

ВЫСШЕЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

А. Н. Смагунова,
О. М. Карпукова

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2-е издание

УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

<http://chemistry-chemists.com>

А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва • Юрайт • 2022

<http://chemistry-chemists.com>

УДК 543.08(075.8)
ББК 24.4я73
С50

Авторы:

Смагунова Антонина Никоновна — доктор технических наук, кандидат физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации;

Карпукова Ольга Михайловна — кандидат химических наук, доцент, преподаватель Иркутского государственного университета путей сообщения.

Смагунова, А. Н.

С50 Статистические методы в аналитической химии : учебное пособие для вузов / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 364 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-13147-5

Рассмотрены приемы статистической обработки результатов измерений, полученных при разработке и практическом применении методик количественного химического анализа (КХА). Предложены алгоритмы определения метрологических характеристик методик КХА и контроля качества работы аналитической лаборатории (оперативного контроля процедуры анализа, контроля стабильности результатов КХА, в том числе с применением карт Шухарта и кумулятивных сумм, статистического контроля). Все используемые приемы широко иллюстрированы примерами.

Содержание соответствует актуальным требованиям федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям.

УДК 543.08(075.8)

ББК 24.4я73

Разыскиваем правообладателей и наследников Смагуновой А. Н.:

<https://www.urait.ru/inform>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail: expert@urait.ru

ISBN 978-5-534-13147-5

© Смагунова А. Н., Карпукова О. М.,
2012

© Смагунова А. Н., Карпукова О. М.,
2020, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

Оглавление

Введение.....	10
Тема 1. Метрологическая терминология и элементы математической статистики, используемые в аналитической химии	16
1.1. Термины и определения	16
1.2. Элементы математической статистики, используемые при обработке результатов измерений	28
1.2.1. Результат анализа как случайная величина	28
1.2.2. Оценивание генеральных параметров (свертывание цифровой информации)	28
1.2.3. Распределения случайных величин.....	32
1.2.3.1. Нормальное распределение случайной величины	34
1.2.3.2. Распределение Пуассона	36
1.2.3.3. Распределение Стьюдента	36
1.2.3.4. Распределение Фишера	37
1.2.3.5. χ^2 -распределение	38
1.2.3.6. t -распределение	38
1.2.4. Статистические гипотезы и их проверка	38
1.2.4.1. Статистические гипотезы. Уровень значимости. Доверительная вероятность.....	38
1.2.4.2. Односторонние и двусторонние статистические критерии.....	39
1.2.4.3. Выбор уровня значимости.....	41
1.2.5. Значащие цифры при проведении расчетов и представлении результатов	42
<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	<i>44</i>
<i>Вопросы и задания к теме 1</i>	<i>45</i>
Тема 2. Статистическое оценивание результатов измерений	47
2.1. Методы исключения выбросов (грубых ошибок)	47
2.1.1. Метод исключения выбросов при известном стандартном отклонении	47
2.1.2. Метод исключения выбросов при неизвестном стандартном отклонении	48
2.1.3. Выявление выбросов с помощью критерия Граббса.....	51

2.2. Оценка близости наблюдаемого распределения к нормальному распределению	53
2.2.1. Проверка гипотезы о нормальном законе распределения с помощью χ^2 -критерия	54
2.2.2. Оценивание асимметрии и эксцесса распределения	59
2.2.3. Метод спрямленных диаграмм	62
2.3. Сравнение двух дисперсий	65
2.4. Сравнение нескольких дисперсий	67
2.5. Оценка доверительных интервалов выборочных характеристик	70
2.5.1. Оценка доверительного интервала среднего результата	70
2.5.2. Оценка доверительного интервала дисперсии и стандартного отклонения	72
2.6. Сравнение двух средних результатов	74
2.6.1. Сравнение равноточных результатов	75
2.6.2. Сравнение неравноточных результатов	76
2.6.3. Сравнение средних результатов при известных оценках дисперсий	79
2.7. Сравнение среднего результата с известным	81
2.8. Оценивание генеральной дисперсии по результатам текущих измерений	82
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	87
<i>Вопросы и задания к теме 2</i>	91
Тема 3. Сложение погрешностей и разложение их на составляющие	93
3.1. Закон сложения погрешностей	93
3.1.1. Закон накопления погрешностей	93
3.1.2. Следствия из закона накопления погрешностей	93
3.1.3. Геометрическая интерпретация закона сложения погрешностей	96
3.2. Сложение неисключенных систематических погрешностей результатов измерений	97
3.3. Суммирование случайной и неисключенной систематической погрешностей	98
3.4. Использование дисперсионного анализа погрешности результата в методических исследованиях	99
3.4.1. Однофакторный дисперсионный анализ	101
3.4.2. Двухфакторный дисперсионный анализ	112
3.4.3. Трехфакторный дисперсионный анализ	127
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	139
<i>Вопросы и задания к теме 3</i>	142
Тема 4. Статистика линейных связей	144
4.1. Корреляционный анализ	144
4.2. Определение параметров прямой линии	149

4.3. Проверка гипотезы линейности	152
4.4. Нелинейные уравнения регрессии	158
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	163
<i>Вопросы к теме 4</i>	164
Тема 5. Введение в разработку методик количественного химического анализа	165
5.1. Этапы разработки и аттестации МВИ.....	165
5.2. Показатели точности МВИ: погрешность и неопределенность.....	169
5.3. Количественные характеристики способности методики КХА определять малые содержания аналита.....	175
5.3.1. Чувствительность.....	175
5.3.2. Предел обнаружения	176
5.3.3. Предел определения	184
5.4. Экспрессность и производительность методик анализа	186
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	187
<i>Вопросы и задания к теме 5</i>	189
Тема 6. Алгоритмы определения оценок случайной составляющей погрешности результатов анализа	190
6.1. Алгоритм оценивания прецизионности с помощью группы проб контролируемого объекта	191
6.1.1. Требования к образцам для аттестации	191
6.1.2. Постановка эксперимента	191
6.1.3. Статистическая обработка результатов эксперимента.....	192
6.1.3.1. Оценивание повторяемости (сходимости) σ_r	192
6.1.3.2. Оценивание внутрилабораторной прецизионности	194
6.1.3.3. Оценивание воспроизводимости σ_R	196
6.2. Алгоритмы оценки случайной составляющей погрешности при отсутствии проб, идентичных по физико-химическим свойствам.....	207
6.2.1. Принцип, положенный в основу алгоритма	207
6.2.2. Пример аттестации МВИ массы бенз(а)пирена в организованных газопылевых выбросах в атмосферу	208
6.2.2.1. Описание МВИ массы бенз(а)пирена в ГПП организованных источников загрязнения атмосферы	208
6.2.2.2. Определение характеристики повторяемости	209
6.2.2.3. Определение характеристики внутрилабораторной прецизионности МВИ.....	211
6.2.2.4. Оценивание характеристики воспроизводимости.....	217
6.3. Представление результатов оценки прецизионности МВИ	218
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	221
<i>Вопросы и задания к теме 6</i>	222

Тема 7. Алгоритмы получения оценок систематической составляющей погрешности результатов анализа 224

7.1. Получение оценок систематической составляющей погрешности с помощью стандартных образцов состава	226
7.2. Алгоритм оценивания влияния мешающих факторов пробы с помощью многофакторного эксперимента	231
7.3. Алгоритм оценивания систематической погрешности с применением методики сравнения	241
7.4. Алгоритм оценивания систематической погрешности результатов анализа методом добавок	248
7.5. Алгоритм оценивания систематической погрешности результатов анализа методом добавок в условиях неделимости материала пробы на части, идентичные по физико-химическим свойствам	252
<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	<i>257</i>
<i>Вопросы и задания к теме 7</i>	<i>262</i>

Тема 8. Организация контроля качества работы аналитической лаборатории 263

8.1. Виды контроля	263
8.2. Организация внутреннего контроля прецизионности МВИ	265
8.2.1. Оперативный контроль повторяемости (сходимости)	265
8.2.1.1. Выполнение измерений, расчет среднего результата... ..	265
8.2.1.2. Выбор норматива контроля.....	265
8.2.1.3. Оценка качества процедуры анализа, получение результата КХА.....	266
8.2.1.4. Результат дорогостоящего анализа	266
8.2.1.5. Вычисление норматива контроля повторяемости	267
8.2.2. Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности.....	268
8.2.2.1. Организация контрольной процедуры	268
8.2.2.2. Оценка качества выполнения процедуры анализа	268
8.2.2.3. Вычисление норматива контроля внутрилабораторной прецизионности.....	268
8.2.2.4. Оформление результатов контроля и его эффективность	269
8.3. Оперативный контроль точности результатов анализа.....	271
8.3.1. Контроль точности с помощью СО или АС.....	272
8.3.1.1. Порядок выполнения контрольной процедуры	272
8.3.1.2. Рекомендации по приготовлению ОК на основе анализируемого материала	272
8.3.1.3. Выбор норматива контроля точности.....	273
8.3.2. Контроль точности методом добавок.....	273
8.3.2.1. Условия выполнения контрольной процедуры	273
8.3.2.2. Оценка точности результатов анализа	274

8.3.2.3. Вычисление норматива контроля	274
8.3.2.4. Оформление результата контроля	274
8.3.3. Контроль точности методом добавок совместно с разбавлением	274
8.3.3.1. Условия выполнения контрольной процедуры	274
8.3.3.2. Оценка точности результатов анализа	274
8.3.3.3. Вычисление норматива контроля	275
8.3.3.4. Оформление результатов контроля	275
8.3.4. Контроль точности результатов анализа с применением методики сравнения	275
8.3.4.1. Выполнение процедуры контроля	275
8.3.4.2. Вычисление норматива контроля	276
8.3.4.3. Оформление результатов контроля	276
8.3.5. Сопоставление методов контроля точности результатов анализа	276
8.4. Контроль стабильности метрологических характеристик с помощью контрольных карт	278
8.4.1. Общие принципы применения контрольных карт	278
8.4.2. Контрольные карты Шухарта	278
8.4.2.1. Построение карты Шухарта	278
8.4.2.2. Интерпретация результатов контроля МХ повторяемости и внутрилабораторной прецизионности	280
8.4.2.3. Интерпретация результатов оперативного контроля точности	280
8.4.3. Контрольные карты кумулятивных сумм	286
8.4.3.1. Построение контрольной карты кумулятивных сумм	286
8.4.3.2. Работа с картой кумулятивных сумм	287
8.4.3.3. Заключение	289
8.4.4. Число контрольных образцов	289
8.5. Организация внешнего контроля точности	290
8.6. Статистический контроль качества работы аналитических лабораторий	291
8.6.1. Альтернативный вариант контроля	291
8.6.2. Количественный вариант контроля	291
8.6.2.1. Точность контролировали сопоставлением результатов анализа рабочих проб контролируемой методикой и методикой сравнения	291
8.6.2.2. Точность результатов анализа контролировали с привлечением одного СО	293
8.6.2.3. Точность результатов анализа контролировали с помощью группы СО	294
8.6.2.4. Точность результатов анализа контролировали методом добавок	295
Задачи для самостоятельного решения	297
Вопросы и задания к теме 8	299

Тема 9. Разработка стандартных образцов состава и подготовка технической документации к их метрологической аттестации	301
9.1. Классификация стандартных образцов	301
9.2. Этапы разработки СО	302
9.3. Техническое задание на разработку СО	303
9.4. Подготовка материала СО	303
9.5. Метрологическая аттестация СО	305
9.6. Расчет аттестованного содержания СО и его погрешности	307
9.7. Оценивание характеристики стабильности материала СО	309
9.8. Разработка технической и нормативной документации на СО. Оформление отчета о разработке СО	313
9.9. Утверждение, регистрация и выпуск СО	314
9.10. Применение СО	316
9.11. Создание аттестованных смесей	316
Вопросы и задания к теме 9	318
Список литературы	320
Ответы	326
Тема 1	326
Тема 2	326
Тема 3	329
Тема 4	329
Тема 5	330
Тема 6	331
Тема 7	332
Тема 8	334
Приложения	338
Новые издания по дисциплине «Аналитическая химия» и смежным дисциплинам	364

Учителю, Николаю Фомичу Лосеву, посвящается

В начале 60-х, когда вышла книга В. В. Налимова [1], Н. Ф. вручил ее мне со словами: «Это ты должна знать лучше меня». Не знаю, достигла ли я уровня «лучше» (Н. Ф. был очень умным человеком), но я старалась...

А. Смагунова

Введение

Метрология — наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности [2]. Ее разделами являются: метрология теоретическая, законодательная и практическая. Первый занимается разработкой фундаментальных основ метрологии. Предметом второго раздела является создание законодательной базы, направленной на обеспечение единства и необходимой точности измерений. Третий раздел решает вопросы практического применения разработок первых двух разделов. Реализации последнего раздела метрологии в области аналитической химии посвящено настоящее учебное пособие, и осуществляется это с использованием математической статистики, что послужило основанием для названия книги, хотя изначально планировали назвать ее «Метрология в аналитической химии». Однако по мере ее написания стало ясно, что это название слишком широкое: книга не охватывает всех разделов, в частности, не затронут такой важный раздел аналитической химии, как отбор проб, хотя в теме 3 приведен пример количественного оценивания погрешности пробоотбора, предложен план проведения эксперимента и даны приемы статистической обработки его результатов. В оправдание можно указать только, что вопросы отбора проб достаточно полно рассмотрены в учебном издании [3].

Первой отечественной фундаментальной книгой, посвященной метрологии в аналитической химии, была монография В. В. Налимова «Применение математической статистики при анализе вещества» [1, 1960]. В этой книге можно найти практически все приемы статистической обработки результатов измерений, полученных на этапе разработки методики анализа и ее реализации на практике. Однако она давно уже стала библиографической редкостью, также как и книги К. Дюерфеля «Статистика в аналитической химии» (1969), несмотря на переиздание в 1994 г. [4], и Л. Закса «Статистическое оценивание» [5, 1976].

В популярном у химиков-аналитиков учебном пособии А. К. Чарыкова «Математическая обработка результатов химического анализа» [6, 1984] приведены элементы общей теории погрешностей, основы дисперсионного и корреляционного анализов, даны некоторые приемы статистической обработки результатов эксперимента. Важным достоинством книги являются многочисленные примеры из аналитической практики. Естественно, что в книге отсутствует

современная терминология, а также алгоритмы определения и контроля метрологических характеристик методик анализа. Вышедшие примерно в то же время книги Л. З. Румшинского «Математическая обработка результатов эксперимента» [7, 1971] и А. Н. Зайделя «Погрешности измерения физических величин» [8, 1985, переиздана в 2005 г.] посвящены, в основном, обработке результатов физического эксперимента.

В книге Б. Я. Каплана «Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии» [9, 1989] рассматриваются этапы разработки методик аналитического контроля (АК), их метрологические характеристики (МХ), способы оценивания и нормирования МХ. Однако некоторые понятия и термины, используемые в издании, устарели.

Аналитическому контролю в промышленности посвящена и книга Ю. А. Карпова «Аналитический контроль в металлургическом производстве» [10, 2006]. Но основное внимание в ней уделено методам анализа сырья и технологических продуктов металлургического производства, а метрология АК рассматривается только в том объеме, который необходим для понимания методического обеспечения АК. Зато терминология этой книги соответствует требованиям современного нормативного документа ГОСТ Р 52361—2005 [11].

Фундаментальной книгой, посвященной метрологии в аналитической химии, является монография В. И. Дворкина «Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа» [12, 2001]. В монографии даны общие понятия теории измерений, изложены элементы теории вероятностей; приведены статистические приемы обработки результатов измерений; рассмотрены дисперсионный, корреляционный и регрессионный анализы; дана классификация стандартных образцов и описаны этапы их создания; описано применение контрольных карт для контроля стабильности МХ методик анализа. Но терминология количественного химического анализа (КХА), используемая в монографии, устарела. Кроме того, отсутствие численных примеров существенно затрудняет применение изложенных приемов на практике.

Учебные пособия М. С. Черновьянц «Систематические и случайные погрешности химического анализа» [13, 2004] и В. И. Вершинина «Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента» [14, 2005, переиздано в 2017 г. в издательстве «Лань»], напротив, широко иллюстрированы примерами. Кроме того, пособие [14] содержит описание некоторых прикладных компьютерных программ для статистической обработки экспериментальных данных. Однако проблемы метрологического обеспечения аналитического контроля в пособиях [13, 14] затрагиваются далеко не в полной мере.

При написании своей книги мы постарались заимствовать лучшее из указанных книг и учесть некоторые из перечисленных недостатков. Прежде всего, дали современную терминологию и привели соответствующие определения. Новые термины сопоставили с прежними, так как в литературе, особенно в монографиях, старая терминология еще широко применяется.

Как следует из названия книги, для обработки результатов эксперимента используются методы математической статистики — науки, опирающейся на теорию вероятностей и использующей результаты опыта для изучения объективных закономерностей исследуемых явлений. В аналитической химии математическая статистика применяется, в основном, в двух аспектах: во-первых, для свертывания цифровой информации; во-вторых, для анализа экспериментального материала приемами, основанными на теории вероятностей [1, 4—7, 9, 10, 12—14]. Оба указанных аспекта входят в круг вопросов, которые необходимо решать студентам естественных и технических факультетов, дипломникам, аспирантам, инженерам, операторам и методистам аналитических лабораторий. Недостаточное знание современных методов математической статистики является причиной применения упрощенных и необоснованных приемов статистической обработки и анализа результатов эксперимента, что приводит иногда к некорректным выводам.

Вероятно, это обусловлено тем, что до сих пор иногда теорию погрешностей «преподают» вручением студенту пары страничек, содержащих несколько формул, после чего предполагается, что студент справится с работой самостоятельно. Результатом подобного «обучения» становится бессмысленный ритуал, при котором студент добавляет несколько строчек вычислений в конце каждого отчета по лабораторной работе, к курсовым и дипломным проектам не потому, что он понимает смысл проделанного, а по той причине, что так требует преподаватель (руководитель).

Цель учебного пособия — попытаться устранить этот пробел в подготовке специалистов. Несмотря на то, что оно написано в рецептурном плане, авторы в теме 2 и многочисленных примерах других разделов стремятся пояснить, какую информацию можно получить благодаря применению статистической обработки результатов измерений и привлечения дополнительных данных, априори известных об используемом методе измерений.

Решение первой задачи — свертка информации — заключается в том, чтобы с помощью аппарата математической статистики всю информацию о точности измерений представить в виде функции (закона) распределения случайных величин, которая связывает конкретное значение случайной величины с вероятностью ее появления. Основными параметрами закона распределения являются математическое ожидание μ и дисперсия σ^2 .

Закон распределения случайной величины является понятием математическим, основанным на том, что число (n) измерений случайной величины X стремится к бесконечности ($n \rightarrow \infty$). Если $n \rightarrow \infty$, совокупность измерений называется генеральной, и ее параметры μ и σ^2 также являются генеральными.

В экспериментальной работе обычно проводят ограниченное число измерений случайной величины X . Это небольшое число измерений рассматривают как случайную выборку, характеризующую абстрактно существующую генеральную совокупность, которая является математической моделью реально существующей совокупности — выборочной совокупности или выборки. Задача свертывания информации с математической точки зрения сводится к тому, что с помощью выборочной совокупности определяются выборочные параметры (выборочное среднее \bar{x} и выборочная дисперсия S^2), которые являются оценками неизвестных генеральных параметров.

При этом, естественно, чем меньше число n измерений в выборочной совокупности, тем менее надежно будут определены генеральные параметры по выборочным. Поэтому вторая задача математической статистики состоит в оценке той неопределенности, которую мы вносим в результат исследований вследствие ограниченности числа измерений, используемых при определении \bar{x} и S^2 . Существует целая серия статистических критериев, которые позволяют сделать объективные выводы, несмотря на ограниченное число экспериментальных данных. Отметим, что эффективность статистического анализа существенно повышается, если исследователь уже на стадии планирования эксперимента четко представляет, какие гипотезы он собирается проверять с помощью этих опытных данных, и какие критерии будет использовать для их проверки.

Анализ вещества — процесс многофакторный и многоэтапный, и на каждом этапе вносятся погрешности в результат анализа. Чтобы независимо определить их, требуется использовать специальное планирование эксперимента. В теме 3 рассмотрен принцип такого планирования, и на конкретных примерах показана статистическая обработка его результатов. В теме 4 излагаются основы корреляционного и регрессионного анализа.

Темы 1—4 служат основой для усвоения тем 5—9, в которых рассмотрены вопросы обеспечения единства и качества результатов химического анализа вещества. В последние годы этой проблеме уделяется много внимания, что связано с глобализацией торговли и промышленности. Поэтому в значительной степени возросли требования к достоверности аналитической информации, чтобы результаты анализа, полученные в одной стране, могли быть признаны в любой другой без их повторения. Доказательством возросших требований к аналитическим данным является факт создания в те-

чение 1993 г. Международных рабочих групп и комитетов по обеспечению единства измерений в этой области [15]:

- кооперация в области обеспечения единства измерений в аналитической химии (CITAC);
- Консультативный комитет по количеству вещества (CCQM) при Комитете по мерам и весам (CIPM);
- новая область исследования в ЕВРОМЕТ'е — «Количество вещества».

С этой целью проводится аккредитация аналитических лабораторий, в которых анализ выполняется только с помощью аттестованных методик, т. е. таких методик, которые соответствуют предъявляемым к ним метрологическим требованиям. В учебном пособии даны алгоритмы для определения (тема 6—7) и контроля (тема 8) метрологических характеристик методик выполнения измерений.

Для определения градуировочных функций и оценок систематических погрешностей в результатах анализа требуются стандартные образцы (СО) состава вещества. Поэтому в учебное пособие включен еще один раздел (тема 9) — создание стандартных образцов различного уровня.

Учебное пособие написано на основе трех курсов лекций: «Математическая теория эксперимента», «Метрология в экспертизе», «Алгоритмы определения метрологических характеристик методик анализа». Приводимые в пособии приемы обработки экспериментальных данных и алгоритмы определения метрологических характеристик методик КХА легко реализуются на компьютере с помощью программы Microsoft Excel, которая входит в пакет Microsoft Office. Опыт показал, что у студентов такие расчеты не вызывают затруднений, так как с возможностями программы Microsoft Excel они знакомы в обязательном курсе информатики [16, 17]. При необходимости для обработки данных можно использовать профессиональные программы, например STATISTICA и некоторые другие [14, 17].

Освоение обучающимися изложенного в пособии материала позволит сформировать у них общепрофессиональные компетенции, установленные федеральными государственными образовательными стандартами высшего образования (ФГОС ВО) по направлениям подготовки «Химия» (бакалавриат и магистратура) и «Фундаментальная и прикладная химия» (специалитет), а также профессиональному стандарту 40.010 «Специалист по техническому контролю качества продукции». В результате освоения материалов пособия студенты должны:

знать

- приемы статистической обработки результатов измерений,
- основы планирования экспериментов, обработки и анализа их результатов с использованием методов математической статистики,

- метрологические характеристики методик КХА, алгоритмы их определения и контроля,
- этапы разработки методик КХА,
- основы организации контроля качества работы аналитической лаборатории;

уметь

- планировать работы по контролю и повышению качества выполнения КХА в лаборатории,
- разрабатывать методики КХА и процедуры контроля их метрологических характеристик, включая оформление соответствующих нормативно-технических документов,
- представлять результаты работ в виде докладов и публикаций;

владеть

- навыками обработки, анализа, интерпретации и обобщения результатов экспериментальных и расчетно-теоретических работ в области аналитической химии и смежных наук с использованием методов математической статистики,
- способностью к организации работ по повышению эффективности аналитического контроля технологических процессов и качества выпускаемой продукции на всех стадиях ее производства,
- навыками представления результатов исследований в виде научных работ и участия в профессиональной дискуссии.

Авторы выражают искреннюю благодарность чл.-корр. РАН Ю. А. Карпову и проф. В. И. Вершинину за полезные советы и критику.

Тема 1

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ И ЭЛЕМЕНТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Термины и определения

Терминология является важнейшим разделом аналитической химии, что обусловлено большим числом специфических терминов, свойственных этой науке. Терминология подвержена изменениям в связи с изменениями нормативной документации (НД) [11, 18–20]. Так, вступление России во Всемирную торговую организацию и принятие в декабре 2002 г. Федерального закона о техническом регулировании [21] привело к введению требований международной НД к описанию результатов аналитического контроля химического состава веществ и материалов. Термины и их определения приводятся с использованием источников [2, 11, 18–20].

Величина — свойство материального объекта или явления, общее в качественном отношении для многих объектов или явлений, но в количественном отношении индивидуальное для каждого из них [2]. Химический состав вещества является его свойством, поэтому содержание того или иного компонента есть величина, характеризующая объект. Эта мысль более наглядно раскрывается в определении этого понятия, приведенном в «Международном словаре основных и общих терминов в метрологии» [22]: величина — свойство явления, тела или вещества, которое может быть выражено количественно в виде числа с указанием отличительного признака как основы для сравнения.

Значение величины — выражение размера величины в виде некоторого числа принятых единиц или чисел, баллов по соответствующей шкале измерений [2]. В аналитической химии такими единицами являются единицы массы (килограмм, грамм и т. д.), проценты, г/дм³ и т. д.

Измерение величины — процесс экспериментального получения одного или более значений величины, которые могут быть обосо-

вано приписаны величине [2]. Таким образом, значение величины — это результат ее измерения. Измерения делятся на прямые и косвенные. *Прямое измерение* — это измерение, при котором искомое значение величины получают непосредственно от средства измерений [2]. Например, измерение длины с помощью линейки, температуры с помощью термометра, времени секундомером и т. д. *Косвенное измерение* — это измерение, при котором искомое значение величины определяют на основании результатов прямых измерений других величин, функционально связанных с искомой величиной. Исходя из этого определения, результат анализа относится к косвенным измерениям, т. е. определяется содержание (C_i) компонента i в веществе на основе результатов измерения других величин (A_i), связанных с величиной C_i через градуировочную функцию. В. В. Налимов [1, с. 60] отмечает: «Анализ вещества представляет собой косвенное измерение, при котором интересующая нас концентрация вещества задается функцией таких непосредственно измеряемых величин, как титр, навеска пробы, почернение аналитической линии и т. д.». Аналогичного мнения придерживается и А. К. Чарыков [6, с. 15–16]: «...химический анализ есть измерение химического состава вещества. ... Само измерение носит не прямой, а косвенный характер, поскольку измеряется не число частиц того или иного вида, а их совокупная масса — в гравиметрии, расход реагента — в титриметрии или другие физические параметры, пропорциональные массе. Обычный химический анализ многостадийен и включает ряд предварительных операций, предшествующих конечному определению».

В связи с изложенным выше трудно согласиться с мнением некоторых аналитиков, которые считают, что под результатом измерения в аналитической химии следует понимать только непосредственное измерение аналитического сигнала A_i , исключая многостадийную подготовку материала пробы к выполнению этой операции. В физическом эксперименте, в частности, в ядерной физике для определения заряда или массы элементарной частицы также проводятся сложные подготовительные операции, и получаемый при этом результат рассматривается как результат измерения характеристики физической величины. Об этом пишет и В. И. Дворкин [12, с. 40]: «Количественный химический анализ, целью которого является измерение концентрации различных веществ в объектах, представляет собой весьма специфическую область измерений. Длительное время велась даже дискуссия о том, следует ли относить количественный химический анализ к измерению. К настоящему времени мнение большинства специалистов сводится к тому, что эта область химии является измерением, однако измерением особого типа, метрология которого требует специфических подходов».

Таким образом, результат анализа и результат измерения при изложении материала можно употреблять как слова-синонимы, хотя, безусловно, второе словосочетание носит более общий характер.

Химический анализ вещества (материала) [объекта аналитического контроля] — определение компонентов химического состава вещества (материала)¹.

Аналит — компонент, искомым или определяемый в пробе.

Качественный анализ — экспериментальное установление факта присутствия или отсутствия аналита в пробе при заданном пороговом значении его содержания. Это определение указывает на то, что при выдаче результата качественного анализа необходимо указывать предел обнаружения аналита.

Количественный анализ — экспериментальное определение содержания одного или нескольких аналитов в объекте анализа.

Проба — часть вещества (материала) объекта аналитического контроля, отобранная для анализа и (или) исследования его структуры, и (или) определения свойств, отражающая его химический состав и (или) структуру, и (или) свойства. В зависимости от способа получения и стадии первичной обработки различают следующие виды проб: точечная, исходная, разовая, суточная, промежуточная, объединенная, сокращенная, лабораторная, аналитическая и др. В зависимости от назначения различают пробы: контрольная, рабочая, резервная, арбитражная и др.

Представительная проба — проба, которая по химическому составу и (или) свойствам, и (или) структуре принимается идентичной объекту аналитического контроля, от которого она отобрана.

Отбор пробы (не рекомендуется *пробоотбор*) — отделение части вещества (материала) объекта аналитического контроля с целью формирования пробы для последующего определения его состава, структуры и (или) свойств.

Погрешность отбора пробы — отклонение значения величины, характеризующей состав, структуру, свойства пробы вещества (материала) от значения этой же величины, характеризующей состав, структуру, свойства объекта аналитического контроля в целом.

Принцип анализа вещества (материала) — физическое явление или эффект, положенные в основу метода анализа.

Метод анализа — способ получения информации о химическом составе вещества на основе одного или нескольких принципов. По Х. Кайзеру [23] — *аналитический принцип*.

Аналитический контроль — определение химического состава и, в отдельных случаях, структуры и свойств вещества и материала объекта аналитического контроля с последующим оцениванием соответствия объекта установленным требованиям.

¹ Для краткости написания слова «вещество (материал)» не будут упоминаться в определениях, если это не искажает их смысла.

Норма содержания компонента в объекте — установленный документом диапазон содержания компонента или максимальное и (или) минимальное содержания компонента в объекте аналитического контроля, с которым сопоставляется результат анализа.

Методика анализа (или **методика выполнения измерений** (МВИ)) — документированная совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа вещества (материала) с установленными характеристиками погрешности (неопределенностью) или — для методик качественного анализа — с установленной достоверностью. Х. Кайзер [23] дает такое определение методики анализа: «Совокупность аналитических операций, которая характеризуется четкой аналитической задачей и специфичной рабочей программой со всеми деталями, такими как аппаратура, аналитические операции, внешние условия, расчет, градуирование». Это определение МВИ принципиально отличается от предыдущего только отсутствием ссылки на погрешность результата анализа, а в остальном, по своей сути, они совпадают. Следует отметить, что в основополагающем национальном стандарте РФ [18], который является аутентичным переводом с английского языка международного стандарта ИСО 5725, этого термина нет: в нем вводятся только понятия *метод* или *стандартизованный метод*. В отечественной НД [11, 19, 20, 24, 25] термин *методика* справедливо сохранили. Под термином *стандартизованный метод* следует понимать *стандартизованную методику*, т. е. нормативный документ на методику, составленный в соответствии с установленными требованиями [24, 25], который прошел метрологическую экспертизу в Государственной метрологической организации, получил положительную оценку и зарегистрирован в Федеральном реестре МВИ, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора. В нашем понимании метод анализа стандартизировать невозможно, а стандартизованная методика является только частным случаем общего понятия *методика анализа*. Вероятно, из-за отсутствия термина *методика анализа*, Х. Кайзер [23] ввел понятие *аналитический принцип* вместо термина *метод анализа*.

Из определений терминов *метод* и *методика* вытекает необходимость введения третьего термина, определяющего приемы проведения анализа любого вещества без конкретизации условий, т. е. без указания контролируемого объекта, аппаратуры, определяемого компонента и т. д. Каждый метод анализа включает в себя совокупность таких приемов (или способов) анализа, позволяющих учесть или устранить влияние различных факторов на величину аналитического сигнала. Для характеристики этих приемов введем понятие *способ анализа*. Например, в спектральных методах часто используют способ внутреннего стандарта — введение в пробу из-

вестного (или постоянного) количества какого-либо компонента B , аналитический сигнал (I_B) которого так же зависит от влияющих факторов, как и аналитический сигнал аналита A (I_A). В этих условиях аналитическим параметром является отношение I_A/I_B . Способ добавок, по сути, основан на приготовлении градуировочного образца на базе материала анализируемой пробы путем введения в него известного количества аналита. В способе стандарта-фона стандартизирующим параметром является интенсивность фона, измеренная от анализируемого образца. Это не *метод*, так как основной принцип остается прежним, но это и не *методика*, так как отсутствуют указания на конкретные условия проведения анализа. Термин *способ анализа* необходим при изложении результатов исследования в области аналитической химии.

Методика аналитического контроля — документированная совокупность операций и правил проведения аналитического контроля конкретных объектов. Она включает методики отбора и подготовки проб, методику анализа, правила приемки и т. п.

Аналитический сигнал — сигнал, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием аналита и регистрируемой в ходе анализа вещества или материала [11]. Действительно, для КХА необходима эта связь, это важное замечание, а вот второе — регистрация его — вероятно, лишнее, так как на то он и сигнал, чтобы его измерять при анализе.

Градуировочная характеристика — функциональная зависимость аналитического сигнала от содержания аналита, выраженная в виде формулы (градуировочная функция), графика (градуировочный график) или таблицы [11, 26].

Градуировочный образец — образец сравнения (или набор таких образцов), используемый для получения градуировочной характеристики.

Образец сравнения — материал или вещество объекта аналитического контроля, достаточно однородное в отношении одной или нескольких надежно установленных характеристик, чтобы быть использованными при калибровке прибора, оценке метода измерений или приписывания значений этих характеристик материалам или веществам [11]. Далее в [11] уточняется, что понятие *образец сравнения* охватывает аттестованные и неаттестованные образцы вещества. К первым относятся стандартные образцы, ко вторым — химические продукты и материалы с установленной степенью чистоты, например, реактивы. Следовательно, понятие *образец сравнения* носит более общий характер, т. е. это вещества, которые используют и при градуировании методики, и при оценивании правильности ее результатов. В прежних нормативных документах [9] *образцом сравнения* назывался образец, с помощью которого устанавливали градуировочную функцию, т. е. то, что в [11] называется *градуиро-*

вочным образом. Такая замена правомерна, так как название соответствует назначению.

Единичное определение (единичный анализ) — однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа вещества [11]. Это понятие используется в НД [9, 19, 20, 26, 27], но в прежних публикациях [9, 26, 27] оно соответствовало термину *параллельное определение* — значение содержания компонента в пробе вещества, полученное при однократной реализации процедуры анализа. Справедливо, что в [11] термин *параллельные определения* сохранили: серия единичных измерений, выполненных в условиях повторяемости. Он отражает условия получения результата измерения и удобен при изложении результатов метрологических исследований.

Результат измерения — значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений [18]; с учетом изложенного выше вместо *метод* следует читать *методика*. В [11] дано определение термина *результат анализа* — это информация о химическом составе пробы вещества или материала, полученная в ходе анализа. Далее уточняется, что для КХА он может быть представлен как результат единичного определения или среднее значение результатов параллельных определений (среднее арифметическое или медиана); для качественного анализа — информация о наличии (отсутствии) аналита относительно некоего порогового значения.

Результат аналитического контроля — заключение о соответствии или несоответствии объекта аналитического контроля установленным требованиям к его химическому составу, структуре, свойствам, представленное в виде документа [11]. Сопоставляя два последних определения, целесообразно уточнить, что второе в отличие от первого в свою погрешность включает погрешность отбора лабораторной пробы.

Опыт показывает, что ни одно измерение, как бы тщательно оно не проводилось, не может быть свободно от ошибок. Учитывая это, в научном эксперименте слово *ошибка* имеет другой смысл, чем в бытовом. В последнем случае слово *ошибка* означает то, что выполнено неправильно. Ошибка в научных измерениях означает неизбежную погрешность, которая сопутствует всем измерениям, и ее нельзя отнести к промахам экспериментатора. В связи с этим при характеристике качества измерений термин *ошибка* запрещен в отечественной метрологии, позволительно пользоваться только термином *погрешность*.

Погрешность результата измерения — отклонение результата измерения от истинного (действительного) значения измеряемой величины.

При этом под **истинным значением** понимается значение величины, которое идеальным образом характеризует в качественном и количественном отношении соответствующую величину. Этот термин может быть соотнесен с понятием абсолютной истины. Истинное значение можно получить в результате бесконечного процесса измерений с бесконечным совершенствованием методов и средств измерений. В практике измерений обычно пользуются **действительным значением**, понимая под этим значение величины, полученное экспериментальным путем и настолько близкое к истинному значению, что в поставленной измерительной задаче может быть использовано вместо него [2, 28]. Истинное значение — это полезная идеализация, подобно материальной точке при выводе физических закономерностей, оно выражает цель измерений [15, 28]. Если методика измерений не в полной мере учитывает свойства реального объекта, то имеем не одно, а множество истинных значений, отвечающих определению данной величины. С такой ситуацией сталкиваемся при определении массовой доли компонента в образце гетерогенного материала. Погрешность отбора проб делает понятие истинного значения интервальным. Фактически величина *массовая доля компонента* вводится в рамках модели, предполагающей, что исследуемый объект однороден.

Погрешности делят на *случайные* и *систематические*, кроме того, есть заведомо неверные результаты — *выбросы (промахи или грубые ошибки)*, которые возникают вследствие нарушения основных условий измерений или в результате недосмотра экспериментатора.

Промах (в анализе) — результат анализа, резко отличающийся от других результатов анализа этой же пробы [11].

Случайная погрешность — составляющая погрешности результата измерения, изменяющаяся случайным образом (по знаку и значению) при повторных измерениях, проведенных в определенных условиях [2].

Систематическая погрешность — разность между математическим ожиданием результата измерения и истинным (или в его отсутствие — принятым опорным) значением [18].

Принятое опорное значение — значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения и получено как [18]:

а) теоретическое или установленное значение, базирующееся на научных принципах;

б) приписанное или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах какой-либо национальной или международной организации;

в) согласованное или аттестованное значение, базирующееся на совместных экспериментальных работах под руководством научной или инженерной группы;

г) математическое ожидание измеряемой характеристики, т. е. среднее значение заданной совокупности результатов измерений — лишь в случае, когда предыдущие три пункта недоступны.

Принятое опорное значение — это общий термин для обозначения того, с чем сравнивают результаты данного эксперимента при оценке правильности (или точности) измерения. Однако вряд ли можно корректно выявить систематическую погрешность результата анализа при использовании в качестве опорного среднего значения результатов, полученных в лабораториях, участвующих в совместном эксперименте (пункт г). В этом случае найденная оценка будет нести информацию только о воспроизводимости измерения.

Результаты любых измерений, в том числе и результаты анализа состава вещества, могут содержать случайные и систематические погрешности. От первых зависит *метрологическая характеристика (МХ)*, называемая *прецизионностью*, а от вторых — МХ, называемая *правильностью*. Следует отметить, что в РМГ 29—2013 [2] в п. 7.1 дается следующее определение: МХ — это *характеристика одного из свойств средства измерений, влияющая на результат измерений*. Метрологические характеристики, устанавливаемые нормативно-техническими документами, называют *нормированными*, а определяемые экспериментально — *действительными* [2]. Комплекс МХ включает градуировочные характеристики, определяющие соотношение между сигналами на входе и выходе средств измерений (в КХА — градуировочный график, градуировочная функция), пределы и цену деления шкалы, чувствительность, характеристики случайной и систематической составляющих погрешности, как нормированные, так и действительные [29, 30]. Составной частью методики КХА являются средства измерений, поэтому перечисленные выше МХ в равной мере относятся и к ним.

Прецизионность — степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях [18]. Отметим, что эта МХ не имеет отношения к истинному или установленному (действительному) значению измеряемой величины.

Согласно НД [18], в зависимости от условий получения результатов измерения выделяют два крайних случая *прецизионности*: *повторяемость (сходимость)* и *воспроизводимость*.

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

Воспроизводимость результатов измерений — прецизионность в условиях воспроизводимости: результаты измерений получают одним и тем же методом на идентичных объектах в *разных*

лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.

Сравнивая эти два понятия с теми, которые были в прежних НД [31, 32], отметим, что *повторяемость* соответствует термину *сходимость*, но новое определение [18] менее корректно, так как использует термин *метод* вместо правильного *методика* и расплывчатое определение *короткий промежуток времени* вместо более конкретного *практически одновременно*. Действительно, оператор берет, допустим, две навески анализируемого материала и далее параллельно с ними работает.

В НД [18] для характеристики случайной погрешности результата анализа вводится еще одно понятие, *промежуточная прецизионность*, которое используется в том случае, когда один или несколько факторов (оператор, используемое оборудование, градуирование оборудования, параметры окружающей среды, интервал времени между измерениями, лаборатория), влияющих на воспроизводимость измерения, остаются постоянными. Этот термин требует обязательного пояснения, какие факторы изменялись (или оставались постоянными), поэтому использовать его при описании результатов исследований очень неудобно. Он, вероятно, нужен для сопоставления результатов анализа при проведении межлабораторного эксперимента. Частным случаем *промежуточной прецизионности* является используемое в НД [19, 20] понятие *внутрилабораторная прецизионность* — прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных приборах при вариации различных факторов (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т. п.), формирующих разброс результатов при применении методики в *конкретной* лаборатории, т. е. результаты анализа получены в условиях, когда все факторы, кроме лаборатории, изменяются. Этот термин соответствует прежнему понятию *воспроизводимость* [26]. Эта МХ должна быть обязательно определена наряду с повторяемостью для любых методик анализа, применяемых в аналитической лаборатории, так как используется при организации внутрилабораторного контроля качества результатов КХА [20] и для оценивания погрешности результата анализа.

Точечными оценками МХ повторяемости, воспроизводимости и внутрилабораторной прецизионности являются *стандартные отклонения* (средние квадратические отклонения (СКО)), которые можно выражать в абсолютных или относительных единицах (относительные стандартные отклонения или относительные средние квадратические отклонения). Если указанные оценки выражены в абсолютных единицах, то для них введены следующие обозначения [18—20]: для повторяемости (сходимости) — σ_r , для воспроизводимости — σ_R и для внутрилабораторной прецизионности — σ_{Rr} .

Стандартизированных обозначений для указанных оценок, выраженных в относительных единицах, в НД [18—20] не дано. Отметим, что вместо термина *относительное стандартное отклонение* в НД [33] рекомендуется термин *коэффициент вариации*, использование которого в аналитической химии отменили в 1970-х гг., хотя в других областях знаний его по-прежнему применяли. Ранее его обозначали через V , и при изложении материала в данной работе будем использовать соответствующие обозначения, т. е. V_r , V_R и $V_{\text{вл}}$.

Указанные МХ прецизионности можно количественно характеризовать интервальными оценками [18—20]. **Предел повторяемости** — допускаемое для принятой вероятности 95 % абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим значениями из n единичных определений аналита, полученных в условиях повторяемости; принято обозначение r_n . **Предел воспроизводимости** — допускаемое для принятой вероятности 95 % абсолютное расхождение между *двумя* результатами анализа, полученными в условиях воспроизводимости, принято обозначение R . Предел внутрилабораторной прецизионности обозначается $R_{\text{л}}$. В НД [18] при контроле повторяемости и воспроизводимости рекомендуется использовать $n = 2$. Однако в отечественной НД [19] указывается, что в условиях повторяемости n может принимать любые значения, но для условий воспроизводимости и внутрилабораторной прецизионности n всегда равно *двум*, хотя не совсем понятны причины указанного ограничения. Ниже будут рассмотрены приемы количественного расчета значений r_n , R и $R_{\text{л}}$. В прежних НД [32] первую и третью характеристики обозначали через d_n и D_2 .

В настоящее время оценка воспроизводимости должна быть обязательно установлена для официальных МВИ [18—20]. Методики, используемые вне сферы межведомственного контроля (контроль технологических процессов, исследования при выполнении дипломных, курсовых работ и т. д.) можно характеризовать только показателями повторяемости и внутрилабораторной прецизионности. Насколько справедливо первое требование, сказать трудно, так как межлабораторный эксперимент (совместный оценочный эксперимент [18]) для определения МХ воспроизводимости, в котором должно участвовать, как минимум, 5 лабораторий, является дорогостоящим мероприятием и требует специальной организации и финансирования, по крайней мере, на уровне отрасли. Вероятно, понимая это, в НД [19] сделано примечание, согласно которому число лабораторий можно сократить до двух, если одна лаборатория «может предусматривать наличие нескольких операторов, каждый из которых располагает своим рабочим местом с комплектом оборудования и условиями, в которых выполняют работу». При сравнении этого примечания и определения *внутрилабораторной прецизионности* можно отметить отсутствие принципиального от-

личия: переменные факторы остаются одинаковыми, а принципиальный постоянный фактор — одна лаборатория, в обоих случаях также изначально один и тот же. Отличие составляют четыре последних слова «...условиями, в которых выполняют работу», не содержащие никакой конкретной информации.

На излишнюю жесткость отечественных НД, заключающуюся в требовании проведения межлабораторного эксперимента при стандартизации и аттестации (валидации — оценке пригодности) методик химического анализа, указывает автор работ [28, 34]. Проведение межлабораторных исследований «*при стандартизации методики анализа не является обязательным*» [34]. Введение их в практику стандартизации оправдано в том случае, если результаты совместных исследований могут обеспечить более высокий уровень доверия к результатам анализа, чем обычные международные и национальные стандарты [34]. Международные стандарты типа ИСО 5725 созданы для проведения межлабораторных экспериментов, но не наоборот, когда их действие распространяют на метрологические исследования рядовых методик анализа [28, 34].

