МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

О. М. ЧЕБОТАРЬОВ, Д. В. СНІГУР

МЕТРОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

ПІДРУЧНИК

ОДЕСА
ОНУ
2019

УДК 543:519.23(075.8)
Ч-343

Рекомендовано до друку вченою радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 10 від 25 червня 2019 року.

Рецензенти:

М. Є. Блажеєвський, д.х.н., професор кафедри фізичної та колоїдної хімії Національного фармацевтичного університету МОЗ України, м. Харків

С. В. Бельтюкова, д.х.н., професор кафедри харчової хімії та експертизи Одеської національної академії харчових технологій, м. Одеса

Чеботарьов О. М.

Ч-343 Метрологічні основи хімічного аналізу : підруч. / О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова», 2019. – 229 с. табл., рис.

ISBN 978-617-689-326-4

У підручнику розглянуто методи математичної статистики, які застосовуються в аналітичній хімії. Підручник складено для аудиторної та самостійної роботи студентів факультету хімії та фармації Одеського національного університету імені І. І. Мечникова при вивченні курсу «Метрологічні основи хімічного аналізу».

Підручник буде корисним при вивченні курсів «Аналітична хімія», «Основи стандартизації та сертифікації» та стане у нагоді при підготовці здобувачів рівня Доктор філософії.

УДК 543:519.23(075.8)

ISBN 978-617-689-326-4

© Чеботарьов О. М., Снігур Д. В., 2019

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2019

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА……..... 5

РОЗДІЛ І
МЕТРОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

§ 1. Основні метрологічні поняття. 7
§ 2. Хімічний аналіз як метрологічна процедура. Аналітичні процеси та аналітичні сигнали..... 13
§ 3. Основні етапи і джерела похибок у хімічному аналізі 20
Список рекомендованої літератури 23
Питання для самоконтролю……..... 23

РОЗДІЛ II
ПОХИБКИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

§ 1. Загальна класифікація похибок……..... 25
§ 2. Систематичні і випадкові похибки, промахи..... 26
§ 3. Систематичні похибки хімічного аналізу та їх класифікація..... 28
§ 4. Релятивізація та рандомізація похибок хімічного аналізу..... 38
§ 5. Результат хімічного аналізу як випадкова величина..... 44
§ 6. Випадкові величини та закони їх розподілу..... 45
§ 7. Елементи загальної теорії похибок у застосуванні до результатів хімічного аналізу..... 61
§ 8. Основи теорії оцінювання непевності результатів хімічного аналізу..... 69
Список рекомендованої літератури 75
Питання для самоконтролю……..... 76

РОЗДІЛ III
СТАТИСТИЧНІ МЕТОДИ ПЕРЕВІРКИ ГІПОТЕЗ

§ 1. Загальні положення при перевірці статистичних гіпотез..... 78
§ 2. Перевірка гіпотези про нормальний характер розподілу результатів……..... 83
§3. Параметричні методи перевірки гіпотез. 89
§4. Непараметричні методи перевірки статистичних гіпотез..... 99
Список рекомендованої літератури 110
Питання для самоконтролю……..... 111

РОЗДІЛ IV
СПЕЦІАЛЬНІ РОЗДІЛИ МАТЕМАТИЧНОЇ СТАТИСТИКИ В ЗАСТОСУВАННІ ДО РЕЗУЛЬТАТІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

§1. Основи кореляційного аналізу……..... 113
§ 2. Основи регресійного аналізу…….....…....…..... 123
§ 3. Основи дисперсійного аналізу…….....…..... 135
§4. Планування та оптимізація в аналітичній хімії..... 151
Список рекомендованої літератури 170
Питання для самоконтролю……....…..... 171

РОЗДІЛ V
ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ТА КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

§1. Якість хімічного аналізу. Ключові терміни, визначення та поняття..... 172
§2. Методика аналізу як засіб вимірювання. 176
§3. Способи досягнення та перевірки правильності результатів аналізу... 189
§ 4. Правові аспекти забезпечення та контролю якості результатів аналізу..... 197
Список рекомендованої літератури 202
Питання для самоконтролю……....…..... 203

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ……..... 205
МЕТРОЛОГІЧНИЙ СЛОВНИК……..... 219

ПЕРЕДМОВА

При вирішенні науково-технічних, технологічних та екологічних проблем хімічний аналіз відіграє дедалі зростаючу роль. Відгукуючись на зростаючі вимоги нових галузей науки і техніки та нагальні потреби промислового виробництва, сучасні методи хімічного аналізу ставлять і успішно вирішують завдання вимірювань малого і ультрамалого вмісту речовини, аналізу складу локальних мікронеоднорідних систем, пошарового аналізу, кінетичного аналізу нестабільних систем, дистанційного аналізу.

Розширення традиційного кола завдань, перехід від елементного до багаторівневого аналізу систем, в яких структурними одиницями аналізу є фрагменти молекул (функціональних груп, радикали) або окремі молекули (амінокислоти в поліпептидах, нуклеотиди в ДНК і РНК, макромолекули в природних і синтетичних полімерах), вимагають все більш чіткої та суворої оцінки результатів хімічного аналізу і їх кваліфікованої математичної обробки. При цьому само собою застосування нових і новітніх методів аналізу з використанням сучасних приладів ще не гарантує отримання достовірних результатів і вимагає від дослідника кваліфікованого підходу до планування та постановки експерименту. Тому метрологічний контроль і математична обробка результатів аналізу є необхідним етапом при вирішенні будь-якої задачі кількісного аналізу.

Цей підручник присвячено методам математичної статистики для виявлення і метрологічної оцінки похибок хімічного аналізу і буде корисним при опануванні навчальної дисципліни «Метрологічні основи хімічного аналізу», до того ж вказаний підручник стане в нагоді при самостійній роботі студентів під час вивченя курсів «Основи стандартизації та сертифікації», «Аналітична хімія», а також буде корисним під час виконання студентами дипломних робіт та підготовці Докторів філософії.

В даному підручнику навмисно не подані в додатку статистичні таблиці, оскільки всі вони є у відкритому доступі, а також вміщені в класичних монографіях та посібниках, зокрема К. Дорфеля або А. К. Чарикова та інших, посилання на які є після кожного розділу.

Автори вдячні за увагу до рукопису підручника професорам М. Є. Блажеєвському та С. В. Бельтюковій. Ми сподіваємося, що цей підручник стане в нагоді студентам ОНУ імені І. І. Мечникова та будемо раді зауваженням та побажанням, які допоможуть його покращити.

РОЗДІЛ І
МЕТРОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ
§ 1. Основні метрологічні поняття

Насамперед при обговоренні основних метрологічних понять слід дати визначення власне поняттю «метрологія». ***Метрологія*** – наука про вимірювання, способи досягнення одноманітності і необхідної точності одиниць вимірювання. ***Хімічна метрологія*** – розділ метрології, який займається забезпеченням єдності вимірювань в кількісному хімічному аналізі. Розглянемо ***об'єкти вимірювання*** – фізичні тіла та їхні системи, хімічні речовини і стани, а також пов'язані з ними фізичні явища. Наприклад, об'єктом вимірювання може бути окисно-відновний потенціал хімічної системи, що змінюється у процесі титрування тощо. Об'єкти вимірювання характеризуються різними властивостями. При цьому одна і та сама властивість може бути притаманною багатьом об'єктам. Наприклад, маса властива і для Земної кулі, і для тенісного м'ячика, і для арґентум хлориду. Кожна з таких властивостей має певний кількісний вміст і є фізичною величиною, яку можна вимірювати. Отже, якісну властивість об'єкта, що має певний кількісний вміст, називають ***фізичною величиною***. Прикладами фізичних величин є маса, об'єм, електричний опір, оптична густина, інтенсивність люмінесценції, хімічний зсув у спектрометрії ЯМР, температура тощо, які можуть бути більшими чи меншими. Якщо фізична величина змінюється в часі (незалежний аргумент), то говорять про ***фізичний процес***. Наприклад, зміна температури у часі в печі під час виготовлення сталі є також фізичним процесом, який визначально впливає на якість отриманої сталі.

Різновиди фізичних величин. Залежно від галузі науки і техніки розрізняють такі фізичні величини, як:

- величини простору (довжина, площа, об'єм тощо);

- величини часу і періодичних явищ (час, інтервал часу, частота, фаза тощо);
- механічні величини (сила, момент сили, тиск тощо);
- теплові величини (температура, теплоємність, кількість теплоти тощо);
- електричні і магнітні величини (напруженість електричного поля, сила струму, електрорушійна сила, потенціал, опір, провідність, магнітна індукція, напруженість магнітного поля, магнітний потік тощо);
- величини акустичних випромінювань (сила звуку, акустичний опір тощо);
- величини електромагнітних випромінювань (потужність випромінювання, довжина електромагнітної хвилі, хвильовий опір);
- величини оптичних випромінювань (потік випромінювання, сила світла, яскравість тощо);
- величини іонізуючого випромінювання і ядерних реакцій (активність випромінювання, доза випромінювання (поглинання) тощо);
- величини атомної і ядерної фізики, а також елементарних частин (елементарний заряд, енергія взаємодії, момент кількості руху тощо);
- хімічні величини і величини молекулярної фізики (кількість речовини, молярна маса, концентрація, коефіцієнт дифузії тощо).

Важливий клас величин становлять так звані енергетичні величини, які належать практично до всіх перелічених вище величин; всі вони характеризуються розмірністю енергії (механічної, електричної, магнітної, теплової, різних видів енергетичних випромінювань, хімічної, атомної та ядерної).

Слід відмітити, що ***вимірюваною величиною*** може бути:

конкретна ***фізична величина*** конкретного об'єкта;

параметр (параметри) фізичної величини, процесу;

залежності між фізичними величинами чи їхніми параметрами (наприклад, залежність інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі збуджуючого випромінювання).

Модель вимірюваної величини - це виокремлена, ідеалізована властивість об'єкта у вигляді теоретико-фізичної і математичної конструкції, яку приймають замість справжньої чи істинної властивості. Для цієї вимірювальної задачі на вибір моделі вимірюваної величини значною мірою впливає мета, з якою використовуватимуть результати вимірювання, що визначає потрібну точність вимірювання. Модель величини будують на основі апріорної інформації про об'єкт та умови вимірювання. Залежно від призначення результатів вимірювань одна і та сама модель величини в одних випадках може бути прийнятною (адекватною), а в інших – неприйнятною (неадекватною), тобто такою, що погоджується чи не погоджується з результатами вимірювального експерименту.

Розмір величини. Кількісною характеристикою певної властивості фізичного об'єкта є розмір вимірюваної величини. В процесі вимірювань знаходять експериментальну наближену оцінку розміру - значення величини.

Значення величини. Під значенням вимірюваної величини розуміють експериментальну оцінку її розміру у вигляді деякого числа значень однорідної з нею величини, яку називають одиницею вимірювання. Наприклад, якщо кажемо, що потенціал напівхвилі відновлення кадмію дорівнює ***-0,6 вольт***, то число ***-0,6*** є числовим значенням потенціалу за прийнятого розміру одиниці – ***вольт***. Отже, значення величини містить числове значення разом з одиницею, тобто є вже іменованим числом.

Істинне (справжнє) значення величини – це ідеальне відображення розміру величини за ідеального розміру одиниці. Істинне значення можна було би отримати за існування ідеальних засобів вимірювальної техніки та ідеальних умов вимірювання. На практиці істинне значення не можна визначити внаслідок різноманітних причин, основні з яких: неідеальність властивостей засобів

вимірювальної техніки, не бажана їхня взаємодія з об'єктом вимірювання, вплив інших фізичних чи хімічних факторів тощо. Поняття істинного значення використовують під час теоретичного аналізу властивостей вимірювань, зокрема їхньої точності та похибок.

Дійсне значення величини. У певних випадках, наприклад, під час експериментального дослідження точності засобів вимірювальної техніки використовують поняття "дійсне значення величини". Це значення, знайдене експериментальним шляхом, відрізняється від істинного (справжнього) значення настільки мало, що для певної мети може бути використане замість нього. Дійсне значення величини можна отримати, використовуючи точніші засоби вимірювальної техніки з докладнішим урахуванням умов вимірювань тощо. Відмінність між дійсними та істинним значеннями в різних випадках може бути значною.

У вузькому розумінні ***вимірювання*** – це знаходження значення фізичної величини експериментальним шляхом за допомогою спеціальних технічних засобів, що забезпечують порівняння величини з одиницею, а також, якщо необхідно, шляхом виконання певних обчислювальних процедур. Будь-яке вимірювання здійснюють шляхом обов'язкового виконання фізико-хімічного експерименту, в якому взаємодіють об'єкт вимірювання і засоби вимірювальної техніки, що обов'язково мають так звані нормовані метрологічні властивості (характеристики). Оскільки практично завжди досліджуваний об'єкт характеризується не однією величиною, а їхньої сукупністю, то у широкому розумінні вимірювання – це знаходження значень параметрів моделі досліджуваного об'єкта (явища чи процесу) експериментальним шляхом за допомогою спеціальних технічних засобів.

Експериментатор. Загалом результати вимірювань мають певне застосування і комусь потрібні, тобто існує суб'єкт вимірювання – експериментатор. Іноді, наприклад, під час наукових чи метрологічних досліджень, експериментатор

безпосередньо бере участь у вимірювальному експерименті. В інших випадках, наприклад, у системах автоматичного керування технологічними процесами, вимірювальний процес здійснюється автоматично і експериментатор виконує функцію нагляду. У першому випадку експериментатор займає активну позицію і може впливати на перебіг вимірювань, він контролює умови вимірювань, вносить поправки, часто записує результати вимірювань та їх опрацьовує, робить висновки про необхідність додаткових вимірювань чи опрацювань результатів. Отже, від його професійного рівня часто залежить якість вимірювального експерименту та його результатів. Іноді, зокрема, якщо неправильно записано числові значення результатів чи одиниць, експериментатор може бути причиною появи грубих похибок (промахів) − тобто завідомо нереальних відхилень результатів від істинних значень величин. Часто від вміння та досвіду експериментатора залежать успіх та якість виконаних вимірювань.

Вимірювальний сигнал − це матеріальний носій вимірювальної інформації, який характеризується одним чи декількома параметрами. Інформативний параметр сигналу − це параметр, в якому міститься інформація про значення вимірюваної величини. Неінформативні параметри сигналу − це параметри, якими описується сигнал, але вони безпосередньо не містять інформації про вимірювану величину, однак під час перетворення сигналу їхні значення можуть впливати на результат.

Вимірювальна інформація − це інформація про значення вимірюваних величин, яка може набувати аналогової (міститься в параметрах аналогових сигналів) та цифрової форми (результати аналого-цифрового перетворення параметрів сигналів).

Результат вимірювання − це знайдена шляхом вимірювання експериментальна оцінка розміру величини (числове значення з одиницею), яка охарактеризована певною мірою її точності. Щоб підкреслити експериментальне походження результату вимірювання, отримуване значення величини часто називають виміряним значенням величини. Окремо розрізняють

первинні та остаточні результати вимірювання. Річ у тому, що у багатьох випадках результат вимірювання досліджуваної величини знаходять шляхом опрацювання кількох результатів певної чи інших величин. Наприклад, під час вимірювання середнього значення величини її вимірюють декілька разів і отримують відповідні результати. Кожен з цих результатів безпосередньо не є шуканою величиною − середнім значенням, але безпосередньо впливає на значення останнього. Тому вказані окремі результати є первинними результатами, а знайдене середнє значення − остаточним результатом.

Опрацювання результатів. Дуже часто значення шуканих величин (параметрів) об'єкта досить важко, а часом і неможливо знайти за допомогою прямих вимірювань, тобто отримати їхні значення за показами приладів. У такому разі вимірюють інші величини, які є доступними для прямого вимірювання. Потім, встановлюючи відповідні залежності між безпосередньо виміряними і шуканими величинами, знаходять значення останніх. Тоді кажуть, що опрацьовують вимірювані дані і для цього застосовують відповідні обчислювальні засоби від найпростішого калькулятора до спеціальних процесорів і багатопроцесорних обчислювальних систем. Етап опрацювання вимірюваних даних передбачає широкий спектр математичних, зокрема логічних операцій, серед яких: розв'язування обернених вимірювальних задач дня встановлення значень параметрів об'єкта за результатами вимірювань вихідних сигналів перетворювачів; цифрове згладжування; фільтрація та усереднення сигналів; їхнє статистичне опрацювання для визначення числових характеристик; лінеаризація функцій перетворення сенсорів та вимірювальних каналів загалом; корекція статичних та динамічних похибок; порівняння результатів вимірювань контрольованих параметрів об'єкта з їх заданими допусками і формування відповідних сигналів; формування сигналів збудження об'єкта під час його діагностики тощо.

§ 2. Хімічний аналіз як метрологічна процедура. Аналітичні процеси та аналітичні сигнали

Аналітична хімія – це наука про визначення хімічного складу речовини, її будови, а також про методи та засоби ***хімічного аналізу***. ***Хімічний аналіз*** – це сукупність дій, які мають на меті отримання інформації про хімічний склад об'єкту. З позицій метрології – науки про вимірювання – ***хімічний аналіз*** є ***вимірюванням*** хімічного складу речовини. У цьому визначенні нарочито використано поняття «***вимірювання***» для того, щоб підкреслити метрологічний аспект хімічного аналізу. У хімічному аналізі вимірюваною величиною є число хімічних частинок (атомів, іонів, молекул) одного або декількох видів в досліджуваних зразках. У цьому його безперечна схожість з іншими метрологічними операціями – вимірюванням маси, довжини, сили струму, напруженості магнітного поля тощо.

Специфіка хімічного аналізу як метрологічної процедури полягає в тому, що досить часто вимірюванню підлягають одночасно не одна, а декілька кількостей – вміст різнорідних компонентів. Власне вимірювання носить непрямий характер, оскільки безпосередньо вимірюється не число частинок того або іншого виду, а їх сукупна маса – в гравіметрії, витрата реагенту – в титриметрії або інші фізико-хімічні параметри, що пропорційні концентрації. Крім того, зазвичай хімічний аналіз багатостадійний процес і включає ряд операцій, передуючих кінцевому визначенню. В ході аналізу часто вимірювання ускладнені ефектами взаємного впливу компонентів хімічної системи. Останнє виражається в частковому накладенні і перекриванні ***аналітичних сигналів*** декількох компонентів, а також в специфічному впливі матричної основи проби на інтенсивність аналітичного сигналу.

Аналітичні процеси та аналітичні сигнали. Поняття про аналітичний процес являє собою узагальнення поняття аналітична

реакція, сформованого в класичній аналітичної хімії в першій половині XX століття. ***Аналітичної реакцією*** називають процес взаємодії визначуваного компоненту з іншою хімічною речовиною – аналітичним реагентом, в результаті якого відбуваються видимі неозброєним оком (або допустимі для реєстрації засобами вимірювальної техніки) зміни. Аналогічно під ***аналітичним процесом*** слід розуміти процес взаємодії аналізованої речовини з зовнішнім по відношенню до неї джерелом збудження, що супроводжується поглинанням або виділенням характеристичних порцій – квантів енергії і відповідних їм аналітичних сигналів. В якості джерел збудження аналітичних систем і аналітичних сигналів виступають корпускулярні потоки (молекули, іони, електрони, протони, нейтрони), електромагнітне випромінювання всіх доступних діапазонів частот, а також електричні, магнітні, гравітаційні поля (тобто будь-які енергетичні потоки).

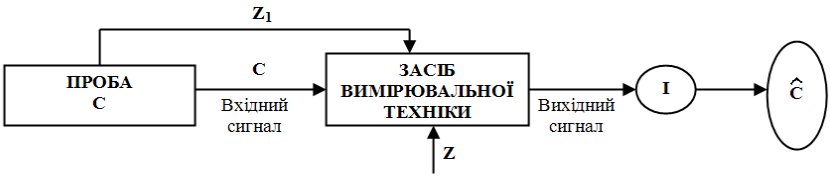
Аналітичний сигнал – екстенсивна фізична величина, функціонально і однозначно пов'язана з шуканим вмістом визначуваного компонента. Прикладами таких величин можуть служити: оптична густина, інтенсивність люмінесценції, маса осаду, об’єм титранту, висота полярографічної хвилі, тощо. Але аналітичний сигнал є двовимірною величиною. Екстенсивна величина реєструється або вимірюється при певному значенні або в деякому інтервалі значень інтенсивного параметра або "параметра розгортки" аналітичного сигналу. Такими параметрами є: довжина хвилі або частота поглинання (випромінювання) світла в спектроскопічних методах, потенціал відновлення у полярографії, період напіврозпаду в радіометрії. В хімічних методах (гравіметрії, тітриметрії) аналізу певному значенню інтенсивного параметра відповідає весь набір експериментальних умов визначення: величина pH, температура, природа маскуючих реагентів, індикаторів. При певних характеристичних значеннях інтенсивності параметра, що визначається індивідуальною якісної природою компонентів аналізованого об'єкта, аналітичний сигнал проходить через максимум або точку перегину. Координати точки

максимуму або перегину на двовимірній діаграмі розгортки аналітичного сигналу і геометрична форма сигналу містить інформацію про якісну і кількісну характеристики аналізованого об'єкта. Наприклад, в спектрофотометричному аналізі крива світлопоглинання будується в координатах оптична густина – довжина хвилі: $A = f(\lambda)$. Довжина хвилі максимуму світлопоглинання є якісною характеристикою, а висота піку (максимальна оптична густина) – кількісною. У полярографії точка перегину кривої, побудованої в координатах сила струму – потенціал $I = f(\varphi)$ – якісна характеристика, висота хвилі пропорційна концентрації. Залежно ***від числа характеристичних точок*** на діаграмі розгортки аналітичні сигнали підрозділяються на одно- і багатокомпонентні. ***За способом реєстрації*** екстенсивної властивості або виду розгорнення характеристичного параметра аналітичні сигнали можна підрозділити на інтегральні та диференційні. Наприклад, полярографічна крива в координатах $I = f(\varphi)$ – інтегральна залежність, а в координатах $\frac{dI}{d\varphi} = f(\varphi)$ – диференційна. Наприклад, диференційна полярографія має значно високу роздільну здатність, дозволяючи визначати в одній пробі іони з близькими потенціалами на півхвилі, а для визначення точки еквівалентності в титриметричному методі із інструментальною реєстрацією (pH-метрія, потенціометричне визначення галогенідів, амперометричне титрування) використовують переважно диференційні (а не інтегральні) криві титрування. Диференційними за формою і природою є аналітичні сигнали, засновані на безперервній реєстрації будь-якої екстенсивної властивості в часі. Такими, наприклад, є аналітичні сигнали в методах газової хроматографії, в яких безперервно реєструються значення теплопровідності або електричної провідності. Дискретні аналітичні сигнали, що реєструються у вигляді лінійних спектрів або гострих піків з майже повною відсутністю ефектів накладання сигналів елементів один на одного, є характерною особливістю

фізичних методів (ЯМР, активаційний аналіз), а також методів рентгенівської, атомно-емісіонної та атомно-абсорціонної спектроскопії, що визначає їх високу вибірковість.

Аналітичний сигнал підрозділяють на ***вхідний*** і ***вихідний***. Аналітичний сигнал, якому відповідає концентрація визначуваного компонента, виконує роль вхідного сигналу по відношенню до вимірювального пристрою. На виході цієї установки при аналізі виникає вихідний аналітичний сигнал (**I**). Завдання полягає в знаходженні вихідного сигналу по вхідному, і здійснюється це за допомогою зв'язку типу склад – властивість. Цей зв'язок може бути математичним, графічним або числовим.

У процесі аналізу переданий сигнал і саме вимірювальний пристрій схильні до дії багатьох факторів, які змінюють і спотворюють вихідний сигнал. До певної міри умовно чинники можна розділити на зовнішні "z", залежні від умов проведення аналізу, і внутрішні "z_1", пов'язані з особливостями і властивостями аналізованого матеріалу. Це дозволяє представити аналіз схемою:



Вихідний аналітичний сигнал можна розглядати як величину вихідного аналітичного сигналу ***I***, що залежить не тільки від концентрації визначуваного компоненту проби *C*, але й від впливу факторів ***Z*** і $\boldsymbol{Z_1}$:

$$I = f(C, Z, Z_1)$$

Результатом цих взаємодій є те, що в підсумку аналізу реєструється не величина дійсної концентрації визначуваного компонента, а оціночна величина Ĉ, яка залежить від зміни значень вхідного та вихідного сигналів, що визначається

похибками (помилками) вимірювання. Такі похибки різного характеру в кінцевому підсумку визначають точність аналізу.

Із загальнонаукових позицій ***хімічний аналіз*** можна розглядати як ***інформаційний процес***, кінцевий результат якого може бути зареєстрованим у формі інформації про якісний та кількісний склад аналізованого об'єкта. Оскільки існує ряд рівнів будови речовини, які послідовно ускладнюються, їм відповідають послідовні енергетичні та інформаційні рівні. Так, зміна обертальних і коливальних характеристик молекул супроводжується емісією або поглинанням електромагнітного випромінювання в ІЧ-діапазоні. Електронні спектри несуть інформацію про стан валентних електронів і про розподіл їх електронної густини в молекулі. Поглинання або випромінювання рентгенівських частот інформативне по відношенню до стану електронів внутрішніх рівнів, γ-випромінювання характеризує енергетичну структуру ядер радіоактивних елементів. Цей короткий перелік показує, що енергетичні рівні, починаючи з ядерного і закінчуючи молекулярним, можуть бути постачальниками аналітичної інформації.

Як ми вже говорили, ***аналітичний сигнал*** – величина екстенсивної властивості, яка пропорційна концентрації (вмісту) визначуваного компоненту. Тому вимірювання хімічного складу обтяжено похибками, зазвичай, тим більше значними, чим складніший склад аналізованого об'єкту. Як вже наголошувалося, в хімічному аналізі традиційно розглядають два самостійні розділи: якісний і кількісний аналіз. Іноді особливо виділяють фазовий і компонентний аналіз, зіставляючи його з так званим елементним аналізом. Розглянемо їх детальніше з тим, щоб розкрити єдність всіх видів хімічного аналізу в рамках загального метрологічного підходу.

Припустимо, що перед нами поставлено завдання провести якісний аналіз зразка морської води. Не важко зрозуміти, що без особливих зусиль в такому зразку, крім основного компоненту – води, можна виявити іони Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^{+} Cl^{-}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-}.

Також, окрім вищеназваних іонів, можна виявити в зразку іони Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Br^{-}, I^{-}, NH_4^{+}. Спеціальними високочутливими методами із застосуванням прийомів попереднього збагачення вдається виявити ще цілий ряд елементів – B, F, Zn, Li, Sr, Ba, Cu, Ti, Sn і навіть слідові кількості благородних металів. Не буде перебільшенням сказати, що в морській воді міститься велика частина елементів періодичної системи, але одні з них у більших, інші – в менших, а треті – в ультрамалих кількостях. Через це постановка завдання якісного хімічного аналізу морської води у відриві від кількісних критеріїв втрачає сенс. Логічна правильніша постановка іншого завдання: визначити, які елементи містяться в морській воді в кількостях, не менших чим 0,05%, або, скажімо, які елементи містяться в морській воді в кількостях, що перевищують 10^{-4} %.

Інший приклад. В ході кількісного визначення якого-небудь хімічного компоненту послідовно зменшуватимемо порцію аналізованої речовини у декілька разів. Рано чи пізно наступить такий момент, коли ми не тільки не зможемо з достатньою надійністю оцінити хоч би приблизну кількість визначуваної речовини, але і втратимо можливість упевнено відрізнити видимий результат аналізу від результату, отриманого при аналізі так званої «холостої» проби. Кількісна оцінка вмісту компоненту стане двозначною, тобто і якісною, оскільки перед аналітиком виникає питання: міститься чи ні шукана речовина в аналіті. Теж саме відбувається, коли необхідно оцінити межу виявлення − мінімальний вміст визначуваної речовини в пробі, сигнал від якої можна надійно відрізнити від фону. І в цьому випадку якісна оцінка в двійковій шкалі «є – ні» вимагає введення кількісних критеріїв.

Наведені приклади свідчать про те, що поділ хімічного аналізу на якісний і кількісний має умовний характер і є виправдано відносною недосконалістю методів аналітичної хімії. Що стосується зіставлення елементного і фазового аналізів, то і воно, мабуть, не має принципової підстави. Оскільки всі

матеріальні об'єкти мають специфічні структурні особливості на різних рівнях будови речовини (атомарний, молекулярний, іонний, надмолекулярний), на кожному з них як частинки, що підлягають ідентифікації і рахуванню, можуть виступати різні структурні елементи. Елементний хімічний аналіз покликаний визначати число (загальну масу) атомів кожного елементу у складі аналізованого об'єкту. Ідентифікація органічних сполук полягає у виявленні в структурі молекули певних атомних угрупувань, що є задачею функціонального аналізу. При аналізі водних розчинів і кристалічних сполук правомірна постановка завдання про визначення іонного складу. Фазовий аналіз припускає визначення складу і вмісту індивідуальних сполук, утворюючих самостійні фази в багатофазних об'єктах (сплави, гірські породи, порошкоподібні суміші). У процесі фазового аналізу використовується цілий ряд специфічних методів: селективне розчинення, флотація, магнітна сепарація, рентгенофазовий аналіз, оптична і електронна мікроскопія. Фазовий аналіз має виключно важливе значення для геохімії, геології, планетології, оскільки фазовий склад руд, порід, метеоритів і зразків космічного походження (місячний ґрунт, поверхневі породи Венери) дозволяє судити про час і умови утворення цих об'єктів.

При аналізі білкових речовин завданням є визначення не тільки елементарного, але і амінокислотного складу, а також послідовність поєднання окремих амінокислотних залишків у поліпептидних ланцюгах. Друге і третє завдання є актуальнішими для хімії пептидів наших днів, і сама їх постановка і успішний розв’язок відображають глибший рівень проникнення наукового пізнання в структуру білкових тіл. Не зайвим є відзначити, що успіхи координаційної хімії, накопичення інформації про форми і константи утворення комплексних сполук у розчинах роблять сучасними завдання визначення вже не тільки іонного (елементного), але і «супрамолекулярного» складу розчинів (утворення сольватів, молекулярних асоціатів тощо).

§ 3. Основні етапи і джерела похибок у хімічному аналізі

Оскільки надалі основна увага буде приділена методам виявлення і врахування різного роду погрішностей, супутніх аналізу, розглянемо коротко окремі етапи хімічного аналізу, в процесі яких вносяться похибки.

1. Відбір проби. Пробовідбором називають операцію, при якій проходить відбір достатньої кількості представницької частини, яка відображає якісний і кількісний компонентний склад об'єкта аналізу. Отже, хімічний склад представницької проби об’єкту в малій кількості (від кілька сот грамів до кількох кілограмів) повинен адекватно відображати хімічний склад великої кількості (від десятків кілограмів до сотен тонн) матеріалу, який підлягає аналізу. Наприклад, у разі твердих тіл неоднорідного складу відбору середньої (представницької) проби повинні передувати ретельне подрібнення і багатократне перемішування матеріалу. Інакше вміст окремих компонентів в гетерогенній пробі може опинитися істотно відмінним від їхнього середнього вмісту в усій масі об’єкта аналізу. Аналіз в'язких рідин, емульсій, суспензій, пін, біологічних субстратів (крові, сечі, шлункового соку і т. п.) вимагає особливої підготовки відповідно до чинних державних стандартів, щоб уникнути відбору непредставницьких проб. На даному етапі основним джерелом похибки є саме відбір непредставницької проби.

2. Пробопідготовка. До цього етапу відносяться механічні та фізико-хімічні методи перетворення проб, операції попереднього збагачення (флотація, магнітна сепарація) і подальшої хімічної обробки (сплавлення, розчинення, вилуговування, випалення, хлорування і т. д.), кожна з яких повинна проводитися з урахуванням можливих втрат і додаткового привнесення (або навпаки втрата легколетких сполук при термічній обробці проби) визначуваного компоненту в аналізовану

пробу. У ряді методів, наприклад, рентгенофлуоресцентному, важливу роль відіграє стан поверхні аналізованих зразків.

3. Концентрування та розділення. У хімічному аналізі широко використовують чисельні методи попереднього концентрування і розділення речовин: сорбцію, осадження, екстракцію, іонообмінну і розподільну хроматографію, ректифікацію, відгін, електроліз і деякі спеціальні методи (електрофорез, метод молекулярних сит і ін.). Проте з огляду на те, що жоден з вказаних методів не забезпечує повного виділення і не гарантує абсолютної чистоти окремих фракцій, операції розділення неминуче обтяжені похибками, що занижують або завищують кінцевий результат.

Слід відмітити, що на цей час багато фізичних методів аналізу – атомна і ядерна спектроскопія та інші ядерно-фізичні методи дозволяють проводити кількісні визначення, минувши стадію розділення. Проте при цьому зазвичай виникає інше, часом не менш складне завдання – необхідність розділення аналітичних сигналів визначуваного і матричних компонентів проби (основи), а також сигналів супутніх компонентів, сусідніх по положенню на шкалі розгортки аналітичних сигналів. Так, у рентгенофлуоресцентному методі інтенсивність флуоресценції визначуваного елементу може падати за рахунок часткового поглинання первинного випромінювання супутніми елементами і одночасно за рахунок поглинання ними власного випромінювання флуоресценції елемента. З іншого боку, при частковому накладенні смуг їх флуоресцентного випромінювання на смугу визначуваного елемента інтенсивність аналітичного сигналу визначуваного елементу зростатиме.

4. Одержання аналітичної форми. Цей етап передує кінцевому визначенню і, як правило, полягає в додаванні специфічних реагентів. Як і попередній, він обтяжений, з одного боку, похибками, що виникають унаслідок неповного утворення сполук, і з іншого – похибками за рахунок утворення схожих сполук інших компонентів.

5. Кінцеве визначення. В ході кінцевого визначення вимірюється певна екстенсивна властивість аналітичної системи (маса осаду, величина потенціалу, інтенсивність поглинання або випромінювання тощо), зазвичай пропорційна концентрації визначуваного компонента. Похибки цього етапу викликані недосконалістю вимірювальних систем (інструментальна помилка) і обумовлені перешкодами, що виникають в процесі формування, передачі і реєстрації сигналів.

6. Оцінка вмісту компонента за градуювальним графіком або калібрувальною залежністю. ***Калібрувальна залежність*** – математична формула, яка пов’язує концентрацію з величиною аналітичного сигналу. ***Градуювальна залежність*** y=f(x) або y=f(C) – залежність аналітичного сигналу ***y*** від абсолютного вмісту ***x*** або концентрації компонента ***C***.

У більшості фізико-хімічних і фізичних методів коефіцієнт пропорційності між аналітичним сигналом ***y*** і вмістом компонента ***x*** не є строго постійним і залежить від конкретних умов проведення аналізу. У таких випадках результат аналізу знаходять за допомогою заздалегідь побудованого градуювального графіка, що має, як правило, лінійний характер в достатньо широкому діапазоні концентрацій.

7. Розрахунок і оцінка надійності результатів аналізу. Коректне рішення задач хімічного аналізу, крім одержання основних результатів, зобов'язане містити оцінку надійності (тобто правильності та відтворюваності, про які мова буде йти у подальших розділах) результатів, а також їх логічний і математичний аналіз з подальшими рекомендаціями щодо його оптимізації. Серед перерахованих етапів не всі є обов'язковими при проведенні аналізу кожного конкретного об’єкта і насамперед пов’язані з його природою та хімічним складом. Так при аналізі водних розчинів відпадає необхідність спеціальної підготовки для відбору середньої проби і попередніх операцій переведення зразків в зручну для аналізу форму.

Узагальнюючи все вищевикладене, слід також додати, що джерелами похибки може бути як певний етап хімічного аналізу, так і усі зазначені. Але їх необхідно доповнити специфічними джерелами похибок (реактивні, методичні, кліматичні тощо), які більш детально будуть розглянуті далі.

Список рекомендованої літератури

1. Дороговець М. М. Опрацювання результатів вимірювань: Навч. посібник. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2007. – 624 с.
2. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия. – 1984. – 168 с.
3. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир. – 1969. – 248 с.
4. Harvey D. Modern analytical chemistry. – Boston: Mc Graw Hill, 2000. – 798 p.

Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення поняттям «метрологія» та «хімічна метрологія».
2. Що таке об'єкт вимірювання?
3. Що таке фізична величина?
4. Що таке вимірювана величина? Навести приклади вимірюваних величин.
5. Що таке модель вимірюваної величини?
6. Що таке розмір фізичної величини?

7. Що таке значення величини?
8. Що таке істинне (справжнє) значення величини?
9. Що таке дійсне значення величини?
10. Що таке результат вимірювання?
11. Що таке вимірювальний сигнал?
12. Що таке інформативний параметр сигналу?
13. Що таке вимірювальна інформація?
14. Які функції експериментатора під час виконання вимірювань?
15. Які загальні операції передбачає опрацювання результатів?
16. Дайте визначення поняттю «Аналітична хімія».
17. Що називається хімічним аналізом?
18. Що називається аналітичним сигналом?
19. Які основні етапи хімічного аналізу?
20. Що називається градуювальним графіком та калібрувальною залежністю?

РОЗДІЛ II
ПОХИБКИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ
§ 1. Загальна класифікація похибок

Похибки (помилки) – неодмінний супутник будь-яких вимірювань. Не дивлячись на простоту, що здається, і повсякденність самого поняття «похибка» («помилка»), воно відноситься до розряду явищ, вельми складних для теоретичного осмислення і виключно важливих з погляду практичних цілей будь-якого вимірювання. Існує декілька різних підходів до класифікації похибок, що частково перекривають один одного, кожен з яких заснований на розгляді окремих аспектів поняття «похибка». Нижче коротко перераховані найбільш поширені варіанти класифікації похибок зі вказівкою головного принципу, покладеного в їх основу.

1) ***За способом обчислення*** похибки прийнято ділити на ***абсолютні та відносні***.
2) ***За впливом*** на дійсне значення, тобто ***завищують або занижують*** результат вимірювання порівняно з дійсним або середнім значенням, їх можна поділити на ***додатні*** та ***від'ємні***.
3) ***За типом зв'язку*** між похибкою і вимірюваною величиною розрізняють ***постійні***, значення яких не залежить від самої вимірюваної величини, і ***пропорційні*** похибки, значення яких пропорційно вимірюваній величині. Очевидно, що пропорційні похибки стають постійними при оцінці їх у відносній шкалі.
4) Залежно від ***характеру причин***, які їх викликають, розрізняють ***випадкові, систематичні*** похибки та ***промахи (грубі похибки)***.
5) ***За джерелами походження*** помилки хімічного аналізу підрозділяють на ***інструментальні, реактивні, методичні, похибки пробовідбору*** тощо. Часто в назві містяться ще конкретніші вказівки на природу (джерело) помилок – індикаторна помилка, помилка співосадження та ін. Похибка

може бути оцінена щодо одиничного вимірювання, середнього з декількох паралельних визначень (похибка одиничного вимірювання, похибка середнього значення), серії однотипних вимірювань (серійна похибка) або методу аналізу в цілому (похибка методу).

Класифікацію похибок можна представити у вигляді наступної схеми:

Залежно від того, чи проводиться оцінка безпосередньо вимірюваної величини або величини, розрахунок якої опосередкований через ряд інших експериментальних величин за допомогою певної математичної залежності, розрізняють похибки прямих і непрямих вимірювань.

§ 2. Систематичні і випадкові похибки, промахи

Систематичні похибки – це такі, що викликані причинами, джерело яких відоме або причини яких можна встановити при детальному розгляді процедури хімічного аналізу. Інакше кажучи, причини систематичних похибок значущі для аналітика.

Випадкові похибки на відміну від систематичних не мають видимої причини. Точніше кажучи, причини їх такі чисельні і

кожна з них має свій певний вплив на загальний результат аналізу, що їх індивідуальний розгляд не має сенсу. Загальна випадкова похибка не є постійною ні за абсолютним значенням, ні за знаком, але поява істотної випадкової похибки тим менш ймовірна для кожного аналізу, чим більше її абсолютне значення. Оцінка випадкових похибок проводиться на основі теорії математичної статистики.

Промахи – явні огріхи аналізу, допущені недбалістю або явною некомпетентністю аналітика. Типовий приклад промаху – помилковий відбір аліквотної проби в об'ємному аналізі, коли піпетка, градуйована в двох перетинах, – (вгорі і внизу), використовується як піпетка, градуйована на повне витікання. Промах різко спотворює результат аналізу і зазвичай легко виявляється.

Зіставимо похибки різної природи з основними метрологічними характеристиками: відтворюваністю і правильністю результатів аналізу. Відсутність у хімічному аналізі ***систематичних похибок*** забезпечує його правильність. ***Правильність*** результатів аналізу – ступінь близькості середнього значення, отриманого на підставі великої серії результатів аналізу до прийнятого (істинного, дійсного) значення. Термін ***правильність*** не можна плутати з терміном ***прецизійність*** – ступінь близькості один до одного незалежних результатів аналізу, отриманих у конкретних регламентованих умовах. «Купчастість» окремих результатів, ступінь їх близькості до середнього значення характеризує ***відтворюваність*** результатів хімічного аналізу – характеристика, обумовлена близькістю результатів аналізу однієї і тієї ж проби за єдиною методикою, з застосуванням різних екземплярів устаткування, різними операторами, в різних лабораторіях. Слід зазначити, що ***відтворюваність*** та ***збіжність*** нетотожні терміни. ***Збіжність*** результатів аналізу – характеристика, обумовлена близькістю результатів аналізу однієї і тієї ж проби за єдиною методикою, з застосуванням одного і того самого устаткування, одним і тим самим оператором у межах

однієї лабораторії. Характеристики систематичних та випадкових похибок зведено до табл.II.1.

Таблиця II.1

Характеристики систематичних та випадкових похибок

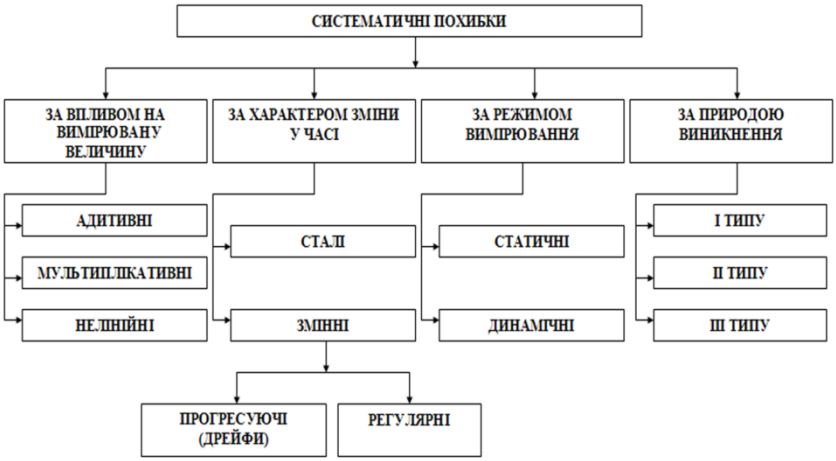
Похибка / Ознака	Систематичні	Випадкові
Джерело	Зсув результатів	Невизначеність результатів
Усунення	Можуть бути виявлені, зменшені і навіть усунені	Не усуваються, але можуть бути зменшені
Як проявляються	Розходження між середнім та істинним значенням	Розкид даних відносно середнього
Кількісна характеристика	Різниця між середнім та істинним	Міри відтворюваності (наприклад, стандартне відхилення)
Що визначає	Правильність	Відтворюваність

§ 3. Систематичні похибки хімічного аналізу та їх класифікація

Систематичні похибки можна класифікувати за різними ознаками, серед яких можна виділити такі:

1) вплив на вимірювану величину;
2) характер зміни в часі;
3) режим вимірювання;
4) природа виникнення.

Узагальнимо викладене у вигляді наступної схеми і детальніше розглянемо класифікації систематичних похибок.



Класифікація систематичних похибок за впливом на вимірювану величину

Вплив систематичних похибок ***на вимірювану величину*** x_i можна представити графічно наступним чином (рис. ІІ. 1).

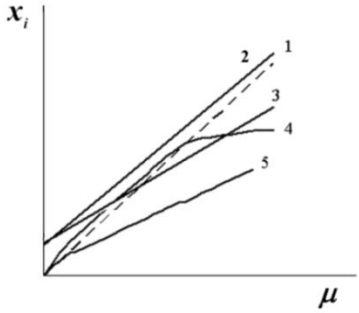


Рис. ІІ. 1. Вплив похибок на вимірювану величину: 1 – систематичні похибки відсутні ($x_i = \mu$); 2 – адитивна похибка; 3 – мультиплікативна похибка; 4 – нелінійна похибка; 5 – адитивна та мультиплікативна похибки разом.

Адитивні – це похибки, які не залежать від значення вимірюваної величини, але алгебраїчно додаються до її значення. Як видно з рис. ІІ.1, пряма ***2*** знаходиться над прямою ***1,*** якій відповідає ідеальний випадок – вимірювана величина x_i дорівнює

її істинному значенню μ (систематичні похибки відсутні) і відрізняється від неї на деяку величину.

Мультиплікативні (лінійно змінні) – це похибки, які лінійно зменшуються чи зростають зі збільшенням значення вимірювальної величини, тобто вони пропорційні добутку певного коефіцієнта і значення вимірюваної величини. На рис. II.1 (пряма 3) представлено вплив на вимірювану величину мультиплікативної похибки, яка лінійно зменшується.

Нелінійні – це похибки, які нелінійно пов'язані зі значенням вимірюваної величини (рис. II.1, крива 4).

Пряма ***5*** (рис. II.1) ілюструє сумісний вплив адитивної та мультиплікативної похибок на вимірювану величину.

Класифікація систематичних похибок за характером зміни в часі

В рамках даної класифікації розрізняють ***сталі*** та ***змінні*** систематичні похибки. ***Сталі похибки*** – це похибки, які упродовж вимірювального експерименту не змінюють свого значення, хоча це значення може залишатися невідомим. ***Змінні похибки*** не мають сталого значення та змінюються упродовж вимірювального експерименту за певною закономірністю і поділяються на ***прогресуючі або дрейфи*** та ***регулярні***.

Прогресуючі (дрейфи) – це похибки, які упродовж вимірювального експерименту практично лінійно змінюють своє значення.

Регулярні – це похибки, які під час вимірювального експерименту змінюються регулярно, наприклад, періодично, і закон їхньої часової зміни може бути дослідженим і визначеним, а самі похибки враховані.

Класифікація систематичних похибок за режимом вимірювання

Відповідно до режиму вимірювання виділяють ***статичні*** та ***динамічні*** похибки.

Статичні – це похибки, які виникають при так званих статичних вимірюваннях, у яких вимірювана величина упродовж вимірювального експерименту не змінюється.

Динамічні – це похибки, які виникають під час динамічних вимірювань, в яких вимірювана величина протягом вимірювального експерименту може змінюватися.

Класифікація систематичних похибок за природою виникнення

В цілях можливого послідовного усунення систематичних похибок хімічного аналізу зручно розглянути їх в рамках наступної класифікації:

I тип – систематичні похибки відомої природи, значення яких можуть бути розраховані *apriori* і враховані шляхом введення відповідної поправки;

II тип – систематичні похибки відомої природи, значення яких невідомі, але можуть бути оцінені в ході хімічного аналізу або при постановці спеціального експерименту;

III тип – систематичні похибки невиясненої природи, значення яких невідомі.

Розглянемо детальніше вказані типи похибок.

Систематичні похибки I типу виникають у тих випадках, коли хімік-аналітик не приймає до уваги наявність деяких нечітко виражених залежностей або закономірностей, які лише в окремих випадках помітно впливають на кінцевий результат. Проте завжди є можливість внести відповідну поправку. Так, якщо не враховувати залежність густини і питомого об'єму води від температури, можна допустити помилки у встановленні концентрації розбавлених розчинів, які приготовані в одних, а використані в інших температурних умовах.

При точних вимірюваннях потенціалу вводять поправки на дифузійний потенціал та інші специфічні відносно невеликі за значенням доданки, що входять в е.р.с. гальванічного елемента.

До ***систематичних похибок II типу*** відносяться: інструментальна, реактивна, методична, еталонна і деякі інші

похибки (помилки). Наочно класифікацію систематичних похибок II типу можна представити у вигляді наступної схеми:

Інструментальна похибка. Кожен прилад, що використовується для вимірювання відповідного аналітичного сигналу, вносить до результатів вимірювання похибки, частина з яких має характер випадкових, а частина – систематичних. Оскільки випадкові похибки розглядаються і враховуються в сукупності з систематичними, має сенс спробувати вичленувати систематичну складову інструментальної помилки хімічного аналізу. Систематичний характер носять похибки градуювання (калібрування) приладів. Наприклад, дійсний об'єм мірного посуду (бюреток, піпеток, мірних колб) насправді не відповідає номіналу, вказаному на заводському клеймі або в паспорті. Зокрема, кожен конкретний екземпляр мірного посуду містить свою «персональну» систематичну помилку, що завищує або занижує вимірюваний об'єм порівняно з номіналом. Для того, щоб оцінити цю помилку, слід провести калібрування посуду – знайти достатньо точну масу об'єму чистої рідини (наприклад дистильованої води), а потім обчислити цей об'єм, використовуючи точне довідкове значення густини рідини при заданій температурі.

Систематичні похибки важків у гравіметричному методі аналізу можуть бути оцінені шляхом їх порівняння з еталонами вищого класу точності. Порівняння з еталоном – найбільш надійний спосіб оцінки систематичних похибок вимірювальних приладів. Періодична перевірка різних приладів (ваг, спектрофотометрів, іономірів тощо) – необхідна умова успішної роботи аналітичних лабораторій. У процесі таких перевірок аналітичні прилади калібрують або градуюють за шкалою інтенсивності аналітичного сигналу. Крім того, у багатьох випадках градуюють і шкалу розгортки інтенсивного параметра, наприклад, шкалу довжин хвиль або частот випромінювання в спектроскопічних методах. Саме такого роду періодична перевірка зводить до мінімуму систематичну складову інструментальної помилки.

