

**Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Дніпропетровський національний університет
ім. Олеся Гончара**

Кафедра аналітичної хімії

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО СТАТИСТИЧНОЇ ОБРОБКИ
РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ
В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ**

**Дніпропетровськ
РВВ ДНУ
2012**

Уміщено методичні вказівки до статистичної обробки результатів експерименту в аналітичній хімії. Розглянуто питання застосування статистики під час проведення науково-дослідних експериментальних робіт та подання їх результатів.

Для студентів хімічного факультету ДНУ.

Темплан 2012, поз. 46

**Методичні вказівки до статистичної обробки
результатів експерименту
в аналітичній хімії**

Укладачі: д-р хім. наук, проф. Ф. О. Чмиленко
канд. хім. наук, доц. Н.М. Смітюк
канд. хім. наук, доц. Т. С. Чмиленко

Редактор О.В. Бец
Техредактор Л.П. Замятіна
Коректор Т.А. Белиба

Підписано до друку 21.06.12. Формат 60×84/16. Папір друкарський. Друк плоский. Ум. друк. арк. 1,6. Ум. фарбовідб. 1,6. Обл.-вид. арк. 1,8. Тираж 300 пр. Зам. №

РВВ ДНУ, просп. Гагаріна, 72, м. Дніпропетровськ, 49010.
Друкарня ДНУ, вул. Наукова, 5, м. Дніпропетровськ, 49050

ВСТУП

Одна з основних сфер застосування математичної статистики – це дослідження, пов'язані з аналізом речовини. Кожна нова сфера застосування математичної статистики потребує свого особливого методичного підходу. Досвід, отриманий у ході статистичних досліджень в одній галузі, не можна механічно переносити на сусідні, навіть близькі сфери. Наприклад, математична теорія похибок, розроблена на основі завдань метрології та геодезії, не може бути без істотного видозмінення перенесена в аналітичну хімію. Тому поряд із науковою літературою загального характеру з математичної статистики з'явилася потреба в спеціалізованих довідниках, розрахованих на працівників цієї вузької галузі.

Застосування математичної статистики в межах якої-небудь однієї наукової дисципліни завжди пов'язане з поглибленим опрацюванням певних її аспектів. У лабораторних роботах, зокрема під час аналізу речовини математичну статистику застосовують переважно для згортання та аналізу експериментального матеріалу методами, що ґрунтуються на теорії ймовірностей. Це зумовлено тим, що в дослідних роботах доводиться мати справу з дією і взаємодією великої кількості факторів, які важко обліковувати, тому проведення однієї серії експериментів зазвичай не дає можливості виявити наявні фізичні закономірності. Ці закономірності можуть бути виявлені тільки в разі порівняння результатів досліджень різних об'єктів, виконаних у різних умовах і різних лабораторіях. Таке порівняння стає можливе тільки в тому випадку, якщо результати досліджень за допомогою математичної статистики подано в компактній формі, зручній для зберігання, передачі та подальшої обробки. Згортання інформації полягає, наприклад, у тому, що за допомогою апарату математичної статистики всю інформацію про точність аналітичного методу можна подати у вигляді функції (закону) розподілу помилок цього методу з певними параметрами розподілів: дисперсією або середнім квадратичним відхиленням і математичним сподіванням.

В аналітичній роботі часто доводиться обмежуватися порівняно невеликою кількістю визначень. Цю невелику кількість спостережень можна розглядати як випадкову вибірку з деякої гіпотетично нескінченної кількості – генеральної сукупності, яка служить математичною моделлю реально спостережуваних величин. Завдання згортання інформації з математичного погляду можна звести в цьому випадку до визначення за вибіркою деяких величин (вибіркової дисперсії й середнього арифметичного значення випадкової величини), що є оцінкою невідомих параметрів (відповідно дисперсії та математичного сподівання) функції розподілу цієї генеральної сукупності. У разі оцінювання параметрів генеральної сукупності за вибіркою має місце відомий елемент невизначеності, який можна розрахувати методами математичної статистики. Сучасна математична статистика дає можливість оцінювати параметри генеральних сукупностей і встановлювати для них довірчі межі навіть за досить малими вибірками, у деяких випадках – усього за двома вимірами. Але при цьому чим менший експериментальний матеріал, тим менш точно може бути здійснена оцінка параметрів генеральної

сукупності за їх вибіркоvim значенням. Таким чином, математична статистика, з одного боку, дає можливість компактним чином подати результати експерименту, а з іншого – дозволяє кількісно оцінити той елемент сумніву, який супроводжує кожний експеримент за малої кількості дослідів.

1. ПОДАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Зазвичай метою кількісного хімічного аналізу є встановлення концентрації C визначуваної речовини (аналіту) в зразку. Це можливо, якщо аналіт розподілений за зразком гомогенно, як, наприклад, у водному розчині. Якщо аналіт розподілений за зразком негетогенно, то визначають його вміст N , значення, віднесене або до маси зразка, або до його об'єму, або до площі поверхні. Визначення можна проводити як за допомогою будь-яких приладів (інструментальні методи аналізу), так і без них (хімічні методи аналізу). У ході аналізу вимірюють аналітичний сигнал y (сила струму, напруга, оптична густина, доданий до аналізованого розчину об'єм титранту, що зумовив зміну забарвлення індикатора в процесі титрування, і т. д.), зв'язаний із концентрацією або вмістом аналіту в зразку функціональною залежністю

$$y = f(x) + \epsilon_x. \quad (1)$$

У формулі (1) x дорівнює C або N ; функція ϵ_x описує структуру похибки і включає як функцію, пов'язану з використанням вимірювального приладу $\epsilon_{\text{пр}}$, так і функцію розподілу випадкової похибки. Функцію $\epsilon_{\text{пр}}$ можна визначити в разі проведення холостого досліду, тобто у випадку аналітичного сигналу від зразка, що відрізняється від досліджуваного тільки відсутністю аналіту.

Наявність випадкової похибки призводить до того, що дані, отримані в ході проведення паралельних вимірів (кілька вимірів величини аналітичного сигналу для одного й того ж зразка), як правило, різняться між собою. Заздалегідь передбачити значення випадкової похибки неможливо.

Функція $f(x)$, називана математичною моделлю, у деяких випадках може бути визначена наперед із відомих хімічних або фізичних законів. Під час виконання лабораторного практикуму вона відома й має бути подана в тексті опису виконуваної роботи. Функції $f(x)$ та ϵ_x ніяк не пов'язані між собою.

Типовий графік залежності функції відгуку y (наприклад, оптичної густини A) від концентрації аналіту C в пробі наведено на рис. 1. Такий графік називають калібрувальним або градуювальним. Він дозволяє перерахувати значення аналітичного сигналу в значення концентрації.

Отримані під час проведення аналізу вихідні експериментальні дані необхідно подати у вигляді таблиці або графіка. Дані, наведені у вигляді таблиці використовують, коли потрібна їх подальша обробка (табл. 1). У вигляді таблиці, яка підсумовує результати статистичного аналізу експериментальних даних, зручно подавати остаточні результати роботи.

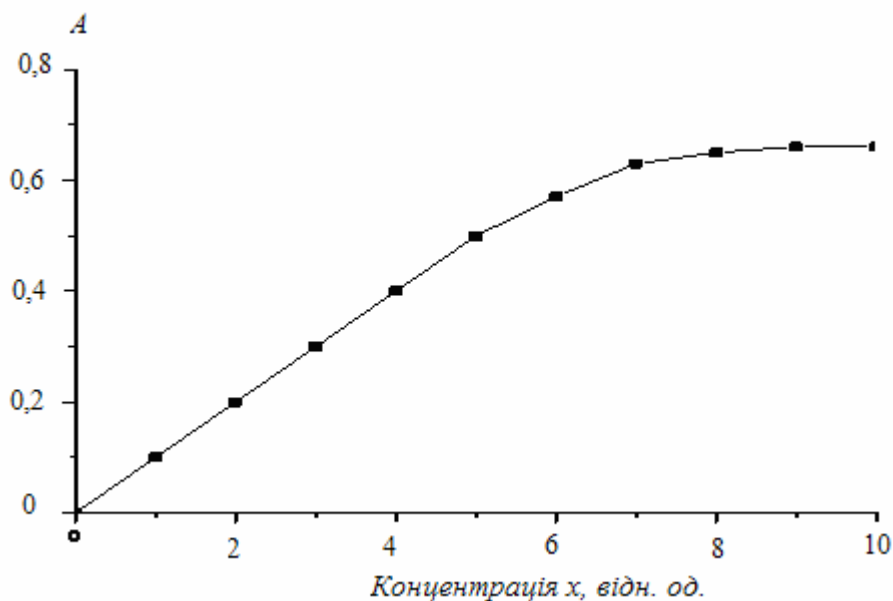


Рис. 1. Графік залежності оптичної густини (для заданої довжини хвилі) від концентрації аналіту в пробі

У разі використання таблиці необхідно в правій частині аркуша над таблицею вказати її номер, а в наступному рядку вказати назву, яка повинна бути вирівняна по центру рядка.

