

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**Нижекамский химико-технологический институт (филиал)**  
Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический  
университет»

## **СТАТИСТИКА В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ  
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

**Нижекамск  
2014**

**УДК 519.23:66.01**

**А 95**

Печатаются по решению редакционно-издательского совета Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО КНИТУ.

**Рецензенты:**

**Сафиуллина Т.Р.**, кандидат химических наук, доцент;  
**Вдовина С.В.**, кандидат химических наук, доцент.

**Ахметова, Т.И.**

**А 95** Статистика в химическом анализе : методические указания и контрольные задания для самостоятельной работы / Т.И. Ахметова, И.В. Кожевникова. – Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО КНИТУ, 2014. – 54 с.

В методических указаниях кратко изложены основные методологические принципы математической статистики в приложении к химическому анализу. Даны элементы общей теории ошибок.

Теоретический материал проиллюстрирован рядом примеров задач.

Предназначены для студентов всех форм обучения направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» (квалификация (степень) «бакалавр»).

Подготовлены на кафедре химии Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО КНИТУ.

**УДК 519.23:66.01**

© Ахметова Т.И., Кожевникова И.В., 2014

© Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2014

## 1 Общие указания

Выполнение контрольной работы является необходимым этапом самостоятельной работы студента при изучении курса «Статистика в химическом анализе». Зачтенная преподавателем контрольная работа служит основанием для допуска к сдаче зачета или экзамена.

При оформлении контрольной работы следует придерживаться следующих правил:

- все задачи должны строго соответствовать варианту и быть решены в последовательности, указанной в таблице вариантов (номер варианта следует согласовывать в деканате);
- работа может быть оформлена в компьютерном или рукописном варианте;
- на обложке тетради (на титульном листе) должен быть указан номер варианта, а перед описанием задачи – номер задачи;
- условия задач должны быть переписаны в тетрадь полностью;
- решения задач должны содержать краткие объяснения и комментарии к выполненным арифметическим действиям, ссылки на использованные при решении законы и правила;

Прежде чем приступить к решению той или иной задачи, следует изучить теоретические основы данного раздела и усвоить тот объем теоретического материала, который необходим для решения задачи, используя при этом рекомендуемые учебные пособия (см. ниже), лекции, а также примеры, представленные в настоящем пособии.

Срок сдачи контрольной работы – не позднее, чем за неделю до начала сессии.

## 2 Вопросы для самоконтроля

1. Как вычисляется абсолютная и относительная погрешность? Единицы измерения абсолютной и относительной погрешности.

2. Дайте характеристику, какие погрешности относят к систематическим, к случайным, к промаху. Перечислите основные признаки систематических погрешностей. Приведите примеры источника систематических погрешностей. Что такое «контрольный опыт»?

3. Что характеризует чувствительность, предел обнаружения, нижняя граница определяемых концентраций, селективность метода? Дайте определение понятия «аналитический сигнал». Приведите примеры. Как определяется интервал определяемых концентраций или количеств?

4. Что характеризует воспроизводимость и правильность химического анализа? О чем свидетельствует близость результатов параллельных определений компонента? Чем отличаются понятия «сходимость» и «воспроизводимость»?

5. Как проверить правильность результатов химического анализа? Как снизить погрешность метода или методики?

6. Как выявить наличие «промаха»? Что называют погрешностью химического анализа? Что должен сделать экспериментатор перед применением математической статистики для обработки данных химического анализа?

7. Дайте определение генеральной и выборочной совокупности данных. Когда химик-аналитик может считать, что имеет генеральную совокупность результатов?

8. Что характеризует дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение выборочной совокупности результатов химического анализа? Приведите формулы для расчета этих величин.

9. Что характеризует доверительный интервал, как вычисляют доверительные границы?

10. Как сравнить по воспроизводимости две выборочные совокупности результатов химического анализа? Как дока-

зять, что результаты двух выборочных совокупностей принадлежат одной и той же генеральной совокупности данных химического анализа?

11. Представление аналитических данных. Значащие цифры. Правила округления.

12. Дайте определение - какие цифры называют значащими. Какова значимость нуля в числах, если нуль стоит в начале числа, в середине числа, в конце числа после запятой, в конце целого числа?

13. Распространение систематической и случайной погрешностей при функциях: сумма, разность, произведение и частное, при логарифмировании.

14. Как определяется число значащих цифр суммы или разности, произведения или частного, логарифма и антилогарифма, результата возведения в степень, результата извлечения квадратного корня?

15. Построение градуировочных графиков методом наименьших квадратов. Сущность метода.

16. Линейная корреляция. Коэффициент корреляции.

17. Какому виду распределения подчиняются обычно данные химического анализа? Какими двумя способами можно оценить нормальность распределения результатов химического анализа?

### 3 Рекомендуемая литература

3.1 Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения: учеб для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова.-2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2002. – 351 с.: ил.

3.2 Васильев, В.П. Аналитическая химия. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа: учеб. для вузов, обуч. по хим.-технол. спец./ В.П. Васильев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.: ил.

3.3 Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 томах: пер. с англ. Т.1. / Г. Кристиан. – М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2009.-(Лучший зарубежный учебник). – 623 с.: ил.

3.4 Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т: пер с англ. Т. 1, 2 / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М Мерме, М. Отто, М. Видмера. – Мир: ООО Изд. АСТ, 2004. - (Лучший зарубежный учебник).

3.5 Харитонов, Ю.А. Аналитическая химия: в 2-х томах/ Ю.А. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2000.

3.6 Чарыков, А.К. Математическая обработка результатов химического анализа: учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 168 с., ил.

#### **4 Основные подходы к классификации погрешностей**

Из практики известно, что результаты любых измерений содержат погрешности, которые могут значительно исказить экспериментальные данные.

**По способу вычисления** погрешности можно подразделить на абсолютные и относительные.

*Абсолютная погрешность* равна разности среднего измерения величины  $x$  и истинного значения этой величины:

$$D_{абс} = \bar{x} - x_{ист}$$

В отдельных случаях, если это необходимо, рассчитывают погрешности единичных определений:

$$D_{i\ абс} = x_i - x_{ист}$$

Измеренной величиной в химическом анализе может быть как содержание компонента, так и аналитический сигнал. В зависимости от того, завышает или занижает погрешность результат анализа, погрешности могут быть *положительные* и *отрицательные*.

*Относительная погрешность* может быть выражена в долях или процентах и обычно знака не имеет:

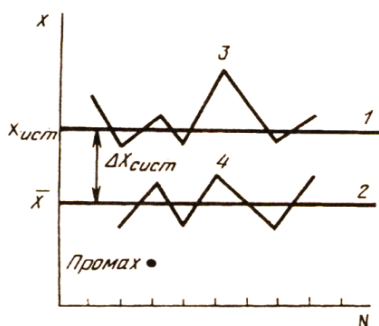
$$D_{отн} = \frac{|D|}{x_{ист}} \quad \text{или} \quad D_{отн}, \% = \frac{|D|}{x_{ист}} \cdot 100$$

По характеру вызывающих погрешности *причин* погрешности делят на *систематические* и *случайные*, выделяют также промахи (или грубые погрешности).

К *систематическим* относят погрешности, которые вызваны постоянно действующей причиной, постоянны во всех измерениях или меняются по постоянно действующему закону, могут быть выявлены и устранены.

*Случайные* погрешности, причины появления которых неизвестны, могут быть оценены методами математической статистики.

*Промах* — это погрешность, резко искажающая результат анализа и обычно легко обнаруживаемая, вызванная, как правило, небрежностью или некомпетентностью аналитика. На рис. 1. представлена схема, поясняющая понятия систематических и погрешностей и промахов. Прямая 1 отвечает тому идеальному случаю, когда во всех  $N$  определениях отсутствуют систематические и случайные погрешности. Линии 2 и 3 тоже идеализированные примеры химического анализа. В одном случае (прямая 2) полностью отсутствуют случайные погрешности, но все  $N$  определений имеют постоянную отрицательную систематическую погрешность  $\Delta x$ ; в другом случае (линия 3) полностью отсутствует систематическая погрешность. Реальную ситуацию отражает линия 4: имеются как случайные, так и систематические погрешности.



**Рисунок 1** - Систематические и случайные погрешности химического анализа

Деление погрешностей на систематические и случайные в известной степени условно. Систематические погрешности одной выборки результатов при рассмотрении большего числа данных

могут переходить в случайные. Например, систематическая погрешность, обусловленная неправильными показаниями прибора, при измерении аналитического сигнала на разных приборах в разных лабораториях переходит в случайную.

## 5 Аналитические характеристики

Качество аналитической методики характеризуют с помощью следующих понятий, описывающих качество получаемых результатов:

- чувствительность;
- предел обнаружения;
- нижняя граница определяемых содержаний;
- селективность;
- воспроизводимость;
- правильность.

**Чувствительность** – характеристикой чувствительности является коэффициент чувствительности – мера степени изменения аналитического сигнала  $Y$  при изменении концентрации:

$$S = \frac{dY}{dc}$$

### Предел обнаружения

Если аналитический сигнал близок к средней величине сигнала контрольного опыта (к фоновому сигналу), то возникает вопрос, обусловлено ли это превышение наличием определяемого вещества. Предел обнаружения соответствует **сигналу**, превышающему среднее фоновое значение, как правило, в 3 раза.

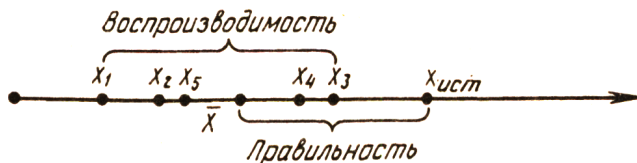
**Нижняя граница определяемых содержаний** характеризует возможность методики в плане количественного анализа. Численные величины, характеризующие содержание вещества, должны удовлетворять необходимым точностным требованиям. Поэтому нижняя граница определяемых содержаний по абсолютному значению всегда выше, чем предел обнаружения (возможности качественного анализа).

**Селективность** характеризует, то насколько сильно посторонние компоненты пробы влияют на результат анализа. Иногда применяют термин «специфичность», означающий, что



никакие компоненты, кроме определяемого не влияют на величину аналитического сигнала (что вряд ли возможно).

**Воспроизводимость** характеризует степень близости друг к другу единичных определений, рассеяние единичных результатов относительно среднего (рис. 2).



**Рисунок 2** - Воспроизводимость и правильность химического анализа

**В отдельных случаях** наряду с термином «воспроизводимость» используют термин «сходимость». При этом под сходимостью понимают рассеяние результатов параллельных определений, а под воспроизводимостью – рассеяние результатов, полученных разными методами, в разных лабораториях, в разное время и т. п.

**Правильность** – это качество химического анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности. Правильность характеризует отклонение полученного результата анализа от истинного значения измеряемой величины (см. рис. 2).

**Генеральная совокупность** – гипотетическая совокупность всех мыслимых результатов от  $-\infty$  до  $+\infty$ ;

Анализ экспериментальных данных показывает, что большие по значению погрешности наблюдаются реже, чем малые. Отмечается также, что при увеличении числа наблюдений одинаковые погрешности разного знака встречаются одинаково часто. Эти и другие свойства случайных погрешностей описываются нормальным распределением или **уравнением Гаусса**, которое описывает плотность вероятности  $\varphi(x)$ .

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

где  $x$  – значение случайной величины;

$\mu$  – генеральное среднее (*математическое ожидание* – постоянный параметр);

**Математическое ожидание** – для непрерывной случайной величины представляет собой предел, к которому стремится среднее  $\bar{x}$  при неограниченном увеличении выборки. Таким образом, математическое ожидание является средним значением для всей генеральной совокупности в целом, иногда его называют генеральным средним.