Правильность — степень близости среднего значения \bar{x} , полученного на основании большой серии результатов измерения, к принятому опорному значению (μ) [18—20]. Показателем правильности является значение систематической погрешности. В НД [31] дано такое определение этого термина — характеристика качества измерений, отражающая близость к нулю значений систематической составляющей погрешности. Оба определения равноценны, хотя первое является более корректным, так как подчеркивает, что вкладом случайной составляющей погрешности в разность $(\bar{x} - \mu)$ можно пренебречь из-за использования большого числа измерений при расчете \bar{x} .

Точность — степень близости результата измерения к принятому опорному значению [18]. Термин *точность* включает сочетание случайной и систематической составляющих погрешности. Точечной оценкой точности результатов МВИ является стандартное отклонение результатов анализа, полученных во всех лабораториях, участвующих в межлабораторном эксперименте, и обозначается $\sigma(\Delta)$; интервальная оценка составляет $\Delta = t(\alpha, f) \cdot \sigma(\Delta)$. Точечной оценкой точности результатов анализа, полученных в одной лаборатории, служит $\sigma(\Delta_{\text{л}})$, а интервальной — $\Delta_{\text{л}}$.

Нормы точности результатов анализа — характеристики точности (правильности и прецизионности) или погрешности результатов анализа, задаваемые в качестве допускаемых.

Приписанная характеристика погрешности результата анализа — установленная характеристика погрешности любого результата анализа, полученного при соблюдении требований и правил данной методики анализа.

Оценки повторяемости, воспроизводимости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности являются показателями качества результатов анализа.

Чувствительность (в анализе) — значение первой производной градуировочной характеристики (функции) при данном содержании аналита [11]. Ранее [26, 35] эту характеристику называли коэффициентом чувствительности $D = \Delta I / \Delta C$ и определяли как изменение аналитического сигнала ΔI на единицу концентрации ΔC . Оба термина имеют одинаковую смысловую нагрузку: равны тангенсу наклона градуировочного графика и определяют его вид (при $D = \text{const}$ график линейен, при $D \neq \text{const}$ — нелинейен). Неудобство от такой замены терминов состоит только в том, что теперь отсутствует обобщающий термин, которым мы могли бы охарактеризовать способность методики определять малые содержания элементов, так как она зависит не только от величины D , но и от двух других приведенных ниже характеристик. Раньше в этом случае применяли термин *чувствительность*.

Предел обнаружения (C_{\min}) — наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен с помощью данной методики с заданной доверительной вероятностью.

Предел определения ($C_{\text{опр}}$) — наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методики с установленными характеристиками погрешности (неопределенности).

Холостой опыт — проведение процедуры анализа без аналитической пробы или с *холостой пробой*, аналогичной аналитической пробе, но не содержащей аналит.

Результат холостого опыта — содержание аналита, полученное при проведении холостого опыта, используемое при вычислении результата анализа.

Аккредитованная аналитическая лаборатория (центр) — аналитическая лаборатория (центр), получившая в результате ее проверки органом по аккредитации аттестат аккредитации, подтверждающий ее компетентность в выполнении аналитических работ, вошедших в область ее аккредитации [11].

Межлабораторные сравнительные испытания (МСИ) — организация, проведение испытаний и оценка результатов испытаний на одних и тех же или идентичных образцах двумя или более лабораториями в соответствии с предварительно заданными условиями. Они проводятся с целью проверки квалификационных качеств лаборатории, в том числе для демонстрации их компетентности перед заказчиком, для определения характеристик точности методик анализа, включая выявление смещения, полученного разными методами.

1.2. Элементы математической статистики, используемые при обработке результатов измерений

1.2.1. Результат анализа как случайная величина

Сложность процесса химического анализа приводит к тому, что его результат зависит не только от контролируемых, но и целого ряда неконтролируемых факторов, т. е. он является случайной величиной. По определению [36], случайной считается величина X , которая в каждом испытании может принять одно и только одно возможное значение, заранее неизвестное и зависящее от случайных причин, которые не могут быть учтены. Однако это не значит, что значения X изменяются произвольно, не подчиняясь ни каким законам. Опыт показывает, что частота появления тех или иных значений случайной величины в значительной степени предсказуема. Поэтому, если имеются данные многократных испытаний, то можно получить закон распределения случайной величины X (в виде формулы, графика или таблицы), который связывает возможные значения X с вероятностью их появления и характеризуется определенными параметрами, чаще математическим ожиданием μ и дисперсией σ^2 . Одна из задач математической статистики состоит в нахождении их значений по ограниченному числу измерений (свертка информации).

Случайные величины бывают дискретными и непрерывными. Дискретной называют случайную величину, которая принимает отдельные, изолированные значения с определенными вероятностями. Число возможных значений дискретной случайной величины может быть ограниченным и бесконечным. Примером бесконечной дискретной случайной величины в аналитической химии является результат подсчета числа квантов в спектральных методах анализа или числа структурных единиц при минералогическом анализе.

Случайная величина считается непрерывной, если она может принимать все значения из некоторого конечного или бесконечного промежутка. Например, результаты гравиметрического анализа ограничены, если они выражены в процентах ($0 \div 100\%$), и не ограничены, если выражены в единицах массы. Отметим, что непрерывность случайных величин является математической абстракцией, так как на практике всегда имеем дело с выборкой округленных результатов измерений [5].

1.2.2. Оценивание генеральных параметров (свертывание цифровой информации)

Математическое ожидание. Оценками математического ожидания μ обычно служит среднее арифметическое \bar{x} , а иногда среднее геометрическое x_g , медиана (срединное значение) \tilde{x} или мода. Если провели n измерений случайной величины X : $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n$,

то их среднее арифметическое или выборочное среднее можно найти по формуле:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (1.1)$$

Если результат измерения выдается в виде логарифма искомой величины, например, в атомном спектральном анализе, то корректной оценкой математического ожидания является среднее геометрическое x_r :

$$x_r = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n}. \quad (1.2)$$

Значение x_r всегда немного меньше \bar{x} , найденного по этой же выборке. Если случайная погрешность измерения не столь велика (менее 20 %), различие между x_r и \bar{x} несущественно, поэтому на практике обычно для характеристики μ пользуются средним арифметическим.

Чтобы найти медиану, результаты измерений располагают в ряд (ранжированный ряд) в порядке возрастания их значений $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$. Если n — нечетное число, то медиана \tilde{x} равна среднему члену ряда. Если n — четное число, то значение \tilde{x} равно полусумме двух средних членов ряда. Мода — наиболее часто встречающееся значение случайной величины при большой серии измерений.

Пример 1.1

При определении марганца в пробе стали получили следующие содержания (мас. %): 2,69; 2,71; 2,67; 2,46; 2,72. Найти среднее арифметическое \bar{x} и медиану \tilde{x} .

Решение. Среднее арифметическое вычисляем по формуле (1.1):

$$\bar{x} = \frac{2,69 + 2,71 + 2,67 + 2,46 + 2,72}{5} = 2,65 \, \%.$$

Для нахождения медианы располагаем результаты в ряд: 2,46; 2,67; 2,69; 2,71; 2,72. Поскольку $n = 5$, то медиана равна третьему члену ряда $\tilde{x} = 2,69 \, \%$.

Пример 1.2

Определяли содержание свинца в сплаве и получили следующие результаты (%): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,49. Оценить среднее арифметическое \bar{x} и медиану \tilde{x} .

Решение. Среднее арифметическое равно:

$$\bar{x} = \frac{14,50 + 14,43 + 14,54 + 14,45 + 14,44 + 14,52 + 14,58 + 14,40 + 14,25 + 14,49}{10} = 14,46 \, \%.$$

Для нахождения медианы располагаем результаты в ряд: 14,25; 14,40; 14,43; 14,44; 14,45; 14,49; 14,50; 14,52; 14,54; 14,58. Поскольку число измерений n — четное, то рассчитываем медиану как среднее значение из двух средних членов ряда:

$$\tilde{x} = \frac{14,45 + 14,49}{2} = 14,47 \text{ \%}.$$

Пример 1.3

При анализе рассола получили 7 значений содержания брома, мг/дм³: 23,5; 23,5; 22,3; 24,4; 23,5; 23,8; 24,5. Найти среднее арифметическое и медиану.

Решение. Среднее арифметическое равно:

$$\bar{x} = \frac{23,5 + 23,5 + 22,3 + 24,4 + 23,5 + 23,8 + 24,5}{7} = 23,6 \text{ мг/дм}^3.$$

Для нахождения медианы результаты анализа располагаем в ряд: 22,3; 23,5; 23,5; 23,5; 23,8; 24,4; 24,5. Так как число n — нечетное и равно 7, то медиана равна четвертому члену ряда, т. е. 23,5 мг/дм³.

Медиана в отличие от среднего арифметического нечувствительна к резко выделяющимся измерениям, поэтому при низком качестве измерений и малом числе n она является лучшей оценкой математического ожидания. Это наглядно подтверждается примером 1.1: значение \bar{x} , рассчитанное при числе измерений $n = 5$, явно занижено, так как только одно измерение ($x_4 = 2,46$) меньше значения \bar{x} , а остальные четыре больше.

Задание. Решить задачу 1.1.

Генеральная дисперсия. Оценкой генеральной дисперсии σ^2 служит выборочная дисперсия, которую рассчитывают по формуле:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}, \quad (1.3)$$

где \bar{x} — среднее значение, найденное из $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ измерений; n — число членов в выборке.

Величину $f = n - 1$ называют числом степеней свободы выборочной характеристики и определяют как число измерений, используемое для расчета данной характеристики, за вычетом числа связей, которые наложили на выборку при вычислении этой характеристики. Значение f указывает на надежность определения генерального параметра по данной выборке. При вычислении дисперсии S^2 по формуле (1.3) наложили одну связь на используемую выборку, когда рассчитывали \bar{x} по формуле (1.1). Если известно математиче-

ское ожидание данной совокупности измерений, то дисперсию S^2 вычисляют по формуле:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}. \quad (1.4)$$

При использовании формулы (1.4) на выборку не наложили ни одной связи, поэтому $f = n$.

Положительное значение корня квадратного из дисперсии называют стандартным отклонением: $S = \sqrt{S^2}$.

Относительное стандартное отклонение (коэффициент вариации V) равно:
в частях

$$V = S/\bar{x}, \quad (1.5)$$

или в процентах

$$V = (S/\bar{x}) \cdot 100\%. \quad (1.5a)$$

Пример 1.4

При атомно-абсорбционном определении кальция в пробе технического электролита получили 9 результатов анализа, %: 3,27; 3,35; 3,32; 3,36; 3,50; 3,45; 3,38; 3,47 и 3,34. Рассчитать их дисперсию, стандартное отклонение и коэффициент вариации.

Решение. Находим средний результат анализа:

$$\bar{x} = \frac{3,27 + 3,35 + 3,32 + 3,36 + 3,50 + 3,45 + 3,38 + 3,47 + 3,34}{9} = 3,38\%.$$

Рассчитываем дисперсию результатов по формуле (1.3):

$$\begin{aligned} S^2 &= [(3,27 - 3,38)^2 + (3,35 - 3,38)^2 + (3,32 - 3,38)^2 + \\ &+ (3,36 - 3,38)^2 + (3,50 - 3,38)^2 + (3,45 - 3,38)^2 + \\ &+ (3,38 - 3,38)^2 + (3,47 - 3,38)^2 + (3,34 - 3,38)^2] / (9 - 1) = \\ &= [121 + 9 + 36 + 4 + 144 + 49 + 0 + 81 + 16] \cdot 10^{-4} / 8 = \\ &= (460 \cdot 10^{-4}) / 8 = 57,5 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Стандартное отклонение равно $S = \sqrt{57,5 \cdot 10^{-4}} = 0,076\%$.

Относительное стандартное отклонение или коэффициент вариации в частях составляет $V = 0,076/3,38 = 0,022$ или в процентах $V = (0,076/3,38) \times 100\% = 2,2\%$.

Задание. Решить задачу 1.2.

1.2.3. Распределения случайных величин

Одним из путей систематизации большого цифрового материала является представление его в графической форме, когда по оси абсцисс откладывается измеренное значение случайной величины, а по оси ординат — частота появления данного значения. Такой график называется ступенчатой диаграммой или гистограммой распределения.

Пример 1.5

При изучении изменения содержания SiO_2 в белых шлаках производства глинозема из нефелинового сырья рассматривали результаты анализа 282 проб ($N = 282$). Содержание SiO_2 в них изменялось от 5,1 до 22,8 %. Чтобы построить диаграмму (гистограмму) распределения числа проб по концентрациям, их разбили на k классов в зависимости от содержания SiO_2 . Приняв $k = 9$ и округлив нижнюю ($5,1 \approx 5,0$ %) и верхнюю ($22,8 \approx 23$ %) границы диапазона изменения содержания SiO_2 в рассматриваемых пробах, определили ширину (d) класса:

$$d = \frac{23 - 5,0}{9} = 2 \text{ \%}.$$

Считаем, что верхняя граница класса не принадлежит этому классу.

В табл. 1.1 приведены диапазоны каждого класса, число (n_j) проб, попавших в каждый класс, и вероятность $p_j = n_j/N$ попадания пробы в j -тый класс. Гистограмма распределения проб по содержанию SiO_2 приведена на рис. 1.1. Как видно, чем больше отклоняется содержание SiO_2 в пробе от среднего значения ($\bar{C}_{\text{SiO}_2} = 13,8$ %), тем реже такие пробы встречаются (табл. 1.1, рис. 1.1).

Таблица 1.1

Распределение проб белых шламов по шкале содержаний SiO_2

№ класса	Диапазон класса	n_j	p_j , %	n_Σ	$P_{\Sigma j}$, %
1	5,0 ÷ 7,0	2	0,7	2	0,7
2	7,0 ÷ 9,0	10	3,5	12	4,2
3	9,0 ÷ 11,0	36	12,8	48	17,0
4	11,0 ÷ 13,0	55	19,5	103	36,5
5	13,0 ÷ 15,0	71	25,2	174	61,7
6	15,0 ÷ 17,0	51	18,1	225	79,8
7	17,0 ÷ 19,0	43	15,2	268	95,0
8	19,0 ÷ 21,0	12	4,3	280	99,3
9	21,0 ÷ 23,0	2	0,7	282	100

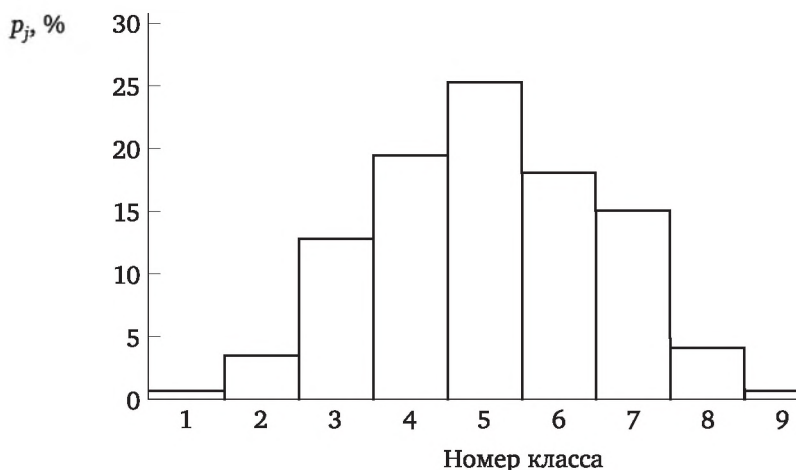


Рис. 1.1. Гистограмма распределения содержания SiO_2 в пробах белого шлама

Как отмечалось выше, основной характеристикой случайной величины является закон ее распределения, который можно задать в дифференциальной и интегральной формах.

Если случайная величина X принимает значения x_1, x_2, \dots, x_n и нам известна вероятность p_1, p_2, \dots, p_n появления каждого из этих значений, то графическое или аналитическое представление зависимости $p = \varphi(x)$ называется дифференциальным законом распределения или функцией плотности вероятностей случайной величины. Обычно функция плотности вероятностей представляет куполообразную кривую, симметричную или асимметричную относительно значения x , соответствующего максимальному значению p . Вид этой кривой определяет тип распределения.

Интегральный закон распределения $F(x)$ случайной величины указывает вероятность события, когда случайная величина X принимает i -тые значения, для которых $x_i < x_a$, где x_a — некоторое определенное значение этой случайной величины. Интегральная функция представляет монотонно возрастающую кривую, стремящуюся к единице (или к 100 %). Примером интегральной кривой является зависимость вероятности $P_{\Sigma j} = \sum_j p_j$ от среднего содержа-

ния SiO_2 в классе (см. табл. 1.1, рис. 1.2). Ордината кривой, соответствующая точке x_a , определяет вероятность события, когда случайная величина X окажется меньше x_a . Разность двух ординат, соответствующих точкам x_a и x_b , определяет вероятность того, что случайная величина X примет значения из интервала $x_a — x_b$: $P(x_a > x_i > x_b) = F(x_b) - F(x_a)$ (рис. 1.2).

Функция распределения случайной величины является некоторой абстрактной математической моделью, при помощи которой

описываются экспериментально наблюдаемые величины. Одна из задач статистической обработки цифрового материала заключается в нахождении этой функции, чтобы в дальнейшем использовать ее для статистического анализа результатов измерения.

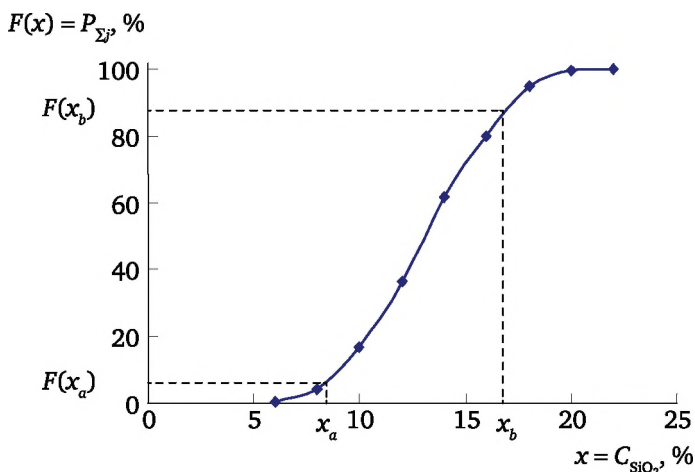


Рис. 1.2. Интегральная функция распределения случайной величины

Априори полагаем, что рассматриваемые нами случайные величины подчиняются определенным законам распределения. Ниже рассмотрим некоторые распределения случайных величин, которые наиболее часто применяются при статистическом анализе результатов измерений.

1.2.3.1. Нормальное распределение случайной величины

Наиболее распространенным в практике измерений является нормальный закон распределения, или закон распределения Гаусса. Этот закон является основой классической теории погрешностей измерений и современной статистической обработки результатов эксперимента. Кроме того, это предельный закон для многих других законов распределения.

Функция плотности вероятностей нормального закона распределения определяется формулой:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1.6)$$

где x_i изменяется от $-\infty$ до $+\infty$, μ — математическое ожидание, σ^2 — генеральная дисперсия.

Функция $\varphi(x)$ представляет симметричную куполообразную кривую, центр которой соответствует значению μ (рис. 1.3). Мерой

рассеяния результатов вокруг μ является величина σ : чем больше σ , тем более пологий вид имеет кривая $\varphi(x)$.

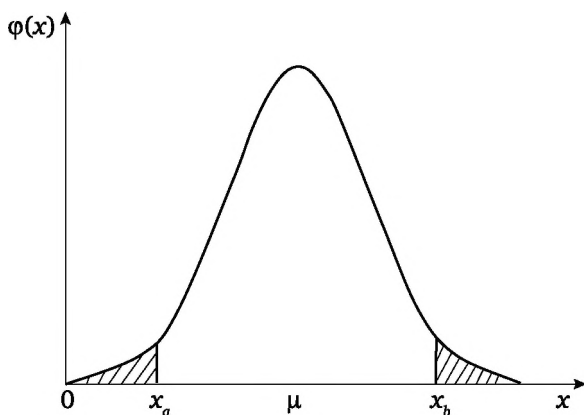


Рис. 1.3. График дифференциальной кривой нормального закона распределения

Табулировать выражение (1.6) относительно x_i не представляется возможным, так как параметры σ и μ зависят от абсолютных значений измеренной случайной величины, поэтому в практической работе обычно пользуются нормированным нормальным законом распределения случайных величин, где вместо переменной x_i используется переменная u_i :

$$u_i = \frac{x_i - \mu}{\sigma}. \quad (1.7)$$

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

$$\varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}}. \quad (1.8)$$

Для кривой $\varphi(u)$ центр симметрии совпадает с началом координат, а на ось абсцисс наносится величина u_i — отклонение от среднего, выраженное в долях σ (рис. 1.4). Функция $\varphi(u)$ табулируется. Если выражение (1.8) проинтегрировать в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, то получим площадь, заключенную между кривой $\varphi(u)$ и осью абсцисс, равную 1, т. е. определим вероятность события, когда случайная величина X может принимать значения от $-\infty$ до $+\infty$. Если проинтегрировать в пределах от $-u$ до $+u$, то получим часть площади, заключенную между участком кривой от $-u$ до $+u$ и осью абсцисс, которая определяет вероятность P события, когда случайная величина X принимает значения в пределах $-\sigma u \leq x_i \leq \sigma u$. Вероят-

ность $\alpha = 1 - P$ (незаштрихованные области на рис. 1.4) определяет событие, когда случайная величина X может принимать значения $x_i < -u\sigma$ и $x_i > u\sigma$.

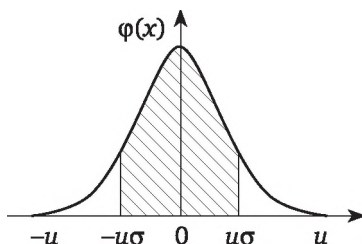


Рис. 1.4. График дифференциальной кривой нормированного нормального закона распределения

Пользуясь табулированными значениями функции (1.8), можно подсчитать, что в области $\pm\sigma$ ($u = 1$) лежит 68,2 % всех результатов измерений. Около 16 % результатов измерений отклоняются от среднего менее чем $-\sigma$, и около 16 % — более чем σ . Вероятность появления значений x_i за пределами $\pm 2\sigma$ и $\pm 3\sigma$ равна соответственно 5 % и 0,3 %.

1.2.3.2. Распределение Пуассона

Результаты измерения целочисленных величин часто подчиняются закону распределения Пуассона, например, подсчет числа квантов в радиохимии, структурных единиц в минералогическом анализе, числа зерен пшеницы в колосе и т. п. Функция плотности вероятностей для этого закона имеет вид:

$$\varphi(x) = \frac{\mu^x e^{-\mu}}{x!}, \quad (1.9)$$

где μ — математическое ожидание; $x! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \dots \cdot x$. Из формулы (1.9) видно, что плотность вероятностей закона Пуассона характеризуется одним параметром μ . Генеральная дисперсия связана с μ соотношением $\sigma^2 = \mu$.

Для малых значений μ функция $\varphi(x)$ существенно асимметрична; асимметрия снижается с ростом μ , и форма кривой распределения приближается к нормальному распределению со значениями генеральных параметров μ и $\sigma = \sqrt{\mu}$. Для практических целей при $\mu > 15$ можно считать, что результаты измерения подчиняются нормальному закону распределения.

1.2.3.3. Распределение Стьюдента

Нормальный закон распределения случайных величин показывает, что вероятность появления малых отклонений от среднего значительно больше вероятности появления больших отклонений.

Например, вероятность появлений погрешностей, превышающих по величине 2σ , равна примерно 0,05, т. е. в среднем из 20 результатов анализа только один будет иметь большее отклонение. Поэтому естественно ожидать, что если исследователь выполнил небольшое число измерений одной величины, то среди них результатов с большими отклонениями от среднего не будет. Если по этой выборке оценить дисперсию S^2 , то ее значение будет меньше соответствующей ей генеральной дисперсии. В силу этих обстоятельств классическая теория ошибок, основанная на нормальном законе распределения, не применима для обработки малого числа измерений. Статистика малых выборок стала возможна с появлением распределения Стьюдента (t -распределение).

Если обработке подвергается небольшое число измерений, то вместо генеральной дисперсии σ^2 вынуждены пользоваться выборочной дисперсией S^2 , близость значения которой к генеральной σ^2 зависит от числа степеней свободы f , по которой рассчитывали S^2 . В этом случае переменную $u_i = \frac{x_i - \mu}{\sigma}$ заменяют на новую переменную $t_i = \frac{x_i - \mu}{S}$, не содержащую неизвестной величины σ .

Функция $\varphi(t)$ плотности вероятностей t -распределения симметрична относительно μ , т. е. максимумы t -распределения и нормального распределения соответствуют одному значению абсциссы. Однако, в отличие от нормального распределения, высота и ширина кривой $\varphi(t)$ зависит не только от S , но и от f , по которым рассчитывали S : при одном и том же значении S с уменьшением f кривая $\varphi(t)$ выполаживается. При $f \rightarrow \infty$ t -распределение совпадает с нормальным распределением. Практически уже при $f > 20$ можно считать, что распределение Стьюдента хорошо аппроксимируется распределением Гаусса.

В табл. 1 Приложения табулированы значения t в зависимости от числа степеней свободы f (левая вертикальная колонка), по которым рассчитывали S , и различных уровней значимости $\alpha = 1 - P$ (верхний горизонтальный ряд).

1.2.3.4. Распределение Фишера

Отношение двух выборочных дисперсий $F = S_1^2 / S_2^2$, принадлежащих различным совокупностям, подчиняется распределению Фишера (точнее Фишера — Снедекора) или F -распределению. Функция $\varphi(F)$ плотности вероятностей определяется сложным выражением, зависящим от значений F и числа степеней свободы f_1 и f_2 , по которым подсчитывали выборочные дисперсии. Величина F изменяется в пределах $0 \leq F \leq \infty$. Кривая плотности вероятностей асимметрична, поэтому $F(\alpha, f_1, f_2) \neq F(\alpha, f_2, f_1)$, но асимметрия уменьшается с увеличением значений f_1 и f_2 .

В табл. 2 Приложения даны значения $F(f_1, f_2)$ для различных уровней значимости $\alpha = 1 - P$. Таблица составлена так, что в верхнем горизонтальном ряду отложены значения f_1 для выборочной дисперсии, стоящей в числителе отношения, а в левой вертикальной колонке — значения f_2 для выборочной дисперсии, стоящей в знаменателе отношения.

1.2.3.5. χ^2 -распределение

Пусть имеем выборочную совокупность $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, которая подчиняется нормальному закону распределения с генеральными параметрами μ и σ^2 . Если в нормированном нормальном законе переменную $u_i = \frac{x_i - \mu}{\sigma}$ возвести в квадрат и просуммировать $\chi^2 = \sum_{i=1}^n u_i^2$, то величина χ^2 подчиняется χ^2 -распределению с числом степеней свободы $f = n - 1$. Величина χ^2 изменяется в пределах $0 \leq \chi^2 \leq \infty$. Функция плотности вероятностей асимметрична, но асимметрия уменьшается с ростом f .

В табл. 3 Приложения приведены значения χ^2 в зависимости от вероятности P (верхний горизонтальный ряд) и числа степеней свободы f (левая вертикальная колонка).

1.2.3.6. r -распределение

Если в переменной $u_i = \frac{x_i - \mu}{\sigma}$ нормированного нормального закона заменить генеральные параметры на их выборочные оценки

$$r_i = \frac{x_i - \bar{x}}{S\sqrt{(n-1)/n}}, \quad (1.10)$$

то получим распределение относительного отклонения или r -распределение. Функция $\varphi(r)$ плотности вероятностей зависит от значения r_i и числа степеней свободы $f = n - 2$: вычитаем 2, так как при вычислении r_i наложили две связи на выборку, рассчитывая параметры \bar{x} и S . При больших значениях n r -распределение переходит в нормальное распределение.

В табл. 4 Приложения табулированы значения r в зависимости от уровня значимости $\alpha = 1 - P$ (верхний горизонтальный ряд) и числа степеней свободы f (левая вертикальная колонка).

1.2.4. Статистические гипотезы и их проверка

1.2.4.1. Статистические гипотезы. Уровень значимости. Доверительная вероятность

Экспериментатор при обработке результатов измерений выдвигает ту или иную гипотезу.

Согласно [33], **статистическая гипотеза** — это утверждение относительно одного или нескольких параметров или о распределении, которое проверяют с помощью статистического критерия.

Например, сравниваются два средних результата x_1 и x_2 , которые характеризуют математические ожидания соответственно μ_1 и μ_2 . Всякий раз, когда исследователь сталкивается с подобной ситуацией, он выдвигает основную гипотезу, называемую нулевой или нуль-гипотезой H_0 . В рассматриваемом примере нулевая гипотеза формулируется следующим образом: различие между x_1 и x_2 незначимо, $\mu_1 = \mu_2$, или коротко $H_0: \mu_1 = \mu_2$. Одновременно рассматривается альтернативная гипотеза $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$. Принятие или опровержение нуль-гипотезы осуществляется с использованием тех или иных статистических критериев. Например, при сравнении двух средних результатов применяют критерий Стьюдента.

Гипотезы проверяют с помощью выборочных данных, поэтому возможны два рода ошибок. *Ошибка первого рода*: принимают неверную альтернативную гипотезу, а верную нуль-гипотезу отвергают. *Ошибка второго рода*: отвергают верную альтернативную гипотезу и принимают неверную нуль-гипотезу. Вероятность ошибки первого рода обозначается α и называется **уровнем значимости**. Уровень значимости определяет критическую область значений критерия, вероятность попадания в которую мала. Вероятность принятия нуль-гипотезы называется **доверительной вероятностью** P и равна $P = 1 - \alpha$. Наглядно это представлено на рис 1.3: незаштрихованный участок — область принятия нулевой гипотезы, заштрихованные участки — критические области. Если вычисленное по выборочным данным значение критерия попадает в критическую область, то принимают альтернативную гипотезу, а нуль-гипотезу отвергают. В противном случае принимают нуль-гипотезу, а альтернативную гипотезу отвергают.

1.2.4.2. Односторонние и двусторонние статистические критерии

В зависимости от решаемой задачи выдвигают разные альтернативные гипотезы. Например, сравнивают две дисперсии S_1^2 и S_2^2 , характеризующие разброс результатов измерений, полученных с помощью двух аналитических приборов, при этом заранее нельзя сказать, какой прибор имеет лучшую воспроизводимость. Дисперсии S_1^2 и S_2^2 служат оценками генеральных дисперсий σ_1^2 и σ_2^2 . В этом случае выдвигают следующие гипотезы:

$$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2 \text{ и } H_1 : \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2.$$

Решение о значимости или незначимости различия дисперсий принимают с использованием двустороннего критерия Фишера,

то есть на графике дифференциального распределения критерия выделяют две критические области: левостороннюю и правостороннюю (рис. 1.5, а). Или иначе говорят, что распределение критерия имеет двустороннюю критическую область.

Но если известно, что первый прибор имеет лучшую (или, наоборот, худшую) воспроизводимость, чем второй, то соответственно выдвигают гипотезы:

$$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2, H_1 : \sigma_1^2 < \sigma_2^2 \text{ или } H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2, H_1 : \sigma_1^2 > \sigma_2^2.$$

В этом случае для принятия решения применяют односторонний критерий Фишера, на графике дифференциального распределения которого выделяют одностороннюю критическую область, соответственно левостороннюю (рис. 1.5, б) или правостороннюю (рис. 1.5, в).

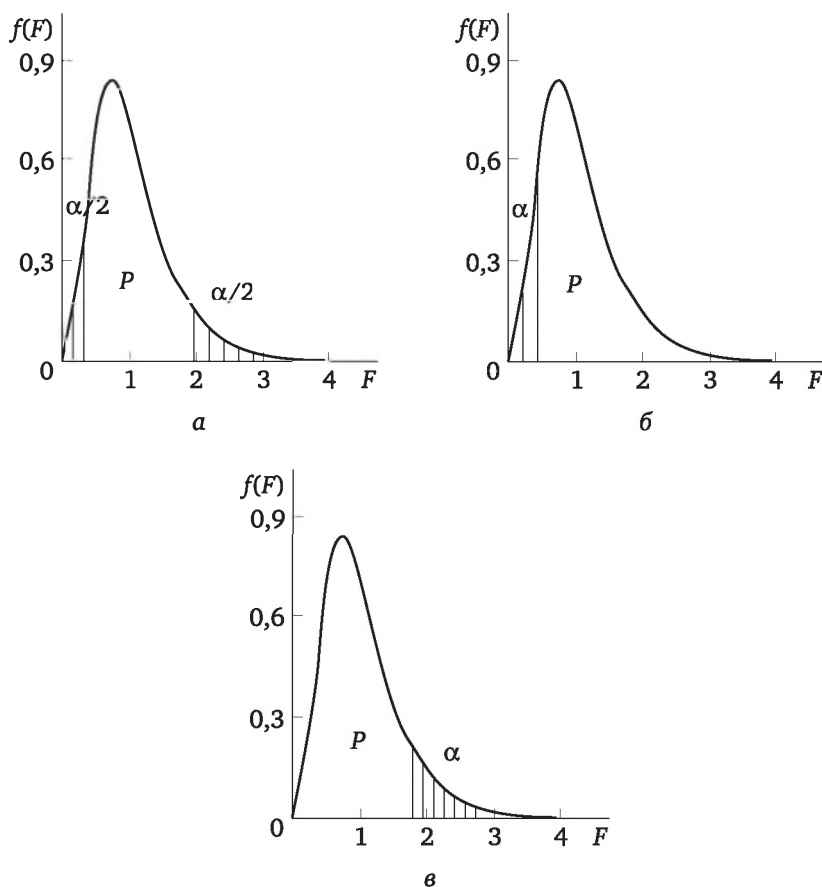


Рис. 1.5. Критические области распределения критерия Фишера при использовании различных альтернативных гипотез:
а — $H_1 : \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$; б — $H_1 : \sigma_1^2 < \sigma_2^2$; в — $H_1 : \sigma_1^2 > \sigma_2^2$

Рассмотрим другой пример: контроль содержания «вредных» компонентов в готовой продукции. Технологию необходимо, чтобы в глиноземе высшего сорта было не более 0,02 % SiO_2 ; меньше 0,02 % может быть, но от этого не изменится сортность глинозема, следовательно, этот случай не интересует технолога. Решение этой задачи заключается в проверке гипотезы о числовом значении математического ожидания с использованием критерия Стьюдента. Здесь выдвигаются гипотезы: нулевая $H_0: \mu = 0,02 \text{ \% SiO}_2$ и альтернативная $H_1: \mu > 0,02 \text{ \% SiO}_2$. Для принятия или опровержения нулевой гипотезы и расчета доверительных границ погрешности результата анализа применяется односторонний критерий Стьюдента с правосторонней критической областью.

Таким образом, односторонний критерий используется тогда, когда у исследователя имеются веские основания для утверждения того, что независимо от конкретного значения случайной величины X попадание ее в противоположную область функции $\varphi(x)$ либо невозможно, либо не имеет практического значения. Если у экспериментатора заранее нет основания для подобного утверждения, то критическую область следует рассматривать состоящей из двух частей и нужно пользоваться двусторонним критерием.

1.2.4.3. Выбор уровня значимости

Уровень значимости α по определению, данному выше, совпадает с вероятностью отвергнуть проверяемую нулевую гипотезу, когда она в действительности верна, т. е. случайная величина может попасть в критическую область функции распределения, а мы принимаем, что не может. Если возьмем $\alpha = 0,05$, то в среднем в 5 случаях из 100 в действительности верную гипотезу примем за ложную (ошибки 1-го рода). Если $\alpha = 0,01$, то в среднем из 100 случаев только в одном верную гипотезу примем за ложную.

На первый взгляд кажется, что следует брать уровень значимости как можно меньшим, но использование малых значений α приведет к тому, что ложные гипотезы будем принимать за истинные (ошибки 2-го рода). При выборе гипотезы следует учитывать те потери, штрафы, которые несет исследователь за ошибки 1-го или 2-го рода. Например, в фармакологии, космонавтике, авиации, где принятие ложной гипотезы связано с жизнью людей, необходимо избегать принятия ложных гипотез, поэтому следует пользоваться более высоким значением уровня значимости. В условиях проведения рядовых (рутинных) измерений проверку гипотез осуществляют, используя следующие значения α :

- принимают нуль-гипотезу, используя $\alpha = 0,05$ или более высокое его значение;
- отвергают нуль-гипотезу, используя $\alpha = 0,01$ или более низкое его значение;

- если проверяемая гипотеза может быть принята с уровнем значимости α , меньшим 0,05, но большим 0,01, то следует взять гипотезу под сомнение.

В последнем случае целесообразно провести повторный эксперимент для получения дополнительных данных и вновь проверить гипотезу. Если такая возможность отсутствует, то на усмотрение исследователя гипотезу можно принять или опровергнуть. Здесь можно руководствоваться правилом: принимаем нуль-гипотезу, если разность между рассчитанным значением критерия и табличным для $\alpha = 0,05$ меньше, чем для табличного при $\alpha = 0,01$; в противном случае — опровергаем.

1.2.5. Значащие цифры при проведении расчетов и представлении результатов

Под значащими цифрами числа понимают последовательность цифр без учета места запятой, а для чисел меньших единицы — без учета нуля перед запятой и всех последующих за ним нулей. Например, установленное содержание золота в сплаве $92,8 \pm 0,3 \%$. Результат записан с тремя значащими цифрами, а погрешность анализа — с одной. Если результат представлен в виде $92,85 \pm 0,03 \%$, то говорим: результат записан с 4 значащими цифрами, погрешность — с одной.

Рассмотрим еще один пример: 0,002307; 0,02307; 0,2307; 2,307; 23,07; 2307; 23 070 и 230 700. Первые 6 чисел записаны с четырьмя значащими цифрами, т. е. нули, стоящие перед запятой и после нее, являются незначащими; нули, стоящие между ненулевыми цифрами, являются значащими. Нули, стоящие в конце записи числа, могут быть как значащими, так и незначащими, т. е. сказать, сколько значащих в последних двух числах, невозможно — это определяется погрешностью измерения. Лучший способ избежать двусмысленности — использовать степенную форму записи. При этом руководствоваться следующими правилами [37]:

- заключительные нули значимы, только если они находятся после десятичной запятой;
- везде, где это возможно, следует представлять результат в виде величины, содержащей необходимое число значащих цифр, умноженной на степень десяти.

В этом случае, если 7-е и 8-е число записать в виде $2,307 \cdot 10^4$ и $2,307 \cdot 10^5$, то они будут содержать по четыре значащих цифры; если в виде $2,3070 \cdot 10^4$ и $2,30700 \cdot 10^5$, то значащих цифр в 7-м числе — 5, а в 8-м — 6.

Для величин, полученных в результате расчетов, существует несколько практических правил определения числа значащих цифр.

1. При сложении и вычитании чисел, имеющих разное число значащих цифр, результат имеет не больше значащих цифр после

десятичной запятой, чем наименьшее число таких цифр среди всех исходных значений.

Пример 1.6

Рассчитать молекулярную массу этанола C_2H_5OH .

Решение. Атомные массы элементов равны, а.е.м.:

$$H — 1,00797, C — 12,01115, O — 15,9994.$$

Молекулярная масса

$$M_r = 6 \cdot 1,00797 + 2 \cdot 12,01115 + 1 \cdot 15,9994 = 46,06952 \approx 46,0695.$$

2. При умножении и делении число значащих цифр результата равно наименьшему числу значащих цифр среди всех исходных данных.

Пример 1.7

Рассчитать молярную концентрацию (М) 70%-ного (мас.) раствора азотной кислоты HNO_3 , имеющего плотность $1,413 \text{ кг/дм}^3$.

Решение.

$$\begin{aligned} M &= (1,413 \text{ кг}\cdot\text{дм}^{-3}) \cdot (0,70 \text{ г}\cdot\text{г}^{-1}) \cdot (1000 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}) / (63,0129 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}) = \\ &= 15,6968 \approx 16 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

3. При логарифмировании число цифр мантиссы логарифма равно числу значащих цифр исходной величины.

Пример 1.8

Константа диссоциации иодноватой кислоты HIO_3 равна $K_a = 1,7 \cdot 10^{-1}$. Найти соответствующий показатель кислотности $pK_a = -\lg K_a$.

Решение. Численное значение константы диссоциации HIO_3 содержит две значащие цифры, следовательно, показатель кислотности должен содержать две значащие цифры после запятой (мантисса логарифма):

$$pK_a = -(-1 + \lg 1,7) = 1 - 0,2304 = 0,7696 \approx 0,77.$$

4. При потенцировании (вычислении антилогарифмов) число значащих цифр результата равно числу значащих цифр мантиссы исходной величины.

Пример 1.9

Водородный показатель ($pH = -\lg[H^+]$) раствора составляет 2,32. Рассчитать молярную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в растворе.

Решение. Мантисса логарифма, представляющего pH, равна 0,32, т. е. содержит две значащие цифры, следовательно, значение концентрации ионов водорода должно содержать также две значащие цифры:

$$[H^+] = 10^{-2,32} = 10^{-3} \cdot 10^{0,68} = 0,001 \cdot 4,787 \approx 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Правила округления результатов измерений и их погрешностей даны в ГОСТ Р 8.736—2011 [38]. Погрешность Δx результата анализа следует записывать с одной или двумя значащими цифрами. Две цифры записывают при точных измерениях или в том случае, если первая из них 1 или 2. Например, при расчете Δx получили значение, равное 0,14. Округление до одной значащей цифры ($\Delta x = 0,1$) снижает погрешность измерений на 40 %, поэтому правильное будет сохранить две значащие цифры. Этот же аргумент, вероятно, можно распространить и на погрешность, у которой первая значащая цифра 2, но уже определенно нецелесообразно, если первая значащая цифра 3 и более. Сохраняемую значащую цифру в погрешности результата измерений при округлении увеличивают на единицу, если первая отбрасываемая цифра больше или равна пяти, и не изменяют, если она меньше пяти.

После расчета погрешности результата измерения необходимо определить, какие цифры в установленном результате являются значащими. В этом случае рекомендуется пользоваться таким правилом: последняя значащая цифра в результате должна быть того же разряда, что и погрешность. Например, результаты измерения $8,64 \text{ г/см}^3$ или $1,12 \%$, установленные с погрешностью $0,3 \text{ г/см}^3$ и $0,16 \%$ соответственно, должны быть записаны: $(8,6 \pm 0,3) \text{ г/см}^3$ и $(1,12 \pm 0,16) \%$. Если результат анализа $236,72 \text{ мг/дм}^3$ установлен с погрешностью 30 мг/дм^3 , то его следует записать: $(240 \pm 30) \text{ мг/дм}^3$.

Промежуточные результаты расчетов должны содержать на две значащие цифры больше, чем это оправдано погрешностью конечного результата измерения. Такой подход снизит влияние округления на конечный результат измерения. В конце расчета окончательный ответ следует округлить так, чтобы избавиться от этих добавочных цифр. Погрешность при промежуточных вычислениях должна содержать не более трех значащих цифр [38].

Возникает вопрос: как представить конечный результат измерения? Погрешность любой измеряемой величины имеет ту же размерность, что и сама измеряемая величина, поэтому целесообразно результат измерения с установленной погрешностью заключать в скобки, а затем указывать единицы измерения, как это показано выше.

Если измеряемое число настолько велико или мало, что оно имеет несколько нулей, то его лучше писать в таком виде: $(3,62 \pm 0,05) \times 10^{-5} \text{ мкг}$. Такую запись проще прочесть и понять, чем записи $(3,62 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-7}) \text{ мкг}$ или $(0,0000362 \pm 0,0000005) \text{ мкг}$.

Задание. Решить задачи 1.3 и 1.4.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1.1. Два лаборанта определяли содержание платины в одном и том же катализаторе рентгеноспектральным методом.

Первый лаборант выполнил 6 единичных определений платины, а второй — пять. Содержания платины в процентах, установленные каждым лаборантом приведены ниже:

1 лаборант — 0,267; 0,265; 0,272; 0,273; 0,256; 0,209;

2 лаборант — 0,254; 0,258; 0,271; 0,274; 0,268.

Вычислить среднее арифметическое и медиану для серий параллельных определений платины, полученных каждым лаборантом. Дать объяснение возможного различия медианы и среднего арифметического для каждой серии измерений.

Задача 1.2. При экологическом мониторинге было отобрано 14 проб мха с площадок, подверженных в разной степени техногенному загрязнению. Результаты определения свинца в пробах мха приведены в таблице. В абсолютных и относительных единицах оценить рассеяние содержания свинца в пробах мха.