Таблиця 1. Зразок оформлення експериментальних даних

Номер серії	Результати визначення	Кількість варіант у кожній серії вимірів	Середнє арифметичне для кожної серії вимірів	Стандартне відхилення
1	x_{11} x_{12} x_{13} ... x_{1n_1}	n_1	\bar{X}_1	s_1
2	x_{21} x_{22} x_{23} ... x_{2n_2}	n_2	\bar{X}_2	s_2
...
k	x_{k1} x_{k2} x_{k3} ... x_{kn_k}	n_k	\bar{X}_k	s_k

У кожному стовпці таблиці містяться дані, отримані в ході однієї серії експерименту. Під серією розуміють низку вимірних величин, які з погляду статистики еквівалентні одна одній, тобто результати, отримані одним методом і в одних умовах.

Приклад 1. Під час стандартизації 10 мл 0,1 М розчину нітратної кислоти 0,1 М розчином NaOH група студентів отримала деякі експериментальні дані. Подати їх у вигляді таблиці (наприклад, табл. 2).

Таблиця 2. Визначення загальної лужності природної води методом ацидометрії

K	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	n_8
V_1 , мл	9.7	9.7	9.7	9.5	9.7	9.6	9.3	9.7
V_2 , мл	9.8	9.7	9.7	9.8	9.7	9.7	9.7	9.8
V_3 , мл	9.8	9.8	9.8	9.0	9.9	10.0	10.1	9.8
n_k	3	3	3	3	3	3	3	3
\bar{X}_k	9.77	9.73	9.73	9.77	9.77	9.77	9.70	9.77
s_k	0.06	0.06	0.06	0.25	0.12	0.21	0.40	0.06

Якщо проведено виміри тільки для однієї групи даних, то в таблиці рядки можна поміняти місцями зі стовпцями (табл. 3).

Таблиця 3. Подання результатів експерименту

Експериментальні дані				Кількість вимірів	Середнє арифметичне	Стандартне відхилення
x_1	x_2	...	x_n	n	\bar{X}	s

Заповнюючи таблицю, необхідно дотримуватися таких правил:

- експериментальні дані необхідно розташовувати в порядку зростання або зменшення;

- усі рядки (ліворуч) та стовпці (зверху) повинні мати назву й містити відомості про розмірності наведених величин (доцільно використовувати систему СІ);

- у сучасній науковій літературі прийнято цифри в десятковому дробі розділяти крапкою, а не комою;

- точність наведених у таблиці розрахункових величин не повинна перевищувати точності вихідних експериментальних даних.

Точність подання результатів відзначається кількістю значущих цифр. *Значущими* називають усі достовірні цифри та першу недостовірну, тобто всі результати необхідно округляти до першої недостовірної цифри. Для оцінки недостовірності результатів аналітичних визначень необхідно враховувати реальні можливості методу або методики, застосованих у ході проведення експерименту. Статистичним критерієм може служити, наприклад, стандартне відхилення або довірчий інтервал. У разі відсутності таких відомостей беруть недостовірність +1 в останній значущій цифрі. Наприклад, у випадку титрування

першою недостовірною цифрою буде $1/4$ ціни поділки бюретки. Якщо за першою недостовірною цифрою йде цифра «5» або більша, то округлюють у бік більшого значення першої недостовірної цифри, якщо ні, то її не змінюють.

Якщо за першою недостовірною цифрою йде цифра «5», округлюють у бік найближчого парного числа. Наприклад, число 20.354 слід округлити до 20.35, а число 20.356 – до 20.35. Рекомендують округляти кінцевий результат після виконання всіх арифметичних дій.

Нуль у числах може бути значущий і незначущий. Нулі, що стоять на початку числа, завжди незначущі й служать лише для зазначення місця крапки в десятковому дробі. Наприклад, число 0.007 містить лише одну значущу цифру. Нулі, які стоять між цифрами, завжди значущі. Так, у числі 0.102 три значущі цифри. Нулі в кінці числа можуть бути значущі та незначущі. Нулі, що стоять після крапки в десятковому дробі, вважають значущими. Наприклад, у числі 6000.0 п'ять значущих цифр. Нулі в кінці цілого числа можуть бути значущі, а можуть просто вказувати порядок величини. Так, у числі 500 значущих цифр може бути: одна (5), дві (5 і 0), три (5, 0 і 0). Щоб уникнути невизначеності, доцільно в таких випадках подавати число в нормальному вигляді, тобто у вигляді добутку: $n \cdot 10^m$, де n – число, що містить тільки значущі цифри; m – показник степеня для подання цього числа в нормальному вигляді. Наприклад, якщо в числі 500 одна значуща цифра, його слід подати як $5 \cdot 10^2$, якщо дві значущі цифри – $5.0 \cdot 10^2$, якщо три значущі цифри – $5.00 \cdot 10^2$.

Додавання і віднімання. Значущість суми або різниці зумовлена значущістю числа з найменшою кількістю десяткових знаків. Наприклад, у випадку додавання чисел 28.3, 5 і 0.46 значущість зумовлена недостовірністю числа 5, отже, суму чисел 33.76 слід округлити до 34.

Числа, що містять степені, перетворюють, зводячи показники степенів доданків до найбільшого. Наприклад, у разі додавання чисел $2 \cdot 10^{-4}$, $6.0 \cdot 10^{-2}$ і $2.5 \cdot 10^{-3}$ їх треба подати таким чином: $0.02 \cdot 10^{-2}$, $6.0 \cdot 10^{-2}$ і $0.25 \cdot 10^{-2}$. Згідно з правилом значущості суми чисел отримуємо $6.3 \cdot 10^{-2}$, оскільки значущість суми зумовлена значущістю числа $6.0 \cdot 10^{-2}$, що має найменшу кількість десяткових знаків.

Множення і ділення. Для оцінки значущості добутку (або частки) зазвичай застосовують таке правило: значущість добутку (або частки) зумовлена значущістю співмножника з найменшою кількістю значущих цифр. Наприклад, перемножування чисел 2.7 і 3.45 дає добуток, що містить дві значущі цифри, а саме 9.3.

Піднесення до степеня. У разі піднесення числа до степеня відносна недостовірність результату збільшується в кількість разів, яка дорівнює степеню. Наприклад, у випадку піднесення до квадрата вона подвоюється.

Добуття квадратного кореня. Відносна недостовірність результату добуття кореня вдвічі менша відносної недостовірності підкореневого числа, тому в деяких випадках після добуття кореня кількість значущих цифр збільшується. Наприклад, $\sqrt{2} = 1.414$, відносні недостовірності числа 2.00 і результату добуття кореня дорівнюють $1 \cdot 10^{-2}$ і 0.005 відповідно, отже, невизначеність – у третьому знаку після крапки.

Логарифмування. У випадку логарифмування кількість значущих цифр у мантисі дорівнює кількості цифр, яку містив нестепеневий член числа. Характеристика логарифма не входить до значущих цифр, оскільки вона вказує лише на порядок логарифмованого числа. Наприклад, $\lg 0.1 \cdot 10^{-2} = -3.0$; $\lg 0.10 \cdot 10^{-2} = -3.00$; $\lg 0.1 = -1.0$. Абсолютна недостовірність логарифма приблизно у 2.5 разу менша відносної недостовірності числа під логарифмом. Наприклад, якщо логарифм відомий із точністю $1 \cdot 10^{-3}$, відносна похибка логарифмованої величини складає не менше ніж $2.5 \cdot 10^{-3}$. У випадку обчислення антилогарифмів кількість значущих цифр зменшується; наприклад, $\text{antlg } 10.23 = 1.7 \cdot 10^{10}$.

Якщо вигляд функціональної залежності аналітичного сигналу від концентрації аналіту в пробі описано рівнянням (1), то разом із таблицею експериментальні дані необхідно подавати і у вигляді графіка. Це дозволить зробити попередні висновки про наявність грубих помилок і можливий вигляд функціональної залежності аналітичного сигналу від концентрації аналіту в пробі.

Під час оформлення графіка необхідно дотримуватися таких правил:

- підпис до рисунка разом із порядковим номером слід ставити під рисунком;
- рисунок із підписом повинен займати половину сторінки формату А4;
- рисунки бажано розташовувати внизу або вгорі сторінки, поруч із місцем їх першого згадування;

- у підписі до рисунка треба вказувати всі дані, пов'язані з умовами проведення експерименту, які не відображені в тексті звіту;

- усі осі координат повинні мати позначення, а також розмірність (бажано в системі СІ);

- числа біля осей координат мають змінюватися на однакову кількість одиниць (як правило, кратну 0.1, 1, 2, 5 або 10);

- якщо передбачено, що за відсутності аналіту аналітичний сигнал дорівнює нулю, то графік необхідно проводити з нуля, у противному разі графік проводять із першої експериментальної точки з мінімальною концентрацією аналіту;

- числа біля осей координат повинні відповідати цифрам із першого десятка, помноженим на 10 у степені -1, або 0, або 1. Якщо числа відрізняються від зазначених, то після нумерації осі цифрами з першого десятка вказують відповідний степінь у вигляді $R \cdot 10^p$, або $R \cdot 10^{-p}$, де R – ціле число; p – показник степеня, а далі – розмірність. Наприклад, якщо вимірюваний діапазон концентрацій змінюється від 0 до 0.001 моль/л, то біля осі необхідно вказати **0, 1, ..., 10 $C \cdot 10^4$, моль/л** або **0, 1, ..., 10 $C \cdot 10^{-4}$ моль/л**;

- якщо досліджуваний діапазон концентрацій становить кілька порядків, то для нумерації осі використовують логарифмічну шкалу, а далі вказують **$\lg C$, моль/л**. Наприклад, якщо виміри проводили для концентрації $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то нумерація осі має вигляд **-6, -5, -4, -3 $\lg C$, моль/л**;

- якщо на рисунку наведено кілька графіків, то всі вони мають бути позначені цифрами або буквами, а підпис під рисунком повинен містити інформацію про відмінність цих графіків.