$\sigma^2$  – дисперсия (постоянный параметр) *характеризует рассеяние случайной величины относительно своего математического ожидания*;

$\sigma$  – стандартное отклонение.

Дисперсия – характеризует рассеяние случайной величины относительно своего математического ожидания.

**Выборочная совокупность (выборка)** – реальное число ( $n$ ) результатов, которое имеет исследователь,  $n = 3 \div 10$ .

Нормальный закон распределения **неприемлем** для обработки малого числа изменений выборочной совокупности (обычно 3 – 10) – даже если генеральная совокупность в целом распределена нормально. Для малых выборок вместо нормального распределения используют *распределение Стьюдента* ( $t$  – *распределение*), которое связывает между собой три основные характеристики выборочной совокупности:

- ширину доверительного интервала;
- соответствующую ему вероятность;
- объем выборочной совокупности.

Перед обработкой данных с применением методов математической статистики необходимо выявить **промахи** (грубые ошибки) и исключить их из числа рассматриваемых результатов. Одним из наиболее простых является метод выявления промахов с применением  $Q$  – критерия с числом измерений  $n < 10$ :

$$Q = |x_1 - x_2| / R,$$

где  $R = x_{\max} - x_{\min}$  – размах варьирования;  $x_1$  – подозрительно выделяющееся значение;  $x_2$  – результат единичного определения, ближайший по значению к  $x_1$ .

Полученное значение сравнивают с критическим значением  $Q_{\text{крит}}$  при доверительной вероятности  $P = 0,95$ . Если  $Q > Q_{\text{крит}}$ , выпадающий результат является промахом и его отбрасывают.

### **Основные характеристики выборочной совокупности.**

Для выборки из  $n$  результатов рассчитывают *среднее*,  $\bar{x}$  :

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

и *дисперсию*, характеризующую рассеяние результатов относительно среднего:

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

*Дисперсию среднего арифметического* вычисляют:

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

Дисперсия в явном виде не может быть использована для количественной характеристики рассеяния результатов, поскольку ее размерность не совпадает с размерностью результата анализа. Для характеристики рассеяния используют *стандартное отклонение*, -  $S$ .

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

Эту величину называют также средним квадратичным (или квадратическим) отклонением или средней квадратичной погрешностью отдельного результата.

Стандартное отклонение, рассчитанное описанным выше способом, является оценкой возможной погрешности результата единичного измерения. Средний результат из  $n$  измерений характеризуется меньшим возможным разбросом по сравнению с единичными результатами. Чем больше  $n$ , тем больше разброс. При очень большом  $n$  среднее практически не отличается от истинного значения  $\mu$ . Можно показать, что среднее из  $n$  результатов в  $\sqrt{n}$  раз более достоверно, чем единичное значение. Воспроизводимость среднего значения возрастает пропорционально корню квадратному из числа измерений. Таким образом, **стандартное отклонение среднего** ( $S_{\bar{x}}$ ) составит:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

*Относительное стандартное отклонение* ( $V$ ) вычисляют по соотношению:

$$V = \frac{S}{\bar{x}}$$

Обычно его выражают в процентах, в этом случае его называют *коэффициентом вариации*.

Стандартное отклонение, рассчитанное из серии экспериментальных данных, обобщенно характеризует воспроизводимость, присущую данной методике анализа. Но эта величина еще не содержит информацию о том, насколько близко может находиться среднее значение от истинного значения. Обозначим истинное значение  $\mu$ .

Следует отметить, что все величины – дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение, а так же дисперсия среднего арифметического и стандартное отклонение среднего арифметического – характеризуют воспроизводимость результатов химического анализа.

Теория статистики позволяет исходя из экспериментальных значений среднего и стандартного отклонения рассчитать интервал, внутри которого с заданной вероятностью находится величина  $\mu$ . Этот интервал называется *доверительным интервалом*, его границы - *доверительными границами*, а соответствующая вероятность – *доверительной вероятностью*.

Доверительные границы для среднего значения для выборки в  $n$  результатов рассчитывают по формуле:

$$\text{Доверительные границы} = \bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}} \quad \text{или} \quad \bar{x} \pm t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}}$$

Используемое при обработке небольших ( $n < 20$ ) выборок из нормально распределенной генеральной совокупности  $t$  – распределение (т.е. распределение нормированной случайной величины) характеризуется соотношением:

$$t_{p,f} = \frac{\bar{x} - \mu}{S_x}$$

где  $t_{p,f}$  – статистический коэффициент Стьюдента при числе степеней свободы  $f = n - 1$  и доверительной вероятности  $p = 0,95$  (или уровня значимости  $p = 0,05$ ), приводится в таблицах.

Доверительный интервал характеризует как воспроизводимость результатов химического анализа, так и – если известно истинное значение  $x_{\text{ист}}$  – их правильность.

Аналогично можно рассчитать доверительный интервал и для единичного значения  $x$  (в этом случае  $n = 1$ ). Доверительный интервал единичного значения равен  $x \pm t \cdot S$ . Он в  $\sqrt{n}$  раз шире, чем для среднего. При этом число степеней свободы коэффициента  $t$  должно быть равно числу степеней свободы стандартного отклонения  $S$  (число данных, при котором оно рассчитано минус единица).

## Пример выполнения контрольного задания № 1

**Задание.** При анализе воздуха на содержание азота хроматографическим методом для двух серий опытов получены следующие результаты:

№ серии	Результат определения азота в воздухе, % по объему							
1	77,95	78,08	77,90	77,92	78,10	78,05	78,07	77,99
2	78,08	78,13	78,02	78,16	78,20	78,26	78,14	78,23

Расчитать среднее значение концентрации компонента и его доверительный интервал для каждой серии результатов.

*Решение:*

Проверяем ряды на наличие грубых ошибок по Q-критерию. Для чего их располагаем результаты в ряд по убыванию (от минимума к максимуму или наоборот):

Первая серия: 7,90 < 77,92 < 77,95 < 77,99 < 78,05 < 78,07 < 78,08 < 78,10

Проверяем крайние результаты ряда (не содержат ли они грубую ошибку).

$$Q_{1\text{расчет}}^{\min} = \frac{|x_1 - x_2|}{|x_{\max} - x_{\min}|} = \frac{|77,90 - 77,92|}{|77,90 - 78,10|} = \frac{|0,02|}{|0,20|} = 0,10$$

Полученное значение сравниваем с табличным (табл. 2 приложения). Для  $n = 8$ ,  $p = 0,95$   $Q_{\text{таб}} = 0,55$ .

Т.к.  $Q_{\text{таб}} > Q_{1\text{расчет}}$ , левая крайняя цифра не является «промахом».

Проверяем крайнюю правую цифру:

$$Q_{1\text{расчет}}^{\max} = \frac{78,10 - 78,08}{78,10 - 77,90} = \frac{0,02}{0,20} = 0,1$$

$Q_{\text{расч}} < Q_{\text{таб}}$ , т.к.  $0,1 < 0,55$  ( $n = 8$ ,  $p = 0,95$ ).

Крайняя правая цифра так же не является ошибочной.

Располагаем результаты второго ряда в порядке их возрастания:

78,02 < 78,08 < 78,13 < 78,14 < 78,16 < 78,20 < 78,23 < 78,26.

Проверяем крайние результаты опытов - не являются ли они ошибочными:

$$Q_{2\text{расч}}^{\min} = \frac{|78,02 - 78,08|}{|78,02 - 78,26|} = \frac{|0,06|}{|0,24|} = 0,25$$

Табличное значение  $Q(n = 8, p = 0,95) = 0,55$ .

$$Q_{2\text{расч}}^{\min} < Q_{\text{таб}}(n = 8, p = 0,95), \text{ т.е. } 0,25 < 0,55$$

Крайнее левое значение – не ошибочное.

Крайняя правая цифра (не является ли она ошибочной).

$$Q_{2\text{расч}}^{\max} = \frac{78,26 - 78,23}{78,26 - 78,02} = \frac{0,03}{0,24} = 0,125$$

$$Q_{2\text{расч}}^{\max} < Q_{\text{таб}}(n = 8, p = 0,95), \text{ т.е. } 0,125 < 0,55$$

Крайнее правое число не является «промахом».

Подвергаем результаты опытов статистической обработке:

1. Вычисляем средневзвешенные результатов:

$$\bar{x}_1 = \frac{\sum_i^n x_i}{n_1} - \text{для первого ряда результатов,}$$

$$\bar{x}_2 = \frac{\sum_i^n x_i}{n_2} - \text{для второго ряда результатов.}$$

2. Дисперсия относительно среднего:

$$S_1^2 = \frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x}_1)^2}{n_1 - 1} - \text{для первого ряда,}$$

$$S_2^2 = \frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x}_2)^2}{n_2 - 1} - \text{для второго ряда.}$$

3. Стандартное отклонение:

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x}_1)^2}{n_1 - 1}} \text{ - для первого ряда,}$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x}_2)^2}{n_2 - 1}} \text{ - для второго ряда.}$$

4. Стандартное отклонение среднего арифметического:

$$S_{\bar{x}_1} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x}_1)^2}{n(n-1)}},$$

$$S_{\bar{x}_2} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x}_2)^2}{n(n-1)}}.$$

При небольших ( $n < 30$ ) выборках из нормально распределенной генеральной совокупности следует использовать  $t$  – распределение, т.е. распределение Стьюдента при числе степеней свободы  $f = n - 1$  и доверительной вероятности  $p = 0,95$ .

Пользуясь таблицами  $t$  – распределения, определяют для выборки в  $n$  – результатов величину доверительного интервала измеряемой величины для заданной доверительной вероятности. Этот интервал можно рассчитать:

$$\bar{x}_1 \pm t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}_1},$$

$$\bar{x}_2 \pm t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}_2}.$$



## ★ Контрольное задание № 1

Анализ воздуха на содержание компонента X хроматографическим методом для двух серий дал следующие результаты (таблица 1). Для каждой из двух серий опытов рассчитать среднее значение концентрации компонента и его доверительный интервал (провести статистическую обработку результатов для двух серии опытов).