Реактивна похибка хімічного аналізу обумовлена тим, що всі вживані реактиви не є абсолютно чистими, а містять деяку кількість домішок, нерідко включаючи і домішки визначуваних компонентів. За ступенем чистоти реактиви підрозділяються на марки: «ч.» – чисті; «ч.д.а.» – чисті для аналізу і «х.ч.» – хімічно чисті (в порядку зростання ступеня чистоти). Спеціальні партії, призначені для прецизійних аналізів, мають марки «ос.ч.» – особливо чисті. Зазвичай на етикетках вітчизняних і імпортних реактивних розфасовок вказана марка реактиву, а часто приведені і додаткові дані – вміст основного компоненту і окремих домішок. У ряді випадків ці дані дозволяють оцінити кількість того або іншого компоненту, що вводиться в пробу разом з реактивами в ході аналізу. (Так, якщо реактивна сульфатна кислота містить не більше 0,001 % Fe, а в ході аналізу в кожну пробу вводиться по 30 мл концентрованої H_2SO_4 та забруднення залізом може скласти для проби приблизно 0,3 мг.)

У ряді методів аналізу, наприклад, в термогравіметрії, полярографії і атомно-абсорбційній спектроскопії з електротермічною атомізацією (**ЕТ-ААС**), визначення проводять в атмосфері інертного газу (азот, аргон, гелій). Ці гази можуть

виконувати свою захисну функцію лише за умови, якщо вміст в них таких домішок, як кисень і пари води, буде зведений до мінімуму. Так, крутизна градуювального графіка при ЕТ-ААС визначенні ряду металів у графітовій кюветі, що продувається аргоном, змінюється в декілька разів при зміні вмісту кисню в аргоні від тисячних долей до одного відсотка.

Один з найбільш простих і поширених способів обліку реактивної помилки хімічного аналізу полягає в паралельному визначенні шуканого компоненту в аналізованій і «холостій» пробах. У принципі холоста проба повинна містити всі компоненти, окрім визначуваного, і пройти через всі етапи аналізу, передуючі кінцевому визначенню, в тих же умовах, що і визначувана проба. Віднімання результату аналізу холостої проби з результатів аналізу зразка дозволяє виключити реактивну помилку.

Методична помилка – одна з тих систематичних похибок хімічного аналізу, що найважче піддаються обліку. Вона складається з похибок окремих хімічних операцій. Ні процеси розкладання, ні процеси синтезу хімічних сполук, так само як і процеси розділення компонентів, які завжди пов'язані з утворенням нових фаз, ніколи не проходять до кінця. Прагнення будь-якої фізико-хімічної системи до максимуму ентропії і мінімуму енергії Гіббса завжди як би «протидіє» прагненню аналітика-експериментатора виділити повністю визначуваний компонент і без остачі перетворити його на аналітичну форму. З тієї ж причини навіть умова практичної повноти утворення і виділення сполук визначуваного компоненту ніколи не гарантує його чистоти від домішок інших компонентів.

З цього виходить, що абсолютна точність в хімічному аналізі недосяжна, і збільшення надійності результатів аналізу досягається тим більш дорогою ціною, чим вище рівень вимог до метрологічних характеристик аналізу.

Щоб уникнути методичних помилок при розробці аналітичних методик, слід прагнути до використання ***селективних***

реагентів, які утворюють з визначуваним компонентом міцні сполуки відповідної стехіометрії. ***Селективність*** реагенту – це його здатність до утворення сполук з одним компонентом (***специфічність***) або вузькою групою компонентів, що забезпечує чистоту виділення і визначення цільового компонента. ***Селективність методу*** визначається можливістю проведення прямого аналізу речовини (яка складається з різних дискретних часток: атомів, іонів, молекул тощо) у присутності інших компонентів або домішок. Крім того, враховуючи повільність настання рівноваги в багатьох фізико-хімічних процесах, при розробці методик аналізу слід віддавати перевагу швидшим реакціям і процесам і створювати умови для достатньо повного наближення їх до стану рівноваги або стаціонарного стану. Так, в операціях осадження слід прагнути до отримання крупнокристалічних осадів, а при полярографічних визначеннях дотримувати такий режим, щоб сила струму визначалася саме швидкістю дифузії іонів, яка пропорційна їх концентрації, а не швидкістю самого електродного процесу окислення або відновлення. Методичні помилки різних методів аналізу носять специфічний характер. Так, у фотометричному аналізі істотну роль грають попереднє калібрування і побудова градуювальної прямої в координатах: оптична густина (***A***) – концентрація стандартних розчинів (***C***). Якщо шуканий вміст компонента випадає з концентраційного інтервалу, в якому дотримується закон Бугера-Ламберта-Бера, і потрапляє на ділянку, де залежність ***A*** від ***C*** носить нелінійний характер, аліквота розчину, що відбирається для кінцевого визначення, повинна бути зменшена або має бути збільшеним об’єм розведення з тим, щоб вимірювання були проведені в області лінійної залежності ***A*** від ***C***. Інакше результат може бути спотворений за рахунок специфічної методичної помилки. Своєрідним видом методичної помилки титриметричних методів аналізу є індикаторна помилка.

Індикаторна помилка виникає у зв'язку з тим, що індикатор вступає в реакцію взаємодії з титрантом або раніше, або

пізніше за точку еквівалентності. Для фіксації моменту, коли індикатор вступив в реакцію, завжди потрібний невеликий надлишок титранта, оскільки, по-перше, реакція утворення сполуки з індикатором сповільнена на початковому етапі (низькі концентрації реагуючих речовин), і, по-друге, ні людське око, ні будь-який реєструючий прилад не здатні уловити самий первинний момент початку взаємодії індикатора, який лежить за порогом чутливості. Часто на об'єктивну індикаторну помилку нашаровується суб'єктивна складова, обумовлена фізіологічними дефектами зору або недостатньою компетентністю аналітика, який виконує аналіз.

Помилки інтерпретації виникають внаслідок невірних уявлень про механізм взаємодій в хімічних системах, що вивчаються. Так, при інтерпретації результатів спектрофотометричних вимірювань в системах, де можливе утворення декількох забарвлених комплексів з близькими значеннями довжини хвилі максимального поглинання, але свідомо різними молярними коефіцієнтами поглинання, можуть бути допущені помилки, пов'язані з невірним віднесенням значення оптичної густини до того або іншого комплексу.

Індивідуальна (суб’єктивна) помилка або **особистий фактор** є своєрідним видом помилки інтерпретації. Наприклад, під час вимірювань аналоговими приладами (показ за шкалою відповідно до положення покажчика), коли різні за кваліфікацією виконавці по-різному заокруглюють показ, якщо він не збігається з поділкою. Цього ефекту не виникає при використанні цифрових засобів вимірювальної техніки. Слід зауважити, що ***особистий фактор*** (***індивідуальну, суб’єктивну*** помилку) можна віднести і до випадкових похибок, проте з позиції психофізіологічних особливостей кожен експериментатор буде заокруглювати показ приладу згідно з вкоріненими навичками впродовж усіх вимірів, тому ми розглядаємо дану помилку як систематичну похибку. ***Індивідуальну (суб’єктивну)*** помилку наочно ілюструє дослід французького вченого Ніколо: досвідченому механіку, молодому

інженеру та слюсарю була поставлена задача встановити певне значення за допомогою штангенциркуля з ноніусом; правильність встановлення значення кожен раз перевіряли більш точним приладом - мікрометром. Кожний дослід повторили 100 разів. Результати виявились неочікуваними: середнє арифметичне значення результатів вимірів, проведених досвідченим механіком, дещо відрізнялось від дійсного, в той же час розбіжності між окремими результатами були невеликими. У молодого інженера середнє арифметичне було ще ближче до дійсного значення, проте розбіжності між окремими результатами були дещо більшими, ніж у досвідченого механіка. Середнє арифметичне результатів слюсаря співпало з дійсними, а розбіжності між окремими вимірами були ще більшими. Отже, в результатах, отриманих досвідченим механіком, при добрій збіжності результатів спостерігається систематична похибка, яка є наслідком придбаних навичок. ***Суб'єктивну*** помилку вкрай важко виявити навіть шляхом багатократного проведення одного і того самого виміру, що є особливою небезпекою таких помилок.

Похибки еталонів і стандартів. Визначення вмісту окремих компонентів у багатьох методах хімічного аналізу опосередковане через застосування різного роду стандартних зразків або еталонів. До таких відносяться спектрофотометричні, хроматографічні, полярографічні та інші фізико-хімічні методи. Похибки хімічних еталонів і стандартних зразків криються не тільки в невідповідності дійсного і номінального вмісту компонента, але і в неповній хімічній ідентичності стандартного і аналізованого зразків, яка обумовлена більшою або меншою відмінністю їх хімічного складу і структури. Неспівпадіння хімічного складу на різних етапах аналізу приводить до відмінності умов виділення і визначення шуканого компоненту і, зрештою, до систематичної еталонної похибки.

Систематичні похибки III типу – похибки, причини і значення яких невідомі експериментаторові. Ці похибки найважче виявити і виключити. Вони можуть бути виявлені лише після

усунення інших систематичних похибок за помітним відхиленням від дійсного або очікуваного значення.

Щоб знайти причину і джерело таких похибок, необхідно прискіпливо, крок за кроком переглянути всі деталі і операції хімічного аналізу: реактиви, еталони, мірний посуд, ваги, способи відбору середньої проби, операції осадження, фільтрування і промивання осадів, відбору аліквотних проб тощо. У процесі такого перегляду окремі операції і деталі аналізу слід послідовно «переоснастити», тобто замінити реактиви, посуд, тощо. Крім того, слід спробувати встановити зв'язок похибки з такими зовнішніми умовами, як час (час приготування розчинів, терміни зберігання реактивів), температура, склад атмосфери (в окремих заводських і лабораторних приміщеннях склад атмосфери може сильно відрізнятися від середнього), вологість тощо. В результаті ретельного розслідування знаходять джерело, а потім і причину систематичної похибки, яка може бути усунена або принаймні оцінена.

Необхідно доводити дотримання матеріального балансу при використанні всіх методів, заснованих на розподілі між фазами (екстракція, сорбція, хроматографія, іонний обмін, співосадження), в усіх випадках, коли це можливо, щоб уникнути непередбачених систематичних похибок, тому слід проводити визначення вмісту шуканого компоненту в обох фазах.

§ 4. Релятивізація та рандомізація похибок хімічного аналізу

Хіміка-аналітика часто цікавить не сама по собі оцінка систематичної похибки, а більшою мірою – методи її усунення або зменшення. Існує декілька способів для досягнення цієї мети; з деякими з них ми коротко ознайомимося на прикладі інструментальних помилок вагового (гравіметричного) і об'ємного (титриметричного) аналізів.

4.1. Релятивізація систематичних похибок хімічного аналізу

Релятивізация – прийом, при якому аналітичне визначення проводять щодо деякого іншого об'єкту, а результат аналізу визначають за різницею, так що систематичні помилки вимірювання взаємно віднімаються. Так, у ваговому аналізі масу осаду знаходять за різницею мас тигля з осадом і порожнього тигля. Якщо при обох зважуваннях використовувати одні і ті ж важки, їх систематичні похибки будуть виключені, однак при використанні інших, того ж класу точності, – систематичні похибки можуть скластися. Аналогічним чином, якщо для об'ємного або фотометричного визначення певного компонента відбір аліквоти стандартного і досліджуваного розчинів слід проводити за допомогою одного і того ж набору мірного посуду. В цьому випадку систематичні похибки мірного посуду будуть ***релятивізовані***.

Принцип віднімання аналітичного сигналу фону використовується у всіх інструментальних методах.

4.2. Рандомізація систематичних похибок хімічного аналізу

Рандомізація – прийом, що переводить систематичні похибки в категорію випадкових. Можливість рандомізації заснована на тому, що систематична похибка одиничного явища (приладу, процесу, методу, виконавця аналізу) при розгляді її в ширшому класі однотипних явищ (серія приладів, група процесів або методів, колектив аналітиків) стає величиною змінною, тобто набуває випадкового характеру. Наприклад, кожна одинична бюретка одного класу точності характеризується своєю систематичною позитивною або негативною похибкою. Проте, якщо проводити об'ємне визначення, використовуючи послідовно не одну, а декілька бюреток, можна чекати, що результат об'ємного аналізу, усереднений за усіма визначеннями і для всіх бюреток, буде обтяжений меншою похибкою, порівняно з однією

бюреткою, за рахунок того, що при усереднюванні систематичні похибки різних бюреток частково компенсують одна одну. Аналогічним чином, якщо одночасно із зміною бюреток міняти піпетки для відбору аліквоти, то при усередненні можна розраховувати на додаткове зменшення похибки аналізу (двофакторна рандомізація). Перехід від серії аналізів, виконаних одним аналітиком, до серії однотипних аналізів, виконаних тим же методом групою виконавців, дозволяє рандомізувати суб'єктивні похибки (помилки, пов'язані з деякими дефектами зору, а також із специфікою індивідуальних експериментальних навичок аналітика).

Особливий інтерес представляє така постановка аналітичної задачі, при якій один і той же аналіз виконується різними методами, в різних лабораторіях, на різних приладах і різними аналітиками. Очевидно, середній результат, отриманий при такій багатофакторній рандомізації (при відповідній обробці і за наявності представницької вибірки) може служити найбільш об'єктивною оцінкою вмісту визначуваного компонента. Так само проводять атестацію при виготовленні багатьох стандартних зразків.

Істотно підкреслити, що «стратегія рандомізації» зовсім не обов'язково пов'язана із збільшенням об'єму аналітичної роботи, тобто числа необхідних аналізів. Швидше навпаки – розумно спланований рандомізований план аналітичного експерименту дозволяє отримувати інформацію про вплив відразу ряду чинників (наприклад, значення pH, температури, іонної сили, порядку зливання розчинів тощо) на результат аналізу з невеликого числа експериментів.

На відміну від класичних методів аналізу – гравіметрії і титриметрії, де аналітичний сигнал є масою речовини, яку визначають, або об'ємом реагенту, тобто величиною, безпосередньо пов'язаною з вмістом аналізованого компонента, в інструментальних методах зв'язок між аналітичним сигналом і вмістом компонента носить далеко не такий явний характер.

Тому приладові помилки в інструментальних методах аналізу, оснащених складною апаратурою (спектральні, хроматографічні, мас-спектрометричні та інші методи), можуть досягати великих значень. Причина цього полягає в тому, що вимірювання числа частинок певного виду багато разів опосередковане через ряд процесів: утворення, виділення, посилення аналітичного сигналу. Технічна реалізація кожного з цих процесів вимагає стабільності багатьох робочих характеристик і незмінного в часі режиму роботи окремих вузлів приладу і, звичайно, супроводжується різними перешкодами.

4.3. Виявлення систематичних похибок

До найважливіших способів одержання інформації про дійсне (або таке, що принаймні не містить систематичної похибки) значення вмісту визначуваного компонента в аналізованому зразку з можливістю виявлення систематичної похибки слід віднести: аналіз незалежним методом, аналіз стандартних зразків і метод введено-знайдено, спосіб стандартних добавок та метод варіювання розміру проби. Узагальнимо ці способи у вигляді схеми та розглянемо детальніше.

Аналіз незалежним методом. Зразок аналізують повторно, використовуючи іншу методику аналізу, про яку відомо (з досвіду практичного застосування), що вона не містить систематичної похибки. При цьому важливо, щоб така методика була дійсно незалежна від тієї, яка перевіряється, тобто щоб вона по можливості належала до іншого методу і не містила загальних

операцій пробопідготовки. Ще краще, якщо такий порівняльний аналіз проводять в іншій лабораторії, особливо офіційно акредитованій.

Аналіз стандартних зразків. В якості об'єкта аналізу обирають відповідний стандартний зразок, а дані про зміст визначуваного компонента беруть з його паспорта. Після отримання тим або іншим способом незалежних даних про вміст визначуваного компонента їх необхідно порівняти з результатами, отриманими за допомогою методики, яка перевіряється.

Метод введено-знайдено можна розглядати як окремий випадок аналізу стандартних зразків. У цьому випадку аналітик сам готує для аналізу зразок з відомим вмістом визначуваного компонента. Отриманий результат ("знайдено") порівнюють із заданим вмістом ("введено").

Метод варіювання розміру проби. Цей прийом ґрунтується на тому, що для аналізу використовують серію проб різного розміру (наприклад, кілька аліквот різного об'єму) і досліджують залежність знайденого вмісту від розміру проби. Припустимо, що методика аналізу містить систематичну похибку Δ, яка постійна і не залежить від розміру проби – така похибка називається ***адитивною***. Її вплив полягає в тому, що вона збільшує або зменшує вимірюване значення аналітичного сигналу на одну і ту ж постійну величину, тобто викликає ***паралельне зміщення*** градуювальної залежності. Адитивна похибка може виникнути, наприклад, при наявності в зразках домішки (в постійній кількості), що вносить власний внесок у величину аналітичного сигналу. Зокрема, похибки цього типу дуже характерні для спектрофотометрії, де через велику ширину смуг поглинання висока ймовірність перекривання спектрів різних компонентів. Розглянемо спосіб варіювання розміру проби на наступному прикладі. Для простоти припустимо, що градуювальна залежність має вигляд $y = a \cdot C$. Нехай для аналізу беруть аліквоти об'ємом V і перед вимірюванням сигналу розбавляють її у мірній колбі об'ємом V_0. Тоді розраховане значення концентрації речовини (II.1) в аналізованому (вихідному) розчині становить:

$$C = \frac{y}{a} \cdot \frac{V_0}{V} \qquad \text{II.1}$$

При наявності адитивної похибки ***Δ*** виміряне значення сигналу дорівнює ***y+Δ***, а розраховане значення концентрації (II.2):

$$Cрозр = \frac{y+\Delta}{a} \cdot \frac{V_0}{V} = C + \frac{\Delta}{a} \cdot \frac{V_0}{V} = C + \frac{const \cdot \Delta}{V}, \qquad \text{II.2}$$

де ***const = V₀/a***.

Таким чином, за наявності адитивної систематичної похибки із збільшенням об'єму аліквоти результат аналізу закономірно змінюється − зменшується або зростає в залежності від знаку ***Δ***.

Спосіб стандартних добавок. Не кожна систематична похибка є ***адитивною***. Існують похибки іншого типу, величина яких пропорційна розміру проби (або вмісту визначуваного компонента), як було зазначено вище, такі похибки називаються ***мультиплікативними*** – вони змінюють нахил градуювальної залежності. Наприклад, у полярографії зміна в'язкості розчину змінює коефіцієнти дифузії іонів і у відповідності з рівнянням Ільковича змінює величини граничних струмів в одне і те ж число раз. Похибки такого типу часто зустрічаються і в методах атомної спектроскопії – і викликані, наприклад, змінами температури атомізатора або швидкості розпилення розчину, а також впливом компонентів матриці, які не роблять власного внеску в аналітичний сигнал, але знижують ступінь атомізації визначуваного компонента або викликають інші побічні фізико-хімічні процеси. Очевидно, що такі систематичні похибки способом варіювання розміру проби виявити не можливо: в цьому випадку ***Δ/V*** є величина стала, і ніякої залежності $C_{розр}$ від ***V*** не спостерігається. У той же час ***мультиплікативні*** систематичні похибки можна значно зменшити за допомогою спеціального способу градуювання, який називається ***способом добавок***. Основна мета способу добавок – забезпечення максимально точної

відповідності умов градуювання і власне визначення. При використанні способу добавок ці дві операції поєднуються воєдино: відомий вміст визначуваного компонента вводять як добавки безпосередньо в аналізований розчин і представляють градуювальну функцію у вигляді графіка залежності аналітичного сигналу y від концентрації добавки ΔC. Вміст компонента в аналізованому розчині знаходять шляхом екстраполяції отриманої залежності на нульове (або фонове, якщо воно відоме) значення аналітичного сигналу. У той же час адитивну систематичну похибку спосіб добавок усунути не дозволяє.

§ 5. Результат хімічного аналізу як випадкова величина

Грань між систематичними і випадковими похибками декілька умовна. Похибки, що кваліфікуються як систематичні, при розгляді в одній вибірці, набувають характеру випадкових у вибірці більшої потужності. З іншого боку, окремі випадкові похибки можуть бути зменшені або виключені методами, подібними до методів виключення і зменшення систематичних похибок, наприклад, за рахунок модернізації окремих вузлів приладу або переходу до стабільніших умов проведення аналізу. Проте, якою б хиткою не була межа, що розділяє систематичні і випадкові похибки, практична користь такого поділу не підлягає сумніву, оскільки вона дає в руки дослідника методологію послідовного виявлення і усунення похибок різної природи.

Подальші параграфи присвячені методам обліку і оцінки випадкових похибок за допомогою апарату математичної статистики. Методи математичної статистики загальні і можуть бути застосовані до аналізу різноманітних випадкових величин в різних областях науки і техніки, що мають справу з безліччю подій або елементів, об'єднаних певною спільністю. Поза сумнівом, що результати будь-яких вимірювань, тобто метрологічні дані і супроводжуючі їх випадкові похибки, можуть розглядатися як

випадкові величини. І хоча наш посібник присвячений питанню похибок хімічного аналізу, коротко зупинимося на деяких загальних положеннях математичної статистики з тим, щоб надалі проілюструвати їх можливості для вирішення певного кола завдань хімічного аналізу.

Характеризуючи результати хімічного аналізу як випадкову величину, слід зазначити їх дуже істотну особливість – нерівномірність розподілу за окремими значеннями. Така нерівномірність не є очевидною для малих вибірок. Проте, якщо число паралельних аналізів достатньо велике (n>30), неважко встановити, що велика частина результатів групується біля середнього значення, а значні відхилення від середнього (у обидві сторони) рідкісні, причому, чим більше абсолютне значення відхилення, тим менш вірогідна поява такого результату.

§ 6. Випадкові величини та закони їх розподілу

6.1. Характеристики випадкових величин

Центральним поняттям математичної статистики є поняття ***випадкової величини***. ***Випадковою величиною*** називається змінна величина, що приймає різні значення залежно від випадку. Чим визначається випадкова величина? По-перше, областю її зміни. Проте цього ще недостатньо; потрібно ще вказати вірогідність, з якою значення випадкової величини потрапляють в той або інший інтервал її зміни.

Так, щоб охарактеризувати випадкову величину, необхідно в першу чергу задати набір її допустимих значень. Такий набір може бути заданий, наприклад, у вигляді кінцевого числа точок на відрізку числової вісі. Це геометричний образ так званої кінцевозначної дискретної випадкової величини. Оскільки серед всіх значень такої величини можна вказати найменше і найбільше, її можна назвати також обмеженою випадковою величиною. Якщо значення випадкової величини суцільно заповнюють деякий

проміжок числової вісі, то таку випадкову величину, на відміну від дискретних, слід віднести до класу безперервних випадкових величин. Прикладом може служити температура реального фізичного тіла, яка безперервно міняється в часі і, в принципі, може приймати будь-які значення між двома зміряними в початковий і кінцевий моменти часу значеннями температури..

Проте приведена характеристика випадкових величин тільки з боку набору можливих значень далеко недостатня. Поняття випадкової величини нерозривно пов'язане з поняттям розподілу. Для повної характеристики випадкової величини разом з її можливими значеннями слід вказати, як часто вона ці значення приймає. Інакше кажучи, необхідно вказати вірогідність окремих значень (для дискретних випадкових величин) або вірогідність прийняти значення, що лежить усередині того або іншого інтервалу (цей спосіб рівною мірою застосовний для дискретних і безперервних випадкових величин).

Що стосується результатів хімічного аналізу, то будь-яка реальна вибіркова сукупність результатів хімічного аналізу представляється аналітикові, котрий проводить статистичну обробку, у вигляді кінцевозначної, дискретної і обмеженої величини.

6.2. Закони нормального розподілу випадкових величин

Закон розподілу – це деяка функція, яка повністю описує випадкову величину з імовірнісної точки зору. На практиці про розподіл ймовірностей випадкової величини часто доводиться судити лише за результатами випробувань. У кожному конкретному випадку різні величини можуть мати різний розподіл. Для зручності використовують теоретичні моделі розподілів, яких також є достатня кількість. Зручність використання теоретичних моделей розподілу полягає у тому, що для них заздалегідь відомі вирази для розрахунку їх числових характеристик. Серед існуючих теоретичних моделей розподілу випадкових величин (вироджений,

рівномірний, арксинусоїдний, розподіл Лапласа, розподіл Коші, нормальний розподіл (розподіл Гаусса), розподіл Стьюдента, розподіл Фішера та інші) детальніше розглянемо найбільш вживані при опрацюванні результатів хімічного аналізу.

Перш ніж перейти до розгляду теоретичних моделей розподілу введемо поняття про ***генеральну*** та ***вибіркову сукупність*** випадкових величин.

Генеральна та вибіркова сукупності. Для розуміння цих важливіших понять математичної статистики розглянемо конкретний приклад. Припустимо, що перед хіміком-аналітиком стоїть задача атестувати велику партію (20 тисяч екземплярів) напівпровідникових діодів, тобто охарактеризувати вміст домішкових елементів (арсену, феруму тощо). Зрозуміло, що технологічний процес навіть при найсуворішому режимі контролю стадій виробництва не може забезпечити сталість хімічного складу усіх виробів однієї партії. До того ж у будь-якому процесі існують неконтрольовані фактори, що впливають на хімічний склад і фізико-хімічні властивості виробів. Відповідно вміст домішкових елементів буде дещо відмінним для кожного виробу. Інакше кажучи, ***концентрація*** домішкових компонентів буде ***випадковою величиною***. Звісно, що аналітик не може піддати аналізу всі 20 000 виробів, бо таке рішення обтяжено надмірними затратами часу, коштів та руйнуванням виробів. Для характеристики всієї партії аналітик відбере відносно невелику кількість виробів і проведе в них визначення домішок. Очевидно, що середній вміст, знайдений при аналізі кількох зразків можна вважати мірою вмісту домішкових елементів у всій партії. Такий загальноприйнятий метод дослідження масових явищ називається ***вибірковим методом***. Відібрана для аналізу частина виробів – ***вибіркова сукупність***, а сукупність всіх виробів – ***генеральна сукупність***. Отже, ***генеральною сукупністю*** називають нескінченно велике число вимірювань, тобто гіпотетичну сукупність, яка охоплює всі можливі результати від $-\infty$ до $+\infty$. На практиці при $n>50$ ряд можна вважати генеральною сукупністю з достатнім ступенем

наближення. ***Вибірковою сукупністю*** називають частину об'єктів з генеральної сукупності, відібраних для вивчення з тим, щоб зробити висновок про всю генеральну сукупність.

Оскільки вибіркова сукупність завжди має кінцевий об’єм і складає тільки більш або менш представницьку частину генеральної сукупності, необхідно чітко представляти собі, що точна кількісна оцінка останньої недосяжна. З іншого боку, чим більш представницька вибірка, тим більш надійними будуть дані, отримані після статистичного опрацювання.

Питання, чи є вибірка того чи іншого об’єму представницькою, тісно пов’язане з ***функціями розподілу*** та параметрами розподілу випадкових величин – ***математичним сподіванням*** і ***дисперсією випадкової величини***.

6.3. Функції розподілу. Математичне сподівання та дисперсія випадкової величини

Функції розподілу. Найбільш загальний спосіб задати ймовірності тих чи інших значень випадкової величини будь-якої природи, включаючи безперервні величини, складається з використання ***функцій розподілу***. Вони можуть бути представлені у графічній формі або у вигляді явної функціональної залежності, де аргументом завжди є значення або набір значень випадкової величини, а функцією − ймовірність цих значень випадкової величини або похідна від неї.

Введемо уявлення про два типи функцій розподілу: ***інтегральну F(x)*** і ***диференційну φ(x)***. ***Інтегральна функція*** (II.3), або функція накопичення ймовірності, є ймовірністю ***P*** того, що випадкова величина ***x*** приймає будь-які значення, менші деякої наперед заданої величини ***a***:

$$F(x) = P\{x < a\} \qquad \text{II.3}$$

Функція F(x) має такі властивості (II.4 – II.7), які обумовлені її імовірнісною природою:

1. Функція F(x) належить діапазону від 0 до 1:

$$0 \le F(x) \le 1; \qquad \text{II.4}$$

2. На інтервалі [x_1, x_2] для пари значень $x_2 > x_1$ справедлива нерівність:

$$\mathrm{P}\{x_1 \le x < x_2\} = F(x_2) - F(x_1), \qquad \text{II.5}$$

яка свідчить про те, що функція ***F(x)*** є не убуваючою. Ця властивість дає простий спосіб знаходження ймовірності перебування випадкової величини в заданому інтервалі;

3. Оскільки два альтернативних випадки $x < a$ та $x \le a$ взаємно доповнюють один одного до достовірної події, очевидна властивість:

$$\mathrm{P}\{x \ge a\} = 1 - \mathrm{P}\{x < a\} = 1 - F(x); \qquad \text{II.6}$$

4. У обмеженої інтервалом [***a, b***] випадкової величини:

для всіх $x<aF(x)=0$, а для всіх $x>bF(x)=1$. II.7

Диференційна функція розподілу випадкової величини φ(x) (II.8), яка також називається функцією густини ймовірності, описується наступним виразом:

$$\frac{dF(x)}{dx} = F'(x), \qquad \text{II.8}$$

інакше кажучи, густина ймовірності є похідною від інтегральної функції розподілу. Інтегруючи функцію ***φ(x)*** на інтервалі [***a, b***], можна розрахувати ймовірності перебування випадкової величини в заданому інтервалі значень. Слід зазначити, що для практичного дослідження випадкових величин і випадкових похибок, дослідників цікавить саме ця ймовірність, тобто що випадкова величина не випадає з інтервалу значень заданої ширини. Виходячи з вищевикладеного, неважко зрозуміти, що функція ***φ(x)*** володіє такими властивостями:

$$\varphi(x) \geq 0 \text{ та } \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x)dx = 1 \qquad \text{II.9}$$

Властивість (II.9) можна розглядати як умову нормування функції, оскільки ймовірність того, що випадкова величина матиме будь-яке значення за всією шириною інтервалу свого існування, дорівнює одиниці.

Функція розподілу випадкової величини є найбільш повною характеристикою. Як правило, це досить складний об'єкт. Тому в ряді задач для опису випадкових величин обмежуються простими її характеристиками, а саме тими чи іншими параметрами функцій розподілу. Найважливішими з таких параметрів є ***математичне сподівання M(x)*** і ***дисперсія D(x)*** випадкової величини ***x***.

Математичне сподівання неперервної випадкової величини задається інтегралом (II.10):

$$M(x) = \int_{-\infty}^{\infty} x\varphi(x)dx \qquad \text{II.10}$$

Для дискретної кінцевозначної випадкової величини:

$$M(x) = \sum_{i=1}^{n} p_i x_i, \qquad \text{II.11}$$

де $\boldsymbol{x_i}$ та $\boldsymbol{p_i}$ – окремі значення та відповідні їм ймовірності випадкової величини; ***n*** – число можливих значень.

В частному випадку рівномірно розподіленої кінцевозначної випадкової величини, яка має ***n*** значень, ***математичне сподівання*** співпадатиме із поняттям ***середнього арифметичного***:

$$M(x) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i = \bar{x} \qquad \text{II.12}$$

Математичне сподівання володіє наступними властивостями:

- *математичним сподіванням сталої величини є сама стала величина;*

- математичним сподіванням суми сталої і випадкової величин є сума їх математичних сподівань;

- математичним сподіванням суми незалежних випадкових величин є сума їх математичних сподівань.

Дисперсією D(x) випадкової величини називається математичне сподівання випадкової величини $[\boldsymbol{x} - \boldsymbol{M(x)}]^2$ (II.13):

$$D(x) = \int_{-\infty}^{\infty} [x - M(x)]^2 \varphi(x) dx \qquad \text{II.13}$$

Для кінцевозначної випадкової величини:

$$D(x) = \sum_{i=1}^{n} p_i (x_i - \bar{x})^2 \qquad \text{II.14}$$

Дисперсія є зручною мірою розсіяння випадкової величини, оскільки у рівному ступені враховує відхилення окремих результатів від середнього як в більшу, так і в меншу сторону, а також одночасно усереднює їх.

Дисперсія володіє наступними властивостями:

- дисперсія сталої величини дорівнює 0;

- дисперсія суми сталої і випадкової величини дорівнює дисперсії випадкової величини;

- дисперсія випадкової величини, помноженої на сталий множник, змінюється пропорційно квадрату цього множника;

- дисперсія суми незалежних випадкових величин дорівнює сумі їх дисперсій;

- дисперсія завжди додатна або дорівнює 0: $D(x) \geq 0$.

6.4. Нормальний розподіл випадкових величин

За відсутності систематичних похибок у генеральній сукупності спостерігається так званий нормальний розподіл випадкових величин, який графічно представлений на рис. II.2. Вважають, що неперервна випадкова величина ***x*** розподілена ***нормально***, якщо її густина розподілу має наступний аналітичний вираз (II.15):

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \qquad \text{II.15}$$

Мірою розкиду одержаних результатів навколо середнього значення є ***дисперсія генеральної сукупності*** σ^2 (II.16):

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2 \qquad \text{II.16}$$

Стандартне відхилення генеральної сукупності σ можна розрахувати за формулою (II.17):

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2} \qquad \text{II.17}$$

Площа, яка обмежена кривою розподілу, приймається рівною одиниці або 100%. Частина площі, яка являє собою ймовірність знаходження результатів у заданих межах, називається ***довірчою ймовірністю*** або ***статистичною надійністю*** (***P***). Із статистичною надійністю P=0,997 (99,7%) можна стверджувати, що в генеральній сукупності результат x_i, що виходить за межі $\mu \pm 3\sigma$ можна отримати лише в трьох випадках із тисячі. При надійності P=0,95 ймовірність того, що кожне значення x_i буде знаходитися у межах $\mu \pm 2\sigma$ дорівнює 95%, тобто вже 5 результатів можуть знаходитися поза цих меж.

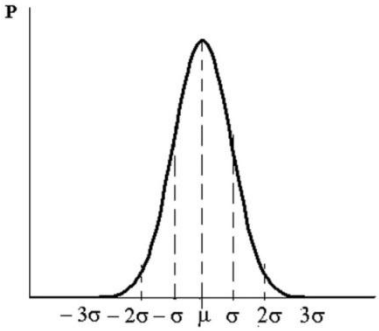


Рис. II.2. Крива нормального розподілу (крива Гаусса). З метою спрощення математичне сподівання замінено на істинне значення μ.

Виходячи з вище викладеного та опираючись на рис.II.2, можна зробити наступні ***висновки***:

а) найбільш ймовірним значенням визначуваної величини є генеральне середнє арифметичне з усіх проведених вимірювань;

б) додатні та від'ємні відхилення однаково ймовірні;

в) малі відхилення ймовірніші від великих.

Більшість результатів у звичайних методах аналізу підпорядковуються нормальному розподілу. Виключення складають методи аналізу, які ґрунтуються на обліку дискретних одиниць.

6.5. Нормований розподіл Гауса та функція Лапласа у застосуванні до результатів хімічного аналізу

Введемо нову величину *u*, яка пов'язана із випадковою величиною *x* співвідношенням II.18:

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma} \qquad \text{II.18}$$

Видно, що випадкова величина *u* – це міра розкиду випадкової величини *x* в одиницях стандартного відхилення σ. Задамо параметри розподілу (II.19; II.20) нової змінної:

$$M(u) = M\left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right) = \frac{x - \mu}{\sigma} = 0, \qquad \text{II.19}$$

$$D(u) = D\left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right) = \frac{1}{\sigma^2} D(x) \frac{\sigma^2}{\sigma^2} = 1, \qquad \text{II.20}$$

тобто σ(*u*)=1. Запишемо закон нормального розподілу відносно величини *u*:

$$\varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} \qquad \text{II.21}$$

Цей нормальний розподіл з математичним сподіванням, яке дорівнює 0, та стандартним відхиленням 1 має назву ***стандартного нормованого розподілу***. Даний розподіл описує всі можливі окремі випадки нормального розподілу Гаусса. Парні критерії статистичної оцінки усіх випадкових величин, розподілених за нормальним законом, можна звести у єдину таблицю. В такій таблиці навпроти величини *u* наведено відповідне значення інтегралу ймовірності, який називається функцією Лапласа ***Ф(u)***. З метою спрощення матеріалу ми не наводимо у цьому посібнику усі математичні викладення щодо визначення та властивостей функції Лапласа.

Розглянемо більш детально можливості функції Лапласа у застосуванні до результатів хімічного аналізу. Отже, якщо відтворюваність вимірювань точно відома (прописана у методиці, паспорті чи оцінена заздалегідь), то за допомогою таблиці функцій Лапласа можна вирішувати такі задачі:

1) передбачити ймовірність попадання результату вимірювання в певний діапазон;
2) обчислювати ймовірність знаходження істинного значення вимірюваної величини в будь-якому заданому інтервалі значень;
3) розраховувати межі довірчого інтервалу, в якому із заданою ймовірністю знаходиться істинне значення вимірюваної величини.

Розглянемо конкретні приклади:

Приклад: Обчисліть ймовірність, з якою результат визначення алюмінію в сплаві потрапить в інтервал 1,9 – 2,5%, якщо істинний вміст алюмінію – 2,1%, а відтворюваність методики характеризується стандартним відхиленням σ=0,08. Методика немає систематичних похибок, а результати вимірювань розподілені за нормальним законом.

Розв'язок: Задачу можна віднести до першого випадку. Задані межі інтервалу виразимо у одиницях *u*:

$$u_1 = \frac{1{,}9 - 2{,}1}{0{,}08} = -2{,}5 \quad \text{та} \quad u_2 = \frac{2{,}5 - 2{,}1}{0{,}08} = 5 \qquad \text{II.22}$$

Знаходимо функції Лапласа:

$$\Phi(|-2,5|)=\Phi(2,5)=0,4938 \text{ та } \Phi(5)=0,4999\approx 0,5000 \qquad \text{II.23}$$

Шукана ймовірність є сумою функцій Лапласа: P=0,9938.

Відповідь: ймовірність попадання результату аналізу в заданий інтервал більша за 99%.

Приклад: Обчисліть ймовірність, з якою істинний вміст алюмінію у сплаві знаходиться в інтервалі від 15 до 20%, якщо результат вимірювання – 18%, а стандартне відхилення σ=1,8.

Розв'язок: Задачу можна віднести до другого випадку. Задані межі інтервалу виразимо у одиницях *u*:

$$u_1 = \frac{15-18}{1,8} = -1,67 \text{ та } u_2 = \frac{20-18}{1,8} = 1,11 \qquad \text{II.24}$$

Знаходимо функції Лапласа:

$$\Phi(|-1,67|)=\Phi(1,67)=0,4530 \text{ та } \Phi(1,11)=0,3680 \qquad \text{II.25}$$

Шукана ймовірність є сумою функцій Лапласа: P=0,8210.

Відповідь: ймовірність знаходження істинного вмісту алюмінію в заданому інтервалі складає приблизно 82%.

Приклад: Після дев'яти паралельних визначень встановлено, що вміст алюмінію в сплаві ≈40%, стандартне відхилення σ=8. Обчисліть довірчий інтервал (P=0,99).

Розв'язок: Задачу можна віднести до третього випадку. Для P=0,99 *u*=2,58. Півширина довірчого інтервалу із врахуванням числа паралельних вимірювань дорівнює:

$$\Delta x = \frac{u \cdot \sigma}{\sqrt{n}} = \frac{2,58 \cdot 8}{\sqrt{9}} = 7\% \qquad \text{II.26}$$

Отже з ймовірністю 0,99 можна вважати, що вміст алюмінію у сплаві 40±7%.

Відповідь: вміст алюмінію у сплаві становить 40±7%.

Примітка: Часто необхідно розв’язати зворотну задачу – знайти кількість паралельних вимірювань, які необхідно провести за методикою із відомим стандартним відхиленням, з метою, щоб середній результат з ймовірністю P та з точністю Δx співпав би з істинним значенням вимірюваної величини. Також можна оцінити, чи підходить така методика, якщо кількість паралельних вимірювань задана або необхідно перейти до методики з більшою відтворюваністю. Обчислення базуються на виразі II.27:

$$n = \frac{u^2 \cdot \sigma^2}{(\Delta x)^2} \qquad \text{II.27}$$

Використовуючи даний вираз, можна обчислити одну з чотирьох величин, виходячи із трьох заданих.

6.6. Розподіл Ст'юдента (*t*-розподіл)

Описаний вище нормальний розподіл придатний тільки за умови великого числа вимірювань. При малій кількості вимірювань щільність розподілу може дещо відрізнятися від нормальної. В математичній статистиці ця додаткова ненадійність усувається модифікованим симетричним розподілом Ст'юдента (*t*-розподілом). Максимуми нормального та *t*-розподілу лежать при одному і тому самому значені абсциси. Однак на відміну від нормального розподілу висота та ширина кривих нормованого *t*-розподілу залежать від ступенів свободи f відповідного стандартного відхилення. Число ступенів свободи $f=n-1$, оскільки виключається ступінь свободи, яка пов’язана з визначенням середнього. Чим менше ступенів свободи, тим більш полога хода у кривої розподілу. При $f \to \infty$ розподіл Ст'юдента переходить у нормальний розподіл. Графічний вигляд кривої розподілу Ст'юдента наведено на рис. II.3.

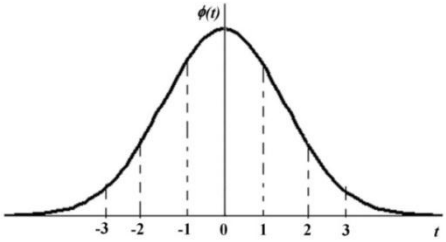


Рис. II.3. Крива розподілу Ст'юдента

Аналітичний вигляд функцій розподілу ***F(t)*** та ***φ(t)*** вельми складний та громіздкий, тому ми обмежимося графічним виглядом кривої розподілу та таблицею ***коефіцієнтів Ст'юдента t*** (II.28) при заданих значеннях довірчої ймовірності та ступенів свободи.

$$t(P, f) = \frac{\left|\bar{x} - a\right|}{S}\sqrt{n}, \qquad \text{II.28}$$

де S – стандартне відхилення вибіркової сукупності (див. далі.).

6.7. Випадкова вибірка та її характеристики

Незважаючи на хаотичність змін випадкових величин, можна спостерігати певні закономірності їх змін. Насамперед, послідовні значення випадкової величини можуть групуватися навколо певного значення. Для дослідження випадкової величини широко використовують її незалежні послідовні результати спостережень, які записують у вигляді ***послідовного (варіаційного) ряду***:

$$x_1 > x_2 > \ldots > x_n \qquad \text{II.29}$$

членами якого є ***отримані результати*** x_i, що називаються ***варіантою***, а отриманий ряд прийнято називати ***рядом варіант*** або просто ***вибіркою***; кількість результатів ***n – об'єм вибірки***.

Середнє арифметичне значення вибірки є однією із характеристик центру, навколо якого групуються значення випадкової величини, і розраховується за формулою:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \ldots x_n}{n} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad \text{II.30}$$

Медіана (M) – характеристика центру групування значень випадкової величини, яку знаходять як значення серединного елементу впорядкованої вибірки. Впорядкованою називається така вибірка, яка просортована за зростанням чи спаданням значень випадкових величин, тобто у вигляді варіаційного ряду. Якщо кількість спостережень непарна, то за медіану приймають центральний елемент впорядкованої вибірки. В іншому випадку (коли кількість спостережень парна) медіаною є середнє значення з двох центральних елементів впорядкованої вибірки.

Розмах вибірки (діапазон значень, W) – це різниця між найбільшим та найменшим значеннями впорядкованої вибірки. Розмах вибірки є мірою розсіювання значень вибірки, яку легко обчислити.

$$W = x_{max} - x_{min}, \qquad \text{II.31}$$

де $\boldsymbol{x_{max}}$ та $\boldsymbol{x_{min}}$ відповідно максимальне та мінімальне значення $\boldsymbol{x}$ у вибірці.

Інколи для опису використовують ***піврозмах вибірки***, як половину розмаху:

$$R = \frac{W}{2} \qquad \text{II.32}$$

Відхилення від середнього (d) – це модуль різниці між одним результатом і середнім арифметичним вибірки.

$$d = x_i - \bar{x} \qquad \text{II.33}$$

Середнє відхилення від середнього ($\bar{d}$) – це середнє арифметичне від суми середніх відхилень:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x)}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(d)}{n} \qquad \text{II.34}$$

Дисперсія (S^2) – міра (ступінь) розсіювання (відхилення) отриманої у результаті експерименту вибірки відносно середнього значення. Тобто ***дисперсія*** – це середнє значення квадратів відхилень елементів вибірки від їхнього середнього значення:

$$S^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2 \qquad \text{II.35}$$

Розмірність дисперсії дорівнює квадрату розмірності елементів вибірки.

Стандартне відхилення (S) – корінь квадратний з дисперсії, характеризує ступінь відхилення значень випадкової величини і має розмірність вимірюваної величини.

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2} \qquad \text{II.36}$$

Існують прості способи наближеної оцінки стандартного відхилення невеликого числа результатів за допомогою діапазону значень:

1) необхідно помножити величину діапазону значень на фактор відхилення ***k***, значення якого наведено в табл. II.2.

$$S = W \cdot k \qquad \text{II.37}$$

Таблиця II.2

Значення фактора відхилення для вибірок різного об'єму

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
k	0,89	0,59	0,49	0,43	0,40	0,37	0,35	0,34	0,33

2) необхідно розмах вибірки розділити на корінь квадратний з об'єму вибірки:

$$S = \frac{W}{\sqrt{n}} \qquad \text{II.37}$$

Відносне стандартне відхилення (S_r) характеризує міру відхилення ступеня розсіювання випадкової величини від середнього значення:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \text{ або } S_r,\% = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \qquad \text{II.38}$$

Стандартне відхилення середнього результату ($S_{\bar{x}}$):

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n(n-1)}} \qquad \text{II.39}$$

Довірчий інтервал (ε) – інтервал з нижньою та верхньої межами, у який випадкова величина потрапляє із заданою ***довірчою ймовірністю P***. Величина довірчого інтервалу визначається відтворюваністю результатів, їх числом та довірчою ймовірністю. Зв'язок між цими величинами визначається на основі законів нормального розподілу для генеральної сукупності та *t*-розподілу для вибіркової сукупності.

Для ***генеральної сукупності*** довірчий інтервал розраховується за формулою:

$$\varepsilon = \pm \frac{Z_P \cdot \sigma}{\sqrt{n}}, \qquad \text{II.40}$$

де $\boldsymbol{\sigma}$ – стандартне відхилення генеральної сукупності, $\boldsymbol{Z_P}$ – табульований коефіцієнт, який залежить від довірчої ймовірності ***P***.

Для ***вибірки*** довірчий інтервал обчислюється за формулою:

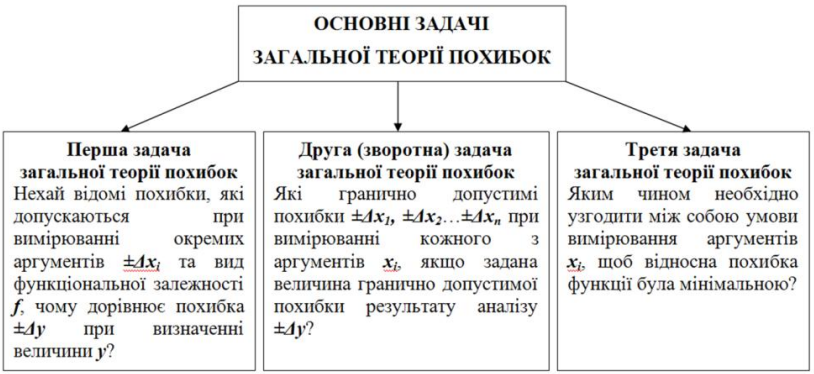
$$\varepsilon = \pm \frac{t_P S}{\sqrt{n}}, \qquad \text{II.41}$$

де ***S*** – стандартне відхилення вибірки, $\boldsymbol{t_P}$ – коефіцієнт Стьюдента, який залежить від довірчої ймовірності ***P*** та числа ступенів свободи ***f***.

§ 7. Елементи загальної теорії похибок у застосуванні до результатів хімічного аналізу

7.1. Задачі загальної теорії похибок

Загальна теорія похибок – спеціальний розділ прикладної математики, яка використовує апарат диференційного числення, і присвячений різним аспектам оцінки похибок непрямих вимірювань. Непрямими прийнято називати такі вимірювання, результат яких знаходиться не під час власне експерименту, а шляхом розрахунку з використанням конкретних функціональних залежностей, аргументами у яких виступають результати прямих вимірювань. Результати більшості хіміко-аналітичних визначень являють собою підсумки непрямих вимірювань. Усі методи, в котрих використовують градуювальні графіки, еталони та стандарти, призводять до непрямої оцінки вмісту визначуваного компоненту. Представимо три основні задачі загальної теорії похибок у вигляді наступної схеми:



7.2. Закон складання похибок. Накопичення похибок непрямих вимірювань

Загальна похибка непрямих вимірювань завжди більша похибок окремих етапів вимірювальної процедури. Інакше кажучи, в ході

послідовних стадій аналізу і відповідних їм розрахунків похибки накопичуються, і любий перерахунок, для якого використовуються отримані раніше значення, може супроводжувати лише збільшення похибки. Випадкові похибки методу аналізу скоріше за все складаються із декількох похибок. Для мінімізації загальної похибки аналізу потрібно знайти оптимальні умови вимірювань. Цьому сприяє закон складання похибок. Метод аналізу може повністю проявити свої можливості тільки в тому випадку, коли похибки вимірювань зведені до мінімуму.