Залежно від виду експериментальної роботи вона може містити дані, наведені як у вигляді таблиць, так і у вигляді графіків.

2. ПОХИБКИ ВИМІРІВ

Під час проведення хімічного експерименту виникають похибки результатів вимірів різної природи.

Похибка виміру - відхилення результатів виміру від справжнього значення вимірюваної величини. Похибка виникає через недосконалість процесу виміру.

Конкретні причини й характер прояву похибок дуже різноманітні. Відповідно їх класифікують за багатьма критеріями.

За **способом вираження** виділяють абсолютні та відносні похибки.

Абсолютна похибка виміру – похибка виміру, виражена в одиницях вимірюваної величини.

Відносна похибка виміру – відношення абсолютної похибки до справжнього значення вимірюваної величини.

За **характером прояву** розрізняють систематичні та випадкові похибки.

Систематична похибка виміру – це похибка виміру, що залишається постійною або закономірно змінюється за повторних вимірів однієї й тієї ж фізичної величини. Залежно від характеру зміни систематичні похибки поділяють на постійні, пропорційні і змінювані за складним законом.

Постійні похибки тривалий час зберігають своє значення, зокрема впродовж усього періоду виконання вимірів. Вони зустрічаються найчастіше. Прикладом такого виду систематичної похибки може бути стале, відмінне від нуля значення холостого досліду.

Пропорційні похибки змінюються пропорційно значенню вимірюваної величини.

Періодичні похибки – це періодична функція часу або функція переміщення показника вимірювального приладу.

Похибки, змінювані за складним законом, є результат спільної дії декількох систематичних похибок.

Залежно від причин виникнення систематичні похибки поділяють на інструментальні, похибки методу вимірів, суб'єктивні, похибки, пов'язані з недотриманням установлених умов вимірів.

Інструментальні (апаратурні) похибки вимірів обумовлені похибками використуваних засобів виміру. Вони виникають унаслідок зносу деталей і приладу в цілому, зайвого тертя в механізмі приладу, неточного нанесення штрихів у процесі калібрування, через невідповідність дійсного й номінального значень міри і т. д. Останніми роками до цього виду похибок стали відносити також і випадкову складову похибки, властиву засобу виміру.

Похибки методу вимірів (теоретичні) обумовлені недосконалістю застосовуваного методу вимірів. Вони становлять наслідок спрощених уявлень про явища й ефекти, що лежать в основі вимірів.

Суб'єктивні похибки вимірів (особисті, особиста різниця) зумовлені індивідуальними особливостями аналітика.

Похибки вимірів, пов'язані із зміною умов вимірів, виникають унаслідок неврахованого або недостатньо врахованого впливу тієї чи іншої величини (температура, тиск, вологість повітря, напруженість магнітного поля, вібрації та ін.), неправильного встановлення засобів вимірів тощо.

Випадкова похибка виміру – це похибка виміру, яка змінюється випадковим чином (за знаком і значенням) за повторних вимірів однієї й тієї ж величини. Випадкові похибки неминучі й неусувні, вони завжди наявні в результатах вимірів. Такі похибки спричиняють розсіяння числових значень вимірюваної величини (відмінність їх в останніх значущих цифрах) за багаторазового й досить точного її виміру за незмінних умов.

За **умовами виміру величини** виділяють статичні й динамічні похибки. *Статичні похибки* відповідають умовам статичних вимірів, *динамічні* – умовам динамічних вимірів. Залежно від умов вимірів розглядають також основні і додаткові похибки.

Крім того, виділяють **грубу похибку виміру** – ту, що істотно перевищує очікувану за певних умов.

3. ОБРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

В аналітичній хімії передбачено, що закон, який описує всі значення випадкової похибки, отримані для нескінченної кількості паралельних вимірів – це нормальний закон розподілу (рис. 2.). За кількості паралельних вимірів $n > 10$ доцільно перевірити це припущення.

Обробку експериментальних даних, отриманих у ході паралельних вимірів однієї й тієї ж концентрації аналіту в однакових умовах, проводять на основі статистичних гіпотез. Застосування статистичної гіпотези передбачає порівняння величин, розрахованих за певним рівнянням із використанням наявних експериментальних значень, із табличними даними. Якщо розраховане значення менше табличного, роблять висновок про правильність зробленого припущення, якщо більше, то його відкидають. Табличне значення встановлено для заданого рівня довірчої ймовірності й деякої кількості степенів вільності.

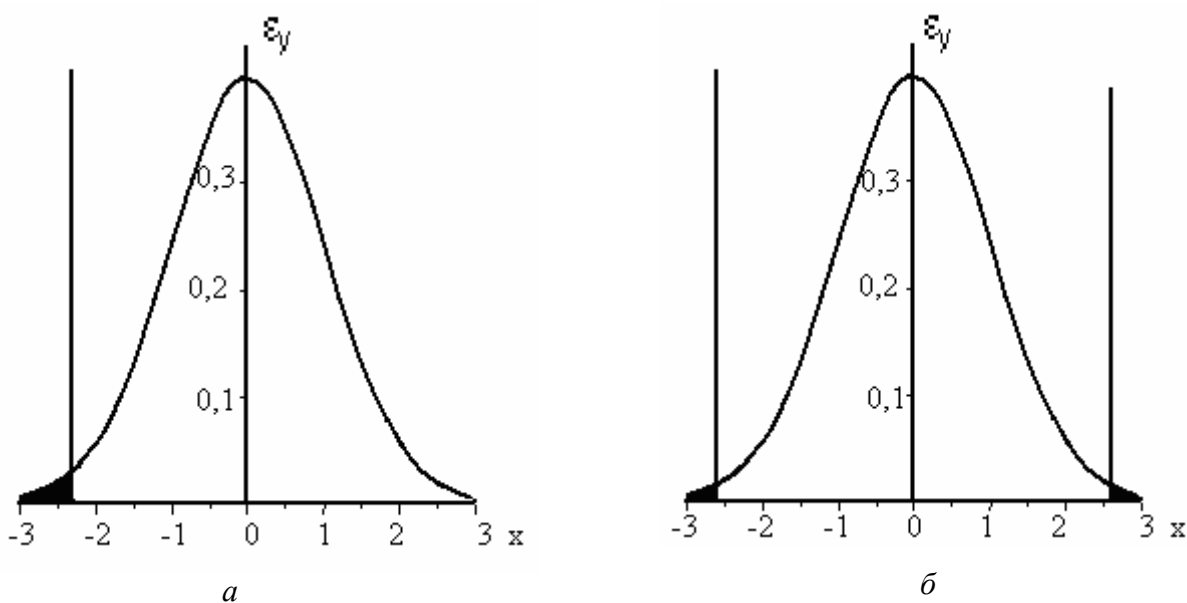


Рис. 2. Графічний вигляд нормального закону розподілу:
a – 95%-й квантиль для односторонньої межі; *б* – 95%-й інтерквантильний проміжок для двосторонньої межі

Для оцінювання величини розкиду експериментальних даних відносно центру застосовують квантильні оцінки ширини розподілу. Нормована площа під кривою, яка описує нормальний закон розподілу, дорівнює одиниці, оскільки відображає ймовірність настання всіх можливих подій. Цю площу можна розділити на частини вертикальними лініями, абсциси яких називають квантилями. Наприклад, вертикальна лінія на рис. 2, a – це 95%-й квантиль, оскільки площа під кривою зліва від неї становить 5% від усієї площі, а праворуч – 95%. Якщо взяти дві вертикальні лінії, інтервал значень між якими називають інтерквантильним проміжком, відповідні, наприклад, 2.5%-му й 97.5%-му квантилям (рис. 2, б), то площа між ними становитиме 95% від усієї площі під нормальною кривою розподілу.

Для односторонніх інтервалів процентиль t -розподілу p дорівнює $1 - \alpha$, для двосторонніх – $p = 1 - \alpha/2$. В обох випадках рівень довірчої ймовірності дорівнює $1 - \alpha$. В аналітичній хімії приймають, що $\alpha = 0.05$. Це означає, що існує 5%-на ймовірність того, що висновок, зроблений за допомогою статистичної гіпотези, помилковий.

4. ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКОСТІ СТЕПЕНІВ ВІЛЬНОСТІ

Під кількістю степенів вільності розуміють дані, на основі яких можна зробити висновок про вигляд математичної моделі й можливу величину похибки. Очевидно, що для функції $y = ax$ необхідно провести як мінімум один експеримент, щоб визначити параметр a . Однак із цього одного експерименту не можна оцінити величину похибки. Проведення двох вимірів дасть можливість це зробити, однак така оцінка буде дуже неточна. Чим більше вимірів, тим більш точна буде оцінка. Наявність додаткових вимірів, крім того, дозволить зробити висновок про те, чи можна описати спостережувану залежність наведеною вище математичною моделлю.

Кількість степенів вільності для різних варіантів виконання хімічного експерименту, пов'язаного з проведенням низки паралельних вимірів, розраховують як описано нижче.

Кількість степенів вільності для однієї серії дослідів, у якій проведено n паралельних вимірів, дорівнює

$$v_n = n - 1 \quad (2)$$

Для даних, наведених у табл. 2., кількість степенів вільності для першої серії вимірів дорівнює $v_n = 3 - 1 = 2$. Аналогічний результат буде і для кожної наступної серії.