**Таблица 1 - Исходные данные контрольного задания № 1**

№ варианта	Компонент	№ серии	Содержание компонента X							
1	N <sub>2</sub>	I	79,42	81,18	79,24	79,16	80,90	78,78	79,12	79,20
		II	79,75	80,81	79,94	79,90	80,74	80,74	79,68	79,91
2	O <sub>2</sub>	I	18,80	18,90	18,95	18,82	18,76	18,93	18,91	18,97
		II	19,10	18,98	18,94	18,92	18,89	18,86	18,84	18,90
3	Ar <sub>2</sub>	I	0,933	0,928	0,916	0,922	0,935	0,933	0,930	0,929
		II	0,945	0,942	0,939	0,937	0,940	0,944	0,938	0,936
4	N <sub>2</sub>	I	78,08	78,20	78,34	78,28	78,50	78,32	78,47	78,11
		II	78,60	78,45	78,56	78,56	78,70	78,58	78,49	78,42
5	O <sub>2</sub>	I	19,70	19,75	19,72	19,20	19,68	19,80	19,78	19,81
		II	20,68	20,56	20,54	20,60	20,52	20,55	20,42	20,40
6	Ar <sub>2</sub>	I	0,956	0,954	0,952	0,956	0,953	0,958	0,957	0,956
		II	0,962	0,968	0,964	0,965	0,960	0,961	0,965	0,963
7	N <sub>2</sub>	I	80,05	80,20	80,16	80,26	80,34	80,10	80,12	80,28
		II	79,98	80,06	79,90	80,26	80,15	80,30	80,29	80,31
8	O <sub>2</sub>	I	20,95	20,88	20,93	21,00	20,89	20,98	20,92	20,90
		II	20,87	20,85	20,81	20,86	21,12	20,92	20,84	20,87
9	Ar <sub>2</sub>	I	0,923	0,926	0,926	0,920	0,918	0,924	0,925	0,919
		II	0,932	0,936	0,928	0,929	0,930	0,935	0,940	0,938
10	N <sub>2</sub>	I	77,95	78,08	77,90	77,92	78,10	78,05	78,07	77,99
		II	78,08	78,13	78,02	78,16	78,20	78,26	78,14	78,23
11	O <sub>2</sub>	I	21,90	21,87	21,80	21,86	21,89	21,82	21,92	21,85
		II	21,78	21,85	21,92	21,89	21,84	21,89	21,95	21,98
12	Ar <sub>2</sub>	I	0,954	0,956	0,953	0,949	0,948	0,950	0,952	0,949
		II	0,936	0,946	0,938	0,944	0,948	0,939	0,940	0,941
13	N <sub>2</sub>	I	81,06	81,13	81,25	81,34	81,23	81,30	81,17	81,35
		II	81,25	81,03	81,32	81,29	81,19	81,10	81,28	81,15
14	O <sub>2</sub>	I	20,34	20,66	20,38	20,45	20,48	20,41	20,40	20,36
		II	20,62	20,68	20,56	20,61	20,64	20,58	20,66	20,59

продолжение таблицы 1

№ варианта	Компонент	№ серии	Содержание компонента X							
15	Ar <sub>2</sub>	I	0,910	0,913	0,915	0,900	0,908	0,916	0,918	0,912
		II	0,920	0,926	0,921	0,928	0,923	0,926	0,927	0,922
16	N <sub>2</sub>	I	78,65	78,56	78,63	78,50	78,70	78,60	78,69	78,63
		II	78,81	78,83	78,77	78,80	78,76	78,50	78,69	78,65
17	O <sub>2</sub>	I	19,20	19,26	19,17	19,30	19,10	19,11	19,24	19,29
		II	18,98	18,88	19,00	19,10	19,05	19,03	19,01	19,09
18	Ar <sub>2</sub>	I	0,956	0,959	0,962	0,964	0,965	0,963	0,952	0,960
		II	0,950	0,964	0,953	0,952	0,968	0,963	0,965	0,961
19	N <sub>2</sub>	I	79,65	79,35	79,59	79,25	79,58	79,68	79,60	79,45
		II	79,42	79,00	79,39	79,48	79,60	79,36	79,40	79,37
20	O <sub>2</sub>	I	21,30	21,35	21,46	21,33	21,42	21,36	21,40	21,43
		II	21,00	21,20	21,09	21,25	21,13	21,10	21,24	21,08
21	Ar <sub>2</sub>	I	0,926	0,928	0,930	0,929	0,932	0,935	0,927	0,934
		II	0,933	0,935	0,934	0,932	0,936	0,933	0,937	0,938
22	N <sub>2</sub>	I	78,00	78,16	78,20	77,96	77,98	78,14	78,18	78,09
		II	78,31	78,26	78,15	77,80	78,36	78,29	78,29	78,21
23	O <sub>2</sub>	I	20,60	20,69	20,59	20,61	20,63	20,69	20,61	20,68
		II	20,53	20,54	20,69	20,64	20,58	20,53	20,55	20,62
24	Ar <sub>2</sub>	I	0,900	0,910	0,912	0,908	0,909	0,910	0,907	0,905
		II	0,910	0,916	0,920	0,926	0,924	0,927	0,930	0,925
25	N <sub>2</sub>	I	81,19	81,34	81,00	81,29	81,26	81,17	81,21	81,21
		II	80,96	81,05	81,24	81,19	81,13	81,23	81,11	81,00

## 6 Тесты статистической значимости: есть ли различие между данными?

В ходе разработки новой методики возникает необходимость сравнить ее результаты с результатами общепринятой (возможно стандартной) методики. Решение вопроса о том, значимо ли один набор данных отличается от другого, зависит не только от степени различия средних значений, но также от количества данных и степени их разброса. Существуют специальные статистические таблицы, с помощью которых можно оценить значимость расхождений. Для оценки степени различия между разбросами серий данных используют **F-тест** (распределение Фишера), а для оценки различия между средними значениями используют **t-тест** (тест Стьюдента).

**F-тест** показывает, имеется ли значимое отклонение между стандартными отклонениями двух серий данных. Для этого вычисляют величину **F**, представляющую собой отношение дисперсий, т.е. квадратов стандартных отклонений сравниваемых серий с числами степеней свободы  $f_1=n-1$  и  $f_2=n_2-1$ :

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}.$$

При этом в числителе всегда находится большая из двух сравниваемых выборочных дисперсий. Полученный результат сравнивают с табличным значением. Если  $F_{\text{расч}} > F_{\text{крит}}$  (при  $p=0,95$ ;  $f_1, f_2$ ), то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по воспроизводимости.

Если расхождение между дисперсиями незначимо, возможно сравнить средние  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  двух выборочных совокупностей, т.е. выяснить, есть ли статистически значимая разница между результатами анализов. Для решения поставленной задачи используют  $t$  – распределение. Предварительно рассчитывают средневзвешенное двух дисперсий:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

и средневзвешенное стандартное отклонение  $\bar{S} = \sqrt{\bar{S}^2}$ , а затем – величину  $t$ :

$$t_{\text{эксн}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{S}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}.$$

Значение  $t_{\text{эксн}}$  сравнивают с  $t_{\text{крит}}$  при числе степеней свободы  $f=f_1+f_2=(n_1+n_2-2)$  и выборочной доверительной вероятности  $p=0,95$ . Если при этом  $t_{\text{эксн}} > t_{\text{крит}}$ , то расхождение между средними  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  значимо и выборка не принадлежит одной и той же генеральной совокупности. Если  $t_{\text{эксн}} < t_{\text{крит}}$ , расхождение между средними незначимо, т.е. выборки принадлежат одной и

той же генеральной совокупности, и, следовательно, данные обеих серий можно объединить и рассматривать их как одну выборочную совокупность из  $n_1+n_2$  результатов.

## ★ Контрольное задание № 2

По расчетным данным, полученным при выполнении контрольного задания № 1, дайте оценку используя критерии Фишера (F) и Стьюдента (t) для  $p = 0,95$ ;  $n = 8$ . Принадлежат ли результаты обеих выборок одной и той же генеральной совокупности?

### 7 Представление аналитических данных. Значащие цифры

Самое слабое звено во всей цепи операций любого анализа – то измерение, которое выполняется с наименьшей точностью. Бессмысленно стремиться проводить другие измерения с большей точностью, чем лимитирующее. Число значащих цифр, необходимое для представления результата измерения с соответствующей точностью, называется **числом значащих цифр**. Поскольку неопределенность (неточность) любого измерения составляет по меньшей мере  $\pm 1$  в последней значащей цифре, следует оставлять все цифры, которые известны точно, плюс одну неустойчивую. *Последняя цифра результата измерения имеет неопределенное значение. Не следует писать после нее дополнительный цифры.*

#### Правила округления

Если за первой неустойчивой цифрой следует цифра меньше 5, округляемую цифру оставляют без изменения (округление с уменьшением), а если больше 5, округляемую цифру увеличивают на единицу (округление с увеличением).

*Несколько сложнее правила округления, когда за последней округляемой цифрой стоит 5. Если за этой цифрой 5 нет более никаких цифр, то округляют до четной цифры.*

Если за цифрой 5 имеется еще какая-либо отличная от нуля цифра, то округляют с увеличением, однако если 5 получено уже в результате округления, то округляют с уменьшением, т.е. 5 просто отбрасывают.

**Обращение с нулями.** Нуль в числах может быть значим и незначим. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,01 содержит лишь одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,508 три значащие цифры. Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. Например, в числе 200,0 четыре значащие цифры.

Нули же в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины. Например, в числе 200 значащих цифр может быть: одна (2), две (2 и 0), три (2, 0 и 0). Чтобы избежать неопределенности, рекомендуется в таких случаях представить число в виде произведения *числа, содержащего только значащие цифры*, на  $10^n$ . Например, если в числе 200 одна значащая цифра, то следует изобразить его как  $2 \cdot 10^2$ , если две значащие цифры —  $2,0 \cdot 10^2$ , если три значащие цифры —  $2,00 \cdot 10^2$ .

**Пример.** Укажите, сколько значащих цифр содержат числа, записанные в приведенной ниже форме. Укажите нули, являющиеся значащими.

0,216; 90,7; 800,0; 0,0670

*Решение:*

0,216.....три значащие цифры

90,7; .....три значащие цифры, нуль значащий

800,0; .....четыре значащие цифры, все нули значащие

0,0670.....три значащие цифры, только последний нуль является значащим.

**Сложение и вычитание.** Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков. Например, при сложении чисел  $50,1 + 2 + 0,55$  значимость определяется недостоверностью числа 2 и, следовательно, сумму чисел 52,65 следует округлить до 53.

Если при сложении и вычитании используют числа, содержащие положительные или отрицательные показатели степени, то эти числа следует преобразовывать таким образом, чтобы показатели степени у всех них были одинаковы.

Например, при сложении чисел  $4 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,00 \cdot 10^{-2}$  и  $1,5 \cdot 10^{-4}$  нужно представить их следующим образом:  $0,004 \cdot 10^{-2}$ ,  $3,00 \cdot 10^{-2}$  и  $0,015 \cdot 10^{-2}$ . Пользуясь правилом значимости суммы, получаем  $3,02 \cdot 10^{-2}$ , поскольку значимость суммы определяется значимостью числа  $3,00 \cdot 10^{-2}$ , имеющего наименьшее число десятичных знаков.

**Пример.** Приведите результаты вычисления молярной массы  $\text{HNO}_3$  по значениям относительных атомных масс, представленных в таблице 1.1, представив только значащие цифры, и укажите, какой из участников арифметических действий лимитирует точность результата.

*Решение:*

а)  $M(\text{HNO}_3) = 1,00797 + 14,0067 + 47,9982 = 63,01287$  г/моль.

значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков; в данном примере точность лимитирует число 14,0067 (число десятичных знаков четыре), поэтому результат следует записывать 4-мя знаками после запятой: **63,0129**.

**Умножение и деление.** Для оценки значимости произведения (или частного) часто пользуются следующим правилом: значимость произведения (или частного) определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, перемножение чисел 1,5 и 2,35 дает произведение, содержащее две значащие цифры, т.е. 3,5.

**Пример.** Приведите результат вычисления молярной концентрации раствора  $\text{HNO}_3$ , имеющего плотность  $\rho = 1,413$  (кг/дм<sup>3</sup>), если массовая доля раствора в процентах составляет  $\omega = 70\%$  с наибольшим возможным числом **значащих** цифр и укажите, какой из участников арифметических действий лимитирует точность результата.

*Решение:*

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{1,413 \text{ кг/дм}^3 \cdot 0,70 \text{ г/г} \cdot 1000 \text{ г/кг}}{63,0129} = 15,6967 \text{ моль/дм}^3$$

Значимость произведения (или частного) определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр; в данном примере точность лимитирует число 0,70 (две значащие цифры, т.к. нуль в начале цифры не является значимым), поэтому результат записываем двумя значащими цифрами. **Ответ:  $c(\text{HNO}_3) = 16 \text{ моль/дм}^3$** .