Номер пробы	Содержание Рв, мг/кг	Номер пробы	Содержание Рв, мг/кг
1	8,9	8	7,9
2	16,1	9	13,5
3	12,8	10	12,7
4	18,5	11	39,1
5	42,5	12	33,8
6	22,4	13	28,4
7	45,4	14	39,6

Задача 1.3. Рассчитать, какой объем ортофосфорной кислоты H_3PO_4 плотностью 1,480 г/см³ и концентрацией 66,09 мас. % необходимо взять для получения 0,5 дм³ этой кислоты с концентрацией 4,010 моль/дм³. Расчеты провести с применением правил округления результатов, приняв атомные массы элементов равными, а.е.м.: Н — 1,0079, Р — 30,97376, О — 15,999.

Задача 1.4. Константа диссоциации гидроксилamina при 25 °С равна $K_b = 9,33 \cdot 10^{-9}$. Найти показатель основности.

Вопросы и задания к теме 1

1. К какому типу измерений можно отнести количественный химический анализ?
2. В чем состоит отличие понятий метод анализа, методика анализа и способ анализа?
3. Чем отличается результат анализа от результата аналитического контроля?
4. Назовите основные типы погрешностей результатов измерений.
5. Назовите основные метрологические характеристики методик количественного химического анализа.

6. Что понимается под словосочетанием «свертывание информации»?
7. Назовите основные параметры распределения случайной величины. Что на практике служит оценками математического ожидания и дисперсии?
8. Что такое статистическая гипотеза, доверительная вероятность, уровень значимости?
9. Какими рекомендациями руководствуются при выборе уровня значимости при принятии и опровержении нуль-гипотезы?
10. Что такое статистический критерий? При каких условиях используются односторонние и двусторонние статистические критерии?
11. Что понимается под значащими цифрами числа? Сколько значащих цифр указывается в результате анализа и его погрешности?
12. Приведите правила округления, которые используются при проведении аналитических расчетов и представлении результатов анализа.

Тема 2

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОЦЕНИВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1. Методы исключения выбросов (грубых ошибок)

При проведении любого эксперимента нередко встречаются измерения, резко отличающиеся от остальных. Естественно, что в таких случаях возникают подозрения о грубых ошибках, допущенных исследователем при получении этого результата. Единственным надежным методом выявления выбросов является детальный анализ условий эксперимента. Если установлено, что были нарушены стандартные условия измерения, то сомнительный результат следует отбросить независимо от его величины. Например, во время проведения исследования отключили воду, которая охлаждала установку, используемую в эксперименте, или замечено резкое изменение напряжения в сети питания прибора. Результаты измерения, полученные в этих условиях, следует отбросить и измерение повторить.

Если в процессе проведения эксперимента замечен резкий выброс результата измерения без видимых на это причин, то этот сомнительный результат допустимо исключить, но заменить тремя новыми, подряд проведенными измерениями.

Практически далеко не всегда удастся воспользоваться приведенными выше рекомендациями для исключения выбросов, поэтому для их обнаружения приходится обращаться к статистическим критериям, которые являются, конечно, условными, так как базируются на нормальном законе распределения случайных величин, допускающем изменение значений x от $-\infty$ до $+\infty$.

2.1.1. Метод исключения выбросов при известном стандартном отклонении

Если оценка S стандартного отклонения σ надежно установлена (оценена при $f \geq 50$), то на практике для исключения грубых ошибок допустимо применять «правило трех σ »: по меньшей мере одно из 10 отдельных измерений может быть квалифицировано как содержащее грубую погрешность, если его значение лежит вне области $\bar{x} \pm 3\sigma$.

Пример 2.1

Разброс результатов определения SiO_2 в глиноземе характеризуется коэффициентом вариации $V = 8 \%$, который установлен при $f = 60$. Для пробы глинозема были получены следующие результаты (%): 0,062; 0,057; 0,066; 0,068; 0,062; 0,060; 0,046; 0,059; 0,066. Установить, является ли результат 0,046 выбросом.

Решение. Рассчитывают среднее значение, исключив сомнительный результат 0,046: $\bar{x} = 0,063 \%$, и для него оценивают 3σ -границы:

$$3\sigma = 3 \frac{V \cdot \bar{x}}{100} = 3 \cdot 0,08 \cdot 0,063 = 0,015 \%$$

Пределы варьирования результатов определения SiO_2 в пробе глинозема равны $0,048 \leq x_i \leq 0,078 \%$.

Таким образом, сомнительный результат $x_i = 0,046 \%$ оказался за установленными пределами, поэтому его можно классифицировать как выброс и исключить из выборки результатов анализа.

2.1.2. Метод исключения выбросов при неизвестном стандартном отклонении

Пусть имеется n измерений $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n$ и среди них значение x_i вызывает сомнение, так как оно существенно отличается от остальных значений. Выдвигается нуль-гипотеза, которая заключается в том, что сомнительное значение x_i принадлежит данной совокупности, т. е. не является выбросом. Для принятия или отклонения ее можно воспользоваться r -критерием, значение которого рассчитывается по формуле

$$r_i = \frac{|x_i - \bar{x}|}{S \cdot \sqrt{\frac{n-1}{n}}}, \quad (2.1)$$

где \bar{x} и S — соответственно среднее значение и стандартное отклонение, подсчитанное по всем n измерениям, включая и сомнительный результат.

Полученное значение r_i подчиняется r -распределению с числом степеней свободы $f = n - 2$; его сопоставляют с табличным значением $r_{\max(\min)}$ (табл. 4, а Приложения). Если рассчитанное значение $r_i \leq r_{\max(\min)}(0,05, f = n - 2)$, то принимают нуль-гипотезу: результат x_i принадлежит данной совокупности. При $r_i > r_{\max(\min)}(0,01, f = n - 2)$ нуль-гипотезу отвергают, т. е. считают сомнительный результат выбросом и исключают его из совокупности измерений.

С помощью r -критерия можно оценивать однородность результатов измерений, т. е. их принадлежность к одной генеральной совокупности. Для этого по формуле (2.1) рассчитывают два значения r_i

соответственно для максимального и минимального измерений данной выборки. Полученные значения r_i сравнивают с табличным значением r -критерия (табл. 4 Приложения).

Если для обоих результатов $r_i \leq r(0,05, f = n - 2)$, то выборка однородна. Если $r_i > r(0,01, f = n - 2)$, то этот результат не принадлежит данной совокупности, но это еще не дает право классифицировать его как выброс. Чтобы считать его выбросом, нужно рассчитанное значение r_i сравнить с табличным критерием $r_{\max(\min)}$ (см. табл. 4, а Приложения), который является более «жестким» по сравнению с r -критерием (см. табл. 4 Приложения).

Пример 2.2

При определении Ni в пробе высоколегированной стали получили следующие результаты, %: 34,11; 34,14; 34,18; 34,20; 34,47. Установить, является ли последний результат выбросом.

Решение. По всем результатам определяют среднее арифметическое и стандартное отклонение:

$$\bar{x} = 34,22 \% ; \quad S = \sqrt{\frac{830 \cdot 10^{-4}}{4}} = 0,144.$$

Рассчитывают значение r_i :

$$r_i = \frac{|34,47 - 34,22|}{0,144 \cdot \sqrt{4/5}} = 1,941,$$

и сравнивают его с табличным: $r_i = 1,941 > r_{\max(\min)}(0,05; 3) = 1,869$ — принять нуль-гипотезу нельзя, но нет веских оснований для ее отбрасывания. Для этого сопоставляют r_i с табличным значением для уровня значимости $\alpha = 0,01$: $r_i < r_{\max(\min)}(0,01; 3) = 1,955$ — сомнительный случай. Получить дополнительный экспериментальный материал не представляется возможным, поэтому делают вывод, опираясь на имеющиеся данные. Для этого оценивают различие между r_i и двумя табличными значениями $r_{\max(\min)}$:

$$|r_i - r_{\max(\min)}(0,05, 5)| = |1,941 - 1,869| = 0,072;$$

$$|r_i - r_{\max(\min)}(0,01, 5)| = |1,941 - 1,955| = 0,014.$$

Расчетное значение $r_i = 1,941$ ближе по величине к табличному $r_{\max(\min)}(0,01; 3) = 1,955$, поэтому нуль-гипотезу отвергают и принимают, что результат $x_i = 34,47$ % содержит грубую ошибку. Исключив его, рассчитывают новые значения $\bar{x} = 34,158 \approx 34,16$ % и $S = 0,040$ %, которые используют в последующем статистическом анализе экспериментальных данных.

Можно дать следующие рекомендации для выявления выбросов.

Если среди n измерений имеются два результата, из которых один вызывает сомнение в силу того, что он значительно больше остальных, а другой — из-за того, что он значительно меньше, то следует по всем n результатам рассчитать \bar{x} и S и сначала проверить гипотезу о том, можно ли отбросить как грубое то измерение,

которое больше отличается от среднего. Если окажется, что это измерение не является выбросом, то принимают нуль-гипотезу: оба сомнительных результата принадлежат одной совокупности. Если окажется, что максимально отклоняющееся измерение является выбросом ($r_i > r_{\max(\min)}(\alpha, f)$), то его отбрасывают, по оставшимся $(n - 1)$ результатам подсчитывают \bar{x} и S и проверяют гипотезу о наличии грубой ошибки во втором сомнительном результате.

Если среди измерений имеются два результата, которые вызывают сомнение, потому что они значительно меньше (или больше) остальных, то сначала произвольно отбрасывают худший из сомнительных результатов. По оставшимся $(n - 1)$ измерениям подсчитывают \bar{x} и S и проверяют гипотезу о наличии грубой погрешности в лучшем из сомнительных результатов. Если окажется, что это измерение можно классифицировать как выброс, то, естественно, нужно отбросить оба сомнительных измерения. Если окажется, что второе измерение не содержит грубой ошибки, то проверяют гипотезу о наличии промаха в худшем из сомнительных результатов. При этом \bar{x} и S рассчитывают по всей серии из n измерений.

Пример 2.3

При определении фторид-ионов в природной воде фотоколориметрическим методом получены следующие результаты x_i (в мг/дм³): 1,03; 1,02; 1,04; 0,95*; 1,04; 1,05; 1,19*; 1,02; 1,01; 0,95*. Проверить наличие грубой ошибки в результатах, отмеченных звездочкой.

Решение. Используется первое правило. По всем измерениям рассчитывают среднее арифметическое, дисперсию и стандартное отклонение:

$$\bar{x} = 1,03, S^2 = 44 \cdot 10^{-4}, S = 0,066.$$

Вначале проверяют наличие грубой ошибки в результате $x_i = 1,19$, так как он больше отклоняется от среднего, чем $x_i = 0,95$. Вычислив критерий r_i , его сравнивают с табличным $r_{\max(\min)}$:

$$r_i = \frac{|1,19 - 1,03|}{0,066 \cdot \sqrt{9/10}} = 2,555 > r_{\max(\min)}(0,05; 8) = 2,294.$$

Принять нуль-гипотезу нельзя, но, чтобы ее отвергнуть, нужно r_i сравнить с $r_{\max(\min)}(0,01, 8)$:

$$r_i = 2,555 > r_{\max(\min)}(0,01, 8) = 2,540.$$

Как видно, результат $x_i = 1,19$ является выбросом, и его исключают из выборки: 1,03; 1,02; 1,04; 0,95*; 1,04; 1,05; 1,02; 1,01; 0,95*. Проверяют наличие грубой ошибки в результатах $x_i = 0,95$.

$$\bar{x} = 1,01, S^2 = 14 \cdot 10^{-4}, S = 0,037,$$

$$r_i = \frac{|0,95 - 1,01|}{0,037 \cdot \sqrt{8/9}} = 1,720 < r_{\max(\min)}(0,05; 7) = 2,238.$$

Результаты $x_i = 0,95$ мг/дм³ принадлежат данной совокупности.

Пример 2.4

Среди результатов измерения содержания Nb_2O_5 в создаваемом стандартном образце (мас. %): 1,16; 1,18; 1,24; 1,17; 1,19; 1,25; 1,16; 1,18, два результата — $x_3 = 1,24$ и $x_6 = 1,25$ — вызывают сомнение, так как они заметно больше остальных.

Решение. Применяют второе правило. Отбросив без каких-либо оценок самый плохой результат $x_6 = 1,25$ %, проверяют наличие грубой ошибки во втором сомнительном результате $x_3 = 1,24$ %. Рассчитывают \bar{x} , S и значение критерия r_i :

$$\bar{x} = \frac{1,16 + 1,18 + 1,24 + 1,17 + 1,19 + 1,16 + 1,18}{7} = \frac{8,28}{7} = 1,183 \%$$

$$S = 0,0275 \%; r_i = \frac{|1,24 - 1,183|}{0,0275\sqrt{6/7}} = 2,239.$$

Сопоставление расчетного значения r_i с табличными $r_{\max(\min)}(0,05, 5)$ и $r_{\max(\min)}(0,01, 5)$ показывает сомнительный случай:

$$r_{\max(\min)}(0,05, 5) = 2,093 < r_i = 2,239 < r_{\max(\min)}(0,01, 5) = 2,265.$$

Но расчетное значение r_i меньше отличается от табличного $r_{\max(\min)}(0,01, 5) = 2,265$, поэтому принимают, что результат $x_3 = 1,24$ % содержит грубую ошибку, следовательно, и результат $x_6 = 1,25$ % тоже содержит ее. Отбросив оба результата, рассчитывают новое значение $\bar{x} = 1,173$ %, которое используют в дальнейшем при нахождении аттестационного содержания.

2.1.3. Выявление выбросов с помощью критерия Граббса

Способ выявления выбросов в выборочной совокупности с помощью критерия Граббса целесообразно рассмотреть, так как он рекомендуется ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 [18]. В НД [18] представлены 2 варианта проверки выборки на выбросы: 1) выявление одного выброса и 2) выявление двух наибольших или двух наименьших выбросов. Отметим, что первый вариант мало чем отличается от способа исключения выбросов, изложенного в п. 2.1.2. Значения критерия Граббса представлены в табл. 5 Приложения для различных объемов (n) выборки, двух уровней значимости $\alpha = 0,01$ и $\alpha = 0,05$ и, соответственно, для двух вариантов проверки на выбросы.

Рассмотрим оба варианта, каждый из которых предполагает ранжирование случайной величины X , т. е. расположение значений x_i в порядке возрастания:

$$x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_i \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n. \quad (2.2)$$

Проверка на один выброс. Рассчитывают среднее арифметическое \bar{x} по формуле (1.1) и дисперсию S^2 по формуле (1.3). Вначале вычисляют критерий Граббса (G_1 или G_n) для первого x_1 или послед-

него x_n членов ряда (2.2), в зависимости от того, который из них наиболее сильно отклоняется от \bar{x} . Пусть наиболее сильно отклоняется от \bar{x} значение x_n , тогда рассчитывают G_n по формуле:

$$G_n = (x_n - \bar{x}) / S. \quad (2.3)$$

Расчетное значение G_n сравнивают с табличным (табл. 5 Приложения) и делают соответствующие выводы:

а) если $G_n < G(0,05, n)$, принимают нуль-гипотезу, т. е. значение x_n оставляют в выборке, тогда x_1 тем более остается в выборке;

б) если $G_n > G(0,01, n)$, нуль-гипотезу отвергают, принимают, что x_n является выбросом, его исключают из выборки, рассчитывают новое среднее \bar{x}' и новое стандартное отклонение S' и проверяют на выброс значение x_1 , рассчитывая G_1 по формуле:

$$G_1 = (\bar{x}' - x_1) / S'. \quad (2.4)$$

Пример 2.5

Проверить на выбросы средние результаты определения pH в контрольной пробе воды, полученные в 8 лабораториях. Значения pH составили: 7,50; 7,55; 7,62; 7,94; 7,52; 7,44; 7,60; 7,55.

Решение. Результаты определения pH располагают в порядке возрастания: 7,44 > 7,50 > 7,52 > 7,55 = 7,55 > 7,60 > 7,62 > 7,94. По всем результатам рассчитывают среднее арифметическое и стандартное отклонение $\bar{x} = 7,59$; $S = 0,152$. Наибольшее отклонение от среднего имеет последний восьмой результат, для него вычисляют критерий Граббса и сравнивают с табличным:

$$G_8 = (7,94 - 7,59) / 0,152 = 2,303 > G(0,01, 8) = 2,274.$$

Как видно, расчетное значение G -критерия больше табличного для уровня значимости $\alpha = 0,01$, следовательно, восьмой результат является выбросом, его исключают из выборки и проверяют на выброс первый результат. Для этого рассчитывают новые значения $\bar{x}' = 7,54$ и $S' = 0,061$ и вычисляют G_1 :

$$G_1 = (7,54 - 7,44) / 0,061 = 1,639 < G(0,05, 7) = 2,020.$$

Расчетное значение критерия G_1 меньше табличного для уровня значимости 0,05, поэтому принимают нуль-гипотезу и оставляют 1-й результат в выборке.

Задание. Решить задачу 2.1.

Проверка на два выброса. Вначале по всем данным выборки рассчитывают среднее арифметическое \bar{x}_1 по формуле (1.1) и сум-
му квадратов отклонений от него:

$$I_1^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_1)^2. \quad (2.5)$$

Затем из выборки исключают два сомнительных значения случайной величины X и вычисляют среднее \bar{x}_2 по формуле (1.1) и сумму квадратов I_2^2 по формуле, аналогичной (2.5). Рассчитывают критерий Граббса G :

$$G = I_2^2 / I_1^2, \quad (2.6)$$

и сравнивают его с табличным $G(\alpha, n)$ (табл. 5 Приложения). Нуль-гипотезу принимают, если $G > G(0,05, n)$, и отвергают при $G < G(0,01, n)$. В последнем случае оба проверяемые значения считают выбросами и исключают из выборки.

Пример 2.6

Установить, являются ли выбросами 2 наименьших результата взвешивания золотой корточкой¹ на микровесах. Золотую корточку взвешивали 10 раз и получили следующие результаты, мкг: 6; 7; 10; 9; 9; 11; 12; 10; 12; 11.

Решение. Результаты взвешивания золотой корточкой располагают в порядке возрастания, мкг: $6 < 7 < 9 = 9 < 10 = 10 < 11 = 11 < 12 = 12$. Для всей выборки рассчитывают $\bar{x}_1 = 9,7$ мкг и сумму квадратов $I_1^2 = 36,1$.

Исключив результаты 6 мкг и 7 мкг, определяют $\bar{x}_2 = 10,5$ мкг и $I_2^2 = 10,0$. Находят $G = 10,0/36,1 = 0,2770$. Табличное значение критерия Граббса равно $G(0,05, 10) = 0,1864$, оно меньше расчетного, поэтому принимают нуль-гипотезу: результаты 6 мкг и 7 мкг следует оставить в выборке.

Задание. Решить задачу 2.2.

2.2. Оценка близости наблюдаемого распределения к нормальному распределению

В реальной практической работе приходится иметь дело с результатами измерений, которые в той или иной степени отклоняются от нормального распределения. Поэтому при статистическом анализе нового экспериментального материала нередко возникает необходимость оценить степень близости экспериментально наблюдаемого распределения к нормальному. С этой задачей сталкиваемся при статистической обработке результатов измерений, полученных при планировании эксперимента по схеме дисперсионного анали-

¹ Золотая корточка — в пробирном анализе остаток золота после удаления серебра из золото-серебряного королька. — Прим. ред.

за погрешности. Хотя здесь и допустимы небольшие отклонения от нормального закона.

При определении метрологических характеристик (аттестованного содержания μ и его погрешности Δ_0) создаваемых стандартных образцов состава также важно знать тип распределения результатов аттестационных анализов, полученных при проведении межлабораторного эксперимента. Здесь особенно недопустимо распределение с двумя (и более) максимумами. В этом случае не представляется возможным установить значения μ и Δ_0 до тех пор, пока не будут вскрыты и устранены причины, вызвавшие такую форму распределения.

Из формы распределения случайной величины можно сделать общие выводы о характере возникшей случайной погрешности, но никакой информации о возможной постоянной систематической погрешности получить нельзя, так как она не влияет на форму распределения, но иногда по некоторым признакам можно определить детерминированную случайную систематическую погрешность. В частности, распределение с двумя максимумами имеет место, когда между двумя группами результатов измерения возникло систематическое расхождение.

2.2.1. Проверка гипотезы о нормальном законе распределения с помощью χ^2 -критерия

Пусть имеется N реализаций случайной величины X : x_1, x_2, \dots, x_N . Нуль-гипотеза состоит в соответствии неизвестного распределения нормальному закону. Для исследуемой выборки рассчитывают параметры распределения: среднее арифметическое \bar{x} и дисперсию S^2 . Затем значения x_i группируют в k классов одинаковой ширины. Ориентировочно число k можно определить по формуле Стерджесса [17]:

$$k = 1 + 3,32 \cdot \lg N, \quad (2.7)$$

округлив результат расчета k до целых чисел. Следует отметить, что число k должно быть не менее 5, и нецелесообразно брать более 15. При несоблюдении последнего требования отдельные случайные отклонения могут нарушить общую картину.

Находят ширину интервала по формуле:

$$d = (x_{\max} - x_{\min})/k, \quad (2.8)$$

где x_{\max} , x_{\min} — соответственно наибольшее и наименьшее значения случайной величины X в рассматриваемой выборке. Допускается округление полученного значения d .

Далее подсчитывают число n_j реализаций случайной величины X (j — текущий индекс по классам), попавших в каждый интервал,

принимая, что верхняя граница интервала ему не принадлежит (или, наоборот, принадлежит). Одним из условий применения χ^2 -критерия для проверки нормальности распределения является то, что число n_j должно быть не менее 5. Если для какого-либо интервала получили $n \leq 5$, то его объединяют с одним из соседних интервалов.

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

$$u_j = (x_j - \bar{x}) / S \text{ и } u_{j+1} = (x_{j+1} - \bar{x}) / S, \quad (2.9)$$

при этом наименьшее значение u_1 принимают равным $-\infty$, а наибольшее $u_{k+1} = +\infty$. Вычисляют теоретические вероятности p_j :

$$p_j = \Phi(u_{j+1}) - \Phi(u_j), \quad (2.10)$$

используя табличные значения функции Лапласа $\Phi(u)$ (табл. 6 Приложения). Следует отметить, что в табл. 6 Приложения приведены значения функции $\Phi(u)$ только для $u \geq 0$, так как при $u < 0$ можно пользоваться этой же таблицей, приняв, что $\Phi(-u) = -\Phi(u)$ из-за нечетности функции $\Phi(u)$; кроме того, при $u > 5$ можно принять $\Phi(u) = 0,5$.

Определив p_j , рассчитывают теоретические частоты Np_j , находят значение χ^2 -критерия по формуле:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^k \frac{(n_j - Np_j)^2}{Np_j} \quad (2.11)$$

и сравнивают его с табличным $\chi^2(\alpha, f = k - 3)$. Если $\chi^2 < \chi^2(\alpha, f)$, принимают нуль-гипотезу, т. е. считают, что неизвестное эмпирическое распределение соответствует нормальному закону. При $\chi^2 > \chi^2(\alpha, f)$ нуль-гипотезу отвергают.

Необходимо отметить, что при использовании χ^2 -критерия объем выборки (N) должен быть не менее 50.

Пример 2.7

Оценить степень близости распределения результатов определения вольфрама в быстрорежущих сталях к нормальному. Проба стали была проанализирована $N = 140$ раз. Содержание W изменялось от 8,7 % (x_{\min}) до 10,4 % (x_{\max}).

Решение. Среднее арифметическое и стандартное отклонение результатов анализа равны $\bar{x} = 9,6$ % и $S = 0,32$ %.

По формуле (2.7) находят примерное число интервалов, на которое следует разбить выборку результатов, $k = 1 + 3,32 \cdot \lg 140 \approx 8$ и по формуле (2.8) определяют ширину интервала:

$$d = (10,4 - 8,7) / 8 = 0,21 \approx 0,2.$$

Приняв, что верхняя граница интервала не принадлежит ему, подсчитывают число попавших в него результатов (табл. 2.1).

Как видно из табл. 2.1, при использовании округленного значения d выделяется 9 интервалов, но 2 первых и 2 последних необходимо объединить, чтобы выполнялось условие $n_j > 5$, поэтому конечное число интервалов составляет $k = 7$.

Переходят к нормированным переменным:

$$\begin{aligned} u_1 &= (8,7 - 9,6)/0,32 = -2,81 \sim -\infty, & u_5 &= (9,7 - 9,6)/0,32 = 0,31, \\ u_2 &= (9,1 - 9,6)/0,32 = -1,56, & u_6 &= (9,9 - 9,6)/0,32 = 0,94, \\ u_3 &= (9,3 - 9,6)/0,32 = -0,94, & u_7 &= (10,1 - 9,6)/0,32 = 1,56, \\ u_4 &= (9,5 - 9,6)/0,32 = -0,31, & u_8 &= (10,5 - 9,6)/0,32 = 2,81 \sim +\infty. \end{aligned}$$

Значения функций $\Phi(u_j)$ и $\Phi(u_{j+1})$, взятые из табл. 6 Приложения, результаты расчета p_j по формуле (2.10) и отношений $(n_j - Np_j)^2/Np_j$ приведены в табл. 2.1. По формуле (2.11) вычисляют значение χ^2 -критерия:

$$\begin{aligned} \chi^2 &= 0,2036 + 0,2500 + 0,0171 + \\ &+ 0,0238 + 0,4770 + 1,0000 + 0,2036 = \\ &= 2,1751 \approx 2,2. \end{aligned}$$

Получают $\chi^2 = 2,2 < \chi^2(0,05, 4) = 9,5$, следовательно, нуль-гипотеза верна: распределение результатов определения W в быстрорежущих сталях подчиняется нормальному закону.

Пример 2.8

Проверить нормальность распределения содержания Al_2O_3 в шламе глиноземного производства. Выборка состоит из $N = 301$ значений содержания, при этом $x_{\min} = 0,9\%$ и $x_{\max} = 5,6\%$.

Решение. Первоначально выбирают число интервалов $k = 12$ и определяют ширину интервала $d = (5,6 - 0,9)/12 = 0,39 \approx 0,4\%$. Результаты разбиения диапазона содержаний Al_2O_3 на интервалы и частоты n_j , подсчитанные при условии, что верхняя граница интервала ему не принадлежит, приведены в табл. 2.2. Как видно, интервалы 1—3 и 11—12 следует объединить; в итоге окончательное число интервалов составляет 9.

Рассчитывают значения $\bar{x} = 3,5\%$ и $S = 0,83\%$. Данные для расчета χ^2 -критерия приведены в табл. 2.2; его значение, вычисленное по формуле (2.11), равно 33,35, что существенно больше табличных значений $\chi^2(0,05, 6) = 12,6$ и $\chi^2(0,01, 6) = 16,8$. Следовательно, распределение содержаний Al_2O_3 в шламе глиноземного производства отлично от нормального. Данные табл. 2.2 показывают, что исследуемое распределение имеет два максимума, при этом больший из них смещен вправо (в сторону больших концентраций). Как выяснили, причина такой формы распределения состоит в изменении технологического режима, что привело к снижению содержания Al_2O_3 в шламе.

Обработка результатов определения W в быстрорежущих сталях для расчета χ^2 -критерия

Класс	Интервал $x_j \div x_{j+1}$	n_j	Интервал $u_j \div u_{j+1}$ ($n_1 = 7$)	$\Phi(u_j)$	$\Phi(u_{j+1})$	p_j	Np_j	$\frac{(n_j - Np_j)^2}{Np_j}$
1	8,7 ÷ 8,9	2	$-\infty \div -1,56$ ($n_1 = 7$)	-0,5	-0,4406	0,0594	8,3	0,2036
	8,9 ÷ 9,1	5						
2	9,1 ÷ 9,3	18	-1,56 ÷ -0,94	-0,4406	-0,3264	0,1142	16,0	0,2500
3	9,3 ÷ 9,5	28	-0,94 ÷ -0,31	-0,3264	-0,1217	0,2047	28,7	0,0171
4	9,5 ÷ 9,7	35	-0,31 ÷ 0,31	-0,1217	0,1217	0,2434	34,1	0,0238
5	9,7 ÷ 9,9	25	0,31 ÷ 0,94	0,1217	0,3264	0,2047	28,7	0,4770
6	9,9 ÷ 10,1	20	0,94 ÷ 1,56	0,3264	0,4406	0,1142	16,0	1,0000
7	10,1 ÷ 10,3	6	$1,56 \div \infty$ ($n_7 = 7$)	0,4406	0,5	0,0594	8,3	0,2036
	10,3 ÷ 10,5	1						

Обработка результатов определения Al_2O_3 в шламе глиноземного производства для расчета χ^2 -критерия

Класс	Интервал $x_j \div x_{j+1}$	n_j	Интервал $u_j \div u_{j+1}$ $(n_1 = 13)$	$\Phi(u_j)$	$\Phi(u_{j+1})$	p_j	Np_j	$\frac{(n_j - Np_j)^2}{Np_j}$
1	0,9 ÷ 1,3	1	$-\infty \div -1,69$ $(n_1 = 13)$	-0,5	-0,4545	0,0455	13,7	0,0358
	1,3 ÷ 1,7	2						
	1,7 ÷ 2,1	10						
2	2,1 ÷ 2,5	28	$-1,69 \div -1,20$	-0,4545	-0,3849	0,0696	20,9	2,4120
3	2,5 ÷ 2,9	42	$-1,20 \div -0,72$	-0,3849	-0,2642	0,1207	36,3	0,8950
4	2,9 ÷ 3,3	24	$-0,72 \div -0,24$	-0,2642	-0,0948	0,1694	51,0	14,2941
5	3,3 ÷ 3,7	47	$-0,24 \div 0,24$	-0,0948	0,0948	0,1896	57,1	1,7865
6	3,7 ÷ 4,1	74	$0,24 \div 0,72$	0,0948	0,2642	0,1694	51,0	10,3725
7	4,1 ÷ 4,5	40	$0,72 \div 1,20$	0,2642	0,3849	0,1207	36,3	0,3771
8	4,5 ÷ 4,9	25	$1,20 \div 1,69$	0,3849	0,4545	0,0696	20,9	0,8043
9	4,9 ÷ 5,3	6	$1,69 \div \infty$ $(n_9 = 8)$	0,4545	0,5	0,0455	13,7	2,3715
	5,3 ÷ 5,7	2						

2.2.2. Оценивание асимметрии и эксцесса распределения

Отклонение распределения случайной величины X от нормального можно оценить с помощью коэффициентов асимметрии As и эксцесса Ek , которые при строго нормальном распределении равны нулю. Если величина $As > 0$, распределение имеет положительную асимметрию (максимум распределения смещен влево), при $As < 0$ — отрицательную (максимум распределения смещен вправо); если $Ek > 0$ — вершина распределения более заостренная по сравнению с нормальным распределением, а при $Ek < 0$ — более пологая. Островершинное распределение получают, например, если результаты измерений отбирают преднамеренно; плосковершинное распределение может возникнуть при межлабораторном эксперименте, когда условия работы в разных лабораториях сильно отличаются [4].

Для выборки, содержащей N реализаций (x_i) случайной величины X , разбитых на k классов, коэффициенты асимметрии и эксцесса рассчитывают с помощью выражений [4]:

$$As = \frac{\sum_{j=1}^k n_j (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^3}{N \cdot S^3}, \quad (2.12)$$

$$Ek = \frac{\sum_{j=1}^k n_j (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^4}{N \cdot S^4} - 3 = b_2 - 3, \quad (2.13)$$

где \bar{x}_j — среднее значение случайной величины X для j -го класса; $\bar{\bar{x}}$ — среднее значение для всей выборки; S — стандартное отклонение, характеризующее разброс значений x_i вокруг $\bar{\bar{x}}$. Из формулы (2.13) следует, что для нормального распределения коэффициент b_2 равен 3.

Нуль-гипотезой является предположение о соответствии эмпирического распределения нормальному. Для принятия этой гипотезы расчетные значения коэффициентов As и b_2 сравнивают с табличными $As(P, N)$ и $b_2(P, N)$ (табл. 7 и 8 Приложения) [39]. Таблицы составлены для разных вероятностей P (верхняя горизонтальная строка) и разных объемов выборки N (вертикальные колонки). Нуль-гипотеза принимается, если $|As| < As(P, N)$ и коэффициент b_2 попадает в интервал $b_2(P_1, N) < b_2 < b_2(P_2, N)$, где P_1 берется равной 0,95 или 0,99, а P_2 — соответственно 0,05 или 0,01. Если хотя бы один из коэффициентов оказывается значимым, то нуль-гипотеза отвергается и принимается альтернативная гипотеза: распределение случайной величины X отклоняется от нормального.

Следует отметить, что значимость коэффициентов асимметрии и эксцесса однозначно указывает на то, что распределение случай-

ной величины X не является нормальным. Но при их незначимости распределение не обязательно будет нормальным, так как равенство нулю коэффициентов As и Ek характерно и для некоторых других видов распределений случайных величин [39]. Поэтому этот способ проверки нормальности распределения лучше применять в качестве дополнительного подтверждения выводов, полученных с помощью других критериев, например, χ^2 -критерия.

Пример 2.9

Оценить значимость коэффициентов асимметрии и эксцесса для распределений результатов определения W в пробе быстрорежущей стали (пример 2.7) и содержания Al_2O_3 в шламе глиноземного производства (пример 2.8).

Решение. Коэффициенты As и Ek рассчитывают по формулам (2.12) и (2.13). В табл. 2.3 приведены промежуточные и конечные результаты расчетов для распределения данных химического анализа при определении W в пробе быстрорежущей стали.

Оценка значимости коэффициентов асимметрии и эксцесса в рассматриваемом случае показывает, что расчетное значение коэффициента As меньше табличного и коэффициент b_2 не выходит за критические границы:

$$|As| = 0,042 < As(0,05, 140) \approx 0,330;$$

$$b_2(0,95, 140) \approx 2,43 < b_2 = 2,53 < b_2(0,05, 140) \approx 3,68.$$

Таблица 2.3

Расчет коэффициентов асимметрии и эксцесса для распределения результатов определения содержания W в пробе стали

Класс	$x_{\min} \div x_{\max},$ %	$\bar{x}_j, \%$	n_j	$\Delta x_j = \bar{x}_j - \bar{x}, \%$	$n_j(\Delta x_j)^3$	$n_j(\Delta x_j)^4$
1	8,7 ÷ 8,9	8,8	2	-0,8	-1,024	0,8192
2	8,9 ÷ 9,1	9,0	5	-0,6	-1,080	0,6480
3	9,1 ÷ 9,3	9,2	18	-0,4	-1,152	0,4608
4	9,3 ÷ 9,5	9,4	28	-0,2	-0,224	0,0448
5	9,5 ÷ 9,7	9,6	35	0,0	0,000	0,0000
6	9,7 ÷ 9,9	9,8	25	0,2	0,200	0,0400
7	9,9 ÷ 10,1	10,0	20	0,4	1,280	0,5120
8	10,1 ÷ 10,3	10,2	6	0,6	1,296	0,7776
9	10,3 ÷ 10,5	10,4	1	0,8	0,512	0,4096
Суммы					-0,192	3,712

$$\bar{x} = 9,6 \%; S = 0,32 \%; As = \frac{-0,192}{140 \cdot (0,32)^3} = -0,042;$$

$$Ek = \frac{3,712}{140 \cdot (0,32)^4} - 3 = 2,529 - 3 = -0,471; b_2 = 2,529.$$

Следовательно, распределение результатов определения содержания вольфрама в пробе быстрорежущей стали не имеет существенных отличий от нормального, что подтверждает вывод, полученный с помощью χ^2 -критерия.

В табл. 2.4 представлены соответствующие расчеты для распределения содержания Al_2O_3 в шламе глиноземного производства.

Для распределения содержания оксида алюминия в шламе глиноземного производства сопоставление наблюдаемых значений коэффициентов асимметрии и эксцесса с табличными показывает значимость коэффициента b_2 :

$$|As| = 0,193 < As(0,05, 300) = 0,230;$$

$$b_2 = 2,44 < b_2(0,95, 300) = 2,59;$$

$$b_2 = 2,44 < b_2(0,99, 300) = 2,46.$$

Таблица 2.4

Расчет коэффициентов асимметрии и эксцесса
для распределения содержания Al_2O_3 в шламе

Класс	$x_{\min} \div x_{\max},$ %	$\bar{x}_j, \%$	n_j	$\Delta x_j, \%$	$n_j(\Delta x_j)^3$	$n_j(\Delta x_j)^4$
1	0,9 ÷ 1,3	1,1	1	-2,4	-13,824	33,1776
2	1,3 ÷ 1,7	1,5	2	-2	-16,000	32,0000
3	1,7 ÷ 2,1	1,9	10	-1,6	-40,960	65,5360
4	2,1 ÷ 2,5	2,3	28	-1,2	-48,384	58,0608
5	2,5 ÷ 2,9	2,7	42	-0,8	-21,504	17,2032
6	2,9 ÷ 3,3	3,1	24	-0,4	-1,536	0,6144
7	3,3 ÷ 3,7	3,5	47	0	0,000	0,0000
8	3,7 ÷ 4,1	3,9	74	0,4	4,736	1,8944
9	4,1 ÷ 4,5	4,3	40	0,8	20,480	16,3840
10	4,5 ÷ 4,9	4,7	25	1,2	43,200	51,8400
11	4,9 ÷ 5,3	5,1	6	1,6	24,576	39,3216
12	5,3 ÷ 5,7	5,5	2	2	16,000	32,0000
Суммы					-33,216	348,0320

$$\bar{x} = 3,5 \%; S = 0,83 \%; As = \frac{-33,216}{301 \cdot (0,83)^3} = -0,193;$$

$$Ek = \frac{348,0320}{301 \cdot (0,83)^4} - 3 = 2,436 - 3 = -0,564; b_2 = 2,436.$$

Полученные результаты подтверждают вывод, сделанный с помощью χ^2 -критерия: распределение содержания оксида алюминия в шламе глиноземного производства отличается от нормального.

Задание. Решить задачу 2.3.

2.2.3. Метод спрямленных диаграмм

Оценить близость экспериментального распределения к нормальному можно с помощью метода спрямленных диаграмм [1, 4], который по сравнению с двумя рассмотренными выше методами отличается простотой расчетов и наглядностью. Его недостаток состоит в сложности приобретения вероятностной бумаги. Однако, используя приведенные в этой книге графики, при современном уровне развития копировальной техники получить такие листы не трудно.

Аналогично описанному выше (п. 2.2.1), выборку из N измерений $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N$ группируют в k равных по ширине интервалах и по формуле (2.9) определяют ширину класса. Подсчитывают число n_j измерений, попавших в каждый интервал. При этом принимают: верхняя граница интервала принадлежит (или не принадлежит) данному интервалу. Затем вычисляют вероятность P_j события, что измеряемая величина принимает значение $x_j \leq (x_{\min} + jd)$, т. е. интегральную вероятность (табл. 2.5).

Таблица 2.5

**Распределение результатов измерения по интервалам
и расчет интегральной вероятности**

Номер интервала	Интервал	n_j (частота)	Накопление частот v_j	Интегральная вероятность P_j , %
1	$x_{\min} \div (x_{\min} + d)$	n_1	$v_1 = n_1$	$P_1 = v_1/N$
2	$(x_{\min} + d) \div (x_{\min} + 2d)$	n_2	$v_2 = n_1 + n_2$	$P_2 = v_2/N$
...
j	$(x_{\min} + (j - 1)d) \div (x_{\min} + jd)$	n_j	$v_j = n_1 + n_2 + \dots + n_j$	$P_j = v_j/N$
...
k	$(x_{\min} + (k - 1)d) \div (x_{\min} + kd)$	n_k	$v_k = n_1 + n_2 + \dots + n_k$	$P_k = v_k/N$

Для качественной оценки степени близости экспериментального распределения к нормальному на листе вероятностной бумаги по оси абсцисс откладывают номер интервала, а по оси ординат — интегральную вероятность $P_j = (v_j/N) \cdot 100$. Считается, что распределение соответствует нормальному, если точки, принадлежащие диапазону вероятности P_j от 10 до 90 %, лежат на прямой линии. Отступления от прямой допустимы только для интервалов, когда $P_j < 10\%$ и $P_j > 90\%$.

Пример 2.10

С помощью вероятностной бумаги оценить близость распределений содержаний W в пробе быстрорежущей стали (пример 2.7) и Al_2O_3 в шлаках глиноземного производства (пример 2.8) к нормальному распределению.

Решение. Обработка данных для построения графиков приведена в табл. 2.6: в столбцах группы А — для W и в столбцах группы Б — для Al_2O_3 .

Полученные данные наносят на лист вероятностной бумаги (рис. 2.1, а и 2.1, б). Как видно из рис. 2.1, а, для W точки из диапазона вероятностей 5—95 % (интервалы 2—7) почти строго лежат на прямой, что указывает близость распределения результатов его определения в пробе стали к нормальному.

Таблица 2.6

Исходные данные для построения спрямленных диаграмм

№ интервала	А				Б			
	интервал	n_j	ν_j	P_j , %	интервал	n_j	ν_j	P_j , %
1	8,7 ÷ 8,9	2	2	1,4	0,9 ÷ 1,3	1	1	0,33
2	8,9 ÷ 9,1	5	7	5,0	1,3 ÷ 1,7	2	3	1,00
3	9,1 ÷ 9,3	18	25	17,9	1,7 ÷ 2,1	10	13	4,3
4	9,3 ÷ 9,5	28	53	37,9	2,1 ÷ 2,5	28	41	13,6
5	9,5 ÷ 9,7	35	88	62,9	2,5 ÷ 2,9	42	83	27,6
6	9,7 ÷ 9,9	25	113	80,7	2,9 ÷ 3,3	24	107	35,5
7	9,9 ÷ 10,1	20	133	95,0	3,3 ÷ 3,7	47	154	51,2
8	10,1 ÷ 10,3	6	139	99,3	3,7 ÷ 4,1	74	228	75,4
9	10,3 ÷ 10,5	1	140	100	4,1 ÷ 4,5	40	268	89,0
10	—	—	—	—	4,5 ÷ 4,9	25	293	97,3
11	—	—	—	—	4,9 ÷ 5,3	6	299	99,3
12	—	—	—	—	5,3 ÷ 5,7	2	301	100

Распределение содержания Al_2O_3 в пробах шлама (см. рис. 2.1, б) не соответствует нормальному распределению. Точки хорошо ложатся на две прямые, что указывает на распределение, имеющее два максимума. Причина этого указана в п. 2.2.1.

Таким образом, метод спрямленных диаграмм подтвердил выводы о степени близости экспериментального распределения к нормальному, полученные с помощью χ^2 -критерия, но позволил это сделать с минимальной затратой труда.

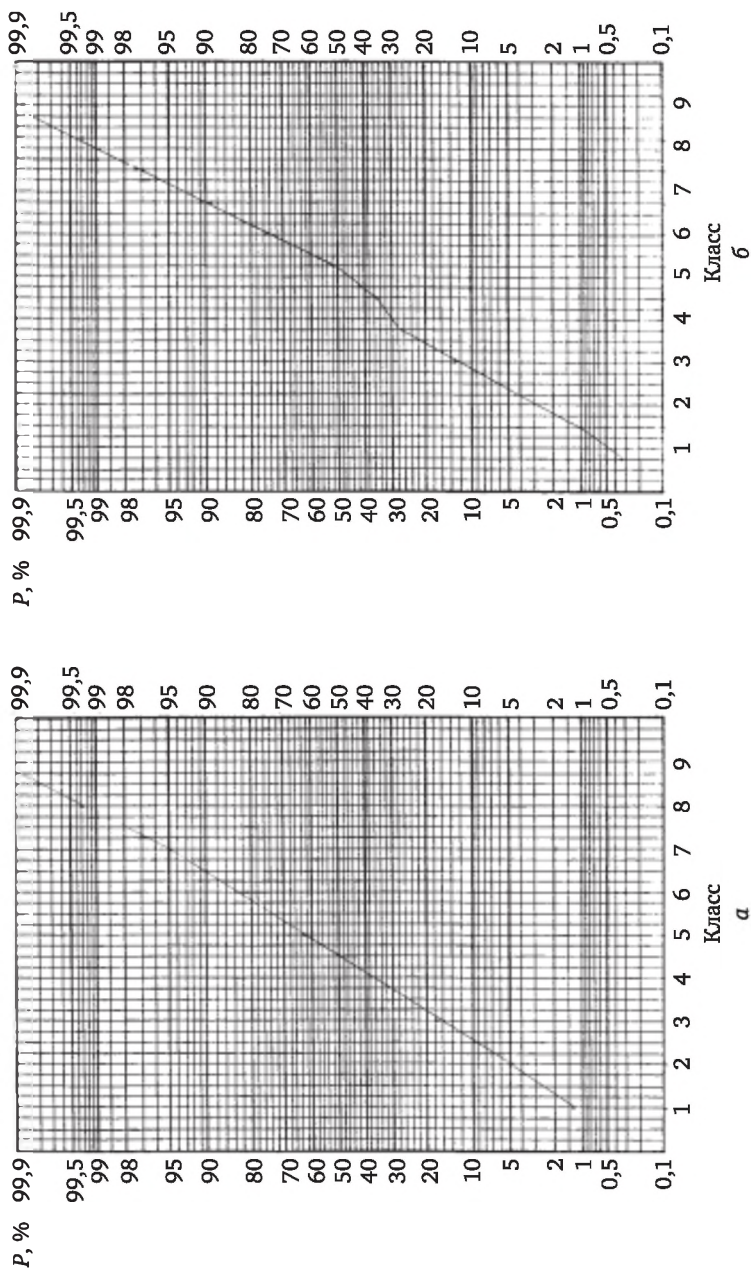


Рис. 2.1. Проверка распределения на нормальность с помощью вероятностной бумаги:

а — для результатов определения W в пробе стали; б — для содержания Al_2O_3 в шламе глиноземного производства

2.3. Сравнение двух дисперсий

В любой экспериментальной работе, включая решение задач аналитической химии, нередко требуется сравнить точность результатов измерений. В частности, заменили старый изношенный измерительный прибор на новый современный, возникает вопрос: изменилась ли воспроизводимость результатов измерения. Или нужно сравнить воспроизводимость двух методик анализа. Решение подобных задач сводится к сравнению дисперсий.