Для експерименту з k серій, у кожній із яких виконано n_k паралельних визначень, кількість степенів вільності складає

$$v_{n,k} = \sum_{1}^k (n_k - 1), \quad (3)$$

Якщо в семи серіях експериментів було виконано по 5 паралельних вимірів, то кількість степенів вільності $v_{n,k} = 7 \cdot (5 - 1) = 28$. Якщо ж у трьох із семи серій експериментів було виконано по 6 паралельних вимірів, а в інших чотирьох – по 2, то кількість степенів вільності $v_{n,k} = 3 \cdot (6 - 1) + 4 \cdot (2 - 1) = 19$.

5. СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА ВИХІДНИХ ДАНИХ

Статистичну обробку починають із розрахунку середнього арифметичного (середнього значення) \bar{X}_k для k -ї серії експериментальних даних за формулою

$$\bar{X}_k = \frac{\sum_{i=1}^n x_{k,i}}{n_k}, \quad (4)$$

де $x_{k,i}$ – результат i -го виміру k -ї серії вимірів.

Передбачено, що середнє значення є оцінка справжнього значення, оскільки випадкові похибки, які мають різні знаки, компенсують одна одну. Очевидно, що чим більша кількість вимірів проведена, тим точніше це припущення.

Потім для k -ї серії розраховують стандартне відхилення s_k :

$$s_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{k,i} - \bar{X}_k)^2}{n_k - 1}}. \quad (5)$$

Стандартне відхилення – це оцінка можливого ступеня відхилення отриманих експериментальних даних від справжнього значення, воно обумовлене наявністю випадкової похибки.

Розраховані значення середнього і стандартного відхилень доцільно включити в таблицю, наприклад табл. 4.

Таблиця 4. Результати титриметричного визначення концентрації оцтової кислоти

Експериментальні дані			Кількість вимірів	Середнє арифметичне	Стандартне відхилення
V_1 , мл	V_2 , мл	V_3 , мл	n	\bar{X}	s
12.20	12.10	12.30	3	12.20	0.11

Для всіх k серій вимірів повне стандартне відхилення розраховують за формулою

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^k \left(s_k^2 (n_k - 1) \right)}{\sum_{k=1}^k (n_k - 1)}}. \quad (6)$$

У процесі виконання розрахунків необхідно всі проміжні обчислення проводити з точністю, у кілька разів вищою, ніж вихідний результат. При цьому точність подання кінцевого результату не повинна бути вища, ніж точність вимірюваної величини.

6. ВИКЛЮЧЕННЯ ГРУБИХ ПОМИЛОК

Результати, отримані в ході аналізу зразків, що містять однакову концентрацію аналіту, одним і тим же аналітиком в однакових умовах, не повинні істотно відрізнятися один від одного. Якщо це не так, то вони можуть містити грубі помилки. До них належать, наприклад, дані, отримані за порушення методики проведення аналізу (неправильно взято аліквоти, зразок не повністю розчинений і под.). Якщо грубу помилку виявлено, то дані необхідно виключити з подальших розрахунків.

Для перевірки припущення про наявність грубої помилки за кількості паралельних вимірів $n < 10$ можна застосовувати статистичну гіпотезу, яка ґрунтується на Q -критерії. Для цього розраховують значення Q_1 і Q_n за рівняннями

$$Q_1 = \frac{|x_1 - x_2|}{|x_1 - x_n|}, \quad Q_n = \frac{|x_n - x_{n-1}|}{|x_n - x_1|}, \quad (7)$$

де значення x_i – значення, упорядковані за зростанням.

Результат порівнюють із граничним значенням $Q_{гр}$, наведеним у табл. Д. 1. Якщо Q_1 або Q_n більше $Q_{гр}$, то перевірений результат вважають грубою помилкою.

Як правило, на практиці виключення одного значення із трьох робить отримане середнє недостовірним. Для уникнення цього, в разі, якщо за рівнянням (7) встановлено наявність грубої помилки, необхідно виконати ще одне визначення й розглянути чотири значення.

Приклад 2. У випадку визначення NaOH методом ацидометрії на титрування аліквоти об'ємом 15 мл у трьох паралельних вимірах пішло 6.3, 7.0 та 7.1 мл титранту. Визначити, чи було допущено грубу помилку.

Можна припустити, що перше значення є грубою помилкою. Для перевірки цього припущення провели четверте титрування, у якому об'єм титранту становить 7.0 мл. Розрахункове значення Q -критерію дорівнює

$$Q_1 = \frac{7.0 - 6.3}{7.1 - 6.3} = 0.875.$$

Оскільки табличне значення $Q_{гр} = 0.76$, можна зробити висновок, що результат 6.3 мл – це груба помилка і подальші розрахунки необхідно проводити без нього.

Якщо кількість вимірів $n \geq 10$, то для визначення наявності у вибірці грубої помилки застосовують τ -критерій. Граничне значення $\tau_{гр}$ встановлюють за формулою:

$$\tau_{гр} = \frac{|x_m - \bar{X}|}{s} \quad (8)$$

де x_m – максимальне або мінімальне значення з вибірки.

Результат порівнюють із значенням $\tau_{гр}$, наведеним у табл. Д. 2. Якщо розраховане значення $\tau_{гр}$ більше, ніж табличне, то x_m є груба помилка і її необхідно виключити з подальших розрахунків.

7. ВИЗНАЧЕННЯ РІВНОТОЧНИХ ДАНИХ

Спільна статистична обробка даних, отриманих для однієї й тієї ж концентрації аналіту в однакових умовах у декількох серіях експериментів одним або кількома експериментаторами, можлива, як правило, тільки в тому випадку,

якщо вони мають порівнянну точність, тобто експериментальні дані є рівноточні. З метою встановлення правдивості цього твердження застосовують декілька статистичних гіпотез.

У випадку розгляду двох серій паралельних вимірів застосовують *критерій Фішера* (табл. Д. 3):

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (9)$$

Якщо розраховане значення F менше табличного, то дані є рівноточні.

Приклад 3. У ході визначення Fe^{2+} у контрольному розчині солі Мора прямим окисно-відновним титруванням 0.1094 М розчином перманганату калію ($1/5 \text{KMnO}_4$) і 0.1000 М розчином біхромату калію ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) було отримано деякі результати (табл. 5). Під час проведення аналізу виданий зразок було поміщено в мірну колбу на 100 мл, із якої відібрано аліквоти, що дорівнюють 15 мл, і відтитровано розчин. Визначити, чи є отримані дані рівноточні.

Таблиця 5. Визначення Fe^{2+} у контрольному розчині солі Мора прямим окисно-відновним титруванням

Титрант	V_1 , мл	V_2 , мл	V_3 , мл	\bar{X}	s
KMnO_4	5.0	5.0	5.1	5.03	0.06
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	5.4	5.6	5.7	5.57	0.15

Перевірка за Q -критерієм показує, що грубі помилки відсутні. Розраховані значення середніх та стандартних відхилень наведено в табл. 5. Уміст заліза в контрольному розчині обчислимо за такими формулами:

- для перманганатометрії:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot \bar{V} \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал}} \cdot 1000};$$

- для біхроматометрії

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \bar{V} \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал}} \cdot 1000},$$

де $V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл; $V_{\text{ал}}$ – об'єм аліквоти, мл.

Стандартні відхилення, виражені в одиницях маси, дорівнюють 0.0025 і 0.0056 г для перманганатометрії та біхроматометрії відповідно. Далі порівняємо стандартні відхилення за F -критерієм:

$$F = \frac{0.0056^2}{0.0025^2} = 5.02.$$

Оскільки $\nu_1 = \nu_2 = 3 - 1 = 2$, табличне значення $F = 19.2$, тобто більше, ніж розрахункове. Отже, дві вибірки є рівноточні.

Критерій Бартлета застосовують у тому випадку, коли проведено k серій хімічного аналізу одного й того ж зразка, у кожній із яких виконано різну кількість паралельних визначень n_k . Критерій Бартлета із задовільною точністю застосовують для вибірок обсягом $n_k \geq 6$. Для визначення того, чи є одна із серій

нерівноточна, обчислюють значення s_k і $v_{n,k}$, а потім – значення повного стандартного відхилення. За допомогою цих даних розраховують параметри B і C :

$$B = 2.3[v_{n,k} \lg s_{n,k}^2 - (\sum_{k=1}^k n_k \lg s_k^2)], \quad (10)$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left(\sum_{k=1}^k \frac{1}{n_k} - \frac{1}{n_{n,k}} \right). \quad (11)$$

Якщо $\chi^2 < B/C$, де χ^2 – критерій Пірсона (табл. Д. 4) для $p = 0.95$ і кількість степенів вільності $v_k = k - 1$, то гіпотезу про рівноточність вважають правдивою, якщо ні, то з подальшої обробки виключають серію, яка має найбільше стандартне відхилення.

У тих випадках, коли кількість паралельних визначень в усіх серіях однакова, для виявлення рівноточних даних застосовують *критерій Кохрена*. Спочатку для кожної серії обчислюють стандартне відхилення s_k і знаходять найбільше з них s_{\max} . Далі визначають відношення найбільшої оцінки до суми всіх оцінок s_k :

$$G_p = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{j=1}^k s_j^2}. \quad (12)$$

Критичні значення критерію Кохрена наведено в табл. Д. 5. Якщо табличне значення менше розрахункового, то серію експериментів, якій відповідає s_{\max} , виключають із подальшого розгляду.