Более строгий подход основан на сравнении **относительных недостоверностей** сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность равна отношению абсолютной недостоверности числа к самому числу. Относительная недостоверность произведения (или частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей. Например, нужно найти частное  $98 : 87,25$ . Относительные недостоверности составляют (приблизленно):  $1:98 = 1 \cdot 10^{-2}$  и  $0,01:87,25 = 1 \cdot 10^{-4}$ . Следовательно, относительная недостоверность частного  $0,01 + 0,0001 = 1 \cdot 10^{-2}$ . При делении чисел с помощью калькулятора получаем число 1,1232... Поскольку недостоверна вторая цифра после запятой, частное следует округлить до 1,12.

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

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

Например,  $\sqrt{1,00} = 1,000$ , так как относительная недостоверность числа 1,00 равна  $1 \cdot 10^{-2}$ , а результат извлечения корня 0,005, т. е. неопределенность заключена в третьем знаке после запятой.

**Логарифмирование.** При логарифмировании число цифр мантииссы логарифма равно числу значащих цифр исходной величины (мантиисса - дробная часть логарифма).

**Пример.** Чему равно значение рН для раствора  $1,9 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $\text{HNO}_3$ ?

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[1,9 \cdot 10^{-2}] = 1,7212 = 1,72$$

**При вычисление антилогарифмов** число значащих цифр результата равно числу десятичных цифр мантиссы исходной величины

**Пример.** Чему равна концентрация  $\text{H}^+$  для раствора с рН 4,75?

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,75} = 1,7782 \cdot 10^{-5} \approx 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

### ★ Контрольное задание №3

**Приведите** результаты вычислений молярной массы ( $M$ ) соединения ( $X$ ) и молярной концентрацию его раствора с наибольшим возможным числом **значащих** цифр и **укажите** какой из участников арифметических действий **лимитирует** точность результата. Плотность раствора  $\rho$  (кг/дм<sup>3</sup>), массовая доля раствора в процентах ( $\omega$ ) приведены в таблице 2.

**Таблица 2** - Относительные атомные массы элементов, рассматриваемых в контрольном задании № 3

Название	Символ	Относительная атомная масса
Азот	N	14,0067
Барий	Ba	137,34
Бром	Br	79,909
Водород	H	1,00797
Железо	Fe	55,847
Иод	J	126,9044
Калий	K	39,102
Кальций	Ca	40,08
Кислород	O	15,9994
Магний	Mg	24,312
Марганец	Mn	54,9381
Медь	Cu	63,54
Натрий	Na	22,98977
Сера	S	32,064
Хлор	Cl	35,453
Углерод	C	12,011



**Таблица 3 - Исходные данные по контрольному заданию № 3**

Вариант №	Химическая формула соединения X	Значение $\rho$ , кг/дм <sup>3</sup>	Значение $\omega$ , %
1	HNO <sub>3</sub>	1,385	63,72
2	HCl	1,035	7,464
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,065	9,843
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,090	8,82
5	NaOH	1,210	19,16
6	KOH	1,09	9,96
7	HClO <sub>4</sub>	1,190	28,05
8	HNO <sub>3</sub>	1,110	19,19
9	HCl	1,075	15,48
10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,025	4,000
11	HNO <sub>3</sub>	1,025	4,883
12	HCl	1,030	6,433
13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,005	0,9856
14	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,085	8,35
15	NaOH	1,19	17,34
16	KOH	1,005	0,743
17	HClO <sub>4</sub>	1,120	18,88
18	HNO <sub>3</sub>	1,385	63,72
19	HCl	1,080	16,47
20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,835	95,72
21	NH <sub>3</sub>	0,906	25,33
22	NH <sub>3</sub>	0,998	0,0465
23	CH <sub>3</sub> COOH	1,005	4,64
24	CH <sub>3</sub> COOH	1,065	61,4
25	HBr	1,486	46,85

## 8 Распространение погрешностей

Часто интересующая нас величина представляет собой результат вычисления, полученный из нескольких независимо измеренных величин. Каждая из них содержит погрешность, которая вносит вклад в общую погрешность результата. Это явление называется распространением погрешностей. Конкретный способ распространения погрешностей определяется видом соотношения между исходными и вычисленными значениями. При этом для вычисления случайных и систематических погрешностей используют разные формулы (таблица 4).

**Таблица 4** - Распространение погрешностей

Случай	Функция	Систематическая погрешность		Случайная погрешность
		а	б	
1	$u=x+y$	$\Delta u = \Delta x + \Delta y$	$ \Delta u  =  \Delta x  +  \Delta y $	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
2	$u=x-y$	$\Delta u = \Delta x - \Delta y$	$ \Delta u  =  \Delta x  +  \Delta y $	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
3	$u=xy$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}$	$\left  \frac{\Delta u}{u} \right  = \left  \frac{\Delta x}{x} \right  + \left  \frac{\Delta y}{y} \right $	$\left  \frac{s_u}{u} \right  = \sqrt{\left( \frac{s_x}{x} \right)^2 + \left( \frac{s_y}{y} \right)^2}$
4	$u=x/y$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} - \frac{\Delta y}{y}$	$\left  \frac{\Delta u}{u} \right  = \left  \frac{\Delta x}{x} \right  + \left  \frac{\Delta y}{y} \right $	$\left  \frac{s_u}{u} \right  = \sqrt{\left( \frac{s_x}{x} \right)^2 + \left( \frac{s_y}{y} \right)^2}$
5	$u=x^p$	$\frac{\Delta u}{u} = p \frac{\Delta x}{x}$	$\left  \frac{\Delta u}{u} \right  = p \left  \frac{\Delta x}{x} \right $	$\left  \frac{s_u}{u} \right  = p \left  \frac{s_x}{x} \right $
6	$u=\ln x$	$\Delta u = \frac{\Delta x}{x}$	$ \Delta u  = \left  \frac{\Delta x}{x} \right $	$s_u = \left  \frac{s_x}{x} \right $
7	$u=\lg x$	$\Delta u = 0,434 \frac{\Delta x}{x}$	$ \Delta u  = 0,434 \left  \frac{\Delta x}{x} \right $	$s_u = 0,434 \left  \frac{s_x}{x} \right $

Как видно из таблицы 4 для линейной функции **дисперсия** является аддитивной величиной. Вследствие этого наибольшее стандартное отклонение обычно вносит преобладающий вклад в общую величину стандартного отклонения конеч-

ного результата. Заметим также, что при вычитании исходных величин их дисперсии все равно складываются.

**При расчете систематических погрешностей** следует различать два важных случая:

а) Если известны и величины, и знаки погрешностей отдельных составляющих, то расчет суммарной погрешности производится по формулам, приведенным в столбце *a* таблицы. Величина суммарной погрешности при этом получается с определенным знаком.

б) Если известны лишь максимально возможные погрешности отдельных стадий (это равносильно тому, что известны лишь абсолютные величины, но не знаки этих погрешностей), то расчет производится по формулам указанным в столбце *b* табл. 4. При этом результат расчета также является абсолютной величиной суммарной погрешности.

**Пример.** Рассчитайте максимальную систематическую погрешность (абсолютную и относительную) при приготовлении 200,0 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией  $c(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)=0,1000$  моль/дм<sup>3</sup>. Максимальная систематическая погрешность массы навески  $\pm 0,2$  мг, калибровки колбы  $\pm 0,2$  см<sup>3</sup>. Молярные массы элементов: Na 22,9897; C 12,011; O 15,9994. Погрешности молярных масс элементов считайте равными единице в последнем знаке указанных величин.

*Решение:* Концентрация раствора в моль/дм<sup>3</sup> рассчитывается как

$$c = \frac{m}{MV}$$

где *m* - масса навески, г; *M* - молярная масса эквивалента  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = (1/2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3))$ , г/моль; *V* - объем раствора, дм<sup>3</sup>.

В соответствии с законом распространения систематических погрешностей **относительная погрешность произведения (частного) равна сумме относительных погрешностей сомножителей (делимого и делителя):**

$$\frac{\Delta C}{c} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta V}{V}$$

Величина  $M$  представляет собой сумму молярных масс элементов:

$$M = 1/2[2M(\text{Na}) + M(\text{C}) \pm 3M(\text{O})],$$

поэтому для расчета  $\Delta M$  также следует применить закон распространения погрешностей: **для суммы (разности) величин абсолютная погрешность равна сумме абсолютных погрешностей слагаемых (уменьшаемого и вычитаемого):**

$$\Delta M = 1/2 [2 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-4}].$$

Рассчитаем величины  $M$  и  $m$ :

$$M = 1/2 (2 \cdot 22,9897 + 12,011 + 3 \cdot 15,9994) = 52,9943,$$

$$m = cMV = 0,1000 \cdot 52,9943 \cdot 0,2000 = 1,0599 \text{ (г)}.$$

Найдем погрешность  $\Delta M$ :

$$\Delta M = 1/2(2 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-4}) = 7,5 \cdot 10^{-4}.$$

Относительная погрешность значения концентрации составляет:

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{1,0599} + \frac{7,5 \cdot 10^{-4}}{52,9943} + \frac{0,2}{200} = 2 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ (0,12\%)}.$$

Абсолютная погрешность составляет:

$$\Delta c = 0,1000 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} = 0,0001 \text{ (M)}.$$

#### ★ Контрольное задание № 4

Рассчитайте максимальную систематическую погрешность (абсолютную и относительную) при приготовлении  $V \text{ см}^3$  раствора с концентрацией «с» моль/дм<sup>3</sup>. Максимальная систематическая погрешность массы навески  $\pm 0,2 \text{ мг}$ , калибровки колбы  $\pm 0,2 \text{ см}^3$ . Молярные массы элементов – по таблице Д.И. Менделеева.

Погрешности молярных масс элементов считайте равными единице в последнем знаке указанных величин.

**Таблица 5 - Исходные данные контрольного задания № 4**

Вариант №	Вещество	Объем раствора $V$ , см <sup>3</sup>	Концентрация раствора $c$ , моль/дм <sup>3</sup>
1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	0,1
2	NaCl	200	0,2
3	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	250	0,5
4	NaBr	500	0,1
5	NaI	1000	0,2
6	Ca(OH) <sub>2</sub>	100	0,5
7	KCl	200	0,1
8	KNO <sub>3</sub>	250	0,2
9	NaNO <sub>3</sub>	500	0,5
10	NH <sub>4</sub> Cl	1000	0,1
11	CH <sub>3</sub> COONa	100	0,2
12	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	0,5
13	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200	0,1
14	NH <sub>4</sub> Cl	250	0,2
15	KBrO <sub>3</sub>	500	0,5
16	KMnO <sub>4</sub>	1000	0,1
17	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	100	0,2
18	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	0,5
19	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	200	0,1
20	NH <sub>4</sub> SCN	250	0,2
21	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	500	0,5
22	NH <sub>4</sub> Br	1000	0,1
23	NaHCO <sub>3</sub>	100	0,2
24	NaNO <sub>2</sub>	200	0,5
25	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	250	0,1

## 9 Линейный метод наименьших квадратов

Аналитику часто приходится строить линейные зависимости, например, градуировочные прямые. Для обеспечения правильности результата анализа построение градуировочных зависимостей имеет решающее значение. Однако все результаты измерений характеризуются некоторой неопределенностью и данные, полученные для построения градуировочной зависимости, не составляют исключения. Они неизбежно имеют разброс относительно прямой, и часто прямую в таких случаях проводят интуитивно, на глаз, просто приложив линейку так, чтобы точки были разбросаны относительно прямой равномерно. Использование статистических методов позволяют определить *наиболее вероятное* расположение прямой.