Имеем две серии измерений (две выборки): $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_{n_1}$ и $y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_{n_2}$. По результатам измерений рассчитаны выборочные дисперсии S_1^2 при числе степеней свободы $f_1 = n_1 - 1$ и S_2^2 при числе степеней свободы $f_2 = n_2 - 1$. Значение S_1^2 больше значения S_2^2 . Величина S_1^2 служит оценкой генеральной дисперсии σ_1^2 , а S_2^2 — генеральной дисперсии σ_2^2 . Нужно сравнить генеральные дисперсии по известным выборочным. Несмотря на то, что $S_1^2 > S_2^2$, выдвигается нуль-гипотеза, которая состоит в том, что генеральные дисперсии равны: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$. Выборочные дисперсии S_1^2 и S_2^2 , характеризующие одну и ту же генеральную дисперсию σ^2 , называются однородными. Следовательно, нужно проверить однородность выборочных дисперсий S_1^2 и S_2^2 .

Принятие или опровержение выдвинутой нуль-гипотезы проводят с помощью F -критерия. Для этого находят отношение $F = S_1^2 / S_2^2$ при соблюдении условия, что в числитель обязательно ставится бóльшая по величине выборочная дисперсия. При проверке гипотезы о равенстве $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ следует различать два случая.

1-й случай. Заранее известно, что σ_1^2 не может быть меньше σ_2^2 , поэтому проверяют справедливость одного из двух положений: $H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ или $H_1 : \sigma_1^2 > \sigma_2^2$. В этих условиях рассчитанное значение F сравнивают с табличным с использованием одностороннего F -критерия (см. п. 1.2.4.2). Обычно таблицы для критерия F составлены для односторонней функции $\phi(F)$ (табл. 2 Приложения), поэтому для принятия нуль-гипотезы находят табличное значение при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и числе степеней свободы для большей дисперсии f_1 , которое откладывается по горизонтали, и меньшей дисперсии f_2 , которое откладывается по вертикали. Если справедливо неравенство $F < F(0,05, f_1, f_2)$, принимают нуль-гипотезу: выборочные дисперсии S_1^2 и S_2^2 однородны, т. е. они характеризуют одну генеральную дисперсию. Это позволяет усреднить выборочные дисперсии. При усреднении бóльший статистический вес придается той дисперсии, которая определена более надежно, т. е. рассчитана по большему числу измерений, поэтому усредненная дисперсия рассчитывается по формуле:

$$\bar{S}^2 = \frac{f_1 \cdot S_1^2 + f_2 \cdot S_2^2}{f_1 + f_2}. \quad (2.14)$$

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

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

2-й случай. Сравнивают дисперсии S_1^2 и S_2^2 , когда из условий постановки эксперимента нельзя сказать, какая генеральная дисперсия больше, т. е. справедливым может быть любое из трех положений: $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$, или $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$, или $\sigma_1^2 < \sigma_2^2$. В этом случае для проверки нуль-гипотезы $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ следует пользоваться двусторонним критерием F , у которого критическая область функции плотности вероятностей $\phi(F)$ состоит из двух частей (рис. 1.5, а). Чтобы найти значение двустороннего F -критерия для уровня значимости $\alpha = 0,05$ по таблицам, составленным для одностороннего F -критерия, следует взять из них данные для уровня значимости $\alpha = 0,025$. Если нужно найти значение двустороннего F -критерия для $\alpha = 0,01$, то в таблицах одностороннего критерия следует пользоваться значением $\alpha = 0,005$. В остальном нуль-гипотезу проверяют по тем же правилам, что и в первом случае.

Пример 2.11

Пробу глины проанализировали в двух лабораториях и получили следующие содержания SiO_2 , %:

лаборатория 1 ($n_1 = 5$): 41,6; 41,9; 41,4; 41,3; 41,7;

лаборатория 2 ($n_2 = 8$): 41,1; 40,9; 41,3; 41,4; 42,1; 41,5; 41,4; 40,7.

Можно ли считать равными оценки случайных погрешностей результатов анализа?

Решение. В этом случае для принятия решения следует использовать двухсторонний F -критерий, так как заранее неизвестно, каково должно быть соотношение между генеральными дисперсиями. При расчете выборочных дисперсий получили значения $S_1^2 = 0,057$ ($f_1 = 4$) и $S_2^2 = 0,180$ ($f_2 = 7$).

Их отношение $F = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{0,180}{0,057} = 3,16$ существенно меньше табличного зна-

чения $F(0,025, 7, 4) = 9,07$ для уровня значимости $\alpha = 0,025$ и числа степеней свободы $f_1 = 7$ для выборки с большей дисперсией и $f_2 = 4$ для выборки с меньшей дисперсией. Следовательно, результаты можно считать равно- точными.

Пример 2.12

Было замечено, что снизилась стабильность работы атомно-абсорбционного спектрометра: аппаратурная погрешность характеризовалась коэффициентом вариации, равным $V_1 = 5,3\%$, рассчитанным при числе степеней свободы $f_1 = 24$. После его ремонта эксперимент по определению аппара-

турной погрешности повторили и получили $V_2 = 3,2\%$ при $f_2 = 15$. Следует оценить, повысилась ли стабильность работы спектрометра после ремонта.

Решение. $F = \frac{(5,3)^2}{(3,2)^2} = \frac{28,09}{10,24} = 2,74$. Решение принимается с помощью

одностороннего F -критерия. Для принятия нуль-гипотезы используют $F(0,05, 24, 15) = 2,29$ и получают $F = 2,74 > 2,29$: принять нуль-гипотезу нельзя. Оценивают возможность ее отбрасывания: $F(0,01, 24, 15) = 3,29 > F = 2,74$, это сомнительный случай, он указывает на необходимость получения дополнительных экспериментальных данных.

На отремонтированном спектрометре провели еще 16 измерений и рассчитали новое значение $V_2 = 2,9\%$ при $f = 30$. Повторили расчеты:

$$F = \frac{(5,3)^2}{(2,9)^2} = \frac{28,09}{8,41} = 3,34 > F(0,01, 24, 30) = 2,47.$$

Стабильность работы спектрометра повысилась. Полученное значение $V_2 = 2,9\%$ целесообразно сравнить с паспортными данными о стабильности работы спектрометра.

Пример 2.13

Для изучения воспроизводимости работы рН-метра в кислой и щелочной средах проведены измерения рН в семи аликвотах буферного раствора I и семи аликвотах буферного раствора II, и получены следующие результаты:

рН раствора I: 4,05; 4,09; 4,07; 4,06; 4,04; 4,03; 4,08 ($n_1 = 7$);

рН раствора II: 8,81; 8,87; 8,84; 8,83; 8,88; 8,85; 8,87 ($n_2 = 7$).

Можно ли считать воспроизводимость измерений неизменной в диапазоне рН от 4 до 9?

Решение. Выборочные дисперсии составляют $S_I^2 = 4,67 \cdot 10^{-4}$ и $S_{II}^2 = 6,33 \cdot 10^{-4}$, а их отношение равно $F = \frac{S_{II}^2}{S_I^2} = \frac{6,33 \cdot 10^{-4}}{4,67 \cdot 10^{-4}} = 1,36$. Это значение меньше $F(0,025, 6, 6) = 5,82$, поэтому можно сделать вывод, что в диапазоне рН от 4 до 9 воспроизводимость показаний рН-метра не зависит от значений измеряемой величины.

2.4. Сравнение нескольких дисперсий

При создании стандартных образцов, проверке качества работы нескольких однотипных приборов, установленных в лаборатории, возникает задача оценить однородность нескольких (m) дисперсий $S_1^2, S_2^2, S_3^2, \dots, S_m^2$, каждая из которых определена с числом степеней свободы $f_1, f_2, f_3, \dots, f_m$ соответственно. При решении этих вопросов формулируется нуль-гипотеза: сравниваемые дисперсии однородны. Принять или отвергнуть ее можно с помощью критериев Бартлетта или Кохрена [1]. Первый из них является более приближенным

по сравнению со вторым, но зато применим для случая, когда сравниваемые дисперсии характеризуются различным числом степеней свободы ($f_i \neq \text{const}$).

При сравнении дисперсий с помощью **критерия Бартлетта** рассчитывают величину B :

$$B = \frac{2,303 \cdot \left[f_{\Sigma} \cdot \lg \bar{S}^2 - \sum_{i=1}^m (f_i \cdot \lg S_i^2) \right]}{1 + \frac{1}{3 \cdot (m-1)} \cdot \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f_{\Sigma}} \right)}, \quad (2.15)$$

где

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

Бартлетт показал, что величина B распределена приблизительно как критерий χ^2 с числом степеней свободы $f = (m - 1)$ (табл. 3 Приложения) при условии, что для всех сравниваемых дисперсий справедливо $f_i > 2$.

Если $B > \chi^2(0,01, f = m - 1)$, то отбрасывают гипотезу об однородности дисперсий, т. е. одна или несколько выборочных дисперсий из рассматриваемой совокупности характеризуют другие генеральные дисперсии. Если $B < \chi^2(0,05, f = m - 1)$, то нуль-гипотезу принимают: сравниваемые дисперсии однородны и их можно усреднить с учетом числа степеней каждой дисперсии. Для средней дисперсии число степеней свободы равно f_{Σ} .

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

$$G_{\max} = \frac{S_{\max}^2}{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_m^2}. \quad (2.16)$$

В табл. 9 Приложения приведены значения G_{\max} для уровней значимости α , равных 0,05 и 0,01: по горизонтали отложено число степеней свободы f (диапазон 1 + 144), используемое при расчете S_i^2 , а по вертикали — число сравниваемых дисперсий m , изменяющееся в пределах от 2 до 120. При $G_{\max} < G_{\max}(0,05, m, f)$ принимают, что сравниваемые дисперсии однородны. Если $G_{\max} > G_{\max}(0,01, m, f)$, то дисперсия S_{\max}^2 характеризует другую генеральную дисперсию. Ее исключают из рассмотрения и проверяют по критерию Кохрена большую из оставшихся дисперсий.

Следует отметить, что ГОСТ Р ИСО 5725 [18] допускает использовать критерий Кохрена для проверки однородности дисперсий и в том случае, если одна или несколько дисперсий характеризуются значением f_i , немного отличным от того значения f , по которому было найдено большинство из сравниваемых дисперсий, последнее значение f используется при нахождении табличной величины G_{\max} .

Пример 2.14

При аттестации СО состава на содержание в нем Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в различных лабораториях страны были проведены аттестационные анализы. При этом для Nb_2O_5 было получено 12 групп результатов анализа. Каждая группа в соответствии с условиями эксперимента содержала по 8 результатов анализа, выполненных независимо с помощью разных методик. Критическое рассмотрение и последующая статистическая оценка позволили выявить наличие выбросов в некоторых группах: в двух по одному результату, а в одной — два. После этого были рассчитаны дисперсии, характеризующие внутрилабораторную прецизионность каждой методики анализа S_i^2 (табл. 2.7). Требуется оценить однородность дисперсий.

Таблица 2.7

Проверка однородности дисперсий внутрилабораторной прецизионности методик определения Nb_2O_5 в материале СО

№	S_i^2	f_i	$\lg S_i^2$	$f_i \lg S_i^2$	$f_i S_i^2$	$1 / f_i$
1	0,0529	7	-1,27654	-8,9358	0,3703	0,143
2	0,0361	7	-1,44249	-10,0974	0,2527	0,143
3	0,0064	6	-2,19382	-13,1629	0,0384	0,167
4	0,0625	7	-1,20412	-8,4288	0,4375	0,143
5	0,0144	6	-1,84164	-11,0498	0,0864	0,167
6	0,0036	5	-2,44370	-12,2185	0,0180	0,200
7	0,0729	7	-1,13727	-7,9609	0,5103	0,143
8	0,0121	7	-1,91721	-13,4205	0,0847	0,143
9	0,0144	7	-1,84164	-12,8915	0,1008	0,143
10	0,0576	7	-1,23958	-8,6771	0,4032	0,143
11	0,0529	7	-1,27654	-8,9358	0,3703	0,143
12	0,0256	7	-1,59176	-11,1423	0,1792	0,143
Суммы		80		-126,9213	2,8518	1,821

Решение. Число степеней свободы, характеризующее сравниваемые дисперсии, различно, поэтому для проверки их однородности применяют критерий Бартлетта:

$$\bar{S}^2 = \frac{2,8518}{80} = 0,03565; \quad \lg \bar{S}^2 = -1,4480;$$

$$B = \frac{2,303 \cdot [80(-1,4480) + 126,9213]}{1 + \frac{1}{33} \cdot \left(1,821 - \frac{1}{80}\right)} = \frac{2,303 \cdot (-115,84 + 126,9213)}{1 + 0,0303 \cdot (1,821 - 0,0125)} = 24,2.$$

Сравнение рассчитанного значения B с табличными значениями χ^2 -критерия показывает, что $\chi^2(0,05, 11) = 19,7 < B = 24,2 < \chi^2(0,01, 11) = 24,7$, т. е. получили сомнительный случай. Вследствие того, что величина $B = 24,2$ ближе к значению $\chi^2(0,01, 11) = 24,7$, можно принять, что рассматриваемая совокупность выборочных дисперсий неоднородна.

Пример 2.15

Учитывая рекомендации нормативного документа [18], и то, что в примере 2.14 из 12 дисперсий только 3 определены со значением f_i , отличным от основного $f_i = 7$, оценить однородность дисперсий, приведенных в предыдущем примере (табл. 2.7), с помощью критерия Кохрена.

Решение. Рассчитывают суммарную дисперсию S_x^2 :

$$S_x^2 = (529 + 361 + 64 + 625 + 144 + 36 + 729 + 121 + 44 + 576 + 529 + 256) \cdot 10^{-4} = 0,4114;$$

вычисляют критерий G_{\max} , используя $S_{\max}^2 = 0,0729$, и сравнивают его с табличным:

$$G_{\max} = \frac{0,0729}{0,4114} = 0,1772 < G_{\max}(0,05, m = 12, f_i = 7) = 0,2299.$$

Как видно, сравниваемые дисперсии однородны, а при использовании критерия Бартлетта был получен сомнительный результат. Что достовернее? Ответить трудно; с одной стороны, критерий Кохрена является более точной оценкой однородности дисперсий по сравнению с критерием Бартлетта, но, с другой стороны, его применили для случая, когда 3 дисперсии характеризовались другим числом степеней свободы.

Задание. Решить задачу 2.4.

2.5. Оценка доверительных интервалов¹ выборочных характеристик

2.5.1. Оценка доверительного интервала среднего результата

Измерив несколько раз какую-либо величину и получив средний результат \bar{x} , нужно рассчитать доверительный интервал для этого

¹ Термин «доверительный интервал» в нормативных документах [2, 11, 22] отсутствует. В [2] дано определение термина «доверительные границы (погрешности измерения)» — это верхняя и нижняя границы интервала, внутри которого с заданной вероятностью находится значение погрешности измерений. Термин

результата. Доверительный интервал (Δx) указывает, в каких пределах при выбранной доверительной вероятности P должно лежать истинное значение результата измерения: $\bar{x} - \Delta x_1 \leq \mu \leq \bar{x} + \Delta x_2$.

Значение доверительного интервала среднего результата рассчитывается с использованием t -критерия, функция плотности вероятностей которого симметрична, поэтому левая Δx_1 и правая Δx_2 доверительные границы результата измерения равны:

$$\Delta x_1 = \Delta x_2 = \Delta x = \frac{t(\alpha, f) \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.17)$$

где S — стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость результатов измерения; n — число результатов, по которым рассчитывали \bar{x} ; $t(\alpha, f)$ — табличное значение t -критерия для уровня значимости $\alpha = 1 - P$ и числа степеней свободы f , по которым рассчитывали величину S (табл. 1 Приложения).

При расчете доверительного интервала среднего результата обычно используют уровень значимости α , равный 0,05 (т. е. доверительную вероятность $P = 0,95$). При нахождении значения $t(\alpha, f)$ следует учитывать, что таблицы критерия Стьюдента составлены обычно для двусторонней критической области. Если доверительный интервал используют как меру отклонения среднего результата \bar{x} от действительного значения, то, естественно, интересны левая и правая доверительные границы, поэтому табличное значение $t(\alpha, f)$ находят для $\alpha = 0,05$. Если исследователя интересует только одна доверительная граница, например, правая (содержание примеси в продукте не должно превышать некоторое заданное значение) или левая (содержание полезного компонента в концентрате не должно быть меньше некоторого значения), то для расчета Δx используют значение α , соответствующее односторонней границе. В этой ситуации при определении одностороннего критерия t для уровня значимости $\alpha = 0,05$, если пользуются таблицами двустороннего t -критерия, значение $t(\alpha, f)$ находят для уровня значимости $\alpha = 0,1$ (табл. 1 Приложения).

При расчете доверительного интервала необходимо учитывать ту дополнительную информацию о точности методики анализа, которая была известна до получения оцениваемого результата измерения \bar{x} . Такой информацией является оценка S погрешности измерения, установленная по большому числу степеней свободы f . Использование этого значения S позволит не только существенно уменьшить значение Δx , но и рассчитать его величину для единичного результата измерения.

«доверительный интервал» и его определение приведены в [33], в частности, под двусторонним доверительным интервалом понимается интервал значений оцениваемого параметра, заключенный между его верхней и нижней доверительными границами.

Пример 2.16

При определении сурьмы в сплаве объемным методом получили следующие данные, %: 11,95; 12,03; 11,98; 12,04. Для этой выборки вычислить доверительный интервал среднего значения при $\alpha = 0,05$.

Решение. По формуле (1.1) находят среднее значение $\bar{x} = 12,00$ %, а по формуле (1.3) — дисперсию $S^2 = 18 \cdot 10^{-4}$, вычисляют стандартное отклонение $S = 4,24 \cdot 10^{-2}$ % и доверительный интервал Δx :

$$\Delta x = \frac{t(0,05; f = 3)S}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 4,24 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{4}} = 0,067 \approx 0,07 \%,$$
$$11,93 \% \leq \mu \leq 12,07 \%.$$

Пример 2.17

При рентгеноспектральном определении мышьяка в почве получили следующие результаты (мг/кг): 107; 90; 104; 98. Оценить доверительный интервал среднего результата, если известен коэффициент вариации $V = 5$ %, характеризующий точность измерений, который установлен по числу измерений 20.

Решение. Рассчитывают средний результат: $\bar{x} = 99,75$ мг/кг, и, используя известную информацию о точности измерений, стандартное отклонение S :

$$S = V \cdot \bar{x} / 100 = 0,05 \cdot 99,8 = 4,99 \text{ мг/кг}.$$

Вычисляют значение доверительного интервала:

$$\Delta x = \frac{t(0,05; f = 20 - 1) \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{2,09 \cdot 4,99}{\sqrt{4}} = 5,2 \approx 5 \text{ мг/кг};$$
$$\bar{x} = (100 \pm 5) \text{ мг/кг}.$$

Средний результат и доверительный интервал округляют.

Задание. Решить задачи 2.5 и 2.6.

2.5.2. Оценка доверительного интервала дисперсии и стандартного отклонения

Доверительный интервал указывает, в каких пределах для выбранной доверительной вероятности P лежит значение генеральной дисперсии σ^2 при установленном выборочном значении S^2 . Для оценки доверительных границ σ^2 используется χ^2 -распределение, функция плотности вероятностей которого асимметрична, поэтому левая и правая границы S^2 рассчитываются отдельно.

При оценке доверительных границ с вероятностью P следует учитывать, что $P = P_1 - P_2$. Вероятности P_1 и P_2 показаны штриховкой на рис. 2.2: P_1 — горизонтальные штриховые линии, а P_2 — вертикальные.

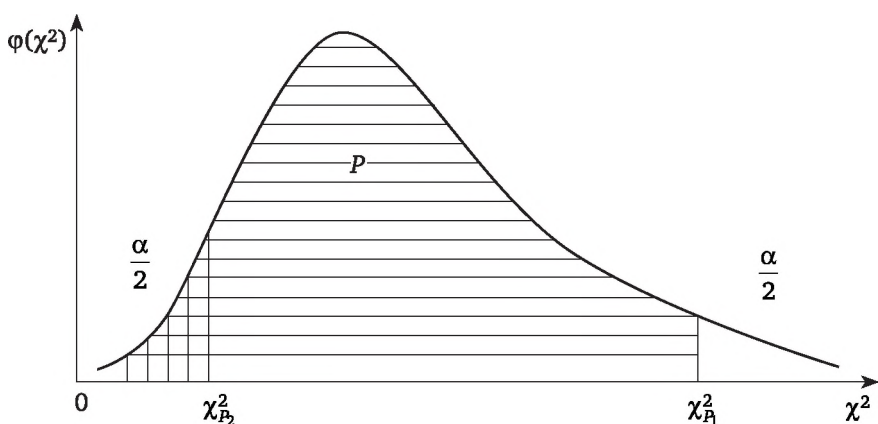


Рис. 2.2. Функция плотности вероятности χ^2 -распределения

Доверительные границы генеральной дисперсии для вероятности P рассчитывают из выражения:

$$\frac{f \cdot S^2}{\chi_{P_2}^2} \leq \sigma^2 \leq \frac{f \cdot S^2}{\chi_{P_1}^2} \quad (2.18)$$

стандартного отклонения:

$$\left(S \cdot \sqrt{\frac{f}{\chi_{P_2}^2}} \right) \leq \sigma \leq \left(S \cdot \sqrt{\frac{f}{\chi_{P_1}^2}} \right), \quad (2.19)$$

где f — число степеней свободы, по которым рассчитано S^2 ; $\chi_{P_1}^2$ и $\chi_{P_2}^2$ — табличные значения χ^2 -критерия для числа степеней свободы f и вероятности, равной соответственно P_1 и P_2 .

Для расчета доверительного интервала дисперсии обычно используют доверительную вероятность $P = 0,90$. В этом случае $\alpha = 1 - P = 0,10$, а критические области (на рис. 2.2 одна из них не заштрихована, а другая отмечена двойной штриховкой) равны $\alpha/2 = 0,05$. Следовательно, вероятности P_1 и P_2 равны 0,95 и 0,05 соответственно. Оценка доверительного интервала дисперсии прежде всего нужна для того, чтобы определить число значащих цифр в найденных выборочных оценках и сознательно установить f , по которым следует оценивать S^2 .

Пример 2.18

Воспроизводимость результатов рентгенофазового определения кварца в шахтной пыли характеризуется стандартным отклонением 0,5 %, установленным при числе степеней свободы $f = 30$. Требуется установить доверительный интервал стандартного отклонения для доверительной вероятности $P = 90$.

Решение. $P = P_1 - P_2 = 0,95 - 0,05 = 0,90$. В табл. 3 Приложения находят значения χ^2 -критерия для $f = 30$ и вероятностей $P_2 = 0,05$ и $P_1 = 0,95$:

$\chi^2(0,05; 30) = 43,8$; $\chi^2(0,95; 30) = 18,5$. По формуле (2.19) рассчитывают доверительный интервал стандартного отклонения (%):

$$0,5 \cdot \sqrt{\frac{30}{43,8}} \leq \sigma \leq 0,5 \cdot \sqrt{\frac{30}{18,5}}; (0,41 \leq \sigma \leq 0,64) \%$$

Пример 2.18, а

Рассчитать доверительные границы для выборочной величины $S = 0,5$ %, установленной при $f = 10$, что нередко встречается в аналитической практике (статьи, дипломные и курсовые работы).

Решение.

$$\chi^2(0,05, 10) = 18,3 \text{ и } \chi^2(0,95, 10) = 3,94;$$

$$0,5 \sqrt{\frac{10}{18,3}} \leq \sigma \leq 0,5 \sqrt{\frac{10}{3,94}}; (0,37 \leq \sigma \leq 0,80) \%$$

Пример 2.18, б

Распространить этот пример на случай $f = 50$.

Решение.

$$\chi^2(0,05, 50) = 67,5 \text{ и } \chi^2(0,95, 50) = 34,8;$$

$$0,5 \sqrt{\frac{50}{67,5}} \leq \sigma \leq 0,5 \sqrt{\frac{50}{34,8}}; (0,43 \leq \sigma \leq 0,60) \%$$

Сопоставляя доверительные границы стандартного отклонения, рассчитанные для различных значений f , можно сделать следующие выводы:

- при оценивании метрологических характеристик методик анализа число степеней свободы для них должно быть не менее 30;
- понятны рекомендации, данные в подп. 1.2.5, указывающие, что погрешность результата измерения записывается с одной значащей цифрой, редко с двумя, но не более;
- наконец, с увеличением величины f асимметрия функции плотности вероятностей χ^2 -распределения уменьшается (отклонение стандартного отклонения в меньшую сторону для $f = 10$ равно 0,13, а в большую — 0,30; для $f = 30$ соответственно 0,09 и 0,14, а для $f = 50$ соответственно 0,07 и 0,10).

Задание. Решить задачу 2.7.

2.6. Сравнение двух средних результатов

В экспериментальной работе часто возникает ситуация, когда требуется сравнить между собой два результата измерения: сопо-

ставляются результаты анализа одной пробы, полученные разными методиками, или наоборот, одной методикой, но разными аналитиками; сравниваются измерения, выполненные на разных приборах и т. д. С позиции статистического анализа эти задачи решаются одинаково.

Пусть в разных условиях получены две выборки:

1) $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n_1}$ (проведено n_1 измерений),

2) $y_1, y_2, y_3, \dots, y_{n_2}$ (проведено n_2 измерений),

и требуется сравнить их средние результаты \bar{x} и \bar{y} . Для каждой выборки рассчитывают дисперсии S_x^2 и S_y^2 , характеризующие воспроизводимость этих измерений. Значения \bar{x} и \bar{y} можно сравнить с помощью t -критерия, если у исследователя есть основания полагать, что он имеет дело с нормально распределенными наблюдениями.

Однако прежде чем оценивать значимость различия между \bar{x} и \bar{y} , следует проверить однородность дисперсий S_x^2 и S_y^2 с помощью F -критерия. Если $S_x^2 > S_y^2$, рассчитывают значение $F = S_x^2 / S_y^2$ и сравнивают его с табличным $F(\alpha, f_1 = n_1 - 1, f_2 = n_2 - 1)$. При этом можно наблюдать два случая: результаты анализа равноточные и неравноточные.

2.6.1. Сравнение равноточных результатов

При $F = S_x^2 / S_y^2 < F(\alpha, f_1, f_2)$ дисперсии S_x^2 и S_y^2 однородны и, следовательно, сравнивают равноточные результаты измерения, воспроизводимость которых характеризуется средней дисперсией \bar{S}^2 , рассчитываемой по формуле (2.14). Дисперсия \bar{S}^2 определена при числе степеней свободы $f = f_1 + f_2$. Значимость расхождения средних результатов оценивают по формуле

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\bar{S}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (2.20)$$

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

$$\bar{\bar{x}} = \frac{n_1 \cdot \bar{x} + n_2 \cdot \bar{y}}{n_1 + n_2}. \quad (2.21)$$

Пример 2.19

Два аналитика определяли содержание Ве в бериллиевой бронзе по одной и той же методике и получили следующие результаты.

Параметр	1-й аналитик	2-й аналитик
n (число измерений)	4	5
\bar{x} (средний результат), %	2,41	2,36
S (стандартное отклонение), %	0,034	0,041
f	3	4

Оценить значимость расхождения средних результатов, полученных разными аналитиками, для доверительной вероятности $P = 0,95$ ($\alpha = 0,05$).

Решение. Проверяют однородность дисперсий:

$$F = \frac{(0,041)^2}{(0,034)^2} = 1,45.$$

Значение $F = 1,45 < F(0,05; f_1 = 4; f_2 = 3) = 9,12$, т. е. дисперсии однородны, поэтому находят среднее значение \bar{S} :

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{4(0,041)^2 + 3(0,034)^2}{7}} = 0,038, \quad f = 7.$$

По формуле (2.20) рассчитывают t -критерий и сравнивают его с табличным:

$$t = \frac{|2,36 - 2,41|}{0,038} \sqrt{\frac{5 \cdot 4}{5 + 4}} = 1,96; \quad t < t(0,05, 7) = 2,37.$$

Следовательно, расхождение между средними результатами анализа, полученными разными аналитиками, носит случайный характер.

2.6.2. Сравнение неравноточных результатов

При оценке однородности дисперсий S_x^2 и S_y^2 получили, что $F > F(\alpha, f_1, f_2)$ — дисперсии неоднородные, поэтому рассчитывать среднюю дисперсию по формуле (2.14) не имеем права. В этом случае можно рассчитать значение t -критерия по формуле [4]:

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\sqrt{(S_x^2 / n_1) + (S_y^2 / n_2)}}. \quad (2.22)$$

Выражение (2.22) является частным случаем выражения (2.20). Отличие в оценках по формулам (2.20) и (2.22) состоит только в том, что из-за неоднородности дисперсий происходит потеря информации, которая выражается в уменьшении числа степеней свободы f для определения табличного значения t . Причем оно уменьшается тем сильнее, чем больше разница между S_x и S_y , а также n_1 и n_2 . Поэтому при сравнении неравноточных результатов лучше иметь серии измерений достаточно большого объема. Если $n_1 = n_2 = n$, формула (2.22) упрощается:

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}| \cdot \sqrt{n}}{\sqrt{S_x^2 + S_y^2}}. \quad (2.22, a)$$

Величину f в общем случае рассчитывают по формуле:

$$f = \frac{[(S_x^2 / n_1) + (S_y^2 / n_2)]^2}{\frac{(S_x^2 / n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(S_y^2 / n_2)^2}{n_2 - 1}}. \quad (2.23)$$

Отметим, что в выражении (2.23) разности $n_1 - 1 = f_1$ и $n_2 - 1 = f_2$ являются числами степеней свободы, использованными при расчете соответственно дисперсий S_x^2 и S_y^2 .

При $n_1 = n_2 = n$ для расчета f можно использовать выражение

$$f = \frac{(n-1)}{c^2 + (1-c)^2}, \quad (2.23, a),$$

где

$$c = \frac{S_x^2}{S_x^2 + S_y^2}. \quad (2.24)$$

При расчете по формуле (2.24) не принципиально, большая или меньшая дисперсия ставится в числитель. Отметим, что в зависимости от того, насколько различаются по величине дисперсии S_x^2 и S_y^2 , число степеней свободы f изменяется в пределах $(n-1) \leq f \leq 2(n-1)$.

После определения величины f по формулам (2.23) или (2.23, а) находят табличное значение $t(\alpha, f)$ для принятия или опровержения нуль-гипотезы так же, как это делали в подп. 2.6.1.

Пример 2.20

При изучении влияния плотности упаковки крупнозернистого образца на интенсивность рентгеновской флуоресценции предположили, что этот эффект связан с качеством поверхности приготовленного из него излучателя. Увеличение давления при прессовании излучателя повышает его плотность, но одновременно улучшает и гладкость его поверхности, что увеличивает интенсивность флуоресценции $I_{2\theta}$.

Влияние шероховатости поверхности излучателя на $I_{2\theta}$ возрастает с уменьшением угла ψ отбора флуоресценции, а эффект плотности упаковки не должен зависеть от угла ψ . Для проверки высказанного предположения из сфалерита с размером зерен менее 0,2 мм приготовили 7 таблеток при усилии на прессе 7 т и столько же при усилии 25 т. От этих таблеток поочередно (I_7 , а затем I_{25} , I_7 , I_{25} и т. д.) измеряли интенсивности ZnK α -линии при угле ψ отбора флуоресценции, равном 45°, и рассчитывали отношение I_7/I_{25} . Затем аналогичный эксперимент повторили, когда угол ψ был равен 15°. Следует установить, значимо ли различие между средними значениями I_7/I_{25} , полученными при углах $\psi = 45^\circ$ (\bar{x}) и $\psi = 15^\circ$ (\bar{y}). Результаты измерений представлены ниже:

x_i : 0,982; 0,970; 0,995; 0,979; 0,986; 0,984; 0,992; $\bar{x} = 0,984$;

y_i : 0,92; 0,97; 0,93; 0,96; 0,90; 0,94; 0,96; 0,91; 0,97; $\bar{y} = 0,94$.

Решение. Рассчитывают значения дисперсий:

$$S_x^2 = \frac{414 \cdot 10^{-6}}{6} = 69 \cdot 10^{-6};$$
$$S_y^2 = \frac{56 \cdot 10^{-4}}{8} = 7 \cdot 10^{-4} = 700 \cdot 10^{-6},$$

и проверяют их однородность:

$$F = \frac{700 \cdot 10^{-6}}{69 \cdot 10^{-6}} = 10,14 > F(0,05, 8, 6) = 4,15 \text{ и } F = 10,14 > F(0,01, 8, 6) = 8,10.$$

Дисперсии неоднородны.

Существенно больший разброс измерений интенсивности ZnK α -линии при $\psi = 15^\circ$ обусловлен тем, что при малых углах отбора флуоресценции неоднозначность установки излучателя в спектрометр сильнее влияет на интенсивность флуоресценции, что обусловило использование одно-стороннего F -критерия.

Рассчитывают значение t -критерия:

$$t = \frac{|0,984 - 0,940|}{\sqrt{(69/7 + 700/9) \cdot 10^{-6}}} = 4,70.$$

Вычисляют число степеней свободы:

$$f = \frac{[(69/7 + 700/9) \cdot 10^{-6}]^2}{\frac{(69 \cdot 10^{-6}/7)^2}{7-1} + \frac{(700 \cdot 10^{-6}/9)^2}{9-1}} = 9,94 \approx 10.$$

Сравнивают расчетное значение t с табличными: $t(0,05; 10) = 2,23$ и $t(0,01; 10) = 3,17$. Соотношение $t > t(0,01; 10)$ указывает на систематический характер различия между \bar{x} и \bar{y} . Это подтверждает предположение о том, что возрастание интенсивности флуоресценции с ростом давления при прессовании крупнозернистых материалов обусловлено улучшением качества поверхности образца.

Пример 2.20, а

Сравнить средние результаты при исключении из данных предыдущего примера двух значений y_i : $y_8 = 0,91$ и $y_9 = 0,97$ и получив $n_1 = n_2 = n$:

$$x_i: 0,982; 0,970; 0,995; 0,979; 0,986; 0,984; 0,992; \bar{x} = 0,984;$$

$$y_i: 0,92; 0,97; 0,93; 0,96; 0,90; 0,94; 0,96; \bar{y} = 0,94.$$

Решение. Значения дисперсий равны:

$$S_x^2 = \frac{414 \cdot 10^{-6}}{6} = 69 \cdot 10^{-6}; \quad S_y^2 = \frac{38 \cdot 10^{-4}}{6} = 6,33 \cdot 10^{-4} = 633 \cdot 10^{-6}.$$

Проверяют их однородность:

$$F = \frac{633 \cdot 10^{-6}}{69 \cdot 10^{-6}} = 9,18 > F(0,01, 6, 6) = 8,47.$$

Дисперсии неоднородны.

Рассчитывают значение t -критерия по формуле (2.22, а):

$$t = \frac{|0,984 - 0,940| \sqrt{7}}{\sqrt{(69 + 633) \cdot 10^{-6}}} = 4,39;$$

значение c по формуле (2.24):

$$c = \frac{69 \cdot 10^{-6}}{(69 + 633) \cdot 10^{-6}} = 0,098$$

и число степеней свободы f по формуле (2.23, а):

$$f = \frac{6}{0,098^2 + (1 - 0,098)^2} = \frac{6}{0,823} = 7,29 \approx 7.$$

Вследствие того, что $t > t(0,01; 7) = 3,5$, можно сделать вывод о систематическом характере различия между \bar{x} и \bar{y} .

Задание. Решить задачу 2.8.

2.6.3. Сравнение средних результатов при известных оценках дисперсий

На практике чаще встречаются случаи, когда сравниваются результаты, полученные с помощью методик измерения, для которых проведены метрологические исследования, в частности, по большому числу измерений найдена оценка стандартного отклонения, характеризующего их точность. В этих условиях при сравнении результатов измерений следует использовать эту дополнительную информацию о значениях S_x и S_y . Сначала следует проверить однородность априори известных дисперсий S_x^2 и S_y^2 , что позволит установить, какую формулу — (2.20) или (2.22) — следует использовать при сравнении значений \bar{x} и \bar{y} . Отметим следующее:

- если дисперсии однородные, то при расчете t -критерия применяют значения n_1 и n_2 , по которым находили сравниваемые результаты \bar{x} и \bar{y} , а табличное значение t устанавливают для числа f , характеризующего среднюю дисперсию \bar{S}^2 ;
- если дисперсии S_x^2 и S_y^2 неоднородные и найдены по большому числу степеней свободы ($f > 20$), то расчет f по формулам (2.23) и (2.23, а) можно не выполнять, так как неучет потерянной информации из-за неоднородности дисперсий практически не влияет на табличное значение t -критерия вследствие того, что при $f \geq 20$ величина t мало зависит от f .

Использование надежно определенных значений S_x^2 и S_y^2 позволяет не только повысить эффективность выявления систематических расхождений между результатами \bar{x} и \bar{y} , но и сравнивать между собой единичные результаты измерения.

Пример 2.21

Содержание алюминия в пробе магниевого сплава определяли с помощью гравиметрической и титриметрической методик анализа, воспроизводимость результатов которых характеризуется коэффициентами вариации, равными, соответственно, $V_x = 0,31\%$ и $V_y = 0,44\%$, установленными при числе степеней свободы $f_1 = 50$ и $f_2 = 60$. Каждой методикой пробу проанализировали 3 раза ($n_1 = n_2 = n = 3$) и получили средние результаты $\bar{x} = 7,99\%$ и $\bar{y} = 8,03\%$. Установить, значимо ли их различие.

Решение. Рассчитывают значения дисперсий, характеризующих воспроизводимость методик анализа, и оценивают их однородность:

$$S_x^2 = \left(\frac{V_x \cdot \bar{x}}{100} \right)^2 = \left(\frac{0,31 \cdot 7,99}{100} \right)^2 = 6,14 \cdot 10^{-4},$$

$$S_y^2 = \left(\frac{V_y \cdot \bar{y}}{100} \right)^2 = \left(\frac{0,44 \cdot 8,03}{100} \right)^2 = 12,48 \cdot 10^{-4},$$

$$F = S_y^2 / S_x^2 = 12,48 \cdot 10^{-4} / 6,14 \cdot 10^{-4} = 2,03 > F(0,01, 60, 50) \approx 1,93.$$

Дисперсии неоднородны. Значение t -критерия рассчитывают по формуле (2.22, а):

$$t = \frac{|7,99 - 8,03| \cdot \sqrt{3}}{\sqrt{6,14 \cdot 10^{-4} + 12,48 \cdot 10^{-4}}} = \frac{0,04 \cdot 1,732}{0,0432} = 1,60.$$

Число степеней свободы для определения табличного значения t можно найти по формуле (2.23), заменив в знаменателе ($n_1 - 1$) на f_1 и ($n_2 - 1$) на f_2 :

$$f = \frac{(6,14 \cdot 10^{-4} / 3 + 12,48 \cdot 10^{-4} / 3)^2}{\frac{(6,14 \cdot 10^{-4} / 3)^2}{50} + \frac{(12,48 \cdot 10^{-4} / 3)^2}{60}} = \frac{38,523 \cdot 10^{-8}}{0,3722 \cdot 10^{-8}} = 103,5 \approx 104.$$

Расчетное значение t меньше табличного $t(0,05, f = 104) = 1,98$, следовательно, расхождение средних результатов анализа, полученных с помощью гравиметрической и титриметрической методик, случайно.

Следует отметить, что в этом случае число степеней свободы f для установления табличного значения t можно не рассчитывать, так как при $f > 30$ оно изменяется мало: $t(0,05, 50) = 2,01 \approx t(0,05, 60) = 2,00 \approx t(0,05, 100) = 1,98 = t(0,05, 120) = 1,98$.

Пример 2.22

Требуется сравнить результаты атомно-эмиссионной и рентгенофлуоресцентной методик определения Mo в пробе стали. Известно, что внутрилабораторная прецизионность первой методики характеризуется стандартным отклонением $S_x = 0,015$, установленным при $f_1 = 30$, а второй $S_y = 0,012$, установленным при $f_2 = 20$. Проба стали была проанализирована атомно-эмиссионной методикой два раза ($n_1 = 2$) и средний результат составил $\bar{x} = 0,21\%$, рентгенофлуоресцентной методикой — один раз ($n_2 = 1$) и получен результат $y = 0,26\%$.

Решение. Оценивают однородность дисперсий внутрилабораторной прецизионности:

$$F = (0,015)^2 / (0,012)^2 = 1,56 < F(0,05, 30, 20) = 2,04.$$

Дисперсии однородны, поэтому находят \bar{S} по формуле (2.14):

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{30 \cdot (0,015)^2 + 20 \cdot (0,012)^2}{30 + 20}} = \sqrt{1,926 \cdot 10^{-4}} = 0,014.$$

По формуле (2.20) рассчитывают значение t -критерия и сравнивают с табличным:

$$t = \frac{|0,21 - 0,26|}{0,014} \sqrt{\frac{1 \cdot 2}{1 + 2}} = 2,92 > t(0,01, 50) = 2,68.$$

Установлено систематическое расхождение средних результатов анализа пробы стали сравниваемыми методиками.

Рентгенофлуоресцентная методика дает более высокое значение концентрации Мо в стали, чем атомно-эмиссионная. Желательно проанализировать несколько проб сравниваемыми методиками. Если эта тенденция сохранится, следует с помощью анализа стандартных образцов выяснить, какая из них дает ложные результаты и далее провести исследования по выявлению причин систематических погрешностей.

Задание. Решить задачу 2.9.

2.7. Сравнение среднего результата с известным

Задача оценки значимости расхождения результата измерения \bar{x} с известным, принимаемым за истинное значение μ , решается также с помощью t -критерия:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \cdot \sqrt{n}}{S}, \quad (2.25)$$

где n — число измерений, по которым рассчитывался средний результат, S — стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость измерения величины x .

Значение t , рассчитанное по формуле (2.25), сравнивается с табличным для уровня значимости α и числа степеней свободы f , по которым определяли S . Если $t < t(\alpha, f)$, то расхождение между \bar{x} и μ случайно; если $t > t(\alpha, f)$, то отличие \bar{x} от μ носит систематический характер. Наличие систематического расхождения между \bar{x} и μ будет выявлено более надежно, если при расчете значения t применять S , установленное ранее по большому числу степеней свободы f . В этом случае можно сравнивать единичный результат измерения \bar{x} с известным значением μ .

При использовании формулы (2.25) под известным (истинным) понимается значение, которое установлено с погрешностью много меньшей, чем величина \bar{x} . При анализе стандартных образцов истинным (в данном случае правильнее сказать «действительным») значением служит аттестованное содержание определяемого компонента; при использовании способа добавок под значением μ подразумевается величина добавки определяемого компонента. Как это ни парадоксально, но при сопоставлении теории и эксперимента по формуле (2.25) истинным служит теоретическое значение, хотя обычно проверяется, насколько хорошо созданная теория описывает результаты эксперимента. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что теоретическое значение случайной составляющей погрешности не содержит.

Пример 2.23

Оценить качество приготовления буферного раствора с расчетным значением pH (μ), равным 6,40, если при контрольном измерении pH приготовленного раствора получены следующие результаты: 6,39; 6,41; 6,39; 6,42; 6,40; 6,42; 6,43; 6,41; 6,40 и 6,43.

Решение. Рассчитывают средний результат \bar{x} измерения pH по формуле (1.1) и его стандартное отклонение S , используя формулу (1.3):

$$\bar{x} = 6,41; S = \sqrt{\frac{0,002}{9}} = 0,0149.$$

По формуле (2.25) находят значение t -критерия:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \cdot \sqrt{n}}{S} = \frac{|6,41 - 6,40| \cdot \sqrt{10}}{0,0149} = 2,12.$$

Сравнивают расчетное значение критерия Стьюдента с табличным: $t = 2,12 < t(0,05, 9) = 2,26$. Различие между расчетным pH буферного раствора и измеренным статистически незначимо, следовательно, буферный раствор приготовлен качественно.

Задание. Решить задачи 2.10 и 2.11.

2.8. Оценивание генеральной дисперсии по результатам текущих измерений

Дисперсию S^2 , характеризующую рассеяние результатов x_i вокруг среднего \bar{x} (или действительного μ) значения, можно оценить с помощью серии измерений для одного исследуемого объекта (образца), выполненных в условиях, задаваемых любой методикой измерений какой-либо величины (массы, размера, содержания и т. д.). Получив n измерений $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, выборочную диспер-

сию S^2 рассчитывают по формуле (1.3). Как следует из п. 2.5.2, для надежной (с узкими доверительными границами) оценки σ^2 , необходимо выполнить не менее 30 измерений, что указывает на трудоемкость эксперимента по определению выборочной дисперсии.