Для того, щоб застосовувати закон складання похибок, потрібно знати формули, які пов'язують окремі вимірювані величини і окремі похибки різних стадій процесу вимірювання.

Якщо для ***n*** незалежних змінних існує функціональний зв'язок виду:

$$Y = \varphi(x_1, x_2, \ldots, x_n) \qquad \text{II.42}$$

то загальну похибку $\boldsymbol{\sigma_Y}$ наближено можна виразити у вигляді:

$$\sigma_Y^2 = (\frac{\partial\varphi}{\partial x_1})^2\sigma_{x_1}^2 + (\frac{\partial\varphi}{\partial x_2})^2\sigma_{x_2}^2 + \cdots + (\frac{\partial\varphi}{\partial x_n})^2\sigma_{x_n}^2 \qquad \text{II.43}$$

Сумарна похибка $\boldsymbol{\sigma_Y}$ більша, чим похибка окремих членів. Вона збільшується за рахунок сумарних дій декількох незалежних дій, які мають похибку. Тому непотрібно зберігати в результаті багато десятинних знаків, коли вихідні величини правильні тільки до десятих. Залежності, які найчастіше зустрічаються в аналітичній хімії, можна показати у вигляді чотирьох основних рівнянь. Якщо для цього взяти, наприклад, тільки дві незалежні змінні $\boldsymbol{x_1}$ і $\boldsymbol{x_2}$, то для додавання похибок існують наступні основні співвідношення:

$Y = x_1 + x_2$
$Y = x_1 - x_2$

$$\sigma_Y^2 = \sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_2}^2 \qquad \text{II.44}$$

$Y = x_1 \cdot x_2$
$Y = x_1 / x_2$

$$\left(\frac{\sigma_Y}{y}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{x_1}}{\chi_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{x_2}}{\chi_2}\right)^2 \qquad \text{II.45}$$

При додаванні похибок завжди додають відповідні дисперсії, а саме: для суми або різниці додаються дисперсії абсолютних похибок, а для множення чи дробів – дисперсії відносних похибок.

Завдання ***відбору і підготовки проб*** – в отриманні відносно малої кількості речовини із великого вихідного матеріалу. Складність завдання полягає у відборі саме представницької проби. При кількісному аналізі це означає, що процентний склад взятого матеріалу ідентичний процентному складу аналізованої проби. Важливо знати, які загальні закономірності потрібно виконувати для того, щоб отримати репрезентативну (представницьку) пробу.

Пробовідбір газів та рідин зазвичай простий, однак потрібно розуміти про можливі явища розшарування (по густині). Складніше стоїть справа з відбором проб твердих речовин. Вибраний для аналізу матеріал найчастіше представляє собою гетерогенну суміш різнорідних компонентів, тобто компоненти розподілені у пробі ***випадково***. Внаслідок зернистості матеріалу при відборі проби ризикують отримати завищений або занижений вміст того або іншого компоненту. Обумовлену цим похибку пробовідбору $\boldsymbol{\sigma_P}$ при певних ідеальних умовах можна оцінити. Для суміші двох компонентів, наприклад руди і пустої породи, згідно з Баулі і Бенедетті-Піхлером справедливе рівняння II.46:

$$\frac{\sigma_P}{\bar{x}} = \frac{q d_1 d_2}{100 d^2} \sqrt{\frac{\bar{a}^3}{\bar{x} e}} (100 d_1 - \bar{x} d) \qquad \text{II.46}$$

де $\bar{x}$ – середній вміст руди в суміші в %, d_1, d_2 – густина руди і породи відповідно, d – густина проби, q – вміст металу в чистій руді (%), e – маса аналізованої речовини (г), $\bar{a}$ – середній діаметр часток (см).

При складанні цього рівняння передбачають, що всі частинки проби мають однаковий об'єм. Оскільки в більшості випадків це не так, потрібно брати об'єм частинок $\bar{a}^3$ таким, щоб маса всіх частинок розміром менше $\bar{a}$ складала близько 75%. З рівняння видно, що похибка відбору проби росте з ростом вмісту металу в чистій руді і зі збільшенням наважки проби. Якщо похибка відбору проби повинна лежати в заданих границях, то пробу потрібно брати тим більшого об'єму, чим більш зернистий матеріал.

Підхід до вирішення всіх цих задач заснований на числених дуже ідеалізованих припущень про склад частинок і розподіл їх по розмірах. Тому в загальному він не приводить до правильних оцінок при розрахунку похибки пробовідбору. У зв'язку з цим рекомендують звернути увагу, а саме проводити пробо відбір, виходячи із практичного досвіду, а потім перевіряти результати такого відбору статистично. Питання правильного пробовідбору грають важливу роль в усіх методах аналізу, де досліджується безпосередньо тверді проби. Сильно негомогенні проби (наприклад, руди металів) можна надійно аналізувати тільки переводячи в розчин велику наважку і досліджуючи цей гомогенний розчин. Для кожного методу аналізу важливо знати сумарну загальну похибку, яка складається із похибки пробовідбору і похибки аналізу. Особливо рекомендується вияснити, при якому методі аналізу вдається мінімізувати загальну похибку σ.

У ***гравіметричному методі*** результат (процентний вміст речовини в досліджуваній пробі) отримують із наступного співвідношення:

$$p = \frac{a \cdot F \cdot 100}{m} \qquad \text{II.47}$$

де p – вміст речовини в пробі в %, F – стехіометричний коефіцієнт (гравіметричний фактор), a – маса залишку, m – маса наважки.

Отже, результат можна отримати безпосередньо із вимірювань, які відносяться до аналізованої проби, не звертаючись до градуювання. Тому гравіметрію часто відносять до «абсолютних методів». В цьому методі аналізу використовують маси a і m залишку і наважки відповідно, які можна отримати майже завжди як різницю вимірювань. Зазвичай отримують масу залишку доведенням проби до «постійної маси» n_j раз. Для похибки для визначення складу маємо вираз II.46:

$$\frac{\sigma_p}{p} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \frac{1}{n_j}\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2} \qquad \text{II.48}$$

Це дозволяє отримати малу похибку визначення при малій похибці вимірювань і великих значеннях вимірювальної величини. Зменшення похибки вимірювання обмежено апаратурними можливостями. Наважку

на відміну від залишку зважують один раз. Тому рекомендується брати великі наважки, щоб працювати з малою похибкою зважування. Збільшенню вимірювальної величини заважають причини, які обгрунтовані методом аналізу; наприклад, якщо вони не дозволяють переробляти велику кількість осаду, маса залишку зазвичай не повинна перевищувати 200 мг. В більшості гравіметричних аналізів і наважка, і маса залишку – величини одного порядку ($m \approx a$).

Похибкою гравіметричного фактору можна знехтувати, якщо працювати з чотирма знаками після коми, тому він не фігурує в рівнянні II.48. І все-таки він впливає на загальну похибку, так як визначає величину наважки, яка задається масою залишку, обмеженого $a_{max} \approx 200$ мг. Якщо наважка і маса залишку приблизно рівні, то великий коефіцієнт може добре вплинути на загальну похибку.

Приклад. В магнезиті $MgCO_3$ ($p \approx 25\%$ Mg) магній визначають зважуванням в формі 8-оксіхіноліата магнію (F_1 = 0,07780), а потім в формі дифосфату (F_2 = 0,2185). Маса залишку складає в обох випадках a = 200 мг. При цьому наважка в першому випадку m_1 = 60 мг, в другому – m_2 = 175 мг. З рівняння II.45 для оксіхінолятного методу отримуємо похибку вимірювання:

$$\left(\frac{\sigma_p}{p}\right)^2 = \left(\frac{0.3}{60}\right)^2 + \left(\frac{0.3}{200}\right)^2 = 0.00000273$$

$\frac{\sigma_p}{p}$ =0,0052 або 0,52% (відп.)

Для дифосфатного методу отримують

$$\left(\frac{\sigma_p}{p}\right)^2 = \left(\frac{0.3}{175}\right)^2 + \left(\frac{0.3}{200}\right)^2 = 0.00000517$$

$\frac{\sigma_p}{p}$ = 0,0023 або 0,23% (відп.)

В деяких, порівняно рідкісних випадках, маса залишку значно менша за масу наважки. Це має місце при визначенні малих складових методом гравіметричного аналізу, наприклад при визначенні фосфору в сталі, пробірному аналізі при визначенні благородних металів і т. д. Визначальний вклад в загальну похибку в таких випадках найчастіше вносить похибка

маси залишку (мала величина). На відміну від методів, де наважка і залишок близькі по масі, тут загальна похибка відносно висока. Хоч ця похибка грає доволі малу роль при визначенні малих мас, все ж по можливості потрібно ігнорувати застосування таких методів, оскільки при малому осаді доволі значну роль починають грати забруднення. Тому гравіметрію застосовують як основний метод визначення середніх і високих концентрацій. А гравіметричне визначення малих концентрацій зазвичай потребує спеціальних прийомів.

В ***об'ємному аналізі*** процентний вміст досліджуваної проби знаходять із рівняння:

$$p = \frac{V \cdot T_{A/B} \cdot 100}{m} \qquad \text{II.49}$$

де V – об'єм розчину, який витрачений, $T_{A/B}$ – титр розчину за визначуваною речовиною, m – маса наважки.

Титр розчину визначається дослідним шляхом, тому об'ємний аналіз можна розглядати як метод з градуюванням.

Похибку отримують з рівняння II.49 за законом складання похибок — матимемо II.50:

$$\frac{\sigma_p}{p} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{T_{A/B}}{T_{A/B}}\right)^2} \qquad \text{II.50}$$

На відміну від гравіметрії похибка вимірювання об'єму складається із декількох окремих похибок. Найбільш суттєві похибки відліку, похибки каплі, похибки стікання. При точних вимірюваннях потрібно ще враховувати різницю градуйованої і робочої температур для використовуваного мірного посуду, а також різницю густини аналізованої проби і титранту. В загальному випадку можна вважати похибку вимірювання об'єму рівною $\sigma_v \approx 0.05$ мл при роботі з бюреткою на 50 мл. Похибка встановлення титру повинна бути малою в порівнянні з двома іншими похибками, які з'являються при аналізі. Як наслідок, повинна мати місце нерівність:

$$\frac{\sigma_{T_{A/B}}}{T_{A/B}} « \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2} \qquad \text{II.51}$$

Ця умова виконується, якщо $\sigma_{T_{A/B}}/T_{A/B} < 0{,}001 \widehat{=} 0{,}1\%$. Тільки при цьому об'ємний аналіз може бути успішним.

Приклад. При об'ємному аналізі вмісту заліза в червоному залізняку ($p \approx 90\%$ Fe_2O_3) використовується $V = 30$ мл розчину з (1/5 $KMnO_4$), якщо наважка складає $m = 250$ мг. Виходячи з допущення, що $\sigma_{T_{A/B}}/T_{A/B} = 0{,}001$, в якості похибки вмісту з рівняння II.50 отримуємо:

$$\frac{\sigma_p}{p} = \sqrt{\left(\frac{0.3}{250}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{30}\right)^2 + 0.001^2} = 0.0023 \widehat{=} 0.23\%$$

Величина похибки $\sigma_{T_{A/B}}/T_{A/B}$ дуже залежить від способу встановлення титру. Якщо використовують величину з заданим титром, то наважка і використаний об'єм рідини при градуйовані і аналізі близькі за величиною і, як наслідок, $m_K \approx m$ і $V_K \approx V$. Внаслідок цього:

$$\frac{\sigma_{T_{A/B}}}{T_{A/B}} « \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_K}}{m_K}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_K}}{V_K}\right)^2} \approx \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2}$$

Таким чином, нерівність II.51 не виконується, однак цю умову можна задовольнити, якщо градуювання проводити більш досконало. Так, потрібно було б, наприклад, попередити меншою мірою три паралельних визначення $n_j = 3$, що зменшило би похибку в $1/\sqrt{n_j}$ раз. Наважку m_K потрібно зважувати на аналітичних вагах, об'єм V в даному випадку збільшиться, якщо взяти велику бюретку. Крім того, добре було б використовувати при титруванні речовину з великою молярною масою.

На основі всіх цих роздумів об'ємний аналіз прийдеться віднести до методів, найбільш задовільних з точки зору затрат часу та придатних для визначення великих і малих концентрацій. На відміну від гравіметрії, тут необхідно попередньо експериментально знаходити титр. І лише якщо

похибка цього визначення титру дуже мала, об'ємний аналіз стає достатньо точним для визначення проб з великими концентраціями.

Основою всіх ***фотометричних вимірювань*** є закон Бугера-Ламберта-Бера. Якщо в досліджуваній системі є одна єдина світлопоглинаюча речовина, то справедливе співвідношення:

$$A = \varepsilon_\lambda c l \qquad \text{II.52}$$

A – оптична густина, ε_λ – молярний коефіцієнт світлопоглинання, який залежить від довжини хвилі, c – концентрація, l – товщина поглинаючого шару.

Значення оптичної густини обчислюється за формулою:

$$A = ln\frac{I_0}{I} = \varphi(I_0 I) \qquad \text{II.53}$$

Тут I_0 – інтенсивність падаючого світла, I – інтенсивність при наявності проби на шляху світлового променя. Дисперсію визначення оптичної густини отримують із рівняння II.54:

$$\sigma_A^2 = \left(\frac{\partial\varphi(I_0 I)^2}{\partial I_0}\right)\sigma_{I_0}^2 + \left(\frac{\partial\varphi(I_0 I)^2}{\partial I}\right)\sigma_I^2 + \frac{\sigma_{I_0}^2}{I_0^2} + \frac{\sigma_I^2}{I^2} \qquad \text{II.54}$$

Звідси при $\sigma_{I_0}^2 = \sigma_I^2 = \sigma_D$ отримують абсолютне стандартне відхилення σ_A і відносне стандартне відхилення σ_A/A

$$\sigma_A = \sigma_D\sqrt{\frac{1}{I_0^2} + \frac{1}{I^2}},$$

$$\frac{\sigma_A}{A} = \frac{\sigma_D}{A}\sigma_A = \sigma_D\sqrt{\frac{1}{I_0^2} + \frac{1}{I^2}} \qquad \text{II.55}$$

Як і в гравіметрії, тут також буде точний результат, якщо мала похибка вимірювання σ_D. Похибка вимірювання спектрофотометричного методу більша, ніж похибки гравіметрії і титриметрії. Тому спектрофотометрію застосовують головним чином для визначення малих концентрацій, так як в цій області велика похибка не має такого значення, як при аналізі великих концентрацій.

§ 8. Основи теорії оцінювання непевності результатів хімічного аналізу

При виборі методики аналізу необхідно враховувати як економічну сторону питання, так і метрологічні характеристики методики. Перше питання важливе, але ми маємо залишити його за рамками цього підручника. Друге питання безпосередньо стосується нашого курсу.

Завдяки працям багатьох вчених (В. І. Юдін, Н. П. Комарь, В. В. Налімов, К. Екшлагер, К. Дорфель) хіміки-аналітики вміють коректно оцінювати правильність та відтворюваність результатів аналізу. В 1993 році Міжнародна організація з стандартизації (ISO) видала інструкцію щодо оцінювання непевності (невизначеності) вимірювань (***Guide to the expression of uncertainty in measurement***). В останні роки в Україні з'явились нормативні документи, згідно з якими непевність є вже не рекомендованою, а обов'язковою характеристикою результатів будь-яких вимірювань. На сьогоднішній день немає однозначної точки зори з питання раціональності використання поняття «непевність» до результатів хімічного аналізу. Відповідно до офіційних документів перевагами використання «непевності» є універсальність опрацювання результатів будь-яких вимірювань. Протилежну точку зору відстоюють ряд інших вчених, серед яких, наприклад, вітчизняний аналітик А. Б. Бланк, котрий стверджує, що згідно з концепцією невизначеності ми ніколи не зможемо дізнатися ні істинного значення вимірюваної величини, ні похибки її вимірювання. Введення поняття «непевність» замість звичного «похибка» направлене на усунення поділу похибок на випадкові та систематичні. Непевність вміщує в собі обидва типи (А. Б. Бланк Неопределенность измерений и химический анализ // Журнал аналитической химии, 2005. – Т. 60, № 12. – С. 1316 – 1318.).

Слід зазначити, що використання концепції непевності вимірювань у застосуванні до результатів хімічного аналізу ще

повсюдно не увійшла в практику, але виконання вимог існуючих нормативних документів є необхідною умовою організації роботи хіміко-аналітичних лабораторій. Отже, молоді фахівці, які розпочнуть свою роботу у різних виробничих та контролюючих лабораторіях, мають бути ознайомлені з основами теорії оцінювання непевності результатів хімічного аналізу, якій будуть присвячені наступні сторінки нашого підручника.

8.1. Непевність результатів вимірювань та її джерела

Непевність – параметр, що пов'язаний з результатом вимірювання і який характеризує розсіювання значень, які обґрунтовано можна приписати вимірюваній величині. Отже, з метрологічної точки зору непевність – це сумніви щодо значення результату вимірювання. Суть такого означення полягає у тому, що експериментально отриманому результату може відповідати не одне значення вимірюваної величини, а загалом велика (теоретично навіть нескінчена) їхня кількість. Вони розкидані навколо результату, є згідними з отриманим результатом та іншими даними, які з різним ступенем ймовірності можуть бути приписані вимірюваній величині. Фізичною причиною того, що один і той самий результат вимірювання можна отримати у разі різних значень вимірюваної величини, є те, що під час вимірювання на різних етапах опрацювання одержаних даних і формування результату, тобто вздовж усього ланцюга вимірювання діють різноманітні джерела впливу, які накладаються на значення вимірюваних величин у різних комбінаціях, внаслідок чого отримують певний результат вимірювання. Числові характеристики непевності саме і стосуються числової міри розкиду можливих значень вимірюваної величини навколо отриманого результату. Під час реальних вимірювань вплив на результат вимірювання деяких джерел може бути скоригованим, однак, як буде показано нижче, за браком повних знань про ці впливи не повною мірою, а лише частково. Тому навіть у разі

коригування впливів деяких джерел завжди існують їхні залишки. Отже, під час реального вимірювання експериментатору доступним є результат вимірювання, а також відповідні характеристики джерел впливу, а не їхні фактичні значення, і лише ці дані можна використати для оцінювання якості отриманого результату. Якщо зробити зіставлення із теорією похибок, де на першому місці є істинне значення вимірюваної величини, якому, внаслідок впливу різних джерел похибок вимірювань, можуть відповідати багато (теоретично безліч) результатів вимірювань, які групуються навколо істинного значення, то, як бачимо з вищенаведеного, у теорії непевності первинним джерелом є отриманий результат вимірювання, якому внаслідок різних впливів можуть відповідати багато (теоретично безліч) значень вимірюваної величини, які групуються навколо результату вимірювання. Тобто теорія непевності і теорія похибок вимірювань насамперед відрізняються точкою віднесення (експериментальний результат вимірювання – істинне значення вимірюваної величини) та напрямком аналізу: від результату до значення вимірюваної величини (теорія непевності) або від істинного значення до результату (теорія похибок).

Джерела непевності результату вимірювання збігаються із джерелами похибок вимірювань. Нагадаємо, що основні з них зумовлені:

- незбігом моделі вимірюваної величини та справжньої властивості об'єкта, величину якої треба виміряти, що є ***методичною похибкою***. Наприклад, фотометрування розчину, концентрація якого лежить поза межами лінійності градуювального графіку, тобто не працює модель – об’єднаний закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера;
- ***інструментальна похибка***, яку можна поділити на небажаний взаємний вплив засобів вимірювань та об'єкта (вимірювання pH розчинів фторвмісних кислот із використанням скляного індикаторного електроду); недосконалістю самих засобів, які використовують для вимірювань (наприклад, спектрофотометр

є більш досконалим засобом вимірювання оптичної густини розчину за певної довжини хвилі, ніж фотоелектроколориметр), або недосконалістю процедур їхнього калібрування (pH-метричні вимірювання); впливом зовнішніх умов на об'єкт та засоби вимірювань і неповні знання про ці впливи;

- ***похибки інтерпретації***, а саме прийняття наближень і спрощень у методі та процедурі вимірювання, недосконалість обчислювального алгоритму та виконуваних обчислень під час опрацювання первинних результатів для отримання кінцевого результату вимірювання величини;
- ***особистий фактор*** як своєрідний вид похибки інтерпретації – можна виділити, зокрема, недостатню кваліфікацією аналітика, що здійснює вимірювання, його фізіологічні особливості, тощо.

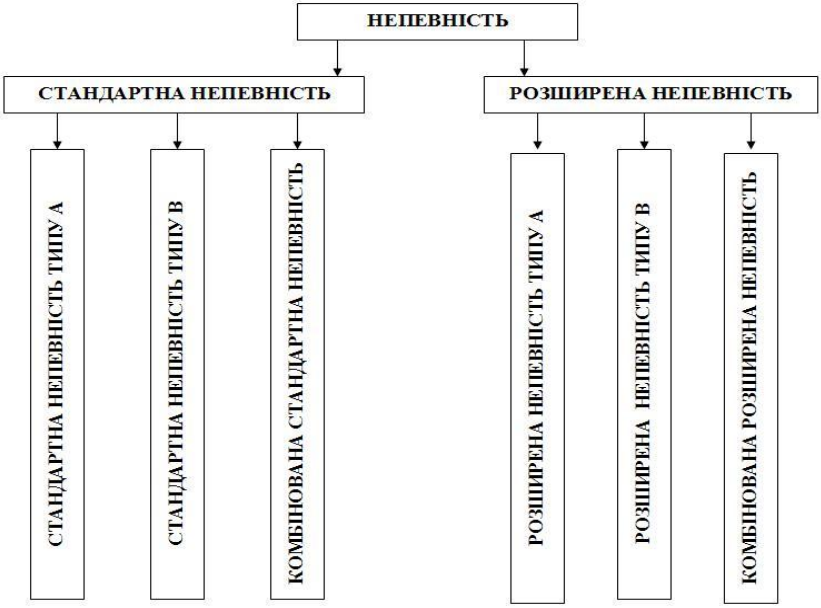
Тобто різниці між джерелами похибок і джерелами непевності практично не існує, лише по-різному трактується їхній вплив. Якщо у теорії похибок вважають, що ці джерела спричиняють можливі відхилення результатів спостереження від істинного значення, то у теорії непевності їх вважають причинами того, що різні значення величини можуть дати той самий результат вимірювання, тобто одному експериментально знайденому результату можуть відповідати різні значення вимірюваної величини.

8.2. Класифікація непевності результатів вимірювань

Загалом під час оцінювання непевності результату вимірювання розрізняють непевності двох категорій – типу А та типу В, причому це розрізнення зовсім не пов'язано з фізичною природою чи характером складових непевності, а лише з метою вказання на два різні способи обчислення непевності. Числові характеристики непевності (див. нижче) за методом типу А знаходять на підставі статистичного опрацювання серії результатів

спостережень. Тобто вихідною умовою для оцінювання непевності типу А є наявність достатньої кількості експериментальних результатів, які відображають експериментальний розподіл джерел непевності. Натомість числові характеристики за методом типу В оцінюють не статистичними методами, а на підставі апріорних знань, досвіду та інших даних про можливі щільності розподілів джерел непевності. Загалом непевність, знайдена за методом типу В, може стосуватися як окремого результату спостереження, так і їхньої групи. Зазначимо, що обидва способи фактично базуються на явному чи неявному використанні щільності розподілу джерела, яке спричиняє непевність результату.

Непевності, знайдені за методами типу А та типу В, часом спрощено називають непевностями типу А та типу В відповідно, тому надалі переважно будемо використовувати спрощені вирази: "непевність типу А" та "непевність типу В". Класифікацію непевностей узагальнимо у вигляді наступної схеми, а нижче розглянемо кожну з них детальніше.



Стандартна непевність типу А – це непевність результату, яка виражена у формі стандартного відхилення. Стандартну непевність типу А [$u_A(x)$] обчислюють (знаходять) шляхом статистичного опрацювання серії почергових результатів вимірювань. Зокрема, для середньоарифметичного із вибірки об'ємом n варіант стандартну непевність типу А обчислюють як оцінку стандартного відхилення середнього значення, тобто за виразом:

$$u_a(x) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \qquad \text{II.56}$$

Стандартну непевність типу В [$u_B(x)$] знаходять іншим, ніж статистичним, шляхом, наприклад, орієнтуючись на апріорно задану (встановлену чи прийняту) щільність розподілу p(x) джерела непевності, застосовуючи імовірнісний підхід:

$$u_B(x) = \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} (x - M(x))^2 \, p(x) dx}, \qquad \text{II.57}$$

де *M(x)* – математичне сподівання випадкової величини.

Комбінована стандартна непевність (u_C) – це непевність, яку знаходять у випадку, коли під час вимірювань виявлено вплив одночасно декількох джерел непевності або коли результат вимірювання є певною функцією інших результатів вимірювань. Комбіновану стандартну непевність знаходять як квадратний корінь із суми квадратів окремих стандартних непевностей з урахуванням відповідних вагових коефіцієнтів ***a***, які залежать від того, як окремий результат вимірювання пов'язаний з іншими результатами вимірювань:

$$u_c = \sqrt{a_1^2 u_1^2 + a_2^2 u_2^2 + a_3^2 u_3^2 + \ldots} \qquad \text{II.58}$$

Комбіновану стандартну непевність інколи називають сумарною непевністю, трактуючи її як результат декількох складових.

Розширена непевність U(x) (типу А або В, комбінована) – це інтервал навколо результату вимірювання, в якому очікується більша частина розподілу значень, які можна приписати вимірюваній величині:

$$x \pm U(x) \qquad \text{II.59}$$

Цю частину розподілу можна трактувати як імовірність охоплення певної частки значень вимірюваної величини або з цим інтервалом можна пов'язати певний довірчий рівень Р.

В обох випадках необхідно в явному чи неявному вигляді мати щільність розподілу р(х), з якою пов'язані результат вимірювання і комбінована стандартна непевність. Розширену непевність іноді називають також сумарною розширеною непевністю. Розширена непевність результату у теорії похибок є аналогом довірчого інтервалу.

Коефіцієнт розширення (охоплення) – це числовий коефіцієнт k_p, множення якого на стандартну або комбіновану непевність дає розширену непевність $U_p(x)$:

$$U_p(x) = k_p \cdot u_c(x) \qquad \text{II.60}$$

Значення цього коефіцієнта залежить від законів розподілу складових непевності, а також довірчої ймовірності.

Список рекомендованої літератури

1. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия. – 1984. – 168 с.
2. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир. – 1969. – 248 с.
3. Дороговець М. М. Опрацювання результатів вимірювань: Навч. посібник. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2007. – 624 с.
4. Harvey D. Modern analytical chemistry. – Boston: Mc Graw Hill, 2000. – 798 p.

5. Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. Систематический обзор. – М.: Химия, 1981. – 278 с.
6. Вершинин В. И., Перцев Н. В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. – Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. – 108 с.
7. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – М.: Химия, 2001. – 263 с.
8. Danzer K. Analytical Chemistry. Theoretical and Metrological Fundamentals. – Springer, 2007.

Питання для самоконтролю

1. Як класифікують похибки за способом обчислення?
2. Як класифікують похибки за типом їх зв’язку з вимірювальною величиною?
3. Як класифікують похибки за характером причин, що їх викликають?
4. Як класифікують похибки за джерелами походження?
5. Покажіть відмінності між систематичними, випадковими та грубими похибками.
6. За якими ознаками можна класифікувати систематичні похибки?
7. Охарактеризуйте адитивні, мультиплікативні та нелінійні похибки.
8. Що являють собою сталі та змінні систематичні похибки?
9. Як систематичні похибки поділяють за режимом вимірювання? Охарактеризуйте їх.
10. Які типи систематичних похибок виділяють?
11. Чим обумовлені систематичні похибки I типу?
12. На які класи можна розділити систематичні похибки II типу?
13. Охарактеризуйте інструментальну похибку.
14. Охарактеризуйте реактивну похибку.
15. Охарактеризуйте методичну помилку.

16. Охарактеризуйте еталонну похибку.
17. Що являє собою індикаторна похибка?
18. Що є помилкою інтерпретації?
19. Індивідуальна похибка (суб'єктивна помилка, особистий фактор).
20. Охарактеризуйте систематичні похибки III типу.
21. Які існують методи усунення і зменшення величини систематичної похибки?
22. В чому полягає суть методів релятивізації та рандомізації?
23. Які існують способи виявлення систематичних похибок?
24. Охарактеризуйте результат хімічного аналізу як випадкову величину.
25. Що називається випадковою величиною? Які характеристики випадкових величин?
26. Що таке розподіл випадкових величин? Наведіть приклади моделей розподілу випадкових величин?
27. Що називається генеральною та вибірковою сукупністю?
28. Функції розподілу. Параметри розподілу – математичне сподівання та дисперсія випадкової величини.
29. Охарактеризуйте нормальний закон розподілу випадкових величин.
30. Охарактеризуйте розподіл Стьюдента.
31. Що називається вибіркою? Які існують характеристики вибірки?
32. Охарактеризуйте три основні задачі загальної теорії похибок у застосуванні до результатів хімічного аналізу.
33. Опишіть етапи накопичення похибок хімічного аналізу.
34. Які існують джерела непевності результатів хімічного аналізу?
35. Класифікація непевностей результатів хімічного аналізу.

РОЗДІЛ III
МЕТОДИ ПЕРЕВІРКИ СТАТИСТИЧНИХ ГІПОТЕЗ
§ 1. Загальні положення при перевірці статистичних гіпотез

Аналіз результатів експерименту за допомогою математичної статистики часто зводиться до перевірки справедливості припущень або гіпотез щодо досліджуваного явища та отриманих експериментальних даних. У звичайній мові слово «гіпотеза» означає припущення. У тому ж сенсі воно вживається і в науковій мові, використовуючись в основному для припущень, що викликають сумніви. Наскільки результат експерименту відповідає відомому табличному значенню? Чи збігаються результати на двох різних установках? Чи є дана модельна залежність відповідною досліджуваному явищу? У математичній статистиці термін «гіпотеза» означає припущення, яке не тільки викликає сумнів, але і яке ми збираємося в даний момент перевірити. Статистичною гіпотезою називають будь-яке твердження про вид або властивості розподілу спостережуваних в експерименті випадкових величин. Якщо для досліджуваного явища сформульована інша гіпотеза (зазвичай її називають основною або нульовою гіпотезою і позначають символом H_0), то завдання полягає в тому, щоб сформулювати правило, яке дозволяло б за результатами спостережень прийняти або відхилити цю гіпотезу. Правило, згідно з яким гіпотеза H_0, що перевіряється, приймається або відкидається, називається статистичним критерієм перевірки гіпотези H_0. Про те, як відповісти на ці питання, розповідається в цьому розділі.

Як правило, при перевірці гіпотез зіставляють дві (або більше) однотипні сукупності числових даних. Це можуть бути, наприклад: а) результати вимірювань, виконані незалежно одне від одного на двох різних приладах, або за двома різними методиками, або в двох різних лабораторіях, б) експериментальні

та табличні дані (або результати деякого розрахунку); в) результати вимірювання властивостей досліджуваного об'єкта до і після впливу на нього деяких факторів. У будь-якому випадку дослідник виходить з результатів багаторазового вимірювання деякої фізичної величини (аналітичного сигналу). Важливо, щоб варіанти обох вибірок мали однакову розмірність і однаковий фізичний зміст. Об’єми порівнюваних вибірок можуть бути і різними. Оскільки число варіант у таких вибірках зазвичай невелике, то для перевірки статистичних гіпотез застосовують методи мікростатистики. Апріорна інформація про характер розподілу результатів варіант (нормальний розподіл, пуассонівський розподіл і т. п.) значно полегшує перевірку.

Статистичні гіпотези можна розділити на ***вихідні*** та ***альтернативні***. Будь-яка перевірка починається з вибору вихідної гіпотези. Це може бути твердження про достовірне розходження порівнюваних вибірок, а може бути, навпаки, ствердження про те, що вони є вибірками, які відносяться до однієї і тієї ж генеральної сукупності. Рекомендується приймати в якості вихідної (або, як її ще називають, ***нуль-гіпотези***) ту, помилкове прийняття якої призведе до більш небезпечних наслідків. У хімії в якості нуль-гіпотези зазвичай приймають припущення про відсутність відмінностей. Тобто вважають, що вибірки, які зіставляються, належать до однієї генеральної сукупності, а спостережувані розбіжності між ними є чистою випадковістю, яка не буде повторюватися в наступних експериментах. При вивченні впливу будь-якого фактора нуль-гіпотезі відповідає твердження: «фактор не впливає». Аналогічно в інших випадках: «кореляції немає», «дрейф відсутній», «відтворюваність всіх дослідів однакова», «математичні очікування не розрізняються» тощо. Протилежне нуль-гіпотезі твердження називають альтернативою. Приклади альтернатив: «математичні очікування достовірно відрізняються», «є грубий промах», «мається статистично значуща кореляція», «чинник достовірно впливає». Іноді одній нуль-гіпотезі можуть відповідати

кілька різних альтернатив. Тому при перевірці нуль-гіпотези слід заздалегідь точно визначити, якою буде її альтернатива.

Алгоритм перевірки статистичних гіпотез включає наступні стадії:

Крок 1. За експериментальними даними розраховують деякий показник $\lambda_{експ}$. Спосіб розрахунку кожного показника специфічний. Для переважної більшості показників − і параметричних, і непараметричних − діє правило: чим вище $\lambda_{експ}$, тим достовірніше розрізняються порівнювані вибірки і, відповідно, тим менша ймовірність гіпотези про випадковість розходження вибірок, про їх приналежність до однієї і тієї ж генеральної сукупності.

Крок 2. По відповідним статистичним таблицям знаходять критичне значення статистики – $\lambda_{крит}$ − максимальне значення того ж показника, яке при тому ж числі ступенів свободи могло б спостерігатися між вибірками з однієї генеральної сукупності (однорідної). У таких таблицях критичні значення показника вказані для різних рівнів значущості нуль-гіпотези (**α**): 0,10; 0,05; 0,01 ... Як правило, чим менше α, тим $\lambda_{крит}$ більше. Виписують $\lambda_{крит}$ для обраного рівня значущості α або, краще, для двох рівнів α_1 і α_2, де $\alpha_1 > \alpha_2$, а отже, $\lambda_1 < \lambda_2$. Зазвичай беруть $\alpha_1 = 0{,}05$ і $\alpha_2 = 0{,}01$ ($P_1=0{,}95$ та $P_2=0{,}99$).

Крок 3. Зіставляють $\lambda_{експ}$ з критичними значеннями того ж показника при α_1 і α_2. Позначимо їх, як λ_1 і λ_2. Можуть спостерігатися три випадки:

а) $\lambda_{крит} > \lambda_2$. Високе значення показника свідчить про попадання в область, де значимість нуль-гіпотези менше α_2 (наприклад, <0,01). Значить, її можна відкинути і прийняти альтернативу. Різниця між вибірками вважається доведеною;

б) $\lambda_{експ}$ лежить між λ_1 і λ_2. Даних для надійного виведення не вистачає. Слід продовжити досліди, збільшити об’єм вибірок, а потім повторити розрахунок;

в) $\lambda_{експ} < \lambda_1$. Низьке значення показника говорить про те, що нуль-гіпотеза має значимість, більшу, ніж α, (наприклад, α> 0,05).

Значить, ми не маємо права відкидати нуль-гіпотезу. Хоча її значимість може бути невисокою (0,15 або 0,20 ...), нуль-гіпотезу слід прийняти. Зверніть увагу, в подібних випадках експериментатор не повинен стверджувати, що між вибірками не існує відмінностей, що вони тотожні (для доказу тотожності з самого початку потрібно було виходити з іншої нуль-гіпотези). Можна лише стверджувати, що проведений експеримент не виявив статистично достовірних відмінностей між вибірками. Можливо, в подальших дослідженнях такі відмінності можуть бути виявлені, але поки що нуль-гіпотеза зберігається.

Викладений вище загальний алгоритм перевірки статистичних гіпотез реалізується при використанні самих різних показників. Деякі показники застосовні тільки в тих випадках, коли характер розподілу випадкової величини в генеральній сукупності відповідних даних заздалегідь відомий, охарактеризований деякими параметрами теоретичного розподілу, наприклад, для нормального розподілу − параметрами $\boldsymbol{\mu}$ і $\boldsymbol{\sigma}$. Відповідні показники називають параметричними критеріями. Так, якщо розподіл експериментальних даних підпорядковується закону Гаусса, використовуються такі параметричні критерії, як критерій Стьюдента, критерій Фішера, Q-тест Діксона та ін. При розрахунку критичних значень параметричних показників враховується характер теоретичного розподілу випадкової величини, зокрема, властивості нормального розподілу. Інші показники (непараметричні критерії) не пов'язані з допущенням про характер розподілу генеральної сукупності експериментальних даних. Параметри теоретичного розподілу при обчисленні відповідних показників не використовуються. Непараметричні критерії застосовні для перевірки статистичних гіпотез навіть у тих випадках, коли дослідник не знає, за яким законом розподілені результати проведених ним вимірювань. Це, зокрема, критерій знаків, критерій Вілкоксона, критерій Фрідмана та інші. Непараметричні критерії більш складні в математичному відношенні, тому хіміки використовують їх досить рідко. На жаль,

іноді дослідники-початківці не знають про існування таких критеріїв, оскільки в більшості посібників з обробки експериментальних даних вони навіть не згадуються. Тому вельми часто хімік-дослідник опрацьовує отримані дані із застосуванням традиційних параметричних критеріїв, хоча не знає характеру розподілу вимірюваних їм величин і не має підстав вважати його нормальним. Наприклад, порівнює середні значення вибірок за критерієм Ст'юдента або відкидає промахи за Q-тестом. Але ж при обробці вибірок малого об'єму з «ненормально розподілених» генеральних сукупностей такий підхід часто призводить до помилкових висновків з проведеного дослідження. Величезна праця експериментатора пропадає даремно або, що ще гірше, призводить до невірних технологічних рекомендацій та проектних рішень. Очевидно, непараметричні методи і критерії дослідник повинен освоїти обов'язково, поряд з параметричними.

1.2. Можливі помилки при перевірці гіпотез

Рішення, яке ми приймаємо за описаним вище алгоритмом, може бути помилковим у двох випадках:

1. Якщо відкинемо вірну нуль-гіпотезу і приймемо альтернативу. Це – ***помилка першого роду***. Радіотехніки її називають «хибним сигналом», а технологи − «ризиком виробника» (мається на увазі, що при такій помилці технічного контролю гідна продукція відправиться в брак, виробник понесе збитки). У хімічних дослідженнях помилка першого роду призведе до категоричних, але помилкових висновків: «лікарський засіб фальсифіковано», тощо. Подальшою статистичною перевіркою подібних висновків зазвичай вже не займаються. Це робить помилку першого роду особливо небезпечною. Нагадаємо, що висновок про достовірне розходження вибірок роблять при $\lambda_{експ} > \lambda_2$. Щоб знизити ймовірність появи таких помилок, збільшують критичне значення λ_2, а для цього критичний рівень значущості α_2 беруть рівним 0,01

або навіть 0,001, залежно від тяжкості можливих наслідків помилки.

2. Якщо приймемо невірну нуль-гіпотезу. Це ***помилка другого роду***, «пропуск сигналу» або «ризик споживача» (при відповідній помилці технічного контролю брак виявлено не буде і споживач отримає непридатну продукцію). У хімічних дослідженнях при $\lambda_{експ}>\lambda_1$ висновки не мають категоричного характеру («відмінність вибірок не виявлено», «вплив деякого фактора не доведено»). Перевірку гіпотез звичайно продовжують, використовуючи інші способи і критерії. Тому помилки другого роду в хімічних дослідженнях зазвичай не настільки небезпечні, як помилки першого роду.

У багатьох випадках ймовірність обох помилок при значеннях λ і $\lambda_{крит}$ можна оцінити заздалегідь. Однак принципи і способи таких розрахунків специфічні для кожного дослідження, а тому розглядатися в цьому посібнику вони не будуть. Зазначимо тільки, що в кожному разі ймовірності обох помилок взаємопов'язані. А саме, чим менше ймовірність помилок 1-го роду (рівень значущості α), тим більше вірогідність помилок 2-го роду, і навпаки, а співвідношення між ними визначається вибором величини $\lambda_{крит}$.

§ 2. Перевірка гіпотези про нормальний характер розподілу результатів

2.1. Асиметрія та ексцес

Перевірка характеру розподілу варіант є обов'язковою при атестації нової методики вимірювань, у тому числі і нової методики аналізу, а також перед початком великої серії вимірювань за єдиною методикою. Для перевірки необхідно виконати не менше 30 паралельних вимірювань і обчислити вибіркові параметри: середнє арифметичне і стандартне відхилення. Наступним кроком є розрахунок коефіцієнтів асиметрії та ексцесу.

Асиметрія (***А***) − це показник симетричності/скошеності кривої розподілу, а ексцес визначає її гостровершинність. При лівосторонній асиметрії її показник є позитивним і в розподілі переважають більш низькі значення ознаки. При правосторонній − показник від'ємний і переважають більш високі значення. Показник асиметрії розраховують за наступною формулою:

$$A = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^3}{n \cdot S^3} \qquad \text{III.1}$$

Якщо у розподілі переважають значення, близькі до середнього арифметичного, то формується гостроверхий розподіл. У цьому випадку показник **ексцесу** (***Е***) прагне до позитивної величини. У нормального розподілу ексцес дорівнює нулю. Показник ексцесу визначається за формулою:

$$E = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^4}{n \cdot S^4} - 3 \qquad \text{III.2}$$

Розподіл оцінюється як імовірно близький до нормального, якщо встановлено, що від 50 до 80% всіх значень розташовуються в межах одного стандартного відхилення від середнього арифметичного, а коефіцієнт ексцесу за абсолютною величиною не перевищує значення рівного 2. Розподіл вважається достовірно нормальним, якщо абсолютна величина показників асиметрії та ексцесу менше їх помилок репрезентативності в 3 і більше разів.

Якщо методика повинна призводити до нормального розподілу, а на практиці отримано статистично значуще від'ємне значення ексцесу, то це говорить про внутрішню неоднорідність вибірки, наприклад, про наявність у частині вимірювань систематичної помилки. Позитивний ексцес може вказувати на не випадковий характер відбору варіант − тобто фальсифікацію результатів вимірювань.

Якщо хоча б один з розглянутих параметрів виявився статистично значущим, можна стверджувати, що досліджувана величина розподілена

не за нормальним законом. Якщо ж коефіцієнти асиметрії та ексцесу виявилися не значущими, то можна вважати, що методика вимірювань призводить до нормального розподілу.

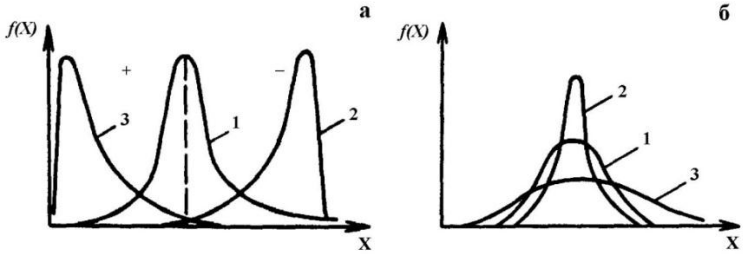


Рис. III.1. Гістограми вибірок за різних значень коефіцієнтів асиметрії (а): 1 – A=0, 2 – A<0, 3 – A>0 та ексцесу (б): 1 – E=0, 2 – E>0, 3 – E<0.

Приклад. При визначенні вмісту нікелю в сплаві отримані наступні значення (%) - 13; 9; 9; 9; 5; 9; 8; 13; 13; 14; 7; 7; 10; 10; 14; 10; 8; 9; 10; 13. Необхідно перевірити гіпотезу про нормальність розподілу результатів хімічного аналізу.

Розв'язок. Складемо розрахункову таблицю-схему:

№	x_i	$x_i-\bar{x}$	$(x_i-\bar{x})^2$	$(x_i-\bar{x})^3$	$(x_i-\bar{x})^4$
1	13	3	9	27	81
2	9	-1	1	-1	1
3	9	-1	1	-1	1
4	9	-1	1	-1	1
5	5	-5	25	-125	625
6	9	-1	1	-1	1
7	8	-2	4	-8	16
8	13	3	9	27	81
9	13	3	9	27	81
10	14	4	16	64	256
11	7	-3	9	-27	81
12	7	-3	9	-27	81
13	10	0	0	0	0
14	10	0	0	0	0
15	14	4	16	64	256
16	10	0	0	0	0
17	8	-2	4	-8	16
18	9	-1	1	-1	1
19	10	0	0	0	0
20	13	3	9	27	81
Σ	**200**		**124**	**36**	**1660**

Для обробки даних знадобляться наступні послідовні кроки: обчислення, σ, А, Е за вже відомим формулами. Необхідно також визначити величину помилок репрезентативності асиметрії та ексцесу:

$$m_A = \sqrt{\frac{6}{n}} \text{ та } m_E = 2 \cdot \sqrt{\frac{6}{n}} \qquad \text{III.3}$$

Отже, в нашому прикладі маємо:

$$\bar{x} = \frac{200}{20} = 10 \qquad \text{III.4}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{124}{20-1}} = 2{,}55 \qquad \text{III.5}$$

$$A = \frac{36}{20 * 2{,}55^3} = 0{,}1 \qquad \text{III.6}$$

$$E = \frac{1660}{20 * 2{,}25^4} - 3 = -1{,}04 \qquad \text{III.7}$$

$$m_A = \sqrt{\frac{6}{20}} = 0{,}55 \qquad \text{III.8}$$

$$m_E = 2 \cdot \sqrt{\frac{6}{20}} = 1{,}1 \qquad \text{III.9}$$

Як вже було сказано вище, принцип визначення нормальності-ненормальності розподілу з використанням коефіцієнтів асиметрії та ексцесу є наступним:

$$\left.\begin{array}{l} |A| \geq m_A * 3 \\ |E| \geq m_E * 3 \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{c} \textit{розподіл} \\ \textit{ненормальний} \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} |A| < m_A * 3 \\ |E| < m_E * 3 \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{c} \textit{розподіл} \\ \textit{нормальний} \end{array}$$

$$m_A \cdot 3 = 0{,}55 \cdot 3 = 1{,}65 \succ |A|$$

$$m_E \cdot 3 = 1{,}1 \cdot 3 = 3{,}3 \succ |E|$$

Оскільки обидва показники не перевищують в 3 рази свою власну помилку репрезентативності, можна вважати, що розподіл результатів визначення нікелю у сплаві відповідає нормальному.

Слід зауважити, що теоретично можливі й інші розподіли з нульовими значеннями асиметрії та ексцесу, тому вважати нормальний характер розподілу абсолютно доведеним неможна. Для більш строгої перевірки характеру розподілу результатів вимірювання вдаються до критерію Пірсона або Колмогорова.

2.2. Критерій Пірсона

Нехай отримана вибірка досить великого об'єму ***n*** з великою кількістю різних значень варіант. Для зручності її обробки розділимо інтервал від найменшого до найбільшого із значень варіант на ***s*** рівних частин і будемо вважати, що значення варіант, що потрапили в кожний інтервал, наближено дорівнює числу, яке задає середину інтервалу. Підрахувавши число варіант, що потрапили в кожний інтервал, складемо так звану згруповану вибірку:

варіанти……..$x_1 \;\; x_2 \;\; \ldots \;\; x_s$

частоти……$n_1 \;\; n_2 \;\; \ldots \;\; n_s$,

де x_i – значення середин інтервалів, а n_i – число варіант, що потрапили в *i*-й інтервал (емпіричні частоти).

За отриманими даними можна обчислити вибіркове середнє $\bar{x}_B$ та вибіркове середньоквадратичне відхилення σ_B. Перевіримо припущення, що генеральна сукупність розподілена за нормальним законом з параметрами:

$$M(X) = \bar{x}_B, D(X) = \sigma_B^2 \qquad \text{III.10}$$

Тоді можна знайти кількість чисел із вибірки об'ємом ***n***, які мають опинитись в кожному інтервалі (тобто теоретичні частоти). Для цього за таблицею значень функції Лапласа знайдемо ймовірність попадання в в *i*-й інтервал:

$$p_i = \Phi\left(\frac{b_i - \bar{x}_B}{\sigma_B}\right) - \Phi\left(\frac{a_i - \bar{x}_B}{\sigma_B}\right) \qquad \text{III.11}$$

де a_i и b_i – границі *i*-го інтервалу.

Помноживши отримані ймовірності на об'єм вибірки, знайдемо теоретичні частоти. Наша мета – порівняти емпіричні та теоретичні частоти, які звісно відрізняються одна від одної, та з'ясувати, чи є це розрізнення значущим. Для цього використовується критерій III.12:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{5} \frac{\left(n_i - n_i'\right)^2}{n_i'} \qquad \text{III.12}$$

Можна довести, що незалежно від реального закону розподілу генеральної сукупності, закон розподілу випадкової величини χ^2 прагне до закону розподілу з числом ступенів свободи $k = s - 1 - r$, де r – число параметрів передбачуваного розподілу, оцінених за даними вибірки. Нормальний розподіл характеризується двома параметрами, тому $k = s - 3$. Для обраного критерію будується правобічна критична область, обумовлена умовою III.13:

$$p\left(\chi^2 > \chi^2_{kp}(a,k)\right) = a \qquad \text{III.13}$$

де α – рівень значущості. Відповідно, критична область задається нерівністю

$$\chi^2 > \chi^2_{kp}(a,k) \qquad \text{III.14}$$

а область прийняття гіпотези –

$$\chi^2 < \chi^2_{kp}(a,k) \qquad \text{III.15}$$

Отже, для перевірки нульової гіпотези: генеральна сукупність розподілена нормально – потрібно обчислити за вибіркою значення критерію:

$$\chi^2_{\text{табл}} = \sum_{i=1}^{5} \frac{(n_i - n_i')^2}{n_i'}, \qquad \text{III.16}$$

а за таблицею критичних точок розподілу χ^2 знайти критичну точку$\chi^2_{kp}(a,k)$, використовуючи відомі значення α и $k = s - 3$. Якщо $\chi^2_{\text{табл}} < \chi^2_{kp}$ – нуль-гіпотезу приймають, при $\chi^2_{\text{табл}} > \chi^2_{kp}$ її відхиляють.