Приклад 4. У процесі визначення загальної лужності води прямим ацидометричним титруванням були отримані деякі дані (див. табл. 2). Можна припустити, що сьома серія не є рівноточна іншим. Для перевірки цього припущення застосуємо критерій Кохрена:

$$G_p = \frac{0.40^2}{0.06^2 + 0.06^2 + 0.06^2 + 0.25^2 + 0.12^2 + 0.21^2 + 0.40^2 + 0.06^2} = \frac{0.16}{0.30} = 0.54.$$

Оскільки для восьми серій дослідів значення критерію Кохрена в табл. Д. 5 відсутні, розрахуємо наближене значення, виходячи з наявних найближчих. Візьмемо значення для серій дослідів із семи та десяти дослідів:

$$G_8 = G_7 + \frac{G_{10} - G_7}{10 - 7} = 0.522.$$

Як бачимо, табличне значення більше розрахованого, отже, сьому серію необхідно розглядати окремо від інших.

8. РОЗРАХУНОК ДОВІРЧОГО ІНТЕРВАЛУ Й ПОДАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Розрахунок інтервалу, у якому з рівнем довірчої ймовірності $1 - \alpha$ міститься справжнє значення τ , проводять за формулою

$$\bar{X} + \Delta X > \tau > \bar{X} - \Delta X. \quad (13)$$

Для визначення меж інтервалу для однієї серії паралельних вимірів застосовують формулу

$$\Delta X = \frac{t_{p,n} \cdot s}{\sqrt{n}}, \quad (14)$$

де $t_{p,v}$ – табличне значення критерію Стюдента (табл. Д. 6).

Для визначення меж довірчого інтервалу для експерименту з декількох серій паралельних вимірів використовують повне стандартне відхилення й середнє арифметичне, розраховане з даних для всіх серій. Кількість степенів вільності обчислюють за рівнянням (2), а величину p беруть такою, що дорівнює 0.95

Приклад 5. У ході визначення загальної лужності води прямим ацидометричним титруванням було отримано дані, наведені в табл. 3. Визначити межі довірчого інтервалу, спираючись на попередню обробку експериментальних даних (див. прикл. 1).

Розраховуємо середнє із 21 значення. Воно дорівнює 9.76 мл. Повне стандартне відхилення знаходимо за рівнянням (5), у якому знаменник дробу дорівнює $21 - 7 = 14$. Відхилення складає 0.14 мл. Коефіцієнт Стюдента для рівня довірчої ймовірності 0.05 і кількості степенів вільності 14 дорівнює 2.15. Таким чином, довірчий інтервал дорівнює

$$\Delta X = \frac{2.15 \cdot 0.14}{\sqrt{21}} = 0.06 \text{ мл.}$$

Після проведеної статистичної обробки кінцевий результат подають у вигляді табл. 6.

Таблиця 6. Результати визначення

Кількість серій	Кількість вимірів у серії	Середнє арифметичне	Стандартне відхилення	Межі довірчого інтервалу
k	n_k	\bar{X}	s	$\bar{X} \pm \Delta X$

Якщо було виконано одну серію дослідів, то в табл. 6 можна навести всі експериментальні дані.

Приклад 6. Подати остаточний результат визначення лужності води, виходячи з даних, наведених у прикл. 1 і 5.

Розрахуємо загальну лужність за формулою

$$C(\text{HCO}_3^-) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot \bar{V} \cdot 1000}{100}, \text{ ммоль/л;}$$

$$C(\text{HCO}_3^-) = \frac{0.1 \cdot 9.76 \cdot 1000}{100} = 9.76 \text{ ммоль/л.}$$

$$\Delta X = 0.06 \text{ ммоль/л.}$$

Остаточний результат подамо у вигляді табл. 7:

Таблиця 7. Результати визначення загальної лужності водопровідної води

k	n	\bar{X} , ммоль/л	s , ммоль/л	$\bar{X} \pm \Delta X$, ммоль/л
8	3	9.76	0.14	9.76±0.06

9. ПОРІВНЯННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ, ОТРИМАНИХ ДЕКІЛЬКОМА МЕТОДАМИ

В аналітичній практиці часто доводиться порівнювати між собою результати, отримані за допомогою декількох методик. Це в першу чергу стосується випадків, коли порівнюють результати застосування стандартної й нової методик. Крім того, порівняння результатів двох методик дозволяє оцінити наявність систематичної похибки в одній із них. Для порівняння двох результатів застосовують статистику

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} \quad (15)$$

Два середні збігаються, якщо значення t менше (або дорівнює) значення коефіцієнта Стюдента з кількістю степенів вільності $\nu = n_1 + n_2 - 2$ і довірчої ймовірності 0.95. Цю статистику можна застосовувати тільки тоді, коли результати є рівноточні.

Приклад 7. У ході визначення Fe^{2+} у контрольному розчині солі Мора прямим окисно-відновним титруванням біхроматом калію і перманганатом калію було отримано деякі результати (див. прикл. 3). Порівняти результати визначення заліза двома методами між собою.

Під час дослідження отримаємо таке:

– у випадку перманганатометричного визначення:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{0.1094 \cdot 5.03 \cdot 56 \cdot 100}{15 \cdot 1000} = 0.2054 \text{ г};$$

– у разі біхроматометричного визначення:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{0.1000 \cdot 5.57 \cdot 56 \cdot 100}{15 \cdot 1000} = 0.2079 \text{ г}.$$

Порівняємо між собою середні, отримані перманганатометрично і біхроматометрично, за t -критерієм:

$$t = \frac{|0.2054 - 0.2079|}{\sqrt{\frac{(3-1) \cdot 0.0025^2 + (3-1) \cdot 0.0056^2}{3+3-2} \cdot \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{3}\right)}} = 0.706.$$

Довідникове значення критерію Стюдента для кількості степенів вільності $\nu = 3 + 3 - 2 = 4$ і $p = 0.95$ дорівнює 2.78, що більше, ніж розраховане. Таким чином, обидва методи дають порівняльний результат.

10. ГРАДУЮВАЛЬНА ЗАЛЕЖНІСТЬ

Величина аналітичного сигналу зумовлена багатьма параметрами (матричний склад речовини, випадковий шум приладу і т. д.), тому необхідно забезпечити встановлення таких умов проведення досліду, щоб впливом усіх чинників, що заважають, крім концентрації аналіту, можна було знехтувати. Для побудови графіка залежності, описуваної рівнянням (1), використовують стандартні зразки, які є низкою різних концентрацій аналіту в одній і тій же матриці. Усі можливі домішки, що впливають на хід аналізу, мають бути присутні в кількостях, що не впливають на точність визначення аналіту в зразку.

Область функції відгуку, який вибирає аналітик для оцінки вмісту речовини в пробі, називають градуовальною кривою (див. рис. 1). Бажано, щоб вона була лінійна. У цьому випадку говорять про лінійне калібрування, описуване рівнянням

$$y = a + bx, \quad (16)$$

де b – нахил градуовальної залежності; a – відрізок, що відсікається на осі ординат.

Ідеальний градуовальний графік повинен проходити через початок координат, тобто за концентрації аналіту, яка дорівнює нулю, аналітичний сигнал має бути незначущий. Це означає, що інструментальні й експериментальні фонові шуми, так само як і інші випадкові впливи, дорівнюють нулю:

$$y = bx. \quad (17)$$

На практиці попередній розрахунок проводять, виходячи з припущення, що коефіцієнт a значущий, якщо не встановлено протилежне, а потім перевіряють правильність цього припущення.

Для оцінки меж придатності лінійної моделі необхідно побудувати градуовальний графік. Висновок про наявність лінійної залежності можна зробити на основі простого зорового сприйняття поля експериментальних точок: якщо вони групуються рівномірно відносно деякої прямої, така залежність існує. Більш точний є метод дослідження залишків. Зокрема, залишок – це різниця Δy між спостережуваним аналітичним сигналом і розрахунковим значенням y_T , отриманим за припущення, що всі точки лежать на одній прямій.

Якщо гіпотеза про відповідність експериментальних даних лінійному калібруванню виконується, то залежність Δy від C має вигляд горизонтальної смуги, розподіленої біля нуля (рис. 3, а). Якщо ж не виконується, то має місце випадок, показаний на рис. 3, б.

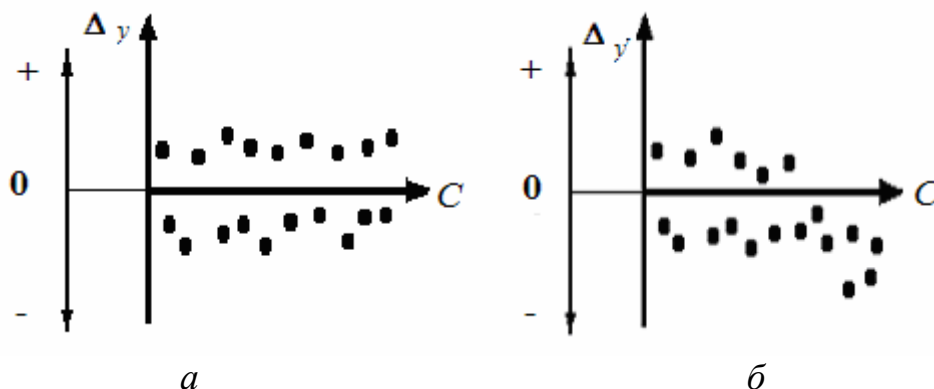


Рис. 3. Залишки Δy , відкладені відносно незалежно змінної C :
 а – рівномірне розподілення; б – нерівномірне розподілення

Для обробки даних лінійного калібрування застосовують метод найменших квадратів (МНК). Одним із параметрів, який визначають за допомогою цього методу, є коефіцієнт кореляції r . У математичній статистиці його застосовують, оцінюючи міру лінійності градуовального графіка. Чим ближча величина r до значення ± 1 , тим точніший опис спостережуваної залежності лінійною функцією. Якщо $r = 0$, то будь-яка кореляція між x і y відсутня.