В качестве основополагающего принципа обычно используют **метод наименьших квадратов**. Он состоит в следующем:

*Экспериментальный набор данных наилучшим образом описывает та прямая, для которой сумма квадратов отклонений экспериментальных значений от рассчитанных минимальна.*

Если предполагается, что зависимость между переменными  $x$  и  $y$  линейна, то данные должны удовлетворять уравнению

$$y = mx + b$$

Символом  $y$  обозначена *зависимая переменная* (например, оптическая плотность при спектрофотометрических измерениях), символом  $x$  *независимая переменная*, параметры  $m$  и  $b$  называются, *соответственно*, угловым коэффициентом (тангенсом угла наклона) и свободным членом.

Если  $x$  – заданная величина (например, концентрация), а  $y$  – измеряемая величина, то отклонения рассчитывают вдоль вертикальной оси. (В этом случае предполагают, что значения независимой переменной  $x_i$  не содержат погрешностей).

Тогда величина  $y_i$  в точности равна

$$y_i = mx_i + b.$$

Сумма квадратов отклонений  $S$  равна:

$$S = \sum (y_i - y_l)^2 = \sum [y_i - (mx_i + b)]^2$$

Наилучшей прямой является та, для которой величина  $S$  минимальна. Для нахождения соответствующих параметров следует продифференцировать выражение для  $S$  по  $b$  приравнять производные нулю и решить полученную систему из двух уравнений относительно  $m$  и  $b$ . Решениями являются

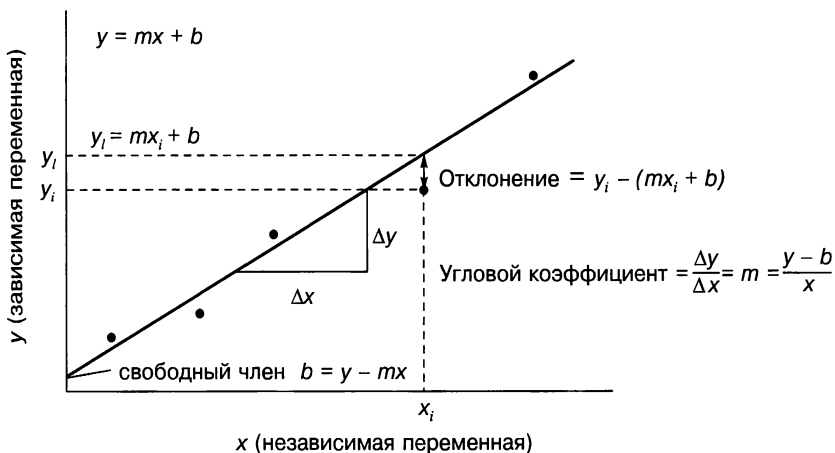
$$m = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$
$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

где  $\bar{x}$  – среднее из всех значений  $x_i$ , а  $\bar{y}$  – среднее из всех значений  $y_i$ ;  $n$  – число точек (пар значений  $x_i, y_i$ ).

Выражение для “ $m$ ” можно преобразовать в форму, более удобную для вычислений:

$$m = \frac{\sum x_i y_i - [(\sum x_i \sum y_i) / n]}{\sum x_i^2 - [(\sum x_i)^2 / n]}$$

**Пример.** В растворе определяли массовую концентрацию железа спектрофотометрическим методом, измеряя оптические плотности растворов, окрашенных в результате реакции взаимодействия иона  $Fe^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой. Для построения градуировочной зависимости были измерены оптические плотности растворов с возрастающими (заданными) концентрациями железа, обработанных сульфосалициловой кислотой. **Требуется:** по полученным данным (таблица 6) при помощи метода наименьших квадратов рассчитать параметры наилучшей прямолинейной зависимости и построить градуировочный график.



**Рисунок 3** - Прямая, построенная без проведения статистической обработки

**Таблица 6** – Исходные данные

$X_i$ , мг	$Y_i$ (А)	$X_i^2$	$X_i \cdot Y_i$
0,010	0,100	0,0001	0,001
0,020	0,210	0,0004	0,0042
0,030	0,290	0,0009	0,0087
0,040	0,420	0,0016	0,0168
0,050	0,530	0,0025	0,0265
$\Sigma X_i=0,150$	$\Sigma Y_i=1,550$	$\Sigma X_i^2=0,0055$	$\Sigma X_i \cdot Y_i=0,0572$

Вычисляем средние значения аргументов и функции ( $\bar{X}, \bar{Y}$ ) для  $n = 5$ :

$$\bar{X} = \frac{\sum_i^n X_i}{n} = \frac{0,150}{5} = 0,030; \quad \bar{Y} = \frac{\sum_i^n Y_i}{n} = \frac{1,550}{5} = 0,310;$$

$$\sum x_i^2 = 0,15^2 = 0,0225$$



$$m = \frac{\sum x_i y_i - [(\sum x_i \sum y_i) / n]}{\sum x_i^2 - [(\sum x_i)^2 / n]} = \frac{0,0572 - [(0,15 \cdot 1,55) / 5]}{0,0055 - (0,15)^2 / 5} = 10,7$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = 0,31 - 10,7 \cdot 0,03 = -0,011$$

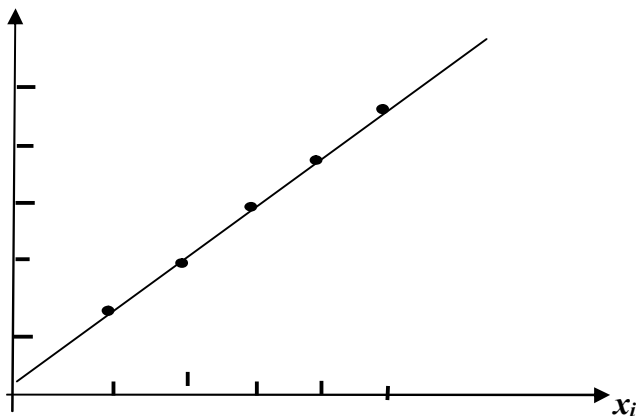
Подставив значения **m** и **b** в уравнение  $y_i = mx_i + b$  вычисляем соответствующие значения  $y_1, \dots, y_5$ . По вычисленным значениям составляем таблицу 7.

**Таблица 7** – Вычисленные значения для построения градуировочного графика

$x_i$	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050
$y_i$	0,096	0,203	0,31	0,417	0,524

По данным таблицы строим градуировочный график

$$y = mx + b$$



**Рисунок 4** - Градуировочный график, построенный при помощи метода наименьших квадратов



## Контрольное задание № 5

Даны оптические плотности  $A$  ( $Y$ ) окрашенных растворов, которые измерены при соответствующих концентрациях железа  $C$  ( $X$ ). По полученным данным (таблица) при помощи метода наименьших квадратов рассчитать параметры наилучшей прямолинейной зависимости и построить градуировочный график.

**Таблица 8** – Исходные данные к заданию № 5

Вариант №	Исходные данные для построения градуировочного графика					
1	$C(X)$ , мг/см <sup>3</sup>	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
	$A(Y)$	0,012	0,026	0,033	0,048	0,059
2	$C(X)$ , мг/см <sup>3</sup>	0,06	0,12	0,18	0,24	0,30
	$A(Y)$	0,135	0,275	0,405	0,550	0,670
3	$C(X)$ , мг/см <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
	$A(Y)$	0,191	0,380	0,568	0,770	0,960
4	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15
	$A(Y)$	0,134	0,265	0,400	0,536	0,670
5	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
	$A(Y)$	0,110	0,208	0,330	0,447	0,547
6	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
	$A(Y)$	0,135	0,273	0,402	0,550	0,674
7	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15
	$A(Y)$	0,190	0,375	0,570	0,768	0,959
8	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
	$A(Y)$	0,105	0,214	0,310	0,421	0,525
9	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,07	0,14	0,21	0,28	0,35
	$A(Y)$	0,121	0,245	0,367	0,480	0,605
10	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
	$A(Y)$	0,140	0,278	0,420	0,555	0,700
11	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,09	0,18	0,27	0,36	0,45
	$A(Y)$	0,118	0,237	0,354	0,475	0,597
12	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
	$A(Y)$	0,105	0,214	0,310	0,421	0,525
13	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,07	0,14	0,21	0,28	0,35
	$A(Y)$	0,145	0,290	0,430	0,576	0,720
14	$C(X)$ , мг/ см <sup>3</sup>	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
	$A(Y)$	0,212	0,244	0,366	0,480	0,604

Вариант №	Исходные данные для построения градуировочного графика					
15	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
	A(Y)	0,118	0,236	0,345	0,475	0,599
16	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,09	0,18	0,27	0,36	0,45
	A(Y)	0,185	0,370	0,555	0,737	0,930
17	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15
	A(Y)	0,169	0,338	0,507	0,680	0,850
18	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
	A(Y)	0,157	0,315	0,470	0,630	0,785
19	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20
	A(Y)	0,181	0,362	0,540	0,720	0,905
20	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
	A(Y)	0,169	0,338	0,508	0,680	0,850
21	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
	A(Y)	0,164	0,330	0,496	0,650	0,820
22	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
	A(Y)	0,149	0,300	0,448	0,590	0,745
23	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
	A(Y)	0,157	0,315	0,470	0,630	0,785
24	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20
	A(Y)	0,198	0,390	0,596	0,798	0,993
25	C(X), мг/см <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
	A(Y)	0,189	0,378	0,567	0,560	0,947

## 10 Предел обнаружения и нижняя граница определяемой концентрации

Каждый инструментальный метод характеризуется определенным уровнем шумов, связанным со спецификой измерительного процесса. Поэтому всегда существует предел содержания, ниже которого вещество вообще не может быть надежно обнаружено.

**Предел обнаружения**  $C_{\min, P}$  – наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью.

Предел обнаружения может быть задан и минимальным аналитическим сигналом  $u_{\min}$ , который можно уверенно отличать от сигнала контрольного опыта –  $u_{\text{фон}}$ .

Статистическими методами с применением неравенства Чебышева доказано, что количественно предел обнаружения можно определить, пользуясь выражением:

$$C_{\min, P} = \frac{3 s_{\text{фон}}}{S},$$

где  $s_{\text{фон}}$  стандартное отклонение аналитического сигнала фона;  $S$ - коэффициент чувствительности (его иногда называют просто «чувствительность»), он характеризует отклик аналитического сигнала на содержание компонента. Коэффициент чувствительности – это значение первой производной градуировочной функции при данном определении концентрации. Для прямолинейных градуировочных графиков – это тангенс угла наклона (**внимание: не спутайте коэффициент чувствительности  $S$  со стандартным отклонением  $s$  !**):

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{c_2 - c_1} = \frac{y_3 - y_2}{c_3 - c_2}.$$

Существуют и другие способы расчета предела обнаружения, но данное уравнение используют чаще всего.

В количественном химическом анализе обычно приводят диапазон определяемых содержаний или концентраций. Он означает область значений определяемых содержаний (концентраций), предусмотренную данной методикой и ограниченную нижней и верхней границами определяемых концентраций.

Аналитика чаще интересуется нижней граница определяемых концентрации  $c_n$  или содержания  $m_n$  компонента, определяемого по данной методике. **За нижнюю границу определяемых содержаний** обычно принимают то минимальное количество или концентрацию, которые можно определить с относительным стандартным отклонением:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \leq 0,33.$$

**Пример.** В растворе определяли массовую концентрацию железа спектрофотометрическим методом, измеряя оптические плотности растворов, окрашенных в результате реакции взаимо-

действия иона  $Fe^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой. Для построения градуировочной зависимости были измерены оптические плотности растворов с возрастающими (заданными) концентрациями железа, обработанных сульфосалициловой кислотой.