§ 3. Параметричні методи перевірки гіпотез

Розглянемо найбільш важливі та вживані у практиці опрацювання результатів хімічного аналізу – так звані параметричні критерії. Особливість використання таких критеріїв полягає в тому, що дослідник або апріорі приймає розподіл величин результатів вимірювання за нормальний, або заздалегідь доводить це з використанням розглянутих вище прийомів.

3.1. Виявлення грубих промахів за допомогою Q-тесту Діксона

В серії результатів, які підлягають подальшому статистичному (математичному) опрацюванню, не може бути промахів. Тому перш за все треба перевірити, чи всі варіанти належать вибірці. Сумнівні результати мають бути виключеними. Для виявлення та виключення грубих похибок (промахів) існує ряд статистичних критеріїв, зокрема Q-критерій, що представляє собою частку від ділення різниці між сумнівним і найближчим до нього результатом на розмах варіювання (діапазон значень):

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{x_{макс} - x_{мін}}. \qquad \text{III.17}$$

Отримане значення $Q_{експ}$ порівнюють з табличним значення Q-критерію ($Q_{крит}$) при заданих довірчої ймовірності (**P**) та числі результатів (***n***). Якщо $Q_{експ}>Q_{крит}$, результат виключають, і навпаки, якщо $Q_{експ}<Q_{крит}$, результат виключити не можна – він належить вибірці. При проведенні Q-тесту зазвичай використовують рівень довірчої ймовірності P = 0,90 (при P=0,95 або P=0,99 велика ймовірність відкинути вірну нуль-гіпотезу та прийняти альтернативну їй – помилка першого роду). Найбільш достовірні результати цей тест дає для вибірок з n = 5-7. Для вибірок більшого/меншого об’єму Q-тест недостатньо надійний.

Приклад: Використовуючи Q-критерій перевірити результати серії: 5,12; 6,82; 6,12; 6,32; 6,22; 6,32; 6,02 при P = 0,90.

Розв'язання: Розташовують результати в порядку зростання $x_1 = 5{,}12$; $x_2 = 6{,}02$; $x_3 = 6{,}12$; $x_4 = 6{,}22$; $x_5 = 6{,}32$; $x_6 = 6{,}32$; $x_7 = 6{,}82$. Перевіряють найменше значення:

$$Q_{експ} = \frac{x_1 - x_2}{x_7 - x_1} = \frac{6{,}02 - 5{,}12}{6{,}82 - 5{,}12} = 0{,}53$$

$Q_{0,90}$ при n = 7 дорівнює 0,51, оскільки 0,53>0,51, то результат 5,12 відкидають. Перевірка найбільшого значення вже для n = 6:

$$Q_{експ} = \frac{6{,}82 - 6{,}32}{6{,}82 - 6{,}02} = 0{,}62$$

$Q_{0,90}$= 0,56 (для n = 6), як видно, 0,62>0,56, то результат 6,82 відкидають. Перевірка найменшого значення (n = 5):

$$Q_{експ} = \frac{6{,}12 - 6{,}02}{6{,}32 - 6{,}02} = 0{,}50,$$

$Q_{0,90}$ = 0,64 (n = 6), а так як 0,50 <0,64, то результат 6,02 залишають у вибірці. Перевірка значення 6,32 (n = 5):

$$Q_{експ} = \frac{6.32 - 6{,}22}{6.32 - 6{,}02} = 0.33$$

$Q_{0.90}$ = 0,64, для n = 5, так як 0,33<0,64, то перевірений результат залишають у вибірці.

3.2. Порівняння двох дисперсій за критерієм Фішера

Статистичні методи дають можливість вирішити питання, чи належать різні вибірки до однієї генеральної сукупності, тобто їх однорідність і придатність для спільної статистичної обробки. Також при виборі між точним та наближеним варіантами модифікованого теста Ст'юдента необхідно попередньо встановити, чи значуща відмінність між S_1^2 і S_2^2, тобто чи однакова відтворюваність обох серій даних. Для порівняння двох дисперсій біолог Р. Фішер запропонував параметричний метод, який носить його ім'я.

В цьому тесті параметр $\lambda_{експ}$ (або як його ще позначають $F_{експ}$) обчислюють за формулою:

$$\lambda_{експ} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \qquad \text{III.18}$$

Необхідною умовою є $S_1^2 \geq S_2^2$ та відповідно $\lambda_{експ} \geq 1$, інакше індекси необхідно поміняти місцями. Критичною величиною ($\lambda_{крит}$) слугує спеціальний коефіцієнт Фішера $F(P, f_1, f_2)$, який залежить від трьох параметрів – статистичної надійності P та кількостей ступенів свободи дисперсій S_1^2 і S_2^2 відповідно. Слід звернути увагу на те, що $F(P, f_1, f_2) \neq F(P, f_2, f_1)$, тому при користуванні цією таблицею треба бути вкрай уважними!

Якщо відношення дисперсій менше, ніж відповідне значення коефіцієнту Фішера, це вказує на однакову відтворюваність обох вибірок, або «дисперсії однорідні». В такому випадку можна обчислити середню дисперсію, число ступенів свободи для якої буде сумою $f_1 + f_2$.

Ще раз підкреслимо, що тест Фішера призначений для порівняння відтворюваності (тобто дисперсій), але в жодному разі не самих результатів (тобто середніх значень). Робити будь-які висновки про значущість різниці середніх, наявності систематичної похибки, тотожності складу зразків на підставі тесту Фішера **неприпустимо**!

Приклад. Домішки метанолу в етанолі визначали спектрофотометричним (1) та хроматографічним (2) методами. Отримали наступні результати:

1 – 0,12; 0,19; 0,16; 0,14.

2 – 0,18; 0,32; 0,24; 0,25; 0,28.

Чи однакова відтворюваність методик?

Розв'язок: розрахуємо дисперсії для обох вибірок:

1) $S_1^2 = 8{,}91 \cdot 10^{-4}$, $n_1 = 4$, $f_1 = 3$;

2) $S_2^2 = 2{,}68 \cdot 10^{-3}$, $n_2 = 5$, $f_2 = 4$.

Порівняємо відтворюваність за критерієм Фішера (більшу дисперсію ділимо на меншу!):

$$\lambda_{\text{експ}} = \frac{2{,}68 \cdot 10^{-3}}{8{,}91 \cdot 10^{-4}} = 3,$$

Критичне значення $F(0{,}95;4;3)=9{,}1$ але не $F(0{,}95;3;4)=6{,}6$! Маємо $\lambda_{\text{експ}}<F$, отже відтворюваність однакова.

3.3. Критерії Бартлета та Кохрена: порівняння кількох дисперсій

При опрацюванні результатів часто постає задача порівняти за відтворюваністю не дві, а більше однотипних вибірок. Таку задачу вирішують із залученням критеріїв Бартлета або Кохрена.

Критерій Кохрена застосовують у випадку, коли об'єми вибірок однакові. Він являє собою відношення найбільшої дисперсії до суми дисперсій:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum S^2} \qquad \text{III.19}$$

Якщо $G<G_{\text{крит}}$, усі вибіркові дисперсії можна вважати оцінками однієї генеральної дисперсії та вважати, що вибірки однакові за відтворюваністю.

У випадку, коли об'єми порівнюваних вибірок неоднакові, то правомірним є використання **критерію Бартлета**.

Нехай отримано ***m*** незалежних одна від одної вибірок, для яких обчислено стандартні відхилення S_1, S_2,…, S_m з f_1, f_2,.., f_m ступенями свободи. Необхідно перевірити, чи значуща різниця між стандартними відхиленнями, тобто чи можна вважати різницю між цими стандартними відхиленнями суто випадковою, і відповідно, чи можна їх віднести до генеральної сукупності з нормальним розподілом та єдиним стандартним відхиленням.

За Бартлетом для перевірки такої гіпотези використовують наступний вираз:

$$\lambda_{експ} = 2{,}303\left(f \lg S^2 - \sum f_j \lg S_j^2 \right) \qquad \text{III.20}$$

де $f = \sum f_j$,

$$S^2 = \frac{S_1^2(n_1 - 1) + S_2^2(n_2 - 1) + \ldots + S_m^2(n_m - 1)}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \ldots + (n_m - 1)} = \frac{\sum (n_j - 1) \cdot S_j^2}{n - m}.$$

Обчислений таким чином $\lambda_{експ}$ порівнюють з критичною величиною $\chi 2(P; f)$. Якщо є ***m*** незалежних серій результатів, то $f = m - 1$. Слід зауважити, що величина $\lambda_{експ}$ завжди дещо завищена, отже при невеликій відмінності між $\lambda_{експ}$ та критичною величиною вводять поправку III.21:

$$\chi^{\bullet 2} = \frac{\chi^2}{C}, \qquad \text{III.21}$$

де сталу С обчислюють за рівнянням III.22:

$$C = \frac{\left[\sum \frac{1}{f_j} \right] - \frac{1}{f}}{3(m - 1)} + 1 \qquad \text{III.22}$$

Кореговану величину знов порівнюють з табульованим критичним параметром $\chi^2(P; f)$. За умови $\lambda_{експ} > \chi^2(P; f)$ відмінність між дисперсіями значуща при заданому ступені статистичної ймовірності. Необхідно зазначити, що критерій Бартлета дуже чутливий до відхилення від нормальності досліджуваних вибірок.

Приклад. Вміст (%) компоненту визначали чотирма незалежними методами – титриметричним, полярографічним, спектрофотометричним (СФМ) та атомно-абсорбційним (ААС) і отримали наступні результати:

Зразок	**Вміст, %**	**Стандартне відхилення, S, %**	**Ступені свободи**	**Метод**
1	1,03	0,005	24	Титриметрія
2	1,23	0,007	32	Полярографія
3	1,30	0,010	28	СФМ
4	1,38	0,008	32	ААС

Необхідно визначити, чи однакова відтворюваність використаних методик.

Розв'язок

З метою спрощення розрахунків стандартне відхилення помножують на 1000 для отримання цілих чисел та, користуючись таблицею-схемою, підставляють у рівняння:

S	S_j^2	f_j	$f_jS_j^2$	$\lg S_j^2$	$f_j\lg S_j^2$
5	25	24	600	1,3979	33,5496
7	49	32	1568	1,6902	54,0864
10	100	28	2800	2,0000	56,0000
8	64	32	2048	1,8062	57,7984
		116	**7016**		**201,4344**

$$S^2 = \frac{7016}{116} = 60{,}48 \qquad \lg S^2 = 1{,}7816 \quad 116\lg S^2 = 206{,}6656$$

$$\lambda_{експ} = 2{,}303 \cdot (206{,}6656 - 201{,}434) = 12{,}0475$$

$$\chi^2(0{,}99;\ 3) = 11{,}3$$

Розраховане $\lambda_{експ}$ більше за критичну величину $\chi^2(0{,}99;\ 3)$, а отже між чотирма порівнюваними стандартними відхиленнями існує значуща різниця. Підозрілим є занадто велике значення стандартного відхилення у вибірці 3 (спектрофотометричний метод). Повторимо перевірку, виключивши 3 вибірку: $\lambda_{експ} = 5{,}63 < \chi2(0{,}99;\ 2) = 9{,}21$. Видно, що між цими трьома порівнюваними дисперсіями значуща різниця відсутня, а отже ці методики характеризуються однаковою відтворюваністю.

3.4. Порівняння середніх значень: тест Ст'юдента. Критерій Пагурової

В практиці хімічного аналізу нерідко виникає необхідність у порівнянні середніх значень. Така задача постає, наприклад, коли одну й ту саму пробу аналізують кількома різними методами або у різних лабораторіях. У таких випадках важливо встановити, чи є

різниця значущою. Порівнюючи середні значення, можна дістатись таких висновків:

1) Якщо відсутня систематична похибка, можна вважати, що обидві вибірки належать одній генеральній сукупності.

2) Значна відмінність вибіркових середніх свідчить про наявність систематичних помилок або про дію певних сталих чинників, які впливають на результат аналізу.

3) Якщо прийняти теоретично розрахований (або вказаний у паспорті) вміст компоненту в пробі за істинний, можна оцінити значущість відмінності μ і вибіркового середнього $\overline{x}$. Так, порівнюючи середнє ряду паралельних результатів аналізу стандартного зразка з паспортним вмістом, можна оцінити систематичну похибку аналізу.

Для вирішення поставленої задачі використовують один з двох підходів:

1) Доводять, що різниця в дисперсіях порівнюваних вибірок не значуща (за критерієм Фішера). Після чого середні значення порівнюють з використанням критерію Дункана або Ст'юдента. У цьому посібнику ми розглянемо тільки останній.

2) Гіпотезу про рівність дисперсій не перевіряють і використовують критерій Пагурової.

Тест Ст'юдента. Для перевірки значущості між середнім та константою (наприклад, паспортним вмістом визначуваного компоненту в зразку) можна використати так званий ***простий тест Ст'юдента***. Розглянемо вираз:

$$\frac{\left|\overline{x}-\mu\right|}{S}\sqrt{n}=t(P,f) \qquad \text{III.23}$$

Ліва частина виразу – це тестова частина (або тестова статистика), позначимо її як $\lambda_{екст}$, а права частина – коефіцієнт Ст'юдента ($t(P,f)$) – є критичною величиною – $\lambda_{крит}$. Тому для перевірки значущості необхідно розрахувати $\lambda_{екст}$ та порівняти з табульованим значенням коефіцієнту Ст'юдента. Якщо $\lambda_{екст}>\lambda_{крит}$, то вважають, що різниця між порівнюваними величинами значуща.

На практиці цей тест використовують при порівнянні середнього значення результату аналізу із значенням, яке можна вважати правильним.

Приклад. При визначені міді у стандартному зразку отримали наступні результати, %: 12,11; 12,44; 12,32; 12,28; 12,42. Вміст міді згідно паспортом – 12,38 %. Чи містить методика систематичну похибку?

Розв'язок:

Маємо такі дані: $\bar{x} = 12{,}31\%$, $S = 0{,}13$, $n = 5$, $f = 4$, $\mu = 12{,}38\%$

$$\lambda_{\text{експ}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S}\sqrt{n} = \frac{|12{,}31 - 12{,}38|}{0{,}13}\sqrt{5} = 1{,}12$$

$$\lambda_{крит} = t(P, f) = t(0{,}95;4) = 2{,}78$$

Як видно, $\lambda_{експ} < \lambda_{крит}$, отже відмінність результату аналізу від паспортного значення не значуща. Методика не містить систематичної похибки.

Модифікований тест Ст'юдента. Нехай є дві серії результатів аналізу одного зразка 1 і 2, представлені у формі вибіркових сукупностей з об'ємами n_1 і n_2. Якщо порівняння дисперсій S_1^2 і S_2^2 за допомогою F-критерію показує, що вони значимо не відрізняються одна від одної, правомірною є постановка питання про те, чи значуща відмінність вибіркових середніх $\bar{x}_1$ та $\bar{x}_2$. Для вирішення такої задачі необхідно використати ***модифікований тест Ст'юдента***. Цей тест існує у двох варіантах:

1) Точний – різниця у дисперсіях порівнюваних середніх незначуща;
2) Наближений (тест Ст'юдента) – різниця у дисперсіях порівнюваних середніх значуща – використовують наближення Уелча.

Розглянемо обидва варіанти. ***В точному варіанті*** модифікованого теста Ст'юдента тестова частина ($\lambda_{експ}$) розраховується як:

$$\lambda_{\text{експ}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{S}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}, \qquad \text{III.24}$$

де n_1 і n_2 – кількість паралельних значень з яких розраховані відповідні середні значення $\bar{x}_1$ та $\bar{x}_2$; $\bar{S}$ - середнє стандартне відхилення, яке обчислюється за формулою III.25:

$$\bar{S} = \sqrt{\bar{S}^2} = \sqrt{\frac{f_1 \cdot S_1^2 + f_2 \cdot S_2^2}{f_1 + f_2}}, \qquad \text{III.25}$$

де f_1, f_2- кількість ступенів свободи відповідних дисперсій ($f_1 = n_1 - 1$ та $f_2 = n_2 - 1$). Критичною величиною ($\lambda_{крит}$) є коефіцієнт Ст'юдента ($t(P, f)$) для обраної довірчої ймовірності та кількості ступенів свободи:

$$f = f_1 + f_2 = n_1 - 1 + n_2 - 1 = n_1 + n_2 - 2$$

Якщо $\lambda_{експ} > \lambda_{крит}$, то вважають, що різниця між порівнюваними величинами значуща.

В наближені Уелча тестова частина ($\lambda_{експ}$) розраховується як:

$$\lambda_{експ} = \frac{\left|\bar{x}_1 - \bar{x}_2\right|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \qquad \text{III.26}$$

Критичною величиною ($\lambda_{крит}$) є коефіцієнт Ст'юдента ($t(P, f)$) для обраної довірчої ймовірності та кількості ступенів свободи (округлюється до цілого значення):

$$f = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}} \qquad \text{III.27}$$

Наближений варіант теста Ст'юдента недостатньо надійний, особливо за невеликої кількості ступенів свободи. На практиці тест Ст'юдента-Уелча застосовується рідко. Замість нього можна використовувати ряд інших критеріїв, одним із яких є критерій Пагурової.

Критерій Пагурової. Інколи перед хіміками-аналітиками постає задача ***порівняння двох генеральних середніх при нерівних генеральних дисперсіях***, що відома, як ***проблема Бернса-Фішера***, оскільки маємо дві нерівні генеральні дисперсії, а отже, відповідно і дві вибіркові дисперсії S_1^2 та S_2^2. Для розвязку цієї задачі можна використати ряд критеріїв: Кохрена-Кокса, Саттерзвайта, Гронау та Пагурової. Ми зупинимось та детальніше розглянемо лише останній – критерій Пагурової (ν-критерій), за допомогою якого можна порівняти середні значення двох нормальних вибірок при невідомому відношення дисперсій. Застосування даного критерію в практиці хімічного аналізу розглянуто у монографії Л.П. Експеріандової (Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды / Экспериандова Л. П. – Харьков: «ИСМА», 2011. – 252 с.)

Порівняння середніх за допомогою критерію Пагурової проводять у два етапи:

1. Розраховують абсолютне значення |ν| за формулою III.28:

$$|\upsilon| = \frac{\left|\overline{x_1} - \overline{x_2}\right|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \qquad \text{III.28}$$

2. Отримане значення порівнюють з табульованими величинами критерію Пагурової ν. Відмінність між середніми вважають не значимою, якщо:

$$|\nu| < \nu$$

Приклад. Визначення вмісту (%) діоксиду силіцію(IV) в мартенівському шлаку проводили з п’яти проб гравіметричним та за шести проб спектрофотометричним методами. Отримали наступні результати:

Гравіметрія: $n_1 = 5$, $\overline{x_1} = 20{,}5$, $S_1^2 = 0{,}0529$

Спектрофотометрія: $n_2 = 6$, $\overline{x_2} = 21{,}3$, $S_2^2 = 0{,}1599$

Виходячи з того, що результати вимірювань незалежні, рівноточні, а випадкові похибки визначення обома методами розподіленні за нормальним законом необхідно перевірити гіпотезу про рівність середніх значень.

Розв'язок

Розраховуємо абсолютне значення |ν| за формулою III.28:

$$|\upsilon| = \frac{\left|\overline{x_1} - \overline{x_2}\right|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} = 4{,}15$$

За таблицею визначаємо критичне значення статистики ν(P=0,95; f_1=4, f_2=5)=2,32. Отже, |ν|>ν, тому слід констатувати, що результати спостережень суперечать гіпотезі про рівність середніх значень.

Маємо підкреслити той факт, що критерій Пагурової, на відміну від тесту Ст'юдента, можна використовувати як у випадку, коли дисперсії відмінні у межах одного порядку, так і при їх відмінності на 2-3 порядки.

Існують приклади, які переконливо свідчать про відносний характер статистичних оцінок значущості і їх явної залежності від конвенціональної основи поняття значущої події. Дійсно, якщо між особами, які обговорюють результати аналізу, відсутня угода про значення рівня значущості, питання про наявність або відсутність систематичних похибок в ході аналізу або суворість/несуворість стехіометричності складу аналізованої речовини залишається відкритим.

§ 4. Непараметричні методи перевірки статистичних гіпотез

В хімічних дослідженнях нерідко виникають ситуації, коли розподіл генеральної сукупності результатів вимірювань або не відомий,

або відрізняється від нормального. У цих випадках використовуються рангові методи, в яких статистичні критерії перевірки гіпотез розраховуються на основі ***рангів*** варіант досліджуваних вибірок. Особливістю рангових методів є те, що вони використовуються в тих ситуаціях, коли дослідник нічого не знає про параметри вимірюваної випадкової величини, про закон її розподілу, тощо. Звідси виникає їх більш загальна і розповсюджена назва – ***непараметричні методи***. Непараметричні методи приводять до використання нових критеріїв перевірки статистичних гіпотез, ці критерії не залежать від виду розподілу вимірюваних випадкових величин. Важливою стороною непараметричних методів є можливість перевірки нуль-гіпотез по вибіркам малого об’єму. Проте в цьому випадку необхідно використовувати таблиці критичних значень статистичних показників. Для вибірок великого об’єму критичні значення були знайдені математиками за допомогою різних теоретичних наближень.

Перед тим, як перейти до розгляду окремих непараметричних критеріїв, необхідно засвоїти ряд вимог – ***правил ранжирування***. Використання порядкової шкали дозволяє присвоювати ранги об'єктів за певною ознакою. Таким чином, метричні значення переводяться в рангові. При цьому фіксуються розбіжності у ступені вираженості властивостей. У процесі ранжирування слід дотримуватися 2 основних правил. ***Правило порядку ранжирування***. Треба вирішити, хто отримує перший ранг: об'єкт із самим більшим ступенем вираженості певної якості або навпаки. Найчастіше це абсолютно байдуже і не відображається на кінцевому результаті. Традиційно прийнято перший ранг приписувати об'єктам з більшим ступенем вираженості якості (більшому значенню - менший ранг). Наприклад, чемпіону присуджують перше місце, а не навпаки. Хоча, і тут якби був прийнятий зворотний порядок, то результати від цього не змінилися б. Так що порядок ранжирування кожен дослідник має право визначати сам. Наприклад, можна меншому значенню приписувати менший ранг. У деяких випадках це зручніше, але незвичніше.

Приклад. Маємо невпорядковану вибірку {2, 7, 6, 8, 11, 15, 9}, дані якої необхідно проранжирувати.

Розв'язок. Після упорядкування вибірки {2, 6, 7, 8, 9, 11, 15} ранжируємо її.

Метричні дані	Ранги	Метричні дані	Ранги
15	1	15	7
11	2	11	6
9	3	9	5
8	4	8	4
7	5	7	3
6	6	6	2
2	7	2	1

Окремо слід сказати наступне. Існує група непараметричних критеріїв (Т-критерій Вілкоксона, U-критерій Манна-Уїтні, Q-критерій Розенбаума та ін), при роботі з якими завжди треба меншому значенню приписувати менший ранг.

Правило пов'язаних рангів. Об'єктам з однаковою виразністю властивостей приписується один і той самий ранг. Цей ранг являє собою середнє значення тих рангів, які вони отримали б, якби не були рівними. ***Приклад***. Треба проранжирувати вибірку, яка містить ряд однакових метричних даних: {4, 5, 9, 2, 6, 5, 9, 7, 5, 12}.

Розв'язок. Після упорядкування вибірки {2, 4, 5, 5, 5, 6, 7, 9, 9, 12} обчислюють середнє арифметичне значення рангів.

Метричні дані	Попереднє ранжирування	Остаточне ранжирування
12	1	1
9	2	(2+3)/2=2,5
9	3	(2+3)/2=2,5
7	4	4
6	5	5
5	6	(6+7+8)/3=7
5	7	(6+7+8)/3=7
5	8	(6+7+8)/3=7
4	9	9
2	10	10

4.1. Критерії вибраковки промахів

Критерій Смирнова. Проранжируємо вибірку X – x_1, x_2,…..x_n. Якщо сумніви викликає «підозріло велика» варіанта $x_{(n)}$, остання в ранжируваній вибірці, то перевіряють нуль-гіпотезу, зміст якої в тому, що $x_{(n)}$ не є грубою помилкою (промахом). Розраховують величину:

$$\lambda_{експ} = \frac{x_n - \bar{x}}{S} \qquad \text{III.29}$$

де $\bar{x}$ – середнє арифметичне вибірки, включаючи сумнівну варіанту; S – стандартне відхилення. Потім порівнюють $\lambda_{експ}$ з величиною $\lambda_{крит}$, яка вибирається із відповідних таблиць критичних значень цього показника, з врахуванням вибраного рівня значущості нуль-гіпотези (α). При виконані нерівності $\lambda_{експ} \leq \lambda_{крит}$ нуль-гіпотезу приймають. У випадку $\lambda_{експ} > \lambda_{крит}$ нуль-гіпотезу відхиляють.

Якщо в якості «підозрілої » взяти варіанту $x_{(1)}$, вичислюють величину

$$\lambda_{експ} = \frac{\bar{x} - x_1}{S} \qquad \text{III.30}$$

і аналогічним чином порівнюють її з величиною $\lambda_{крит}$.

Приклад. Результати аналізу показали наступний вміст домішок (в %). X – 12; 11; 13; 12; 14; 12; 18; 15; 14; 13. Впорядкуємо вибірку – 11; 12; 12; 12; 13; 13; 14; 14; 18.

«Підозрілою» є варіанта $x_{(10)}$ = 18. Чи потрібно її зберігати у вибірці? Характер розподілу результатів вимірювань домішок невідомий.

Розв'язок. Застосуємо критерій Смірнова. В даному випадку $\bar{x}$ = 13,4, S = 1,91. За формулою (III.30) знаходимо, що $\lambda_{експ}$ = 2,41. З таблиці отримуємо, що $\lambda_{крит}$ = 2,294 при рівні значущості α = 0,05. Оскільки $\lambda_{експ} > \lambda_{крит}$, нуль-гіпотеза відхиляється. Приймають, що варіанта $x_{(10)}$=18 є грубою помилкою і її потрібно вибракувати (можливість помилки першого роду при такому рішенні не перевищує 0,05). Тому в ході обробки результатів аналізу даний результат не враховується.

Критерій Граббса дозволяє вирішувати ті ж задачі і також спирається на розгляд ранжируваної вибірки. Але величина $\lambda_{експ}$ розраховується в цьому випадку за іншими формулами. Крім того, відхиляють нуль-гіпотезу, коли виконується нерівність $\lambda_{експ} < \lambda_{крит}$. В якості грубої помилки будемо розглядати «підозрілі» варіанти $x_{(n)}$ або $x_{(1)}$ – найбільшу і найменшу в ранжируваній вибірці. Перевіряють нуль-гіпотезу, зміст якої в тому, що $x_{(n)}$ або $x_{(1)}$ не є грубою помилкою. Для цього розраховують середнє арифметичне $\bar{x}$ досліджуваної вибірки звичайним способом (враховуючи всі варіанти).

Потім повторюють розрахунки, не враховуючи сумнівну варіанту, і отримують $\bar{x}(1)$ та $\bar{x}(n)$. Для перевірки варіанти знаходять значення показника:

$$\lambda^{(n)}_{експ} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1}\left(x_i - \bar{x}(n)\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}$$

$$\lambda^{(1)}_{експ} = \frac{\sum_{i=2}^{n-1}\left(x_i - \bar{x}(1)\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2} \qquad \text{III.31}$$

Видно, при наявності грубих промахів середнє арифметичне, розраховане з врахуванням та без врахування промахів, будуть суттєво відрізнятися, і показники, розраховані за формулами (III.31), будуть значно відрізнятися від одиниці. Нуль-гіпотеза відносно $x_{(n)}$ або $x_{(1)}$ відхиляється, і перевірену варіанту вважають промахом, якщо $\lambda^{(n)}_{експ}$ або $\lambda^{(1)}_{експ}$ будуть менші $\lambda_{крит}$. Величину $\lambda_{крит}$ вибирають із таблиць критерію Граббса. При виконані нерівності $\lambda_{експ} \geq \lambda_{крит}$ нуль-гіпотезу приймають.

Узагальненням критерію Граббса є критерій Тит'єна-Мура, який використовується про одночасному пошуку декількох грубих помилок.

Приклад. Розглянемо дані з попереднього прикладу ще раз і перевіримо за критерієм Граббса, чи є варіанта $x_{(10)}$ грубою помилкою.

Розв'язок. Розраховуємо $\bar{x}_{(n)}$ и $\lambda^{(n)}_{експ}$ за формулою (III.31), знаходимо $\lambda^{(n)}_{експ}$=12,89/36,4=0,3541. При об'ємі вибірки n=10 і рівні значущості α=0,05 величина $\lambda_{крит}$ = 0,4154. Так як вірною є нерівність $\lambda^{(n)}_{експ} < \lambda_{крит}$, то нуль-гіпотезу відхилюємо і вважаємо, що $x_{(10)}$ = 18 є грубою помилкою. Обидва способи перевірки (за Смірнову та Граббсом) дали один і той же результат.

4.2. Критерії нетотожності вибірок

Критерій Вілкоксона-Манна-Уітні використовується для обробки вибірок виду:

$$X: x_1, x_2, \ldots x_n; \qquad Y: y_1, y_2, \ldots, y_k,$$

які представляють собою результати вимірювань однотипних величин X і Y. Об'єми вибірок (n і k) в загальному випадку можуть бути різними. Критерій використовується для перевірки нуль-гіпотези, зміст якої полягає в тому, що величини X і Y мають одну і ту ж саму функцію розподілу, а як наслідок, і рівні математичні сподівання (а отже і середні арифметичні). Відхилення нуль-гіпотези можна інтерпретувати як результат втручання певних факторів, які впливають на вимірювання величини і приводять до достовірних відмінностей в їх функціях розподілу. Представимо, що вибірки X і Y отримані незалежно одна від одної. На відміну від критерію знаків, який будемо розглядати пізніше, тут відсутня будь-яка прив'язка варіант x_i і y_i одна до одної.

Суть методу – в оцінці ступеню «перемішування» варіант різних вибірок при їх об'єднанні. «Добре перемішування» об'єднаної вибірки означає, що вимірювальна величина в обох вибірках мала одну і ту ж функцію розподілу. Це, в свою чергу,

може інтерпретуватися як відсутність впливу фактора (наприклад, наявність систематичної похибки). Для розрахунку показників поступають наступним чином. Вибірки X і Y об'єднують в одну вибірку і розташовують (n + k) її варіант в порядку зростання. Отримують ранжируваний ряд і знаходять ранг кожної варіанти цього ряду. Позначають через R_x суму рангів варіант, які відносилися раніше до вибірки X, а через R_y – сума рангів варіант, які відносилися раніше до вибірки Y. Використовуючи R_x і R_y, знаходять допоміжні величини III.32:

$$W_y = nk + \frac{k(k+1)}{2} - \mathrm{R_y}\,,$$
$$W_x = nk + \frac{n(n+1)}{2} - R_x\,. \qquad \text{III.32}$$

Для контролю правильності розрахунків необхідно перевірити виконання співвідношення $W_y + W_x$=nk. Для подальших розрахунків беруть меншу із величин W_x і W_y, позначають її як W_{xy}. Розрахунок показника $\lambda_{експ}$ полегшується при n > 8 і k > 8, тобто при складанні вибірок відносно великого об'єму. В цьому випадку показник $\lambda_{експ}$ визначається за формулою:

$$\lambda_{експ} = \frac{W_{xy} - 0.5nk}{\sqrt{nk(n+k+1)/12}}. \qquad \text{III.33}$$

Тепер порівнюємо $\lambda_{експ}$ з $\lambda_{крит}$, використовуючи критерій із таблиці значень функції Лапласа при вибраному рівні значимості нуль-гіпотези (α). $\lambda_{експ} = \lambda_1 = 1{,}96$ для α = 0,05; $\lambda_{крит} = \lambda_2 = 2{,}576$ для α = 0,01. Якщо з'ясується, що $\lambda_{експ} \leq \lambda_1$, то нуль-гіпотезу приймають. Це буде означати, що величини X і Y мають однакові математичні очікування, а також однакові медіани та середні. У випадку, коли $\lambda_{експ} \geq \lambda_2$, нуль-гіпотезу відхиляють.

Якщо об'єми вибірок не задовольняють умову n > 8, k > 8, то для обчислення $\lambda_{експ}$ використовують більш складні формули, а $\lambda_{крит}$ знаходять за іншими таблицями.

Приклад. Запропоновані два методи (А і Б) визначення вмісту міді (%) в латуні. На рівні значимості α=0,05 потрібно перевірити нуль-гіпотезу про рівність математичних очікувань обох методів. Використання методу А привело в повторюваних дослідах до вибірки:

X – 50,0; 48,5; 60,0; 46,0; 60,0; 51,0; 42,5; 62,5; 54,0; 42,5; 46,0.

Використання методу Б привело до наступних результатів:

Y – 38,5; 40,0; 47,5; 51,0; 63,0; 50,0; 63,0; 57,5; 59,0; 51,0.

Розв'язок. Використовуємо критерій Вілкоксона-Манна-Уітні. Обєми вибірок (n = 12, k = 10) дозволяють використати формулу (III.33). Спочатку обчислюємо за формулами III.32: W_x = 68,5, W_y=51,5. Перевірка доводить правильність обчислення $W_y + W_x$=nk=120. Позначимо W_y=51,5 через W_{xy}. Використавши формулу III.33, отримуємо $\lambda_{експ}$=0,56. Значення критерію для α = 0,05 дорівнює 1,96. Так як $\lambda_{експ} \leq \lambda_{0,05}$, нуль-гіпотезу приймають. Можна вважати, що математичні очікування методів А і Б приблизно однакові (α > 0,05).

Потрібно звернути увагу, що ту ж задачу можна було би вирішити з використанням більш простого критерію Ст'юдента, але тоді потрібно було би спочатку перевірити нормальність розподілу варіант в обох вибірках і однорідність обох дисперсій (наприклад, за критерієм Фішера). Використання критерію Вілкоксона-Манна-Уітні цих попередніх операцій не потребує.

Критерій знаків – непараметричний критерій, який застосовується для обробки так званих попарно зв'язаних вибірок

$$X: x_1, x_2, \ldots x_n; \qquad Y: y_1, y_2, \ldots, y_n.$$

Такі вибірки мають один і той же об'єм, відносяться до одного і того ж об'єкту дослідження і виникають внаслідок вимірювання однотипних величин за двома різними методиками, або в різних умовах, або в різний час (до і після деякого впливу на об'єкти). Наприклад, для 10 різних каталізаторів визначають питому поверхню кожного з них, використовуючи дві різні

методики. Результат, отриманий за першою методикою, позначаємо як x_i, по другій – як y_i, та будемо називати такий процес парним вимірюванням. Отримані результати парних вимірювань (значення x і y) утворюють попарно зв'язані вибірки.

Варіанти вибірок попарно порівнюють за принципом «більше-менше», визначаючи знак різниці (x – y). Порівняння варіант виконується тільки всередині пари (x_i, y_i), що відноситься до i-го парного вимірювання. Комбінація пар в цьому методі не розглядається. Також не обчислюються і не порівнюються середні значення різних x_i або різних y_i.

Відмінності x_i та y_i всередині пари можна інтерпретувати як результат впливу якогось фактору, що призводить до зменшення (або збільшення) можливих значень величини y по відношенню до величини x. Якщо фактор призводить до зменшення значень y, різниці (x_i – y_i) будуть в основному додатними. Якщо ж фактор веде до збільшення y, різниці будуть в основному від'ємними. На підрахунок числа різниць, які мають той чи інший знак, і заснований критерій знаків. При цьому не важливо, наскільки будуть зсунуті в кожній парі значення y в порівнянні з x. Зміст нуль-гіпотези, яку ми перевіряємо, в тому, що величини x і y мають одну і ту ж функцію розподілу (а значить, одне і теж математичне сподівання), тобто «фактор зсуву» не діє. Якщо це так, то ймовірність появи позитивних і негативних різниць виду (x – y) будуть однакові та дорівнюють 0,5. В іншому випадку ймовірності будуть різними.

Для перевірки нуль-гіпотези використовують наступний алгоритм. По вибіркам X і Y складають різниці (x_i - y_i), де i = 1,…..,n. Всі нульові різниці виключають із розгляду. Кількість ненульових різниць позначають через m. Число знаків «+» в ненульових різницях позначають через r. Зафіксуємо рівень значимості нуль-гіпотези (α). Нуль-гіпотезу відхилюють, якщо виконується нерівність:

$$\lambda_{\text{експ}} = \frac{r}{m - r + 1} > \lambda_{\text{крит}} \ , \qquad \text{III.34}$$

де $\lambda_{\text{крит}}$ вибирають із таблиць критерію Фішера при числі ступенів свободи:

$$f_1 = 2(m-r+1),\ f_2 = 2r \qquad \text{III.35}$$

і заданому α. При виконанні умови III.34 припускають, що величини *x* та *y* мають різні функції розподілу, тобто «фактор зсуву» достовірно діє, зменшуючи значення *y* по відношенню до значення *x*.

Нуль-гіпотеза також буде відхилена, якщо виконується нерівність:

$$\lambda_{\text{експ}} = \frac{m-r}{r+1} > \lambda_{\text{крит}}\ , \qquad \text{III.36}$$

де $\lambda_{\text{крит}}$ вибирають із таблиць критерію Фішера при числі степенів свободи:

$$f_1 = 2(r+1),\ f_2 = 2(m-r) \qquad \text{III.37}$$

і заданому α. В цьому випадку також припускають, що величини *x* та *y* мають різні функції розподілу, але «фактор зсуву» достовірно підвищує результати вимірювання величини Y по відношенню до X. Якщо ж обидві нерівності не виконуються, то нуль-гіпотезу приймають.

Критерій рівності дисперсій за своїм призначенням схожий на параметричний критерій Фішера – тут також порівнюються дві однотипні вибірки X і Y за ступенем розсіювання їх варіант. Причому парне зв’язування варіант відсутнє. Припускають, що математичне сподівання величин X і Y рівні. Дане припущення може бути перевірене за допомогою критерію Вілкоксона-Манна-Уітні.

Вибираємо нуль-гіпотезу, зміст якої в тому, що величини X і Y мають однакові дисперсії. Для її перевірки будемо спиратися на вибірки:

$$X: x_1, x_2, \ldots x_n; \qquad Y: y_1, y_2, \ldots, y_k,$$

об’єми яких такі, що $n > 10$, $k > 10$, причому $n \geq k$. Останню нерівність завжди можна забезпечити при плануванні

експерименту, встановивши, що вибірка X повинна складатися з більшої кількості значень, чим вибірка Y.

Для перевірки нуль-гіпотези поступимо наступним чином. Вибірки X і Y об'єднаємо в одну вибірку Z і розташуємо (n + k) її варіант z_i в порядку зростання. Кожній варіанті z_i присвоюється номер z^u_i, який задається так: найменшому значенню присвоюється номер 1, два найбільших значення отримують номера 2 і 3. Номера 4 і 5 отримують наступні найменші значення і т.д. Іншими словами, номера z^u_i розставляються наступним чином:

1, 4, 5, 8, 9, ……, 7, 6, 3, 2.

Якщо в вибірках X і Y знаходяться варіанти, які співпадають, то вони отримують номер, рівний середньому арифметичному їх номерів. Це означає, що в ряді 1, 4, 5, 8, 9, ……, 7, 6, 3, 2 можуть появитися нецілі значення. Позначимо через r_y суму номерів варіант вибірки Y, отриманих описаним способом. Використовуючи r_y, складемо величину:

$$\lambda_{\text{експ}} = \frac{0{,}5\left|2r_y - 1 - k(n+k+1)\right|}{\sqrt{n(n+k+1)/12}} \,. \qquad \text{III.38}$$

Порівняємо $\lambda_{\text{експ}}$ з $\lambda_{\text{крит}}$, вибираємо із таблиці функції Лапласа при заданому α. Якщо з'ясується, що $\lambda_{\text{експ}} \leq \lambda_{\text{крит}}$, то нуль-гіпотезу приймають. В протилежному випадку ($\lambda_{\text{експ}} > \lambda_{\text{крит}}$) нуль-гіпотезу відхиляють.

При $n \leq 10$ або $k \leq 10$ описаний критерій застосовувати не рекомендується.

Приклад. В лабораторії проводили визначення хрому в одному і тому самому зразку стічної води двома різними методами. Обидва методи вільні від систематичних похибок. Отримані дві вибірки з об'ємами n = 12 і k = 10.

Спектрофотометрія: 1,50; 1,41; 1,48; 1,60; 1,46; 1,60; 1,51; 1,42 1,62; 1,54; 1,42; 1,46.

Атомно-емісійна спектроскопія: 1,38; 1,40; 1,47; 1,51; 1,63; 1,50; 1,63; 1,57; 1,59; 1,51.

Потрібно порівняти ці методи за відтворюваністю результатів.

Розв'язок. Перевіримо нуль-гіпотезу про однорідність дисперсій за вищеописаним критерієм. Впорядковуючи об'єднану вибірку за зростанням варіант, отримаємо наступне розташування варіант з врахуванням їх належності до вибірки X (методика А) або до вибірки Y(методика Б):

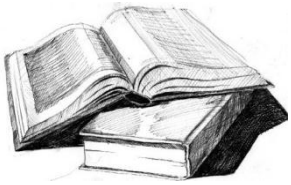
$y_1, y_2, x_2, x_8, x_{11}, x_5, x_{12}, y_3, x_3, x_1, y_6, x_7, y_4, y_{10}, x_{10}, y_8, y_9, x_4, x_6, x_9, y_5, y_7$.

Номера варіант вибірок, знайдені за способом, який описаний вище, будуть рівні:

$y^u_1 = 1$, $y^u_2 = 4$, $x^u_2 = 5$, $x^u_8 = 8{,}5$, $x^u_{11} = 8{,}5$, $x^u_5 = 12{,}5$, $x^u_{12} = 12{,}5$,
$y^u_3 = 16$, $x^u_3 = 17$, $x^u_1 = 20{,}5$, $y^u_6 = 20{,}5$, $x^u_7 = 19{,}7$, $y^u_4 = 19{,}7$,
$y^u_{10} = 19{,}7$, $x^u_{10} = 15$, $y^u_8 = 14$, $y^u_9 = 11$, $x^u_4 = 8{,}5$, $x^u_6 = 8{,}5$,
$x^u_9 = 6$, $y^u_5 = 2{,}5$, $y^u_7 = 2{,}5$.

Сума номерів елементів вибірки Y дорівнює $r_y = 110{,}9$. Використовуючи формулу (III.38), знаходимо, що $\lambda_{експ} = 0{,}237$.

Для $\alpha = 0{,}05$ $\lambda_1 = 1{,}96$. Очевидно, $\lambda_{експ} < \lambda_1$. Як наслідок, нуль-гіпотеза приймається ($\alpha > 0{,}05$), обидва методи А і Б можна вважати приблизно однаковими за відтворюваністю отриманих результатів.



Список рекомендованої літератури

1. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия. – 1984. – 168 с.
2. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир. – 1969. – 248 с.
3. Вершинин В. И., Перцев Н. В. Планирование и

математическая обработка результатов химического эксперимента. – Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. – 108 с.
4. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. – М.: Атомиздат, 1972. – 72 с.
5. Гармаш А. В., Сорокина Н. М. Метрологические основы аналитической химии. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 52 с.
6. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – М.: Химия, 2001. – 263 с.
7. Экспериандова Л. П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. – Харьков: «ИСМА», 2011. – 252 с.
8. Харитонов Ю. А. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 1. – 532 с.
9. Основы аналитической химии. В 2-х книгах / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – Кн. 1. – 321 с.

Питання для самоконтролю

1. Що таке статистична гіпотеза?
2. Які основні кроки перевірки статистичної гіпотези?
3. Якими можуть бути помилки перевірки статистичних гіпотез?
4. Як можна перевірити гіпотезу про нормальність розподілу випадкових величин за допомогою коефіцієнтів асиметрії та ексцесу?
5. Як можна перевірити гіпотезу про нормальність розподілу випадкових величин за допомогою критерію Пірсона?
6. Що таке параметричні методи перевірки статистичних гіпотез?
7. Як перевірити та виключити сумнівний результат із серії результатів вимірювання?

8. Як порівняти дві дисперсії за критерієм Фішера?
9. Для перевірки яких статистичних гіпотез можна застосовувати критеріїї Бартлета та Кохрена?
10. Які задачі дозволяє вирішувати критерій Ст’юдента?
11. Що називається проблемою Бернса-Фішера та які способи її розв'язку?
12. З якою метою можна використовувати критерій Пагурової при опрацюванні результатів хімічного аналізу?
13. Що таке непараметричні методи перевірки статистичних гіпотез?
14. Які є непараметричні аналоги тесту Діксона? У чому полягає їх сутність?
15. Які основні етапи відбраковки промахів за критерієм Смирнова?
16. Як застосувати критерій Граббса для виключення сумнівних результатів?
17. Для перевірки яких статистичних гіпотез можна використати критерій Вілкоксона-Манна-Уітні?
18. Який алгоритм використання критерію знаків для опрацювання попарно зв'язаних вибірок?
19. Які існують непараметричні аналоги критерію Фішера?
20. Порівняйте між собою параметричні та непараметричні методи перевірки статистичних гіпотез. Які висновки можна зробити?

РОЗДІЛ IV
СПЕЦІАЛЬНІ РОЗДІЛИ МАТЕМАТИЧНОЇ СТАТИСТИКИ В ЗАСТОСУВАННІ ДО РЕЗУЛЬТАТІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

§ 1. Основи кореляційного аналізу

1.1. Поняття про кореляцію

Загалом, під кореляцією розуміється всякий зв'язок між двома або декількома явищами, інакше – між двома або декількома параметрами. Слід відмітити, що зв'язок між досліджуваними величинами може бути детерміністичним або випадковим (ймовірним). Перший тип зв'язку визначається строгими закономірностями, які можна описати певним математичним виразом, і при цьому кожному значенню однієї змінної величини (аргумента) відповідає строго визначене значення іншої змінної величини (функції). Тому частіше за все такий зв'язок між величинами називається функціональним.

Предметом нашого обговорення буде другий тип зв'язку, коли цей зв'язок між явищами (величинами) передбачається. Частіше мають місце такі зв'язки між змінними величинами, при яких чисельному значенню однієї із них відповідає декілька значень інших, тобто, якщо відомо значення змінної X, прогнозування Y здійснюється лише з деякою ймовірністю. Такий зв'язок між двома величинами називається ***кореляційним***. Кореляційний зв'язок є неповним, і проявляється він при більшому числі спостережень (дослідів).

Методами кореляційного аналізу досліджують випадковий зв'язок між незалежними змінними. При кореляційному аналізі перевіряється лише сам факт, тобто статистична гіпотеза про відсутність (або наявність) зв'язку. Сама природа величин, між якими такий випадковий зв'язок припускається, дозволяє судити про неї, як про ймовірну. Результат кореляційного аналізу також

носить статистичний характер, так як висновок про наявність або відсутність зв'язку приймається з деякою наперед заданою довірчою імовірністю (статистичною надійністю).

Прикладом задачі кореляційного аналізу може служити – дослідження впливу температурного режиму на вихід якого-небудь хімічного продукту в складному технологічному процесі. При цьому при підвищенні температури можливе не лише підвищення швидкості досліджуваної реакції, але і протікання побічних реакцій, а також і зворотня реакція розкладу продукту. Тому зв'язок між температурою та виходом можна охарактеризувати лише як випадковий. Наступний приклад: медиків та екологів цікавить зв'язок між частотою окремих захворювань (зобна хвороба, карієс, нирковокам'яна хвороба) в тих чи інших районах і вмістом деяких мікроелементів (йод, фтор, цинк) в питній воді та ґрунті. З точки зору математичної статистики вирішення задач подібного роду направлено на встановлення кореляції між випадковими величинами. Зазвичай при кореляційному аналізі досліджуються лише лінійні зв'язки між величинами, а статистичні критерії (параметри) свідчать про наявність або відсутність передбачуваного лінійного зв'язку. Необхідність оцінки характеру та ступеня залежності однієї експериментальної величини від іншої або декількох інших досліджуваних величин часто виникає при проведенні деяких хіміко-аналітичних досліджень.

Схематично кореляційний аналіз можна підрозділити на чотири етапи:

1) постановка задачі з метою встановлення наявності зв'язку між досліджуваними явищами (величинами);

2) відбір найбільш істотних факторів по виявленню такого зв'язку;

3) визначення характеру зв'язку, його напрямку та форми, підбір математичного рівняння для виразу існуючих зв'язків;

4) розрахунок кількісних характеристик кореляційного зв’язку (визначення параметрів рівняння і показників сили зв’язку, тобто коефіцієнта кореляції).

Вибір того чи іншого рівняння для вивчення зв’язків між величинами є найбільш складним і відповідальним моментом в кореляційному аналізі. При парній кореляції математичне рівняння зв’язку може бути встановлено за допомогою складання кореляційних таблиць, побудови графіків (діаграм розсіювання, кореляційного поля), перегляду різних функцій.