Вместе с тем значение S^2 можно рассчитать на основе данных текущих измерений, выполненных для разных объектов (например, проб), но по одной методике, если каждая j -я проба измеряется n_j раз при $n_j \geq 2$ [1]. В таких условиях с меньшими трудозатратами и с большей достоверностью (эксперимент невольно будет разнесен во времени) можно получить значение S^2 , обработав измерения для m проб. Более того, такие оценки σ^2 можно выполнить без постановки специальных экспериментов, воспользовавшись данными рабочих журналов оператора или журналами контроля качества измерений. Экспериментальный материал целесообразно располагать так, как показано в табл. 2.8.

В этом случае дисперсию S^2 рассчитывают по формуле:

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m}. \quad (2.26)$$

Таблица 2.8

Расположение экспериментальных данных для оценивания дисперсии по результатам текущих измерений

№ объекта (пробы)	Измерения x_{ij}						Среднее значение
1	x_{11}	x_{12}	...	x_{1i}	...	x_{1n_1}	\bar{x}_1
2	x_{21}	x_{22}	...	x_{2i}	...	x_{2n_2}	\bar{x}_2
...
j	x_{j1}	x_{j2}	...	x_{ji}	...	x_{jn_j}	\bar{x}_j
...
m	x_{m1}	x_{m2}	...	x_{mi}	...	x_{mn_m}	\bar{x}_m

Число степеней свободы равно $f = \sum_{j=1}^m n_j - m$, так как на выборку из $\sum_{j=1}^m n_j$ измерений наложили m связей, когда рассчитывали средние значения \bar{x}_j для каждого объекта.

Если для каждого объекта известно действительное (опорное) значение μ_j измеряемой величины, и исследователя интересует дисперсия, характеризующая отклонение результатов измерения

от действительного значения (точность измерений), то S^2 рассчитывают по формуле:

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ji} - \mu_j)^2}{\sum_{j=1}^m n_j}, \quad (2.27)$$

и $f = \sum_{j=1}^m n_j$, так как никаких связей на выборку не наложили.

Формула (2.26) упрощается при $n_j = \text{const} = n$:

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{m(n-1)}. \quad (2.28)$$

Если для каждого объекта проводится по два (x_{j1} и x_{j2}) измерения, что нередко наблюдается в аналитической практике, то дисперсию можно рассчитать по формуле:

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (x_{j1} - x_{j2})^2}{2m}. \quad (2.29)$$

Отметим, что при расчете S^2 по формуле (2.29) число степеней свободы составляет $f = m(2 - 1) = m$.

Для вычисления дисперсии S^2 с помощью формул (2.26)—(2.29) можно объединять такие объекты, результаты измерения которых представляют выборки из генеральных совокупностей, характеризуемых одной генеральной дисперсией σ^2 , т. е. дисперсии $S_1^2, S_2^2, S_3^2, \dots, S_m^2$, рассчитанные соответственно для 1, 2, 3, ..., m -го объекта, являются однородными, несмотря на различные значения \bar{x}_j . Если у исследователя возникли сомнения в их однородности, то вначале следует по критерию Кохрена или Бартлетта оценить однородность дисперсий $S_1^2, S_2^2, S_3^2, \dots, S_m^2$. При их однородности рассчитывают среднюю дисперсию \bar{S}^2 по формуле (2.14), и она является оценкой генеральной дисперсии σ^2 .

На практике критерием однородности дисперсий часто служит размах варьирования измеряемой величины в группе объектов, выбранных для оценивания σ^2 . Если значения \bar{x}_j изменяются не более чем в 3 раза, то дисперсии $S_1^2, S_2^2, S_3^2, \dots, S_m^2$ можно считать однородными. Если же это условие не выполняется, то их целесообразно разбить на K отдельных подгрупп так, чтобы внутри каждой подгруппы измеряемая величина изменялась не более, чем в 3 раза, и для каждой подгруппы рассчитать свое значение S_k^2 .

Принято считать, что коэффициент вариации V в меньшей степени зависит от значения измеряемой величины, чем стандартное отклонение. Поэтому рекомендуют в случае широких вариаций \bar{x}_j при расчете дисперсии переходить от абсолютного отклонения $\Delta_{ji} = x_{ji} - \bar{x}_j$ к относительному $\delta_{ji} = (x_{ji} - \bar{x}_j) / \bar{x}_j$. Дисперсию V^2 рассчитывают по формуле, подобной (2.26):

$$V^2 = \left(\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} \delta_{ji}^2 \right) / \left(\sum_{j=1}^m n_j - m \right). \quad (2.30)$$

Формулы (2.27)—(2.29) записываются в относительных единицах аналогично.

Пример 2.24

С помощью архивных данных оценить воспроизводимость (S_B) титриметрического определения хлора в абсорбционных газах, образующихся при утилизации отходов производства винилхлорида. Выписанные из лабораторных журналов результаты анализа 12 проб ($m = 12$) приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Результаты определения хлора в абсорбционных газах

№ пробы	n_j	Результаты анализа, мг/м ³				Средний результат \bar{x}_j , мг/м ³	$\Delta_{ji} = x_{ji} - \bar{x}_i$			
		x_{j1}	x_{j2}	x_{j3}	x_{j4}		Δ_{j1}	Δ_{j2}	Δ_{j3}	Δ_{j4}
1	4	113	114	112	113	113,0	0	1	-1	0
2	2	200	198	—	—	199,0	1	-1	—	—
3	3	133	134	135	—	134,0	-1	0	1	—
4	3	155	154	156	—	155,0	0	-1	1	—
5	3	135	136	137	—	136,0	-1	0	1	—
6	2	177	178	—	—	177,5	-0,5	0,5	—	—
7	2	156	157	—	—	156,5	-0,5	0,5	—	—
8	2	119	120	—	—	119,5	-0,5	0,5	—	—
9	4	180	179	179	178	179,0	1	0	0	-1
10	2	114	115	—	—	114,5	-0,5	0,5	—	—
11	3	197	198	199	—	198,0	-1	0	1	—
12	4	120	118	121	119	119,5	0,5	-1,5	1,5	-0,5

$$\sum_{j=1}^{m=12} n_j = 34; \quad \bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} x_{ji}}{\sum_{j=1}^m n_j} = \frac{5049}{34} = 148,5; \quad \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} \Delta_{ji}^2 = 21.$$

Решение. Для каждой пробы по формуле (1.1) находят средний результат анализа \bar{x}_j (табл. 2.9). Значения \bar{x}_j в рассматриваемой выборке проб варьируют в 1,8 раза, поэтому дисперсию S_B^2 рассчитывают по формуле (2.26), используя абсолютные отклонения Δ_{ji} (табл. 2.9):

$$S_B^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} \Delta_{ji}^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m} = \frac{21}{34 - 12} = 0,9545$$

при $f = 22$.

Находят стандартное отклонение S_B и коэффициент вариации V_B :

$$S_B = \sqrt{S_B^2} = \sqrt{0,9545} = 0,98 \approx 1,0 \text{ мг/м}^3;$$

$$V_B = (S_B / \bar{x}) \cdot 100 = 0,98 \cdot 100 / 148,5 = 0,66 \approx 0,7 \, \%.$$

Таким образом, воспроизводимость титриметрического определения хлора в абсорбционных газах в диапазоне содержаний от 110 мг/м³ до 200 мг/м³ характеризуется стандартным отклонением $S_B = 1,0$ мг/м³ или коэффициентом вариации $V_B = 0,7 \, \%$.

Пример 2.25

Оценить воспроизводимость МВИ массовой доли органического углерода в осадочных отложениях. В табл. 2.10 приведены результаты пятикратного ($n = 5$, текущий индекс i) анализа семи проб отложений ($m = 7$, текущий индекс j).

Таблица 2.10

Результаты анализа проб

№ пробы	Содержание С, %					$\bar{x}_j, \%$	Относительные отклонения, $\delta_{ji} \cdot 10^2$				
	x_{j1}	x_{j2}	x_{j3}	x_{j4}	x_{j5}		δ_{j1}	δ_{j2}	δ_{j3}	δ_{j4}	δ_{j5}
1	0,29	0,29	0,28	0,30	0,30	0,292	-0,68	-0,68	-4,11	2,74	2,74
2	0,59	0,58	0,60	0,59	0,58	0,588	0,34	-1,36	2,04	0,34	-1,36
3	1,22	1,20	1,21	1,20	1,22	1,210	0,83	-0,83	0	-0,83	0,83
4	0,42	0,43	0,45	0,43	0,44	0,434	-3,23	-0,92	3,69	-0,92	1,38
5	0,76	0,75	0,75	0,77	0,77	0,760	0	-1,32	-1,32	1,32	1,32
6	0,60	0,62	0,63	0,61	0,63	0,618	-2,91	0,32	1,94	-1,29	1,94
7	2,03	2,02	1,98	2,05	2,01	2,018	0,59	0,10	-1,88	1,59	-0,40

Решение. Вследствие того, что содержание углерода в пробах изменяется в 7 раз, оценку воспроизводимости находят с помощью относительных отклонений $\delta_{ji} = (x_{ji} - \bar{x}_j) / \bar{x}_j$ (см. табл. 2.10), рассчитывая по формуле (2.28) значение коэффициента вариации V_B :

$$V_B = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \delta_{ji}^2}{m(n-1)}} \cdot 100\% = \sqrt{\frac{102,64 \cdot 10^{-4}}{7(5-1)}} \cdot 100\% = 1,91 \, \% \approx 1,9 \, \%.$$

Воспроизводимость МВИ массовой доли органического углерода в осадочных отложениях при содержании $(0,28 \pm 2,02) \%$ характеризуется коэффициентом вариации V_B , равным $1,9 \%$.

Задание. Решить задачи 2.12—2.14.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 2.1. Используя данные задачи 1.1, проверить результаты определения платины в катализаторе каждым лаборантом на один выброс с помощью критерия $r_{\max(\min)}$ и критерия Граббса.

Задача 2.2. При определении сульфат-иона в природной воде получили 10 результатов анализа, мг/дм³: 5,45; 5,48; 5,43; 5,44; 5,49; 5,49; 5,46; 5,63; 5,50 и 5,61. С помощью критерия Граббса проверить, не являются ли два наибольших результата выбросами.

Задача 2.3. С помощью χ^2 -критерия и коэффициентов асимметрии и эксцесса проверить на нормальность распределение поверхностной плотности (P_S) оловянного покрытия листа жести. В таблице приведены номера проб, отобранные от одного листа жести, и результаты определения для них P_S в г/м².

Номер пробы	P_S , г/м ²	Номер пробы	P_S , г/м ²	Номер пробы	P_S , г/м ²	Номер пробы	P_S , г/м ²	Номер пробы	P_S , г/м ²
1	2,77	14	2,59	27	3,30	40	2,47	53	2,65
2	2,74	15	2,62	28	3,21	41	2,80	54	2,59
3	2,71	16	2,53	29	3,00	42	2,80	55	2,65
4	2,71	17	2,89	30	3,09	43	2,74	56	2,59
5	2,68	18	2,89	31	2,92	44	2,74	57	2,83
6	2,71	19	2,77	32	2,92	45	2,74	58	2,92
7	2,71	20	2,80	33	2,86	46	2,77	59	2,92
8	2,68	21	2,68	34	2,86	47	2,71	60	2,86
9	2,71	22	2,68	35	2,80	48	2,65	61	2,47
10	2,77	23	2,47	36	2,80	49	2,74	62	2,59
11	2,68	24	2,50	37	2,50	50	2,77	63	2,38
12	2,68	25	3,51	38	2,47	51	2,71	64	2,41
13	2,65	26	3,45	39	2,50	52	2,77	65	3,58

Задача 2.4. В таблице представлены результаты рентгеноспектрального определения цинка в пяти пробах латуни, отобранных на шлифшкурку. При этом для двух проб выполнено по 7 параллельных определений Zn, а для трех — по 8.

Номер параллельного определения	Содержание Zn, мас. %, в пробе				
	1	2	3	4	5
1	26,38	39,53	34,56	38,43	33,27
2	26,57	39,23	34,05	38,27	33,35
3	26,56	38,91	34,54	37,96	33,20
4	26,54	39,26	34,48	38,25	33,00
5	26,71	39,53	34,14	38,14	33,51
6	26,73	38,78	33,29	38,08	33,38
7	26,50	39,05	33,31	39,05	33,60
8	—	38,99	33,39	38,62	—

Для каждой пробы рассчитать средний результат анализа \bar{x}_i , дисперсию S_i^2 , стандартное отклонение S_i и проверить выборку результатов на выбросы.

Оценить однородность пяти дисперсий S_i^2 при использовании критериев Бартлетта и Кохрена.

Если дисперсии окажутся неоднородными, исключить из выборки наибольшую из них и проверить однородность оставшихся четырех дисперсий с помощью критериев Бартлетта и Кохрена.

Задача 2.5. Рассчитать доверительные интервалы средних результатов \bar{x}_i определения цинка в пяти пробах латуни, используя данные задачи 2.4. При расчете взять значения стандартных отклонений S_i , установленные для каждой пробы.

Задача 2.6. Вычислить доверительные интервалы средних результатов титриметрического определения марганца и ванадия в руде. Для каждого элемента выполнили по 5 параллельных определений содержания: средние результаты равны 0,423 % для Mn и 0,167 % для V. Повторяемость результатов анализа характеризовалась коэффициентами вариации 1,4 % для Mn и 2,3 % для V, установленными при числе степеней свободы $f = 25$.

Задача 2.7. Содержание фосфора в фосфатах определяли фотометрической и гравиметрической методиками анализа. Стандартные отклонения S_ϕ и S_Γ , характеризующие воспроизводимость результатов определения фосфора указанными методиками, оказались одинаковыми, 0,4 %. Но значения S_ϕ и S_Γ были установлены при разном числе степеней свободы: для фотометрической методики $f_\phi = 20$, а для гравиметрической $f_\Gamma = 8$. Рассчитать доверительные границы выборочных характеристик S_ϕ и S_Γ , используя доверительную вероятность $P = 0,90$.

Задача 2.8. Сопоставляли результаты рентгеноспектрального определения цинка в измельченной хвое деревьев и в полученной из нее золе. При исследовании использовали одну пробу хвои сосны

и одну пробу хвои лиственницы, которые измельчали в лабораторной мельнице. От измельченного материала каждой пробы отбирали по 8 навесок одинаковой массы и в каждой навеске определяли содержание цинка, используя для измерения аналитических сигналов специальные насыпные кюветы. Затем каждую навеску хвои озолняли, определяли содержание цинка в золе и пересчитывали его на неозолненный материал. Полученные результаты представлены в таблице.

Номер навески	Содержание цинка, мг/кг, в хвое			
	лиственницы		сосны	
	Неозолненный материал	Зола	Неозолненный материал	Зола
1	12	8	49	38
2	13	17	44	32
3	9	9	45	43
4	8	10	48	34
5	13	9	47	44
6	10	7	45	37
7	11	11	46	45
8	10	9	46	37

Сравнить средние результаты определения цинка в неозолненном растительном материале и в полученной из него золе.

Задача 2.9. В медном штейне определяли содержание меди и никеля химической и рентгенофлуоресцентной (РФА) методиками. Для каждого элемента оценить значимость различия средних результатов анализа, полученных указанными методиками, воспользовавшись данными таблицы.

Показатель	Cu		Ni	
	Химическая методика	Методика РФА	Химическая методика	Методика РФА
Средний результат, мас. %	$\bar{x} = 29,53$	$\bar{y} = 30,35$	$\bar{x} = 2,71$	$\bar{y} = 2,65$
Число выполненных определений элементов в условиях внутрилабораторной прецизионности	$n_1 = 2$	$n_2 = 2$	$n_1 = 2$	$n_2 = 2$
Коэффициент вариации V , характеризующий внутрилабораторную прецизионность результатов анализа, %	$V_x = 1,2$	$V_y = 0,4$	$V_x = 8,0$	$V_y = 2,0$

Показатель	Cu		Ni	
	Химическая методика	Методика РФА	Химическая методика	Методика РФА
Число степеней свободы, при котором определяли значения коэффициентов вариации	30	40	30	40

Задача 2.10. Для определения олова в литейной бронзе применили стандартизованную титриметрическую методику. Правильность результатов оценили путем анализа стандартного образца бронзы, содержащего 4,48 мас. % Sn. Стандартный образец проанализировали 5 раз в условиях внутрилабораторной прецизионности и получили следующие результаты, мас. %: 4,41, 4,48, 4,46, 4,45 и 4,40. Содержит ли средний результат анализа систематическую погрешность?

Задача 2.11. При контроле правильности атомно-эмиссионной методики определения химического состава стали однократно проанализировали стандартный образец легированной стали, в котором аттестованные содержания элементов равны, мас. %: Ni — 9,81; Cr — 18,43; Mn — 1,32; Mo — 1,36; W — 1,21. Найденные содержания элементов составили, мас. %: Ni — 9,93; Cr — 18,21; Mn — 1,30; Mo — 1,41; W — 1,11. Коэффициенты вариации $V_{\text{п}}$, характеризующие повторяемость результатов анализа указанной методикой, установленные при числе степеней свободы $f = 60$, равны 1,0, 1,1, 1,6, 1,9 и 2,0 соответственно для Ni, Cr, Mn, Mo и W. Оценить значимость различия аттестованных и найденных содержаний элементов.

Задача 2.12. В таблице даны результаты двух параллельных определений сурьмы в 10 пробах шламов медьэлектролитического производства, полученные химической методикой. Вычислить СКО ($S_{\text{п}}$) и коэффициент вариации $V_{\text{п}}$, характеризующие повторяемость результатов химического анализа.

Номер пробы	Единичные определения Sb, мас. %		Номер пробы	Единичные определения Sb, мас. %	
	C_1	C_2		C_1	C_2
1	9,00	9,25	6	11,75	11,25
2	13,75	13,88	7	9,00	9,63
3	13,89	14,13	8	11,25	13,13
4	10,00	8,75	9	12,75	14,13
5	16,25	15,50	10	13,37	12,75

Задача 2.13. Воспользовавшись данными задачи 2.4 вычислить стандартное отклонение S и коэффициент вариации V , характеризующие повторяемость результатов рентгеноспектрального определения цинка в объединенной выборке проб латуни.

Задача 2.14. Атомно-абсорбционной методикой определяли содержание свинца в пробах волос. Проанализировали 6 проб, выполнив для каждой пробы по 4 определения свинца в условиях внутрилабораторной прецизионности. Результаты анализа приведены в таблице. Оценить показатель внутрилабораторной прецизионности (коэффициент вариации $V_{\text{вп}}$) результатов атомно-абсорбционного анализа.

Номер пробы	Результат определения содержания Pb, мг/кг			
	1	2	3	4
1	31	22	22	26
2	40	40	41	41
3	17	14	11	12
4	14	15	10	13
5	4	6	6	7
6	3	4	4	5

Вопросы и задания к теме 2

1. Как выявить выброс среди результатов измерений, воспроизводимость которых надежно оценена?
2. Чем отличается метод исключения выбросов по r -критерию от метода Граббса? Какому из них Вы отдадите предпочтение?
3. Какие результаты измерений называются однородными?
4. Перечислите методы оценивания близости наблюдаемого распределения к нормальному.
5. Как оценивается число интервалов при классификации измерений x_i выборки и чему равна ширина интервала?
6. Что характеризуют коэффициенты асимметрии и эксцесса?
7. Преимущества и недостатки метода спрямленных диаграмм при проверке близости распределения случайных величин к нормальному.
8. Какие выборочные дисперсии считаются однородными?
9. Как найти значение двухстороннего критерия с помощью односторонних таблиц этого критерия и наоборот?
10. В каких условиях при проверке однородности выборочных дисперсий используются критерий Бартлетта и критерий Кохрена?
11. Что такое доверительные границы погрешности измерений?
12. Что такое доверительный интервал среднего результата?
13. Почему доверительные границы дисперсии асимметричны? От чего зависит степень асимметрии?

14. Какой критерий используется при сравнении двух средних результатов \bar{x} и \bar{y} ? Какая дополнительная информация может быть использована при сравнении \bar{x} и \bar{y} для повышения надежности заключения о принятии и опровержении нуль-гипотезы?

15. Что теряем при сравнении неравноточных измерений?

16. При проверке согласия теории и эксперимента что принимается за истинное и почему?

17. Какие условия налагаются на результаты измерений при оценивании дисперсии по результатам текущих анализов проб?

Тема 3

СЛОЖЕНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ И РАЗЛОЖЕНИЕ ИХ НА СОСТАВЛЯЮЩИЕ

3.1. Закон сложения погрешностей

3.1.1. Закон накопления погрешностей

Анализ вещества представляет собой косвенное измерение содержания (Z) компонента в пробе, выраженное через целый ряд непосредственно измеряемых различных величин x_1, x_2, \dots, x_n :

$$Z = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (3.1)$$

Если величины x_1, x_2, \dots, x_n изменяются некоррелированно и точность измерения каждой из них характеризуется дисперсией соответственно $\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_n^2$, оценками которых являются выборочные дисперсии $S_1^2, S_2^2, \dots, S_n^2$, то дисперсия σ_Z^2 измерения Z равна:

$$\begin{aligned} \sigma_Z^2 &= \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \sigma_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \sigma_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_n} \sigma_n \right)^2 \approx \\ &\approx \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} S_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_2} S_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_n} S_n \right)^2. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Выражение (3.2) называется *законом накопления погрешностей*.

3.1.2. Следствия из закона накопления погрешностей

Из закона накопления погрешностей вытекают важные для метрологии следствия.

1. Выполним n измерений случайной величины x с помощью одной методики и рассчитаем их средний результат:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}. \quad (3.3)$$

Определим дисперсию среднего результата: в соответствии с выражением (3.2) возьмем частные производные по переменным функции (3.3):

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{S_1^2}{n^2} + \frac{S_2^2}{n^2} + \dots + \frac{S_n^2}{n^2}. \quad (3.4)$$

Измерения выполнены одной методикой, поэтому $S_1^2 = S_2^2 = \dots = S_n^2 = S_x^2$, т. е.

$$S_x^2 = \frac{nS_x^2}{n^2} = \frac{S_x^2}{n} \text{ или } S_x = \frac{S_x}{\sqrt{n}}. \quad (3.5)$$

Следовательно, с увеличением числа измерений уменьшается оценка случайной погрешности среднего результата. Однако целесообразно с этой целью проводить 2 или 3, на крайний случай, 4 измерения, но далее трудозатраты не всегда оправдывают достижения в точности. Например, для снижения случайной погрешности в 10 раз надо провести 100 измерений. Если требуется столь значительное повышение точности результатов, следует совершенствовать методику измерений.

2. Если случайная величина Z является косвенным измерением $Z = x \pm y$ (x и y — независимые случайные величины), то дисперсия S_Z^2 согласно выражению (3.2) равна:

$$S_Z^2 = S_x^2 + S_y^2, \quad (3.6)$$

т. е. в правой части равенства (3.6) стоит сумма дисперсий S_x^2 и S_y^2 , независимо от того, складываются или вычитаются случайные величины x и y . Таким образом, если x и y стохастически (вероятностно) независимы, то закону аддитивности подчиняются дисперсии, а не стандартные отклонения.

Если случайная величина Z определяется из соотношений $Z = x \cdot y$ или $Z = \frac{x}{y}$, то сначала прологарифмируем эти соотношения:

$$\lg Z = \lg x + \lg y \text{ или } \lg Z = \lg x - \lg y,$$

а затем в соответствии с выражением (3.2) возьмем частные производные по случайным величинам x и y :

$$\left(\frac{S_Z}{Z}\right)^2 = \left(\frac{S_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{S_y}{y}\right)^2.$$

В результате получим сумму дисперсий, выраженных в относительных единицах:

$$V_Z^2 = V_x^2 + V_y^2. \quad (3.6, a)$$

3. Из закона аддитивности дисперсий следует еще одно важное правило метрологии: вкладом в случайную погрешность можно пренебречь, если его величина составляет не более 1/3 суммарной погрешности. Это легко показать на конкретном примере. Пусть в выражении (3.6, а) оценки погрешностей (коэффициенты вариа-

ции V_x и V_y) измерения x и y равны соответственно 3 % и 1 %, тогда значение V_Z равно:

$$V_Z = \sqrt{3^2 + 1^2} = \sqrt{10} = 3,16.$$

В некоторых случаях это правило трактуется как пренебрежение вкладом, составляющим $\frac{1}{2}V_Z$. Проведя аналогичные расчеты, получим

$$V_Z = \sqrt{3^2 + 1,5^2} = 3,35,$$

и, если учесть доверительные интервалы коэффициента вариации (см. п. 2.5.2), установленного при $f < 30$, то вторую трактовку этого правила также можно считать приемлемой.

Рассмотрим случай, когда случайные величины x и y стохастически связаны между собой и их зависимость характеризуется коэффициентом корреляции r_{xy} (см. тему 4). При этом следует различать вероятностную зависимость и функциональную. В первом случае коэффициент корреляции r_{xy} изменяется в пределах

$$-1 < r_{xy} < 1,$$

т. е. случайные величины x и y более или менее связаны между собой. Если величины x и y функционально линейно связаны между собой, то для них $r_{xy} = \pm 1$.

Для стохастически связанных величин дисперсия суммы равна:

$$S_Z^2 = S_x^2 + 2r_{xy}S_xS_y + S_y^2, \quad (3.7)$$

а для разности равна

$$S_Z^2 = S_x^2 - 2r_{xy}S_xS_y + S_y^2. \quad (3.8)$$

Если x и y функционально линейно связаны ($r_{xy} = \pm 1$), то из (3.7) и (3.8) получаем соответственно:

$$S_Z = S_x + S_y \quad (3.7, a)$$

и

$$S_Z = S_x - S_y, \quad (3.8, a)$$

т. е. закону аддитивности подчиняются стандартные отклонения. Если случайные величины x и y стохастически не связаны между собой ($r_{xy} = 0$), то для них выражения (3.7) и (3.8) переходят в выражение (3.6).

3.1.3. Геометрическая интерпретация закона сложения погрешностей

Рассмотренные выше случаи закона сложения погрешностей можно интерпретировать геометрически при помощи векторов (рис. 3.1).

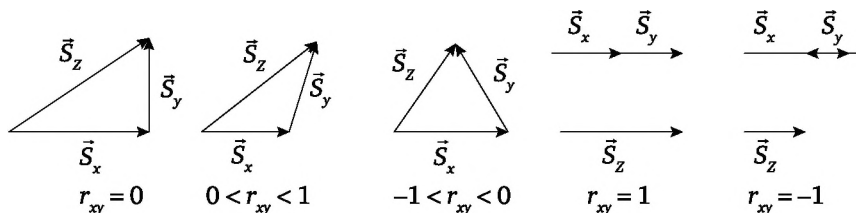


Рис. 3.1. Геометрическая интерпретация закона сложения погрешностей

Из геометрического представления закона сложения дисперсий видно, что при проведении исследований по повышению точности измерений очень важно знать, на каком этапе измерительного процесса допускаются наибольшие погрешности.

Пусть при контроле химического состава вещества вектор \vec{S}_x (рис. 3.2) характеризует погрешность отбора проб, а вектор \vec{S}_y обусловлен процессом анализа пробы (подготовка пробы к измерению аналитического сигнала, измерение аналитического сигнала, расчет содержания аналита), и их отношение составляет $\vec{S}_x / \vec{S}_y \approx 3$. Вектор \vec{S}_z характеризует дисперсию результата контроля химического состава и он не соответствует требуемой точности контроля (рис. 3.2, а).

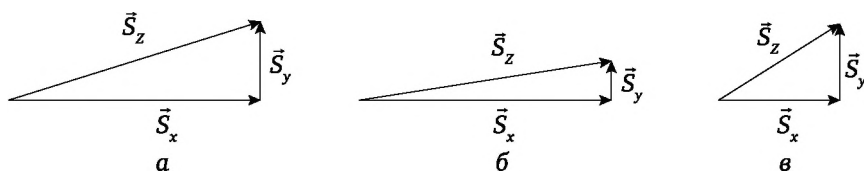


Рис. 3.2. Влияние выбора этапа совершенствования методики измерения на точность ее результатов

Затратив немалые усилия, методист-исследователь стабилизировал условия анализа настолько, что уменьшил величину \vec{S}_y в 2 раза (рис. 3.2, б), но погрешность \vec{S}_z результата контроля практически не изменилась. Иное наблюдается при совершенствовании системы отбора пробы к анализу (рис. 3.2, в): вектор \vec{S}_x уменьшили в 2 раза — точность результата контроля повысилась в ~1,8 раза.

3.2. Сложение неисключенных систематических погрешностей результатов измерений

Неисключенной систематической погрешностью (НСП) называют систематическую погрешность результата измерений, оставшуюся после введения поправок [2]. В качестве НСП могут выступать погрешности средств и методов измерений, аттестации стандартных образцов, определения поправок и др. НСП могут быть представлены границами погрешностей Θ_i , например предельными их значениями, обусловленными ценой деления шкалы прибора. Но НСП могут быть связаны и с влиянием факторов Y_i на измеряемую величину X . Если известна зависимость $X = f(Y_i)$, то при вычислении НСП необходимо учитывать коэффициент влияния $\frac{\partial f}{\partial Y_i}$, получаемый в результате разложения функции влияния $X = f(Y_i)$ в ряд Тейлора. Правила сложения НСП, а также случайных погрешностей измерений и НСП устанавливает ГОСТ 8.736—2011 [38].

В стандарте [38] рассмотрены различные варианты расчета суммарной неисключенной систематической погрешности Θ_Σ .

1. Суммарная погрешность включает m НСП, каждая из которых представлена границами Θ_i .

1.1. Если число $m < 3$, то пределы Θ_Σ суммарной НСП вычисляют по формуле

$$\Theta_\Sigma = \pm \sum_{i=1}^m |\Theta_i|. \quad (3.9)$$

1.2. При $m \geq 3$ совокупность НСП принимают как случайную. При равномерном распределении НСП границы суммарной погрешности можно вычислить по формуле

$$\Theta_\Sigma(P) = \pm k \sqrt{\sum_{i=1}^m \Theta_i^2}, \quad (3.10)$$

где k — коэффициент, определяемый выбранной доверительной вероятностью P . При $P = 0,95$ значение $k = 1,1$, а при $P = 0,99$ значение $k = 1,4$, если выполняется условие, что число суммируемых НСП более четырех ($m > 4$). Если $m \leq 4$, то коэффициент k определяют по графику, представляющему зависимость $k = f(m, l)$ (рис. 3.3). При этом, если m равно 3 или 4, значение $l = \Theta_1/\Theta_2$, где Θ_1 — наибольшая по модулю составляющая суммарной погрешности, а Θ_2 — ближайшая к ней.

2. При суммировании не более трех НСП ($m \leq 3$), указанных с коэффициентами влияния $\frac{\partial f_i}{\partial Y_i} \Theta_i$, границы суммарной погрешности равны:

$$\Theta_\Sigma = \pm \sum_{i=1}^m \left| \frac{\partial f_i}{\partial Y_i} \Theta_i \right|. \quad (3.11)$$

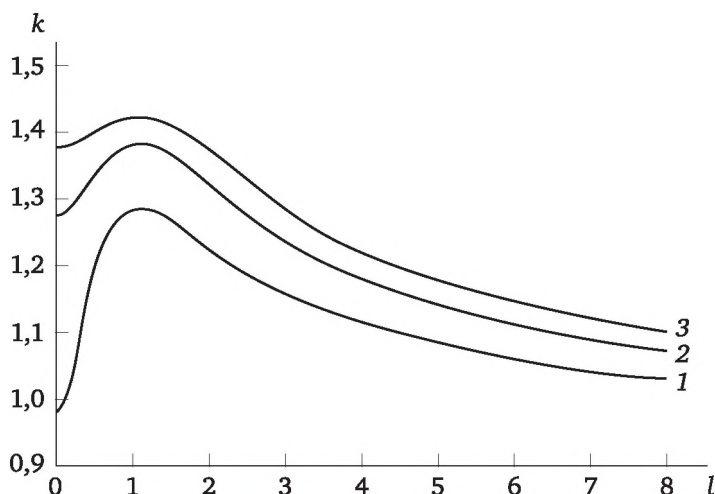


Рис. 3.3. График зависимости $k = f(m, l)$:
1 — при $m = 2$; 2 — $m = 3$; 3 — $m = 4$

3. При наличии одной НСП, представленной границами Θ_1 , и второй НСП, представленной с коэффициентом влияния $\frac{\partial f}{\partial Y} \Theta_2$, суммарная погрешность будет равна:

$$\Theta_{\Sigma} = \pm \left(|\Theta_1| + \left| \frac{\partial f}{\partial Y} \Theta_2 \right| \right). \quad (3.12)$$

4. При наличии μ НСП, представленных границами, и $(m - \mu)$ НСП, представленных с коэффициентами влияния, границы суммарной погрешности определяют по формуле:

$$\Theta_{\Sigma}(P) = \pm k \sqrt{\sum_{i=1}^{\mu} \Theta_i^2 + \sum_{i=\mu+1}^m \left(\frac{\partial f_i}{\partial Y_i} \Theta_i \right)^2}. \quad (3.13)$$

Значения k в зависимости от доверительной вероятности устанавливают так, как описано выше.

3.3. Суммирование случайной и неисключенной систематической погрешностей

Согласно ГОСТ 8.736—2011 [38], при сложении случайных и неисключенных систематических погрешностей их совокупность считают **случайной** и границы Δ погрешности результата измерений находят по формуле:

$$\Delta = K \cdot S_{\Sigma}, \quad (3.14)$$

где K — коэффициент, зависящий от соотношения случайной составляющей погрешности результата измерения и НСП.

Суммарное среднеквадратическое отклонение S_{Σ} рассчитывают по формуле

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_{\Theta}^2 + S_{\bar{x}}^2}, \quad (3.15)$$

где S_{Θ} — среднеквадратическое отклонение НСП, равное

$$S_{\Theta} = \frac{\Theta_{\Sigma}}{\sqrt{3}}, \quad (3.16)$$

если границы Θ_{Σ} НСП определяют по формулам (3.9), (3.11), (3.12), или

$$S_{\Theta} = \frac{\Theta_{\Sigma}(P)}{k\sqrt{3}}, \quad (3.17)$$

если границы НСП определяют по формулам (3.10) и (3.13).

Коэффициент K находят с помощью выражений:

$$K = \frac{\varepsilon + \Theta_{\Sigma}}{S_{\Theta} + S_{\bar{x}}} \text{ или } K = \frac{\varepsilon + \Theta_{\Sigma}(P)}{S_{\Theta} + S_{\bar{x}}}, \quad (3.18)$$

где ε — границы случайной погрешности среднего результата измерений, которые вычисляют по формуле (2.17).

3.4. Использование дисперсионного анализа погрешности результата в методических исследованиях

Анализ вещества, как правило, процесс многостадийный и многофакторный: отбор пробы от материала контролируемого объекта и предварительная подготовка отобранного материала проводится перед тем, как проба поставляется в лабораторию. После выбора метода анализа материал пробы нередко подвергается дополнительной многостадийной подготовке (разложение материала, отделение мешающих компонентов, концентрирование или разбавление и т. д.), специфичной для выбранного метода, далее — измерение аналитического сигнала или сигналов и т. д. На каждом этапе вносится погрешность в результат анализа, и, если она не удовлетворяет аналитика-методиста, то для повышения точности необходимо знать этапы, на которых вносится наибольшая погрешность, что наглядно показывает геометрическая интерпретация закона сложения случайных погрешностей (п. 3.1.3).

Такую информацию можно получить с помощью эксперимента, специально спланированного по определенной схеме, позволяющей

дифференцированно действовать факторами на объект исследования. Такое планирование называется планированием эксперимента по схеме дисперсионного анализа. Оно позволяет разложить суммарную дисперсию результата σ_{Σ}^2 измерения (анализа) на ее составляющие (компоненты) σ_j^2 , обусловленные действием различных факторов. Под факторами понимают условия проведения аналитического процесса или выполняемые аналитические процедуры, которыми может управлять методист-исследователь. При анализе вещества варьирование полученных результатов вокруг среднего происходит не только за счет случайных помех, действие которых не может контролировать аналитик, но и в результате закономерного изменения одного или нескольких постоянно действующих факторов, например, размера частиц анализируемого материала, температуры сплавления (или спекания) навески пробы, pH растворителя, типа печи, химического состава флюса и т. д. Из этого перечисления факторов видно, что они могут быть качественными и количественными.

В зависимости от числа факторов, действие которых на результаты анализа собираются оценивать, дисперсионный анализ может быть однофакторным, двухфакторным и т. д. (многофакторным). Простейшая схема дисперсионного анализа дает возможность суммарную дисперсию σ_{Σ}^2 разложить на две величины: дисперсию $\sigma_{\text{в}}^2$, обусловленную техникой эксперимента, т. е. воспроизводимостью результатов измерений при минимальном действии случайных (неуправляемых) факторов, и дисперсию $\sigma_{\text{ф}}^2$, обусловленную действием изучаемого фактора. При двухфакторном эксперименте суммарная дисперсия σ_{Σ}^2 разлагается на дисперсию $\sigma_{\text{в}}^2$ воспроизводимости результатов эксперимента и две дисперсии $\sigma_{\text{ф}1}^2$ и $\sigma_{\text{ф}2}^2$, характеризующие влияние каждого фактора на аналитический сигнал или найденное содержание компонента.

Проведение дисперсионного анализа погрешности результата измерения подразумевает выполнение трех этапов:

1) специальное планирование эксперимента, в соответствии с которым исследователь управляет по заданной программе воздействием факторов на изучаемый параметр;

2) проведение эксперимента в соответствии с составленным планом;

3) специальная обработка результатов эксперимента.

Из перечисленных этапов только выполнение третьего можно формализовать. Ниже будут приведены формулы для расчетов и таблицы, показывающие расположение цифрового материала для упрощения расчетов.

Наиболее сложной частью дисперсионного анализа погрешности является планирование эксперимента. Эту часть работы каждый исследователь должен выполнять сам, так как для этого нужно

знать тонкости исследуемого процесса, чтобы корректно отделить действие изучаемого фактора на выбранный параметр от действия других факторов.

Следует отметить, что дисперсионный анализ можно проводить только при выполнении следующих условий:

- серии измерений, зависящие от случайных неуправляемых факторов, можно рассматривать как случайные выборки из генеральных совокупностей, подчиняющихся нормальному распределению;
- дисперсии, характеризующие воспроизводимость измерений в каждой такой серии, должны быть однородными.

Если первое условие не требует жесткого выполнения, то второе должно выполняться строго. Мы должны быть уверены в том, что рассматриваемые серии измерений являются выборками из генеральных совокупностей с однородными дисперсиями. Если априори в этом не уверены, следует проверить однородность дисперсий по критерию Кохрена.

3.4.1. Однофакторный дисперсионный анализ

Рассмотрим схему однофакторного дисперсионного анализа на примере проверки химической однородности материала создаваемого стандартного образца состава порошкового материала. Для этого после измельчения и перемешивания весь материал равномерно распределяют по поверхности, условно делят на m частей и из каждой части однократным зачерпыванием отбирают пробу. Материал каждой отобранной пробы лучше дополнительно перемешать (усреднить), чтобы гарантировать его однородность, и после этого, разделив на n частей, помещают каждую часть в отдельный пакет: получают mn пакетов (подпроб). Чтобы исключить какую-либо корреляцию между результатами, все пакеты произвольно шифруют, а затем передают на анализ. Полученные mn результатов анализа для удобства лучше представить в виде таблицы (табл. 3.1). Отметим, что при планировании эксперимента по схеме дисперсионного анализа можно использовать любую измеряемую величину, на которую влияет изучаемый фактор, например, аналитический сигнал, не пересчитывая его в значения концентраций аналита. При организации эксперимента следует стремиться к тому, чтобы значение S_b было по возможности меньше, так как это позволит выявить меньшие значения S_ϕ при одном и том же объеме экспериментальных данных.

В каждой строке табл. 3.1 расположены результаты анализа (x_{ji}), полученные для одной пробы, материал которой хорошо усреднен, поэтому рассеяние x_{ji} вокруг среднего значения (\bar{x}_j) по строке определяется воспроизводимостью (σ_b) результатов измерения вели-

чины x_{ji} . Рассеяние между средними \bar{x}_j , полученными для разных строк, будет характеризовать суммарную дисперсию:

$$\sigma_{\Sigma}^2 \approx \sum_{j=1}^m (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2 / (m-1) \approx \sigma_{n/o}^2 + \frac{\sigma_n^2}{n}, \quad (3.19)$$

зависящую от дисперсии ($\sigma_{n/o}^2$) неоднородности материала и дисперсии σ_n^2 . Значение $\sigma_{n/o}^2$ можно оценить, рассчитав для каждой строки дисперсию S_j^2 и проверив по критерию Кохрена однородность дисперсий S_j^2 , полученных для разных строк. Если они однородны, их усредняют, и \bar{S}^2 служит оценкой σ_n^2 . Деление второго слагаемого выражения (3.19) на n обусловлено тем, что дисперсию σ_{Σ}^2 определяют с использованием средних значений \bar{x}_j , найденным из n измерений x_{ij} .

Таблица 3.1

**Расположение результатов измерения
при однофакторном дисперсионном анализе погрешности**

№ пробы	№ подпроб						Среднее значение для пробы
	1	2	...	i	...	n	
1	x_{11}	x_{12}	...	x_{1i}	...	x_{1n}	\bar{x}_1
2	x_{21}	x_{22}	...	x_{2i}	...	x_{2n}	\bar{x}_2
...
j	x_{j1}	x_{j2}	...	x_{ji}	...	x_{jn}	\bar{x}_j
...
m	x_{m1}	x_{m2}	...	x_{mi}	...	x_{mn}	\bar{x}_m

Обычно для упрощения вычислений находят следующие вспомогательные суммы квадратов: сумму квадратов всех результатов, помещенных в табл. 3.1 [1]:

$$L_1 = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{ji}^2; \quad (3.20)$$

сумму квадратов итогов по строкам, деленную на число членов в строке:

$$L_2 = \frac{\sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n x_{ji})^2}{n}; \quad (3.21)$$

квадрат общего итога, деленный на общее число результатов в табл. 3.1:

$$L_3 = \frac{(\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{ji})^2}{mn}. \quad (3.22)$$

Результаты расчетов лучше представить, как это показано в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Представление результатов дисперсионного анализа

Рассеяние между	Сумма квадратов $L_i - L_{i+1}$	Число степеней свободы	Дисперсия	Компоненты генеральной дисперсии
строками	$L_2 - L_3$	$m - 1$	$S_2^2 = \frac{L_2 - L_3}{m - 1}$	$n\sigma_{\text{н/о}}^2 + \sigma_{\text{в}}^2$
столбцами	$L_1 - L_2$	$m(n - 1)$	$S_1^2 = \frac{L_1 - L_2}{m(n - 1)}$	$\sigma_{\text{в}}^2$

Прежде чем приступить к определению компонентов дисперсии, необходимо убедиться в значимости различия между дисперсиями S_1^2 и S_2^2 с помощью F -критерия: $F = S_2^2 / S_1^2$. При этом в числитель обязательно ставят величину S_2^2 , независимо от ее конкретного значения, и пользуются односторонним F -критерием, так как проверяют нуль-гипотезу $\sigma_2^2 = \sigma_1^2$ при альтернативной $\sigma_2^2 > \sigma_1^2$. В некоторых редких случаях можно столкнуться с тем, что численное значение S_2^2 меньше S_1^2 . В принципе, это может быть следствием появления того редкого события, вероятность которого задается уровнем значимости α , но чаще это является результатом неправильного планирования эксперимента, нарушения условий его проведения или допущенной ошибкой при проведении расчетов.

Рассчитанное значение F сравнивают с табличным значением $F(\alpha, f_2 = m - 1, f_1 = m(n - 1))$. Если $F > F(\alpha, f_2, f_1)$, то $\sigma_2 > \sigma_1$: такое может иметь место только при условии $\sigma_{\text{н/о}} > 0$. В этом случае можно определить компоненты дисперсии, пользуясь системой уравнений:

$$\begin{cases} S_1^2 \approx \sigma_{\text{в}}^2; \\ S_2^2 \approx n\sigma_{\text{н/о}}^2 + \sigma_{\text{в}}^2, \end{cases} \quad (3.23)$$

при решении которой получают:

$$\sigma_{\text{в}}^2 \approx S_1^2, \quad \sigma_{\text{н/о}}^2 \approx \frac{S_2^2 - S_1^2}{n}.$$

При $F < F(\alpha, f_2, f_1)$ дисперсии S_1^2 и S_2^2 однородны, а это может быть только при условии $\sigma_{\text{н/о}}^2 = 0$, т. е. исследуемый материал однороден; по крайней мере, дисперсия его неоднородности много меньше дисперсии $\sigma_{\text{в}}^2$, обусловленной техникой эксперимента. В этом случае можно считать, что все m групп наблюдений извлечены из одной и той же генеральной совокупности, т. е. для

дисперсии $\sigma_{\text{в}}^2$ получено две оценки S_1^2 и S_2^2 ; их можно объединить в сводную дисперсию:

$$\bar{S}_{1,2}^2 = \frac{(m-1)S_2^2 + m(n-1)S_1^2}{(m-1) + m(n-1)} = \frac{(m-1)S_2^2 + m(n-1)S_1^2}{mn-1} \approx \sigma_{\text{в}}^2, \quad (3.24)$$

которая характеризуется числом степеней свободы $f = mn - 1$.

