,3461	1,54	0,4382	2,12	0,4830	—	—
0,51	0,1950	1,03	0,3485	1,55	0,4394	2,14	0,4838	—	—

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ КРИТЕРИЯ ПИРСОНА

Таблица П.3.1

Значения χ^2 -функции в зависимости от доверительной вероятности
и числа степеней свободы [6, 7]

Число степеней свободы f	Доверительная вероятность								
	0,99	0,95	0,90	0,80	0,50	0,20	0,10	0,05	0,01
1	0,0002	0,0039	0,016	0,0642	0,455	1,64	2,71	3,84	6,64
2	0,0201	0,103	0,211	0,446	1,39	3,22	4,61	5,99	9,21
3	0,115	0,352	0,584	1,005	2,37	4,64	6,25	7,82	11,3
4	0,297	0,711	1,06	1,65	3,36	5,99	7,77	9,49	13,3
5	0,554	1,14	1,61	2,34	4,35	7,29	9,24	11,1	15,1
6	0,872	1,63	2,20	3,07	5,35	8,56	10,6	12,6	16,8
7	1,24	2,17	2,83	3,82	6,35	9,80	12,0	14,1	18,5
8	1,65	2,73	3,49	4,59	7,34	11,0	13,4	15,5	20,1
9	2,09	3,32	4,17	5,38	8,34	12,2	14,7	16,9	21,7
10	2,56	3,94	4,86	6,18	9,34	13,4	16,0	18,3	23,2
11	3,05	4,58	5,58	6,99	10,3	14,6	17,3	19,7	24,7
12	3,57	5,23	6,30	7,81	11,3	15,8	18,5	21,0	26,2
13	4,11	5,89	7,04	8,63	12,3	17,0	19,8	22,4	27,7
14	4,66	6,57	7,79	9,47	13,3	18,2	21,1	23,7	29,1
15	5,23	7,26	8,55	10,3	14,3	19,3	22,3	25,0	30,6
16	5,81	7,96	9,31	11,2	15,3	20,5	23,5	26,3	32,0
17	6,41	8,67	10,1	12,0	16,3	21,6	24,8	27,6	33,4
18	7,02	9,39	10,9	12,9	17,3	22,8	26,0	28,9	34,8
19	7,63	10,1	11,7	13,7	18,3	23,9	27,2	30,1	36,2
20	8,26	10,9	12,4	14,6	19,3	25,0	28,4	31,4	37,6
21	8,90	11,6	13,2	15,4	20,3	26,2	29,6	32,7	38,9
22	9,54	12,3	14,0	16,3	21,3	27,3	30,8	33,9	40,3
23	10,2	13,1	14,8	17,2	22,3	28,4	32,0	35,2	41,6

Число степеней свободы f	Доверительная вероятность								
	0,99	0,95	0,90	0,80	0,50	0,20	0,10	0,05	0,01
24	10,9	13,8	15,7	18,1	23,3	29,6	33,2	36,4	43,0
25	11,5	14,6	16,5	18,9	24,3	30,7	34,4	37,7	44,3
26	12,2	15,4	17,3	19,8	25,3	31,8	35,6	38,9	45,6
27	12,9	16,2	18,1	20,7	26,3	32,9	36,7	40,1	47,0
28	13,6	16,9	18,9	21,6	27,3	34,0	37,9	41,3	48,3
29	14,3	17,7	19,8	22,5	28,3	35,1	39,0	42,6	49,6
30	15,0	18,5	20,6	23,4	29,3	36,3	40,3	43,8	50,9
35	18,5	22,5	24,8	27,8	34,3	41,8	46,1	49,8	57,3
40	22,2	26,5	29,1	32,3	39,3	47,3	51,8	55,8	63,7
45	25,9	30,6	33,4	36,9	44,3	52,7	57,5	61,7	70,0
50	29,7	34,8	37,7	41,4	49,3	58,2	63,2	67,5	76,2
55	33,6	39,0	42,1	46,0	54,3	63,6	68,8	73,3	82,3
60	37,5	43,2	46,5	50,6	59,3	69,0	74,4	79,1	88,4
65	41,4	47,5	50,9	55,3	64,3	74,4	80,0	84,8	94,4
70	45,4	51,7	55,3	59,9	69,3	79,7	85,5	90,5	100
75	49,5	56,1	59,8	64,5	74,3	85,1	91,1	96,2	106
80	53,5	60,4	64,3	69,2	79,3	90,4	96,6	102	112
85	57,6	64,7	68,8	73,9	84,3	95,7	102	108	118
90	61,8	69,1	73,3	78,6	89,3	101	108	113	124
95	65,9	73,5	77,8	83,2	94,3	106	113	119	130
100	70,1	77,9	82,4	87,9	99,3	112	118	124	136

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ КРИТЕРИЯ ГРАББСА

Таблица П.4.1

Значения критерия Граббса [6, 7]