1.2. Види кореляційного зв’язку

Якщо нанести на графік значення X та У для об’єктів досліджуваної сукупності, ми отримаємо групу точок. Аналізуючи сукупність цих точок, можна виявити, до якого типу функціональної залежності прагне кореляційний зв'язок. Отже точки можуть групуватись навколо деякої кривої (такі випадки ми не розглядатимемо) або прямої. В останньому випадку можна казати про лінійну рис. IV.1. (а, б, в) або кореляцію, або про її відсутність рис. IV.1. (г).

Якщо ж кореляційний зв’язок ідеальний в тому сенсі, що між X та Y з високим степенем імовірності існує лінійна залежність, а випадкове розсіювання обох величин зневажливо мале, то на діаграмі зв’язок зображується у вигляді прямої лінії. Однак, оскільки завжди випадкове розсіювання має місце, то вони будуть розташовуватися на графіку в деякій кінцевій області, зазвичай маючій форму еліпса. Причому, чим тісніше зв’язок між розглянутими величинами, тим далі витягнутий еліпс вздовж однієї зі своїх вісей (рис. IV.1. б і в). Навпаки, якщо зв’язок між X і Y відсутній або якщо не є лінійним, то розкид точок на діаграмі розсіювання буде мати вигляд хаотичної області, близької до кола (рис. IV.1. г). Крім того, кореляційний зв’язок між величинами називають позитивним, якщо при збільшенні однієї із них зростає інша величина (рис. IV.1. б, в). Негативним називають такий

кореляційний зв'язок, коли при збільшенні значень однієї із величин інша зменшується (рис. IV.1. а).

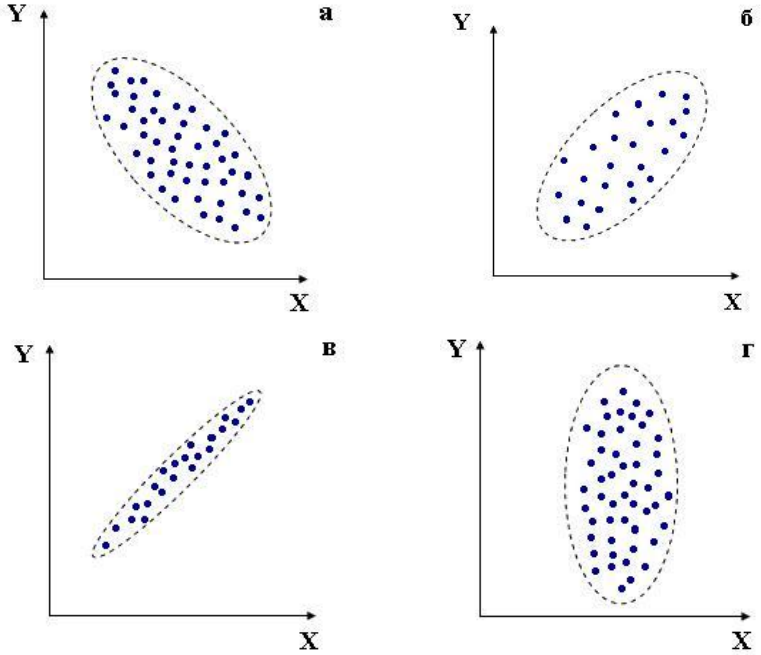


Рис. IV.1. Види кореляційного зв'язку: а) – негативна лінійна кореляція; б) – слабка позитивна лінійна кореляція; в) – сильна позитивна лінійна кореляція; г) – кореляція відсутня.

Найбільш зручною для досліджень є лінійна кореляція, тому обмежимося лише розглядом цього випадку. Будь-яку лінійну кореляцію можна представити як результат одночасного прояву лінійної залежності виду:

$$Y = aX + b \qquad \text{IV.1}$$

та хаотичного розкиду результатів. Легко зрозуміти, що для різних кореляцій внесок цих компонентів є різним. Ступінь «сили» лінійної кореляції оцінюють за допомогою коефіцієнту.

Методи кореляційного аналізу використовують для розв'язання наступних задач:

1. Виявлення взаємозв'язку між кількома параметрами;

2. Передбачення поведінки одного параметра, виходячи з інформації про характер зміни другого параметру;
3. Класифікація та ідентифікація об'єктів – кореляційний аналіз дозволяє підібрати набор незалежних ознак для класифікації.

1.3. Коефіцієнт лінійної кореляції та коефіцієнт детермінації. Рангова кореляція за Спірменом

Коефіцієнт кореляції − це статистична величина, яка служить мірою зв'язку між змінними величинами або мірою відхилення залежності випадкових величин від лінійного. При цьому не можна забувати два важливих моменти: по-перше, вона є мірою лише лінійного зв'язку; по-друге, навіть великий коефіцієнт кореляції, хоча і свідчить про залежність, близьку до лінійної, не обов'язково вказує на причину і наслідки. Розглянемо більш детально виведення та фізичний зміст коефіцієнту лінійної кореляції. Припустимо, що ми вимірюємо дві змінні величини X і У, і для n числа дослідів ми отримуємо набір n парних значень $(X_1, У_1), (X_2, У_2) \ldots (X_n, У_n)$. Розрахуємо вибіркову коваріацію:

$$M_{X,Y} = \operatorname{cov}(X,Y) = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)\left(Y_i - \overline{Y}\right) \qquad \text{IV.2}$$

Як видно із поданого виразу, коваріація за формою схожа на вибіркову дисперсію, тобто має сенс змішаної дисперсії, пов'язаної з наявністю кореляційного зв'язку між величинами X та У. На практиці для кількісної оцінки лінійної кореляції, як ми вже казали, використовують безрозмірний коефіцієнт кореляції *r* (коефіцієнт парної кореляції), рівний відношенню коваріації $M_{X,Y}$ до добутку вибіркових стандартних відхилень величин X та Y:

$$r = \frac{M_{X,Y}}{S_X S_Y} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)\left(Y_i - \overline{Y}\right)}{(n-1)S_X S_Y} \qquad \text{IV.3}$$

Подальші перетворення дозволяють записати:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i Y_i - n\overline{X}\,\overline{Y}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(X_i^2 - n\overline{X}^2\right)\left(Y_i^2 - n\overline{Y}^2\right)}} =$$

$$= \frac{n\sum_{i=1}^{n} X_i Y_i - \sum_{i=1}^{n} X_i Y_i}{\sqrt{\left[n\sum_{i=1}^{n} X_i^2 - \left(n\sum_{i=1}^{n} X_i\right)^2\right]\left[n\sum_{i=1}^{n} Y_i^2 - \left(n\sum_{i=1}^{n} Y_i\right)^2\right]}} \qquad \text{IV.4}$$

Не зважаючи на громіздкість та страхітливий вигляд виразу IV.4, він є доволі зручним для проведення обчислень. Розглянемо основні властивості коефіцієнта кореляції:

1) Коефіцієнт кореляції знаходиться в межах від -1 до +1. Чим більша величина *r* за модулем, тим ближче до прямої лежать точки, і кореляційний зв'язок прагне до функціональної залежності;

2) Якщо *r* = 0, цей випадок відповідає відсутності зв’язку між X та Y (рис. IV.1 г);

3) *r* = +1, в даному випадку між X та Y існує суворий (функціональний) позитивний лінійний зв’язок (рис. IV.1 в);

4) *r* = -1, між X та Y існує суворий негативний лінійний (функціональний) зв’язок (рис. IV.1 а);

5) Найбільш розповсюджений випадок, коли -1 ≥ *r* ≤ +1; і тут про кореляцію думають уже лише з точки зору більшої або меншої імовірності, тобто кореляційний зв’язок може характеризуватися різним степенем (сили, густини) зв’язку;

6) Вибірковий коефіцієнт кореляції є статистичною оцінкою генерального коефіцієнта кореляції і йому відповідає певний довірливий інтервал розподілу його значень, залежний від обраної величини статистичної надійності і від числа степенів свободи f = n – 2. Тому силу (густину) зв’язку оцінюють методами статистичної перевірки гіпотез,

тобто можна оцінити значущість відмінності вибіркового коефіцієнта кореляції від нуля і перевірити гіпотезу про наявність лінійності кореляції. Коефіцієнт кореляції є випадковою величиною, оскільки обчислюється з випадкових величин, тому до нього можна висувати наступні статистичні гіпотези:

1) Коефіцієнт кореляції значуще відрізняється від нуля (тобто кореляційний зв'язок між параметрами існує):

Тестова статистика обчислюється за формулою:

$$\xi = \left(0.5 \cdot \ln\left(\frac{1+r}{1-r}\right) - \frac{|r|}{2(n-1)}\right)\sqrt{n-3} \qquad \text{IV.5}$$

та порівнюється з табличним значенням критерію Ст'юдента $t(P; f)$.

Якщо тестова статистика більше табличного значення, то коефіцієнт значимо відрізняється від нуля. З розрахункової формули видно, що чим більше вимірів n, тим краще (більше тестова статистика, найімовірніше, що коефіцієнт значимо відрізняється від нуля).

Наведемо характерний приклад, який показує, що яке б не було значення коефіцієнта кореляції, висновок про наявність зв’язку можна зробити лише після перевірки статистичної гіпотези. Значення $r_{x,y}$ = 0,801 (для n пар значень X та Y) достатньо близьке до одиниці, і, здавалось би, в цьому випадку зв’язок повинен обов’язково існувати. Однак, якщо звернутися до таблиць розподілу коефіцієнта кореляції, виявляється, що значення $\alpha = 0{,}05$ і $f = 4$ ($n = 6$) відповідає $r_{табл.} = 0{,}811$. Отже, якщо ми маємо тільки шість пар досліджуваних величин, то з імовірністю 95 % ми б прийняли гіпотезу про відсутність кореляційного зв’язку.

2) Відмінність між двома коефіцієнтами кореляції не значуща:

Тестова статистика обчислюється за формулою:

$$\xi = 0.5 \cdot ln\left(\frac{(1+r_1)(1-r_2)}{(1-r_1)(1+r_2)}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{n_1-3} + \frac{1}{n_2-3}}} \qquad \text{IV.6}$$

та порівнюється з табличним значенням критерію Ст'юдента $t(P;f)$.

З метою порівняння часто виникає питання, чи існує відмінність в силі (густині) кореляційного зв'зку між змінними X та Y в двох різних серіях вимірювань. Наприклад, для геохімічних досліджень необхідно вияснити, чи існує зв'язок між вмістом натрію і літію у воді. В першій серії дослідів, яка складається із 10 проб води, коефіцієнт кореляції склав r_1 = 0,838. При повторенні досліду в іншу пору року значення, отримані на 15 пробах, привели до коефіцієнту кореляції r_2 = 0,738. У відповідності з вищенаведеним співвідношенням для ξ = 0,564. Із таблиці для t (P = 0,95; f = 21) = 2,08. Так як $t_r > t_{p,\ t}$, то для двох коефіцієнтів кореляції немає значної різниці.

Обчисленням кореляції можна також відшукати і оцінити зв'язок між вельми віддаленими величинами. Однак, при цьому існує небезпека, що може бути встановлена кореляція, сенс якої доволі спірний. Перевірка кореляції надійна лише на такому матеріалі, який за походженням можна вважати однорідним. Відсутність однаковості (наприклад, два по-різному працюючих аналітика) може замаскувати кореляцію або привести до помилкової кореляції. Перевірка кореляції на тимчасових рядах через тимчасову мінливість однієї із величин може при відомих обставинах вказати на зв'язок, якого в дійсності немає. Тому обґрунтованість кореляційних зв'язків необхідно ретельно продумувати у кожному випадку.

Необхідно відмітити, що при обчисленні коефіцієнта кореляції обидві змінні розглядають як рівноправні, хоча в дійсності одна з них є незалежною, а інша – залежною. Чисельні значення коефіцієнту кореляції можуть збивати з толку, оскільки величина r = 0,98 здається близькою до 1, а відповідний градуювальник графік виявляється поганим. У цьому відношенні більш наочною оцінкою зв'язку є квадрат коефіцієнту кореляції – коефіцієнт детермінації $\boldsymbol{r^2}$ ($\boldsymbol{R^2}$). Саме коефіцієнт детермінації обчислюється в більшості стандартних комп'ютерних програм опрацювання результатів вимірювання, включаючи MS Excel. Так, величині r = 0,90 відповідає величина r^2 = 0,81, а для r = 0,95 – r^2 = 0,90. У

подальшому в якості міри близькості серій даних ми будемо використовувати величину r^2.

Коефіцієнт рангової кореляції Спірмена. Одним з найважливіших завдань опрацювання даних є вивчення можливого взаємозв'язку між попарно пов'язаними результатами вимірювань деяких випадкових величин *X* і *Y*. Вихідні дані можуть бути записані у вигляді попарно пов'язаних вибірок *X* і *Y:*

$$X: x_1, x_2, \ldots, X_n; \; Y: y_1, y_2, \ldots, Y_n.$$

Кожна пара варіант (x_i; y_i) характеризує деякий об'єкт, для якого відомі (виміряні) дві ознаки. Нерідко взаємозв'язок між результатами вимірювань величин *X* і *Y* за всієї сукупністю досліджуваних об'єктів не можна виразити функціональною залежністю, тобто деяким рівнянням виду $Y = f(X)$, але в сукупності даних легко виявляється монотонна залежність. Це означає, що зростанню однієї величини, як правило, відповідає зростання (або убування) іншої. Поняття монотонної залежності близьке поняттю кореляції, але є більш загальним. Перевірка наявності монотонної залежності вимагає обчислення коефіцієнта рангової кореляції за Спірменом r_S, який набуває числових значень у проміжку $-1 < r_S < 1$. Якщо між величинами *x* і *y* є строго монотонна зростаюча залежність, то $r_S = +1$, якщо навпаки, то $r_S = -1$. Значення r_S, близькі до нуля, говорять про відсутність монотонної залежності. Нуль-гіпотеза, яка підлягає перевірці, полягає в тому, що між величинами *X* і *Y* монотонна залежність відсутня. Алгоритм перевірки наступний:

1) На першому кроці підраховують ранги варіант вибірок *X* і *Y*. Отримані результати становлять у наступному вигляді:

$$X^r: x^r_1, x^r_2, \ldots, x^r_n; \quad Y^r: y^r_1, y^r_2, \ldots, y^r_n.$$

2) На другому кроці обчислюють вибірковий коефіцієнт рангової кореляції r_S:

$$r_S = 1 - \frac{6}{n(n^2-1)} \sum_{i=1}^{n} \left(x_i^r - y_i^r\right)^2 \qquad \text{IV.7}$$

3) На третьому кроці обчислюють величину статистичного показника:

$$\lambda_{eksp} = |r_S| \cdot \sqrt{\frac{n-2}{1-r_S^2}} \qquad \text{IV.8}$$

Це вираз передбачає, що $|r_S| \neq 1$ і об'єм даних досить великий (n> 9). У цьому випадку величину $\lambda_{крит}$ вибирають з таблиць Ст'юдента при числі ступенів свободи $df = n - 2$ і за даної Р. Якщо виявиться, що $\lambda_{експ} > \lambda_{крит}$, то нуль-гіпотеза відкидається та можна говорити про те, що між величинами X і Y є ранговий кореляційний зв'язок. При цьому, якщо $r_S > 0$, то залежність має характер монотонно зростаючої, а при $r_S < 0$ – монотонно спадаючої. Інакше нуль-гіпотеза приймається; вважається, що між величинами X і Y немає монотонної залежності (рангової кореляції). Зауважимо, що в цьому випадку залежність між X і Y все ж може мати місце, але виражатися в іншій (не монотонній) формі. При малому об'ємі даних (n<9) критерій Спірмена застосовувати не рекомендується.

Приклад. Отримано дані за часами утримування 17 речовин в двох різних хроматографічних колонках. Методика хроматографування строго постійна. Часи утримування всіх речовин виражені в умовних одиницях (міліметри діаграмної стрічки самописця). Значення часів утримування речовин у першій колонці позначені символом X, у другій - Y. Перевірити за критерієм Спірмена наявність монотонного зв'язку (рангової кореляції) між значеннями X і Y. Для зручності аналізу експериментальні дані (x_i, y_i) впорядковані за значенням x:

i	X	Y	i	X	Y	i	X	Y
1	28	5,3	7	45	39,3	13	73	94,8
2	29	9,2	8	51	52,7	14	75	101,9
3	32	15,2	9	53	55,4	15	80	89,5
4	35	20,7	10	58	64,3	16	83	114,8
5	40	21,7	11	64	76,0	17	93	137,4
6	44	36,5	12	65	79,1	18	-	-

Розв'язок. Обчислюємо ранги варіант x_i; y_i і коефіцієнт рангової кореляції r_S. Отримуємо r_S = 0,993. Находимо, що $\lambda_{експ}$ = 32,5. За таблицею критерію Ст'юдента величина $\lambda_{крит}$ = 2,95 при числі ступенів свободи *df* = 17 - 2 = 15 і P = 0,99 - нуль-гіпотеза відхиляється. Можна стверджувати, що існує монотонно зростаюча залежність між часом утримування речовин даного типу на двох використовуваних колонках.

З таблиці було очевидно, що практично для всіх речовин зростанню X відповідало зростання Y. Однак в інших випадках монотонна залежність (рангова кореляція) може бути не настільки наочною, і перевірка за Спірменом матиме більшу актуальність. Зазначимо, що числові дані прикладу можна було б обробити не тільки за критерієм Спірмена, а й скориставшись традиційним алгоритмом кореляційного аналізу. У такому випадку коефіцієнт лінійної кореляції дорівнював би 0,988, достовірно перевищуючи критичний рівень, тобто в координатах X - Y точки, які являють собою різні речовини, групуються навколо деякої прямої. Але застосовувати такий метод можна було б тільки за умови, що результати вимірювань характеристик утримування підкоряються нормальному розподілу, а в умові даного завдання про це нічого не сказано. У той же час при перевірці рангової кореляції (на відміну від перевірки лінійної кореляції) не вимагається апріорно вказувати вид функціональної залежності (лінійна або яка-небудь інша), яка пов'язувала б величини X і Y у відсутності похибок вимірювань і неконтрольованого впливу різної природи чинників. Тому коефіцієнт рангової кореляції Спірмена − набагато більш універсальний критерій, ніж коефіцієнт лінійної кореляції.

§ 2. Основи регресійного аналізу

2.1. Мета регресійного аналізу

Якщо в ході експерименту виявляється, що деяка властивість досліджуваного об'єкта (наприклад, параметр Y) має кореляційний зв'язок з фактором X або з низкою факторів (X_1, X_2,

X_3 і т. д.), то дослідник завжди намагається встановити, який саме функціональний зв'язок існує в цій кореляції за хаосом випадкових похибок і впливом неконтрольованих чинників. Такий зв'язок бажано виразити одним, нехай навіть дуже складним рівнянням. Прийнято виражати шукане рівняння як залежність одного параметра від декількох факторів, тобто у вигляді $Y = f(X_1, X_2, X_3 ...)$. Це алгебраїчне рівняння називається ***рівнянням регресії*** або просто ***регресією***. Знаходження рівняння регресії – основна мета ***регресійного аналізу***. Зазвичай метод застосовують до тих багатовимірних совокупностей даних, де передбачаються причинно-наслідкові зв'язки величин і де можна точно вказати аргумент (фактори) і функції (параметри).

Регресійний аналіз – логічне продовження кореляційного. Так, проводячи повне дослідження деякого об'єкта, спочатку за даними попередніх дослідів розраховують коефіцієнти кореляцій для різних пар ознак і виділяють взаємопов′язані величини. Вирішують, які з них є факторами (аргументами), а які – параметрами (функціями). Далі починається регресійний аналіз отриманих даних. Він включає наступні операції:

1. Вибирають вид рівняння регресії і записують його у вигляді багаточлену (поліному) з невідомими коефіцієнтами, наприклад в наступному вигляді:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2. \qquad \text{IV.9}$$

Невідомі коефіцієнти β_i повинні бути такими, щоб при підстановці значень «іксів» в рівняння регресії виходили розрахункові значення Y, що збігаються з вимірами у відповідних умовах із значеннями $Y_{експ.}$

2. Оскільки для знаходження точних значень β_i потрібен нескінченно великий обсяг експериментальних даних, а в нашому розпорядженні їх дуже небагато, розраховують наближені значення (***оцінки***) коефіцієнтів $b_i \approx \beta_i$.

3. Перевіряють, чи всі знайдені оцінки коеффіцієнтів (значення β_i) значущі, чи немає серед них таких, які не вносять достовірного внеску в результат розрахунку. Відкидають незначущі коефіцієнти, так як для них $\beta_i = 0$.

4. Підставляють деякі значення X_i в отримане рівняння регресії і перевіряють, наскільки збігається розрахований значення Y з експериментальними даними (значеннями $Y_{експ}$).

Регресійний аналіз ускладнюється тим, що всі вимірювання (і X, і Y) обтяжені випадковими похибками. Класичні алгоритми регресійного аналізу застосовні тільки в тих випадках, коли досліджувана система відповідає чотирьом вимогам:

1. *Похибки (помилки) відбуваються в основному при вимірюванні параметрів (функцій), а не при завданні факторів (аргументів).* У всякому разі, при повторенні дослідів відтворюваність параметрів не може бути краще, ніж відтворюваність факторів.
2. *Усі досліди рівноточні та дають приблизно однакову відтворюваність вимірювання Y.* Повторення дослідів в будь-яких умовах дає однорідні дисперсії, тобто $S^2(Y) \approx const$. Дисперсія Y не повинна залежати ні від значень X, ні від значень Y. Ця умова не може виконуватися, якщо величина Y змінюється від досліду до досліду на кілька порядків. Класичні алгоритми регресійного аналізу застосовні для обробки результатів експерименту, якщо значення Y в різних умовах є величинами одного порядку.
3. *Значення Y вимірюються без систематичних похибок*, і при повторенні дослідів середнє значення величини Y прагне до її істинного значення.
4. Отримані в повторних експериментах при заданих і незмінних значеннях всіх «іксів» *величини Y представляють собою випадкові і незалежні одна від одної величини, розподілені за нормальним законом.* Таким чином, класичний регресійний аналіз - параметричний метод.

Методика проведення експерименту повинна забезпечувати виконання всіх чотирьох перерахованих вимог. Бажано перед початком дослідів перевірити це, зокрема, переконатися в нормальному розподілі результатів вимірювань. Крім того, в ході самого експерименту слід час від часу

переконуватися у відсутності систематичних похибок. Якщо хоча б одне з чотирьох перерахованих вище вимог не виконується, зв'язок між Y і X слід знаходити іншими способами, складнішими, ніж ті, які описані нижче. Наприклад, при невиконанні першої вимоги використовують алгоритм конфлюентного аналізу, а при невиконанні останнього − так звані *непараметричні* методи обробки даних.

2.2. Види регресії

Регресію спочатку задають в загальному вигляді, а саме у вигляді полінома з невідомими коефіцієнтами, наприклад:

$$Y = a + bX \text{ (Лінійна регресія)}$$

Поверхнями відгуку для лінійних регресій служать площини в (k+1)-вимірному просторі, де k – кількість факторів. Регресії другого порядку в тому ж просторі відповідають криволінійні поверхні. Такі регресії використовують, якщо є підстави припускати неадитивну взаємодію факторів. Наприклад, якщо Y – маса продукту синтезу, X_1 – концентрація вихідної речовини, а X_2 – час синтезу, то експериментатор має право припустити, що маса продукту при низькій концентрації реагенту накопичується в ході досліду (залежить від часу) не так, як при високій, тобто дія цих факторів взаємопов'язана. Ця обставина має бути врахована в математичній моделі процесу окремим доданком, що включає добуток X_1 і X_2, а неповна лінійна регресія тут не підійде.

Регресія може включати в якості доданків не тільки парні, а й потрійні і ще більш складні добутки змінних (з відповідними коефіцієнтами). Якщо досліджуваний процес дуже складний, іноді не вдається підібрати просту модель, яка б задовільно відповідала наявним експериментальним даним, не підходить навіть регресія, що включає добуток всіх факторів. У цих випадках використовують *нелінійні* (щодо факторів) регресії – поліноми, що

містять доданки, в які значення X входить в другому або навіть в третьому ступені.

Вибір рівняння регресії на перший погляд здається довільним. Дійсно, іноді починають з найпростішої моделі – лінійної регресії; переконавшись в її непридатності, перевіряють повну регресію з добутками факторів. Якщо буде потрібно, переходять до рівнянь другого і вищих порядків до тих пір, поки не відшукають адекватну регресію. Такий перебір варіантів при використанні комп'ютера зі специфічним програмним забезпеченням не займає багато часу. Ще швидше можна підібрати адекватну математичну модель, якщо з самого початку взяти досить складну регресію і обчислити оцінки її коефіцієнтів. Якщо досліджувана система виявиться простіше, ніж спочатку вибрана модель, коефіцієнти при «зайвих» доданках будуть незначущими, практично нульовими, і модель сама спроститься до необхідного ступеня. Однак найбільш вірний шлях − вибір рівняння регресії на підставі апріорної інформації про досліджувану систему, в тому числі наших теоретичних знань. Так, в вищерозглянутому прикладі, де ми повинні були знайти зв'язок маси продукту синтезу з концентрацією вихідного реагенту і часом синтезу, слід було б згадати, який вигляд має кінетичне рівняння будь-якої реакції першого порядку (в інтегральній формі). З цього рівняння маса продукту пропорційна концентрації вихідного реагенту і часу синтезу, принаймні, при невеликій швидкості протікання реакції. Тому ми повинні були вибрати рівняння регресії, що включає цей добуток.

Для лінійної регресії набагато простіше розрахувати коефіцієнти, ніж для будь-якої іншої, тому перед проведенням регресійного аналізу часто проводять *лінеаризацію змінних.*

Слід зазначити, що теоретично можна записати вихідне рівняння регресії у вигляді полінома будь-якої складності, з будь-якою кількістю коефіцієнтів, але насправді ми зможемо розрахувати значення лише деяких з них у відповідності з наступним правилом: *число коефіцієнтів, що розраховуються, не*

може бути більше числа проведених незалежних дослідів. Повторно проведені в тих же самих умовах досліди не враховуються. Наприклад, двох пар значень Y і X достатньо, щоб знайти рівняння лінійної регресії у вигляді $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1$, де треба буде розраховувати два коефіцієнти. Однак розрахувати рівняння $Y = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_{11} X^2$ за цими даними ми не зможемо, знадобиться хоча б ще один дослід, ще одна пара значень X і Y. Надлишок же експериментальних даних (четверта або п'ята пара значень) не завадить, навпаки, в цьому випадку точність оцінки коефіцієнтів збільшиться.

2.3. Метод найменших квадратів у випадку лінійної регресії

Статистики розробили багато різноманітних методів обробки результатів експерименту, але, мабуть, жоден з них не може конкурувати за популярністю і широтоюзастосування з методом найменших квадратів (**МНК**), який був запропонований Лежандром і Гауссом. Рівняння регресії має вигляд:

$$Y = a + bx, \qquad \text{IV.10}$$

це загальновідоме рівняння прямої лінії. Наша мета обчислення невідомих коефіцієнтів a і b.

Якби всі експериментальні точки лежали строго на прямій лінії, то для кожної з них було б справедливо рівність IV.11:

$$Y_i - a - bx_i = 0, \qquad \text{IV.11}$$

де i = 1, 2, ... n - номер досліду. На практиці ця рівність порушується і замість неї вірний вираз IV.12:

$$Y_i - a - bx_i = \xi_i, \qquad \text{IV.12}$$

де ξ_i - різниця між експериментальним і обчисленими за рівнянням регресії значенням Y i-тої експериментальної точці. Цю величину називають нев'язкою. Нев’язка виникає з двох причин: через помилки експерименту або непридатність моделі, причому ці причини діють одночасно. Необхідно знайти такі коефіцієнти регресії, при яких нев'язки будуть мінімальні:

$$\sum_{i=1}^{n} \xi_i^2 = min \qquad \text{IV.13}$$

Такий запис є основною умовою МНК, тобто сума квадратів нев'язок (відхилень) має бути мінімальною. Цей вираз можна переписати інакше:

$$\sum_{i=1}^{n} \xi_i^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(Y_i - a - bx_i\right)^2 = min \qquad \text{IV.14}$$

Відомо, що мінімум деякої функції, якщо він існує, досягається при одночасної рівності нулю частинних похідних за всіма невідомими. Отримуємо наступні вирази:

$$-2\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i - a - bx_{1i}\right) = 0, \; -2\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i - a - bx_{1i}\right)x_{1i} = 0 \qquad \text{IV.15}$$

Розкриємо дужки і складемо систему рівнянь:

$$\begin{cases} na + \sum_{i=1}^{n} x_{1i} b = \sum_{i=1}^{n} Y_i \\ \sum_{i=1}^{n} x_{1i} a + \sum_{i=1}^{n} x_{1i}^2 b = \sum_{i=1}^{n} Y_i x_{1i} \end{cases} \qquad \text{IV.16}$$

Остаточні формули для розрахунку коефіцієнтів регресії мають вигляд:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} Y_i \sum_{i=1}^{n} x_{1i}^2 - \sum_{i=1}^{n} Y_i x_{1i} \sum_{i=1}^{n} x_{1i}}{n\sum_{i=1}^{n} x_{1i}^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_{1i}\right)^2} \qquad b = \frac{n\sum_{i=1}^{n} Y_i x_{1i} - \sum_{i=1}^{n} Y_i \sum_{i=1}^{n} x_{1i}}{n\sum_{i=1}^{n} x_{1i}^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_{1i}^2\right)^2} \qquad \text{IV.17}$$

Тепер розглянемо, як обчислюються суми, що входять в ці формули. Результати експерименту представимо у вигляді таблиці IV. 1.

Таблиця IV. 1

Умови і результати дослідів

№ з/п	x_1	Y
1	x_{11}	Y_1
2	x_{12}	Y_2
i	x_{1i}	Y_i
n	x_{1n}	Y_n

У цій таблиці зроблено більше вимірів, ніж потрібно для розрахунку коефіцієнтів регресії. Для виконання обчислень розширюємо таблицю таким чином (табл. IV. 2.).

Таблиця IV. 2

Розрахункова таблиця для обчислення коефіцієнтів регресії

№ з/п	x_1	Y	x_1^2	Yx_1	Y^2	x_1+Y	$(x_1+Y)^2$
1	x_{11}	Y_1	x_{11}^2	Y_1x_{11}	Y_1^2	$x_{11}+Y_1$	$(x_{11}+Y_1)^2$
2	x_{12}	Y_2	x_{12}^2	Y_2x_{12}	Y_2^2	$x_{12}+Y_2$	$(x_{12}+Y_2)^2$
…	…	…	…	…	…	…	…
i	x_{1i}	Y_i	x_{1i}^2	Y_ix_{1i}	Y_i^2	$x_{1i}+Y_i$	$(x_{1i}+Y_i)^2$
…	…	…	…	…	…	…	…
n	x_{1n}	Y_n	x_{1n}^2	Y_nx_{1n}	Y_n^2	$x_{1n}+Y_n$	$(x_{1n}+Y_n)^2$
Σ	$\sum_{i=1}^{n} x_{1i}$	$\sum_{i=1}^{n} Y_i$	$\sum_{i=1}^{n} x_{1i}^2$	$\sum_{i=1}^{n} Y_i x_{1i}^2$	$\sum_{i=1}^{n} Y_i^2$	$\sum_{i=1}^{n} (x_{1i}+Y_i)$	$\sum_{i=1}^{n} (x_{1i}+Y_i)^2$
Середнє значення	$\overline{x_1}$	$\overline{Y}$					

У цій таблиці зроблено більше обчислень, ніж необхідно для розрахунку коефіцієнтів регресії. Ці «зайві» дані потрібні для перевірки та правильності розрахунків. Можливі два способи перевірки. Перший з умови:

$$\sum_{i=1}^{n}(x_{1i}+Y_i)^2 = \sum_{i=1}^{n} x_{1i}^2 + 2\sum_{i=1}^{n} Y_i x_{1i} + \sum_{i=1}^{n} Y_i^2 \qquad \text{IV.18}$$

Дана умова має виконуватися не тільки для сум, але і в кожному рядку таблиці. Другий спосіб заснований на умові:

$$\overline{Y} = a + b\overline{x_i} \qquad \text{IV.19}$$

Підставляючи в це співвідношення величини з останнього рядка таблиці IV.2 і один з коефіцієнтів, можна знайти інший коефіцієнт регресії і порівняти з розрахованим.

Тепер можна обчислити суму квадратів нев'язок (залишкової суми квадратів). Для цього необхідно обчислити значення Y в умовах кожного досліду. Будемо називати таке значення передвіщеним і позначати Y_P. Потім розраховуємо нев'язки, як показано в табл. IV. 3.

Таблиця IV.3

Розрахунок залишкової суми квадратів

№ з/п	Y	Y_P	$\Delta Y = Y - Y_P$	ΔY^2
1	Y_1	Y_{1P}	ΔY_1	ΔY_1^2
2	Y_2	Y_{2P}	ΔY_2	ΔY_2^2
…	…	…	…	…
i	Y_i	Y_{iP}	ΔY_i	ΔY_i^2
…	…	…	…	…
n	Y_n	Y_{nP}	ΔY_n	ΔY_n^2
				$\sum_{i=1}^{n} \Delta Y_i^2$

Величина $\sum_{i=1}^{n} \Delta Y_i^2$ і є залишковою сумою квадратів, яку ми раніше позначали $\sum_{i=1}^{n} \xi_i^2$. МНК гарантує, що ця величина мінімально можлива.

Приклад. При побудові градуювального графіка для спектрофотометричного визначення бензену в етанолі за власним поглинанням в УФ-ділянці спектру виміряли оптичні густини ряду стандартних розчинів (табл. IV. 4.). Використовуючи МНК, обчисліть коефіцієнти регресії та побудуйте градуювальний графік.

Таблиця IV. 4

Умови і результати дослідів

№ з/п	x_1	Y	№ з/п	x_1	Y
1	0,2	0,20	5	2,0	1,22
2	0,5	0,37	6	2,5	1,50
3	1,0	0,64	7	3,0	1,80
4	1,5	0,93			

Розв'язок. Заповнимо таблицю IV. 5:

Таблиця IV. 5

Розрахункова таблиця для обчислення коефіцієнтів регресії

№ п/п	X_1	Y	x_1^2	Yx_1	Y^2	x_1+Y	$(x_1+Y)^2$
1	0,20	0,20	0,04	0,04	0,04	0,40	0,16
2	0,50	0,37	0,25	0,18	0,14	0,87	0,76
3	1,00	0,64	1,00	0,64	0,41	1,64	2,69
4	1,50	0,93	2,25	1,39	0,86	2,43	5,90
5	2,00	1,22	4,00	2,44	1,49	3,22	10,37
6	2,50	1,50	6,25	3,75	2,25	4,00	16,00
7	3,00	1,80	9,00	5,4	3,24	4,80	23,04
Σ	10,70	6,66	22,79	13,84	8,43	17,36	58,92
Середнє значення	1,50	0,95					

Обчислюємо коефіцієнти регресії та виводимо рівняння регресії:

$$b = \frac{7 \cdot 13{,}84 - 10{,}70 \cdot 6{,}66}{7 \cdot 22{,}79 - 114{,}49} = 0{,}570, \quad a = \frac{6{,}66 - 0{,}570 \cdot 10{,}70}{7} = 0{,}080$$

$$Y_i = 0{,}080 + 0{,}570 x_i$$

За отриманним рівнянням регресії обчислюємо виправлені значення оптичної густини (табл. IV. 6) та будуємо градуювальний графік (рис. IV. 2).

Таблиця IV. 6

Виправлені значення оптичної густини розчинів бензену в етанолі для побудови градуювального графіку

№ з/п	x_1	Y	№ з/п	x_1	Y
1	0,2	0,19	5	2,0	1,22
2	0,5	0,37	6	2,5	1,50
3	1,0	0,65	7	3,0	1,79
4	1,5	0,94			

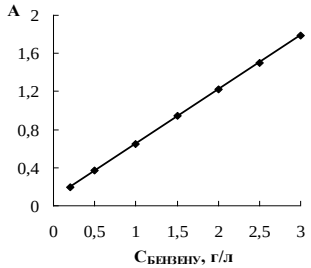


Рис. IV.2. Градуювальний графік для визначення вмісту бензену спектрофотометричним методом

Обчислювані нами за МНК коефіцієнти регресії є випадковими величинами, за допомогою яких оцінюють теоретичні параметри. Тому для них також можна розрахувати довірчий інтервал. Для цього, по-перше, необхідно визначити дисперсію, котра характеризує розкид значень визначених експериментально Y_i та обчислених за рівнянням регресії Y_{Pi}:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i - Y_{Pi}\right)^2}{n-2} \qquad \text{IV.20}$$

Суму квадратів у даному виразі простіше обчислювати, використовуючи наступне співвідношення:

$$\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i - Y_{Pi}\right)^2 = \sum_{i=1}^{n} Y_i^2 - a\sum_{i=1}^{n} Y_{Pi} - b\sum_{i=1}^{n} x_i Y_{Pi} \qquad \text{IV.21}$$

Слід звернути увагу на те, що при проведенні розрахунків за наведеним рівнянням необхідно зберігати достатньо велику кількість цифр після коми, оскільки суму квадратів зазвичай шукають для вельми близьких значень.

Дисперсії для констант a та b можна знайти, користуючись законом поширення похибок:

$$S_b^2 = \frac{nS_0^2}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2} \quad S_a^2 = \frac{S_0^2 \cdot \sum x_i^2}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2} \qquad \text{IV.22}$$

Для константи b дисперсія її тим менша, чим більше відрізняється значення x від середнього, тобто чим ширша обрана область (наприклад, концентраційний

діапазон). Після обчислення дисперсій необхідно перевірити статистичну значущість констант a та b. Ця перевірка відповідає на питання: чи проходить пряма через початок координат? Чи відрізняється кут її нахилу від 45°? Найбільш простим способом перевірки є критерій Ст'юдента.

Довірчий інтервал для коефіцієнтів регресії знаходять за формулами IV.23 та IV.24:

$$\varepsilon_b = \pm t_{P,f} \cdot S_b, \qquad \text{IV.23}$$

де S_b – стандартне відхилення;

$$\varepsilon_a = \pm t_{P,f} \cdot S_a, \qquad \text{IV.24}$$

де S_a – стандартне відхилення.

Знаючи довірчі інтервали, визначають необхідну кількість знаків після коми для констант a та b.

Приклад. Для коефіцієнтів регресії з попереднього прикладу обчислимо довірчий інтервал.

Розв'язок. Розрахуємо суму квадратів, яка характеризує відхилення виміряних значень відносно обчислених:

$$\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i - Y_{Pi}\right)^2 = 8{,}429800 - 0{,}079628 \cdot 6{,}66 - 0{,}570337 \cdot 13{,}840000 = 0{,}000311$$

Власне дисперсію, яка характеризує розкид виміряних значень Y_i відносно обчислених Y_{Pi}:

$$S_0^2 = \frac{0{,}000311}{5} = 0{,}0000622$$

Дисперсії коефіцієнтів регресії a та b дорівнюють: 0,00003147 та 0,00000967, а відповідні стандартні відхилення – S_a = 0,00545; S_b = 0,00311.

Обчислюють довірчі інтервали при P = 0,95; f = 5: $t_{0,95;\,5}$ = 2,57.

$$\varepsilon_a = \pm 0{,}014;\ \varepsilon_b = 0{,}00799$$

Отже, константи градуювальної прямої при P = 0,95 становлять:

$$b = 0{,}570 \pm 0{,}008;\ a = 0{,}079 \pm 0{,}014.$$

§ 3. Основи дисперсійного аналізу

Дисперсійний аналіз − спеціальний розділ математичної статистики, розвинений в 20-х роках минулого століття в роботах Р. Фішера. Стосовно до обробки результатів хімічного аналізу, основні завдання дисперсійного аналізу можуть бути представлені таким чином. Якщо окремі результати аналізу коливаються близько середніх значень не тільки за рахунок випадкових помилок, але і в результаті закономірної зміни одного або декількох постійно діючих факторів, тобто закріплених на фіксованих рівнях експериментальних параметрах (наприклад, умови проведення аналізу), то використання методів дисперсійного аналізу дозволяють вирішити такі завдання:
1) Чи існує вплив досліджуваного фактора на результати аналізу і відтворюваність в цілому?
2) Якщо встановлено, що вплив деякого фактора значимий, то починаючи з якого рівня цього чинника вибіркові середні значимо різняться між собою?
3) Якою кількісною мірою можна оцінити ступінь цього впливу?

Інакше кажучи, дисперсійний аналіз застосуємо для вирішення завдань порівняння низки вибіркових сукупностей, отриманих в різних контрольованих умовах (зміна pH, температури, концентрації та ін) проведення хімічного аналізу. Розрізняють однофакторний, двофакторний і багатофакторний дисперсійний аналізи, а також їх непараметричні аналоги.

3.1. Однофакторний дисперсійній аналіз

Однофакторний дисперсійний аналіз використовується для порівняння середніх значень для трьох і більше вибірок. Фактором називається незалежна змінна, вплив якої вивчається на залежну змінну. Алгоритм зіставлення середніх за критерієм Стьюдента дозволяє порівняти математичні сподівання випадкової величини

до і після впливу чинника. Але цього недостатньо, щоб остаточно вирішити найважливішу практичну задачу: чи впливає досліджуваний фактор на величину, що нас цікавить, або ні? Для відповіді на таке питання експеримент слід проводити, вимірюючи параметр при декількох рівнях досліджуваних факторів. Отримані в ході експерименту дані можна обробляти різними способами. Зокрема, можна розрахувати коефіцієнт кореляції. Проте при такому підході ми не враховуємо відтворюваність вимірювань. Більш надійні результати можна отримати, багаторазово вимірюючи параметр при одному і тому ж рівні досліджуваних факторів. Виконавши кілька серій таких вимірювань для різних рівнів факторів, ми зможемо порівняти розкид значень параметра в повторних дослідах на одному рівні з відмінністю його середніх значень на різних рівнях. Таким чином, вплив фактора буде досліджено з урахуванням відтворюваності вимірів параметра. Цю ідею висунув у 1925 р. Р. Фішер, і розроблений ним спосіб обробки даних відомий під назвою простого, або однофакторного, дисперсійного аналізу. В цілому ж дисперсійний аналіз – це дослідження неоднорідного числового матеріалу шляхом розкладання загальної дисперсії на окремі складові. В основі дисперсійного аналізу, як і в багатьох інших статистичних методах, лежить припущення про те, що вимірювані величини мають нормальний розподіл, тобто звичайний однофакторний дисперсійний аналіз – це параметричний метод. Припустимо, проводять експеримент, задаючи фактор на *k* рівнях, причому на фіксованому *j*-му рівні параметр вимірюють n_j раз. Результати вимірів записують у таблицю такого типу:

Таблиця IV. 7

Представлення даних для однофакторного дисперсійного аналізу

Рівні фактору	1	2	…	k
Результати вимірювань параметру	$y_{1,1}$	$y_{2,1}$	…	$y_{1,k}$
	$y_{1,2}$	$y_{2,2}$	…	$y_{2,k}$
	$y_{1,3}$	$y_{2,3}$	…	$y_{3,k}$
	…	…	…	…
	$y_{n1,1}$	$y_{1,k}$	…	$y_{nk,k}$

У кожному стовпчику записані результати повторних вимірювань випадкової величини в деяких заданих умовах, тобто на деякому рівні досліджуваного фактора. Число повторних вимірів у кожному стовпці в загальному випадку може бути різним, але зазвичай значення n_1, n_2 ... n_k однакові і рівні невеликому цілому числу n. Вважаємо, що стовпці таблиці IV. 7 складають k незалежних вибірок, кожна з яких отримана зі своєї генеральної сукупності з нормальним розподілом. Рівні фактора відповідають номеру вибірки, записаної в даному стовпці таблиці IV. 7. Можливо, генеральні сукупності даних, одержуваних на всіх досліджуваних рівнях, мають рівні дисперсії σ^2, але різні математичні очікування $m_1, m_2 ... m_k$. Ця різниця може бути викликана впливом досліджуваного фактора.

Нуль-гіпотеза полягає в тому, що $m_1 = m_2 = m_k = m$. Інакше кажучи, спочатку ми припускаємо, що вплив фактора на математичні очікування параметра відсутній. Якщо нуль-гіпотеза буде спростована, це буде означати, що деякі (або всі) математичні очікування відрізняються один від одного, що може бути викликано впливом досліджуваного фактора.

Алгоритм перевірки нуль-гіпотези включає кілька кроків (стадій). На нульовому кроці кожну вибірку (стовпці з табл. IV. 7) перевіряють на наявність грубих промахів, розраховують її вибіркове середнє і вибіркову дисперсію, використовуючи стандартні формули. Вибіркові дисперсії перевіряють за критеріями Кохрена або Бартлета. Якщо всі дисперсії виявляться однорідними, переходять до наступних кроків. На першому кроці проводять допоміжні обчислення, пов'язані як з окремими стовпцями, так і з усією сукупністю даних. Позначимо через $n = n_1 + n_2 + ... n_k$ загальне число вимірювань. Далі обчислимо:

$$\bar{y}_j = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n_j} y_{i,j}$$

$$\bar{y}_j = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j} y_{i,j}$$

де $\bar{y}_j$– вибіркове середнє *j*-ої вибірки (j = 1, 2, ..., k), $\bar{y}$ - загальне вибіркове середнє по всій сукупності даних. Сума квадратів відхилень вимірювань від загальної середньої може бути представлена у вигляді:

$$\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}(y_{i,j}-\bar{y})^2 = Q_1 + Q_2$$

де Q_1– сума квадратів відхилень вибіркових середніх $\bar{x}_j$ від їх загальної середньої $\bar{y}$ (між групами); Q_2– сума квадратів відхилень вимірювань від вибіркових середніх груп (в середині груп).

Величина $S_1^2 = \frac{Q_1}{k-1}$ характеризує розсіювання групових середніх і називається факторною (міжгруповою) дисперсією. Величина $S_2^2 = \frac{Q_1}{n-k}$ відображає розсіювання всередині груп, яке обумовлене випадковими варіаціями результатів вимірювань, і називається залишковою (внутрішньогруповою) дисперсією.

На другому кроці знаходимо величину $\lambda_{експ}$ за формулою:

$$\lambda_{експ} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Фіксуємо рівень значимості нуль-гіпотези (α) і порівнюємо $\lambda_{експ}$ та $\lambda_{крит}$, значення якого вибирається з таблиць критерію Фішера для заданого значення α і числа ступенів свободи $df_1 = k - 1$, $df_2 = n - k$. Якщо виявиться, що вірна нерівність $\lambda_{експ} \leq \lambda_{крит}$, нуль-гіпотезу приймаємо. В цьому випадку можна вважати, що всі математичні очікуванні рівні між собою, їх загальне значення $m1 = m2 = \ldots = m_k = m$ оцінюється величиною $\bar{y}$, а значення дисперсії y^2 оцінюється величиною S_2^2. При вірності нерівності $\lambda_{експ} > \lambda_{крит}$ нуль-гіпотеза відхиляється, і слід вважати, що серед математичних очікувань $m_1, m_2, \ldots, m_k$ є хоча б два, що не рівні один одному.

Відхилення нуль-гіпотези може спричинити за собою необхідність застосування додаткових методів, пов'язаних з оцінкою впливу фактора на вимірюваний параметр. Так, для пошуку груп, що мають значущу відмінність середніх, потрібно використовувати попарне порівняння груп за критерієм Стюдента.

Для оцінки сили впливу чинника можна використовувати метод Снедекора.

Приклад. Вивчається вплив іонної сили на величину оптичної густини розчину біхромату калію при інших постійних умовах. В експерименті отримані такі значення оптичної густини.

Таблиця IV. 8

Представлення вихідних даних для однофакторного дисперсійного аналізу

Іонна сила	0,01	0,05	0,10	0,25
Результати вимірювань оптичної густини	0,30	0,31	0,34	0,33
	0,28	0,30	0,32	0,34
	0,29	0,32	0,30	0,32
Вибіркове середнє	0,29	0,31	0,32	0,33

Зіставлення середніх, отриманих для різних стовпців цієї таблиці, показує, що вибіркові середні зростають у міру збільшення іонної сили. На підставі цього можна припустити, що іонна сила впливає на величину оптичної густини розчину. Однак таке припущення слід розглядати тільки як попереднє. Воно вимагає обґрунтування із застосуванням однофакторного дисперсійного аналізу. Для цього перевіримо нуль-гіпотезу, яка полягає в тому, що вплив іонної сили на величину оптичної густини розчину відсутня.

Розв'язок. У представленій таблиці k = 4. Фактор (величина іонної сили) даний на чотирьох рівнях. Обсяг вибіркових даних $n_1=n_2=n_3=n_4=3$, загальне число вимірювань $n = 12$. Будемо вважати, що дані не містять грубих промахів, а дисперсії однорідні. Застосовуючи вищезгадані формули, отримуємо, що загальна вибіркове середнє $\bar{y} = 0{,}3125$, факторна дисперсія $S_1^2 = 0.000875$, залишкова дисперсія $S_2^2 = 0.000175$, $\lambda_{\text{експ}} = 5.0$. Число ступенів свободи $df_1 = k - 1 = 3$, $df_2 = n - k = 8$. Критичні значення такі: $\lambda_{\text{крит}} = \lambda_1 = 4{,}07$ для α = 0,05 і $\lambda_{\text{крит}} = \lambda_2 = 7{,}59$ для α = 0,01. Тут ми маємо випадок, $\lambda_1 < \lambda_{\text{експ}} < \lambda_2$коли. На рівні значущості α = 0,01 нуль-гіпотеза приймається. Тому попереднє припущення про вплив

іонної сили на оптичну густину розчину біхромату калію в даному експерименті не підтверджується з необхідною надійністю. Мабуть, досліднику слід продовжити експеримент, збільшити обсяг вихідних даних і всі розрахунки повторити знову.