Застосування коефіцієнта r як міри спільної зміни залежної та незалежної змінних у процесі опису градуовальних залежностей в аналітичній хімії

недоцільне, оскільки r відносять тільки до статистичних, а не до функціональних залежностей.

Застосовуючи обробку результатів за МНК, пряму лінію проводять так, щоб сума квадратів відхилень розрахункових значень y_{jm} від експериментальних значень y_{je} була мінімальна для всієї кількості дослідів, тобто значення функції $\delta^2 = \sum_j (y_{je} - y_{jm})^2$ було мінімальним для всіх дослідів.

Параметри a і b спочатку необхідно визначити приблизно безпосередньо з графіка, а потім порівняти отримані значення із даними, розрахованими із застосуванням МНК. Якщо розбіжність велика, то це свідчить про помилку в розрахунку за МНК.

11. ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА, ЩО НЕ ПРОХОДИТЬ ЧЕРЕЗ ПОЧАТОК КООРДИНАТ

Коефіцієнти a і b в рівнянні (16) у разі застосування МНК розраховують за формулами

$$b = \frac{m \sum_{j=1}^m x_j y_j - \sum_{j=1}^m x_j \sum_{j=1}^m y_j}{m \sum_{j=1}^m x_j^2 - (\sum_{j=1}^m x_j)^2}; \quad (18)$$

$$a = \frac{\sum_{j=1}^m y_j \sum_{j=1}^m x_j^2 - \sum_{j=1}^m x_j \sum_{j=1}^m (x_j y_j)}{m \sum_{j=1}^m x_j^2 - (\sum_{j=1}^m x_j)^2}, \quad (19)$$

де m – кількість стандартних зразків, використовуваних для побудови градуювального графіка.

Кількість степенів вільності в цьому випадку дорівнює $\nu = m - 2$, оскільки для визначення параметрів градуювальної залежності потрібно як мінімум два виміри.

Приклад 8. У процесі флуорометричного визначення родаміну бЖ було отримано деякі дані (табл. 8). Указана кількість речовини міститься в колбі на 25 мл. Знайти параметри градуювального графіка.

Таблиця 8. Визначення родаміну бЖ

j	1	2	3	4	5	6
m , мкг	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
I , відн. од.	0.75	1.96	3.15	3.37	5.28	6.17

Зобразимо початкові дані у вигляді графіка (рис. 4, a). Як видно, залежність практично лінійна. Під час розрахунку параметрів градуювального графіка зручніше використати дані про масу речовини в мірній колбі, а не про концентрацію. Перерахунок у концентрацію необхідно провести після статистичної обробки результатів.

Із даних, наведених на рис. 4, a , одержимо зразкові значення параметрів b і a . Вони дорівнюють 0.5 і – 1.4 відповідно.

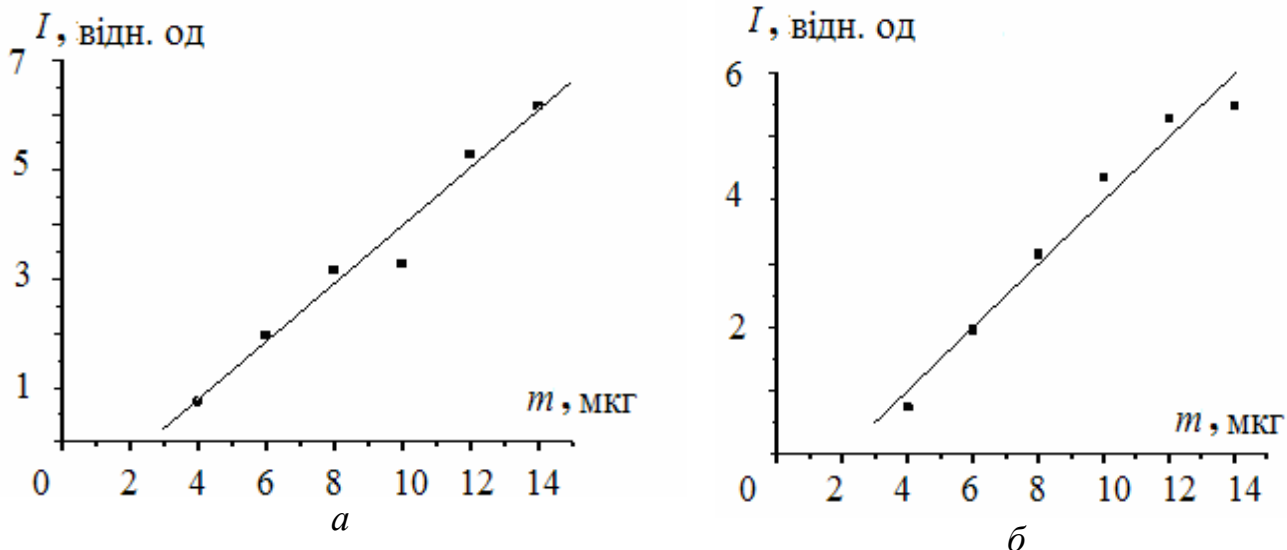


Рис. 4. Графічні залежності інтенсивності люмінесценції від умісту родаміну бЖ в розчині, отримані двома експериментаторами (а і б)

Для отримання параметрів градувального графіка за МНК розрахуємо допоміжні величини.

$$\sum_{j=1}^m x_j = 4.0 + 6.0 + 8.0 + 10.0 + 12.0 + 14.0 = 54.0;$$

$$\sum_{j=1}^m x_j^2 = 16.0 + 36.0 + 64.0 + 100.0 + 144.0 + 196.0 = 556.0;$$

$$\left(\sum_{j=1}^m x_j\right)^2 = 54.0^2 = 2916.0;$$

$$\sum_{j=1}^m y_j = 0.75 + 1.96 + 3.15 + 3.37 + 5.28 + 6.17 = 20.68;$$

$$\sum_{j=1}^m x_j \cdot y_j = 4.0 \cdot 0.75 + 6.0 \cdot 1.96 + 8.0 \cdot 3.15 + 10.0 \cdot 3.37 + 12.0 \cdot 5.28 +$$

$$+ 14.0 \cdot 6.17 = 3.00 + 11.76 + 25.20 + 33.70 + 63.36 + 86.38 = 223.40;$$

$$b = \frac{6 \cdot 223.40 - 54.00 \cdot 20.68}{6 \cdot 556.00 - 2916.00} = 0.533;$$

$$a = \frac{20.68 \cdot 556.00 - 54.00 \cdot 223.40}{6 \cdot 556.00 - 2916.00} = -1.346.$$

Як бачимо, дані, отримані із застосуванням МНК, близькі до значень, одержаних безпосередньо з графіка. Для перерахунку в концентрацію застосуємо рівнянням:

$$b' = V_{\text{м.к.}} \cdot b = 25 \cdot 0.533 = 13.325.$$

Таким чином, рівняння градувальної залежності має вигляд

$$y = -1.346 + 13.32 x.$$

12. ВИКЛЮЧЕННЯ ГРУБИХ ПОМИЛОК У ПРОЦЕСІ ПОБУДОВИ ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА

З огляду на невизначеність, пов'язану з наявністю випадкових похибок під час проведення вимірів, градувальну залежність можна провести декількома способами. Це означає, що для заданого рівня довірчої ймовірності експериментальні точки повинні лежати всередині деякої смуги - коридору помилок (рис. 5). Якщо одна або декілька точок опиняться поза цим інтервалом, то їх можна вважати грубими помилками.

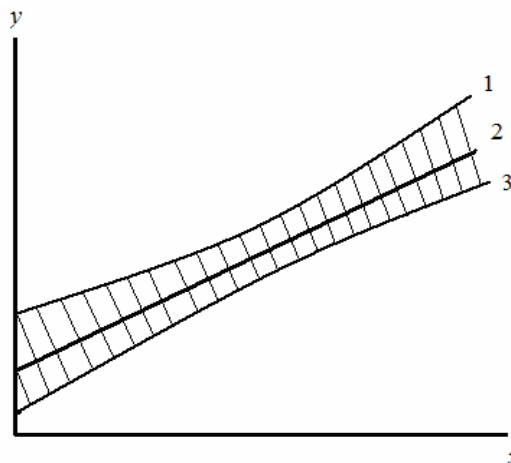


Рис. 5. Коридор помилок для лінії регресії 2,
(лінії 1, 3 – межі коридора)

Для оцінки того, чи є значення функції відгуку в точці з концентрацією x_0 грубою помилкою, розраховують дисперсію $s^2(\bar{Y})$, що характеризує відтворюваність оцінних значень функції відгуку:

$$s^2(\bar{Y}) = s_y^2 \left[\frac{1}{m} + \frac{m(x_0 - \bar{X})^2}{m \sum_{j=1}^m x_j^2 - (\sum_{j=1}^m x_j)^2} \right], \quad (20)$$

де s_y – стандартне відхилення точок від знайденої залежності, яке також має назву залишкової суми відхилень або дисперсії адекватності:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m [y_j - (a + bx_j)]^2}{m-2}}. \quad (21)$$

де y_j – експериментально встановлені значення аналітичного сигналу для j -го стандартного зразка; $a + bx_j$ – значення аналітичного сигналу, розраховані за рівнянням (16).