$x_i$	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050
$y_i$	0,100	0,210	0,290	0,420	0,530

Оптические плотности раствора сравнения (контрольного опыта на реактивы, т.е без добавления железа, (фон) составили 0,002; 0,000; 0,008; 0,006; 0,003.

*Рассчитайте* предел обнаружения железа.

*Решение:* 1) В результате вычислений методом наименьших квадратов (см. пример для контрольного задания № 5) получены значения для построения градуировочного графика. Вычисленные значения для построения градуировочного графика

$x_i$	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050
$y_i$	0,096	0,203	0,31	0,417	0,524

2) Вычисляем коэффициент чувствительности, т.е. угловой коэффициент градуировочной зависимости ( $S$ ) по данным таблицы.

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{c_2 - c_1} = \frac{y_3 - y_2}{c_3 - c_2} = \frac{0,02 - 0,01}{0,203 - 0,096} = 0,094$$

3) Вычисляем **стандартное отклонение фонового сигнала**, что составляет **0,0032** единиц оптической плотности.

4) Предел обнаружения составит,  $mg/cm^3$

$$C_{\min, P} = \frac{3 s_{фон}}{S} = \frac{0,0032}{0,094} = 0,034.$$



## Контрольное задание № 6

Определить предел обнаружения железа в воде.

**Исходные данные:** значения оптической плотности фона (раствора сравнения) при построении градуировочного графика для определения железа составили 0,003; 0,001; 0,007; 0,005; 0,006; 0,003; 0,001; 0,005. Значения оптических плотностей, соответствующие концентрациям железа в растворе представлены в таблице контрольного задания № 5.

Рассчитайте предел обнаружения железа в мг/см<sup>3</sup> по коэффициентам чувствительности  $S$ , вычисленным на основании данных, полученных для построения градуировочного графика методом наименьших квадратов при выполнении контрольного задания № 5.

## 11 Линейная корреляция и коэффициент корреляции

При проведении некоторых химико-аналитических исследований возникает необходимость оценить характер и степень зависимости одной экспериментальной величины от другой или других исследуемых величин. С точки зрения математической статистики решение задач подобного рода направлено на установление **корреляции** между случайными величинами. Две случайные переменные могут быть связаны между собой, не находясь в функциональной зависимости. Такая связь называется **корреляционной**. В теории корреляции выделяют две основные задачи:

- 1) установить форму корреляционной зависимости;
- 2) оценить степень корреляционной зависимости.

**Коэффициент корреляции** служит мерой близости зависимости между двумя величинами к линейной  $x$  и  $y$ . Он рассчитывается по формуле

$$r = \sum \frac{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{nS_x S_y},$$

где  $n$  - число данных (пар значений  $x, y$ );

$S_x$  - стандартное отклонение  $x$ ;  
 $S_y$  - стандартное отклонение  $y$ ;  
 $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  – средние значения  $x$  и  $y$ .

Уравнение может быть записано в другой форме, которая более удобна для вычисления с помощью калькулятора

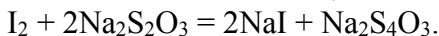
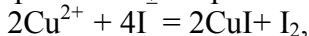
$$r = \frac{\sum x_i y_i - n\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{(\sum x_i^2 - n\bar{x}^2)(\sum y_i^2 - n\bar{y}^2)}} =$$

$$= \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][n\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (*)$$

Наибольшее возможное значение  $r$  равно 1. В этом случае между двумя переменными имеется строгая линейная зависимость. Если значение ( $r$ ) равно нулю, переменные можно считать полностью независимыми друг от друга. Наименьшее возможное значение ( $r$ ) равно (-1). В этом случае между переменными также наблюдается строгая зависимость. Отрицательное значение коэффициента корреляции указывает на то, что с возрастанием одной переменной другая переменная убывает.

**Пример.** С целью определения концентрации медного купороса в растворе отобрали 25 см<sup>3</sup> пробы и прибавили к нему 10 см<sup>3</sup> раствора KI с массовой долей 10 %. Выделившийся в эквивалентном количестве I<sub>2</sub> оттитровали раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм<sup>3</sup> амперометрически.

Уравнения протекающих при этом реакций



Титрование проводили дозируя титрант по 0,5 см<sup>3</sup> и записывая после каждой дозировки значение силы тока, *mA*. Результаты титрования в таблице 9.

**Таблица 9 – Результаты титрования**

V (см <sup>3</sup> ), Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x <sub>i</sub> )	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,25
I, mA (y <sub>i</sub> )	56,00	46,00	35,00	25,00	14,00	8,00	4,00	0,00

Рассчитать коэффициент корреляции величин  $x$  и  $y$ .

*Решение:* Для удобства вычислений составим таблицу расчетных значений

**Таблица 10 – Расчетные значения**

№ n/n	V(см <sup>3</sup> )Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x*)	I, mA (y*)	X <sub>i</sub> <sup>2</sup>	y <sub>i</sub> <sup>2</sup>	x <sub>i</sub> ·y <sub>i</sub>
1	0,00	56,00	0,00	3136	0,00
2	0,50	46,00	0,25	2116	23,00
3	1,00	35,00	1,00	1225	35,00
4	1,50	25,00	2,25	625	37,50
5	2,00	14,00	4,00	196	28,00
6	2,50	8,00	6,25	64	20,00
7	3,00	4,00	9,00	16	12,00
8	3,25	0,00	10,563	0	0,00
<b>Σ</b>	<b>13,75</b>	<b>188,00</b>	<b>33,313</b>	<b>7378</b>	<b>155,50</b>

П р и м е ч а н и е- \* далее в расчетах использованы обозначения  $x$ ;  $y$

Рассчитаем среднеарифметические значения  $x$ ,  $y$ :

$$\bar{x} = 1,7186; \quad \bar{y} = 23,5.$$

По формуле (\*) рассчитаем коэффициент корреляции:



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

$$= \frac{155,5 - 8 \cdot 1,7186 \cdot 23,5}{\sqrt{(33,313 - 8 \cdot 1,719^2)(7378 - 8 \cdot 23,5^2)}} = -0,99$$

**Вывод:** Между переменными наблюдается строгая зависимость. Отрицательное значение коэффициента корреляции показывает, что с возрастанием переменной  $x$  переменная  $y$  убывает.

### ★ Контрольное задание № 7

Рассчитать коэффициент корреляции величин, наблюдаемых при амперометрическом титровании раствором тиосульфата натрия йода, выделившегося в результате взаимодействия KI с сульфатом меди.

**Таблица 11** - Исходные данные контрольного задания № 7

Вариант №	Результаты титрования								
1	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,55	0,60
	I(mA)	64	54	46	35	24	15	5	0,00
2	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,15	0,19	0,24	0,35	0,44	0,51	0,56
	I(mA)	50	46	33	30	14	8	6	0,00
3	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,20	0,40	0,50	0,60	0,70	0,75	0,80
	I(mA)	65	50	40	30	20	10	5	0,00
4	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,75
	I(mA)	70	50	40	30	25	18	10	0,00
5	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,12	0,19	0,23	0,30	0,35	0,40	0,46
	I(mA)	56	46	35	25	14	8	4	0,00
6	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,42	0,48	0,56	0,62	0,70	0,82	0,9
	I(mA)	68	56	45	35	17	9	3	0,00
7	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,45	0,50	0,55
	I(mA)	45	35	28	20	14	10	5	0,00
8	V, см <sup>3</sup>	0,00	0,12	0,25	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70

Вариант №	Результаты титрования								
	(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )								
9	I(mA)	57	48	42	28	20	12	6	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,10	0,20	0,30	0,50	0,60	0,70	0,90
10	I(mA)	65	58	50	42	30	22	5	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,10	0,20	0,30	0,50	0,60	0,70	0,80
11	I(mA)	68	61	52	42	25	15	6	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,18	0,24	0,35	0,40	0,46	0,57	0,60
12	I(mA)	72	64	52	43	30	19	4	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,12	0,20	0,30	0,45	0,60	0,70	0,75
13	I(mA)	65	52	45	37	26	15	6	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,11	0,16	0,28	0,36	0,45	0,55	0,60
14	I(mA)	48	39	26	17	10	5	1	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,45	0,50	0,55
15	I(mA)	45	35	28	20	14	10	5	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,16	0,20	0,28	0,34	0,48	0,59	0,63
16	I(mA)	75	60	55	40	30	16	8	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,25	0,25	0,30	0,35	0,40	0,46	0,50
17	I(mA)	37	26	20	14	10	5	2	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,05	0,13	0,16	0,26	0,37	0,45	0,50
18	I(mA)	62	52	43	34	21	12	4	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,23	0,35	0,40	0,46	0,58	0,64	0,70
19	I(mA)	68	59	40	38	26	14	9	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,35	0,40	0,45	0,56	0,64	0,78	0,81
20	I(mA)	48	36	28	15	9	5	2	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,08	0,16	0,24	0,30	0,38	0,46	0,52
21	I(mA)	54	46	35	24	15	10	4	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,32	0,45	0,50	0,54	0,64	0,68	0,75
22	I(mA)	56	46	32	28	14	8	2	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,15	0,24	0,30	0,35	0,48	0,56	0,62
23	I(mA)	58	46	32	27	17	9	4	0,00
	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,21	0,26	0,34	0,47	0,56	0,60	0,65

Вариант №	Результаты титрования								
	I(mA)	53	45	34	28	16	10	5	0,00
24	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,18	0,28	0,34	0,42	0,51	0,62	0,67
	I(mA)	69	58	42	37	29	13	8	0,00
25	V, см <sup>3</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,10	0,20	0,35	0,40	0,45	0,52	0,59
	I(mA)	58	46	39	26	14	7	2	0,00

## 12 Проверка нормальности распределения результатов химического анализа

Нормальное распределение результатов анализа и случайных погрешностей является необходимым условием полной аттестации аналитических методик. Аналитик-исследователь, предлагающий новую методику количественного определения, обязан аттестовать ее, указав на то, в какой мере характер распределения случайных погрешностей данной методики близок к нормальному распределению. Рассмотрим два способа оценки характера распределения.

**Способ 1.** Оценивают путем вычисления особых параметров выборочной совокупности результатов анализа, носящих название «асимметрия»  $A$ , и «эксцесс»  $E$ , а также дисперсии этих величин. Порядок вычислений этим методом рассмотрим на примере.

**Пример.** Группа студентов из 20 человек провела анализ воздуха хроматографическим методом на содержание азота. Для дальнейшего расчета были отобраны 100 результатов. Их ответы в порядке увеличения найденного содержания азота представлены ниже. ( $V$ , % - объемная доля азота в процентах,  $m_i$  – число совпадающих результатов).

V,%	$m_i$	V,%	$m_i$	V,%	$m_i$	V,%	$m_i$
79,20	1	79,60	2	80,05	5	80,45	3
79,25	1	79,65	3	80,10	5	80,50	3
79,30	1	79,70	3	80,15	6	80,55	2
79,35	1	79,80	7	80,20	4	80,60	2
79,40	2	79,85	5	80,25	4	80,65	3

79,45	2	79,90	4	80,30	5	80,70	1
79,50	2	79,95	3	80,35	4	80,75	2
79,55	3	80,00	6	80,40	3	80,80	1

Для удобства дальнейших вычислений составим таблицу.