3.2. Двохфакторний дисперсійний аналіз

У багатьох хімічних дослідженнях виникає ситуація, коли параметр може варіювати під дією декількох факторів одночасно, потрібно з'ясувати значущість кожного з них. Фактори можуть мати як якісний, так і кількісний характер. Прикладом може бути визначення вмісту кадмію в грунті, причому аналізують безліч проб ґрунту, взятих на різній глибині (кількісний фактор) і в різних місцях (якісний фактор). Іншим прикладом може бути дослідження активності серії однотипних каталізаторів, що відрізняються за дисперсністю, за тривалістю попереднього прожарювання і за температурою прожарювання. Для вирішення цих та безлічі інших завдань використовується багафакторний дисперсійний аналіз. Особливість цього методу порівняння з однофакторним дисперсійним аналізом полягає в тому, що, як правило, немає необхідності проводити паралельні виміри. Що нас цікавить – параметр достатньо виміряти один раз для кожного з припустимих поєднаннь рівнів факторів. Отримані при цьому дані утворюють багатовимірну таблицю, яка обробляється за допомогою спеціальних формул. Розглянемо відносно нескладний випадок, коли провіряється вплив лише двох чинників А і В. Передбачається, що фактор А має k рівнів, фактор В - n рівнів, фактори не зв’язані між собою і не взаємодіють. Результати вимірювань параметра позначимо як y_{ij}. Дані представляють, як показано в табл. IV.9. Числа з табл. IV.9 означають результати однократних вимірювань при фіксованих поєднаннях рівнів факторів A_j та B_i, ($j = 1, \ldots, k$; $i = 1, \ldots, n$).

В ході обчислень перевіряються дві основні нуль-гіпотези: 1) вплив фактора А відсутній; 2) вплив фактора В відсутній.

Алгоритм перевірки гіпотез полягає в наступному. На нульовому етапі проводять допоміжні обчислення, пов'язані з окремими стовпцями і рядками табл. IV.9.

Таблиця IV. 9

Представлення даних для двофакторного дисперсійного аналізу

Рівні фактора B	Рівні фактора A			
	A_1	A_2	…	A_k
B_1	$y_{1.1}$	$y_{1.2}$	…	$y_{1.k}$
B_2	$y_{2.1}$	$y_{2.2}$	…	$y_{2.k}$
B_3	$y_{3.1}$	$y_{3.2}$	…	$y_{3.k}$
	…	…	…	…
B_n	$y_{n.1}$	$y_{n.2}$	…	$y_{n.k}$

Проте, ні про яке відбракування грубих промахів не може бути й мови – в багатофакторному дисперсійному аналізі ми, як правило, не маємо результатів паралельних вимірювань. Треба розрахувати суму варіант, записаних в j-му стовпці (позначимо її через Y_j^A), і суму варіант, що стоять в і-тому рядку (Y_i^B), тобто суми наступного виду:

$$Y_j^A = y_{1,j} + y_{2,j} + \cdots + y_{n,j}\,; j = 1, \dots, k;$$
$$Y_j^B = y_{i,1} + y_{i,2} + \cdots + y_{i,k}\,; i = 1, \dots, n;$$

На першому кроці суми квадратів величин Y_j^A та Y_i^B, поділені на число варіант в стовпчиках і строках, відповідно:

$$Q_A = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{k}\left(Y_j^A\right)^2$$

$$Q_B = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i^B\right)^2$$

На другому кроці обчислюємо суму квадратів всіх варіант, представлених в таблиці IV.9:

$$Q_{AB} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{k} Y_{i,j}^2$$

Знаходимо квадрат суми всіх варіант, поділений на загальне число варіант:

$$Q_s = \frac{1}{nk}\left(\sum_{j=1}^{k} Y_j^A\right)^2 = \frac{1}{nk}\left(\sum_{i=1}^{n} Y_j^B\right)^2$$

На третьому кроці обчислюємо вибіркові дисперсії, що відносяться до вимірюваної величини *y*, з врахуванням можливого впливу факторів А і В:

$$S_0^2 = \frac{Q_{AB} + Q_S - Q_{A_}Q_B}{(k-1)(n-1)}$$

$$S_A^2 = \frac{Q_A - Q_S}{k-1}$$

$$S_B^2 = \frac{Q_B - Q_S}{n-1}$$

На четвертому кроці знаходимо величини $\lambda_{екcп}^{A}$ та $\lambda_{екcп}^{B}$ за формулами:

$$\lambda_{екcп}^{A} = \frac{S_A^2}{S_0^2} \qquad \lambda_{екcп}^{B} = \frac{S_B^2}{S_0^2}$$

На останньому, п'ятому кроці фіксуємо рівень значущості нуль-гіпотези (α) і порівнюємо $\lambda_{\text{експ}}^{A}$ та $\lambda_{\text{експ}}^{B}$ з величиною $\lambda_{\text{крит}}$, яка вибирається з таблиць критерію Фішера при заданому α, $df_1 = k-1$, $df_2 = (k-1)(n-1)$. Вплив фактора А визнається значущим, тобто нуль-гіпотеза відхиляється, якщо виконується нерівність $\lambda_{\text{експ}}^{A} > \lambda_{\text{крит}}$. Відповідно вплив фактора В вважається значущим, якщо $\lambda_{\text{експ}}^{B} > \lambda_{\text{крит}}$. Нуль-гіпотези відносно обох факторів приймаються (тобто вважають, що вплив факторів А і В на досліджуваний параметр не виявлений), якщо одночасно виконуються нерівності $\lambda_{\text{експ}}^{A} \leq \lambda_{\text{крит}}$ і $\lambda_{\text{експ}}^{B} \leq \lambda_{\text{крит}}$. В останньому випадку невідоме значення дисперсії σ^2 оцінюється величиною $(Q_{\downarrow}AB - Q_{\downarrow}S/(nk-1)$.

Приклад. Проводилися міжлабораторні випробування шести різних зразків сільськогосподарського грунту на вміст цинку (фактор А). Ці випробування проводилися за єдиною методикою в трьох різних лабораторіях (фактор В). Результати випробувань в усіх випадках представлено у відсотках (%). Отримані дані представлені в табл. IV.10.

Таблиця IV. 10

Приклад представлення даних для двофакторного дисперсійного аналізу

Рівні фактора В	Рівні фактора А					
	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
B_1	1,90	2,30	2,60	1,80	2,00	2,05
B_2	2,02	2,10	3,20	2,70	4,00	2,40
B_3	1,60	1,50	1,80	2,60	1,90	1,70

На підставі даних табл. IV.10 потрібно статистично підтвердити помітний на перший погляд однаковий вміст цинку в усіх досліджених зразках. Попутно зіставляють роботу різних лабораторій. Природно, що результати перевірки будуть більш доказовими, якщо виявиться, що висновки трьох незалежних лабораторій статистично збігаються, тобто фактор виконавця не значний.

Розв'язок. Для того, щоб співставити між собою результати, необхідно оцінити вплив фактора А. При інтерпретації утворених результатів слід також врахувати і фактор В, так як розходження даних по лабораторіях можуть бути обумовлені систематичними похибками, що допускаються якоюсь лабораторією, або місцевими умовами. Припускаємо, що результати вимірювань у всіх лабораторіях мають нормальний розподіл. Тому тут можна і потрібно використовувати двофакторний дисперсійний аналіз. Розглянемо нуль-гіпотези, що складаються в тому, що вміст цинку не залежить ні від типу зразка, ні від того, в якій саме лабораторії проводилося це дослідження. Кількість рівнів факторів в цьому завданні таке: $k = 6$, $n = 3$.

Застосовуючи формули двофакторного аналізу, отримуємо, що $S_0^2 = 0{,}247$, $S_A^2 = 0{,}316$, $S_B^2 = 1{,}245$. Знаходимо, що $\lambda^{A}_{експ} = 1{,}279$, а $\lambda^{B}_{експ} = 5{,}04$. Число ступенів свободи дорівнює $df_1 = 5$, $df_2 = 10$. Критичні значення такі: $\lambda_1=3{,}33$ для $\alpha = 0{,}05$; $\lambda_2 = 5{,}64$ для $\alpha = 0{,}01$. На рівні значущості $\alpha = 0{,}05$ нуль-гіпотезу щодо фактора А приймаємо. Отриманий результат говорить про те, що суттєвої відмінності у вмісті цинку в різних зразках не має. Для фактора В на рівні значимості $\alpha = 0{,}05$ нуль-гіпотеза відхиляється. Останнє слід інтерпретувати як залежність результатів випробувань від того, в якій лабораторії вони проводилися. Однак на рівні значимості $\alpha = 0{,}01$ нуль-гіпотеза зберігається, тобто не можна стверджувати, що в різних лабораторіях результати випробувань достовірно різняться.

Таким чином, на другорядне питання – чи однакові результати випробувань в різних лабораторіях? – відповідь виявилась недостатньо чіткою. Однак на основні питання ми отримали абсолютно чітку відповідь – вплив фактора А не виявлено, можна вважати, що в усіх зразках вміст цинку однаковий.

3.3. Багатофакторний дисперсійний аналіз

В хімічних дослідженнях часто доводиться мати справу з одночасним впливом декількох факторів на кінцевий результат, тому є необхідність використання багатофакторного дисперсійного аналізу. Процедура багатофакторного аналізу аналогічна процедурі однофакторного дисперсійного аналізу. Перевагою багатофакторного аналізу є те, що з'являється можливість вивчити взаємодію факторів між собою.

Якщо в якості незалежних змінних виступають два фактори, то розкладання повної варіації складе:

$$SS = SS_{between_1} + SS_{between_2} + SS_{1;2} + SS_{within}$$

Більший вплив фактора 1 буде відображатися в більш високому значенні $SS_{between\ 1}$, більший вплив фактора 2, відповідно, буде

відображатися на більш високому значенні $SS_{between_2}$. Чим сильніше взаємодія факторів 1 і 2, тим більше значення $SS_{1;2}$. З іншого боку, якщо фактор 1 і фактор 2 не залежать один від одного, то значення $SS_{1;2}$ наближається до нуля. Ступінь впливу двох факторів називається повним ефектом або множинною кореляцією:

$$\eta^2 = \frac{SS_{between_1} + SS_{between_2} + SS_{1;2}}{SS}$$

Значимість повного ефекту розраховується за допомогою F-статистики:

$$F = \frac{MS_{x1;x2;x1,2}}{MS_{within}} = \frac{\left(SS_{between_1} + SS_{between_1} + SS_{1;2}\right)/((k)_1 \cdot k_2 - 1)}{SS_{within}/((n-k)_1 \cdot k_2)}$$

Якщо повний ефект статистично значимий, то на наступному етапі обчислюється значимість ефекту взаємодії.

$$F = \frac{MS_{x1,2}}{MS_{within}} = \frac{SS_{1;2}/(k_1 - 1) + (k_2 - 1)}{SS_{within}/(n - k_1 * k_2)}$$

Якщо ефект взаємодії виявляється статистично значущим, то має місце вплив одного фактора від присутності іншого чинника на залежну змінну. Якщо ж ефект взаємодії не опиниться статистично значущим, то необхідно перевірити значимість кожного фактора окремо:

$$F = \frac{MS_{between_1}}{MS_{within}} = \frac{SS_{between_1}/k_1 - 1}{SS_{within}/(n - k_1 * k_2)}$$

$$F = \frac{MS_{between_2}}{MS_{within}} = \frac{SS_{between_2}/k_2 - 1}{SS_{within}/(n - k_1 * k_2)}$$

Цілком може виявитися так, що вплив кожного фактора окремо має значення, а їх спільне взаємодія на кінцевий результат не підтверджується.

1.4. Непараметричні аналоги дисперсійного аналізу

Однофакторний непараметричний дисперсійний аналіз проводиться за допомогою критерію Краскала-Уолліса. Цей критерій є багатовибірковим узагальненням критерію Уілкоксона (або Мана-Уітні). Для застосування критерію Краскала-Уолліса слід проранжувати поєднану вибірку (з усіх вимірювань при різних рівнях фактора); позначимо ранг *i*-го елемента вибірки на *j*-му рівні фактора. Далі знаходять суми рангів R1, ..., Rp для кожного рівня фактора:

$$R_i = \sum_{j=1}^{q_i} d_i^j$$

За відсутності пов'язаних рангів статистика критерію Краскала-Уолліса має вигляд:

$$H = \frac{12}{n(n+1)}\left(\frac{R_1^2}{q_1} + \ldots + \frac{R_p^2}{q_p}\right) - 3(n+1)$$

За наявності пов’язаних рангів використовують модифіковану статистику:

$$H^* = \frac{H}{1 - \left(n^3 - (n)\right)^{-1} \cdot \sum_{i=1}^{k}(t_i^3 - t_i)}$$

де – t_i число елементів у *i*-й зв'язці, *k*– число зв’язок.

Нуль-гіпотеза (про відсутність впливу фактора на ознаку) відхилюється, якщо розраховане значення критерію перевищує критичне H_a для заданого рівня значущості. Для малих вибірок ($p \leq 5$, $q_i \leq 8$) критичні значення критерію Краскала-Уолліса визначаються за таблицями. При досить великому обсязі вибірки критичне значення визначається виходячи з χ^2 розподілу з (p-1) ступенями свободи.

Приклад. Перевірити, чи істотні відмінності вмісту забруднюючої речовини на трьох рівнях (глибинах взяття проб).

Таблиця IV. 11

Приклад представлення даних

№	Рівні замірювань		
	1	**2**	**3**
1	1,17	2,28	1,80
2	1,52	2,46	2,38
3	1,90	0,88	2,62
4	1,76	2,03	2,91
5	1,54	1,22	1,60
6	0,63	2,29	2,83
7	2,30	1,80	2,13
8	1,32	1,79	2,06
9	0,94	1,61	2,23
10	1,15	2,30	3,06
11	0,75	2,60	1,86
12	2,49	1,76	1,92
13	2,14	2,14	2,16
14	1,62	2,73	2,27
15	1,40		

Проведемо попередні розрахунки, як для критерію Вілкоксона:

Обчислюємо ранг для першої вибірки R_1=203,5; обчислимо ранги даних у сумісних вибірках: R_2=334; R_3=408,5; сума довжин зв'язок T=24. Значення виправленої статистики Краскала-Уолліса можна обчислити тепер за наведеною вище формулою, але вона досить громіздка, тому для полегшення обчислень проведемо допоміжні побудови: вкажемо обсяги вибірок q_1 = 15, q_2 = 14, q_3 = 14; обчислимо їх суму, отримавши обсяг суміщеної вибірки n. Тепер обчислимо значення виправленої статистики Краскала-Уолліса:

$$H^* = \frac{H}{1 - \left(n^3 - (n)\right)^{-1} \cdot \sum_{i=1}^{k}\left(t_i^3 - t_i\right)} = 11{,}651$$

В таблицях критичне значення критерію H=5,991.

Оскільки розраховане значення критерію перевищує критичне для рівня значущості 0,05, значить з довірчою ймовірністю 0,95 можна зробити

висновок про вплив фактора на досліджувану ознаку, тобто відмінності в забрудненні на різних рівнях істотні. Зауважимо, що цей результат узгоджується і з висновком дисперсійного аналізу.

Критерій Фрідмана – це непараметричний статистичний тест, який є узагальненням критерію Уілкоксона і застосовується для зіставлення умов вимірювання для об'єктів з ранжируванням за індивідуальними значеннями вимірювань. Критерій Фрідмана є непараметричним аналогом однофакторного дисперсійного аналізу з повторними вимірюваннями.

Дана вибірка з *C* вимірів для кожного з випробувань, яку можна представити у вигляді таблиці:

Таблиця IV. 12

Приклад представлення даних

	Умови			
№ об'єкту	1	2	…	c
1	x_{11}	x_{21}	…	x_{c1}
2	x_{12}	x_{22}	…	x_{c2}
.	.	.	.	.
n	x_{1n}	x_{2n}	…	x_{cn}

В якості нуль-гіпотези H_0 розглядається наступна: між отриманими в різних умовах вимірами є лише випадкові відмінності. Вибирається рівень значимості α, наприклад α=0,01, (ймовірність помилково відхилити нульову гіпотезу). Для початку одержимо таблицю рангів по рядках, при якому отримуємо ранги об'єкта при ранжировці $x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{cj}$:

Таблиця IV. 13

Приклад представлення даних

	Ранги			
№ об'єкту	1	2	…	C
1	r_{11}	r_{21}	…	r_{c1}
2	r_{12}	r_{22}	…	r_{c2}
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
n	r_{1n}	r_{2n}	…	r_{cn}

Отримаємо суми рангів і введемо інші позначення:

$$R_i = \sum_{j=1}^{n} r_{ij}$$

$$\bar{R}_i = \frac{R_i}{n}$$

$$\bar{\bar{R}} = \frac{c+1}{2}$$

Для перевірки гіпотези будемо використовувати емпіричне значення критерію – статистику:

$$S = \frac{12_n}{c(c+1)} \sum_{i=1}^{c} \left(\bar{R}_i - \bar{\bar{R}}\right)$$

яку можна записати також у вигляді:

$$S = \frac{12}{nc(c+1)} \sum_{i=1}^{c} R_i^2 - 3n(c+1)$$

Нульова гіпотеза приймається, якщо критичне значення критерію перевершує емпіричне:

$$S < S_a(n, c)$$

Для малих значень n і c для критичного значення Фрідмана існують таблиці для різних значень рівня значимості. При n ≥ 13 і c ≥ 20 застосовується апроксимація – квантиль розподілу χ^2 зі ступенями свободи:

$$S_\alpha(n, c) \approx \chi_\alpha^2(c-1)$$

Розглянемо використання критерію Фрідмана на прикладі. П’ять зразків сплавів різного кількісного складу (що містять Zn, Cu, Al, Pb, Sn) перевіряються на вміст чотирьох металів (Cu, Zn, Pb, Sn). Чи є результати визначень випадковими?

Таблиця IV. 14

Приклад представлення даних

	Вміст металу мг/г			
Номер зразку	Pb	Sn	Cu	Zn
1	3,6	4,1	2,9	3,5
2	3,8	4,2	3,7	4,6
3	3,3	3,8	3,0	3,7
4	3,8	3,3	3,4	2,7
5	4,0	3,6	1,9	3,1

Прорангуємо індивідуальні значення показників для кожного випробуваного в порядку зменшення ознаки. Тобто виробляємо рангування параметрів кожного рядка наведеної таблиці. Знайдемо суми рангів в стовпцях. В результаті отримуємо:

Таблиця IV.15

Приклад представлення даних

Номер зразку	Ранги значень			
	Pb	Sn	Cu	Zn
1	2	1	4	3
2	3	2	4	1
3	3	1	4	2
4	1	3	2	4
5	1	2	4	3
Сума рангів:	10	9	18	13

Знайдемо емпіричне значення критерію за формулою:

$$\chi^2_{експ} = \frac{12}{n(c+1)c} \cdot \sum_j T_j^2 - 3n(c+1) = \frac{12}{5 \cdot 5 \cdot 4}\left(10^2 + 9^2 + 18^2 + 13^2\right) - 3 \cdot 5 \cdot 5 = 5{,}88$$

де c - кількість умов (тобто c = 4), n - кількість досліджуваних зразків (n = 5), T_j– сума рангів по j-ій умові.

Знайдемо по таблиці критичне значення критерію, залежне від рівня значущості α і ступеня свободи $k = c - 1$. У нашому випадку $k = 4 - 1 = 3$ і візьмемо α = 0,05, отримаємо: 7,815. Перевіримо, чи можна на даному рівні значущості прийняти

нульову гіпотезу, що стверджує про несуттєвості відмінностей результатів визначення. Нульова гіпотеза приймається, якщо критичне значення перевершує емпіричне. Висновок: нульова гіпотеза приймається, тобто результати визначення можна вважати випадковими (розбіжності несуттєві).

§ 4. Планування та оптимізація в аналітичній хімії

4.1. Експеримент та його види

Експеримент – метод вивчення, який полягає у викликанні визначеного явища (чи його зміну) в штучно створених (лабораторних) умовах з метою дослідження і з’ясування процесу його розвитку. Експеримент відрізняється від спостереження активною взаємодією з досліджуваним об'єктом. Зазвичай експеримент проводиться в рамках наукового дослідження і слугує для перевірки гіпотези, встановлення причинно-наслідкових зв'язків між явищами. Експеримент є базою емпіричного підходу до знань. Критерій Поппера висуває можливість постановки експерименту в якості головної відмінності наукової теорії від псевдонаукової. Експеримент – це науковий метод дослідження, який повторюється в описаних умовах необмежену кількість раз і дає ідентичні результати. Розрізняють ***пасивний*** та ***активний*** експерименти.

При ***пасивному експерименті*** інформація про досліджуваний об'єкт накопичується шляхом пасивного спостереження, тобто інформацію отримують в умовах звичайного функціонування об'єкта. Активний експеримент проводиться із застосуванням штучного впливу на об'єкт за спеціальною програмою. При пасивному експерименті існують лише фактори у вигляді вхідних контрольованих, але некерованих змінних, і експериментатор знаходиться в становищі пасивного спостерігача. Завдання планування в цьому випадку зводиться до оптимальної організації збору інформації та вирішення таких питань, як вибір

кількості та частоти вимірювань, вибір методу обробки результатів вимірювань. Найчастіше метою пасивного експерименту є побудова математичної моделі об’єкта, яка може розглядатися або як добре, або як погано організований об’єкт. У добре організованому об'єкті мають місце певні процеси, в яких взаємозв'язки вхідних і вихідних параметрів встановлюються у вигляді детермінованих функцій. Тому такі об'єкти називають детермінованими. Погано організовані або дифузні об'єкти являють собою статистичні моделі. Методи дослідження з використанням таких моделей не вимагають детального вивчення механізму процесів і явищ, що протікають в об'єкті.

Прикладом пасивного експерименту може бути аналіз системи, яка не взаємодіє з оточуючим середовищем, і вплинути на процеси в ній неможливо.

Активний експеримент дозволяє швидше й ефективніше вирішувати завдання дослідження, але складніше, вимагає великих матеріальних витрат і може перешкодити нормальному ходу технологічного процесу. Іноді відсутня можливість проведення активного експерименту (наприклад, при дослідженні явищ природи). Проте, враховуючи переваги активного експерименту, тоді, коли це можливо, перевагу віддають йому. При активному експерименті фактори повинні бути керованими і незалежними. Активний експеримент припускає можливість впливу на хід процесу. При плануванні активного експерименту вирішується завдання рейтингового вибору факторів, що істотно впливають на об'єкт дослідження, і визначення відповідного числа проведених дослідів. Збільшення числа включених у розгляд чинників призводить до різкого зростання числа дослідів, зменшення – до істотного збільшення похибки досліду. Фактор вважається заданим тільки тоді, коли при його виборі вказується його область визначення – сукупність значень, які може приймати даний фактор. В експерименті використовується обмежена частина області визначення. Вибрані фактори повинні бути однозначно керованими і операційним, тобто піддаються регулюванню з

підтриманням на заданому рівні протягом всього досвіду при дотриманні послідовності необхідних для цього дій. Повинна бути призначена також точність вимірювання факторів у вибраному діапазоні вимірювання. Сукупності факторів повинні відповідати вимогам сумісності і незалежності. Дотримання першої вимоги означає, що всі комбінації факторів здійсненні і безпечні, друге – можливість встановлення фактору на будь-якому рівні незалежно від рівнів інших факторів.

Наприклад, при проведенні експерименту в реакцію вступають дві речовини в невідомому співвідношенні, експериментатор, знаючи кількість кожної речовини або концентрації їх розчинів, може регулювати цей параметр. Інші ж фактори, такі як температура, тиск, кислотність розчину, експериментатор може підтримувати на сталому рівні.

4.2. Планування експерименту

Планування експерименту – розділ математичної статистики, що вивчає раціональну організацію вимірів, схильних до випадкових помилок.

Цілі планування експерименту:

1. Теоретичні: вивчення характеру залежності, ступінь впливу різних факторів на цільову функцію, передбачення значення цільової функції при певних значеннях факторів.
2. Практичні: пошук оптимальних умов (набору значень факторів), при яких цільова функція досягає екстремуму (мінімуму або максимуму). Наприклад: пошук умов вимірювання, щоб похибка була мінімальна. Або: оптимізація умов хроматографічного розділення для досягнення максимального дозволу піків.

Розберемо підходи до планування експерименту на прикладі пошуку оптимальних умов вимірювання в атомно-абсорбційному методі. В якості цільової функції візьмемо оптичну густину (y), а в якості факторів - температуру атомізатора (x_1) і концентрацію модифікатора матриці (x_2). Будемо шукати умови

(значення факторів), при яких оптична щільність досягає максимуму. Загальний вид залежності цільової функції від параметрів x_1 і x_2 наведений на рис. IV.3:

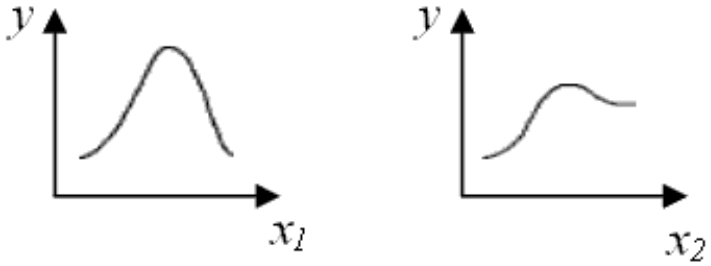


Рис. IV.3. Загальний вид залежності цільової функції від параметрів системи.

Як видно з малюнка, обидві залежності мають максимум, а не зростають монотонно. Тому важливими є задачі ***планування*** та ***оптимізація*** експерименту. Залежність цільової функції одночасно від двох чинників можна зобразити у вигляді "контурної карти" (це вид зверху на тривимірну поверхню відгуку, що описує функцію y):

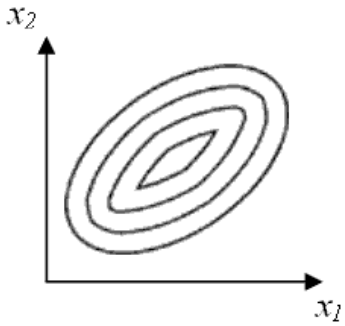


Рис. IV.4. Загальний вид залежності цільової функції від параметрів системи.

Зазначимо, що в даному випадку спостерігається спільний вплив факторів x_1 і x_2 (тобто кореляція між факторами). Тому традиційний експеримент (коли варіюють один параметр, шукають максимум, потім варіюють інший параметр і також шукають максимум) не підходить – максимум в такий спосіб не знайти (або

доведеться багато разів по черзі варіювати параметри). Ось до чого призведе традиційний експеримент (червоною крапкою відзначений помилково знайдений максимум функції відгуку) – рис. IV.5а:

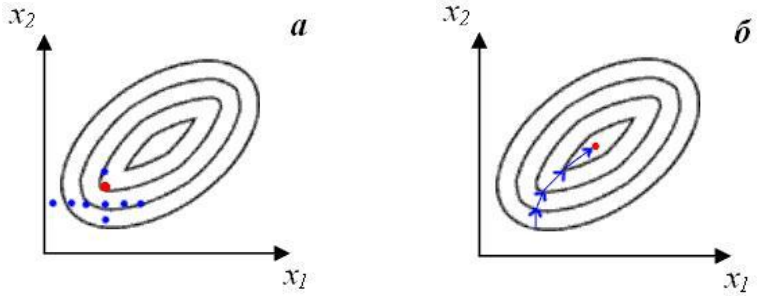


Рис. IV.5. Пошук максимуму функції відгуку : а) – традиційний експеримент; б) – факторне планування.

Отже, необхідно варіювати одночасно всі фактори, і рухатися в напрямку зростання функції (рис. IV.5.б). Для вирішення завдання пошуку максимуму (мінімуму) функції відгуку існує метод факторного планування експерименту, який дозволяє отримати максимально точне рішення за мінімальну кількість вимірювань. У подальшому розглянемо детальніше основні методи планування та оптимізації експерименту.

4.3. Оптимізація та її параметри

У загальному визначенні ***оптимізація*** – це процес надання будь-чому найвигідніших характеристик. Розглянемо експериментальний підхід до оптимізації в аналітичній хімії. У цьому плані для нас оптимізація – це дослідження за допомогою емпіричних математичних моделей найкращих робочих умов для отримання заздалегідь встановлених результатів аналізу. Для ефективного вирішення такого завдання необхідно враховувати одночасно всі робочі параметри, а не просто «одночасно один фактор». Таким чином, розглядають виміряну аналітичну

характеристику, залежної від певного числа регульованих експериментатором факторів, причому інші зміни неконтрольованих факторів створюють «базовий шум». Цей підхід дещо протистоїть іншому загальноприйнятому методу, що складається в пошуку на основі хімічних і фізичних законів детермінованою моделі, що виражається у формі рівняння, що списує переважаючі явища. Недолік цього методу пов'язаний зі складністю деяких моделей або з пізнанням галузі використання явищ, які додаються у фізико-хімічному методі. Наприклад, досі неможливо задовільно описати механізми атомізації, яка відбувається у графітовій трубці під дією термоелектричного ефекту. Тому описані методи оптимізації, засновані на моделях «чорних ящиків», можуть давати швидкі і прості рішення для налагодження методики визначення. Основний принцип згаданих вище методів оптимізації полягає в допущенні, що виміряний відгук Y пов'язаний з контрольованою факторами експерименту X_i поверхнею відгуку:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3 \dots X_4) + C$$

Змінні «C» є випадковими експериментальними величинами, з середнім нульовим значенням, з дисперсією σ^2 і незалежними одна від одної. Таким чином, можна визначити оптимум як точку поверхні відгуку, в якій Y має максимум (або мінімум), тобто точку, в якій перша похідна дорівнює нулю. Слід однак мати на увазі, що вищевказана математична модель є емпіричною, тобто найчастіше неможливо дати фізичне тлумачення значень коефіцієнтів, що пов'язують змінну Y з факторами X_i. Крім того, математично може бути обчислений і існувати оптимум, який несумісний зі значеннями регульованих факторів для даної апаратури (негативний тиск або занадто висока температура). Нарешті, в даній моделі забороняється всяка екстраполяція за межами області експерименту, обраної перед його початком. При використанні цих методів повинен завжди дотримуватися наступний порядок:

а) Визначити метод вимірювання оптимізуємої змінної Y: висота піку, чутливість, коефіцієнт варіації і т. д.

б) Вибрати регульовані фактори і область їх зміни в експерименті, тобто граничні значення, які вони можуть пр иймати.

в) Вибрати метод оптимізації – або симплексний, або метод планування експерименту. В останньому випадку слідує окрім того вибрати модель поверхні відгуку.

г) Перевірити отримані результати додатковими експериментами.

Отже, при плануванні експерименту важливо визначити параметр, який потрібно оптимізувати. Для цього мета дослідження повинна бути сформульована чітко і допускати кількісну оцінку. Характеристика мети, яку задано кількісно, називається ***параметром оптимізації***. Параметр оптимізації є реакцією (відгуком) на вплив факторів, які визначають поводження обраної системи. Реакція об'єкта багатогранна і багатоаспектна. Метою дослідження вибирають аспект, який представляє найбільший інтерес. Вибір оптимального рішення або порівняння двох альтернативних рішень проводиться за допомогою деякої залежної величини (функції), визначеної проектними параметрами. Ця величина називається ***цільовою функцією***.

Задача оптимізації зводиться до пошуку таких значень параметрів, при яких цільова функція досягає максимуму або мінімуму. Для однозначності загальних міркувань вважається оптимальним максимальне значення виходу.

Вибір факторів оптимізації і вимоги до них. Будь-який активний експеримент починається з відбору досліджуваних факторів. Нагадаємо, що фактором називається змінна величина, що характеризує один із способів впливу на досліджуваний об’єкт і приймає певні значення (рівні) підчас дослідів. Експериментатор змінює значення кожного фактора на свій розсуд, тому він повинен мати технічну можливість контролювати цю змінну

величину (в межах деякої області допустимих значень) і підтримувати її на заданому рівні. Щоб вивчати вплив температури, експериментатор повинен, як мінімум, мати термометр і термостат. Більшість факторів в хімічному експерименті носять кількісний характер, тобто значення цих величин можна вимірювати. Для кожного фактора експериментатор повинен мати методику його виміру, що забезпечує досить малу погрішність. Фактори можуть мати і якісний характер. Так, ми можемо проводити один і той же процес, використовуючи різні реагенти або різні каталізатори, варіюючи деяке обладнання, і т. д. Проте побудова плану експерименту і особливо розрахунок математичної моделі у випадку якісних факторів сильно ускладнюються. Надалі експерименти з якісними факторами розглядатися не будуть. Не всі змінні, що впливають на об’єкт дослідження, можуть бути взяті в якості факторів. Із безлічі змінних відбирають ті, які:

а) *Достовірно впливають на параметр*. Для перевірки можна провести невеликий попередній експеримент, в якому всі фактори, крім цікавого нам чинника X_i залишаються незмінними. Провівши 5–7 дослідів на різних рівнях X_i, обробляють отримані дані методами дисперсійного або кореляційного аналізу і отримують обґрунтований висновок про те, чи існує статистично значущий вплив *X* на *У*. Іноді таким розрахунком користуються і для обмеження числа факторів: залишають для дослідження тільки ті фактори, вплив яких, судячи за попередніми дослідам, виражений найбільшою мірою;

б) *Керовані*. Це означає, що дослідник має можливість встановити на свій розсуд фактор на будь-якому рівні (всередині деякої області значень) і підтримувати його незмінним в ході досліду. Будь-який чинник, яким ми не в змозі керувати, повинен бути зафіксований на постійному рівні, одному і тому ж для всіх дослідів. Якщо ж серед факторів є і такі, якими ми не тільки не можемо управляти, але навіть не можемо зафіксувати (наприклад, атмосферний тиск), то їх випадкова зміна від досліду до досліду

позначиться у вигляді похибки параметра. Сильний вплив некерованих факторів (наприклад, перепад напруги в електричній мережі) завадить дослідженню або навіть зробить його неможливим;

в) *Однозначні*. Фактор повинен прямо вказувати на спосіб впливу на досліджуваний об’єкт і мати ясний фізичний зміст. Неоднозначні чинники зазвичай є функціями інших, більш простих факторів (типовий приклад – співвідношення концентрацій реагентів А і В); керувати неоднозначними факторами важко. Якщо навіть вдасться скласти математичну модель, в яку будуть входити неоднозначні фактори, то її буде важко теоретично інтерпретувати. Однак при вирішенні оптимізаційних завдань неоднозначні фактори допускаються;

г) *Незалежні*. Зміна одного фактора не повинна автоматично приводити до зміни іншого. Так, безглуздо брати в якості одного фактора pH розчину кислоти, а в якості другого – концентрацію цієї кислоти. З них слід вибрати той фактор, який вимірюється безпосередньо. Так само безглуздо планувати експеримент, в якому деяка реакція проводиться в газовій фазі, використовуючи як фактори тиск, температуру і об’єм газу. Ці три величини пов’язані рівнянням Менделєєва-Клапейрона, і за двома величинам завжди можна обчислити третю, в даному випадку об’єм не є незалежним фактором. У тих випадках, коли деякі фактори взаємопов’язані, з них можна скласти деякі комбінації, які виявляться незалежно («метод головних компонент»).

Такий прийом іноді використовується при оптимізації, однак при дослідженні механізму процесу він небажаний, оскільки буде ускладнена інтерпретація отриманої моделі;

д) *Сумісні*. Ця вимога означає, що всі комбінації факторів всередині їх областей допустимих значень здійсненні, безпечні і не приведуть до зміни характеру процесу. Так, в деяких системах ми можемо як завгодно змінювати температуру при низькому тиску або як завгодно змінювати тиск при низькій температурі – у всіх випадках в реакторі буде утворюватися один і той же цільовий

продукт, хоча і з різним виходом. Але якщо одночасно створити високу температуру і тиск, піде зовсім інша реакція, яка може привести до виведення реактора з ладу. Несумісність факторів веде до скорочення їх областей допустимих значень. Вибір факторів – справа дуже відповідальна, що вимагає досвіду дослідницької роботи в даній галузі науки. Не так небезпечно ввести «зайвий» чинник, який навіть не відповідає перерахованим вище вимогам, як пропустити важливий фактор, не звернувши на нього увагу. В тому випадку експеримент може стати неможливим або, що ще гірше, привести до абсолютно помилкових висновків. Проте в 87 % досліджень в галузі органічної хімії досліджувався вплив тільки двох факторів, і лише 3% публікацій відносилися до досліджень, де було чотири фактори і більше. В якості корисної вправи можна самостійно підібрати фактори для оптимізації декількох процесів, добре відомих будь-якому хіміку. Наприклад, синтез аміаку, гідроліз складного ефіру, екстракційне вилучення важких металів хлороформом з водного розчину (в формі дитізонатів); поділ двокомпонентної суміші методом газово-рідинної хроматографії і т. п. Важливо розібратися, які фактори в кожному випадку варто зафіксувати на постійному рівні, а які можна і потрібно змінювати.

4.4. Методи планування та оптимізації експерименту

Оптимізація експерименту за Зайделем-Гауссом. Суть методу Гаусса-Зейделя полягає у послідовному просуванні до екстремуму, яке здійснюється шляхом почергового варіювання кожним із параметрів до досягнення часткового екстремуму вихідної величини. Інакше кажучи, робоча точка x пересувається поперемінно вздовж кожної із координатних осей x_i; i = 1,2,…,n факторного простору, причому перехід до нової (i+1)-ї координати здійснюється після досягнення часткового екстремуму цільової функції $y = (\bar{x})$ на попередньому напрямі, тобто в точці x_{i0}, де

$$\frac{\partial y(x_1, x_2, \dots, x_{i0}, \dots, x_n}{\partial x} = 0.$$

Досягнувши часткового екстремуму за останньою координатою x_n, переходять знову до варіювання першої і т. д. Таким чином, характерною особливістю методу є необхідність тривалої стабілізації всіх факторів (параметрів процесу), крім одного, за яким відбувається рух. Напрям руху уздовж (i+1) -ї координатної осі обирається за результатами двох пробних експериментів, які полягають у вимірюванні відклику $y\left(\overline{x_{i+1;1}}\right)$ і $y\left(\overline{x_{i+1;2}}\right)$ і в околі базової точки x_{i0}, тобто точки часткового екстремуму за попередньою i-змінною. Викладені загальні міркування ілюструються на прикладі двофакторної задачі (рис. IV.6). Тут цифрами 10, 20, 30 позначено лінії рівного рівня вихідного параметра y в деяких відносних одиницях.

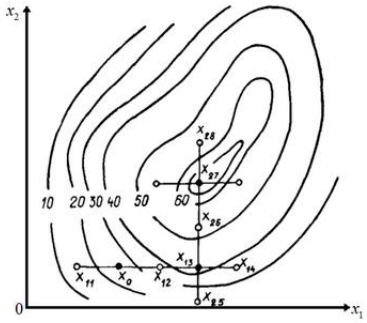


Рис. IV.6. Застосування методу Гауса-Зейделя при пошуку точки оптимуму для двофакторної задачі

При практичному використанні методу Гаусса-Зейделя для оптимізації двофакторного процесу бажана така послідовність операцій:
1) визначається початкова точка x_0 руху до оптимуму;
2) задається крок варіювання Δx_i за кожною незалежною змінною x_i (i=1,2,…);
3) здійснюється пробний рух з центром у початковій точці для з'ясування напрямку руху в першому робочому циклі (вздовж осі x_i). З цією метою з базової точки x_0 варіацією параметра x_i на Δx_i і -Δx_i виконуються два пробних кроки в точці (при n = 2):

$$\overline{x_{1,1}} = \left(x_1 - \Delta x_{1,} x_2\right) \text{ та } \overline{x_{1,2}} = \left(x_1 - \Delta x_{1,} x_2\right)$$

Проводиться однократне вимірювання відгуку $y\left(\overline{x_{1g}}\right), g = 1,2, \ldots$;
4) здійснюється порівняння значень відгуку у пробних точках і його результати виражаються за допомогою функції

$$sgn\left[y\left(\overline{x_{1,2}}\right) - \left(\overline{x_{1,1}}\right)\right]$$

5) здійснюється перший цикл робочого руху (з тим же крокомΔx_1) в напрямку зростання цього відклику. Нові координати точки дорівнюватимуть:

$$\overline{x_{1,3}} = (x_1 + 2\varphi\Delta x_1, x_2);$$

$$\overline{x_{1,4}} = (x_1 + 3\varphi\Delta x_1, x_2);$$

$$\overline{x_{1,l}} = (x_1 + (l-1)\varphi\Delta x_1, x_2);$$

$$\overline{x_{1,l+1}} = (x_1 + \varphi l\Delta x_1, x_2).$$

6) проводиться вимірювання значень відклику після кожного робочого кроку;
7) припиняється перший цикл крокового руху після досягнення у деякій точці $\overline{x_{1l}}$ часткового екстремуму цільової функції за відповідною змінною

$$\frac{\partial y(\overline{x_{l,l}})}{\partial x_i} = 0$$

Критерієм зупинки є виконання рівності $y(x_{i,l+1}) < y(x_{i,l})$.
8) точка $\overline{x_{l,l}}$ є вихідною для нових пробних експериментів у точках

$$\overline{x_{2,l+2}} = (x_{1,l,} x_2 - \Delta x_2);$$

$$\overline{x_{2,l+3}} = (x_{1,l,} x_2 + \Delta x_2)$$

Якщо у пробному русі за *i*-ю змінною обидва кроки були невдалими $y(x_{i,l\pm k}) < y(x_{i,l})$, то переходять до варіювання наступним (*i*+1) параметром;
9) в подальшому процедура є аналогічною до описаних вище. Після закінчення другого циклу переходять до третього (знову по осі (x_i) і т.д.

Пошук припиняється в деякій точці $\overline{x_m}$, подальший будь-який рух від якої призводить до зменшення (якщо досягнуто мінімуму – до збільшення) значення вихідного параметра. З точністю до максимального кроку варіювання $(\Delta x_i)_{max}$ це і буде точка екстремуму цільової функції.

До недоліків методу варто віднести те, що процедура пошуку оптимуму є досить тривалою, особливо у випадку, коли є багато факторів (змінних в моделі досліджуваного процесу). Також можливі деякі труднощі при пошуку оптимуму, зумовлені особливостями цільової функції. Тому досить часто обмежуються почерговим однократним варіюванням за кожною із змінних. Метод широко використовується у прикладних дослідженнях. Наприклад, при розв'язуванні систем рівнянь типу:

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + \cdots + a_{1n}x_1 = b_1; \\ \cdots \\ a_{n1}x_1 + \cdots + a_{nn}x_n = b_n \end{cases}$$

Або ж для знаходження оптимуму таких функцій, як:

$$f(x_1, x_2) = 10x_1^2 + 2(x_2 - 5)^2$$

$$f(x_1, x_2, x_3) = 3 + 2x_1 + x_2 + x_1^2 + 2x_2^2 + x_1x_2 + 5x_3$$

Схема і план повного факторного експерименту виду 2^k

Із часів Р. Фішера розроблено безліч схем багатофакторних експериментів (повний факторний експеримент, дробовий факторний експеримент, центральні композиційні плани, зіркові плани, симплекс-плани і т. д.), які відрізняються від класичної схеми Гауса. Для цих планів характерні:

1) одночасна зміна факторів при переході від досліду до досліду;

2) мінімізація числа дослідів за рахунок зменшення числа досліджуваних рівнів;

3) таке розташування окремих дослідів в факторному просторі, щоб надалі можна було легко обчислити математичну модель методами регресійного аналізу.

Найбільш широко застосовується схема повного факторного експерименту (ПФЕ). У запропонованих в 1951 р. Боксом і Вільсоном планах ПФЕ кожен фактор задається всього лише на

двох рівнях (за класичною схемою ми використовуємо 10-15 рівнів). Наприклад, якщо в ПФЕ досліджується вплив температури і концентрації солі на питому електропровідність води, то ми можемо проводити частину дослідів при t = 30 °, а інші – при 50 °; частина дослідів – при С = 0 моль/л, а інші – при С = 0,20 моль/л. У такому експерименті можна провести всього 4 досліди, і ми вичерпаємо всі можливі поєднання рівнів:

Таблиця IV.16

Приклад представлення даних

Номер досліду	Температура	Концентрація	Питома електропровідність, мкСм/см
1	30	0	4
2	50	0	2
3	30	0,20	52
4	50	0,20	31

Прийнято подібні плани записувати в умовній формі, позначаючи верхній рівень кожного чинника, як (+1) або просто (+), а нижній – як (-1) або просто (-), тобто кодуючи натуральні значення змінних. Фактори записують як X_1, X_2 тощо. Матриця ПФЕ виду 2^3 (трифакторний експеримент з двома рівнями по кожному фактору) після кодування має вигляд:

Таблиця IV.17

Приклад представлення даних

№ досліду	X_1	X_2	X_3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Як бачимо, 8 дослідами ми вичерпали всі можливі комбінації рівнів. Легко показати, що при 4 факторах буде потрібно 16 дослідів, при 5 – 32 і т. д. Число незалежних дослідів обчислюється за формулою $N = 2^k$ де k – число досліджуваних факторів. Для складних об'єктів з 10–15 факторами число дослідів все одно буде дуже великим, в цьому випадку замість ПФЕ застосовують дробний факторний експеримент (так звану репліку). Щоб самостійно записати матрицю ПФЕ для будь-якого числа факторів, корисно запам'ятати, що знаки (–) і (+) для першого фактора безперервно чергуються; для другого чинника чергуються, повторюючись двійками (спочатку два мінуси, потім два плюси); для третього фактора повторюються четвірками (спочатку чотири мінуса, потім чотири плюса і т.д.), для наступного чинника – вісімками і далі аналогічно.

Таку матрицю записати дуже легко, важче на її основі скласти реальний план експерименту. Для цього знадобиться спочатку вибрати центр плану, тобто таку точку в факторному просторі, від якої в рівній мірі будуть віддалені точки відповідних координат всіх дослідів початкової серії. Потрібно вибрати координати центру кожному з факторів з урахуванням його області допустимих значень. Наприклад, якщо ми маємо можливість змінювати температуру в межах від 20 до 100 градусів, то для «центрального досліду» краще вибрати температуру десь у середині області допустимих значень – 50 або 60 градусів. Так само виберемо координати центру з інших факторів. Реальний дослід у цій точці факторного простору проводити не обов'язково, центр плану потрібен тільки для того, щоб визначити верхній і нижній рівні по кожному з факторів.

В натуральних змінних (градуси, моль/л тощо) верхній рівень за X_1 відповідає значенню фактора в центрі плану (X_{i0}) плюс деякий інтервал варіювання I_1; нижній – значенню чинника в центрі плану мінус той же інтервал I_1. Так само знаходять верхній і нижній рівні з інших факторів. Кодовані значення чинника в принципі можуть мати й інші значення, крім (+1) і (-1), наприклад,

при використанні отриманої моделі для прогнозів або для оптимізації. Зв'язок між кодованими (безрозмірними) значеннями фактора і значеннями його в натуральних змінних показує співвідношення:

$$X_i = \frac{(X_i - X_{i,0})}{I_i}$$

Варто лише пам'ятати, що по кожному фактору ми беремо свій інтервал варіювання, і при його виборі враховуємо dXi – похибка даного чинника. Враховувати треба і величину $(X_{i\,max} - X_{i\,min})$, тобто ширину області допустимих значень. Повинна виконуватися умова:

$$dX_i << I_i < \left(X_{i\max} - X_{i\min}\right)$$

Метод крутого сходження. Метод крутого сходження (метод Бокса-Вілсона) – метод оптимізації активного експерименту шляхом крутого сходження поверхнею відгуку (параметрів оптимізації) до оптимуму, суть якого полягає в наступному: рух у напрямі градієнта за наявності лінійного рівняння моделі здійснюється із центра експерименту послідовними кроками, які пропорційні добутку коефіцієнта регресії кожного фактора на значення його інтервалу зміни. Застосовується, зокрема, для одержання моделей процесів збагачення корисних копалин та інших технологічних процесів, при гідродинамічних дослідженнях газліфтних нафтових свердловин.

Метод крутого сходження, або метод Бокса-Вілсона, поєднує істотні елементи методу Гауса-Зейделя і градієнтного методу з методами ПФЕ або ДФЕ. Так, при використанні алгоритму крутого сходження кроковий рух з точки здійснюється в напрямі найшвидшого зростання рівня виходу, тобто по grad $y(\hat{x}_k)$, проте, на відміну від градієнтного методу, коректування напряму здійснюється не після кожного наступного кроку, а після досягнення в деякій точці $\vec{x}_m$ на даному напрямі часткового екстремуму цільової функції, аналогічно методу Гауса-Зейделя. Важливою особливістю методу Бокса-Вілсона є також регулярне

проведення статистичного аналізу проміжних результатів на шляху до оптимуму. Порядок виконання операцій при пошуку екстремуму за методом крутого сходження такий:

1) Проводиться повний або дробовий факторний експеримент з центром у вихідній точці для визначення grad $y(\hat{x}_k)$. Результати експерименту піддаються статистичному аналізу, який включає: перевірку відтворюваності експерименту; перевірку значущості оцінок коефіцієнтів b_i лінійної моделі об'єкта; перевірку адекватності утвореної лінійної моделі:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + \cdots + b_n x_n$$

2) обчислюються добутки $b_i \Delta x_i$, де Δx_i — крок варіювання параметра при проведенні ПФЕ, і фактор, для якого цей добуток максимальний, береться як базовий

$$\max(b_i \Delta x_i) = b_\sigma \Delta x_\sigma$$

3) для базового фактора вибирають крок варіювання при крутому сходженні *p*, залишаючи старий крок або вводять дрібніший;

4) визначаються розміри p_i за рештою змінних процесу$x_j (j \neq i)$. Оскільки під час руху градієнтом варійовані параметри повинні змінюватися пропорційно коефіцієнтам $b_j = \frac{\Delta y}{\Delta x_j}$, які є компонентами вектора grad *y(x)* , то відповідні p_i знаходяться за формулою:

$$p_i = \frac{b_i \Delta x_i}{|b_\sigma \Delta x_\sigma|}$$

де p_i і Δx_i завжди додатні, а коефіцієнт b_i береться зі своїм знаком;

5) проводяться уявні досліди, які полягають у завбаченні значень виходу $y_{zav}, k(\vec{x}_k)$ у певних точках факторного простору. Для цього незалежні змінні лінійної моделі об'єкта змінюються з урахуванням таким чином, щоб зображуюча точка виконувала кроковий рух у напрямі вектора grad $(\vec{x}_k)$, займаючи послідовно положення: $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_k, \dots, \vec{x}_m$.