Далі розраховують межі довірчого інтервалу:

$$\Delta y_i = \pm t_{p,n} \cdot s(\bar{Y}), \quad (22)$$

де $t_{p,v}$ – коефіцієнт Стьюдента.

Якщо одне із значень знаходиться поза цією межею, то це груба помилка і її необхідно виключити. Після цього розрахунок коефіцієнтів градувального графіка необхідно повторити.

Приклад 9. У процесі виявлення грубих помилок у ході флуориметричного визначення родаміну бЖ (див. прикл. 7), можна припустити, що:

$$a + bx_1 = -1.346 + 0.533 \cdot 4.0 = 0.786; \quad a + bx_2 = -1.346 + 0.533 \cdot 6.0 = 1.852;$$

$$a + bx_3 = -1.346 + 0.533 \cdot 8.0 = 2.918; \quad a + bx_4 = -1.346 + 0.533 \cdot 10.0 = 3.984;$$

$$a + bx_5 = -1.346 + 0.533 \cdot 12.0 = 5.050; \quad a + bx_6 = -1.346 + 0.533 \cdot 14.0 = 6.116;$$

$$[y_j - (a + bx_j)]^2 = (0.75 - 0.79)^2 + (1.96 - 1.85)^2 + (3.15 - 2.92)^2 + \\ + (3.37 - 3.98)^2 + (5.28 - 5.05)^2 + (6.17 - 6.12)^2 = 0.494;$$

$$s_y = \sqrt{\frac{0.494}{6-2}} = 0.351; \quad \bar{X} = \frac{54.0}{6} = 9.0;$$

$$m \sum_{j=1}^m x_j^2 - \left(\sum_{j=1}^m x_j \right)^2 = 6 \cdot 556.00 - 2916.00 = 420.0;$$

$$s^2(\bar{Y}) = 0.124 \cdot \left[\frac{1}{6} + \frac{3 \cdot (10.0 - 9.0)^2}{420.0} \right] = 0.022; \quad \Delta y_i = \pm 2.78 \cdot \sqrt{0.022} = \pm 0.412.$$

Оскільки інтервал, у якому знаходиться останнє значення, дорівнює $C = 3.98 \pm 0.41$, то нижня межа довірчого інтервалу складає 3.57 і, отже, це значення є грубою помилкою.

13. ОЦІНКА СТАНДАРТНИХ ВІДХИЛЕНЬ РОЗРАХОВАНИХ ПАРАМЕТРІВ ГРАДУЮВАЛЬНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ

Стандартні відхилення розрахованих параметрів градувальної залежності a і b обчислюють за формулами

$$s_b = \sqrt{\frac{m s_y^2}{m \sum_{j=1}^m x_j^2 - \left(\sum_{j=1}^m x_j \right)^2}}, \quad (23)$$

$$s_a = s_b \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m x_j^2}{m}}. \quad (24)$$

Межі довірчих інтервалів розрахованих параметрів a і b знаходять за рівняннями

$$C_b = \pm t_{p,v} \cdot s_b, \quad (25)$$

$$C_a = \pm t_{p,v} \cdot s_a. \quad (26)$$

де $t_{p,v}$ – коефіцієнт Стюдента для рівня довірчої ймовірності 0.95 і кількості степенів вільності $v = m - 2$.

Якщо параметр a менший, ніж величина довірчого інтервалу C_a , то вважають, що градувальна залежність проходить через початок координат і описана рівнянням (17), проте перерахунок параметрів не роблять.

У процесі опису результатів, отриманих за допомогою лінійних градувальних залежностей, у звіт доцільно включати такі характеристики:

- розраховані параметри a і b і їх стандартні відхилення;
 - стандартне відхилення значень від знайденої залежності.
- Остаточний результат необхідно подати в такому вигляді:

$$y = (a \pm C_a) + (b \pm C_b)x. \quad (27)$$

Приклад 10. У ході флуорометричного визначення родаміну бЖ було отримано дані, наведені в табл. 9. Визначити межі довірчих інтервалів параметрів a і b .

Таблиця 9. Дані для визначення родаміну бЖ

j	1	2	3	4	5
m , мкг	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
I , відн. од.	0.75	1.96	3.15	4.35	5.28

Дані для цих точок подано на рис. 4, \bar{b} (за винятком останньої точки). Градуировальний графік має лінійний вигляд. Значення a і b можна обчислити:

$$\sum_{j=1}^m x_j = 40.0; \quad \sum_{j=1}^m x_j^2 = 360.0; \quad \left(\sum_{j=1}^m x_j\right)^2 = 1600.0;$$

$$\sum_{j=1}^m y_j = 15.49; \quad \sum_{j=1}^m (x_j y_j) = 146.82.$$

$$b = \frac{5 \cdot 146.82 - 40.00 \cdot 15.49}{5 \cdot 360.00 - 1600.00} = 0.573, \quad a = \frac{15.49 \cdot 360.00 - 40.00 \cdot 146.82}{5 \cdot 360.00 - 1600.00} = -1.482.$$

$$y_1 - (a + bx_1) = 0.75 + 1.482 - 0.5725 \cdot 4.0 = -0.060;$$

$$y_2 - (a + bx_2) = 1.96 + 1.482 - 0.5725 \cdot 6.0 = 0.004;$$

$$y_3 - (a + bx_3) = 3.15 + 1.482 - 0.5725 \cdot 8.0 = 0.048;$$

$$y_4 - (a + bx_4) = 4.35 + 1.482 - 0.5725 \cdot 10.0 = 0.038;$$

$$y_5 - (a + bx_5) = 5.28 + 1.482 - 0.5725 \cdot 12.0 = -0.124;$$

$$s_y = \sqrt{\frac{(-0.060)^2 + 0.004^2 + 0.048^2 + 0.038^2 + (-0.124)^2}{3}} = 0.099;$$

$$s_b = \sqrt{\frac{5 \cdot 0.099}{5 \cdot 360 - 1600}} = 0.050; \quad s_a = 0.016 \cdot \sqrt{\frac{360}{5}} = 0.421.$$

Коефіцієнт Стьюдента для $\nu = 5 - 2 = 3$ степенів вільності й рівня довірчої ймовірності 0.95 дорівнює 3.18. Отже, довірчі інтервали для коефіцієнтів, знайдених за допомогою МНК, такі:

$$C_b = 3.18 \cdot 0.050 = 0.158; \quad C_a = 3.18 \cdot 0.421 = 1.34.$$

Для перерахунку в концентрацію застосуємо рівняння

$$b' = V_{\text{м.к.}} \cdot b = 25 \cdot 0.573 = 14.33,$$

$$C_{b'} = V_{\text{м.к.}} \cdot C_b = 25 \cdot 0.158 = 3.95.$$

Остаточний розв'язок має вигляд $y = (-1.48 \pm 0.43) + (14.33 \pm 3.95)x$.

14. ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ АНАЛІТУ В ПРОБІ ЗА ГРАДУЮВАЛЬНИМ ГРАФІКОМ

Межі довірчого інтервалу для певного рівня довірчої ймовірності, у які потрапляє розраховане значення концентрації аналіту в пробі, визначають за формулою

$$C_x = \pm t_{p,v} \frac{s_y}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{m} + \frac{\left(m y_{зр} - \sum_{j=1}^m y_j \right)^2}{b^2 \left(m \sum_{j=1}^m x_j^2 - \left(\sum_{j=1}^m x_j \right)^2 \right)}}, \quad (28)$$

де $t_{p,v}$ – табличне значення критерію Стюдента для рівня довірчої ймовірності 0.95 і кількості степенів вільності $v=m-2$; $y_{зр}$ – виміряне значення аналітичного сигналу для аналіту в досліджуваному зразку.

Результат хімічного аналізу, отриманий за допомогою МНК, слід наводити як розраховане значення незалежної змінної

$$x = \frac{y_{зр} - a}{b} \quad (29)$$

з указуванням меж довірчого інтервалу.

Приклад 11. Під час флуорометричного визначення родаміну 6Ж було отримано градуювальний графік із деякими параметрами (див. прикл. 8). Після цього було встановлено значення аналітичного сигналу для зразка. Воно дорівнювало 3.61. Визначити вміст родаміну 6Ж в зразку.

Для кількості степенів вільності $v=5-2=3$ і рівня довірчої ймовірності 0.95 коефіцієнт Стюдента дорівнює $t_{p,v} = 3.18$:

$$C_x = \pm 3.18 \cdot \frac{0.099}{0.57} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{5} + \frac{5 \cdot \left(3.61 - \frac{15.49}{5} \right)^2}{0.57^2 \cdot 5 \cdot (360 - 1600)}} = 0.61 \text{ мкг};$$

$$x = \frac{3.61 - (-1.48)}{0.57} = 8.93 \text{ мкг}.$$

Результат аналізу $x = 8.93 \pm 0.61$ мкг.