Пример 3.1

При создании СО известняка необходимо было оценить равномерность распределения в его материале примесей Al_2O_3 , SiO_2 и Fe_2O_3 . Для этого материал, отобранный из процесса, тщательно перемешали и равномерно распределили на столе, а затем из разных мест однократным зачерпыванием отобрали 40 проб. С целью сокращения объема эксперимента по оценке однородности материала на первом этапе использовали только половину отобранных проб, т. е. $m = 20$. Материал каждой из них усреднили перемешиванием в течение (20 ± 3) мин в агатовой ступке с добавлением спирта, разделили на две части ($n = 2$) и получили 40 подпроб, которые в зашифрованном виде отдали на анализ.

В табл. 3.3 приведены результаты измерения аналитических сигналов Al: по горизонтали расположены значения x_{ji} , относящиеся к одной пробе, а по вертикали — к пробам, отобранным из разных мест.

Таблица 3.3

**Результаты измерения аналитического сигнала Al
при оценке однородности химического состава СО известняка**

№ пробы	x_{j1}	x_{j2}	y_{j1}	y_{j2}	$z_j = y_{j1} + y_{j2}$	y_{j1}^2	y_{j2}^2	z_j^2
1	1,85	1,82	5	2	7	25	4	49
2	1,89	1,89	9	9	18	81	81	324
3	1,78	1,76	-2	-4	-6	4	16	36
4	1,82	1,83	2	3	5	4	9	25
5	1,93	1,91	13	11	24	169	121	576
6	1,86	1,84	6	4	10	36	16	100
7	1,77	1,79	-3	-1	-4	9	1	16
8	1,72	1,74	-8	-6	-14	64	36	196
9	1,80	1,80	0	0	0	0	0	0
10	1,65	1,68	-15	-12	-27	225	144	729
11	1,82	1,85	2	5	7	4	25	49
12	1,76	1,73	-4	-7	-11	16	49	121
13	1,78	1,77	-2	-3	-5	4	9	25
14	1,88	1,86	8	6	14	64	36	196
15	1,70	1,66	-10	-14	-24	100	196	576
16	1,77	1,81	-3	1	-2	9	1	4
17	1,81	1,80	1	0	1	1	0	1
18	1,69	1,72	-11	-8	-19	121	64	361
19	1,82	1,79	2	-1	1	4	1	1
20	1,78	1,76	-2	-4	-6	4	16	36

Для упрощения расчетов перейдем к новой переменной:

$$y_{ji} = (x_{ji} - 1,80) \cdot 100.$$

Отметим, что при обработке результатов эксперимента на компьютере вводить новую переменную не следует.

Найдем вспомогательные суммы:

$$L_1 = 25 + 4 + 81 + 81 + \dots + 4 + 1 + 4 + 16 = 1769,$$

$$L_2 = \frac{49 + 324 + 36 + \dots + 361 + 1 + 36}{2} = \frac{3421}{2} = 1710,$$

$$L_3 = \frac{(7 + 18 - 6 + 5 + \dots + 1 - 19 + 1 - 6)^2}{2 \cdot 20} = \frac{(-31)^2}{40} = 24.$$

При расчете значений дисперсий S_1^2 и S_2^2 возвращаемся к старой переменной (табл. 3.4), т. е. разность умножаем на 10^{-4} .

Таблица 3.4

Результаты промежуточных расчетов при дисперсионном анализе погрешности

Рассеяние между	Разность $L_i - L_{i+1}$	f	Дисперсия	Компоненты дисперсии
строками	$L_2 - L_3 =$ $= 1710 - 24 =$ $= 1686$	19	$S_2^2 = \frac{1686 \cdot 10^{-4}}{19} = 88,7 \cdot 10^{-4}$	$n\sigma_{н/о}^2 + \sigma_{в}^2$
столбцами	$L_1 - L_2 =$ $= 1769 - 1710 =$ $= 59$	20	$S_1^2 = \frac{59 \cdot 10^{-4}}{20} = 2,95 \cdot 10^{-4}$	$\sigma_{в}^2$

Проверяем однородность найденных дисперсий:

$$F = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{88,7 \cdot 10^{-4}}{2,95 \cdot 10^{-4}} = 30,1 > F(0,05, 19, 20) \approx 2,14 \text{ и } F(0,01, 19, 20) \approx 3,0.$$

Неоднородность сравниваемых дисперсий позволяет определить компоненты суммарной дисперсии:

$$\sigma_{в} \approx S_{в} = \sqrt{2,95 \cdot 10^{-4}} = 1,72 \cdot 10^{-2};$$

$$\sigma_{н/о} \approx S_{н/о} = \sqrt{\frac{S_2^2 - S_1^2}{n}} = \sqrt{\frac{(88,7 - 2,95) \cdot 10^{-4}}{2}} = 6,5 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитываем коэффициенты вариации, предварительно вычислив \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{ji}}{mn} = 1,79;$$

$$V_{н/о} = \frac{0,065}{1,79} \cdot 100 = 3,6\%; V_{в} = \frac{0,0172}{1,79} \cdot 100 = 0,96 \approx 1\%.$$

Проведенные исследования показали, что материал неоднороден. Примерно такие же значения $V_{н/о}$ получены для Fe_2O_3 и SiO_2 : $V_{н/о}$ равны соответственно (%) 5,1 и 6,3. Сопоставление этих оценок погрешности с тре-

бованиями к точности ($V_{\text{доп}} = 4 \%$) аттестации названных компонентов в СО известняка указывает на необходимость дальнейшего усреднения материала создаваемого СО.

В данном случае использование $m = 20$ проб было вполне достаточно для того, чтобы сделать корректный вывод. Но если бы в результате этих исследований получили сомнительный случай при оценке неоднородности дисперсий ($F(0,05, f_2, f_1) < S_2^2/S_1^2 < F(0,01, f_2, f_1)$), то целесообразно было бы повторить эксперимент со второй половиной проб, отобранных из аттестуемого материала. Полученную новую выборку результатов измерений лучше обрабатывать независимо до определения дисперсий $S_1'^2$ и $S_2'^2$ (отметим их штрихом для отличия от дисперсий первой выборки). Затем усреднить одноименные дисперсии обеих выборок:

$$\bar{S}_1^2 = \frac{f_1 S_1^2 + f_1' S_1'^2}{f_1 + f_1'} \quad (3.25)$$

и

$$\bar{S}_2^2 = \frac{f_2 S_2^2 + f_2' S_2'^2}{f_2 + f_2'}. \quad (3.25, a)$$

Формулы (3.25) и (3.25, а) записаны для более общего случая, когда объемы первой и второй выборок проб не равны. Усредненные значения \bar{S}_1^2 и \bar{S}_2^2 используют при дальнейшем расчете по схеме дисперсионного анализа погрешности. При этом следует помнить, что величина \bar{S}_1^2 характеризуется числом степеней свободы

$$f_1 = (m_1 + m_2)(n - 1) = 2m(n - 1) = 40,$$

а для \bar{S}_2^2 число степеней свободы равно

$$f_2 = (m_1 - 1) + (m_2 - 1) = 2m - 2 = 38.$$

Изначальная совместная обработка обеих выборок результатов измерений позволила бы незначительно увеличить число степеней свободы $f_2 = 2m - 1 = 39$, но тогда появление временной (из-за того, что вторая выборка результатов измерений получена позже) погрешности в результатах измерения аналитических сигналов во втором эксперименте будет классифицироваться как погрешность неоднородности материала.

Пример 3.2

Однофакторный дисперсионный анализ применили для оценки погрешности подготовки проб $\sigma_{\text{ш}}$ электролитов производства технического алюминия к химическому анализу для определения в них Li на эмиссионном пламенном фотометре РЕР7. Подготовка проб состояла в сплавлении навески пробы массой 0,5 г с обезвоженным едким калием, выщелачивании сплава горячей водой, удалении осадка после кипячения раствора. При выполнении анализа растворы проб фотометрировали в ацетиленовом пламени и находили в них содержание Li путем сравнения с серией градуировочных растворов.

Для проведения эксперимента выбрали 4 пробы электролита ($K = 4$, k — текущий индекс по пробам). Содержание Li в них варьировало менее, чем в 2 раза, и воспроизводимость измерения аналитических сигналов от полученных растворов была одинаковой. Из каждой пробы взяли по 8 навесок массой 0,5 г ($m = 8$, j — текущий индекс по навескам). Из каждой навески независимо получили раствор, который дважды ($n = 2$, i — текущий индекс по измерениям) независимо фотометрировали и определяли в нем концентрацию Li. Таким образом, получили Kmn определений (x_{kji}) содержания Li, которые приведены в табл. 3.5.

Для расчета дисперсий нашли вспомогательные суммы:

$$L_1 = \sum_{k=1}^4 \sum_{j=1}^8 \sum_{i=1}^2 x_{kji}^2 = 0,241753,$$

$$L_2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \sum_{j=1}^8 y_{kj}^2 = 0,241724,$$

$$L_3 = \frac{1}{2 \cdot 8} \sum_{k=1}^4 z_k^2 = 0,241480,$$

где $y_{kj} = x_{kj1} + x_{kj2}$ и $z_k = \sum_{j=1}^8 y_{kj}$.

Вследствие того, что в эксперименте использовали 4 разные пробы, следовало бы рассчитать дополнительную сумму $L_4 = \frac{1}{Kmn} \left(\sum_{k=1}^K z_k \right)^2$, которая необходима для оценки дисперсии S_{Li}^2 , характеризующей вариации содержания Li в выборке проб. Но оценка этой дисперсии не входила в задачу работы, поэтому сумму L_4 не рассчитывали.

Таблица 3.5

**Результаты определения Li в электролитах для оценки погрешности
подготовки проб к анализу**

Проба	Навеска	Значения x_{kji} , %		y_{kj}	z_k	x_{kj1}^2	x_{kj2}^2	y_{kj}^2	z_k^2
		x_{kj1}	x_{kj2}						
1	1	0,074	0,075	0,149	1,142	0,005476	0,005625	0,022201	1,304164
	2	0,067	0,070	0,137		0,004489	0,004900	0,018769	
	3	0,077	0,076	0,153		0,005929	0,005776	0,023409	
	4	0,069	0,070	0,139		0,004761	0,004900	0,019321	
	5	0,069	0,069	0,138		0,004761	0,004761	0,019044	
	6	0,074	0,074	0,148		0,005476	0,005476	0,021904	
	7	0,07	0,068	0,138		0,004900	0,004624	0,019044	
	8	0,071	0,069	0,140		0,005041	0,004761	0,019600	
2	1	0,042	0,042	0,084	0,682	0,001764	0,001764	0,007056	0,465124
	2	0,045	0,045	0,090		0,002025	0,002025	0,008100	
	3	0,041	0,041	0,082		0,001681	0,001681	0,006724	
	4	0,041	0,042	0,083		0,001681	0,001764	0,006889	
	5	0,042	0,040	0,082		0,001764	0,001600	0,006724	
	6	0,041	0,042	0,083		0,001681	0,001764	0,006889	
	7	0,044	0,044	0,088		0,001936	0,001936	0,007744	
	8	0,045	0,045	0,090		0,002025	0,002025	0,008100	

Проба	Навеска	Значения x_{kji} , %		y_{kj}	z_k	x_{kj1}^2	x_{kj2}^2	y_{kj}^2	z_k^2
		x_{kj1}	x_{kj2}						
3	1	0,052	0,051	0,103	0,849	0,002704	0,002601	0,010609	0,720801
	2	0,056	0,055	0,111		0,003136	0,003025	0,012321	
	3	0,056	0,056	0,112		0,003136	0,003136	0,012544	
	4	0,052	0,050	0,102		0,002704	0,002500	0,010404	
	5	0,054	0,055	0,109		0,002916	0,003025	0,011881	
	6	0,052	0,051	0,103		0,002704	0,002601	0,010609	
	7	0,052	0,051	0,103		0,002704	0,002601	0,010609	
	8	0,053	0,053	0,106		0,002809	0,002809	0,011236	
4	1	0,074	0,073	0,147	1,172	0,005476	0,005329	0,021609	1,373584
	2	0,071	0,072	0,143		0,005041	0,005184	0,020449	
	3	0,073	0,074	0,147		0,005329	0,005476	0,021609	
	4	0,072	0,074	0,146		0,005184	0,005476	0,021316	
	5	0,073	0,075	0,148		0,005329	0,005625	0,021904	
	6	0,074	0,074	0,148		0,005476	0,005476	0,021904	
	7	0,074	0,072	0,146		0,005476	0,005184	0,021316	
	8	0,075	0,072	0,147		0,005625	0,005184	0,021609	

Результаты расчета дисперсий S_1^2 при $f_1 = Km(n-1)$ и S_2^2 при $f_2 = K(m-1)$ приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Результаты промежуточных расчетов при дисперсионном анализе погрешности

Рассеяние между	Разность $L_i - L_{i+1}$	f	Дисперсия	Компоненты дисперсии
строками	$L_2 - L_3 =$ $= 0,241724 - 0,24148 =$ $= 0,000244$	28	$S_2^2 = \frac{244 \cdot 10^{-6}}{28} =$ $= 8,71 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_{\text{ин}}^2 + \sigma_{\text{в}}^2$
столбцами	$L_1 - L_2 =$ $= 0,241753 - 0,241724 =$ $= 0,000029$	32	$S_1^2 = \frac{29 \cdot 10^{-6}}{32} =$ $= 0,91 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_{\text{в}}^2$

Проверили однородность дисперсий S_1^2 и S_2^2 :

$$F = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{8,71 \cdot 10^{-6}}{0,91 \cdot 10^{-6}} = 9,6 > F(0,01, 28, 32) \approx 2,4.$$

Как видно, сравниваемые дисперсии неоднородны, поэтому определили погрешность подготовки проб к анализу $\sigma_{\text{ин}}$:

$$\sigma_{\text{ин}} \approx S_{\text{ин}} = \sqrt{\frac{S_2^2 - S_1^2}{n}} = \sqrt{\frac{(8,71 - 0,91) \cdot 10^{-6}}{2}} = 1,97 \cdot 10^{-3} \approx 2,0 \cdot 10^{-3}.$$

Нашли среднее значение результатов измерения:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji}}{Kmn} = 0,060,$$

и рассчитали коэффициенты вариации:

$$V_{\text{м}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{0,060} \cdot 100 = 3,3 \%,$$
$$V_{\text{н}} = \frac{\sqrt{0,91 \cdot 10^{-6}}}{0,060} \cdot 100 = 1,6 \%.$$

Пример 3.3

Проведены исследования и выбраны оптимальные условия подготовки проб красного шлама к рентгенофлуоресцентному анализу (РФА). Способ состоит в сплавлении материала пробы с тетраборатом лития в золотоплатиновом тигле в муфеле при температуре $(1150 \pm 15)^\circ\text{C}$. Соотношение по массе проба : флюс равно 1:9; время сплавления (12 ± 2) мин.

Погрешность подготовки проб ($V_{\text{спл}}$) можно оценить, многократно сплавляя материал одной пробы. Однако при широких вариациях химического состава проб такой эксперимент лучше проводить с помощью группы проб, адекватно отражающих изменение состава контролируемого объекта. Такой подход связан с возможной зависимостью условий сплавления от химического состава пробы. Постановка эксперимента на одной пробе не отразит этой зависимости, поэтому для проведения эксперимента отобрали группу из 12 проб ($K = 12$, k — текущий индекс по пробам). Из материала каждой из них приготовили по два ($m = 2$, j — текущий индекс по сплавам) сплава. Приготовление сплавов из одной пробы разнесли во времени (излучатели готовили в течение недели), чтобы учесть влияние большего числа факторов на стабильность условий сплавления проб с флюсом. Чтобы отделить дисперсию пробоподготовки ($V_{\text{спл}}^2$) от дисперсии ($V_{\text{в}}^2$) воспроизводимости измерения интенсивности аналитической линии (I_{kji}) аналита, от каждого сплава на спектрометре СРМ-18 дважды регистрировали значения I_{kji} ($n = 2$, i — текущий индекс по измерениям интенсивности аналитической линии от одного излучателя). При этом для уменьшения величины $V_{\text{в}}$ оба сплава одной пробы устанавливали в спектрометр подряд, затем эксперимент повторяли, а уже после этого переходили к измерению значений I_{kji} от следующей пробы и т. д. Рассмотрим пример расчета погрешности подготовки проб для результатов определения SiO_2 в пробах красного шлама.

Полученная выборка из $Kmn = 12 \cdot 2 \cdot 2 = 48$ измерений интенсивности SiK α -линии является неоднородной вследствие различного содержания SiO_2 в пробах. Чтобы сделать выборку однородной, перейдем к новой переменной:

$$x_{kji} = \frac{I_{kji}}{\bar{I}_k}, \quad (3.26)$$

где \bar{I}_k — среднее значение из четырех измерений интенсивности SiK α -линии, зарегистрированных от двух сплавов k -й пробы. Значения x_{kji} для 12 проб красного шлама приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Результаты измерения интенсивности SiKa-линии для оценки погрешности сплавления

Проба	Сплав	x_{kj1}	x_{kj2}	$y_{kj} = x_{kj1} + x_{kj2}$	x_{kj1}^2	x_{kj2}^2	y_{kj}^2
1	1	0,995	1,001	1,996	0,990025	1,002001	3,984016
	2	1,000	1,004	2,004	1,000000	1,008016	4,016016
2	1	0,997	1,002	1,999	0,994009	1,004004	3,996001
	2	0,997	1,003	2,000	0,994009	1,006009	4,000000
3	1	1,001	0,997	1,998	1,002001	0,994009	3,992004
	2	1,004	0,997	2,001	1,008016	0,994009	4,004001
4	1	1,004	1,002	2,006	1,008016	1,004004	4,024036
	2	0,994	1,000	1,994	0,988036	1,000000	3,976036
5	1	1,002	1,002	2,004	1,004004	1,004004	4,016016
	2	1,000	0,996	1,996	1,000000	0,992016	3,984016
6	1	0,999	1,000	1,999	0,998001	1,000000	3,996001
	2	1,000	1,001	2,001	1,000000	1,002001	4,004001
7	1	1,000	1,000	2,000	1,000000	1,000000	4,000000
	2	1,000	1,000	2,000	1,000000	1,000000	4,000000
8	1	1,002	1,004	2,006	1,004004	1,008016	4,024036
	2	0,996	0,998	1,994	0,992016	0,996004	3,976036
9	1	0,999	0,996	1,995	0,998001	0,992016	3,980025
	2	1,005	1,000	2,005	1,010025	1,000000	4,020025
10	1	1,005	1,003	2,008	1,010025	1,006009	4,032064
	2	0,995	0,996	1,991	0,990025	0,992016	3,964081
11	1	1,001	0,995	1,996	1,002001	0,990025	3,984016
	2	1,004	0,999	2,003	1,008016	0,998001	4,012009
12	1	1,002	1,001	2,003	1,004004	1,002001	4,012009
	2	1,000	0,997	1,997	1,000000	0,994009	3,988009

Рассчитываем вспомогательные суммы:

$$L_1 = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji}^2 = 47,992404,$$

$$L_2 = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n x_{kji})^2}{n} = \frac{95,984454}{2} = 47,992227,$$

$$L_3 = \frac{(\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji})^2}{Kmn} = \frac{(47,996)^2}{12 \cdot 2 \cdot 2} = 47,992000.$$

$$\text{Сумма } L_4 = \frac{\sum_{k=1}^K (\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji})^2}{mn} \text{ не рассчитывается вследствие однородности}$$

результатов, представленных в табл. 3.7.

Результаты расчета дисперсий S_1^2 и S_2^2 представлены в табл. 3.8. Следует отметить, что, несмотря на приготовление $Km = 12 \cdot 2 = 24$ сплавов, число степеней свободы для дисперсии S_2^2 равно $f_2 = K(m - 1)$, так как при переходе к новой переменной по формуле (3.26) на рассматриваемую выборку наложили m связей, когда рассчитывали среднее значение \bar{I}_k для каждой пробы. Таким образом, повысив корректность оценки $\sigma_{\text{спл}}^2$, потеряли часть информации, а именно число степеней свободы. Поэтому, если химический состав анализируемых проб изменяется мало, то величины $\sigma_{\text{спл}}^2$ лучше оценивать с использованием материала одной пробы: при приготовлении K сплавов дисперсия S_2^2 будет определена по $f_2 = K - 1$.

Таблица 3.8

Расчет дисперсий при оценке погрешности сплавления проб с флюсом

Рассеяние между	Разность $L_i - L_{i+1}$	f	Дисперсия	Компоненты дисперсии
строками	$47,992227 - 47,992000 = 0,000227$	$K(m - 1) = 12$	$S_2^2 = \frac{227 \cdot 10^{-6}}{12} = 19 \cdot 10^{-6}$	$n\sigma_{\text{спл}}^2 + \sigma_B^2$
столбцами	$47,992404 - 47,992227 = 0,000177$	$Km(n - 1) = 24$	$S_1^2 = \frac{177 \cdot 10^{-6}}{24} = 7,4 \cdot 10^{-6}$	σ_B^2

Проверяем однородность дисперсий S_1^2 и S_2^2 :

$$F(0,05, 12, 24) = 2,18 < F = \frac{19 \cdot 10^{-6}}{7,4 \cdot 10^{-6}} = 2,57 < F(0,01, 12, 24) = 3,03.$$

Получили сомнительный случай. Для корректности выводов следует увеличить число (K) проб, используемых в эксперименте, и вновь повторить расчеты. В рассматриваемом примере выборку проб не будем расширять, а сделаем заключение на основе имеющейся информации. Найденное значение F ближе к $F(0,05, 12, 24)$, поэтому принимаем нуль-гипотезу: дисперсии S_1^2 и S_2^2 однородны, т. е. дисперсия $\sigma_{\text{спл}}^2$ незначима. Рассчитываем дисперсию воспроизводимости по формуле:

$$\bar{S}_B^2 = \frac{f_1 S_1^2 + f_2 S_2^2}{f_1 + f_2} = \frac{(24 \cdot 7,4 + 12 \cdot 19) \cdot 10^{-6}}{36} = 11,3 \cdot 10^{-6},$$

$$S_B = 3,4 \cdot 10^{-3} \approx 0,003.$$

При обработке результатов измерений их значения выразили в относительных единицах, поэтому вычисленная величина $S_B \cdot 100$ % представляет коэффициент вариации $V_B = 0,34 \% \approx 0,3 \%$.

Таким образом, при подготовке проб красного шлама к РФА их следует сплавлять с $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в соотношении 1:9 при температуре 1150 °С. Аналогичный эксперимент, поставленный при использовании сплавления проб с флюсом в соотношении 1:5, выявил значение $S_{\text{спл}} = 0,009$ или $V_{\text{спл}} = 0,9 \%$.

3.4.2. Двухфакторный дисперсионный анализ

Планирование эксперимента и обработку его результатов для случая, когда требуется отдельно оценить влияние двух факторов на выбранный параметр, рассмотрим на примере изучения стабильности работы измельчающего устройства. Такая задача возникла при выявлении причин низкой воспроизводимости опытов при проведении исследований в области механохимии: изучали влияние степени измельчения продуктов гидрохимического обогащения на качество технологических процессов. Было высказано предположение, что причина плохой воспроизводимости опытов состоит в нестабильной работе мельницы. При этом необходимо оценить дисперсии σ_k^2 и σ_j^2 , характеризующие соответственно кратковременную (в течение 6 часов) и временную (в течение суток) нестабильность работы мельницы.

При постановке такого эксперимента берут большой объем однородного материала, готовят из него m (j — текущий индекс по навескам) навесок и каждую независимо измельчают в одну рабочую смену. Такое измельчение повторяют 1 раз в неделю в течение K недель (k — текущий индекс по неделям). Таким образом, получают Km независимо измельченных проб. Каждую из них делят на n (i — текущий индекс по пакетам) частей, помещают в пакеты, шифруют и измеряют от них параметр, характеризующий гранулометрический состав. Результаты измерения располагают в общем случае так, как это показано в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Расположение данных при двухфакторном дисперсионном анализе

Измельчение в разные сутки (недели)	Измельчение в одну смену	Измерения от образцов, приготовленных из материала одного измельчения					
1	1.1	x_{111}	x_{112}	...	x_{11i}	...	x_{11n}
	1.2	x_{121}	x_{122}	...	x_{12i}	...	x_{12n}

	1. j	x_{1j1}	x_{1j2}	...	x_{1ji}	...	x_{1jn}

	1. m	x_{1m1}	x_{1m2}	...	x_{1mi}	...	x_{1mn}
2	2.1	x_{211}	x_{212}	...	x_{21i}	...	x_{21n}
	2.2	x_{221}	x_{222}	...	x_{22i}	...	x_{22n}

	2. j	x_{2j1}	x_{2j2}	...	x_{2ji}	...	x_{2jn}

	2. m	x_{2m1}	x_{2m2}	...	x_{2mi}	...	x_{2mn}
...

Измельчение в разные сутки (недели)	Измельчение в одну смену	Измерения от образцов, приготовленных из материала одного измельчения					
k	$k.1$ $k.2$... $k.j$... $k.m$	x_{k11} x_{k21} ... x_{kj1} ... x_{km1}	x_{k12} x_{k22} ... x_{kj2} ... x_{km2}	x_{k1i} x_{k2i} ... x_{kji} ... x_{kmi}	x_{k1n} x_{k2n} ... x_{kjn} ... x_{kmn}
...
K	$K. 1$ $K. 2$... $K. j$... $K. m$	x_{K11} x_{K21} ... x_{Kj1} ... x_{Km1}	x_{K12} x_{K22} ... x_{Kj2} ... x_{Km2}	x_{K1i} x_{K2i} ... x_{Kji} ... x_{Kmi}	x_{K1n} x_{K2n} ... x_{Kjn} ... x_{Kmn}

Исходя из условий планирования эксперимента, можно принять, что результаты измерения стохастически независимы, поэтому их можно рассматривать как случайные выборки из одной генеральной совокупности. При таком планировании эксперимента расхождение между результатами измерения параметра x_{kji} для материала пакетов, принадлежащих одному измельчению (Km выборок по n измерений в каждой) будет характеризовать погрешность, обусловленную техникой эксперимента. Расхождение между средними результатами измерений \bar{x}_{kj} проб, материал которых измельчали в одну смену (K выборок по m значений в каждой) зависит от стабильности работы мельницы в течение одной смены (кратковременная стабильность). Разброс результатов измерения \bar{x}_k , усредненных по пробам, измельченных в одну смену, от общего среднего $\bar{\bar{x}}$ по всей выборке измерений, помещенных в табл. 3.9, зависит от стабильности работы измельчающего устройства в течение длительного времени.

Для упрощения расчетов находят вспомогательные суммы:

$$\left. \begin{aligned} L_1 &= \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji}^2, & L_2 &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n x_{kji})^2, \\ L_3 &= \frac{1}{mn} \sum_{k=1}^K (\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji})^2, & L_4 &= \frac{1}{mnK} (\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji})^2. \end{aligned} \right\} \quad (3.27)$$

Результаты расчетов представляют так, как показано в табл. 3.10.

После расчета выборочных дисперсий S_1^2 , S_2^2 и S_3^2 оценивают значимость дисперсионных отношений $F_{2,1} = S_2^2/S_1^2$ и $F_{3,2} = S_3^2/S_2^2$. Дисперсии σ_T^2 и σ_K^2 будут отличны от нуля только в том случае, когда

величины $F_{2,1}$ и $F_{3,2}$ окажутся статистически значимы. Тогда оценки искомых дисперсий σ_0^2 и σ_K^2 находят решением системы уравнений:

$$\begin{cases} S_1^2 \approx \sigma_B^2, \\ S_2^2 \approx n\sigma_K^2 + \sigma_B^2, \\ S_3^2 \approx mn\sigma_T^2 + n\sigma_K^2 + \sigma_B^2. \end{cases} \quad (3.28)$$

Таблица 3.10

Представление результатов двухфакторного дисперсионного анализа

Рассеяние между результатами измерения проб	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсия	Компоненты генеральных дисперсий
измельченных в разные недели	$L_3 - L_4$	$K - 1$	$S_3^2 = \frac{L_3 - L_4}{K - 1}$	$mn\sigma_T^2 + n\sigma_K^2 + \sigma_B^2$
измельченных в одну смену	$L_2 - L_3$	$K(m - 1)$	$S_2^2 = \frac{L_2 - L_3}{K(m - 1)}$	$n\sigma_K^2 + \sigma_B^2$
одного измельчения	$L_1 - L_2$	$Km(n - 1)$	$S_1^2 = \frac{L_1 - L_2}{Km(n - 1)}$	σ_B^2

Если отношение

$$F_{2,1} = S_2^2 / S_1^2 < F(\alpha, f_2 = K(m - 1), f_1 = Km(n - 1)),$$

то кратковременная нестабильность условий работы мельницы не выявляется на фоне погрешности, обусловленной техникой эксперимента. Тогда оценкой σ_B^2 служит среднее значение дисперсий S_1^2 и S_2^2 :

$$\bar{S}_{2,1}^2 = \frac{Km(n - 1)S_1^2 + K(m - 1)S_2^2}{K(mn - 1)} \approx \sigma_B^2, \quad (3.29)$$

для которой число степеней свободы равно $f_{2,1} = K(mn - 1)$.

Дисперсия σ_T^2 отлична от нуля, если $F_{3,(2,1)} = S_3^2 / \bar{S}_{2,1}^2 > F(\alpha, K - 1, K(mn - 1))$. Оценку σ_T^2 находят при решении системы уравнений:

$$\begin{cases} \bar{S}_{2,1}^2 \approx \sigma_B^2, \\ S_3^2 \approx mn\sigma_0^2 + \sigma_B^2. \end{cases} \quad (3.30)$$

Если отношение $F_{3,(2,1)} < F(\alpha, K - 1, K(mn - 1))$, то дисперсии S_1^2 , S_2^2 и S_3^2 будут характеризовать воспроизводимость измерений аналитического сигнала:

$$\bar{S}_{3,2,1}^2 = \frac{K(mn - 1)\bar{S}_{2,1}^2 + (K - 1)S_3^2}{Kmn - 1} \approx \sigma_B^2. \quad (3.31)$$

Пример 3.4

Для изучения стабильности работы мельницы использовали материал коллективного концентрата тантало-колумбитовой руды. Сложность решения этого вопроса состояла в выборе параметра, характеризующего гранулометрический состав измельченного материала. Применение гранулометров не обеспечивает требуемую воспроизводимость измерений. Поэтому для этих целей решили использовать эффект микроабсорбционной неоднородности, возникающий при возбуждении спектров рентгеновской флуоресценции (зависимость интенсивности линий спектра от размера частиц излучателя [40]), который в данном случае особенно ярко проявляется для $TaL\alpha$ -линии. Кроме того, затруднение при постановке эксперимента вызвало отсутствие большого объема материала, однородного по химическому составу, поэтому исследования проводили на материале четырех ($t = 4$) проб коллективного концентрата, несколько отличающихся минералогическим составом, что позволяло сделать более общие выводы.

Спланировали эксперимент по двухфакторной схеме дисперсионного анализа: первый фактор — нестабильность работы мельницы в течение суток; второй фактор — временная нестабильность работы мельницы (в течение трех месяцев). Материал каждой пробы квартованием делили на 6 частей, три из них ($m = 3$) были независимо измельчены в вибромельнице при строгом соблюдении ранее установленных условий (постоянная масса материала, помещаемого в мельницу, и время его измельчения). Этот эксперимент с измельчением провели в течение трех рабочих смен одних суток (июнь). В сентябре аналогичный эксперимент повторили ($K = 2$) с оставшимися 3 частями материала указанных проб. Из каждой части измельченного материала приготовили по две таблетки ($n = 2$). Таким образом, из материала каждой пробы было приготовлено число (N) таблеток-излучателей, равное $N = K \cdot m \cdot n = 2 \cdot 3 \cdot 2 = 12$.

От каждой таблетки в относительных единицах зарегистрировали интенсивности $TaL\alpha$ -линии. При этом интенсивности измеряли группами: 12 таблеток, приготовленных из материала одной пробы, измеряли подряд, но внутри такой группы излучателей последовательность измерения была рандомизирована. Таким образом, получили 48 результатов измерения интенсивности $TaL\alpha$ -линии (табл. 3.11).

При таком планировании эксперимента расхождение между значениями интенсивности $TaL\alpha$ -линии, измеренными от разных таблеток, приготовленных из материала одного измельчения, будет характеризовать воспроизводимость эксперимента (коэффициент вариации V_b); коэффициент вариации V_k будет зависеть от разброса значений интенсивностей, измеренных для материалов, измельченных в течение суток; коэффициент вариации V_T будет определяться расхождением значений интенсивностей, зарегистрированных от излучателей, приготовленных из материалов, измельченных в июне и сентябре. Суммарная дисперсия разлагается на следующие компоненты:

$$V_x^2 = V_b^2 + V_k^2 + V_T^2.$$

Таблица 3.11

Результаты оценки стабильности работы вибротельницы

№ пробы	Измельчение: июнь (1-е), сентябрь (2-е)	Измельчение в одни сутки	Таблетки		$\sum_{i=1}^n x_{kji}$	$\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji}$	$\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji}$
			x_{kj1}	x_{kj2}			
116	1	1	0,715	0,716	1,431	4,316	8,640
		2	0,718	0,712	1,430		
		3	0,727	0,728	1,455		
	2	1	0,720	0,722	1,442	4,324	
		2	0,723	0,722	1,445		
		3	0,718	0,719	1,437		
120	1	1	0,730	0,727	1,457	4,377	8,722
		2	0,736	0,730	1,466		
		3	0,726	0,728	1,454		
	2	1	0,726	0,734	1,460	4,345	
		2	0,716	0,720	1,436		
		3	0,728	0,721	1,449		
47	1	1	0,900	0,899	1,799	5,379	10,701
		2	0,888	0,894	1,782		
		3	0,898	0,900	1,798		
	2	1	0,884	0,891	1,775	5,322	
		2	0,884	0,882	1,766		
		3	0,894	0,887	1,781		
226	1	1	1,230	1,234	2,464	7,463	15,227
		2	1,247	1,255	2,502		
		3	1,247	1,250	2,497		
	2	1	1,242	1,250	2,492	7,764	
		2	1,308	1,312	2,620		
		3	1,328	1,324	2,652		
Дополнительные пробы							
1096	1	1	0,750	0,748	1,498	4,493	8,948
		2	0,749	0,752	1,501		
		3	0,749	0,745	1,494		
	2	1	0,736	0,744	1,480	4,455	
		2	0,742	0,749	1,491		
		3	0,747	0,737	1,484		
1126	1	1	1,166	1,172	2,338	7,030	14,121
		2	1,175	1,169	2,344		
		3	1,174	1,174	2,348		
	2	1	1,183	1,179	2,362	7,091	
		2	1,182	1,184	2,366		
		3	1,178	1,185	2,363		

Содержание Ta_2O_5 в пробах концентрата изменяется в сравнительно узких пределах, поэтому можно не преобразовывать переменную по формуле (3.26) для получения однородной выборки. Кроме этого, не будем рассчитывать последнюю вспомогательную сумму:

$$\bar{L}_5 = \frac{(\sum_{\alpha=1}^t \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{\alpha kji})^2}{tKmn}, \quad (3.32)$$

ограничившись расчетом первых четырех:

$$\begin{aligned} L_1 &= \sum_{\alpha=1}^t \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{\alpha kji}^2 = 41,440980, \\ L_2 &= \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^t \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n x_{\alpha kji})^2 = 41,440705, \\ L_3 &= \frac{1}{mn} \sum_{\alpha=1}^t \sum_{k=1}^K (\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{\alpha kji})^2 = 41,432563, \\ L_4 &= \frac{1}{Kmn} \sum_{\alpha=1}^t (\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{\alpha kji})^2 = 41,424651. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Расчет дисперсий:

$$\begin{aligned} S_1^2 &= \frac{L_1 - L_2}{tKm(n-1)} = \frac{41,440980 - 41,440705}{4 \cdot 2 \cdot 3 \cdot (2-1)} = \frac{275 \cdot 10^{-6}}{24} = 11,5 \cdot 10^{-6}; \\ S_2^2 &= \frac{L_2 - L_3}{tK(m-1)} = \frac{41,440705 - 41,432563}{4 \cdot 2 \cdot (3-1)} = \frac{8142 \cdot 10^{-6}}{16} = 509 \cdot 10^{-6}; \\ S_3^2 &= \frac{L_3 - L_4}{t(K-1)} = \frac{41,432563 - 41,424651}{4 \cdot (2-1)} = \frac{7912 \cdot 10^{-6}}{4} = 1978 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Проверка однородности дисперсий:

$$F_{2,1} = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{509 \cdot 10^{-6}}{11,5 \cdot 10^{-6}} = 44 > F(0,01, 16, 24) = 2,85.$$

Дисперсии неоднородны, поэтому определяем дисперсию σ_k^2 :

$$\begin{aligned} S_2^2 &\approx n\sigma_k^2 + \sigma_b^2, \quad S_1^2 \approx \sigma_b^2, \\ \sigma_k^2 &\approx \frac{S_2^2 - S_1^2}{n} = \frac{(509 - 11,5) \cdot 10^{-6}}{2} = 249 \cdot 10^{-6}; \\ \sigma_k &= 15,8 \cdot 10^{-3}, \quad \sigma_b = 3,39 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

По всей совокупности измерений $x_{\alpha kji}$ рассчитываем среднее значение $\bar{x} = 0,902$, что позволяет перейти от σ_b и σ_k к коэффициенту вариации:

$$V_b = (3,39 \cdot 10^{-3} / 0,902) \cdot 100 \approx 0,4 \%; \quad V_k = (15,8 \cdot 10^{-3} / 0,902) \cdot 100 \approx 1,8 \%.$$

Проверяем однородность дисперсий S_3^2 и S_2^2 :

$$F(0,05, 4, 16) = 3,01 < F_{3,2} = \frac{S_3^2}{S_2^2} = \frac{1978 \cdot 10^{-6}}{509 \cdot 10^{-6}} = 3,89 < F(0,01, 4, 16) = 4,77.$$

Сопоставление рассчитанного $F_{3,2}$ с табличным показывает, что корректное заключение о принятии или опровержении нуль-гипотезы сде-

лать не представляется возможным, поэтому приняли решение об увеличении объема выборки. Для этого дополнительно истерли еще две пробы (№ 1096 и № 1126 в табл. 3.11). Временной промежуток между истираниями составил 1 месяц. С новым набором экспериментальных данных, когда $t = 6$, $K = 2$, $m = 3$, $n = 2$, все расчеты повторили.

Вспомогательные суммы равны:

$$L_1 = \sum_{\alpha=1}^t \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{\alpha k j i}^2 = 64,730787,$$

$$L_2 = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^t \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n x_{\alpha k j i})^2 = 64,7303205,$$

$$L_3 = \frac{1}{mn} \sum_{\alpha=1}^t \sum_{k=1}^K (\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{\alpha k j i})^2 = 64,7221052,$$

$$L_4 = \frac{1}{Kmn} \sum_{\alpha=1}^t (\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{\alpha k j i})^2 = 64,7137633.$$

Расчет дисперсий:

$$S_1^2 = \frac{L_1 - L_2}{tKm(n-1)} = \frac{64,730787 - 64,7303205}{6 \cdot 2 \cdot 3 \cdot (2-1)} = \frac{466,5 \cdot 10^{-6}}{36} = 13,0 \cdot 10^{-6};$$

$$S_2^2 = \frac{L_2 - L_3}{tK(m-1)} = \frac{64,7303205 - 64,7221052}{6 \cdot 2 \cdot (3-1)} = \frac{8215 \cdot 10^{-6}}{24} = 342 \cdot 10^{-6};$$

$$S_3^2 = \frac{L_3 - L_4}{t(K-1)} = \frac{64,7221052 - 64,7137633}{6 \cdot (2-1)} = \frac{8342 \cdot 10^{-6}}{6} = 1390 \cdot 10^{-6}.$$

Проверка однородности дисперсий:

$$F_{2,1} = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{342 \cdot 10^{-6}}{13,0 \cdot 10^{-6}} = 26 > F(0,01, 24, 36) = 2,35.$$

Дисперсии неоднородны, поэтому рассчитываем дисперсию σ_K^2 :

$$S_2^2 \approx n\sigma_K^2 + \sigma_B^2, \quad S_1^2 \approx \sigma_B^2,$$

$$\sigma_K^2 \approx \frac{S_2^2 - S_1^2}{n} = \frac{(342 - 13) \cdot 10^{-6}}{2} = 164,5 \cdot 10^{-6};$$

$$\sigma_K = 12,8 \cdot 10^{-3}, \quad \sigma_B = 3,6 \cdot 10^{-3}.$$

По всей совокупности измерений $x_{\alpha k j i}$ рассчитываем среднее значение $\bar{x} = 0,922$ и переходим от σ_B и σ_K к коэффициентам вариации:

$$V_B = (3,6 \cdot 10^{-3} / 0,922) \cdot 100 = 0,4 \%, \quad V_K = (12,8 \cdot 10^{-3} / 0,922) \cdot 100 = 1,4 \%.$$

Проверяем однородность дисперсий S_3^2 и S_2^2 :

$$F_{3,2} = \frac{S_3^2}{S_2^2} = \frac{1390 \cdot 10^{-6}}{342 \cdot 10^{-6}} = 4,06 > F(0,01, 6, 24) = 3,67.$$

Сопоставление рассчитанного $F_{3,2}$ с табличным показывает, что сравниваемые дисперсии неоднородны. Вычисляем дисперсию σ_T^2 , решая систему уравнений:

$$\begin{cases} S_2^2 \approx n\sigma_k^2 + \sigma_B^2, \\ S_3^2 \approx mn\sigma_0^2 + n\sigma_k^2 + \sigma_B^2. \end{cases}$$

$$\sigma_T^2 \approx \frac{S_3^2 - S_2^2}{mn} = \frac{(1390 - 342) \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 2} = \frac{1048 \cdot 10^{-6}}{6} = 174,7 \cdot 10^{-6},$$

$$\sigma_T = 13,2 \cdot 10^{-3}, V_T = (0,0132/0,922) \cdot 100 = 1,4 \%,$$

Проведенный дисперсионный анализ позволил количественно оценить нестабильность работы мельницы.

Пример 3.5

При разработке способа подготовки проб стали к РФА планировали двухфакторный эксперимент с целью разложения суммарной дисперсии (V_{Σ}^2) на следующие компоненты [41]:

$$V_{\Sigma}^2 = V_B^2 + V_{\text{кл}}^2 + V_{\text{отл}}^2,$$

где V_B — коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения интенсивности аналитической линии; $V_{\text{кл}}$ — коэффициент вариации, характеризующий влияние нестабильности условий обработки поверхности излучателя (качества поверхности); $V_{\text{отл}}$ — коэффициент вариации, характеризующий стабильность условий отбора и отливки проб.

При проведении этого эксперимента из расплавленного металла независимо и практически одновременно отобрали 15 порций металла ($K = 15$). Полученные отливки разрезали на две части ($m = 2$) и поверхность разреза каждой из них обрабатывали сначала наждачной бумагой с зерном 40 единиц, а затем их полировали алмазной пастой. Получили 30 излучателей и от каждого из них в относительных единицах дважды ($n = 2$) измерили интенсивности $K\alpha$ -линий Cr, Ni, Mn и Mo. Результаты измерения интенсивности $\text{Cr}K\alpha$ -линии и промежуточные данные, полученные при их обработке по схеме дисперсионного анализа погрешности эксперимента, приведены в табл. 3.12.

При этом для упрощения обозначений введем следующие переменные:

$$y_{kj} = \sum_{i=1}^n x_{kji} = x_{kj1} + x_{kj2} \text{ и } z_k = \sum_{j=1}^m y_{kj} = y_{k1} + y_{k2}.$$

Находим вспомогательные суммы:

$$L_1 = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji}^2 = 54,743707,$$

$$L_2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n x_{kji})^2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m y_{kj}^2 = \frac{1}{2} \cdot 109,487207 = 54,7436035,$$

$$L_3 = \frac{1}{mn} \sum_{k=1}^K (\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji})^2 = \frac{1}{mn} \sum_{k=1}^K z_k^2 = \frac{1}{4} \cdot 218,974035 = 54,743509,$$

$$L_4 = \frac{1}{mnK} (\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji})^2 = \frac{1}{mnK} (\sum_{k=1}^K z_k)^2 = \frac{1}{60} \cdot 3284,550721 = 54,742512.$$

Результаты расчета дисперсий S_1^2, S_2^2 и S_3^2 представлены в табл. 3.13.