Очевидно, що j-та координата k-ї точки визначається так:

$$x_{k,j} = x_{1,j} + k_{p,j} j = 1,2, \dots, n.$$

Тоді

$$y_{zav}, k(\vec{x}_k) = b_0 + k \sum_{j=1}^{n} b_j p_j, k = 1,2, \dots, m.$$

Зробимо підстановку

$$y_{zav}, k(\vec{x}_k) = k y_{zav}, 1 - (k-1) b_{0,} k = 1,2, \dots, m.$$

6) уявні досліди продовжуються до тих пір, поки виконується нерівність

$$y_{zav}, k \leq (1 \dots 2) y_{max}$$

де $y_{\max}$ – максимально можливий вихід, який визначається з фізичних міркувань;

7) деякі з уявних дослідів (звичайно через кожні 2-3 уявних кроки) реалізуються на об'єкті для перевірки відповідності апроксимації об'єкта утвореним рівнянням (гіперплощиною). Спостережені значення y_{exp} порівнюються із завбаченими y_{zav};

8) точка $\vec{x}_m$, де в реальному досліді утворено максимальне значення виходу, береться за нову початкову точку, і етап крутого сходження, описаний вище, повторюється;

9) оскільки кожен етап крутого сходження наближає зображуючу точку до області екстремуму $y(\hat{x})$, де крутість поверхні відклику менша, то для кожного наступного етапу p береться рівним або меншим попереднього;

10) пошук припиняється, коли всі коефіцієнти $b_i (i = 1,2, \dots, n)$ лінійної моделі об'єкта виходять незначущими. Це свідчить про вихід в область екстремуму цільової функції.

Симплексний метод. Симплекс – це геометрична фігура, утворена P+1 точками в p-вимірному просторі, наприклад, трикутник у двомірному просторі; тетраедр, якщо p = 3 і т.д. Симплексний метод є послідовним, рух до оптимуму здійснюють пробним методом. Це протиставляє симплексний метод методу планування експерименту, в якому вся інформація отримується одночасно, а обчислення оптимуму є наступним етапом. Симплексний метод

введений в хімію Сплендлі. Першою його модифікацією було введення зважування даних у процесі обчислень, щоб швидше просуватися до оптимуму. У супермодифікованому симплексу намагаються обчислити найкраще урівноваження із допущення поліномінального зв'язку точок експериментів. Інше поліпшення полягає в обліку спостережених значень і їх використанні для подальшого прискорення наближення або ж в «нелінійному» просуванні до оптимуму. Найбільш частою проблемою симплексного методу є повільність сходження, тобто коли не вдається уточнити оптимум і відбувається виродження симплекса. Таким чином, експериментатор повинен вирішувати питання про припинення процедури наближення. При досягненні оптимуму неможливо уявити поверхню відгуку, тобто не завжди можливо дізнатися, які з факторів є значущими. Тому погодилися слідувати пошуку оптимуму симплексним методом на основі плану експериментаторів, який доповнює перший метод знанням ролі кожного фактора.

Метод планування експерименту. У цьому випадку слід апріорі постулювати модель, що враховує поверхню відгуку. З математичних міркувань необхідно використовувати лінійні моделі, що виглядає обмеженням можливостей методу. Це не зовсім вірно і досвід показує, що в більшості випадків можна звертатися до лінійних або моделям з внутрішньо властивою лінійністю. Вперше даний метод був запропонований Фішером в рамках його праць з аналізу дисперсії. На даний час здається кращим для виконання обчислень використовувати множинну лінійну регресію. Послідовність операцій цілком обумовлюється вибором моделі та методики обчислень. Множинна лінійна регресія способом найменших квадратів є добре відомим і широко описаним методом. Основний недолік його полягає в його чутливості до викривлень в точках. Однак головним підсумком цього методу є показ того, що точність обчислення коефіцієнтів обраної моделі у великій мірі залежить від способу організації дослідів, звідки випливає необхідність планування експерименту. Згідно обраної моделі - моделей першого ступеня, моделей з взаємодіями факторів, моделей другого ступеня або більше високих ступенів - буде змінюватися обраний план експериментів.

У даному прикладі обрана модель є поліномом другого ступеня такого вигляду:

$$Y = b_0 + b_i X_i + b_{ij} X_i X_j + b_{ij} X_j + C$$

Обраний план будується на основі рівномірних мереж Делерта. Він являє інтерес тим, що в деякому роді з'єднує симплексний метод з методом планування експериментів. Точки експериментів генеровані із сукупності симплексів, рівномірно розподілених в області експерименту. Якщо в результаті першої серії експериментів знаходять, що оптимум розташований в області експериментів, то можна «змістити» план експериментів, проробивши мінімум додаткових дослідів. Цей специфічний тип плану дозволяє напівпослідовне застосування методу планування експериментів.

Список рекомендованої літератури

1. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия. – 1984. – 168 с.
2. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир. – 1969. – 248 с.
3. Вершинин В. И., Перцев Н. В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. – Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. – 108 с.
4. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – М.: Химия, 2001. – 263 с.
5. Danzer K. Analytical Chemistry. Theoretical and Metrological Fundamentals. – Springer, 2007.
6. Гармаш А. В., Сорокина Н. М., Метрологические основы аналитической химии. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 52 с.
7. Ашмарин И. П., Васильев Н. Н., Амбросов В. А. Быстрые методы статистической обработки и планирование экспериментов. – Л.: Узд-во Ленинградского университета, 1971. – 79 с.

Питання для самоконтролю

1. Який зв'язок називається кореляційним?
2. Які існують види кореляційного зв'язку?
3. Що називається коефіцієнтом кореляції? Які його властивості?
4. Статистичні гіпотези якого змісту можна висувати до коефіцієнту кореляції?
5. Що називається коефіцієнтом детермінації? Які його переваги перед коефіцієнтом кореляції?
6. Що називається коефіцієнтом рангової кореляції Спірмена?
7. Яка основна мета регресійного аналізу?
8. Які є види регресії?
9. Які основні етапи визначення коефіцієнтів регресії за допомогою МНК?
10. Як провести оцінку значущості коефіцієнтів регресії та обчислити їх довірчий інтервал?
11. Які основні ідеї та задачі дисперсійного аналізу?
12. Які є основні етапи однофакторного дисперсійного аналізу?
13. Які є основні етапи двофакторного та багатофакторного дисперсійного аналізу?
14. В чому суть критерію Краскала-Уоліса як непараметричного аналога дисперсійного аналізу?
15. З якою метою використовується критерій Фрідмана?
16. Що таке експеримент та його види?
17. Що називається плануванням та оптимізацією?
18. Які існують параметри оптимізації?
19. В чому полягає суть оптимізації за Зайделем-Гауссом?
20. Які основні етапи планування повного факторного експерименту виду 2^k?
21. Як проводити оптимізацію методом крутого сходження?
22. В чому полягає суть оптимізації симплексним методом?

РОЗДІЛ V
ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ТА КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

§ 1. Якість хімічного аналізу. Ключові терміни, визначення та поняття

Те, що називається забезпеченням якості, включає всі дії, які вживаються для правильного планування хімічного аналізу. Приведемо офіційні визначення цього і ряду споріднених понять, які запропоновані Міжнародною організацією по стандартизації (ISO).

Забезпечення якості – всі плануючі і систематично здійснювані види діяльності в рамках системи якості, а також підтверджувані (якщо це потрібно) та необхідні для створення достатньої впевненості в тому, що об’єкт, продукт, процес чи служба будуть виконувати вимоги до якості.

Система якості – сукупність організаційної структури, методик, процесів і ресурсів, які необхідні для здійснення керівництва якості.

Якість – сукупність властивостей і характеристик об’єкта, продукту (чи служби), яка визначає здатність продукту (чи служби) задовольняти тим чи іншим потребам. Якість не приходить сама собою, а досягається тільки при проведенні великої кількості заздалегідь запланованих заходів.

Контроль якості – діяльність, яка включає проведення вимірювання, експертизи, випробувань чи оцінки однієї або декількох характеристик (з ціллю калібрування) об’єкта і порівняння отриманих результатів зі встановленими вимогами по кожній з цих характеристик.

Управління якістю – складова частина загального управлінського процесу, яка визначає і проводить в життя політику якості.

Політика якості – сукупність офіційно установлених керівництвом напрямків організаційної роботи, яка стосується якості.

Окремі етапи забезпечення і контролю якості роботи аналітика можна представити у вигляді кола. Коли на всіх етапах отримуються адекватні результати, то остаточна обробка даних та їх відповідне подання забезпечують обґрунтовану відповідь на початкове питання, яке поставлене споживачем. Якщо ж такої відповіді не отримано, аналітик і споживач можуть спільно уточнити задачу, для вирішення якої служить наступне «коло якості».

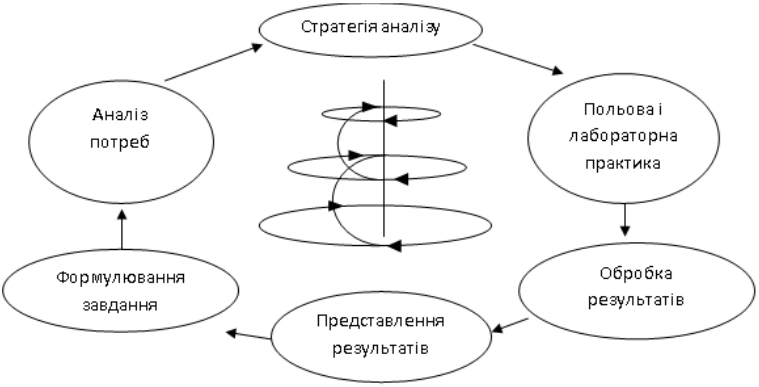


Рис. V. 1. Спіраль «забезпечення якості» - «контроль якості»

При цьому вірогідність вирішення задачі зростає з кожним наступним колом. Завжди, коли аналітик планує і виконує роботу, його головною ціллю повинна бути відповідь на початкове питання, яке поставлене споживачем. На рис. V. 1. представлені основні етапи того, що характеризує «підхід з точки зору якості». Система забезпечення якості покликана гарантувати, що прийняті всі необхідні міри з контролю якості, і тим самим, що весь «цикл якості» знаходиться під контролем. Якщо на заключній стадії з'ясовується, що задовільне рішення не може бути отримане із-за непередбачуваних обставин, то весь цикл слід повторити. При цьому в більшості випадків вдається підійти ближче до правильної відповіді за рахунок використання

інформації, яка отримана в результаті першої спроби. На рис. V. 1. це зображено у вигляді другого, меншого, кола «спіралі якості». В деяких найбільш складних ситуаціях для досягнення задовільних результатів потрібно повторення деякого такого кола. Але з економічних міркуваннь аналітик повинен прагнути до того, щоб їх було як можна менше. Це досягається тільки тісною співпрацею між споживачем і аналітиком як при плануванні роботи, так і в ході неї. Ця концепція загального забезпечення якості, що охоплює всі дії від постановки задачі до отримання рішення, знаходить серед аналітиків все більше розуміння. Можна зробити висновок, що роль аналітика зовсім не обмежується лабораторними вимірюваннями, але також вкрай важлива при постановці задачі і формулюванні висновків.

Вимоги споживачів до виробників відносно якості продукції і послуг вельми високі. Розробляються і потребують контролю безліч параметрів, які характеризують екологічну безпеку продукції і виробництв (відсутність токсичних речовин, можливість повної утилізації).

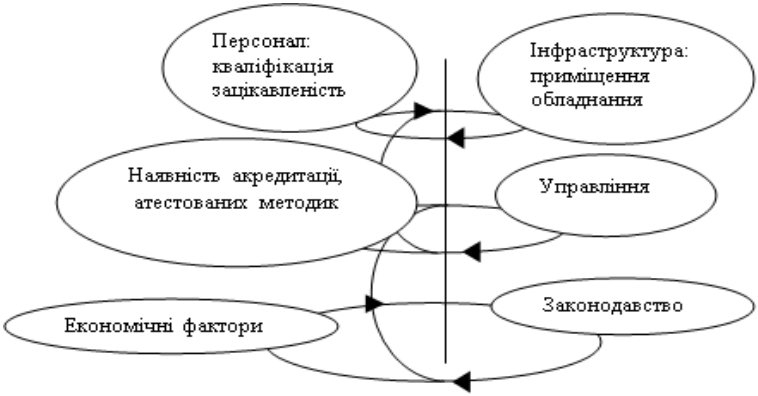


Рис. V. 2. Фактори, які впливають на «спіраль якості»

Можливості забезпечення та контролю якості залежать від ряду факторів, які слід враховувати при плануванні роботи. Серед них можуть бути внутрішні обмеження, зумовлені, зокрема, кваліфікацією персоналу, характером інфраструктури та

управління, необхідністю акредитації лабораторій, атестації методик. Можливі й обмеження, пов'язані з вимогами законодавства або економічними аспектами.

В лабораторії є безліч засобів для організації необхідної системи якості. Вони застосовуються на різних рівнях лабораторної структури, по відношенню до персоналу або в ході контролю якості аналітичної роботи як такої. Контроль якості повинен гарантувати, що необхідні вимоги будуть досягнуті. І саме аналітик є та людина, яка може розробити засоби забезпечення якості. На практиці для створення необхідної системи якості потрібне виконання ряду умов. На організацію і реалізацію цієї системи впливають різні об'єктивні і суб'єктивні чинники, представлені на рис. V. 2. Різні наявні в розпорядженні аналітика засоби для організації та втілення в життя системи якості ілюструє схема на рис. V. 3.

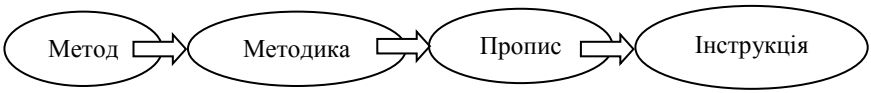
Рис. V. 3. Засоби, необхідні для організації «спіралі якості»

§ 2. Методика аналізу як засіб вимірювання

Будь-яка методика хімічного аналізу має своїм завданням вилучення інформації про речовину з використанням тих чи інших засобів вимірювань. Таким чином, методика аналізу є складною, багатостадійною вимірювальною процедурою. Саме на стадії вимірювання (і наступної обробки та інтерпретації результатів) яскраво проявляється глибока внутрішня єдність самих різних методів аналізу, а закономірності вимірювання хімічних величин мають фундаментальне значення для всіх розділів аналітичної хімії, складаючи, по суті, її філософський базис. Вивченням загальних питань, пов'язаних з вимірюванням, обробкою та інтерпретацією результатів хімічного аналізу, займається спеціальний розділ аналітичної хімії, що називається хімічною метрологією.

Методика аналізу – це послідовність дій, за допомогою яких аналітик одержує необхідну інформацію. Методика повинна бути повністю адаптована до поставленого завдання. Аналітик повинен вибрати відповідну методику і виявити всі можливі джерела похибок. Таке дослідження називається перевіркою (і нерідко атестацією) методики аналізу.

Ієрархію методологічних понять, пов’язаних з хімічним аналізом (табл. V. 1.), можна коротко представити наступним чином:



Таблиця V. 1

Ієрархія методологічних понять хімічного аналізу

Поняття	*Визначення*	*Приклад*
Метод	Фізичний принцип, використовуваний для отримання інформації про склад речовини	Спектрофотометрія
Методика	Конкретне застосування методу для вирішення певних аналітичних завдань	Методика визначення діоксиду сірки з парарозаніліном
Пропис	Письмові вказівки, необхідні для виконання методики	Стандартна методика випробувань Веста-Гаєка для визначення діоксиду сірки в атмосферному повітрі ASTM* D2914
Інструкція	Послідовність однозначних вказівок, яким без винятків необхідно слідувати для того, щоб результати аналізу були прийняті для вирішення даної задачі	Стандартна методика EPA визначення діоксиду сірки в атмосферному повітрі з парарозаніліном

*ASTM (American Society for Testing and Materials) — американська міжнародна добровільна організація, яка розробляє та видає стандарти для матеріалів, продуктів, систем і послуг.

Саме ці стадії аналітик в ході розробки кожної методики повинен виконати. Глибина опрацювання методики залежить від завдання, для вирішення якої методика призначається. При виконанні всіх цих етапів методика буде атестована. При цьому необхідно визначити всі її аналітичні характеристики, перераховані нижче. Поняття ***метод*** аналізу означає фізичний принцип, використовуваний для отримання інформації про склад речовини. Прикладом може служити метод спектрофотометрії, за допомогою якого концентрацію знаходять за величиною світлопоглинання відповідним чином підготовленого розчину проби. ***Методика*** включає в себе адаптацію методу (за допомогою необхідних хімічних операцій), щоб він став селективним по

відношенню до даного аналіту. ***Пропис*** являє собою письмові вказівки, необхідні для виконання методики. Саме тут починають діяти норми GLP (Good Laboratory Practice – Хороша лабораторна практика) – система норм, правил і вказівок, спрямованих на забезпечення узгодженості та достовірності результатів лабораторних досліджень. Нарешті, ***інструкція*** – це послідовність спеціальних приписів, яким необхідно слідувати без винятків, щоб результати аналізу можна було використовувати для певної мети – наприклад, для видання нормативних актів EPA (Управління з охорони навколишнього середовища США – діє з початку 1980-х років) або виконання тих чи інших правових дій. Така методика повинна бути атестована на правильність результатів при визначенні даного аналіту в даній матриці. У цьому випадку методика є стандартною.

Вибір методу (методики). Після того, як аналітик правильно усвідомив собі суть проблеми, він повинен вибрати відповідні метод і методику. Якщо подібні аналізи ніколи раніше не виконувалися, розробка методики зазвичай починається з вивчення наукової літератури. Важливу роль відіграє і практичний досвід самого аналітика та його колег в східних областях діяльності.

Можливості вибору методу і методики можуть бути обмежені доступністю необхідного обладнання та досвідом роботи персоналу. Ключовий етап методики – переведення зразка в форму, що забезпечує отримання правильних результатів і сумісні з вибраним способом вимірювання. Розробка методики включає в себе вибір окремих взаємно узгоджених операцій і розробку засобів контролю, що дозволяють переконатися, що при послідовному виконанні цих операцій вся методика в цілому дає надійні результати. Результати аналізу називаються ***достовірними***, якщо вони правильні і добре відтворювані. Хороша відтворюваність досягається шляхом мінімізації випадкових похибок, а правильність – шляхом усунення систематичних похибок.

Для правильного розуміння сутності перевірки методики аналізу необхідно згадати поняття ***випадкова похибка, систематична похибка, відтворюваність, збіжність, повторюваність та правильність,*** які детально розглянуті у II розділі цього підручнику. Методика, яка володіє правильністю і доброю відтворюваністю, називається ***точною***.

2.1. Класифікація методів аналізу

З точки зору специфіки процедури градуювання методи аналізу діляться на три класи. Під градуюванням розуміється набір операцій, що проводяться в певних умовах і покликані встановити відповідність між показаннями вимірювального приладу або вимірювальної системи і відповідними їм відомими значеннями вимірюваного параметра.

Розрахункові (абсолютні) методи – це методи, в яких кінцевий результат знаходять з результатів вимірювань (таких величин, як маса зразка, об'єм розчину титранту, маса осаду), отриманих в процесі аналізу, шляхом обчислень, заснованих на фундаментальних фізичних або хімічних законах. При використанні розрахункових методів від аналітика потрібно лише виміряти всі величини, необхідні для отримання кінцевого результату, провести необхідні розрахунки і оцінити похибки даних. Прикладами розрахункових методів хімічного аналізу є титриметричний, гравіметричний і кулонометричний методи.

Відносні методи – це методи, засновані на порівнянні результатів вимірювань для аналізованого зразка і серії зразків порівняння відомого складу при використанні системи визначення, для якої залежність аналітичного сигналу від вмісту (в ідеальному випадку лінійна) у відповідному робочому діапазоні визначається експериментально і яку не потрібно розраховувати теоретично.

Для ***відносних методів*** передбачається, що відмінності у валовому складі проби і зразків порівняння надають малий (у порівнянні з похибками вимірювань) вплив на величину

аналітичного сигналу. Тому їх використання часто вимагає попередньої пробопідготовки з метою усунення ефектів, які заважають. Прикладами відносних методів можуть служити більшість сучасних спектроскопічних та хроматографічних методів.

Порівняльні методи – це методи, які основані на порівнянні сигналів для аналізованого зразка і серії зразків порівняння при використанні системи визначення, чутливої не тільки до вмісту компонента, що визначається, але і до відмінностей в складі матриці. У цьому випадку неврахування будь-яких відмінностей у складах матриць призводить до помилкових результатів. Тому для градуювання слід використовувати зразки порівняння (у тому числі стандартні зразки), склад матриці яких відомий і близький до складу матриці проби. Такі методи досить експресні і часто використовуються для контролю виробничих процесів (наприклад, рентгенофлуоресцентний метод аналізу з хвильовою дисперсією – в металургії, виробництві керамічних і порошкових матеріалів) і для визначення фізичних параметрів (в'язкості, розподілу часток за розмірами та ін.).

Розглянуті три категорії методів розрізняються з точки зору способів знаходження концентрації компонента, що визначається, тобто характеру зв'язку між сигналами проби і сигналами зразків порівняння. Для розрахункових (абсолютних) і відносних методів цей зв'язок встановлюється за допомогою зразків порівняння, приготованих на основі відомої кількості чистої речовини стехіометричного складу (за умови суворого контролю всіх етапів методики), а для порівняльних методів - за допомогою зразків порівняння (стандартних зразків) із відомим складом матриці, для яких вміст компоненту, що визначається, надійно встановлено. Такий зв'язок, встановлений в результаті безперервного ланцюжка дій з використанням стандартних вимірювальних процедур, називається ***простежуваністю***.

Хімічні вимірювання зазвичай супроводжуються руйнуванням зразка, зважаючи на необхідність його переведення в інший фізичний стан. Перетворення, що відбувається зі зразком в ході аналізу, не повинно вплинути на його результати. Можливість простежити весь хід процесу крок за кроком називається простежуваністю.

Головне завдання перевірки методики полягає в стеженні за поведінкою зразка порівняння (стандартного зразка) на всьому протязі аналізу. ***Простежуваність*** – це можливість документально простежити всю історію, місцезнаходження деякого об'єкта або характер застосовуваних дій. Стосовно до хімічного аналізу це означає, що всі стадії методики необхідно виконувати і документувати таким чином, щоб мати можливість отримувати всю необхідну інформацію без спотворень. Іншими словами, всі етапи методики повинні бути пов'язані в єдиний ланцюг, протягом якого (а не тільки на заключній стадії вимірювання) слід застосовувати процедури порівняння з використанням відповідних вимірювальних стандартів, як правило, міжнародних або національних. Ними служать, зокрема, основні одиниці СІ, фундаментальні константи, стандартні зразки. Зв'язок результатів вимірювання з цими стандартами має бути чітко відображено.

Отже, залежно від типу використовуваного методу аналізу та характеристики, що визначається, для демонстрації зв'язку між сигналом приладу, вимірюваним на заключній стадії, і складом зразка, до якого він належить, необхідно використовувати різні засоби. У загальному випадку якість методики аналізу описується за допомогою аналітичних характеристик, що відносяться до двох груп.

Основні характеристики:

- відтворюваність (збіжність і відтворюваність у вузькому сенсі);
- правильність;
- чутливість.

Вторинні характеристики:

- селективність;

- діапазон лінійності сигналу (робочий діапазон);
- стійкість.

Селективність методики покликана гарантувати, що величина сигналу дійсно визначається саме вмістом цікавої нас речовини. При недостатній селективності будь-які сторонні компоненти впливають на величину сигналу, як, наприклад, в хроматографічному аналізі з використанням неселективних детекторів (полум'яно-іонізаційного, електронозахоплюючого).

Чутливість – головний обмежуючий фактор при визначенні слідових кількостей. Очевидно, що будь-яка методика повинна бути досить чутливою для визначення компонента у відповідному концентраційному діапазоні. Якщо чутливість вимірювального пристрою виявляється недостатньою, аналітик може розпочати різні дії для її підвищення. При цьому, однак, необхідно змінити також вибір, спосіб оптимізації та перевірки інших стадій методики. Аналітик, зокрема, може:

- змінити спосіб реєстрації сигналу (розуміється, при наявності відповідної апаратури);
- збільшити розмір проби, відповідно змінити стадію пробопідготовки;
- ввести додаткову стадію концентрування компоненту, що визначається.

2.2. Перевірка методики

Суть перевірки методики аналізу зрозуміла з наступного визначення:

Перевірка методики аналізу – це процедура, що дозволяє продемонструвати, чи є результати достовірними і відтворюваними, а сама методика придатною для вирішення поставленого завдання. Для перевірки методики аналітик повинен встановити і усунути всі можливі джерела похибок. При цьому він повинен показати, що результати аналізу повністю простежувані по відношенню до використовуваних стандартів. Вирішення цього

завдання можливе тільки в рамках відповідних лабораторних структур за наявності підготовленого і зацікавленого персоналу та відповідного підтримуваного в робочому стані обладнання.

В хімічному аналізі величина, що цікавить аналітика (як правило, це вміст того чи іншого компонента), майже ніколи не виміряється безпосередньо (на відміну від вимірювань фізичних величин – маси, довжини, часу та ін.). Перед вимірюванням повинна бути відібрана представницька генеральна проба, аналітик повинен скоротити її до розмірів лабораторної проби і виділити з неї компонент, що визначається, або перетворити його у форму, сумісну з обраним способом реєстрації. Це означає, що може знадобитися зміна фізичного або хімічного стану проби. Цю зміну необхідно проводити під суворим контролем для забезпечення простежуваності процесу вимірювання по відношенню до використовуваних стандартів. Як вже було розглянуто у I розділі, будь-яка аналітична методика включає наступні стадії:

- відбір та зберігання представницької проби;
- пробопідготовку;
- безпосередньо визначення;
- розрахунки та представлення результатів.

У ряді методик одну або декілька стадій можна виключити, наприклад, видалення матриці в нейтронно-активаційному аналізі. Але в будь-якому випадку завдання полягає в послідовному перетворенні проби в той стан, який необхідно для вимірювання сигналу. При цьому склад зразка (спочатку – складний) все більш спрощується до тих пір, поки не забезпечується сумісність з системою реєстрації. Будь-яка дія на кожній із зазначених стадій є потенційним джерелом похибки (табл. V. 2), що робить внесок у загальну невизначеність результату. Аналітик повинен виявити і по можливості мінімізувати всі такі джерела похибок.

Таблиця V. 2

Можливі джерела похибок і способи їх усунення при визначенні слідів елементів в рослинних матеріалах

Етап методики	Джерело систематичної похибки	Знак	Спосіб усунення
А. Методи, які потребують руйнування об’єкта (деструктивні)			
Попередні операції	Зважування	+/-	Регулювання терезів
	Приготування розчинів, вимірювання об’єму	+/-	Використання калібрувальної мірної посуди, контроль температури
Вологість зразку	Адсорбція / десорбція води	+/-	Приведення до маси сухого зразку
Розкладання, окиснення	Випаровування	-	Для летючих елементів (As, Se,..)проводити операції у герметичній апаратурі
	Адсорбція / десорбція	+/-	Використання посудин із тугоплавкого скла, обробленого кислотами, або покритих пластиком
	Неповне розкладення	-	Використання кислот-окисників при підвищеному тиску; перевірка залишку на повноту розкладення
	Забруднення реактивами	+	Використання реактивів необхідної чистоти; контрольний дослід
	Забруднення, викликане посудом, апаратурою	+	Якщо можливо – промивання кислотами; при вмісту компоненту, що визначається менше 1 мкг/г – обробка паром; контрольний дослід
	Забруднення із атмосфери	+	Робота в «чистій кімнаті» або герметичному боксі; контрольний дослід
Пробо-підготовка, розділення, очистка, концентру-вання	Адсорбція, необоротне осадження	-	Контроль pH, додавання реагентів, що утворюють комплекси
	Забруднення	+	див. Розкладення, окиснення
	Неповнота реакції	-	Додавання надлишку реагенту; попередні теоретичні розрахунки
Градуювання		+/-	Зразки порівняння на основі чистих речовин стехіометричного складу, при необхідності контроль їх чистоти і стехіометричності; при можливості застосування різних

			способів градуювання; побудова і аналіз градуювальник графіків; співвідношення складу матриць зразків порівняння і проби; спосіб добавок
Б. Інструментальні активаційні методи			
Підрахунок числа імпульсів	Перекривання піків, внутрішнє опромінення	+/-	Розділення піків; вибір часу затухання; радіохімічний активаційний аналіз як альтернатива
	Високий фон	+/-	Перехід до радіохімічного активаційного аналізу
	Невідповідна геометрія джерела	+/-	Зразки порівняння і проба повинні бути в одній і тій же формі (ті та інші - у вигляді розчинів або порошків), в ідентичних посудинах, на однаковій відстані від детектора та ін.
Опромінен-ня	Самоекрануван-ня	+/-	Перевірка відсутності екранування в даному концентраційному діапазоні
	Зміна потоку нейтронів	+/-	Контроль інтенсивності опромінення
Градуюван-ня		+/-	Ті ж міри, що і для деструктивних методів; особлива увага до стабільності параметрів опромінення зразків порівняння

«+» завищений вміст; «-» занижений вміст.

Методика аналізу (відповідає «Польовій і лабораторній роботі» в спіралі «Забезпечення і контроль якості» на рис. V. 1) складається із різних етапів. Після відбору проби її розділяють на окремі порції, які, можливо, потребують попередньої хімічної і (або) фізичної обробки. В багатьох методиках необхідне видалення матриці, а потім, можливо, і виділення компоненту, що визначається у чистому виді. При перевірці кожної нової стадії аналітик повинен переконатися в тому, що висновки, отримані на попередній стадії, залишаються справедливими. Якщо це не так, він повинен повернутися назад і вибрати інші умови. Випадкові похибки можна оцінити й мінімізувати в ході внутрішньо-лабораторних досліджень. Для виявлення і усунення

систематичних похибок необхідні зовнішні засоби – наприклад, у формі стандартних зразків або міжлабораторного дослідження. Крім оцінки достовірності результатів, отриманих самим аналітиком, слід оцінити, як поведе себе методика в реальних умовах повсякденних аналізів в руках лаборантів і за наявності обмежень економічного порядку; іншими словами, аналітик повинен оцінити стійкість методики. ***Стійкість методики*** – це її відносна нечутливість до можливих незначних змін порядку її проведення, кваліфікації, реактивів і навколишніх умов. Як правило, стандартні методики описані досить детально, щоб їх перевірка не викликала труднощів. Стосовно до окремої лабораторії така перевірка зазвичай зводиться лише до оцінки відтворюваності, чутливості, стійкості і перевірки правильності. Для методики ж, розробленої самостійно, аналітик повинен сам виконати всю перевірку цілком. Для цього необхідно розбити всю методику на окремі етапи, подібні описаним вище, і довести, що всі можливі джерела систематичних похибок усунені, а також оцінити внесок кожної окремої стадії в загальну похибку.

Методику можна використовувати для повсякденних аналізів тільки в тому випадку, якщо вона досить стійка. Тобто на результати аналізу не впливають такі фактори, як:

- незначні зміни температури в ході пробопідготовки, старіння хроматографічних колонок (погіршує їх роздільну здатність), мінлива залишкова вологість зразків після висушування;
- заміна частин обладнання (апарату Сокслета, бомби для спалення);
- виконання аналізу іншим лаборантом;
- невеликі зміни в складі матриці, діапазоні концентрацій речовини, що визначається (зокрема, двох однакових зразків ґрунтів просто не буває);
- зміни параметрів навколишнього середовища – температури, вологості, атмосферного тиску.

Необхідно дослідити, якою мірою вплине на результати зміна всіх параметрів, які в ході розробки і перевірки методики підтримувались постійними. Для цього відповідні параметри, особливо критично важливі, слід варіювати. Потім необхідно оцінити стійкість методики в цілому, в тому числі і з точки зору виконання її різними лаборантами. Методика, занадто чутлива до змін параметрів, може виявитися непридатною. При розробці стандартної методики перевірка стійкості за допомогою міжлабораторних випробувань є необхідною стадією.

Контрольні точки

Після повної перевірки всіх стадій методики доцільно розробити процедуру контролю, що дозволяє швидко встановлювати джерело похибок, які можуть виникнути при її повсякденному використанні. У першу чергу слід контролювати ті параметри, які в ході перевірки виявилися критично важливими. В таблиці V.2 приведений приблизний перелік таких джерел стосовно до визначення слідів елементів в рослинних матеріалах. В ідеальному випадку система контролю повинна бути органічно вбудована в методику, а відповідні попередження – видаватися автоматично. Крім вказаних параметрів, можна контролювати чутливість визначення (по нахилу градуювальної прямої), ефективність хроматографічної системи (використовуючи дві речовини, які спеціально додаються до проби і зразків порівняння; вони ж можуть служити і внутрішніми стандартами). Результати контролю повинні бути включені в стандартну форму відліку про результати аналізу, щоб можна було швидко застосувати міри. У кожному конкретному випадку потрібна своя власна система контрольних точок. Деякі стандартні методики включають в себе таку систему контрольних точок. Все більше стандартів, розроблених для рішення складних аналітичних задач, містять критерії і характеристики, застосовувані для контролю різних етапів методик. Все більше стандартів, розроблених для рішення складних аналітичних задач, містять критерії і характеристики, застосовувані для контролю різних етапів методик.

Контрольні карти

Для повністю перевіреної методики існує можливість статистичного контролю її характеристик за допомогою контрольних карт. Подібні карти використовують при періодичному аналізі стандартних зразків для контролю їх показності, однорідності і стійкості в часі. Якщо якість роботи лабораторії стабільно висока, коливання одержуваних результатів обумовлені лише малими випадковими похибками і зазвичай невеликі. Тільки в цьому випадку методику можна вважати повністю перевіреною і використовувати статистичний контроль за допомогою контрольних карт. Такий контроль дозволяє встановити появу в ході аналізів нового джерела систематичних похибок, а також у ряді випадків стежити за відтворюваністю результатів (при виконанні паралельних вимірювань). Для цього аналітик періодично аналізує один і той же зразок і представляє результати графічно. Попередньо необхідно виконати серію паралельних визначень і оцінити середнє і стандартне відхилення, яке характеризує відтворюваність методики.

Для кожної методики, застосовуваної в лабораторії, потрібно безперервно вести карту контролю якості. На карту наносять результати аналізу стандартних зразків з відомим вмістом аналіту, які виконують кожен день (а ще краще – в ході аналізу кожної нової партії зразків). Стандартні зразки шифрують і випадковим чином розміщують серед проб. Якщо виміряна величина виходить за раніше встановлені межі (визначені стандартним відхиленням методики), необхідно з'ясувати, чи не містить результат систематичної похибки, наприклад, через забруднення реагентів або дрейфу показів приладу. В останньому випадку потрібно провести повторне градуювання. Для отримання інформації із контрольних карт вельми ефективно їх візуальне вивчення – часто вдається виявити закономірні зміни аналітичного процесу, який насилу визначається при статистичному аналізі. Однак в рутинній роботі зазвичай спираються на формальні

признаки, які вказують на вихід аналітичного процесу із під контролю.

2.3. Повірка методики

Повірка (валідація) методики – це процес, який покликаний документально доказати, що результати, отримані за допомогою методики, прийняті з точки зору їх використання.

В цілому повірка методики завжди захоплює два аспекти:

- суть *проблеми* і вимоги до даних;
- суть *методики* і її можливості.

Спочатку потрібно усвідомити суть задачі і необхідні вимоги, а потім вибрати методику, яка відповідає цим вимогам. Дуже бажано, щоб аналітик був залучений в процес постановки задачі, щоб гарантувати правильне формулювання вимог. Якщо вимоги, пред'явлені до результатів аналізу, не чітко сформульовані або нереалістичні, вартість аналізу може виявитися дуже високою через використання методики більш точної, чим це необхідно. Якщо ж методика менш точна, чим вимагається, результати можуть оказатися неадекватні поставленій задачі. Наприкінці, якщо точні характеристики методики невідомі, то невідома і цінність отриманих результатів. В ході розробки і повірки будь-якої методики на першому етапі встановлюється мінімум вимог, які представлені розумними як з точки зору загальних можливостей самої методики, так і передбаченою сферою її застосування. Наскільки правильною і відтворюваною повинна бути методика? Які приблизні концентрації передбачується визначити з її допомогою?

§ 3. Способи досягнення та перевірки правильності результатів аналізу

Результат будь-якого вимірювання містить деяку невизначеність. Це приводить до того, що результати паралельних вимірювань розподілені випадковим чином, наприклад, відповідно

закону нормального (гаусівського) розподілу. Експеримент можна і потрібно планувати таким чином, щоб зменшити цей розкид, але його не можна усунути повністю. Систематична похибка приводить до зміщення всіх результатів вимірювань в одному напрямку. Це може відбуватися, наприклад, внаслідок того, що аналітичні ваги неправильно відкалібровані і всі значення мас виявляються заниженими чи завищеними. Зі зразка може бути не повністю видалена волога – це також приводить до систематичних похибок. Отже, після оптимізації відтворюваності методики слідує оцінити її правильність.

Повторимось, що для перевірки правильності використовують наступні прийоми:

- варіювання величини проби;
- спосіб «введено – знайдено», коли до проби, яку аналізують додається точно відома кількість, визначуваного компоненту;
- аналіз зразку різними методами: метод, вибраний для порівняння, повинен бути незалежним (мати інший принцип) і давати завідомо правильні результати;
- аналіз стандартних зразків.

Аналітик повинен добре розуміти, що правильність оцінити неможливо, не вдаючись до порівняння з незалежними даними. Після того, як методика атестована, необхідно гарантувати, що вона дає правильні результати в процесі застосування. Для цього існує ***система забезпечення якості*** – комплекс заходів, покликаних забезпечити й документально підтвердити, що характеристики методики, як і раніше, відповідають необхідним вимогам. Ці заходи входять у згадуваний раніше блок забезпечення якості. У цілому цей блок включає письмову документацію, що стосується результатів атестації методики, наступних заходів і протоколи всіх дій, скоєних з пробами. У ньому передбачені численні заходи з контролю якості, засновані на результатах кількісних вимірів.

3.1. Порівняння з іншим методом

Для кожного метода характерні свої типові джерела похибок. Наприклад, для спектроскопічних методів елементного аналізу – ААС, ІЗП-АЕС, ІЗП-МС – джерелом похибки може бути операція кислотного розкладення (окислення) матриці зразка. Однак в інструментальному нейтронно-активаційному аналізі ця операція відсутня, тому цей метод можна використати для контролю методик, які включають розкладення проби, - наприклад ІЗП-АЕС. Якщо дані, отримані двома методами, добре узгоджуються, це може свідчити про правильність обох результатів. При цьому чим сильніше розрізняються між собою окремі стадії відповідних методик, тим більше підстав для такого висновку. Якщо ж методики на такій стадії схожі, то можна не помітити однакової систематичної похибки, яка обумовлена цією загальною стадією. Результати порівняння можна вважати достовірними тільки тоді, коли дані отримані за допомогою двох абсолютно різних методик під однаково строгим лабораторним контролем. Якщо кваліфікація лаборантів в області метода, використаного для порівняння, недостатня, то це може призвести до невірних висновків або навіть послужити джерелом додаткових похибок. Тому для перевірки правильності порівняльний аналіз двома методами важко провести силами однієї лабораторії; це робиться рідко. Ефективним засобом може послужити лише порівняння з даними іншої лабораторії – в тому числі і для довгочасного контролю характеристик методики, а також при постановці в лабораторії нового методу. В останньому випадку для заключної перевірки правильності необхідні або використання стандартних зразків, або міжлабораторний експеримент.

3.2. Порівняння з даними іншої лабораторії

Найпростіший спосіб покращення якості роботи лабораторії – участь в міжлабораторному експерименті.

Міжлабораторний експеримент – це дослідження, в ході якого в декількох лабораторіях аналізують один або декілька ідентичних однорідних зразків в певних умовах. Результати дослідження узагальнюються в єдиному звіті. Міжлабораторний експеримент складається із серії практичних робіт, в ході яких всі лабораторії, які приймають участь, повинні визначити один або декілька компонентів в одному і тому ж зразку, який приготовлений організаторами. По закінченні експерименту його результати надаються всім учасникам. Міжлабораторні експерименти проводять для різних цілей: оцінки характеристик методики (наприклад, для її наступної стандартизації), вивчення нової або важкої області хімічного аналізу, атестації стандартних зразків. Міжлабораторний експеримент організовується наступним чином. В декілька лабораторій одного профілю розсилають один чи декілька зразків порівняння або контрольних матеріалів, склад яких цим лабораторіям невідомий. Схема аналізу матеріалів (дизайн міжлабораторного експерименту) задається його організаторами. Для досягнення більшої об’єктивності організатори міжлабораторного експерименту часто вдаються до різних хитрощів: кодують контрольні матеріали; розсилають зразки з відомими тільки їм добавками, враховуючи їх при обробці даних; обмежують масу матеріалу та ін. Це особливо важливо для правильної оцінки внутрішньолабораторних похибок, без достовірного знання яких цінність міжлабораторного експерименту різко знижується. Зазначимо, що ***кодування зразків*** – найбільш розповсюджений прийом, який використовується в більшості міжлабораторних експериментів. Кожен екземпляр зразка порівняння, який направлений в лабораторію, кодується, причому спосіб кодування відомий тільки організаторам експерименту. Ефективність кодування знижується в тому випадку, коли у всі лабораторії розсилається невелике число зразків, які сильно відрізняються зовнішнім видом або концентрацією речовин, що визначаються.

Оцінка характеристик методики – це міжлабораторний експеримент, в ході якого кожна лабораторія аналізує серію ідентичних зразків за допомогою однієї і тієї ж методики за єдиною схемою. Результати використовуються для оцінки характеристик методики – в першу чергу внутрішньо- і міжлабораторної відтворюваності, а при необхідності та інших: систематичної похибки, чутливості, межі визначення, а також інших параметрів, які використовуються для внутрішньо-лабораторного контролю якості.

Дослідження з ціллю атестації зразка – це міжлабораторний експеримент, результатом якого являється дійсне (істинне) значення концентрації компоненту в досліджуваному зразку (чи інша його характеристика), що приводиться, як правило, з оцінкою його невизначеності.

Міжлабораторний експеримент по оцінці характеристик лабораторії дозволяє його учасникам оцінити характеристики своїх лабораторій шляхом порівняння власних результатів з результатами, отриманими іншими, можливо більш кваліфікованими, аналітиками. Часто різні учасники використовують різні методи. Це дозволяє виявити у власній методиці невідомі джерела систематичних похибок. Відповідним чином організований експеримент дозволяє продемонструвати правильність результатів, отриманих в лабораторії. Можливість цього залежить від трьох основних факторів:

- зацікавленості співробітників і організації самої лабораторії;
- зацікавленості інших учасників експерименту;
- організації експерименту в цілому.

Остання обставина найбільш важлива і потребує від організаторів широкої ерудиції в багатьох областях. Вони повинні показати свою здатність організувати експеримент так, щоб всі учасники були впевнені в тому, що отримують інформацію, яка їх цікавить. Основні вимоги до експериментів по оцінці

характеристик лабораторій в рівній мірі відносяться і до всіх інших видів міжлабораторних експериментів.

3.3. Зразки порівняння та стандартні зразки

Зразок порівняння – це однорідний матеріал чи речовина, одна або декілька характеристик якого встановлені достатньо надійно для того, щоб використати їх для градуювання, атестації методик, контролю вимірювальних процедур і визначення характеристик інших матеріалів. Найважливіша відмінна особливість зразків порівняння полягає в тому, що вміст речовин, що визначаються в них, відомий в межах деякої похибки.

Звичайні проби, заради дослідження яких і проводиться аналіз, нижче називаються рутинними пробами.

Рутинна проба – проба речовини, для визначення концентрації аналіту в якій виконується кількісний хімічний аналіз.

Зразки порівняння можна умовно розділити на зразки порівняння простого та складного складу. Під зразками порівняння простого складу розуміються індивідуальні чисті речовини, а також їх розчини. Зразки порівняння складного складу являються багатокомпонентними зразками, близькі за складом і властивостями до рутинних проб. Як правило, їх готують на основі речовин однієї природи з досліджуваними об’єктами, які піддаються певній обробці, яка залежить від властивостей цих речовин.

Стандартний зразок – це зразок порівняння, для якого одна або декілька характеристик засвідчені у відповідності з офіційною процедурою, про що мається відповідний документ (атестат). Процедура атестації забезпечує простежуваність зразка в одиницях СІ (застосовується до складу – в молях речовини), в яких виражена відповідна характеристика. Кожне атестоване значення супроводжується вказівкою невизначеності при вказаній довірливої вірогідності. Розробка стандартних зразків, особливо

стандартних зразків складного складу, являється областю високих технологій. Як правило, вартість розробки стандартного зразка дуже висока. Це обумовлює високі ціни на них, які, тим не менш, не покривають всіх затрат.

Класифікація стандартних зразків. За допомогою стандартних зразків можна оцінити показники якості аналітичної лабораторії в будь-який момент часу. В цьому полягає велика перевага використання стандартних зразків перед постановкою міжлабораторного експерименту. Стандартні зразки відповідають всім вимогам точності на різних етапах перевірки методики. За своєю природою стандартні зразки розділяють на наступні різновиди:

- чисті речовини і їх розчини, які використовують для градуювання і (або) ідентифікації;
- матеріали з матрицею відомого складу, які використовують для градуювання в порівняльних методах аналізу.
- матеріали, матриці яких максимально точно відтворюють матрицю реального об’єкта, з посвідченим вмістом компонентів, що визначаються (використовуються при перевірці методик);
- матеріали, параметри яких визначаються стосовно до заданої аналітичної процедури, наприклад: вміст елемента у водній або кислотній витяжці чи в біологічно доступній формі, вміст пестицидів, які екстрагуються хлороформом; в цьому випадку атестоване значення находять відповідно з вибраною процедурою, яка виконується в строгих умовах, що контролюються.

Стандартні зразки перших двох типів представляють особливий інтерес, оскільки вони спеціально виготовляються і їх склад відомий повністю. При атестації чистих речовин зазвичай вказують максимально можливий вміст (в масових долях) різних домішок. Для зразків металів достатньо привести масові долі всіх елементів, що мають домішки, визначити які дозволяє чутливість доступних методів аналізу. Атестація неорганічних солей або оксидів більш складна, оскільки тут потребується визначити і

стехіометричність складу – зокрема, вміст кристалізаційної води. Визначення ж чистоти і стехіометричності органічних речовин – найскладніша задача, так як тут не завжди можливо навіть встановити природу всіх домішок. Для визначення домішок слід використовувати гібридні методи – такі, як хромато-масспектрометрія, яка включає в себе як розділення компонентів, так і детектування та ідентифікацію за їх масами. Стандартні розчини слідує готувати по наважці в лабораторіях, які мають підготовлений і спеціально навчений персонал. При цьому слідує застосувати метрологічно-атестовані методики зважування і контролювати чистоту і стехіометричність вихідних речовин. Приготовлення матеріалів заданого складу (матеріалів, сплавів, порошкоподібних оксидів і імітаторів руд, зразків цементу, наприклад, для рентгенофлуоресцентного аналізу з хвильовою дисперсією) потребує спеціальних знань. Його можна здійснювати по наважкам металів та інших речовин відомої чистоти.

Для третього із розглянутих типу стандартних зразків склад матриці невідомий або відомий лише частково. В цьому випадку атестувати вміст компонентів можна лише за допомогою складних аналітичних процедур, точні характеристики яких гірші, чим для вимірювання маси.

До останнього типу відносяться зразки, параметри яких атестуються відповідно з певною аналітичною процедурою. Ця процедура може представляти собою як деяку методику в цілому (зокрема, це може бути стандартна методика), так і її окремий етап. В останньому випадку параметр, що атестується, характеризує вміст деякої фракції компоненту, що визначається, який володіє певною властивістю, наприклад, заданим вмістом елементів або сполук в рухомій фракції ґрунтів чи відкладень.

Базовою вимогою, що пред’являється до стандартного зразка, є вимога до загально допустимої похибки, з якою відома концентрація речовини, що визначається в ній. Ця похибка може бути різною для різних речовин, що визначаються. Згідно законів метрології, загальна допустима похибка стандартного зразка

повинна бути мала порівняно з похибками аналітичної методики, для контролю або градуювання якої призначений стандартний зразок.