**Таблица 12 - Результаты промежуточных вычислений**

$V_i, \%$	$m_i$	$V_i \cdot m_i$	$\sum (V_i - \bar{V})^2 \cdot m_i$	$\sum (V_i - \bar{V})^3 \cdot m_i$	$\sum (V_i - \bar{V})^4 \cdot m_i$
1	2	3	4	5	6
$V_1$	$m_1$	$V_1 m_1$	$(V_1 - \bar{V})^2 m_1$	$(V_1 - \bar{V})^3 m_1$	$(V_1 - \bar{V})^4 m_1$
$V_2$	$m_2$	$V_2 m_2$	$(V_2 - \bar{V})^2 m_2$	$(V_2 - \bar{V})^3 m_2$	$(V_2 - \bar{V})^4 m_2$
$V_3$	$m_3$	$V_3 m_3$	$(V_3 - \bar{V})^2 m_3$	$(V_3 - \bar{V})^3 m_3$	$(V_3 - \bar{V})^4 m_3$
$V_4$	$m_4$	$V_4 m_4$	$(V_4 - \bar{V})^2 m_4$	$(V_4 - \bar{V})^3 m_4$	$(V_4 - \bar{V})^4 m_4$
$V_5$		$V_5 m_5$	$(V_5 - \bar{V})^2 m_5$	$(V_5 - \bar{V})^3 m_5$	$(V_5 - \bar{V})^4 m_5$
...	...	...	...	...	...
$V_{32}$	$m_{32}$	$V_{32} m_{32}$	$(V_{32} - \bar{V})^2 m_{32}$	$(V_{32} - \bar{V})^3 m_{32}$	$(V_{32} - \bar{V})^4 m_{32}$
	$\sum_{i=1}^k m_i = n$	$\sum V_i m_i$	$\sum (V_i - \bar{V})^2 \cdot m_i$	$\sum (V_i - \bar{V})^3 \cdot m_i$	$\sum (V_i - \bar{V})^4 \cdot m_i$

Примечание – К - число классов

По данным таблицы (колонки 2 и 3) вычисляют среднее значение результата

$$\bar{V} = \frac{\sum V_i m_i}{n}$$

Асимметрию вычисляют по формуле

$$A = \frac{1}{nS^3} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3 m_i$$

Экцесс вычисляют по формуле

$$E = \frac{1}{nS^4} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4 m_i - 3$$

*Стандартное отклонение*

$$S = \sqrt{\frac{\sum (V_i - \bar{V})^2 m_i}{n - 1}}$$

Дисперсии величин ( $A$ ) и ( $E$ ), которые являются функциями от кратности анализа, вычисляются по формулам:

$$D(A) = (6(n-1))/((n+1)(n+3))$$

$$D(E) = (24(n-2)(n-3))/((n+1)^2(n+3)(n+5))$$

Далее эти величины сопоставляют с помощью *критерия согласия* и смотрят, приводит ли данная методика к нормальному распределению результатов анализа. Критерий согласия формулируется следующим образом: если выборочная асимметрия и эксцесс удовлетворяют неравенствам:

$$|A| \leq 3 \cdot \sqrt{D(A)}; \quad |E| \leq 5 \cdot \sqrt{D(E)},$$

то наблюдаемое распределение можно считать нормальным.

**Оценку такого типа применяют обычно к выборке с  $n < 20$ .**

**Способ 2.** Менее строгий, но более наглядный способ оценки характера распределения состоит в построении так называемых гистограмм – плоских фигур, отражающих вероятность распределения случайных величин по отдельным группам значений.

Для построения гистограммы (график распределения ошибок) все результаты анализа разбивают на классы так, чтобы каждый класс объединял результаты анализа на интервале шириной 0,10 или 0,15 или 0,20 % и подсчитывают заселенность каждого класса, затем  $m_i/n$  – частоту попадания результатов в  $i$  – й класс (общее количество результатов,  $n=100$ ).

Класс	$m_i$	$m_i/n = m_i/100$	Класс	$m_i$	$m_i/n = m_i/100$
$79,20 < V \leq 79,30$	3	0,03	$80,00 < V \leq 80,10$	10	0,10
$79,30 < V \leq 79,40$	3	0,03	$80,10 < V \leq 80,20$	10	0,10
$79,40 < V \leq 79,50$	4	0,04	$80,20 < V \leq 80,30$	9	0,09
$79,50 < V \leq 79,60$	5	0,05	$80,30 < V \leq 80,40$	7	0,07
$79,60 < V \leq 79,70$	6	0,06	$80,40 < V \leq 80,50$	6	0,06
$79,70 < V \leq 79,80$	7	0,07	$80,50 < V \leq 80,60$	4	0,04

$79,80 < V \leq 79,90$	9	0,09	$80,60 < V \leq 80,70$	4	0,04
$79,90 < V \leq 80,00$	9	0,09	$80,70 < V \leq 80,80$	3	0,03

Затем строят гистограмму из прямоугольников. Основанием каждого прямоугольника является соответствующий интервал концентраций, высотой – относительная частота наблюдаемых результатов (концентраций) Площадь прямоугольника пропорциональна числу данных, приходящихся на этот интервал. Соединив между собой середины верхних оснований прямоугольников гистограмм, получим график относительных частот.

Анализ гистограммы показывает, что огибающая ее кривая имеет вид, характерный для кривой нормального распределения.



## ★ Контрольное задание № 8

Группа студентов из 20 человек провела анализ воздуха хроматографическим методом на содержание компонента X (нечетные варианты O<sub>2</sub>, четные N<sub>2</sub>). Для дальнейшего расчета были отобраны 100 результатов.

Оценить характер распределения наблюдаемых результатов анализа по **способу 1 или 2**.

**Таблица 13** - Исходные данные контрольного задания № 8

№ варианта											
1		2		3		4		5		6	
V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$
18,80	1	78,80	1	18,00	1	78,00	1	18,10	1	78,05	1
18,90	1	78,90	1	18,05	1	78,10	1	18,20	1	78,10	1
19,00	1	79,00	1	18,10	1	78,20	1	18,30	1	78,15	1
19,10	1	79,10	1	18,15	1	78,30	1	18,40	1	78,20	1
19,20	2	79,20	2	18,20	2	78,40	2	18,50	2	78,25	2
19,30	2	79,30	2	18,25	2	78,50	2	18,60	2	78,30	2
19,40	4	79,40	4	18,30	4	78,60	4	18,70	4	78,35	4
19,50	3	79,50	3	18,35	3	78,70	3	18,80	3	78,40	3
19,60	1	79,60	1	18,40	1	78,80	1	18,90	1	78,45	1
19,70	3	79,70	3	18,45	3	78,90	3	19,00	3	78,50	3
19,80	4	79,80	4	18,50	4	79,00	4	19,10	4	78,55	4
19,90	4	79,90	4	18,55	4	79,10	4	19,20	4	78,60	4
20,00	5	80,00	5	18,60	5	79,20	5	19,30	5	78,65	5
20,10	4	80,10	4	18,65	4	79,30	4	19,40	4	78,70	4
20,20	3	80,20	3	18,70	3	79,40	3	19,50	3	78,75	3
20,30	6	80,30	6	18,75	6	79,50	6	19,60	6	78,80	6
20,40	5	80,40	5	18,80	5	79,60	5	19,70	5	78,85	5
20,50	5	80,50	5	18,85	5	79,70	5	19,80	5	78,90	5
20,60	6	80,60	6	18,90	6	79,80	6	19,90	6	78,95	6
20,70	4	80,70	4	18,95	4	79,90	4	20,00	4	79,00	4
20,80	4	80,80	4	19,00	4	80,00	4	20,10	4	79,05	4
20,90	5	80,90	5	19,05	5	80,10	5	20,20	5	79,10	5
21,00	4	81,00	4	19,10	4	80,20	4	20,30	4	79,15	4
21,10	3	81,10	3	19,15	3	80,30	3	20,40	3	79,20	3
21,20	3	81,20	3	19,20	3	80,40	3	20,50	3	79,25	3
21,30	3	81,30	3	19,25	3	80,50	3	20,60	3	79,30	3
21,40	2	81,40	2	19,30	2	80,60	2	20,70	2	79,35	2

21,50	2	81,50	2	19,35	2	80,70	2	20,80	2	79,40	2
21,60	3	81,60	3	19,40	3	80,80	3	20,90	3	79,45	3
21,70	1	81,70	1	19,45	1	80,90	1	21,00	1	79,50	1
21,80	2	81,80	2	19,50	2	81,00	2	21,10	2	79,55	2
21,90	3	81,90	3	19,55	3	81,10	3	21,20	3	79,60	3

Продолжение таблицы 13

№ варианта											
7		8		9		10		11		12	
V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$
19,00	1	78,50	1	19,00	1	78,40	1	20,00	1	79,00	1
19,05	1	78,55	1	19,10	1	78,50	1	20,10	1	79,10	1
19,10	1	78,60	1	19,20	1	78,60	1	20,20	1	79,20	1
19,15	1	78,65	1	19,30	1	78,70	1	20,30	1	79,30	1
19,20	2	78,70	2	19,40	2	78,80	2	20,40	2	79,40	2
19,25	2	78,75	2	19,50	2	78,90	2	20,50	2	79,50	2
19,30	4	78,80	4	19,60	4	79,00	4	20,60	4	79,60	4
19,35	3	78,85	3	19,70	3	79,10	3	20,70	3	79,70	3
19,40	1	78,90	1	19,80	1	79,20	1	20,80	1	79,80	1
19,45	3	78,95	3	19,90	3	79,30	3	20,90	3	79,90	3
19,50	4	79,00	4	20,00	4	79,40	4	21,00	4	80,00	4
19,55	4	79,05	4	20,10	4	79,50	4	21,10	4	80,10	4
19,60	5	79,10	5	20,20	5	79,60	5	21,20	5	80,20	5
19,65	4	79,15	4	20,30	4	79,70	4	21,30	4	80,30	4
19,70	3	79,20	3	20,40	3	79,80	3	21,40	3	80,40	3
19,75	6	79,25	6	20,50	6	79,90	6	21,50	6	80,50	6
19,80	5	79,30	5	20,60	5	80,00	5	21,60	5	80,60	5
19,85	5	79,35	5	20,70	5	80,10	5	21,70	5	80,70	5
19,90	6	79,40	6	20,80	6	80,20	6	21,80	6	80,80	6
19,95	4	79,45	4	20,90	4	80,30	4	21,90	4	80,90	4
20,00	4	79,50	4	21,00	4	80,40	4	22,00	4	81,00	4
20,05	5	79,55	5	21,10	5	80,50	5	22,10	5	81,10	5
20,10	4	79,60	4	21,20	4	80,60	4	22,20	4	81,20	4
20,15	3	79,65	3	21,30	3	80,70	3	22,30	3	81,30	3
20,20	3	79,70	3	21,40	3	80,80	3	22,40	3	81,40	3
20,25	3	79,75	3	21,50	3	80,90	3	22,50	3	81,50	3
20,30	2	79,80	2	21,60	2	81,00	2	22,60	2	81,60	2



20,35	2	79,85	2	21,70	2	81,10	2	22,70	2	81,70	2
20,40	3	79,90	3	21,80	3	81,20	3	22,80	3	81,80	3
20,45	1	79,95	1	21,90	1	81,30	1	22,90	1	81,90	1
20,50	2	80,00	2	22,00	2	81,40	2	23,00	2	82,00	2
20,55	3	80,05	3	22,10	3	81,50	3	23,10	3	82,10	3