Результаты измерения интенсивности $\text{CrK}\alpha$ -линии от проб нержавеющей стали

Проба	Излучатель	Измерения		x_k	x_{kj1}^2	x_{kj2}^2	y_{kj}	x_k^2	x_{kj1}^2	x_{kj2}^2	y_{kj}^2	x_k^2
		x_{kj1}	x_{kj2}									
1	1	0,954	0,955	3,827	0,910116	0,912025	1,909	3,827	0,910116	0,912025	3,644281	14,645929
	2	0,960	0,958	1,918	0,921600	0,917764	1,918	3,827	0,921600	0,917764	3,678724	14,645929
2	1	0,962	0,956	3,830	0,925444	0,913936	1,918	3,830	0,925444	0,913936	3,678724	14,668900
	2	0,956	0,956	1,912	0,913936	0,913936	1,912	3,830	0,913936	0,913936	3,655744	14,668900
3	1	0,947	0,950	3,792	0,896809	0,902500	1,897	3,792	0,896809	0,902500	3,598609	14,379264
	2	0,949	0,946	1,895	0,900601	0,894916	1,895	3,792	0,900601	0,894916	3,591025	14,379264
4	1	0,957	0,957	3,828	0,915849	0,915849	1,914	3,828	0,915849	0,915849	3,663396	14,653584
	2	0,956	0,958	1,914	0,913936	0,917764	1,914	3,828	0,913936	0,917764	3,663396	14,653584
5	1	0,952	0,953	3,810	0,906304	0,908209	1,905	3,810	0,906304	0,908209	3,629025	14,516100
	2	0,951	0,954	1,905	0,904401	0,910116	1,905	3,810	0,904401	0,910116	3,629025	14,516100
6	1	0,963	0,959	3,838	0,927369	0,919681	1,922	3,838	0,927369	0,919681	3,694084	14,730244
	2	0,960	0,956	1,916	0,921600	0,913936	1,916	3,838	0,921600	0,913936	3,671056	14,730244
7	1	0,949	0,952	3,807	0,900601	0,906304	1,901	3,807	0,900601	0,906304	3,613801	14,493249
	2	0,954	0,952	1,906	0,910116	0,906304	1,906	3,807	0,910116	0,906304	3,632836	14,493249
8	1	0,953	0,953	3,813	0,908209	0,908209	1,906	3,813	0,908209	0,908209	3,632836	14,538969
	2	0,954	0,953	1,907	0,910116	0,908209	1,907	3,813	0,910116	0,908209	3,636649	14,538969
9	1	0,967	0,963	3,855	0,935089	0,927369	1,930	3,855	0,935089	0,927369	3,724900	14,861025
	2	0,962	0,963	1,925	0,925444	0,927369	1,925	3,855	0,925444	0,927369	3,705625	14,861025
10	1	0,954	0,956	3,814	0,910116	0,913936	1,910	3,814	0,910116	0,913936	3,648100	14,546596
	2	0,952	0,952	1,904	0,906304	0,906304	1,904	3,814	0,906304	0,906304	3,625216	14,546596
11	1	0,961	0,958	3,841	0,923521	0,917764	1,919	3,841	0,923521	0,917764	3,682561	14,753281
	2	0,959	0,963	1,922	0,919681	0,927369	1,922	3,841	0,919681	0,927369	3,694084	14,753281

Проба	Излучатель	Измерения		Y_{kj}	z_k	x_{kj1}^2	x_{kj2}^2	y_{kj}^2	s_k^2
		x_{kj1}	x_{kj2}						
12	1	0,949	0,953	1,902	3,806	0,900601 0,904401	0,908209 0,908209	3,617604 3,625216	14,485636
	2	0,951	0,953	1,904					
13	1	0,956	0,956	1,912	3,815	0,913936 0,908209	0,913936 0,902500	3,655744 3,621409	14,554225
	2	0,953	0,950	1,903					
14	1	0,950	0,949	1,899	3,803	0,902500 0,904401	0,900601 0,908209	3,606201 3,625216	14,462809
	2	0,951	0,953	1,904					
15	1	0,960	0,958	1,918	3,832	0,921600 0,913936	0,917764 0,917764	3,678724 3,663396	14,684224
	2	0,956	0,958	1,914					

Таблица 3.13

Расчет дисперсий при оценивании погрешности подготовки проб сталей

Рассеяние между результатами измерения проб	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсии	Компоненты генеральных дисперсий
отобранных из расплавленного металла (условия отбора)	$L_3 - L_4 = 54,743509 - 54,742512 = 0,000997$	$K - 1 = 15 - 1 = 14$	$S_3^2 = 997 \cdot 10^{-6} / 14 = 71,21 \cdot 10^{-6}$	$m\sigma_{\text{отб}}^2 + n\sigma_{\text{кт}}^2 + \sigma_{\text{в}}^2$
прошедших обработку поверхности (качество поверхности)	$L_2 - L_3 = 54,7436035 - 54,743509 = 0,0000945$	$K(m - 1) = 15(2 - 1) = 15$	$S_2^2 = 94,5 \cdot 10^{-6} / 15 = 6,30 \cdot 10^{-6}$	$m\sigma_{\text{кт}}^2 + \sigma_{\text{в}}^2$
одного излучателя	$L_1 - L_2 = 54,743707 - 54,7436035 = 0,0001035$	$Km(n - 1) = 15 \cdot 2(2 - 1) = 30$	$S_1^2 = 103,5 \cdot 10^{-6} / 30 = 3,45 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_{\text{в}}^2$

Проверяем однородность дисперсий S_1^2 и S_2^2 :

$$F_{2,1} = S_2^2 / S_1^2 = 6,3 \cdot 10^{-6} / 3,45 \cdot 10^{-6} = 1,83 < F(0,05, 15, 30) = 2,01.$$

Принимаем, что сравниваемые дисперсии однородны, т. е. дисперсия $\sigma_{\text{кп}}^2$, определяющая влияние качества поверхности излучателя на результаты анализа, незначима, поэтому рассчитываем среднюю дисперсию:

$$\bar{S}_{2,1}^2 = \frac{Km(n-1) \cdot S_1^2 + K(m-1) \cdot S_2^2}{K(mn-1)} = \frac{30 \cdot 3,45 \cdot 10^{-6} + 15 \cdot 6,3 \cdot 10^{-6}}{45} = 4,40 \cdot 10^{-6},$$

для которой число степеней свободы $f = K(mn - 1) = 45$. Она характеризует воспроизводимость измерения интенсивности $\text{SrK}\alpha$ -линии.

Проверяем однородность дисперсий S_3^2 и $\bar{S}_{2,1}^2$:

$$F_{3,(2,1)} = S_3^2 / \bar{S}_{2,1}^2 = 71,21 \cdot 10^{-6} / 4,4 \cdot 10^{-6} = 16,2 > F(0,01, 14, 45) = 2,52.$$

Находим оценку погрешности отливки образцов $\sigma_{\text{отл}}^2$ при решении системы:

$$\bar{S}_{2,1}^2 \approx \sigma_{\text{в}}^2,$$

$$S_3^2 = mn\sigma_{\text{отл}}^2 + \sigma_{\text{в}}^2,$$

$$\sigma_{\text{отл}}^2 \approx \frac{S_3^2 - \bar{S}_{2,1}^2}{mn} = \frac{(71,21 - 4,40) \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 2} = 16,70 \cdot 10^{-6}.$$

Таким образом, $\sigma_{\text{кп}}$ незначима,

$$\sigma_{\text{в}} \approx \sqrt{4,40 \cdot 10^{-6}} = 0,0021, \sigma_{\text{отл}} \approx \sqrt{16,70 \cdot 10^{-6}} = 0,0041.$$

Определив средний результат по всем измерениям $\bar{x} = 0,955$, рассчитываем коэффициенты вариации:

$$V_{\text{в}} = 0,22 \%, V_{\text{отл}} = 0,43 \%, V_{\Sigma} = 0,48 \%.$$

Пример 3.6

При оценке качества сельскохозяйственных угодий площадью ~ 70 га, прилегающих к производственным цехам алюминиевого завода, проводили комплексное исследование почв. С помощью эксперимента, спланированного по двухступенчатой схеме дисперсионного анализа, определяли равномерность распределения компонентов по изучаемой территории, одновременно оценивая погрешности отбора и анализа проб почв [42]. С этой целью на исследуемом поле с учетом вариаций природных условий и антропогенного воздействия выбрали 15 пробных площадок ($K = 15$) площадью 1—2 га. С каждой из них отобрали по 2 пробы ($m = 2$) методом конверта со взятием грунта не менее чем в 25—30 точках и материал проб подготовили к анализу в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02—84 [43]. Каждую пробу n раз независимо проанализировали, определяя в ней содержание гумуса, водорастворимого фтора, бенз(а)пирена и тяжелых металлов. Такое планирование эксперимента позволило оценку суммарной погрешности эксперимента V_{Σ}^2 разложить на составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\text{в}}^2 + V_{\text{отл}}^2 + V_{\text{нр}}^2,$$

где V_a — коэффициент вариации, характеризующий погрешность результатов анализа проб; $V_{оп}$ — коэффициент вариации, определяющий погрешность отбора проб; $V_{нр}$ — коэффициент вариации, характеризующий неравномерность распределения компонента по полю.

В табл. 3.14 представлены результаты двукратного ($n = 2$) определения содержания (C_Γ) гумуса (в пересчете на углерод) в каждой пробе почвы методом Тюрина. Там же приведены значения сумм $y_{kj} = x_{kj1} + x_{kj2}$, $z_k = y_{k1} + y_{k2}$ и их квадраты.

Для расчета дисперсий нашли вспомогательные суммы:

$$L_1 = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji}^2 = 196,684300,$$

$$L_2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m y_{kj}^2 = 196,381050,$$

$$L_3 = \frac{1}{mn} \sum_{k=1}^K z_k^2 = 195,544425,$$

$$L_4 = \frac{\left(\sum_{k=1}^K z_k \right)^2}{Kmn} = \frac{(103,97)^2}{60} = 180,1626817.$$

Результаты расчета дисперсий S_1^2 , S_2^2 и S_3^2 представлены в табл. 3.15. При сравнении дисперсий по F -критерию установили их неоднородность:

$$F_{2,1} = S_2^2 / S_1^2 = 0,055775 / 0,010108 = 5,52 > F(0,01, 15, 30) = 2,70;$$

$$F_{3,2} = S_3^2 / S_2^2 = 1,098696 / 0,055775 = 19,70 > F(0,01, 14, 15) \approx 3,5.$$

Рассчитали компоненты суммарной дисперсии:

$$S_a^2 = S_1^2 = 0,010108;$$

$$S_{оп}^2 = (S_2^2 - S_1^2) / n = (0,055775 - 0,010108) / 2 = 0,022834;$$

$$S_{нр}^2 = (S_3^2 - S_2^2) / (m \cdot n) = (1,098696 - 0,055775) / 4 = 0,260730,$$

и соответствующие стандартные отклонения:

$$S_a = \sqrt{0,010108} = 0,10;$$

$$S_{оп} = \sqrt{0,022834} = 0,15;$$

$$S_{нр} = \sqrt{0,260730} = 0,51.$$

Нашли среднее арифметическое всех результатов определения гумуса в пробах почв

$$\bar{C}_\Gamma = \left(\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{kji} \right) / Kmn = 103,97 / 60 = 1,73 \%$$

и рассчитали соответствующие коэффициенты вариации:

$$V_a = (S_a / C_\Gamma) \cdot 100 = (0,10 / 1,73) \cdot 100 = 5,8 \%;$$

$$V_{оп} = (S_{оп} / C_\Gamma) \cdot 100 = (0,15 / 1,73) \cdot 100 = 8,7 \%;$$

$$V_{нр} = (S_{нр} / C_\Gamma) \cdot 100 = (0,51 / 1,73) \cdot 100 = 29,5 \% \approx 29 \%.$$

Таблица 3.14

Результаты определения гумуса в пробах почв

Пло- щадка	Проба	C _г , %		y _{kj}	z _k	x _{kj1} ²	x _{kj2} ²	y _{kj} ²	z _k ²
		x _{kj1}	x _{kj2}						
1	1	0,86	0,93	1,79	3,77	0,7396	0,8649	3,2041	14,2129
	2	0,91	1,07	1,98		0,8281	1,1449	3,9204	
2	1	2,09	2,06	4,15	8,60	4,3681	4,2436	17,2225	73,9600
	2	2,18	2,27	4,45		4,7524	5,1529	19,8025	
3	1	1,75	2,06	3,81	7,19	3,0625	4,2436	14,5161	51,6961
	2	1,73	1,65	3,38		2,9929	2,7225	11,4244	
4	1	1,26	1,20	2,46	5,31	1,5876	1,4400	6,0516	28,1961
	2	1,36	1,49	2,85		1,8496	2,2201	8,1225	
5	1	2,59	2,69	5,28	9,55	6,7081	7,2361	27,8784	91,2025
	2	2,08	2,19	4,27		4,3264	4,7961	18,2329	
6	1	2,03	1,87	3,9	7,37	4,1209	3,4969	15,21	54,3169
	2	1,78	1,69	3,47		3,1684	2,8561	12,0409	
7	1	2,37	2,64	5,01	9,16	5,6169	6,9696	25,1001	83,9056
	2	1,97	2,18	4,15		3,8809	4,7524	17,2225	
8	1	2,43	2,46	4,89	9,53	5,9049	6,0516	23,9121	90,8209
	2	2,42	2,22	4,64		5,8564	4,9284	21,5296	

Пло- щадка	Проба	C _T , %		y _{kj}	z _k	x _{kj1} ²	x _{kj2} ²	y _{kj} ²	z _k ²
		x _{kj1}	x _{kj2}						
9	1	1,84	1,65	3,49	6,82	3,3856	2,7225	12,1801	46,5124
	2	1,62	1,71	3,33		2,6244	2,9241	11,0889	
10	1	2,49	2,42	4,91	9,42	6,2001	5,8564	24,1081	88,7364
	2	2,26	2,25	4,51		5,1076	5,0625	20,3401	
11	1	1,30	1,34	2,64	4,81	1,69	1,7956	6,9696	23,1361
	2	1,02	1,15	2,17		1,0404	1,3225	4,7089	
12	1	1,36	1,25	2,61	5,62	1,8496	1,5625	6,8121	31,5844
	2	1,46	1,55	3,01		2,1316	2,4025	9,0601	
13	1	1,07	0,98	2,05	3,82	1,1449	0,9604	4,2025	14,5924
	2	0,95	0,82	1,77		0,9025	0,6724	3,1329	
14	1	1,16	1,23	2,39	4,95	1,3456	1,5129	5,7121	24,5025
	2	1,21	1,35	2,56		1,4641	1,8225	6,5536	
15	1	2,01	2,24	4,25	8,05	4,0401	5,0176	18,0625	64,8025
	2	1,80	2,00	3,80		3,2400	4,0000	14,4400	

Таблица 3.15

Расчет дисперсий при оценивании погрешности отбора проб почв

Рассеяние между содержанием гумуса	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсии	Компоненты генеральных дисперсий
в пробах, отобран- ных с разных пло- щадок	$L_3 - L_4 = 195,544425 -$ $- 180,162682 =$ $= 15,381743$	$K - 1 = 15 - 1 = 14$	$S_3^2 = 15,381743/14 = 1,098696$	$m\sigma_{\text{оп}}^2 + m\sigma_{\text{оп}}^2 + \sigma_a^2$
в пробах, отобран- ных с одной площад- ки	$L_2 - L_9 = 196,381050 -$ $- 195,544425 =$ $= 0,836625$	$K(m - 1) = 15(2 - 1) = 15$	$S_2^2 = 0,836625/15 = 0,055775$	$m\sigma_{\text{оп}}^2 + \sigma_a^2$
в одной пробе	$L_1 - L_2 = 196,684300 -$ $- 196,381050 =$ $= 0,303250$	$Km(n - 1) = 15 \cdot 2(2 - 1) =$ $= 30$	$S_1^2 = 0,303250/30 = 0,010108$	σ_a^2

Результаты этого эксперимента показали, что распределение гумуса в пахотном слое почвы неравномерное, и погрешность отбора проб почв в 1,5 раза больше погрешности их анализа.

Оценка погрешности контроля ($V_{\text{КТ}}$) содержания гумуса в почвах исследуемого поля характеризуется коэффициентом вариации:

$$V_{\text{КТ}} = \sqrt{V_a^2 + V_{\text{оп}}^2} = \sqrt{(5,8)^2 + (8,7)^2} = 10,5 \%$$

Как видно, значение $V_{\text{КТ}}$ велико, поэтому целесообразно на каждой пробной площадке отбирать, по крайней мере, две пробы, затем, усреднив их материал, один раз анализировать усредненную пробу. Тогда величина $V_{\text{КТ}}$ будет равна:

$$V_{\text{КТ}} = \sqrt{(5,8)^2 + \frac{(8,7)^2}{2}} = 8,5 \%,$$

т. е. погрешность уменьшится в 1,24 раза. Если с каждой площадки отбирать по 1 пробе и дважды ее анализировать, то значение $V_{\text{КТ}}$ по сравнению с первой оценкой погрешности (10,5 %) изменится мало (в 1,09 раза):

$$V_{\text{КТ}} = \sqrt{\frac{(5,8)^2}{2} + (8,7)^2} = 9,6 \%$$

при значительном увеличении трудоемкости работ. Если с пробной площадки отбирать две пробы и каждую из них один раз анализировать, то оценка погрешности уменьшится в 1,42 раза:

$$V_{\text{КТ}} = \sqrt{\frac{(5,8)^2 + (8,7)^2}{2}} = 7,4 \%,$$

а трудоемкость аналитических процедур возрастет существенно.

Этот пример наглядно показывает, как важно знать, на каком этапе измерения вносится наибольшая погрешность в конечный результат. Следует отметить, что в этом примере различие между V_a и $V_{\text{оп}}$ не столь велико (в 1,5 раза). Если бы погрешность анализа была, допустим, $V_a = 3,5 \%$, то получили бы следующие значения $V_{\text{КТ}}$, %: 9,4 вместо 10,5; 7,1 вместо 8,5; 9,0 вместо 9,6 и 6,6 вместо 7,4.

3.4.3. Трехфакторный дисперсионный анализ

При трехфакторном дисперсионном анализе погрешности результата измерений суммарная дисперсия σ_{Σ}^2 разлагается на 4 компонента:

$$\sigma_{\Sigma}^2 = \sigma_b^2 + \sigma_{\phi_1}^2 + \sigma_{\phi_2}^2 + \sigma_{\phi_3}^2. \quad (3.34)$$

В этом случае получают $tKmn$ результатов измерений, которые располагают так, как показано в табл. 3.16. Как видно, при действии третьего фактора на изучаемый параметр формируют t групп измерений, каждая из которых содержит K подгрупп измерений, зависящих от второго фактора. Каждая подгруппа включает m серий

измерений, обусловленных влиянием первого фактора. Каждая серия состоит из n результатов измерений, используемых для оценивания воспроизводимости эксперимента.

Таблица 3.16

Расположение данных при трехфакторном дисперсионном анализе

3-й фактор	2-й фактор	1-й фактор	Единичные измерения					
1	1.1	1.1.1	x_{1111}	x_{1112}	...	x_{111i}	...	x_{111n}
		1.1.2	x_{1121}	x_{1122}	...	x_{112i}	...	x_{112n}
	
		1.1.j	x_{11j1}	x_{11j2}	...	x_{11ji}	...	x_{11jn}
	
		1.1.m	x_{11m1}	x_{11m2}	...	x_{11mi}	...	x_{11mn}

	1.K	1.K. 1	x_{1K11}	x_{1K12}	...	x_{1K1i}	...	x_{1K1n}
		1.K. 2	x_{1K21}	x_{1K22}	...	x_{1K2i}	...	x_{1K2n}
	
		1.K. j	x_{1Kj1}	x_{1Kj2}	...	x_{1Kji}	...	x_{1Kjn}
	
		1.K. m	x_{1Km1}	x_{1Km2}	...	x_{1Kmi}	...	x_{1Kmn}
...
t	t.1	t.1.1	x_{t111}	x_{t112}	...	x_{t11i}	...	x_{t11n}
		t.1.2	x_{t121}	x_{t122}	...	x_{t12i}	...	x_{t12n}
	
		t.1.j	x_{t1j1}	x_{t1j2}	...	x_{t1ji}	...	x_{t1jn}
	
		t.1.m	x_{t1m1}	x_{t1m2}	...	x_{t1mi}	...	x_{t1mn}

	t.K	t.K. 1	x_{tK11}	x_{tK12}	...	x_{tK1i}	...	x_{tK1n}
		t.K. 2	x_{tK21}	x_{tK22}	...	x_{tK2i}	...	x_{tK2n}
	
		t.K. j	x_{tKj1}	x_{tKj2}	...	x_{tKji}	...	x_{tKjn}
	
		t.K. m	x_{tKm1}	x_{tKm2}	...	x_{tKmi}	...	x_{tKmn}

Фактически результаты измерений для изучения стабильности работы мельницы (табл. 3.11) можно рассматривать как данные трехфакторного дисперсионного анализа, если поставить задачу оценить дисперсию $V_{\text{КП}}^2$, характеризующую изменение содержания оксида Ta_2O_5 в пробах концентрата, с помощью которых проводили данный эксперимент, т. е. $t = 6$. Тогда для проведения дисперсионного анализа по формулам (3.32) и (3.33) рассчитывается пять вспомогательных сумм, которые используются при определении дисперсий S_1^2, S_2^2, S_3^2 и S_4^2 . Далее по F -критерию последовательно про-

веряется их однородность: $F_{2,1} = \frac{S_2^2}{S_1^2}$, $F_{3,2} = \frac{S_3^2}{S_2^2}$ и $F_{4,3} = \frac{S_4^2}{S_3^2}$. Число степеней свободы для сравниваемых дисперсий приведено в табл. 3.17.

Таблица 3.17

**Представление результатов расчета
при трехфакторном дисперсионном анализе погрешности**

Рассеяние между результатами измерений	Сумма квадратов	Число степеней свободы, f	Дисперсия	Компоненты генеральных дисперсий
при воздействии третьего фактора	$L_4 - L_5$	$t - 1$	$S_4^2 = \frac{L_4 - L_5}{t - 1}$	$Kmn\sigma_3^2 + mn\sigma_2^2 + n\sigma_1^2 + \sigma_{\text{в}}^2$
при воздействии второго фактора	$L_3 - L_4$	$t(K - 1)$	$S_3^2 = \frac{L_3 - L_4}{t(K - 1)}$	$mn\sigma_2^2 + n\sigma_1^2 + \sigma_{\text{в}}^2$
при воздействии первого фактора	$L_2 - L_3$	$tK(m - 1)$	$S_2^2 = \frac{L_2 - L_3}{tK(m - 1)}$	$n\sigma_1^2 + \sigma_{\text{в}}^2$
единичными	$L_1 - L_2$	$tKm(n - 1)$	$S_1^2 = \frac{L_1 - L_2}{tKm(n - 1)}$	$\sigma_{\text{в}}^2$

Если проверяемые отношения F окажутся значимыми, то рассчитывают компоненты дисперсий с помощью уравнений:

$$\begin{aligned}
 S_1^2 &\approx \sigma_{\text{в}}^2; \\
 S_2^2 &\approx n\sigma_1^2 + \sigma_{\text{в}}^2; \\
 S_3^2 &\approx mn\sigma_2^2 + n\sigma_1^2 + \sigma_{\text{в}}^2; \\
 S_4^2 &\approx Kmn\sigma_3^2 + mn\sigma_2^2 + n\sigma_1^2 + \sigma_{\text{в}}^2.
 \end{aligned}
 \tag{3.35}$$

Если какое-либо из значений F будет незначимым, то сравниваемые дисперсии объединяют и находят среднюю дисперсию \bar{S}^2 , и далее поступают так, как это было указано в п. 3.4.2.

Пример 3.7

При разработке методики рентгенофлуоресцентного определения брома в высокоминерализованных природных водах устанавливали оценки погрешностей, возникающих на различных этапах анализа. Подготовка проб к РФА заключалась в нанесении 0,2 см³ анализируемой пробы на диск фильтровальной бумаги типа «синяя лента» диаметром 4 см. Бумажные фильтры после высушивания служили излучателями, их закрепляли в специальных держателях и помещали в рентгеновский спектрометр для измерения интенсивности рентгеновского излучения.

Для проведения эксперимента взяли 3 ($\gamma = 3$, текущий индекс p) пробы воды с различной минерализацией, изменяющейся от 40 до 125 г/дм³, и ориентировочно установленным содержанием брома 10—40 мг/дм³. В эксперименте участвовали 2 оператора ($t = 2$, текущий индекс q); каж-

дый из них из одной пробы готовил по 4 излучателя ($K = 4$, текущий индекс k). Каждый излучатель дважды ($m = 2$, текущий индекс j) устанавливали в спектрометр и при одной установке от излучателя дважды ($n = 2$, текущий индекс i) измеряли интенсивность $\text{ВгК}\alpha$ -линии. Таким образом, суммарную погрешность (V_{Σ}^2) эксперимента разлагали на составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\text{в}}^2 + V_{\text{уст}}^2 + V_{\text{изл}}^2 + V_{\text{оп}}^2,$$

где $V_{\text{в}}$ — коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения интенсивности рентгеновского излучения при одной установке излучателя в спектрометр, его значение зависит от стабильности работы аппаратуры и статистической погрешности счета импульсов; $V_{\text{уст}}$ — коэффициент вариации, зависящий от идентичности установки излучателя в спектрометр; $V_{\text{изл}}$ — коэффициент вариации, характеризующий погрешность приготовления излучателей; $V_{\text{оп}}$ — коэффициент вариации, определяющий различие результатов измерения, полученных разными операторами (субъективная погрешность).

В табл. 3.18 приведены относительные интенсивности (I) $\text{ВгК}\alpha$ -линии, исправленные на величину фона. Как видно, величина I в выборке изменяется более чем в 3 раза, поэтому переходим к новой переменной, используя формулу (3.26):

$$x_{pqkji} = I_{pqkji} / \bar{I}_p,$$

где \bar{I}_p — среднее значение интенсивности $\text{ВгК}\alpha$ -линии для p -й пробы. Там же представлены значения \bar{I}_p , x_{pqkji} , а также значения сумм

$$y_{pqkj} = \sum_{i=1}^{n=2} x_{pqkji},$$

$$z_{pqk} = \sum_{j=1}^{m=2} y_{pqkj},$$

$$u_{pq} = \sum_{k=1}^{K=4} z_{pqk}, \quad v_p = \sum_{q=1}^{t=2} u_{pq}.$$

Квадраты перечисленных величин не приводятся, чтобы не увеличивать объем и без того большой таблицы.

Находим вспомогательные суммы:

$$L_1 = \sum_{p=1}^y \sum_{q=1}^t \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{pqkji}^2 = 96,971558,$$

$$L_2 = \frac{1}{n} \sum_{p=1}^y \sum_{q=1}^t \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^m y_{pqkj}^2 = 96,544205,$$

$$L_3 = \frac{1}{mn} \sum_{p=1}^y \sum_{q=1}^t \sum_{k=1}^K z_{pqk}^2 = 96,346105,$$

$$L_4 = \frac{1}{Kmn} \sum_{p=1}^y \sum_{q=1}^t u_{pq}^2 = 96,1537245,$$

$$L_5 = \frac{1}{tKmn} \sum_{p=1}^y v_p^2 = 96,000000.$$

Таблица 3.18

Данные для расчета погрешности эксперимента

№ пробы	Оператор	Излучатель	Установка	Измерение		\bar{I}_p	x_{pqk1}	x_{pqk2}	y_{pqk}	z_{pqk}	u_{pq}	v_p
				I_{pqk1}	I_{pqk2}							
1	1	1	1	0,01541	0,01854	0,015447	0,998	1,200	2,198	4,299	16,436	32,000
			2	0,01456	0,01789		0,943	1,158	2,101			
		2	1	0,01598	0,01667		1,035	1,079	2,114	4,086		
			2	0,01687	0,01360		1,092	0,880	1,972			
		3	1	0,01521	0,01804		0,985	1,168	2,153	4,167		
			2	0,01669	0,01443		1,080	0,934	2,014			
		4	1	0,01438	0,01656		0,931	1,072	2,003	3,884		
			2	0,01768	0,01137		1,145	0,736	1,881			
	2	1	1	0,01598	0,01667	1,034	1,079	2,113	4,085	15,564		
			2	0,01687	0,01360	1,092	0,880	1,972				
		2	1	0,01517	0,01493	0,982	0,967	1,949	3,906			
			2	0,01331	0,01691	0,862	1,095	1,957				
		3	1	0,01228	0,01593	0,795	1,031	1,826	3,667			
			2	0,01571	0,01273	1,017	0,824	1,841				
		4	1	0,01517	0,01493	0,982	0,967	1,949	3,906			
			2	0,01331	0,01691	0,862	1,095	1,957				

№ пробы	Оператор	Излучатель	Установка	Измерение		\bar{I}_p	x_{pq1}	x_{pq2}	y_{pqj}	z_{pqk}	u_{pq}	v_p
				I_{pq1}	I_{pq2}							
2	1	1	1	0,03384	0,04123	0,035084	0,964	1,175	2,139	3,974	16,910	32,000
			2	0,03371	0,03068		0,961	0,874	1,835			
		2	1	0,03968	0,04028		1,131	1,148	2,279	4,226		
			2	0,03653	0,03180		1,041	0,906	1,947			
		3	1	0,03668	0,03923		1,046	1,118	2,164	4,434		
			2	0,03785	0,04177		1,079	1,191	2,270			
		4	1	0,04026	0,04323		1,148	1,232	2,380	4,276		
			2	0,03356	0,03294		0,957	0,939	1,896			
	2	1	1	0,03472	0,03825		0,990	1,090	2,080	4,024	15,090	
			2	0,03510	0,03312		1,000	0,944	1,944			
		2	1	0,03229	0,03777		0,920	1,077	1,997	3,855		
			2	0,03222	0,03297		0,918	0,940	1,858			
		3	1	0,03143	0,03797		0,896	1,082	1,978	3,841		
			2	0,03267	0,03271		0,931	0,932	1,863			
		4	1	0,02949	0,03083		0,841	0,879	1,720	3,370		
			2	0,03024	0,02763		0,862	0,788	1,650			

№ пробы	Оператор	Излучатель	Установка	Измерение		\bar{I}_p	x_{pq1}	x_{pq2}	y_{pqj}	z_{pqk}	u_{pq}	v_p
				I_{pq1}	I_{pq2}							
3	1	1	1	0,04540	0,04734	0,048939	0,928	0,967	1,895	3,960	16,460	32,000
			2	0,05229	0,04881		1,068	0,997	2,065			
		2	1	0,04815	0,04594		0,984	0,939	1,923	4,162		
			2	0,05534	0,05421		1,131	1,108	2,239			
		3	1	0,04717	0,04350		0,964	0,889	1,853	3,916		
			2	0,04924	0,05175		1,006	1,057	2,063			
		4	1	0,05299	0,05621		1,083	1,149	2,232	4,422		
			2	0,05219	0,05501		1,066	1,124	2,190			
	2	1	1	0,05023	0,04457		1,026	0,911	1,937	3,999	15,540	
			2	0,04893	0,05195		1,000	1,062	2,062			
			1	0,05307	0,04867		1,084	0,994	2,078	4,048		
		2	2	0,04765	0,04872		0,974	0,996	1,970			
			1	0,04509	0,04405		0,921	0,900	1,821	3,689		
		3	2	0,04592	0,04549		0,938	0,930	1,868			
			1	0,04715	0,04561		0,963	0,932	1,895	3,804		
		2	0,04784	0,04556	0,978		0,931	1,909				

Преобразование исходных данных по формуле (3.26) позволяет рассчитывать дисперсии в относительных единицах:

$$V_1^2 = \frac{L_1 - L_2}{\gamma t K m (n-1)} = \frac{0,427353}{3 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 2 \cdot (2-1)} = 0,008903, f_1 = 48;$$

$$V_2^2 = \frac{L_2 - L_3}{\gamma t K (m-1)} = \frac{0,198100}{3 \cdot 2 \cdot 4 \cdot (2-1)} = 0,008254, f_2 = 24;$$

$$V_3^2 = \frac{L_3 - L_4}{\gamma t (K-1)} = \frac{0,1923805}{3 \cdot 2 \cdot (4-1)} = 0,010688, f_3 = 18;$$

$$V_4^2 = \frac{L_4 - L_5}{\gamma (t-1)} = \frac{0,1537245}{3 \cdot (2-1)} = 0,051241, f_4 = 3.$$

Последовательно сравниваем дисперсии по F -критерию. Величина $F_{2,1} = V_2^2 / V_1^2 = 0,008254 / 0,008903 = 0,93$ близка к 1 и меньше табличного $F(0,05, 24, 48) \approx 1,75$, следовательно, сравниваемые дисперсии однородны. Так как $V_2^2 \approx \sigma_2^2 = \sigma_B^2 + n\sigma_{\text{уст}}^2$, то на основании дисперсионного анализа делаем вывод, что погрешность $V_{\text{уст}}$ статистически незначима на фоне воспроизводимости измерений. Рассчитываем среднюю дисперсию $\bar{V}_{1,2}^2$ по формуле

$$\bar{V}_{1,2}^2 = \frac{f_1 \cdot V_1^2 + f_2 \cdot V_2^2}{f_1 + f_2} = \frac{L_1 - L_3}{f_1 + f_2} = \frac{96,971558 - 96,346105}{48 + 24} = 0,008687.$$

Проверяем однородность дисперсий V_3^2 и $\bar{V}_{1,2}^2$:

$$F_{3,(1,2)} = 0,010688 / 0,008687 = 1,23 < F(0,05, 18, 72) \approx 1,75.$$

Дисперсии однородны, следовательно, и погрешность $V_{\text{изл}}$ приготовления излучателей статистически незначима.

Рассчитываем среднюю дисперсию $\bar{V}_{1,2,3}^2$:

$$\begin{aligned} \bar{V}_{1,2,3}^2 &= \frac{(f_1 + f_2) \cdot \bar{V}_{1,2}^2 + f_3 \cdot V_3^2}{f_1 + f_2 + f_3} = \\ &= \frac{L_1 - L_4}{f_1 + f_2 + f_3} = \frac{96,971558 - 96,1537245}{90} = 0,009087 \end{aligned}$$

и сравниваем ее с V_4^2 :

$$F_{4,(1,2,3)} = 0,051241 / 0,009087 = 5,64 > F(0,01, 3, 90) \approx 4,0.$$

Дисперсии $\bar{V}_{1,2,3}^2$ и V_4^2 неоднородны, т. е. имеет место различие средних результатов измерений, полученных разными операторами. Оцениваем его:

$$\sigma_4^2 = \sigma_B^2 + n\sigma_{\text{уст}}^2 + m n \sigma_{\text{изл}}^2 + K m n \sigma_{\text{оп}}^2 \approx V_4^2 = \bar{V}_{1,2,3}^2 + K m n V_{\text{оп}}^2;$$

$$V_{\text{оп}}^2 = (V_4^2 - \bar{V}_{1,2,3}^2) / K m n = (0,051241 - 0,009087) / 16 = 0,002635.$$

Дисперсия, характеризующая воспроизводимость измерений, равна $V_B^2 = \bar{V}_{1,2,3}^2 = 0,009087$.

Рассчитываем коэффициенты вариации:

$$V_B = \sqrt{0,009087} \cdot 100 \% = 9,5 \%, V_{\text{оп}} = \sqrt{0,002635} \cdot 100 \% = 5,1 \%,$$

и находим суммарную погрешность эксперимента:

$$V_{\Sigma} = \sqrt{V_B^2 + V_{оп}^2} = \sqrt{0,009087 + 0,002635} \cdot 100 \% = 10,8 \%.$$

Полученное значение суммарной погрешности результатов эксперимента меньше допустимого, равного $V_{доп} = 12,5 \%^1$, но показатель точности $ПТ = V_{\Sigma} / V_{доп} = 0,86$ велик, что диктует целесообразность разработки условий анализа, снижающих величину V_{Σ} . Результаты дисперсионного анализа показали, что основной вклад в дисперсию V_{Σ}^2 вносит дисперсия V_B^2 воспроизводимости измерений, которая в данной случае существенно зависит от статистической погрешности ($V_{ст}$) счета импульсов. Значение $V_{ст}$ можно снизить, увеличив время регистрации интенсивности или кратность (n) измерения аналитического сигнала от одного излучателя. Решено было увеличить число измерений n интенсивности аналитической линии брома от каждого излучателя до 2—4 раз в зависимости от содержания брома в пробе. Это позволяет снизить суммарную погрешность эксперимента в 1,3—1,5 раза:

при $n = 2$ получаем

$$V_{\Sigma} = 100 \cdot \sqrt{\frac{V_B^2}{n} + V_{оп}^2} = 100 \cdot \sqrt{0,009087 / 2 + 0,002635} = 100 \cdot \sqrt{0,007179} = 8,5 \%;$$

при $n = 4$

$$V_{\Sigma} = 100 \cdot \sqrt{0,009087 / 4 + 0,002635} = 100 \cdot \sqrt{0,004907} = 7,0 \%.$$

Показатель точности уменьшился соответственно до 0,68 ($n = 2$) и 0,56 ($n = 4$).

В рассмотренных примерах применения дисперсионного анализа планы двух- и трехфакторных экспериментов составлены с использованием так называемой иерархической классификации [44], которая предполагает выстраивание влияющих факторов по иерархии: от наиболее общих к частным. При этом каждый частный фактор как бы вкладывается в более общий фактор. Применение иерархической классификации позволяет оценить непосредственно влияние каждого фактора на результаты эксперимента². Иерархическая схема планирования многофакторного эксперимента представлена на рис. 3.4.

Согласно этой схеме на первом этапе эксперимента для исследуемого объекта формируют t групп, зависящих от наиболее общего k -го фактора. На втором этапе в каждой группе образуют q подгрупп, обусловленных влиянием $k - 1$ фактора, и т. д. В ито-

¹ ГОСТ 27384—2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

² Выделяют также перекрестную и смешанные классификации дисперсионного анализа, при использовании которых наряду с оценкой влияния каждого фактора оценивают эффекты взаимодействия факторов [44]. В настоящем пособии эти классификации не рассматриваются.

ге получают $t \cdot q \cdot \dots \cdot l \cdot m$ частей и для каждой части выполняют по n измерений аналитического сигнала. Результаты измерений для двух- и трехфакторных экспериментов. располагают так, как показано в табл. 3.9 и 3.16 соответственно.

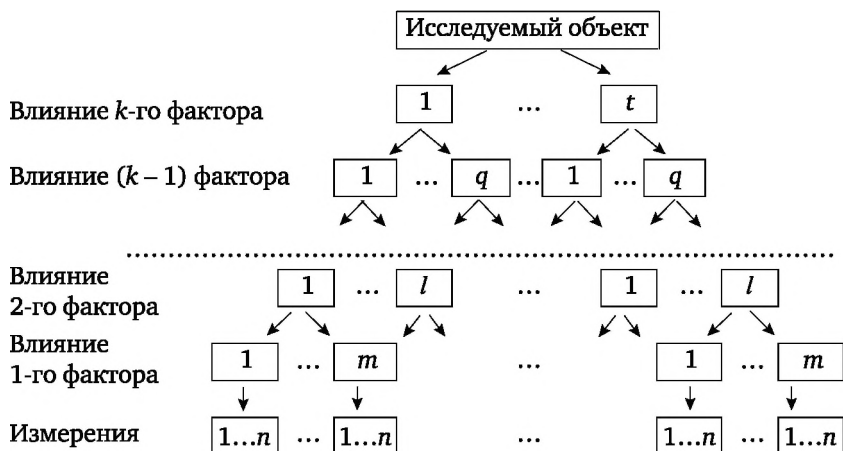


Рис. 3.4. Схема планирования многофакторного эксперимента

Параметры t, q, \dots, l, m являются числом повторений опытов на каждом этапе эксперимента, иначе их называют числом уровней (значений) факторов. Их выбор очень важен, так как от этого зависит качество получаемой информации, а также трудоемкость и длительность эксперимента. Следует отметить, что в приведенной на рис. 3.4 схеме и в рассмотренных выше примерах параметры q, \dots, l, m постоянны для всех уровней одного фактора, как и значение n , что существенно облегчает обработку результатов эксперимента, но в общем случае они могут быть и переменными [1, 44].

Если изучается влияние многих факторов на результат анализа, то количество повторений опытов можно свести к минимальному — двум. Однако с ростом числа факторов даже при минимальном числе повторных опытов объем измерений быстро увеличивается, поэтому более чем трехфакторный эксперимент нецелесообразно использовать из-за его неэффективности.

Рассмотрим несколько планов экспериментов для выявления погрешностей различных этапов КХА, включающего химическое разложение пробы и выделение аналита. Заметим, что в методике анализа следует выделить этапы, на которых допустимо проведение повторных опытов без нарушения процедуры анализа, регламентируемой НД на методику. Например, не следует делить на части осадок или раствор с осадком, полученные на промежуточной стадии анализа, так как это может привести к появлению дополнительных погрешностей в результатах КХА.

План однофакторного дисперсионного анализа для определения погрешностей титриметрического определения сульфат-иона в рассолах производства кальцинированной соды. Методика титриметрического определения иона SO_4^{2-} основана на осаждении его стандартным раствором BaCl_2 , избыток которого оттитровывают раствором ЭДТА в присутствии магниевого буферного раствора с использованием индикатора *кислотный хром темно-синий* [45]. Процедуру анализа можно разбить на два этапа, повторение которых не вносит дополнительных погрешностей в его результаты:

1) осаждение сульфат-иона в виде BaSO_4 при добавлении в рассол избыточного количества 0,1 н. раствора BaCl_2 ;

2) оттитровывание избытка BaCl_2 0,1 н. раствором ЭДТА.

Суммарную дисперсию (S_x^2) разлагают на составляющие:

$$S_x^2 = S_{\text{oc}}^2 + S_{\text{т}}^2,$$

где S_{oc} — стандартное отклонение, характеризующее нестабильность условий осаждения; $S_{\text{т}}$ — стандартное отклонение, характеризующее погрешность титрования.

Для разложения суммарной дисперсии на составляющие на первом этапе от пробы рассола в отдельные стаканы отбирают m аликвот объемом 5 см³; из каждой аликвоты в соответствии с НД на методику осаждают BaSO_4 , раствор с осадком переносят в мерную колбу объемом 250 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Таким образом получают m мерных колб, в которых находятся растворы с осадком. На втором этапе из каждой мерной колбы отфильтровывают n частей раствора в n сухих конических колб, из каждой конической колбы берут аликвоту объемом 50 см³, оттитровывают раствором ЭДТА и рассчитывают содержание сульфат-иона в рассоле. В итоге получают mn результатов анализа x_{ji} , которые располагают так, как показано в табл. 3.1, а обработку их осуществляют в соответствии с подп. 3.4.1. При таком планировании эксперимента m должно составлять 10—20, а n может изменяться соответственно от 4 до 2.

Следует отметить, что в этом эксперименте можно использовать пробы разных рассолов, тогда при небольших вариациях содержания сульфат-иона в пробах результаты эксперимента следует обрабатывать согласно примеру 3.2, а при широких вариациях — согласно примеру 3.3. По мере увеличения значения K можно уменьшать m и n : например, при $K = 10$ значения m и n можно взять равными 2—3.

План трехфакторного дисперсионного анализа для выделения погрешностей, вносимых в результаты гравиметрического определения фосфора в минеральных удобрениях на различных этапах КХА [45].

В методике можно выделить 4 этапа, которые можно повторить, не внося дополнительных погрешностей в результаты КХА:

1) отбор лабораторной пробы методом квартования массой ~100 г;

2) взятие аналитической навески массой ~2 г, разложение ее смесью минеральных кислот $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, количественное перенесение полученного раствора в мерную колбу объемом 250 см³, доведение до метки дистиллированной H_2O , фильтрование раствора;

3) отбор аликвоты фильтрата, которая по предварительным оценкам должна содержать 60—100 мг P_2O_5 (например, для суперфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эта аликвота составляет 9—15 см³), осаждение из нее фосфат-ионов магниальной смесью в виде магний-аммоний фосфата MgNH_4PO_4 , озоление осадка для образования пирофосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, прокаливание осадка до постоянной массы;

4) взвешивание осадка.

Суммарную дисперсию (S_x^2) можно разложить на составляющие:

$$S_x^2 = S_b^2 + S_{oc}^2 + S_p^2 + S_{оп}^2,$$

где S_b — стандартное отклонение, характеризующее погрешность взвешивания пирофосфата магния; S_{oc} — стандартное отклонение, характеризующее нестабильность условий осаждения; S_p — стандартное отклонение, характеризующее нестабильность условий растворения навески удобрения; $S_{оп}$ — стандартное отклонение, характеризующее погрешность отбора лабораторной пробы.

Для выделения указанных дисперсий от анализируемого материала отбирают t (текущий индекс q) лабораторных проб массой ~100 г, из каждой лабораторной пробы берут K (текущий индекс k) навесок массой ~2 г, каждую из которых растворяют в соответствии с НД и получают tK растворов. Из каждого полученного раствора берут m (текущий индекс j) одинаковых аликвот, из каждой аликвоты осаждают пирофосфат магния в соответствии с НД на методику и получают tKm осадков. Взвесив каждый осадок на аналитических весах n (текущий индекс i) раз, получают $tKmn$ результатов анализа (x_{qkji}), которые располагают так, как показано в табл. 3.16. Статистическую обработку их ведут в соответствии с подп. 3.4.3.