§ 4. Правові аспекти забезпечення та контролю якості результатів аналізу

Хімічний аналіз відіграє все зростаючу роль в механізмі прийняття рішень на офіційному, законодавчому і приватному рівнях. Тому всіма, кому потрібні результати аналізів – в тому числі і на політичному, і на комерційному рівні, – давно визнано, що якість наданих результатів необхідно гарантувати. Ряд випадків з драматичними наслідками, які мають місце у фармацевтичній промисловості і викликаних незадовільною достовірністю або поганою простежуваністю результатів аналізу, заставив владу прийняти міри до організації відповідної контролюючої системи. Вперше суворі міжнародні правила контролю якості виконання аналізів (такі, як GLP – «Хороша лабораторна практика») були введені у фармацевтичній промисловості і на виробництві токсичних речовин (а поступово і в інших галузях хімічної промисловості). В більшості розвинутих країнах (в деяких, як, наприклад, Австралії, дуже давно) по відношенню до аналітичних лабораторій були введені так названі системи акредитації. Зараз спостерігається тенденція об’єднання вимог стандартів EN 45000-ISO/IEC і GLP в єдиний всесвітньо застосовуваний стандарт, який супроводжується загальними керівними вказівками, обов’язковими для всіх лабораторій. Це дозволить спростити систему оцінки лабораторій і в деяких випадках уникнути повторного аудита.

4.1. Електронна документація лабораторій

В лабораторії більшість операцій виконується за допомогою комп’ютерів, починаючи від введення коду проби до складення підсумкового звіту. Традиційний спосіб складення документації для

перевірок чи інших офіційних дій полягав в роздрукуванні паперових копій всіх документів, які потім підписували, представляли у відповідні організації і зберігали. Однак ця процедура займає багато часу, потребує місця для зберігання паперів, та й просто зводить нанівець переваги використання комп'ютерів. Набагато ефективніше було би зберігати і підписувати документи безпосередньо в електронному виді. Це забезпечувало би більш швидкий доступ до них, можливість пошуку по базам даних і одночасного вивчення даних із декількох джерел, щоб виявити в них загальні закономірності або тенденції.

Для ведення електронної документації на комп'ютері встановлюється електронна система контролю за повнотою даних, операціями їх зберігання, відновлення і архівування, а також використанням електронних підписів. Ця система повинна бути перевірена; вона повинна здійснювати свою роботу на протязі всього періоду роботи програмного забезпечення. При зміні або оновленні робочих програм необхідно забезпечити сумісність колишніх даних з новою версією. Серйозною проблемою є те, що форма баз даних, які зберігаються в електронних документах, часто є динамічною, тому що їх вміст змінюється всякий раз при оновленні інформації. Гірше того, дані можна змінити або знищити, не залишивши ніяких слідів від первісної інформації. Тому доступ до системи повинні мати тільки користувачі, які мають на це право. Необхідні періодичні перевірки операційної системи. Система контролю повинна забезпечити реєстрацію дати і часу кожної дії з даними. Якщо в базі даних проводяться зміни, система фіксує, хто зробив ці зміни, коли, що представляють собою минулі і нові дані і через яку причину дані були змінені.

4.2. Оцінка кваліфікації лабораторій

Точне визначення поняття «хороша лабораторна практика» (GLP) залежить від того, хто і з якою ціллю дає це визначення. В широкому сенсі слова GLP включають в себе всі питання,

пов’язані із загальною організацією роботи лабораторії, керуванням, персоналом, можливостями лабораторії, її обладнанням, виконуючими операціями, повіркою методик, забезпеченням якості роботи і веденням документації. Ціль всіх цих заходів – засвідчити, що кожний етап аналізу виконується правильно. Конкретні аспекти досягнення цієї цілі можуть бути різними для різних лабораторій. Норми «хорошої лабораторної практики» розроблені всесвітніми організаціями, такими як Організація по економічній співпраці та розвитку (OECP) або Міжнародна організація по стандартизації (ISO). Національні урядові організації прийняли ці норми для своїх потреб в якості правил, яким повинні слідувати всі лабораторії, які виконують аналізи законодавчо регламентованих речовин. Прикладами можуть служити фармацевтичні рецептури, харчові продукти і забруднювачі навколишнього середовища. GLP забезпечує правильність результатів, та її можна визначити як «зведення правил, робочих прописів і практичних рекомендацій, які встановлює дана організація та які являються обов’язковими для забезпечення якості та правильності результатів аналізів, які виконуються в лабораторії». Норми GLP завжди містять два розділи: стандартні робочі процедури і блок забезпечення якості. Розділ «Стандартні робочі процедури» містить детальний опис всіх видів діяльності, які виконуються в лабораторії. Наприклад, процедури доставки проб, пробопідготовки, виконання аналізів, підтримання роботи обладнання, зберігання документації та ін. В лабораторії повинні бути прописи стандартних робочих процедур для кожної використовуваної методики. Детальний опис методик аналізу різних проб доводяться до кожного аналітика і лаборанта. Всі співробітники повинні слідувати цим приписам. Як правило, в таких прописах методики описуються більш детально, чим в наукових публікаціях, які присвячені розробці методики. Висококваліфіковані хіміки-аналітики можуть і не потребувати більш детальних вказівок, але рівень підготовки і досвід роботи персоналу може бути різним в різних лабораторіях.

Зміст блоку забезпечення якості, як правило, позбавлений специфіки, відповідно даної лабораторії. Він створюється відповідно інтересів керівництва організації, до якої лабораторія належить. Цей блок покликаний гарантувати впровадження заходів забезпечення якості та їх безперервне використання. Правила, які складають блок забезпечення якості, покликані гарантувати, що лабораторія дотримується «хорошої лабораторної практики». Кожен, хто працює в лабораторії, повинен виконувати ці правила.

4.3. Атестація персоналу

Перший офіційний документ, який отримує будь-який хімік, – це диплом про закінчення навчального закладу. Після цього аналітик повинен підтримувати і підвищувати свій професійний рівень шляхом регулярного читання наукової літератури, участі в наукових заходах, а також в силу необхідності у внутрішньо-лабораторній кваліфікаційній атестації. Участь в міжлабораторних експериментах відкриває додаткові можливості оцінити свій рівень і виявити необхідність додаткового навчання. Для підвищення своєї кваліфікації аналітик повинен використовувати будь-які засоби в межах лабораторії: освоювати нові пристрої і методи, вчитися визначати нові аналітичні параметри, опановувати нові сфери аналізу. Акредитація лабораторій, зокрема, потребує, щоб в лабораторії була передбачена і реалізована програма безперервного підвищення кваліфікації співробітників.

Тільки по закінченню ВНЗ і отриманню вченої степені хімік може розраховувати на визнання з боку керівництва. Не всі офіційні структури, які займаються післядипломною освітою, видають документи загальноприйнятого зразка, але майже у всіх західних країнах хімічні суспільства організовують програми безперервного післядипломного навчання і видають свідоцтва про участь в них; ряд університетів проводить курси по вивченню і

викладанню окремих розділів аналітичної хімії. Декілька років назад у Великобританії Королівське хімічне суспільство заснувало Регістр «просунутих» хіміків-аналітиків. В нього можуть бути внесені тільки члени суспільства при виконанні ряду вимог – зокрема, наявність трьох письмових рекомендацій. Подібні регістри ведуть і інші хімічні суспільства (наприклад, суспільство медичної хімії), а Федерація європейських хімічних суспільств заснувала звання «європейський хімік». В рамках загальних вимог до акредитації лабораторій європейський стандарт EN ISO/IEC 17024 передбачає критерії для органів, які займаються атестацією персоналу. Ці атестаційні вимоги стосуються не тільки хіміків-аналітиків, але і керуючих працівників, а також співробітників служби забезпечення якості.

4.4. Стандартизація та сертифікація

Офіційні стандарти (нормативи) призначені для встановлення і підтримання вимог до якості продукції, а також для покращення порівнянності результатів аналізів. Вони також являються першим етапом на шляху законодавчого закріплення цих вимог. В нормативних документах як законодавчого, так і комерційного рівня часто зустрічаються посилання на стандарти як підстава для застосування тих чи інших вимог. В аналітичній хімії офіційні стандарти доказали свою важливість у багатьох сферах, таких як стратегія і методика пробовідбору, визначення ряду узагальнюючих параметрів (загальний склад органічного вуглецю або органічних галогенів, різні фракції органічних речовин і їх вимірювання).

В ряді інших областей аналітичної хімії аналітики часто стикаються з незручностями, пов’язаними з відсутністю офіційних стандартів. Положення посилюється тим, що більшість стандартних методик до теперішнього часу застаріли, однак залишаються обов’язковими, оскільки законодавство давно не змінювалось. Таким чином, не дивлячись на появу методик більш

високої якості, аналітик змушений користуватися старими, зважаючи на вимоги закону. З подібними ситуаціями часто стикаються при аналізі медичної, харчової продукції і при контролі навколишнього середовища.

Застосування стандартної методики не гарантує відсутність похибок. В ході експериментів, які знаходяться під заступництвом BCR (Центральне розвідувальне бюро) спостерігалися значні розбіжності в результатах лабораторій, які використовують одні і ті ж стандартні методики. Причиною можуть бути систематичні похибки, неналежне виконання методики оператором, а також неоднозначність в формулюваннях самих стандартів. Крім того, стандартні методики часто розроблюють висококваліфіковані аналітики, які можуть забути про необхідність адаптувати методику до повсякденних вимірювань, які виконуються менш кваліфікаційним персоналом. Формулювання стандартів також часто належать хімікам вищої кваліфікації, тому немає гарантії, що вони будуть зрозумілі будь-якому, хто побажає застосувати цю методику. Таким чином, кожну методику, яка підлягає стандартизації, слідує обов’язково перевірити на стійкість.

Органи стандартизації признали важливість стандартних методик для досягнення прогресу в хімічному аналізі, а також труднощі, пов’язані із застосування стандартів. В новітніх стандартах вказуються лише загальні принципи виконання методики, а конкретні вимоги до точності і інших аналітичних характеристик залишені на розгляд спеціальних стандартів. Крім всього іншого, такі спеціальні стандарти покликані продемонструвати, що відповідні аналітичні характеристики реально досяжні (наприклад, при аналізі стандартних зразків).

Список рекомендованої літератури

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 томах: Пер. с англ. / Под ред. Кельнера Р., Мерме Ж.-М., Отто М.,

Видимера М. – М.: Мир. – 2004. – т. 1 – 608 с.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 томах. / Кристиан Г.: пер. с англ. – М.: Бином, 2009. – т. 1 – 623 с.
3. Danzer K. Analytical Chemistry. Theoretical and Metrological Fundamentals. – Springer, 2007.
4. Жебентяев А. И., Жерносек А. К., Талуть И. Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. Пособие. – Минск: Новое звание, 2011. – 542 с.
5. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – М.: Химия, 2001. – 263 с.
6. Гармаш А. В., Сорокина Н. М., Метрологические основы аналитической химии. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 52 с.
7. Harvey D. Modern analytical chemistry. – Boston: Mc Graw Hill, 2000. – 798 p.
8. Шаевич А. Б. Аналитическая служба как система. – М.: Химия, 1981. – 264 с.

Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення поняттям «якість» та «забезпечення якості».
2. Що таке система контролю якості?
3. Що таке управління якістю та політика якості?
4. Дайте визначення поняттю «спіраль якості». Які фактори впливають на неї?
5. Які засоби необхідні для організації спіралі якості?
6. Дайте визначення поняттям: метод, методика, пропис, інструкція. В якій ієрархічній послідовності вони розташовані?
7. Яким чином можна класифікувати методи хімічного аналізу?
8. Що називається простежуваністю?
9. Які існують основні та вторинні характеристики

методики?

10. Що називається перевіркою методики?

11. Дайте визначення поняттям «контрольні точки» та «контрольні карти». Для чого їх використовують?

12. Що називається повіркою методики?

13. Дайте визначення поняттям «зразок порівняння» та «стандартний зразок». Яка між ними існує різниця?

14. Яким чином можна класифікувати стандартні зразки?

15. Які переваги використання електронної документації?

16. В чому суть атестації персоналу?

17. Що називається стандартизацією та сертифікацією?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Наука про вимірювання, способи досягнення одноманітності і необхідної точності одиниць вимірювання – це…

А. Математика
В. Метрологія
Б. Аналітична хімія
Г. Фізика

2. Наука про визначення хімічного складу речовини, їх будови, а також про методи та засоби хімічного аналізу - це

А. Аналітична хімія
В. Хімічна метрологія
Б. Фізична хімія
Г. Колоїдна хімія

3. Вимірювальною величиною може бути:

А. Параметри фізичної величини
В. Залежності між фізичними еличинами
Б. Модель вимірювальної величини
Г. Конкретна фізична величина

4. Розділ метрології, який займається забезпеченням єдності вимірювань в кількісному хімічному аналізі називається…

А. Хімічною метрологією
В. Кореляційним аналізом
Б. Аналітичною хімією
Г. Дисперсійним аналізом

5. Процес взаємодії досліджуваної речовини із зовнішнім джерелом збудження, що супроводжується поглинанням або виділенням характеристичних порцій - квантів енергії і відповідних їм аналітичних сигналів називається…

А. Інформаційним процесом
В. Вимірюванням
Б. Аналітичним процесом
Г. Експериментом

6. Значення яких параметрів вимірюваного сигналу можуть лише після перетворення впливати на результат:

А. Цифрових
В. Інформативних
Б. Не інформативних
Г. Базових

7. У чому полягає специфіка хімічного аналізу як метрологічної процедури?

А. У вимірюванні одночасно не однієї, а декілька кількостей – вмісту різнорідних компонентів

Б. У вимірюванні одночасно не однієї, а декілька кількостей – вмісту однорідних компонентів

В. У визначенні якісної властивості об'єкта, що має певний кількісний зміст

Г. У багатостадійнсоті – власне вимірюванню передує кілька етапів, які можуть бути джерелами похибок

8. Від чого залежить величина аналітичного сигналу визначуваного компоненту проби?

А. Від концентрації

Б. Від пристрою, на якому вимірюється

В. Є сталою величиною

Г. Від географічного розташування лабораторії

9. Залежність аналітичного сигналу від абсолютного вмісту або концентрації визначуваного компоненту називається

А. Калібрувальною

Б. Градуювальною

В. Ідеальною

Г. Нормальною

10. Властивість об'єкта, що має певний кількісний зміст

А. Градуювальна залежність

Б. Аналітичний сигнал

В. Інформаційний процес

Г. Фізична величина

11. Екстенсивна фізична величина, функціонально і однозначно пов'язана з шуканим вмістом визначуваного компонента – це…

А. Полярографічна крива

Б. Аналітична форма

В. Градуювальна залежність

Г. Аналітичний сигнал

12. Наближена оцінка розміру величини – це…

А. Значення величини

Б. Аналітичний процес

В. Результат вимірювання

Г. Фізична величина

13. Твердження про вид або властивості розподілу спостережуваних в експерименті випадкових величин називають…

А. Статистичною гіпотезою

Б. Науковою гіпотезою

В. Теоремою

Г. Аксіомою

14. Відхилення вірної нуль-гіпотези і прийняття альтернативної є помилкою…

А. Першого роду
В. Випадковою
Б. Другого роду
Г. Грубою

15. Для перевірки гіпотези про нормальність розподілу результатів можна використати:

А. Критерій Колмогорова
В. Критерій Пагурової
Б. Показники асиметрії та ексцесу
Г. Критерій Пірсона

16. Виявлення та відхилення грубих похибок проводять за допомогою…

А. Критерію Ст'юдента
В. Q-тесту Діксона
Б. Критерію Граббса
Г. Критерію Смирнова

17. Який (або які) з наведених статистичних критерій **НЕ** використовують для порівняння дисперсій:

А. Критерій Фішера
В. Критерій Вілкоксона-Манна-Уітні
Б. Критерій Смирнова
Г. Критерії Бартлета та Кохрена

18. Вимірювальний сигнал - це

А. Інформація про значення вимірюваних величин
В. Матеріальний носій вимірювальної інформації, який характеризується одним чи декількома параметрами
Б. Параметр, що містить інформацію про значення вимірюваної величини
Г. Якісна властивість об'єкта, яка певний кількісний вміст

19. Математична формула, що зв'язує визначувану концентрацію компоненту з аналітичним сигналом - це

А. Інтеграл Клаузіуса
В. Градуювальна залежність
Б. Аналітичний форма
Г. Калібрувальна залежність

20. Що є вимірювальною величиною в хімічному аналізі?

А. Вплив компонентів
В. Хімічні частинки
Б. Аналітичний сигнал
Г. Аналітичний процес

21. Які з наведених величин можуть бути використані в якості аналітичного сигналу?

А. Маса осаду
В. Об’єм титранту
Б. Молярна маса речовини
Г. Коефіцієнт дифузії

22. Частина площі, яка являє собою ймовірність знаходження результатів у заданих межах називається…

А. Арифметичною ймовірністю
В. Розподіл Ст'юдента
Б. Довірчою ймовірністю
Г. Нормальним розподілом

23. Вибіркова сукупність - це

А. Загальноприйнятий метод
В. Частина об’єктів з генеральної сукупності
Б. Всі об’єкти дослідження
Г. Теж саме, що і генеральна сукупність

24. Близькість результатів аналізу однієї і тієї ж проби, за єдиною методикою, з застосуванням різних екземплярів устаткування називається…

А. Правильністю
В. Відтворюваністю
Б. Презиційністю
Г. Збіжністю

25. Похибки, які пропорційні добутку певного коефіцієнта і значення вимірюваної величини – це…

А. Нелінійні
В. Мультиплікативні
Б. Змінні
Г. Систематичні

26. Індивідуальна помилка – це…

А. Методологічна помилка
В. Невідомий фактор
Б. Об’єктивний фактор
Г. Особистий фактор

27. Прийом, при якому аналітичне визначення проводять щодо деякого іншого об'єкту, а результат аналізу визначають за різницею, так що систематичні помилки вимірювання взаємно віднімаються називається

А. Релятивізація
В. Рандомізація
Б. Деформація
Г. Кореляція

28. Який метод виявлення систематичних похибок ґрунтується на використанні серії проб різної маси/об'єму?

А. Метод варіювання розміру проби

Б. Спосіб стандартних добавок

В. Метод введено-знайдено

Г. Аналіз стандартних зразків

29. Чому дорівнює ймовірність того, що випадкова величина матиме будь-яке значення за всією шириною інтервалу свого існування?

А. 0

Б. [*a, b*]

В. 2

Г. 1

30. Формула для обчислення дисперсії вибіркової сукупності $\boldsymbol{S^2}$ об'ємом $\boldsymbol{n}$ має вигляд:

А. $S^2 = \int_{-\infty}^{\infty}[x - M(x)]^2 \varphi(x)dx$

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

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

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

31. Вибіркове середнє обчислюють за формулою:

А. $\sigma^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2$

Б. $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + ...x_n}{n} = \frac{1}{n}$

В. $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + ...x_n}{n} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$

Г. $\bar{x} = \frac{x_1 - x_2 - ...x_n}{n}$

32. Похибки, які викликані причинами, джерело котрих відоме, або причини яких можна встановити при детальному розгляді процедури хімічного аналізу – це…

А. Систематичні

Б. Відносні

В. Абсолютні

Г. Випадкові

33. Що є типовим прикладом промаху?

А. Невірно визначена концентрація

Б. Відбір аліквоти піпеткою, яка градуйована в обох перетинах

В. Випадкова похибка

Г. Похибка приладу

34. Відсутність яких похибок забезпечує правильність результату?

А. Відносних
В. Систематичних
Б. Додатних
Г. Постійних

35. Що є джерелом випадкових похибок?

А. Невизначеність результатів
В. Зсув результатів
Б. Неправильне вимірювання
Г. Погрішності в виконанні

36. Ступінь близькості один до одного незалежних результатів аналізу, отриманих у конкретних регламентованих умовах – це…

А. Відтворюваність
В. Збіжність
Б. Прецизійність
Г. Правильність

37. Прогресуючі похибки інакше називають…

А. Регулярними
В. Змінними
Б. Дрейфами
Г. Мультиплікативними

38. Похибки, які не залежать від значення вимірюваної величини, але алгебраїчно додаються до її значення називається

А. Адитивними
В. Суб’єктивними
Б. Мультиплікативними
Г. Об’єктивними

39. На чому заснована рандомізація похибок?

А. Випадкова погрішність набуває явища систематичності
В. Систематична погрішність одиничного явища набуває випадкового характеру
Б. На принципі корекції фону
Г. На принципі віднімання фону

40. За способом обчислення похибки поділяються на:

А. Пропорційні
В. Відносні
Б. Постійні
Г. Абсолютні

41. За якими ознаками класифікують систематичні похибки?

А. Вплив на вимірювальну величину
В. Природа виникнення
Б. Режим вимірювання
Г. Правильність результатів

42. Яким чином проявляються систематичні похибки?

А. Як сума результатів одиничних вимірювань

Б. Як сума середнього та істинного значень

В. Як розкид даних навколо середнього

Г. У розбіжності між середнім та істинним значеннями

43. Похибки, які нелінійно пов'язані зі значенням вимірюваної величини, називаються

А. Адитивними

Б. Відносними

В. Мультиплікативноми

Г. Нелінійними

44. Крива нормального розподілу називається…

А. Кривою Ст'юдента

Б. Синусоїдою

В. Кривою Гаусса

Г. Гіперболою

45. На які типи поділяються функції розподілу?

А. Правильна

Б. Інтегральна

В. Диференційна

Г. Квадратична

46. Похибки в залежності від причин, які їх викликають, поділяють на:

А. Випадкові

Б. Промахи

В. Додатні

Г. Систематичні

47. На підставі чого знаходять числові характеристики непевності типу А?

А. Спектральних даних

Б. Апріорних знань

В. Статистичного опрацювання результатів

Г. Кривої Гауса

48. До найважливіших параметрів функції розподілу відносять:

А. Математичне сподівання

Б. Стандартне відхилення

В. Медіану

Г. Коефіцієнт Ст'юдента

49. Якими властивостями володіє математичне сподівання?

А. Математичним сподіванням суми сталої і випадкової величин є сума їх математичних сподівань

Б. Математичне сподівання завжди більше 0

В. Математичним сподіванням суми незалежних випадкових величин є сума їх математичних сподівань

Г. Математичним сподіванням сталої величини є сама стала величина

50. Статистичні гіпотези можна поділити на:

А. Вихідну та альтернативну
В. Вірну та невірну
Б. Їх не поділяють
Г. Першу та другу

51. До непараметричних критеріїв **НЕ** відноситься:

А. Критерій знаків
В. Критерій Пагурової
Б. Критерій Вілкоксона-Манна-Уітні
Г. Критерій Смирнова

52. Для порівняння двох дисперсій використовують

А. Критерій Фішера
В. Q-тест Діксона
Б. Критерій Пагурової
Г. Критерій Ст'юдента

53. Для порівняння середніх значень вибірок з неоднорідними дисперсіями можна використати

А. Критерій Пагурової
В. Тест Ст’юдента-Уелча
Б. Q-критерій
Г. Критерій Фішера

54. До параметричних критеріїв НЕ відносяться:

А. Критерій Смирнова
В. Критерій Фішера
Б. Критерії Бартлета та Кохрена
Г. Критерій Фрідмана

55. Який критерій використовують для порівняння дисперсій кількох вибірок (більше двох) однакового об’єму?

А. Критерій Фішера
В. Критерій Пагурової
Б. Критерій Кохрена
Г. Критерій Вілкоксона-Манна-Уітні

56. Критерій Пірсона використовують для:

А. Порівняння дисперсій
В. Порівняння середніх
Б. Виявлення грубих помилок
Г. Перевірки гіпотези про характер розподілу результатів аналізу

57. Критерій Граббса застосовують для:

А. Порівняння дисперсій
В. Виявлення грубих помилок
Б. Порівняння середніх
Г. Свій варіант

58. До параметричних критеріїв слід віднести:

А. Критерій Пагурової
В. Критерій знаків
Б. Критерій Фішера
Г. Критерій Смирнова

59. Який критерій використовують для порівняння дисперсій кількох вибірок (більше двох) різного об'єму?

А. Критерій Фішера
Б. Критерій Бартлета
В. Критерій Пагурової
Г. Критерій Вілкоксона-Манна-Уітні

60. Показники асиметрії та ексцесу можна використати для

А. Порівняння дисперсій
Б. Перевірки гіпотези про характер розподілу результатів аналізу
В. Порівняння середніх
Г. Виявлення грубих помилок

61. Зв'язок між двома або декількома явищами, чи між двома або декількома параметрами – це…

А. Детермінація
Б. Апроксимація
В. Дефініція
Г. Кореляція

62. Вкажіть етапи кореляційного аналізу:

А. відбір найбільш істотних факторів по виявленню такого зв'язку;
Б. визначення характеру зв'язку, підбір математичного рівняння для виразу існуючих зв'язків;
В. постановка задачі з метою встановлення наявності зв'язку між досліджуваними величинами;
Г. розрахунок кількісних характеристик кореляційного зв'язку.

63. Статистична величина, яка служить мірою зв'язку між змінними величинами або мірою відхилення залежності випадкових величин від лінійного, називається

А. Коефіцієнтом кореляції;
Б. Стандартним відхиленням;
В. Ізотонічним коефіцієнтом;
Г. Математичним сподіванням.

64. Який з параметрів **НЕ** є кількісною мірою зв'язку між величинами Х та У?

А. Коефіцієнт кореляції;
Б. Коефіцієнт детермінації;
В. Коефіцієнт Ст'юдента;
Г. Коефіцієнт Спірмена.

65. Яке значення *r* відповідає випадку, коли кореляція відсутня?

А. +1
Б. <1
В. -1
Г. 0

66. Яке значення *r* відповідає випадку, коли кореляція між Х та У має місце?

А. +1 В. -1

Б. <1 Г. 0

67. Більш універсальною кількісною мірою описання зв'язку між Х та У (серед наведених) є…

А. Коефіцієнт кореляції; В. Коефіцієнт Ст'юдента;

Б. Коефіцієнт детермінації; Г. Коефіцієнт Спірмена.

68. Рівняння, яке описує залежність одного параметра від декількох факторів – це…

А. Рівняння регресії; В. Розподіл Фішера;

Б. Функція Лапласа; Г. Ряд Тейлора;

69. Найпоширеніший спосіб оцінки коефіцієнтів рівняння регресії – це…

А. Метод найменших квадратів; В. Метод Зайделя-Гаусса;

Б. Метод найбільших квадратів; Г. Метод найменших кубів.

70. Основною умовою МНК є …

А. Сума квадратів нев'язок (відхилень) має бути мінімальною; В. Сума квадратів нев'язок (відхилень) має бути максимальною;

Б. Добуток квадратів нев'язок (відхилень) має бути мінімальною; Г. Добуток квадратів нев'язок (відхилень) має бути максимальною;

71. Виявлення впливу досліджуваного фактора на результати аналізу і відтворюваність в цілому відноситься до задач…

А. Математичного аналізу; В. Кореляційного аналізу;

Б. Дисперсійного аналізу; Г. Регресійного аналізу.

72. Непараметричним аналогом однофакторного дисперсійного аналізу є…

А. Критерій Краскала-Уоліса; В. Критерій Вілкоксона;

Б. Критерій Пагурової; Г. Коефіцієнт Спірмена.

73. Багатофакторний дисперсійний аналіз застосовується при:

А. Одночасному впливі декількох факторів; В. Сталості результатів вимірювань;

Б. Впливі одного фактору; Г. Поганій відтворюваності.

74. Визначення рівня чинника (фактора), з якого починається значуща відмінність вибіркових середніх, відноситься до задач…

А. Регресійного аналізу; В. Дисперсійного аналізу;
Б. Математичного аналізу; Г. Кореляційного аналізу.

75. При дисперсійному аналізі кожне спостереження може служити для:

А. Почергової оцінки факторів; В. Одночасної оцінки всіх факторів та їх взаємодії;
Б. Визначення основних змінних; Г. Розподілу факторів.

76. Непараметричний статистичний тест, який є узагальненням критерію Уілкоксона і застосовується для зіставлення умов вимірювання для об'єктів з ранжируванням за індивідуальними значеннями вимірювань, називається…

А. Критерієм Спірмена; В. Критерієм Фрідмана;
Б. Критерієм Пагурової; Г. Критерієм Краскала-Уоліса.

77. Факторна дисперсія характеризує…

А. Розсіювання групових середніх; В. Добуток групових середніх;
Б. Похідну функції; Г. Розсіювання всередині груп.

78. Експеримент можна розділити на..

А. Активний; В. Первинний;
Б. Вторинний; Г. Пасивний.

79. Розділ математичної статистики, що вивчає раціональну організацію вимірювань та проведення експерименту називається…

А. Плануванням; В. Оптимізацією;
Б. Модернізацією; Г. Валідацією.

80. Задача оптимізації зводиться до пошуку таких значень параметрів, при яких цільова функція досягає:

А. Критичного значення; В. Мінімуму;
Б. Точного значення; Г. Максимуму або мінімуму;

81. При якому експерименті інформація про досліджуваний об'єкт накопичується шляхом спостереження, без втручання спостерігача?

А. В аналітичному; В. В активному;
Б. В пасивному; Г. В малофакторному;

82. Метод крутого сходження - це:

А. Процес надання найвигідніших характеристик, співвідношень;

Б. Метод оптимізації точкових параметрів;

В. Метод оптимізації поверхнею відгуку до оптимуму;

Г. Метод оптимізації шляхом видалення одного параметру.

83. Керований фактор – це:

А. Фактор, який встановлюється на певному рівні і підтримується незмінним в ході досліду;

Б. Фактор, який підтримує певні величини;

В. Фактор, який встановлюється на певному рівні і може не підтримуватись постійно;

Г. Фактор оптимізації шляхом видалення одного параметру;

84. Виберіть фактор, який не впливає на «спіраль якості».

А. Управління;

Б. Персонал;

В. Інфраструктура;

Г. Екологічні фактори.

85. Абревіатура GLP – це скорочене позначення:

А. Хорошої лабораторної практики;

Б. Державної метрологічної служби України;

В. Організації по економічній співпраці та розвитку;

Г. Міжнародної організації по стандартизації.

86. Визначте, що із переліченого **НЕ** відноситься до засобів, які необхідні для організації «спіралі якості»?

А. Стандартні зразки;

Б. Контрольні карти;

В. Метеорологічні карти;

Г. Реактиви.

87. На які різновиди поділяються стандартні зразки?

А. Матеріали з матрицею відомого складу, які використовують для градуювання в порівняльних методах аналізу;

Б. Матриці, які використовують для проведення експерименту;

В. Матеріали, матриці яких максимально точно відтворюють матрицю реального об’єкта, з посвідченим вмістом компонентів, що визначаються;

Г. Чисті речовини і їх розчини, які використовують для градуювання і (або) ідентифікації.

88. Виберіть основні характеристики методики.

А. Відтворюваність; В. Стійкість;
Б. Чутливість; Г. Правильність.

89. Абревіатура ISO – це скорочене позначення:

А. Хорошої лабораторної практики; В. Організації по економічній співпраці та розвитку;
Б. Державної метрологічної служби України; Г. Міжнародної організації по стандартизації.

90. Методи, в яких кінцевий результат знаходять з результатів вимірювань (таких величин, як маса зразка, об'єм розчину титранту, маса осаду), отриманих в процесі аналізу, шляхом обчислень, заснованих на фундаментальних фізичних або хімічних законах, називають…

А. Експериментальними; В. Розрахунковими;
Б. Відносними; Г. Порівняльними.

91. При якому експерименті інформація про досліджуваний об'єкт накопичується шляхом спостереження, без втручання спостерігача?

А. В аналітичному; В. В активному;
Б. В пасивному; Г. В малофакторному;

92. Дослідження, в ході якого в декількох лабораторіях аналізують один або декілька ідентичних однорідних зразків в певних умовах – це …

А. Міжлабораторний експеримент; В. Стандартний зразок;
Б. Науковий експеримент; Г. Методика.

93. Визначте, що із переліченого не відноситься до засобів, які необхідні для організації «спіралі якості»?

А. Стандартні зразки; В. Контрольні карти;
Б. Метеорологічні карти; Г. Реактиви.

94. Визначте з точки зору специфіки процедури градуювання, на які класи діляться методи аналізу.

А. Вимірювальні; В. Відносні;
Б. Порівняльні; Г. Розрахункові (абсолютні).

95. Виберіть фактори, які впливають на «спіраль якості»

А. Законодавство;

Б. Екологічні фактори;

В. Кабінет міністрів України;

Г. Наявність акредитації та атестованих методик.

96. Визначте, що із переліченого не відноситься до аспектів, які охоплює повірка методики?

А. Суть методу та його застосування;

Б. Суть експерименту та вимоги до нього;

В. Суть проблеми і вимоги до даних;

Г. Суть методики і її можливості.

97. Дайте визначення поняттю *система якості:*

А. Сукупність організаційної структури, методик, процесів і ресурсів, які необхідні для здійснення керівництва якістю;

Б. Сукупність методів, які необхідні для проведення експерименту;

В. Сукупність методик, властивостей і характеристик об’єкта, продукту, яка визначає здатність продукту задовольняти тим чи іншим потребам;

Г. Сукупність теоретичних і практичних знань, які необхідні для контролю якості.

98. Визначте етапи спіралі «забезпечення якості»

А. Формулювання завдання;

Б. Опрацювання результатів;

В. Міжлабораторний експеримент;

Г. Стратегія аналізу

МЕТРОЛОГІЧНИЙ СЛОВНИК

А

Абсолютна помилка *(en. “absolute error”)* – різниця між отриманим результатом та істинним значенням величини, яку визначають.

Акредитація аналітичної лабораторії *(аккредитация аналитической лаборатории (рос.), en analytical laboratory accreditation (en.))* – процедура, по результатам якої орган з акредитації надає атестат акредитації, який засвідчує, що аналітична лабораторія є компетентною до виконання конкретних аналітичних робот відповідно з галуззю акредитації.

Арифметичне середнє $\overline{X}$ *(en. “average”)* – арифметичне середнє значення вибірки з **n** результатів.

Аспект *(en. “aspect”)* – точка зору, з якої оцінюється те чи інше явище, предмет , перспектива в якій вони виступають.

Атестація іспитового обладнання (стосовно до аналітичних приладів) *(en. “standardization of testing apparatus”)* – сукупність операцій, виконуваних з метою підтвердження можливості відтворення (у межах відхилень, що допускаються,) аналітичним приладам умов, регламентованих методикою аналізу, та встановлення його придатності до використання.

Атестація методики аналізу, валідація *(en. “validation”)* – процедура встановлення (підтвердження) відповідності методики аналізу метрологічним характеристикам, що міститься у неї.

В

Варіанта *(en. “variant”)* – результат одиничного вимірювання в серії вимірювань в ідентичних умовах.

Вибірка *(en. “sample”)* – ряд варіант чи вибіркова сукупність.

Вимірювання *(en. “measuring”)* – сукупність операцій, що мають за мету визначення величини.

Вимірювана фізична величина *(en. “physical measurement”)* – конкретна величина, яка не є предметом вимірювання, але впливає

на результат вимірювання: температура, концентрація постійних іонів, pH розчину.

Випадкова помилка *(en. “random error”)* – різниця результату виміру та середнього значення, що могло би бути отримано при нескінченно великому числі.

Випробування *(испытание (рос.), en test (англ.))* – технічна операція, яка заключається в визначенні однієї або декількох характеристик даної продукції, процесу або послуги у відповідності до встановленої процедури (за ДСТУ).

Примітка: різновидністю випробувань може бути хімічний аналіз.

Відбирання проби *(en. “sampling”)* – процедура, що полягає у відбиранні частини речовини чи матеріалу з метою формування проби.

Відносна похибка *(en. “fractional error”)* – це похибка вимірювання, виражена як відношення абсолютної похибки до дійсного чи виміряного значення.

Відносне стандартне відхилення *(en. “standard deviation”)* – оцінка стандартного відхилення сукупності на підставі вибірки з **n** результатів, ділена на середнє цієї вибірки.

Відтворюваність результатів аналізу *(en. “reproducibility of results”)* – Характеристика результатів аналізу, обумовлена близькістю результатів аналізу однієї і тієї ж проби, за єдиною методикою, з застосуванням різних екземплярів устаткування, різними операторами, у різних лабораторіях.

Відтворюваність результатів аналізу залежить не тільки від аналізу, але й від однорідності та стабільності характеристик аналізованої проби, мінливості характеристик аналізованої проби між аналізом, у тому числі від розкиду характеристик аналізованих проб, відібраних для проведення аналізу.

Г

Галузевий стандартний зразок *(Отраслевой стандартный образец (ОСО) (рос.).; branch standard sample (en.))* Галузевий стандартний зразок – це стандартний зразок, затверджений органом, який має відповідні повноваження від Державного органу

управління або від об’єднання юридичних осіб, який приймали на підприємствах і в установах галузі або об’єднань юридичних осіб, що затвердили стандартний зразок.

Градуювання в хімічному аналізі *(en. “gauging”)* – експериментальне установлення функціональної залежності (градуювальної характеристики) між аналітичним сигналом та вмістом аналізу у пробі.

Градуювальна характеристика може бути виражена у вигляді формули, графіка чи таблиці.

Д

Державний стандартний зразок (ДСЗ) (*Государственный стандартный образец (ГСО) (рос.); state standard sample (en.))* Державний стандартний зразок – це стандартний зразок, признаний національним органом з стандартизації, метрології і сертифікації, який використовується в усіх галузях народного господарства країни, включаючи сфери державного контролю та нагляду.

Дисперсія (S^2) *(en. “dispersion”)* – це сума квадратів відхилень від середнього поділена на число ступенів свободи.

Дійсне значення *(en. “actual value”)* – значення, яке приписується конкретної величині та приймається, частіш за угодою, як невизначеність, що застосовується для даної мети.

Довірча імовірність *(en. “confidence probability”)* – це імовірність того, що значення параметра генеральної сукупності знаходиться в побудованому для нього довірчому інтервалі. Довірча імовірність звичайно позначається (Р) та вибирається зі значень: 0,9; 0,95; 0,99; та ін.

Е

Екземпляр стандартного зразку *(экземпляр стандартного образца (рос.); standard sample exemplar (en.))* Екземпляр стандартного зразку – це окрема упаковка в тарі матеріалу стандартного зразку, у яку він упакований, або виріб в індивідуальній упаковці, що поставляється споживачу разом з

паспортом екземпляру стандартного зразку та оформлений етикеткою або з маркіруванням (по ДСТУ).

Є

Єдність вимірювань *(en. “uniformity of measurements”)* – стан вимірювань, при яких їхні результати виражені в узаконених одиницях величин і похибки вимірювань не виходять за встановлені межи з заданою імовірністю.

Реалізація концепції єдності вимірювань в області аналітичного контролю складається з встановлення зв'язку між аналітичним устаткуванням (засобами вимірювань), з однієї сторони, й еталонами, основними фізичними і фізико-хімічними константами, а також стандартними зразками складу і властивостей речовин і матеріалів, хімічно чистими речовинами, атестованими сумішами цих речовин, з іншої сторони.

З

Збіжність результатів вимірювань *(en. “convergence”)* – близькість результатів послідовних вимірювань однієї і тієї ж вимірюваної величини, які виконуються в однакових умовах вимірів.

І

Істинне значення *(en. “true value”)* – значення, яке відповідає визначенню даної конкретної величини, що могло би бути отримано при ідеальному вимірі.

К

Калібрування засобів вимірювань *(en. “calibration”)* – Сукупність операцій, виконуваних з метою визначення та підтвердження дійсних значень метрологічних характеристик та/чи придатності до застосування засобу вимірювань, не підлягаючого державному метрологічному контролю та нагляду.

Коефіцієнт охоплення k *(en. “capture coefficient”)* – числовий коефіцієнт, що його використовують як множник до сумарної стандартної невизначеності для отримання розширеної невизначеності.

Як правило, використовують коефіцієнт охоплення **k** у діапазоні *від 2 до 3.*

Л

Ліміт визначення *(en. "limit of determination")* – мінімальний вміст аналіту, що може бути визначений на прийнятному рівні точності з заданою довірчою імовірністю.

За ліміт визначення звичайно приймають вміст аналіту, відносна похибка визначення якого досягає 33% від. (3S-критерій) чи 50% від. (2S-критерій).

Ліміт виявлення *(en. "limit of detection")* – мінімальний вміст аналіту, що може бути виявлений за допомогою даної методики з заданою довірчою імовірністю.

За ліміт виявлення звичайно приймають вміст аналіту, еквівалентний сумі поправки контрольного досліду та потроєного значення стандартного відхилення.

М

Математична статистика *(en. "mathematical statistics")* – наука, яка за допомогою математичних методів вивчає закономірності масових явищ, їхні взаємозв`язки, систематизує та обробляє результати досліджень.

Медіана *(en. "median")* – це точний одиничний результат, щодо якого число результатів з більшим чи меншим значеннями однаково. Це центр розподілу вибірки.

Методика аналізу *(en. "method of analysis", "analytical procedure")* – документований алгоритм (перелік операцій та порядок їхнього виконання), реалізація якого забезпечує одержання результату аналізу з установленими значеннями характеристик похибки (збіжності, відтворюваності, прецизійності, точності та правильності) чи невизначеності.

Методика виконання вимірювань (МВВ) *(en. "measurement procedure")* – сукупність операцій та правил при вимірюваннях, виконання яких забезпечує одержання результатів вимірювань з гарантованою точністю відповідно до прийнятого методу (за РМГ 29-99).

Метрологія *(en. “metrology”)* – наука про вимірювання, способи досягнення одноманітності і необхідної точності одиниць вимірювання.

Міждержавний стандартний зразок (МСЗ) (*Межгосударственный СО* (рос.); *interstate standard sample (en.))* – це стандартний зразок, який було створено в порядку міжнародної співпраці, визнаний відповідно з правилами, що встановлені Міждержавним або Міжнародним органом з стандартизації, метрології та сертифікації, та який використовується у міждержавних відношеннях і в усіх галузях народного господарства країн, які, приєдналися до його визнання.

Н

Надмірна похибка *(en. “excessive disagreement”)* – похибка вимірювання, яка істотно перевищує очікувану за даних умов похибку. *Результати, що містять надмірну похибку, називаються промахами. Такі результати необхідно виявляти та вилучати.*

Невизначеність *(en. “uncertainty”)* – відповідно до вимог стандарту ДСТУ ISO/IEC 17025, оцінка *невизначеності* результатів є обов'язковою та необхідною для переконливої оцінки їхньої точності. При цьому, по невизначеністю розуміють параметр, пов'язаний з результатом вимірювань, що характеризує розсіяння значень, які можна було б обґрунтовано приписати вимірюваній величині. Невизначеність вимірювань позначає сумнів щодо достовірності результату, а також сумнів щодо точності результату.

Примітки:

1. Таким параметром може бути, наприклад, стандартне відхилення (або задане кратне йому число) або ширина довірчого інтервалу.

2. Невизначеність вимірювань містить, загалом, багато складових. Деякі з цих складових можна оцінити за статистичним розподілом результатів серії вимірювань та охарактеризувати експериментальними стандартними відхиленнями. Інші складові, які також можна охарактеризувати стандартними відхиленнями,

оцінюють на основі прийнятих розподілів імовірності, які ґрунтуються за наявним досвідом або іншою інформацією.

Отже результат вимірювання є найкращою оцінкою значення вимірюваної величини, та усіх складових невизначеності, у тому числі тих, що є результатом систематичних впливів, наприклад, складові, яки пов'язані з поправками та вихідними еталонами, роблять свій внесок у розсіяння.

Невизначеність типу А *(en. "type A uncertainty")* – оцінюють на підставі обробки методами математичної статистики результатів паралельних вимірювань. У результаті цієї обробки отримують експериментальне стандартне відхилення, яке характеризує міру розсіювання результатів паралельних вимірювань.

Невизначеність типу В *(en. "type B uncertainty")* – оцінюють на підставі інформації, отриманої на підставі паспортних даних на прилад, мірний посуд, реактиви, раніше проведених дослідженнях, суджень аналітика.

П

Паспорт стандартного зразка *(en. "reference material certificate")* – документ, що супроводжує екземпляр стандартного зразка (комплект стандартних зразків) та повинен мати його метрологічні характеристики.

Повірка засобів вимірювання *(en. "verification of a measuring instrument")* – встановлення органом державної метрологічної служби (чи іншим офіційно уповноваженим органом, організацією) придатності засобу вимірювань до застосування на підставі експериментально обумовлених метрологічних характеристик та підтвердження їхньої відповідності встановленим обов'язковим вимогам (за РМГ 29-99).

Поправка *(en. "correction")* – значення величини, яке алгебраїчно підсумовується з непоправним результатом вимірення для компенсації похибки.

Похибка вимірювання *(en. "measurement error")* – це відхилення результату вимірювання від істинного значення вимірюваної фізичної величини.

Правильність результатів аналізу *(en. “trueness of results”)* – ступінь близькості середнього значення, отриманого на підставі великої серії результатів аналізу до прийнятого (еталонному, дійсному) значенню (за ГОСТ Р ИСО5725-1-2002).

Показником правильності звичайно є значення систематичної похибки.

Прецизійність результатів аналізу *(en. “precision of results”)* – ступінь близькості друг до друга незалежних результатів аналізу, отриманих у конкретних регламентованих умовах (за ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002).

Прецизійність залежить тільки від розподілу випадкових похибок та не має відносини до істинного чи встановленого значення.

Проба *(en. “sample”)* – оптимально необхідна частина речовини (матеріалу), дослідивши яку можна отримати дані про середовище (речовину або матеріал), з якого її взято.

Пробопідготовка *(en. “sample preparation”)* – сукупність процедур, проведених з метою підготовки проби до визначення показників складу й властивостей середовища речовин та матеріалів.

<u>Р</u>

Розмах варіювання (діапазон вибірки) *(en. “range”)* – це різниця між максимальним мінімальним значеннями вибірки.

Розширена невизначеність U *(en. expanded uncertainty)* – величина, що визначає інтервал навколо результату вимірювання, який, за припущенням, охоплює велику частку розподілу значень, які можна було б обґрунтовано приписати вимірюваній величині.

<u>С</u>

Селективність / специфічність *(en. “selectivity/specificity”)* – характеризує ступінь, до котрий деякий метод аналізу однозначно відповідає визначеному компоненту.

Середнє арифметичне *(en. “average”)* – це сума результатів усіх вимірювань поділена на кількість вимірювань n.

Сертифікація по хімічному складу (*сертификация по химическому составу (рос.), certification on chemical composition*

(en.)) – процедура підтвердження відповідності, за допомогою якої незалежна від виробника (продавця, виконавця) і споживача (покупця) організація засвідчує у письмовій формі склад об'єкту аналітичних робот, а в окремих випадках і його структуру і властивості.

Систематична похибка *(en. "systematic error")* – складова загальної похибки вимірювання, яка залишається постійною або закономірно змінюється під час повторних вимірювань однієї і тієї ж величини.

Стандартне відхилення вибірки s *(en. "within-run standard deviation")* – оцінка стандартного відхилення сукупності σ на основі вибірки з **n** результатів.

Стандартне відхилення сукупності σ *(en. "set standard deviation")* – стандартне відхилення якої-небудь сукупності, при визначенні якого використовуються усі дані цієї сукупності.

Стандартні зразки *(en. "standard sample")* – спеціально підготовлені матеріали, склад чи властивості яких достатньо точно встановлені та офіційно засвідчені.

Стандартна невизначеність $u(x_i)$ *(en. "standard uncertainty")* – невизначеність результату вимірювань, представлена як стандартне відхилення. Розрізняють два типи стандартної невизначеності: 1) обчислення за типом А – шляхом статистичного аналізу результатів багаторазових вимірювань; 2) обчислення за типом В – з використанням інших способів.

Стандартні розчини, градуювальний зразок, градуювальна суміш *(en. "standard solution, calibration sample, calibration mixture")* – стандартний зразок, атестована суміш, зразок порівняння (чи набір таких зразків), за допомогою яких одержують градуювальну характеристику для даної проби та даної методики аналізу.

Статистика *(en. "statistics")* – галузь знань, в якій викладаються загальні питання збору, вимірювання та аналізу масових статистичних (кількісних або якісних) даних.

Сумарна стандартна невизначеність $u_c(y)$ *(en. "combined standard uncertainty")* – стандартна невизначеність результату вимірювання, отриманого через значення ряду інших величин, яка дорівнює позитивному квадратному кореню з суми членів, які є дисперсіями або коваріаціями зазначених величин, зважених відповідно до того, як результат вимірювання змінюється внаслідок зміни цих величин.

Т

Точність результатів аналізу *(en. "accuracy of results")* – ступінь близькості результату аналізу та прийнятого опорного значення (за ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002). Близькість між результатом вимірювань та істинним значенням вимірюваної величини (за VIM).

Термін „точність" у випадку, коли він відноситься до серії результатів іспитів (вимірювань) включає сполучення випадкової та систематичної похибки.

Ф

Фізична величина *(en. "physical quantity")* – властивість, спільна в якісному відношенні для багатьох фізичних об'єктів (фізичних систем, їхніх станів і процесів, що в них відбуваються) та індивідуальна в кількісному відношенні для кожного з них. Під індивідуальністю розуміється, що властивість, притаманна одному об'єктові, може у визначену кількість разів перевищувати або бути меншою порівняно з властивістю іншого об'єкта.

Х

Холостий дослід *(en. "blank")* – проведення всієї процедури аналізу без участі аналітичної проби або з використанням зразка (холостої проби), що має хімічний склад аналогічний такому в пробі, але не містить визначаються компоненти.

Ч

Чутливість *(en. "sensitivity")* – відношення зміни значення вихідного сигналу засобу вимірювань на відповідне йому значення зміни вхідного сигналу(концентрації). Перша похідна градуювальної характеристики.

Навчальне видання

Чеботарьов Олександр Миколайович
Снігур Денис Васильович

Метрологічні основи хімічного аналізу

ПІДРУЧНИК

За редакцією авторів

Підп. до друку 02.09.2019. Формат 60х84/16.
Гарн. Таймс. Умов.-друк. арк. 13,37. Тираж 50 прим.
Зам. № 1984.

Видавець і виготовлювач:
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua
Свідоцтво ДК № 4215 від 22.11.2011 р.