Продолжение таблицы 13

№ варианта											
13		14		15		16		17		18	
V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$
17,90	1	79,50	1	17,85	1	79,45	1	19,30	1	78,55	1
18,00	1	79,55	1	17,90	1	79,55	1	19,35	1	78,65	1
18,10	1	79,60	1	17,95	1	79,65	1	19,40	1	78,75	1
18,20	1	79,65	1	18,00	1	79,75	1	19,45	1	78,85	1
18,30	2	79,70	2	18,05	2	79,85	2	19,50	2	78,95	2
18,40	2	79,75	2	18,10	2	79,95	2	19,55	2	79,05	2
18,50	4	79,80	4	18,15	4	80,05	4	19,60	4	79,15	4
18,60	3	79,85	3	18,20	3	80,15	3	19,65	3	79,25	3
18,70	1	79,90	1	18,25	1	80,25	1	19,70	1	79,35	1
18,80	3	79,95	3	18,30	3	80,35	3	19,75	3	79,45	3
18,90	4	80,00	4	18,35	4	80,45	4	19,80	4	79,55	4
19,00	4	80,05	4	18,40	4	80,55	4	19,85	4	79,65	4
19,10	5	80,10	5	18,45	5	80,65	5	19,90	5	79,75	5
19,20	4	80,15	4	18,50	4	80,75	4	19,95	4	79,85	4
19,30	3	80,20	3	18,55	3	80,85	3	20,00	3	79,95	3
19,40	6	80,25	6	18,60	6	80,95	6	20,05	6	80,05	6
19,50	5	80,30	5	18,65	5	81,05	5	20,10	5	80,15	5
19,60	5	80,35	5	18,70	5	81,15	5	20,15	5	80,25	5
19,70	6	80,40	6	18,75	6	81,25	6	20,20	6	80,35	6
19,80	4	80,45	4	18,80	4	81,35	4	20,25	4	80,45	4
19,90	4	80,50	4	18,85	4	81,45	4	20,30	4	80,55	4
20,00	5	80,55	5	18,90	5	81,55	5	20,35	5	80,65	5
20,10	4	80,60	4	18,95	4	81,65	4	20,40	4	80,75	4
20,20	3	80,65	3	19,00	3	81,75	3	20,45	3	80,85	3
20,30	3	80,70	3	19,05	3	81,85	3	20,50	3	80,95	3
20,40	3	80,75	3	19,10	3	81,95	3	20,55	3	81,05	3
20,50	2	80,80	2	19,15	2	82,05	2	20,60	2	81,15	2

20,60	2	80,85	2	19,20	2	82,15	2	20,65	2	81,25	2
20,70	3	80,90	3	19,25	3	82,25	3	20,70	3	81,35	3
20,80	1	80,95	1	19,30	1	82,35	1	20,75	1	81,45	1
20,90	2	81,00	2	19,35	2	82,45	2	20,80	2	81,55	2
21,00	3	81,05	3	19,40	3	82,55	3	20,85	3	81,65	3

### Продолжение таблицы 13

№ варианта													
19		20		21		22		23		24		25	
V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$	V, %	$m_i$
20,05	1	79,20	1	20,40	1	79,20	1	18,40	1	78,80	1	20,45	1
20,10	1	79,25	1	20,45	1	79,30	1	18,50	1	78,90	1	20,50	1
20,15	1	79,30	1	20,50	1	79,40	1	18,60	1	79,00	1	20,55	1
20,20	1	79,40	1	20,55	1	79,50	1	18,70	1	79,10	1	20,60	1
20,25	2	79,45	2	20,60	2	79,60	2	18,80	2	79,20	2	20,65	2
20,30	2	79,50	2	20,65	2	79,70	2	18,90	2	79,30	2	20,70	2
20,35	4	79,55	4	20,70	4	79,80	4	19,00	4	79,40	4	20,75	4
20,40	3	79,60	3	20,75	3	79,90	3	19,10	3	79,50	3	20,80	3
20,45	1	79,65	1	20,80	1	80,00	1	19,20	1	79,60	1	20,85	1
20,50	3	79,70	3	20,85	3	80,10	3	19,30	3	79,70	3	20,90	3
20,55	4	79,75	4	20,90	4	80,20	4	19,40	4	79,80	4	20,95	4
20,60	4	79,80	4	20,95	4	80,30	4	19,50	4	79,90	4	21,00	4
20,65	5	79,85	5	21,00	5	80,40	5	19,60	5	80,00	5	21,05	5
20,70	4	79,90	4	21,05	4	80,50	4	19,70	4	80,10	4	21,10	4
20,75	3	79,95	3	21,10	3	80,60	3	19,80	3	80,20	3	21,15	3
20,80	6	80,00	6	21,15	6	80,70	6	19,90	6	80,30	6	21,20	6
20,85	5	80,05	5	21,20	5	80,80	5	20,00	5	80,40	5	21,25	5
20,90	5	80,10	5	21,25	5	80,90	5	20,10	5	80,50	5	21,30	5
20,95	6	80,15	6	21,30	6	81,00	6	20,20	6	80,60	6	21,35	6
21,00	4	80,20	4	21,35	4	81,10	4	20,30	4	80,70	4	21,40	4
21,05	4	80,25	4	21,40	4	81,20	4	20,40	4	80,80	4	21,45	4
21,10	5	80,30	5	21,45	5	81,30	5	20,50	5	80,90	5	21,50	5
21,15	4	80,35	4	21,50	4	81,40	4	20,60	4	81,00	4	21,55	4
21,20	3	80,40	3	21,55	3	81,50	3	20,70	3	81,10	3	21,60	3
21,25	3	80,45	3	21,60	3	81,60	3	20,80	3	81,20	3	21,65	3
21,30	3	80,50	3	21,65	3	81,70	3	20,90	3	81,30	3	21,70	3
21,35	2	80,55	2	21,70	2	81,80	2	21,00	2	81,40	2	21,75	2
21,40	2	80,60	2	21,75	2	81,90	2	21,10	2	81,50	2	21,80	2
21,45	3	80,65	3	21,80	3	82,00	3	21,20	3	81,60	3	21,85	3
21,50	1	80,70	1	21,85	1	82,10	1	21,30	1	81,70	1	21,90	1
21,55	2	80,75	2	21,90	2	82,20	2	21,40	2	81,80	2	21,95	2

21,60	3	80,80	3	21,95	3	82,30	3	21,50	3	81,90	3	22,00	3
-------	---	-------	---	-------	---	-------	---	-------	---	-------	---	-------	---

## Приложения

**Приложение 1** - Критические значения  $Q$  – критерия для различной доверительной вероятности  $P$  числа измерений  $n$

n	P		
	0.90	0.95	0.99
3	0.89	0.94	0.99
4	0.68	0.77	0.89
5	0.56	0.64	0.76
6	0.48	0.56	0.70
7	0.43	0.51	0.64
8	0.48	0.55	0.68
9	0.44	0.51	0.64
10	0.41	0.48	0.60

**Приложение 2** - Значения критерия Фишера ( $F$  – критерия) для уровня значимости  $\alpha=0,05$  (или доверительной вероятности  $P=0,95$ )

$f_1$  – число степеней свободы большей дисперсии,  $f_2$  – число степеней свободы меньшей дисперсии

$f_2$	$f_1$										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	161	200	216	225	230	234	238	239	241	242	246
2	18,5	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,43
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,70
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,86
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,62
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,94
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,51
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,22
9	5,12	4,26	3,86	3,66	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,01
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,85

11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,72
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,62
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,53
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,46
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,40
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,35
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,31
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,27
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,23
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,20

**Приложение 3 - Критические значения коэффициента Стьюдента (t – критерия) для различной доверительной вероятности Р и числа степеней свободы f**

f	P							
	0,80	0,90	0,95	0,98	0,99	0,995	0,998	0,999
1	3,0770	6,3130	12,7060	31,820	63,656	127,656	318,306	636,619
2	1,8850	2,9200	4,3020	6,964	9,924	14,089	22,327	31,599
3	1,6377	2,35340	3,182	4,540	9,840	7,458	10,214	12,924
4	1,5332	2,13180	2,776	3,746	4,604	5,597	7,173	8,610
5	1,4759	2,01500	2,570	3,649	4,0321	4,773	5,893	6,863
6	1,4390	1,943	2,4460	3,1420	3,7070	4,316	5,2070	5,958
7	1,4149	1,8946	2,3646	2,998	3,4995	4,2293	4,785	5,4079
8	1,3968	1,8596	2,3060	2,8965	3,3554	3,832	4,5008	5,0413
9	1,3830	1,8331	2,2622	2,8214	3,2998	3,6897	4,2968	4,780
10	1,3720	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	3,5814	4,1437	4,5869
11	1,363	1,795	2,201	2,718	3,105	3,496	4,024	4,437
12	1,3562	1,7823	2,1788	2,6810	3,0845	3,4284	3,929	4,178
13	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,1123	3,3725	3,852	4,220
14	1,3450	1,7613	2,1448	2,6245	2,976	3,3257	3,787	4,140
15	1,3406	1,7530	2,1314	2,6025	2,9467	3,2860	3,732	4,072
16	1,3360	1,7450	2,1190	2,5830	2,9200	3,2520	3,6860	4,0150
17	1,3334	1,7396	2,1098	2,5668	2,8982	3,2224	3,6458	3,965
18	1,3304	1,7341	2,1009	2,5514	2,8784	3,1966	3,6105	3,9216
19	1,3277	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609	3,1737	3,5794	3,8834
20	1,3235	1,7247	2,08600	2,5280	2,8453	3,1534	3,5518	3,8495
21	1,3230	1,7200	2,0790	2,5170	2,8310	3,1350	3,5270	3,8190
22	1,3212	1,7117	2,0739	2,5083	2,8188	3,1188	3,5050	3,7921
23	1,3195	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073	3,1040	3,4850	3,7676
24	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,7969	3,0905	3,4668	3,7454

25	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,0782	3,4502	3,7251
26	1,315	1,705	2,059	2,478	2,778	3,0660	3,4360	3,7060
27	1,3137	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707	3,0565	3,4210	3,6896

## СОДЕРЖАНИЕ

1	Общие указания	3
2	Вопросы для самоконтроля	4
3	Рекомендуемая литература	5
4	Основные подходы к классификации погрешностей,	6
5	Аналитические характеристики	8
	Контрольное задание № 1	17
6	Тесты статистической значимости	18
	Контрольное задание № 2	20
7	Представление аналитических данных. Значащие цифры	20
	Контрольное задание № 3	24
8	Распространение погрешностей	26
	Контрольное задание № 4	28
9	Линейный метод наименьших квадратов	30
	Контрольное задание № 5	34
10	Предел обнаружения и нижняя граница определяемой концентрации	35
	Контрольное задание № 6	38
11	Линейная корреляция и коэффициент корреляции	38
	Контрольное задание № 7	41
12	Проверка нормальности распределения результатов химического анализа	43
	Контрольное задание № 8	46

**Учебное издание**

**Ахметова Танзиля Имамовна**  
кандидат химических наук

**Кожевникова Ирина Владимировна**  
старший преподаватель

## **СТАТИСТИКА В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ  
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

Корректор Габдурахимова Т.М.  
Худ.редактор Федорова Л.Г.

Сдано в набор 14.03.2014  
Подписано в печать 20.03.2014

Бумага писчая. Гарнитура Таймс.  
Усл.печ.л. 3,4. Тираж 100.  
Заказ №12.

НХТИ (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,  
г. Нижнекамск, 423570, ул.30 лет Победы, д.5а.