15. МЕТОД СТАНДАРТНИХ ДОДАТКІВ

У деяких випадках, наприклад у методі полуменевої фотометрії, на величину аналітичного сигналу впливає наявність у розчині домішок, склад і концентрація яких невідома. Для обліку такого впливу застосовують метод стандартних додатків. У цьому методі додають певну кількість стандартного розчину з відомою концентрацією до зразка і вимірюють відгук приладу як функцію від кількості доданого стандартного розчину. Суть методу ілюструє рис. 6.

Уміст аналіту в пробі в методі стандартних додатків розраховують за рівнянням

$$x = \frac{a}{b} \pm \frac{t_{p,v} s_y}{K} \sqrt{\frac{m \cdot \bar{y}^2}{m \sum_{j=1}^m x_j^2 - (\sum_{j=1}^m x_j)^2} + (1 + \frac{1}{m}) K^2}, \quad (30)$$

де $K = b^2 - t_{p,v}^2 \cdot s_b^2$; \bar{y} – середнє з m виміряних значень аналітичних сигналів; кількість степенів вільності дорівнює $\nu = m - 2$.

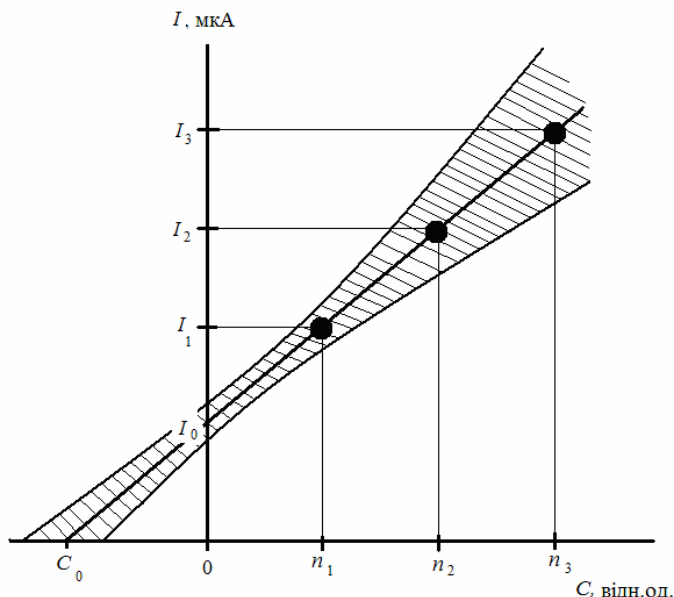


Рис. 6. Градувальна залежність, отримана за методом стандартних додатків

Приклад 12. У процесі полуменево-фотометричного визначення іонів натрію в розчині за методом стандартних додатків було отримано значення, подані в табл. 10. Визначити масу натрію в розчині.

Таблиця 10. Дані для визначення маси натрію в розчині

Маса натрію $m(\text{Na}^+)$, доданого до розчину, мкг	0	0.2	0.4
I , мкА	12	22	34

Відповідно до отриманих даних будемо градувальний графік (рис. 7), із якого випливає, що $a \approx 12$ мкА, а $b \approx 57$ мкА/мкг.

Виходячи з наявних експериментальних даних, визначимо параметри градувального графіка:

$$a = 11.67 \text{ мкА}; b = 55.00 \text{ мкА/мкг};$$

$$s_y = 0.817 \text{ мкА}; s_b = 2.89 \text{ мкА/мкг};$$

$$K = 55.00^2 - 12.71^2 \cdot 2.89^2 = 1678.75 \text{ мкА/мкг}$$

де $t_{p,v}$ для кількості степенів вільності $\nu = 3 - 2 = 1$ дорівнює 12.71.

Таким чином, маса натрію в контрольному розчині становить

$$m = \frac{11.67}{55.0} \pm \frac{12.71 \cdot 0.8165}{1678.75} \left(\frac{3 \cdot 22.67}{3 \cdot 0.2 - 0.36} + (1 + \frac{1}{3}) \cdot 1678.75 \right)^{1/2} = 0.21 \pm 0.58 \text{ мкг}.$$

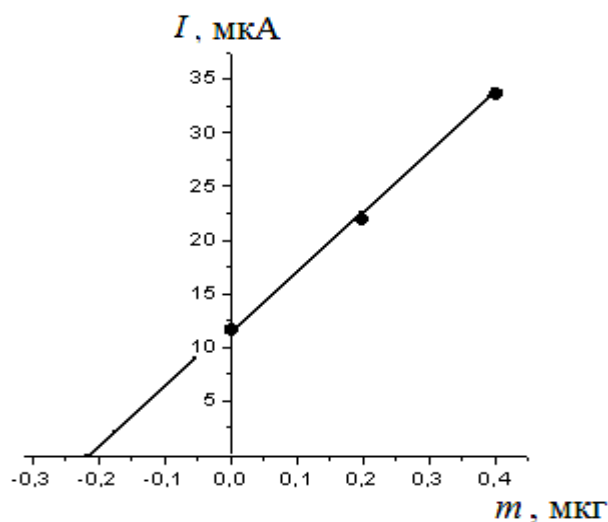


Рис. 7. Градувальна залежність, отримана в процесі визначення маси натрію за методом додатків

Отриманий результат є абсурдний, оскільки межі довірчого інтервалу перевищують саму вимірювану величину. При цьому експеримент проведено досить точно, оскільки експериментальні точки лежать практично на прямій. Цей результат підтверджує правдивість твердження про те, що розрахунок за невеликою кількістю експериментальних точок призводить до істотних похибок у обчисленні шуканої величини.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Аналитическая химия. Проблемы и подходы [Текст]: в 2 т. /Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмер. – М.: АСТ: Мир, 2004. – Т. 2. – 608 с. – (Сер. «Лучший зарубежный учебник»).

Ананьев, В.А. Анализ экспериментальных данных [Текст]: учеб. пособие: в 2 ч. / В.А. Ананьев. – Кемерово: ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет», 2008. – Ч.1. – 92 с.

Дерфель, К. Статистика в аналитической химии [Текст] / К. Дерфель. – М.: Мир, 1994. – 266 с.

Основы аналитической химии [Текст] в 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. школа, 2002. – 351 с. – (Сер. «Классический университетский учебник»).

Отто, М. Современные методы аналитической химии [Текст] / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 544 с. – (Сер. «Мир химии»).

Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994 г.) [Текст] //Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 9. – С. 999–1008.

Систематические и случайные погрешности химического анализа [Текст] / под ред. М.С. Черновьянц. – М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. – 157 с.

Чарыков, А.К. Математическая обработка результатов химического анализа [Текст] /А.К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

Шараф, М.А. Хемометрика. [Текст] / М.А. Шараф, Д.Л. Иллман, Б.Р. Ковальски. – Л.: Химия, 1989. – 269 с.

ДОДАТОК

Таблиця Д. 1. Числові значення Q -критерію

n	3	4	5	6	7	8	9	10
Q	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

Таблиця Д. 2. Значення t_n розподілу

n	10	15	20	25	30
t_n	2.414	2.638	2.779	2.880	2.958

Таблиця Д. 3. F -критерій для довірчої ймовірності 0.95

v_1	v_2						
	1	2	3	4	5	6	12
1	164.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	244.9
2	18.5	19.2	19.2	19.3	19.3	19.3	19.4
3	10.1	9.6	9.3	9.1	9.0	8.9	8.7
4	7.7	6.9	6.6	6.4	6.3	6.2	5.9
5	6.6	5.8	5.4	5.2	5.1	5.0	4.7

Таблиця Д. 4. Критерій Пірсона χ^2 для рівня значущості $\alpha = 0.05$

v	1	2	3	4	5	6	7	10	15	20	30
χ^2	0.0039	0.10	0.35	0.70	1.1	1.6	2.1	3.9	7.3	10.8	18.5

Таблиця Д. 5. Значення критерію Кохрена для рівня значущості $\alpha = 0.05$

Кількість дослідів у серії, n	Кількість степенів вільності $v = k - 1$					
	1	2	3	4	5	6
2	0.998	0.975	0.940	0.906	0.877	0.853
3	0.967	0.871	0.798	0.746	0.707	0.677
4	0.906	0.768	0.684	0.629	0.589	0.560

Таблиця Д. 6. Коефіцієнт Стьюдента $t_{p,v}$ для рівня значущості $\alpha = 0.05$

v	1	2	3	4	5	6	7	10	15	20	∞
t	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37	2.23	2.13	2.09	1.96

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Подання експериментальних даних	4
2. Похибки вимірів	9
3. Обробка експериментальних даних.....	10
4. Визначення кількості степенів вільності	11
5. Статистична обробка вихідних даних	12
6. Виключення грубих помилок.....	13
7. Визначення рівноточних даних.....	13
8. Розрахунок довірчого інтервалу й подання експериментальних даних.....	15
9. Порівняння результатів, отриманих декількома методами.....	17
10. Градууювальна залежність.....	17
11. Визначення параметрів градууювального графіка, що не проходить через початок координат.....	19
12. Виключення грубих помилок у процесі побудови градууювального графіка....	21
13. Оцінка стандартних відхилень розрахованих параметрів градууювальної залежності	22
14. Визначення концентрації аналіту в пробі за градууювальним графіком	24
15. Метод стандартних додатків	24
Список рекомендованої літератури.....	26
Додаток	27