Объем выборки n	Проверка на один наибольший или наименьший выброс при уровне значимости α		Проверка на два наибольших или наименьших выброса при уровне значимости α	
	0,01	0,05	0,01	0,05
3	1,155	1,155	—	—
4	1,496	1,481	0,0000	0,0002
5	1,764	1,715	0,0018	0,0090
6	1,973	1,887	0,0116	0,0349
7	2,139	2,020	0,0308	0,0708
8	2,274	2,126	0,0563	0,1101
9	2,387	2,215	0,0851	0,1492
10	2,482	2,290	0,1150	0,1864
11	2,564	2,355	0,1448	0,2213
12	2,636	2,412	0,1738	0,2537
13	2,699	2,462	0,2016	0,2836
14	2,755	2,507	0,2280	0,3112
15	2,806	2,549	0,2530	0,3367
16	2,852	2,585	0,2767	0,3603
17	2,894	2,620	0,2990	0,3822
18	2,932	2,651	0,3200	0,4025
19	2,968	2,681	0,3398	0,4214
20	3,001	2,709	0,3585	0,4391
21	3,031	2,733	0,3761	0,4556
22	3,060	2,758	0,3927	0,4711
23	3,087	2,781	0,4085	0,4857
24	3,112	2,802	0,4234	0,4994
25	3,135	2,822	0,4376	0,5123
26	3,157	2,841	0,4510	0,5245
27	3,178	2,859	0,4638	0,5360
28	3,199	2,876	0,4759	0,5470
29	3,218	2,893	0,4875	0,5574
30	3,236	2,908	0,4985	0,5672
31	3,253	2,924	0,5091	0,5766
32	3,270	2,938	0,5192	0,5856
33	3,286	2,952	0,5288	0,5941
34	3,301	2,965	0,5381	0,6023

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ КРИТЕРИЯ ФИШЕРА

Таблица П.5.1

Значения F (односторонний критерий) для уровня
значимости $\alpha = 0,05$ [6, 7]

f_2	f_1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,39	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99

Значения F (односторонний критерий) для уровня
значимости $\alpha = 0,01$ [6, 7]

f_2	f_1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	4052	5000	5403	5625	5764	5859	5928	5981	6022	6056
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05
6	13,74	10,93	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,70	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69
17	8,40	6,11	5,19	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51
19	8,19	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63

Приложение 6

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ КРИТЕРИЯ КОХРЕНА

Таблица П.6.1

Значения критерия Кохрена при уровне значимости $\alpha = 0,05$ [6, 7]

m	f							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8332	0,8159
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,6530	0,6333
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598	0,5365	0,5175
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5440	0,5063	0,4783	0,4564	0,4387
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4184	0,3980	0,3817
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3535	0,3384
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3910	0,3595	0,3362	0,3185	0,3043
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3067	0,2901	0,2768
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823	0,2666	0,2541
12	0,5410	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439	0,2299	0,2187
15	0,4709	0,3346	0,2758	0,2419	0,2195	0,2034	0,1911	0,1815
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602	0,1501	0,1422
24	0,3434	0,2354	0,1907	0,1656	0,1493	0,1374	0,1286	0,1216
30	0,2929	0,1980	0,1593	0,1377	0,1237	0,1137	0,1061	0,1002
40	0,2370	0,1576	0,1259	0,1082	0,0968	0,0887	0,0827	0,0780
60	0,1737	0,1131	0,0895	0,0765	0,0682	0,0623	0,0583	0,0552
120	0,0998	0,0632	0,0495	0,0419	0,0371	0,0337	0,0312	0,0292
∞	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Таблица П.6.2

Значения критерия Кохрена при уровне значимости $\alpha = 0,01$ [6, 7]

m	f							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	0,9999	0,9950	0,9794	0,9586	0,9373	0,9172	0,8998	0,8823
3	0,9933	0,9423	0,8831	0,8335	0,7933	0,7606	0,7335	0,7107
4	0,9676	0,8643	0,7814	0,7212	0,6761	0,6410	0,6129	0,5897
5	0,9279	0,7885	0,6959	0,6329	0,5875	0,5531	0,5259	0,5037
6	0,8828	0,7218	0,6258	0,5635	0,5195	0,4866	0,4608	0,4401
7	0,8376	0,6644	0,5685	0,5080	0,4659	0,4347	0,4105	0,3911
8	0,7945	0,6152	0,5209	0,4627	0,4226	0,3932	0,3704	0,3522
9	0,7544	0,5727	0,4810	0,4251	0,3870	0,3592	0,3378	0,3207
10	0,7175	0,5358	0,4469	0,3934	0,3572	0,3308	0,3106	0,2945
12	0,6528	0,4751	0,3919	0,3428	0,3099	0,2861	0,2680	0,2535
15	0,5747	0,4069	0,3317	0,2882	0,2593	0,2386	0,2228	0,2104
20	0,4799	0,3297	0,2654	0,2288	0,2048	0,1877	0,1748	0,1646
24	0,4247	0,2871	0,2295	0,1970	0,1759	0,1608	0,1495	0,1406
30	0,3632	0,2412	0,1913	0,1635	0,1454	0,1327	0,1232	0,1157
40	0,2940	0,1915	0,1508	0,1281	0,1135	0,1033	0,0957	0,0898
60	0,2151	0,1371	0,1069	0,0902	0,0796	0,0722	0,0668	0,0625
120	0,1225	0,0759	0,0585	0,0489	0,0429	0,0387	0,0357	0,0334
∞	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Учебное издание

Троеглазова Анна Владимировна

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Редактор *О. В. Георгиевская*

Компьютерная верстка *Н. Ю. Леоновой*

Изд. лиц. ЛР № 020461 от 04.03.1997.

Подписано в печать 28.03.2022. Формат 60 × 84 1/16.

Усл. печ. л. 4,59. Тираж 55 экз. Заказ 43.

Гигиеническое заключение

№ 54.НК.05.953.П.000147.12.02. от 10.12.2002.

Редакционно-издательский отдел СГУГиТ
630108, Новосибирск, ул. Плахотного, 10.

Отпечатано в картопечатной лаборатории СГУГиТ
630108, Новосибирск, ул. Плахотного, 8.