Число повторений опытов на каждом этапе следует выбирать из практических соображений, учитывая возможную величину погрешностей на каждом из них, расход реактивов, трудоемкость и т. д. Значение t следует брать не менее 5; число K можно принять равным 3—5, m — 3—5, n — 2—3.

Следует отметить, что согласно этой методике масса получаемого осадка пирофосфата магния должна быть не менее 0,10 г, тогда погрешность S_b взвешивания его на аналитических весах с точно-

стью до $\pm 0,0002$ г не должна превышать 0,2 %. Этой погрешностью можно пренебречь, а только определить стандартные отклонения S_{oc} , S_p и $S_{оп}$, т. е. перейти от трехфакторной схемы дисперсионного анализа к двухфакторной. В этом случае эксперимент проводят следующим образом: отбирают K лабораторных проб, из материала каждой из них берут m навесок для растворения. Из каждого раствора отбирают n аликвот, из которых получают осадок пирофосфата магния, взвешивают его *один раз*. Данные располагают так, как показано в табл. 3.9, и обрабатывают их в соответствии с подп. 3.4.2.

Задание. Решить задачи 3.1 и 3.2.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 3.1. При экологическом мониторинге оценивали погрешности отбора проб мхов, которые являются хорошими индикаторами загрязнения окружающей среды. С этой целью провели эксперимент, спланированный по двухфакторной схеме дисперсионного анализа. Пробы мхов отбирали на трех мониторинговых площадках: 1-я из них находилась в зоне интенсивного загрязнения выбросами автомобильного и железнодорожного транспорта; 2-я — вблизи завода по производству аккумуляторов; 3-я — в экологически чистой лесной зоне. На каждой мониторинговой площадке выбрали по 3 пробных площадки размером 2×2 м² на расстоянии 20—50 м друг от друга. Для отбора одной пробы на каждой пробной площадке выделяли по 3—5 квадратов размером $0,5 \times 0,5$ м², с каждого квадрата отбирали по 30—80 г мха (точечные пробы) и объединяли весь отобранный мох в одну пробу. Аналогично с этой площадки отбирали вторую пробу, но для отбора точечных проб выделяли другие квадраты.

Отобранные пробы мхов сушили на воздухе, сухой материал перебирали, отделяя посторонние растения и очищая, по возможности, от почвенной пыли. Для более полного удаления почвенной пыли мох промывали сначала проточной водой, а затем дистиллированной. Вымытый мох сушили в сушильном шкафу при температуре 70 °С и измельчали в лабораторной мельнице. Из измельченного материала готовили излучатели массой 2 г для определения элементов рентгенофлуоресцентным методом (РФА).

Каждую пробу проанализировали независимо 4 раза, определяя в ней содержания тяжелых металлов Mn, Fe, Zn и Pb и легких элементов Mg, Al, Si, P, S, K и Ca. Результаты РФА обрабатывали по схеме дисперсионного анализа с целью разложения суммарной погрешности эксперимента на составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_a^2 + V_{оп}^2 + V_{пл}^2,$$

где V_a — коэффициент вариации, характеризующий погрешность анализа; $V_{оп}$ — коэффициент вариации, характеризующий погрешность отбора проб с одной пробной площадки, т. е. расхождение средних результатов анализа двух проб, отобранных с одной площадки; $V_{пл}$ — коэффициент вариации, характеризующий погрешность отбора проб с разных пробных площадок, т. е. расхождение средних результатов анализа проб, отобранных с разных пробных площадок. Оценка различия средних содержаний элементов, полученных для разных мониторинговых площадок, не входила в задачу эксперимента.

В таблице приведены результаты определения магния в пробах мха. Вычислить значения составляющих суммарной погрешности. Сопоставить погрешности отбора и анализа проб.

Мониторинговая площадка	Пробная площадка	Проба	Результаты единичных определений содержания Mg, мас. %			
			1	2	3	4
1	1	1	0,40	0,36	0,39	0,40
		2	0,40	0,40	0,42	0,42
	2	1	0,44	0,44	0,46	0,47
		2	0,43	0,44	0,42	0,44
	3	1	0,33	0,33	0,34	0,34
		2	0,37	0,37	0,36	0,36
2	1	1	1,23	1,22	1,34	1,35
		2	1,07	1,07	1,09	1,10
	2	1	0,99	0,99	0,89	0,90
		2	0,85	0,85	0,90	0,88
	3	1	0,91	0,93	0,98	0,98
		2	1,02	1,00	1,02	1,03
3	1	1	0,61	0,61	0,60	0,60
		2	0,55	0,56	0,49	0,50
	2	1	0,62	0,62	0,58	0,59
		2	0,46	0,45	0,43	0,44
	3	1	0,46	0,47	0,48	0,47
		2	0,52	0,53	0,53	0,54

Задача 3.2. При разработке методики рентгенофлуоресцентного определения толщины оловянного покрытия жести использовали трехфакторный дисперсионный анализ с построением плана по иерархической классификации. Цель эксперимента — оценка однородности покрытия листов жести оловом и выбор оптималь-

ных условий измерения аналитического сигнала, которым являлась интенсивность $K\alpha$ -линии рентгеновского спектра олова. Факторами служили однозначность установки излучателя в спектрометр (фактор 1), различие толщины оловянного покрытия разных сторон жести (фактор 2) и равномерность двухстороннего распределения олова по листу жести (фактор 3).

Эксперимент проводили следующим образом: из одного листа жести вырезали 8 ($t = 8$) образцов-излучателей (диски диаметром 4 см) и от каждого диска с двух сторон ($K = 2$) регистрировали интенсивность $K\alpha$ -линии олова при двукратной ($m = 2$) независимой установке диска в спектрометр. При одной установке аналитический сигнал измеряли дважды ($n = 2$). Таким образом суммарную погрешность эксперимента $(S_{\Sigma})^2$ разлагали на следующие составляющие:

$$S_{\Sigma}^2 = S_{\text{изм}}^2 + S_{\text{уст}}^2 + S_{\text{стор}}^2 + S_{\text{лист}}^2,$$

где $S_{\text{изм}}^2$ — дисперсия, характеризующая различие результатов измерений аналитического сигнала при одной установке излучателя в спектрометр, она зависит в основном от стабильности работы аппаратуры; $S_{\text{уст}}^2$ — дисперсия, характеризующая неоднозначность установки излучателя в спектрометр; $S_{\text{стор}}^2$ — дисперсия, определяющая различие толщины оловянного покрытия разных сторон жести; $S_{\text{лист}}^2$ — дисперсия, характеризующая равномерность двухстороннего распределения олова по листу жести.

В таблице приведены результаты эксперимента для листа жести с номинальной толщиной оловянного покрытия 0,8 мкм. Определить составляющие суммарной дисперсии, рассчитать стандартные отклонения S_{Σ} , $S_{\text{изм}}$, $S_{\text{уст}}$, $S_{\text{стор}}$ и $S_{\text{лист}}$ и соответствующие коэффициенты вариации в процентах: V_{Σ} , $V_{\text{изм}}$, $V_{\text{уст}}$, $V_{\text{стор}}$ и $V_{\text{лист}}$.

Образец	Сторона	Установка	Измерения, отн. ед.		Образец	Сторона	Установка	Измерения, отн. ед.	
			X_{qkj1}	X_{qkj2}				X_{qkj1}	X_{qkj2}
1	1	1	1	1	5	1	1	0,78	0,78
		2	1	1			2	0,76	0,77
	2	1	0,97	0,96		2	1	0,81	0,81
		2	1,02	1,04			2	0,81	0,80
2	1	1	0,88	0,88	6	1	1	1,13	1,14
		2	0,87	0,87			2	1,14	1,15
	2	1	0,72	0,74		2	1	1,23	1,23
		2	0,79	0,79			2	1,27	1,26

Образец	Сторона	Установка	Измерения, отн. ед.		Образец	Сторона	Установка	Измерения, отн. ед.	
			X_{qkj1}	X_{qkj2}				X_{qkj1}	X_{qkj2}
3	1	1	0,80	0,80	7	1	1	0,89	0,89
		2	0,78	0,77			2	0,89	0,87
	2	1	0,82	0,83		2	1	0,80	0,80
		2	0,82	0,83			2	0,81	0,82
4	1	1	0,82	0,80	8	1	1	0,97	0,97
		2	0,80	0,80			2	0,93	0,96
	2	1	0,86	0,85		2	1	0,97	0,95
		2	0,88	0,87			2	0,95	0,95

Определить дисперсию, характеризующую методическую погрешность РФА:

$$V_{\text{мет}}^2 = V_{\text{изм}}^2 + V_{\text{уст}}^2.$$

Вычислить коэффициент вариации $V_{\text{мет}}$ и сделать вывод, удовлетворяет или не удовлетворяет установленная методическая погрешность техническим требованиям, согласно которым допустимая погрешность $V_{\text{доп}}$ измерений толщины покрытия должна быть равна $V_{\text{доп}} = 2,0 \%$. Рассчитать методические погрешности для двух вариантов:

- 1) $V_{\text{мет}1}$ при однократной установке излучателя в спектрометр и четырехкратном измерении аналитического сигнала;
- 2) $V_{\text{мет}2}$ при четырехкратной установке излучателя в спектрометр и однократном измерении аналитического сигнала.

Выбрать оптимальный вариант условий измерения аналитических сигналов, учитывая, что временные затраты на реализацию указанных вариантов не превышают 8 мин и различаются несущественно.

Вопросы и задания к теме 3

1. Как оценивают погрешность результата косвенного измерения случайной величины Z , которая является функцией независимых переменных $Z = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k)$, если известны погрешности прямых измерений x_i ?
2. Обоснуйте следствия из закона накопления погрешностей.
3. Как суммируются неисключенные систематические погрешности? Как вычисляются границы суммарной систематической погрешности?
4. Как суммируются неисключенные систематические и случайные погрешности измерений?

5. Назовите основные условия и этапы проведения дисперсионного анализа.

6. Предложите план эксперимента для оценивания однородности материала проб контролируемого объекта, когда масса лабораторной пробы ограничена.

7. Предложите план эксперимента для определения погрешности отбора проб листьев березы при определении в них тяжелых металлов.

8. Предложите свой план двухфакторного эксперимента.

9. Опишите иерархическую схему планирования трехфакторного эксперимента.

Тема 4

СТАТИСТИКА ЛИНЕЙНЫХ СВЯЗЕЙ

4.1. Корреляционный анализ

При проведении исследований нередко возникает необходимость оценить наличие линейной зависимости между двумя случайными величинами X и Y . Например, при изучении зависимости степени загрязнения почв от расстояния между точкой отбора и источником загрязнения, выявлении связи между содержанием металлов в почве и растениях, произрастающих на ней, или зависимости систематической погрешности результата анализа пробы от содержания в ней какого-либо сопутствующего компонента и т. д.

Рассмотрим две группы реализаций случайных величин X и Y : $x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_m$ и $y_1, y_2, \dots, y_j, \dots, y_m$. Принимаем, что обе группы наблюдений подчиняются нормальному закону распределения. Для оценки наличия линейной зависимости между X и Y рассчитываем коэффициент корреляции r_{xy} [1]:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})(y_j - \bar{y})}{\sqrt{\left(\sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^2\right) \cdot \left(\sum_{j=1}^m (y_j - \bar{y})^2\right)}}, \quad (4.1)$$

где \bar{x} и \bar{y} — среднее значение для выборки случайной величины, соответственно, X и Y . Выражение (4.1) можно представить в другой записи:

$$r_{xy} = \frac{m \sum_{j=1}^m x_j y_j - \left(\sum_{j=1}^m x_j\right) \left(\sum_{j=1}^m y_j\right)}{\sqrt{\left(m \sum_{j=1}^m x_j^2 - \left(\sum_{j=1}^m x_j\right)^2\right) \cdot \left(m \sum_{j=1}^m y_j^2 - \left(\sum_{j=1}^m y_j\right)^2\right)}}. \quad (4.1, a)$$

Коэффициент корреляции изменяется в пределах $-1 \leq r_{xy} \leq 1$. При $r_{xy} = 1$ наблюдается строгая прямая линейная связь между величинами X и Y : с ростом величины X растет величина Y . При $r_{xy} = -1$ имеет место строгая обратная линейная связь: с ростом одной величины другая уменьшается. При $r_{xy} = 0$ между переменными X и Y не существует линейной связи. Если коэффициент корреляции прини-

мает значение $0 < |r_{xy}| < 1$, то необходимо оценить его значимость. Для этого абсолютное значение r_{xy} , рассчитанное по формуле (4.1), сравнивают с табличным значением, найденным для уровня значимости α и числа степеней свободы $f = m - 2$ (табл. 10 Приложения). При $|r_{xy}| > r_{xy}(\alpha, f)$ принимают гипотезу о том, что между X и Y существует линейная связь; при $|r_{xy}| < r_{xy}(\alpha, f)$ принимают, что между X и Y линейная связь отсутствует, но нелинейная может существовать. В этом случае значение r_{xy} служит мерой точности аппроксимации криволинейной зависимости линейной:

$$Y = a + bX, \quad (4.2)$$

где a и b — параметры уравнения прямой (рис. 4.1).

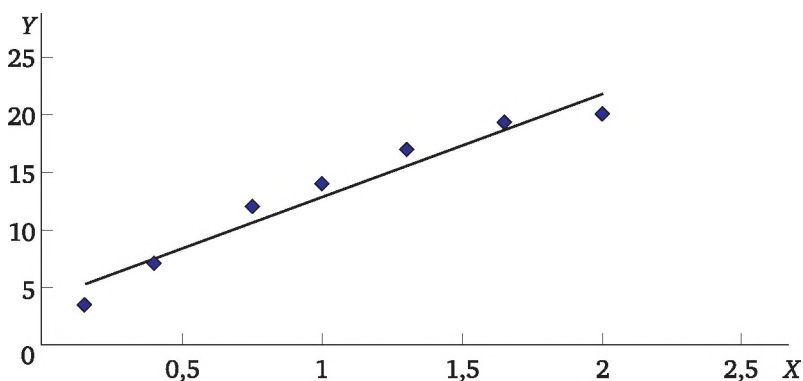


Рис. 4.1. Аппроксимация нелинейной зависимости между X и Y линейной зависимостью

Оценка коэффициента r_{xy} носит формализованный характер. Совершенно различные множества случайных величин X и Y могут характеризоваться одинаковым значением r_{xy} . Чтобы установить их отличие, нужно рассчитать параметры уравнения (4.2), остаточную дисперсию, характеризующую рассеяние экспериментальных точек относительно прямой (4.2). Расчет значений r_{xy} без предварительного критического изучения числового материала может привести к неверным выводам.

Следует отметить, что мерой линейной и нелинейной связи переменных X и Y служит множественный коэффициент детерминации R^2 [46]:

$$R^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (\hat{y}_j - \bar{y})^2}{\sum_{j=1}^m (y_j - \bar{y})^2}, \quad (4.3)$$

где \hat{y}_j — j -е значение случайной величины Y , рассчитанное с помощью установленной зависимости между переменными X и Y , например, по уравнению (4.2) в случае линейной связи. Значение R^2 изменяется от 0 до 1: если $R^2 = 0$, то между переменными X и Y нет связи; равенство $R^2 = 1$ означает тесную связь между переменными, но это идеальный случай, на практике он никогда не реализуется из-за погрешностей эксперимента.

Корень квадратный из множественного коэффициента детерминации $R = \sqrt{R^2}$ называется множественным коэффициентом корреляции [46]. Значение R варьирует от 0 до 1, по существу, R — это коэффициент корреляции между измеренными (y_i) и рассчитанными (\hat{y}) значениями Y , т. е. $R = r_{y\hat{y}}$. Если зависимость линейная, то $R = r_{xy}$.

Пример 4.1

При производстве глинозема используют каменный уголь в качестве топлива для печей спекания и восстановителя при получении глинозема из высокожелезистых бокситовых шламов. При этом количество угля, добавляемого в шихту спекания, зависит от его качества. Для оценки качества угля как вспомогательного материала в глиноземном производстве требуется определять его теплотворную способность Q и зольность A , а также содержание в нем углерода и оксидов Al, Si, Ca. Содержание последних четырех компонентов с помощью рентгенофлуоресцентного метода можно определить в течение 30 мин и даже быстрее, включая подготовку излучателя. На определение зольности A требуется более часа, что существенно снижает эффективность контроля технологического процесса. Поэтому необходимо было изыскать возможность экспрессного определения первых двух указанных характеристик с помощью рентгенофлуоресцентного прибора.

Согласно теоретическим представлениям о взаимодействии рентгеновского излучения с веществом интенсивность рассеянного образцом первичного излучения I_σ должна зависеть от содержания золы A в угле. Для экспериментальной проверки существования зависимости $I_\sigma = f(A)$ была отобрана группа проб угля ($m = 30$), в которых значение A установили гравиметрическим методом. Для этих проб на спектрометре Simultix-6 измеряли интенсивность когерентно $I_{\text{кг}}$ и некогерентно $I_{\text{нкг}}$ рассеянного пробами первичного излучения RhK α -линии ($\lambda = 0,06$ нм) (табл. 4.1). По формуле (4.1) рассчитали коэффициенты корреляции между зольностью угля A и величинами $I_{\text{кг}}$, $I_{\text{нкг}}$ и $\eta = I_{\text{нкг}}/I_{\text{кг}}$:

$$r_{xy}^{\text{кг}} = \frac{-118,63}{\sqrt{886,79 \cdot 70,74}} = \frac{-118,63}{250,46} = -0,474;$$

$$r_{xy}^{\text{нкг}} = \frac{-442,94}{\sqrt{886,79 \cdot 594,97}} = -0,610;$$

$$r_{xy}^{\eta} = \frac{-7,504}{\sqrt{886,79 \cdot 0,099}} = -0,801.$$

Табличное значение $r_{xy}(0,05, 28) = 0,362$ меньше абсолютных значений всех найденных коэффициентов корреляции, следовательно, принять

нуль-гипотезу об отсутствии линейной связи между зольностью угля и рассматриваемыми аналитическими параметрами нельзя. При сопоставлении экспериментальных значений $|r_{xy}|$ с табличным $r_{xy}(0,01, 28) = 0,468$ установили наличие зависимости интенсивности рассеянного излучения от содержания золы в угле. Отрицательные значения r_{xy} указывают на то, что с ростом содержания золы A в угле величины $I_{\text{кг}}$, $I_{\text{нкг}}$ и η уменьшаются (рис. 4.2).

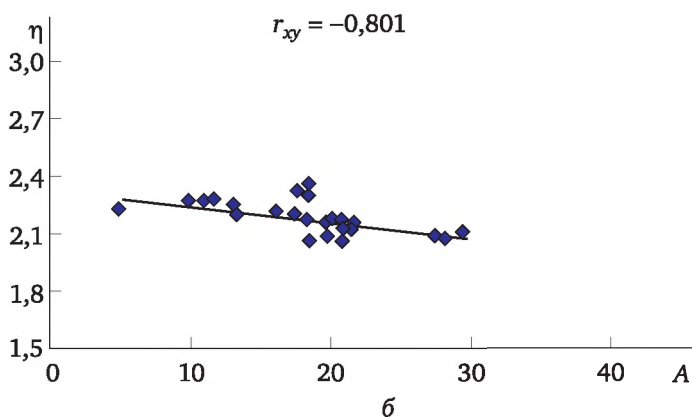
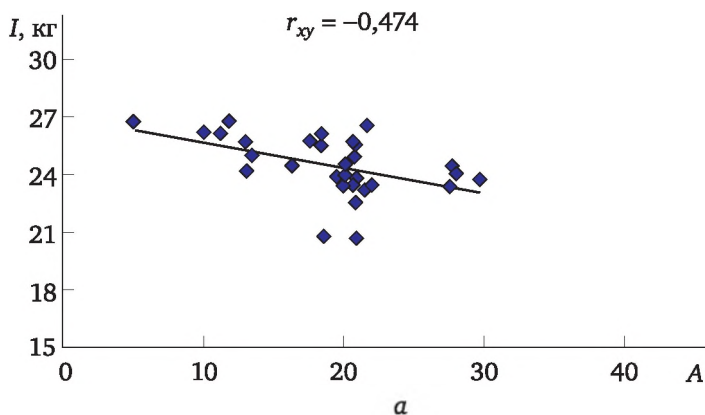


Рис. 4.2. Зависимости $I_{\text{кг}}$ (а) и η (б) от зольности угля A

Наибольшее по модулю значение коэффициента корреляции получено для зависимости $\eta = f(A)$, для которой разброс точек вокруг прямой существенно меньше, чем для других зависимостей (рис. 4.2). Зависимости $A = f(I_{\text{кг}})$ и $A = f(I_{\text{нкг}})$ нарушаются из-за влияния толщины образца (массы излучателя) на интенсивность I_0 , так как уголь слабо поглощает излучение RhK α -линии, поэтому образец является ненасыщенным. Вследствие близости длин волн $\lambda_{\text{кг}}$ и $\lambda_{\text{нкг}}$, эффект ненасыщенности для этих линий примерно одинаков, поэтому отношение $\eta = I_{\text{нкг}}/I_{\text{кг}}$ практически не зависит от массы излучателя.

Таблица 4.1

Оценка корреляции между зольностью угля и различными параметрами

№ пробы	$A = X$		$I_{\text{кт}} = Y$			$I_{\text{нкт}} = Y$			$\eta = I_{\text{нкт}}/I_{\text{кт}} = Y$		
	x_j	Δx_j	y_j	Δy_j	$\Delta x_j \cdot \Delta y_j$	y_j	Δy_j	$\Delta x_j \cdot \Delta y_j$	y_j	Δy_j	$\Delta x_j \cdot \Delta y_j$
1	13,3	-5,6	25,1	0,5	-2,8	55,6	2,3	-12,88	2,21	0,04	-0,224
2	13,0	-5,9	25,5	0,9	-5,31	57,0	3,7	-21,83	2,24	0,07	-0,413
3	10,0	-8,9	26,3	1,7	-15,13	59,6	6,3	-56,07	2,27	0,10	-0,890
4	5,0	-13,9	26,8	2,2	-30,58	59,9	6,6	-91,74	2,24	0,07	-0,973
5	16,2	-2,7	24,7	0,1	-0,27	54,9	1,6	-4,32	2,22	0,05	-0,135
6	11,7	-7,2	26,9	2,3	-16,56	60,5	7,2	-51,84	2,25	0,08	-0,576
7	13,1	-5,8	24,3	-0,3	1,74	53,9	0,6	-3,48	2,22	0,05	-0,290
8	11,2	-7,7	26,3	1,7	-13,09	59,2	5,9	-45,43	2,25	0,08	-0,616
9	20,0	1,1	24,1	-0,5	-0,55	52,7	-0,6	-0,66	2,19	0,02	0,022
10	20,6	1,7	25,7	1,1	1,87	55,6	2,3	3,91	2,17	0	0
11	27,7	8,8	24,5	-0,1	-0,88	51,5	-1,8	-15,84	2,10	-0,07	-0,616
12	19,9	1,0	23,7	-0,9	-0,9	49,9	-3,4	-3,40	2,11	-0,06	-0,060
13	27,5	8,6	23,4	-1,2	-10,32	48,9	-4,4	-37,84	2,09	-0,08	-0,688
14	28,1	9,2	24,3	-0,3	-2,76	50,7	-2,6	-23,92	2,09	-0,08	-0,736
15	20,5	1,6	25,9	1,3	2,08	56,3	3,0	4,80	2,17	0	0
16	18,3	-0,6	25,7	1,1	-0,66	56,0	2,7	-1,62	2,18	0,01	-0,006
17	18,3	-0,6	26,2	1,6	-0,96	57,4	4,1	-2,46	2,19	0,02	-0,012
18	29,5	10,6	23,8	-0,8	-8,48	49,9	-3,4	-36,04	2,10	-0,07	-0,742
19	21,5	2,6	26,6	2,0	5,20	57,7	4,4	11,44	2,17	0	0
20	17,5	-1,4	25,9	1,3	-1,82	55,9	2,6	-3,64	2,20	0,03	-0,042
21	20,8	1,9	22,6	-2	-3,80	48,2	-5,1	-9,69	2,13	-0,04	-0,076
22	20,6	1,7	24,9	0,3	0,51	54,2	0,9	1,53	2,18	0,01	0,017
23	20,4	1,5	23,6	-1	-1,50	51,0	-2,3	-3,45	2,16	-0,01	-0,015
24	18,6	-0,3	20,8	-3,8	1,14	42,9	-10,4	3,12	2,06	-0,11	0,033
25	21,3	2,4	23,4	-1,2	-2,88	49,8	-3,5	-8,40	2,13	-0,04	-0,096
26	20,6	1,7	23,8	-0,8	-1,36	50,9	-2,4	-4,08	2,14	-0,03	-0,051
27	20,8	1,9	20,7	-3,9	-7,41	42,4	-10,9	-20,71	2,05	-0,12	-0,228
28	21,7	2,8	23,6	-1,0	-2,8	50,6	-2,7	-7,56	2,14	-0,03	-0,084
29	20,0	1,1	24,6	0	0	53,3	0	0	2,17	0	0
30	19,6	0,7	24,1	-0,5	-0,35	52,1	-1,2	-0,84	2,16	-0,01	-0,007

№ пробы	A = X		I _{кг} = Y			I _{нкг} = Y			η = I _{нкг} /I _{кг} = Y		
	x _j	Δx _j	y _j	Δy _j	Δx _j ·Δy _j	y _j	Δy _j	Δx _j ·Δy _j	y _j	Δy _j	Δx _j ·Δy _j
сред- нее	18,9		24,6			53,3			2,17		
суммы	Σ(Δx _j) ² = 886,79		Σ(Δy _j) ² = 70,74		-118,63	Σ(Δy _j) ² = 594,97		-442,94	Σ(Δy _j) ² = 0,0990		-7,504

Примечание. Δx_j = x_j - \bar{x} ; Δy_j = y_j - \bar{y} .

Несмотря на то, что при использовании η в качестве аналитического сигнала чувствительность Δη/ΔA меньше, чем в двух других случаях (ΔI_{кг}/ΔA и ΔI_{нкг}/ΔA), для определения зольности угля была выбрана зависимость A = f(η).

4.2. Определение параметров прямой линии

Если установлено наличие линейной зависимости между величинами X и Y, у исследователя возникает естественное стремление представить ее аналитически, т. е. определить численные значения параметров a и b уравнения (4.2).

Особенность определения этих параметров состоит в том, что наличие случайных погрешностей измерения (или, как говорят, наличие «шума» в эксперименте) делает невозможным подбор такой формулы, которая бы точно описала все опытные данные. Иными словами, график искомой функции не проходит через все экспериментальные точки, но должен по возможности сглаживать влияние «шума». Эффект сглаживания «шума» возрастает с увеличением числа экспериментальных данных.

Если значения случайной величины X (x₁, x₂, ..., x_m) точно фиксируются, а все измерения случайной величины Y (y₁, y₂, ..., y_m) выполняются с одинаковой точностью, то оценки параметров a и b определяются из условия, что сумма квадратов отклонений экспериментальных значений y_j от рассчитанных по формуле (4.2) принимает наименьшее значение. Отсюда и название метода расчета — метод наименьших квадратов (МНК). Значения параметров a и b равны [1]:

$$b = \frac{m \sum_{j=1}^m x_j y_j - \sum_{j=1}^m x_j \sum_{j=1}^m y_j}{m \sum_{j=1}^m x_j^2 - (\sum_{j=1}^m x_j)^2} = \frac{\sum_{j=1}^m [(x_j - \bar{x})(y_j - \bar{y})]}{\sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^2}; \quad (4.4)$$

$$a = \frac{\sum_{j=1}^m y_j \sum_{j=1}^m x_j^2 - \sum_{j=1}^m x_j \sum_{j=1}^m x_j y_j}{m \sum_{j=1}^m x_j^2 - \left(\sum_{j=1}^m x_j\right)^2} = \bar{y} - b\bar{x}. \quad (4.5)$$

Параметры a и b называют коэффициентами регрессии, а уравнение (4.2) — уравнением регрессии.

Рассеяние экспериментальных результатов y_j относительно прямой (4.2) характеризуется дисперсией S_0^2 , которую можно определить из выражения:

$$S_0^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (y_j - \hat{y}_j)^2}{m - 2}, \quad (4.6)$$

где \hat{y}_j — значение функции, рассчитанное по формуле (4.2) для аргумента x_j . В зависимости от того, какими формулами пользовались при расчете a и b , дисперсию S_0^2 удобнее вычислять по формулам

$$S_0^2 = \frac{1}{m - 2} \left[\sum_{j=1}^m y_j^2 - \frac{\left(\sum_{j=1}^m y_j\right)^2}{m} - \frac{\left(m \sum_{j=1}^m x_j y_j - \sum_{j=1}^m x_j \sum_{j=1}^m y_j\right)^2}{m \left(m \sum_{j=1}^m x_j^2 - \left(\sum_{j=1}^m x_j\right)^2\right)} \right] \quad (4.6, a)$$

или

$$S_0^2 = \frac{1}{m - 2} \left[\sum_{j=1}^m (y_j - \bar{y})^2 - \frac{\left(\sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})(y_j - \bar{y})\right)^2}{\sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^2} \right], \quad (4.6, б)$$

которые эквивалентны формуле (4.6). Дисперсия S_0^2 называется остаточной дисперсией.

При известном значении S_0^2 можно рассчитать дисперсии S_a^2 и S_b^2 , характеризующие погрешность определения соответственно параметров a и b :

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 \sum_{j=1}^m x_j^2}{m \sum_{j=1}^m x_j^2 - \left(\sum_{j=1}^m x_j\right)^2} = \frac{1}{m} \cdot \frac{S_0^2 \sum_{j=1}^m x_j^2}{\sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^2}; \quad (4.7)$$

$$S_b^2 = \frac{m S_0^2}{m \sum_{j=1}^m x_j^2 - \left(\sum_{j=1}^m x_j\right)^2} = \frac{S_0^2}{\sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^2}. \quad (4.8)$$

Доверительные интервалы для значений коэффициентов a и b вычисляют по формулам:

$$\Delta a = t(\alpha, f = m - 2) S_a, \quad (4.9)$$

$$\Delta b = t(\alpha, f = m - 2) S_b, \quad (4.10)$$

которые позволяют установить число значащих цифр в найденных значениях a и b и оценить их значимость. При $|a| \leq \Delta a$ считают a равным нулю, и уравнение (4.2) принимает вид:

$$Y = bX, \quad (4.11)$$

т. е. график проходит через начало координат.

При $|b| \leq \Delta b$ линейная связь между случайными величинами X и Y отсутствует. Если по формуле (4.1) установили наличие линейной связи между случайными величинами X и Y , а затем получили $|b| \leq \Delta b$, то следует искать ошибку в расчетах.

Из формул (4.7) и (4.8) следует, что точность определения параметров a и b увеличивается с увеличением размаха варьирования используемых значений x_j . Этот факт нужно учитывать при проведении корреляционного анализа: следует стремиться выбрать такие реализации случайных величин, чтобы по возможности размах варьирования значений X был больше. Например, при контроле стабильно работающего технологического процесса для определения градуировочной функции следует отбирать пробы, когда имеет место нарушение технологического режима, чтобы в дальнейшем использовать их в качестве градуировочных образцов.

Пример 4.2

Установить градуировочную функцию для определения зольности угля A с использованием лучшего аналитического сигнала $\eta = I_{\text{нкг}}/I_{\text{кг}}$ (табл. 4.1).

Для расчета коэффициентов регрессии с использованием всех данных, приведенных в табл. 4.1 ($m = 30$), находят вспомогательные суммы:

$$\sum_{j=1}^{m=30} (x_j - \bar{x})^2 = 886,79; \quad \sum_{j=1}^{m=30} (y_j - \bar{y})^2 = 0,0990;$$

$$\sum_{j=1}^{m=30} (x_j - \bar{x})(y_j - \bar{y}) = -7,504; \quad \sum_{j=1}^{m=30} x_j^2 = 11614,43.$$

Коэффициенты регрессии равны:

$$b = \frac{-7,504}{886,79} = -0,00846;$$

$$a = 2,17 + 0,00846 \cdot 18,9 = 2,17 + 0,160 = 2,330.$$

Рассчитывают дисперсии S_0^2 , S_a^2 и S_b^2 :

$$S_0^2 = \frac{1}{30-2} \left[0,0990 - \frac{(-7,504)^2}{886,79} \right] = \frac{1}{28} (0,0990 - 0,0635) = 0,001268;$$

$$S_a^2 = \frac{1}{30} \frac{0,001268 \cdot 11614,43}{886,79} = 0,00055; S_a = 0,0235;$$

$$S_b^2 = \frac{0,001268}{886,79} = 0,00000143; S_b = 0,00120.$$

Доверительные интервалы коэффициентов составляют:

$$\Delta a = t(0,05, 28) \cdot S_a = 2,05 \cdot 0,0235 = 0,0482 \approx 0,05;$$

$$\Delta b = t(0,05, 28) \cdot S_b = 2,05 \cdot 0,00120 = 0,00246 \approx 0,0025.$$

Оценивают значимость коэффициентов регрессии:

$$a = 2,33 > \Delta a = 0,05; |b| = 0,0085 > \Delta b = 0,0025.$$

Коэффициенты значимы, но точность определения их невысока, несмотря на большое число реализаций случайных величин:

$$A = (2,33 \pm 0,05) - (0,0085 \pm 0,0025)\eta.$$

Погрешность определения коэффициента b не обеспечивает требуемой точности результатов измерения зольности угля A . Следовательно, нужны дополнительные исследования по изучению источников погрешности и изысканию путей их устранения или учета. Возможно, большой разброс точек вокруг градуировочной прямой (см. рис. 4.2, б) обусловлен, во-первых, слабой зависимостью величины η от A , во-вторых, влиянием на нее химического состава золы.

4.3. Проверка гипотезы линейности

При проведении корреляционного анализа даже при существующей строго линейной зависимости между случайными величинами X и Y , как правило, получаем значение $|r_{xy}|$ отличное от 1, что обусловлено погрешностями в измерении величины Y , так как обычно предполагается, что значения случайной величины X фиксируются точно. Мерой рассеяния экспериментальных точек вокруг теоретической прямой (4.2) является остаточная дисперсия S_0^2 , которая рассчитывается по формуле (4.6) и представляет сумму дисперсий воспроизводимости (S_B^2) измерений величины Y и неадекватности ($S_{\text{неад}}^2$) описания зависимости $Y = f(X)$ прямой линией. Поэтому при проверке гипотезы линейности каждый j -й опыт по измерению величины y_j следует повторять n раз и рассчитывать значение S_B^2 по формуле (2.28). В соответствии с изложенным выше можно записать:

$$S_0^2 = S_B^2 / n + S_{\text{неад}}^2. \quad (4.12)$$

Гипотезу линейности зависимости $Y = f(X)$ проверяют путем сравнения по F -критерию дисперсий S_0^2 и S_B^2 / n :

$$F = \frac{S_0^2}{S_B^2 / n} = \frac{nS_0^2}{S_B^2}. \quad (4.13)$$

Значение F сопоставляют с табличным $F(\alpha, f_1 = m - 2, f_2 = m(n - 1))$. Если $F < F(\alpha, f_1, f_2)$, то дисперсия $S_{\text{неад}}^2$ незначима, остаточная дисперсия определяется в основном воспроизводимостью измерений Y , поэтому зависимость $Y = f(X)$ можно считать строго линейной, по крайней мере, на фоне случайной погрешности измерения Y . При $F > F(\alpha, f_1, f_2)$ дисперсия $S_{\text{неад}}^2$ значима: модель (4.2) неадекватно описывает зависимость $Y = f(X)$.

Неадекватность модели может быть обусловлена различными факторами. В некоторых случаях характер расположения точек на графике указывает на то, что зависимость $Y = f(X)$ можно аппроксимировать нелинейными функциями. Нередко в аналитической практике нарушение линейности связано с тем, что точки почти симметрично рассеяны вокруг теоретической прямой, но дисперсия S_0^2 , характеризующая это рассеяние, больше S_B^2 / n . Измеренные от таких образцов значения y_{ji} , кроме погрешности воспроизводимости (S_B), отягчены случайными методическими погрешностями, обусловленными неполным учетом межэлементных взаимодействий и других факторов, влияющих на аналитический сигнал, например, неточностью значений x_j . Наличие таких отклонений является следствием недоработки методики, поэтому нужны дополнительные исследования, чтобы их выявить и устранить.

Пример 4.3

В основу методики рентгенофлуоресцентного определения Nb (в пересчете на Nb_2O_5) в продуктах обогащения редкометальных руд положен способ внутреннего стандарта с использованием в качестве элемента сравнения Mo. Молибден вводили в пробу, разбавляя ее в отношении 1:1 (по массе) буфером, содержащим 2 % Mo. Чтобы надежнее найти коэффициенты a и b градуировочной зависимости, в разные дни трижды регистрировали относительные интенсивности I_{Nb} и I_{Mo} $K\alpha$ -линий Nb и Mo для каждого из 9 градуировочных образцов (ГО). Содержания Nb_2O_5 (x_j , %) в ГО и результаты измерения аналитического сигнала $Y = I_{\text{Nb}}/I_{\text{Mo}}$ приведены в табл. 4.2. Рассчитать коэффициенты прямолинейной градуировочной функции, оценить их значимость, проверить гипотезу строгой линейности функции.

Для решения поставленной задачи определяют вспомогательные суммы (табл. 4.2), вычисляют коэффициенты градуировочной функции a и b , дисперсию S_0^2 :

$$b = \frac{46,1661}{420,0033} = 0,1099;$$

$$a = 0,726 - 0,1099 \cdot 6,48 = 0,0138;$$

$$S_b^2 = \frac{1}{7} \left(5,2034 - \frac{46,1661^2}{420,0033} \right) = 184,14 \cdot 10^{-4}.$$

Таблица 4.2

Исходные данные для определения градуировочной функции

№ ГО	x_j , %	$\Delta x_j = x_j - \bar{x}$	Аналитический параметр				$\Delta y_j = y_j - \bar{y}$	$\Delta x_j \Delta y_j$	x_j^2
			y_{j1}	y_{j2}	y_{j3}	\bar{y}_j			
1	0,15	-6,33	0,0162	0,0156	0,017	0,0163	-0,7097	4,4924	0,0225
2	0,36	-6,12	0,041	0,045	0,043	0,043	-0,683	4,1800	0,1296
3	0,52	-5,96	0,062	0,060	0,063	0,062	-0,664	3,9574	0,2704
4	0,96	-5,52	0,112	0,114	0,113	0,113	-0,613	3,3838	0,9216
5	3,86	-2,62	0,452	0,458	0,466	0,459	-0,267	0,6995	14,8996
6	7,06	0,58	0,846	0,850	0,846	0,847	0,121	0,0702	49,8436
7	10,0	3,52	1,180	1,185	1,176	1,180	0,454	1,5981	100,00
8	16,1	9,62	1,46	1,49	1,52	1,49	0,764	7,3497	259,21
9	19,3	12,82	2,31	2,38	2,27	2,32	1,594	20,4351	372,49

Примечание.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^m x_j}{m} = 6,48; \bar{y} = \frac{\sum_{j=1}^m \bar{y}_j}{m} = 0,726; \sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})(\bar{y}_j - \bar{y}) = 46,1661;$$

$$\sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^2 = 420,0033; \sum_{j=1}^m (\bar{y}_j - \bar{y})^2 = 5,2034; \sum_{j=1}^m x_j^2 = 797,7873.$$

Находят дисперсии S_a^2 и S_b^2 и стандартные отклонения S_a и S_b :

$$S_a^2 = \frac{1}{9} \cdot \frac{0,018414 \cdot 797,7873}{420,0033} = 38,86 \cdot 10^{-4}, S_a = 0,0623;$$

$$S_b^2 = \frac{0,018414}{420,0033} = 0,4384 \cdot 10^{-4}, S_b = 0,0066.$$

Рассчитывают доверительные интервалы коэффициентов:

$$\Delta a = t(0,05, 7) \cdot S_a = 2,36 \cdot 0,0623 = 0,147 \approx 0,15;$$

$$\Delta b = t(0,05, 7) \cdot S_b = 2,36 \cdot 0,0066 = 0,0156 \approx 0,016.$$

Оценивают значимость коэффициентов:

$|b| = 0,110 > \Delta b = 0,016$ — коэффициент значим;

$|a| = 0,014 < \Delta a = 0,15$ — коэффициент незначим.

Следовательно, градуировочный график проходит через начало координат; уравнение имеет вид:

$$Y = (0,110 \pm 0,016)X. \quad (4.14, a)$$

Проверяют гипотезу строгой линейности функции зависимости аналитического параметра $Y = I_{Nb}/I_{Mo}$ способа внутреннего стандарта от кон-

центрации Nb_2O_5 в образце, опираясь на данные табл. 4.2. Для этого необходимо оценить только дисперсию (S_y^2) воспроизводимости измерения y_{ji} , так как остаточная дисперсия S_0^2 уже оценена.

При столь широком диапазоне изменения \bar{y}_j (почти в 150 раз) можно ожидать, что дисперсии S_j^2 (табл. 4.3), характеризующие воспроизводимость измерения значений y_{ji} для каждого образца, будут неоднородны. Действительно, сравнение их по критерию Кохрена подтвердило это:

$$G = \frac{3100 \cdot 10^{-6}}{4083 \cdot 10^{-6}} = 0,7592 > G(0,01, 2, 9) = 0,5727.$$

Таблица 4.3

Расчет оценки воспроизводимости измерения аналитического сигнала

№ ГО	\bar{y}_j	Отклонение $\Delta y_{ji} = (y_{ji} - \bar{y}_j) \cdot 10^3$			Дисперсия $S_j^2 \cdot 10^6$	Отклонение $\delta_{ji} \cdot 10^2$			Дисперсия $V_j^2 \cdot 10^6$
		Δy_{j1}	Δy_{j2}	Δy_{j3}		δ_{j1}	δ_{j2}	δ_{j3}	
1	0,0163	-0,1	-0,7	0,7	0,5	-0,6	-4,3	4,3	1867
2	0,043	-2	2	0	4	-4,7	4,7	0	2209
3	0,062	0	-2	1	2,5	0	-3,2	1,6	640
4	0,113	-1	1	0	1,0	-0,9	0,9	0	81
5	0,459	-7	-1	7	49,5	-1,5	-0,2	1,5	227
6	0,847	-1	3	-1	5,5	-0,1	0,4	-0,1	9
7	1,180	0	5	-4	20,5	0	0,4	-0,3	12,5
8	1,49	-30	0	30	900	-2,0	0	2,0	400
9	2,32	-10	60	50	3100	-0,4	2,6	-2,2	588

Поэтому рассчитывают относительные отклонения $\delta_{ji} = (y_{ji} - \bar{y}_j) / \bar{y}_j$ и оценивают дисперсии V_j^2 , выраженные в относительных единицах (табл. 4.3). Вновь проверяют их однородность по критерию Кохрена:

$$G = \frac{2209 \cdot 10^{-6}}{6034 \cdot 10^{-6}} = 0,3661 < G(0,05, 2, 9) = 0,4775.$$

Дисперсии однородны, оценивают среднюю дисперсию:

$$V_B^2 = (6034 \cdot 10^{-6}) / 9 = 6,70 \cdot 10^{-4}, \quad V_B = 0,0259.$$

Дисперсия воспроизводимости V_B^2 выражена в относительных единицах, а остаточная дисперсия — в абсолютных, поэтому, прежде чем их сравнивать, рассчитывают стандартное отклонение S_B , используя $\bar{y} = 0,726$ (табл. 4.2):

$$S_B = 0,0259 \cdot 0,726 = 1,88 \cdot 10^{-2}; \quad S_B^2 = (1,88 \cdot 10^{-2})^2 = 3,53 \cdot 10^{-4}.$$

Проверяют гипотезу линейности:

$$F = \frac{184,14 \cdot 10^{-4}}{3,53 \cdot 10^{-4} / 3} = 156 > F(0,01, 7, 18) = 3,84.$$

На основании полученных данных делают вывод, что градуировочная функция неадекватно описывается прямой линией.

Для выяснения причин неадекватности графически представляют зависимость $Y = f(X)$ (рис. 4.3). Из рис. 4.3 видно, что градуировочный образец № 8 ($x_8 = 16,1$ %) существенно отклоняется от линейной зависимости. Можно предположить, что содержание Nb_2O_5 в нем определено неправильно. Если подходить строго, то образец № 8 нужно заменить на другой, близкий к нему по содержанию Nb_2O_5 , и вновь найти градуировочную функцию, так как с содержанием Nb_2O_5 большим, чем 16,1 %, в используемом комплекте градуировочных образцов имеется только один образец ($x_9 = 19,3$ %). Кроме того, согласно теоретическим представлениям в области больших содержаний (> 20 %), угловой коэффициент градуировочной функции способа внутреннего стандарта имеет тенденцию к уменьшению, правда, не столь значительную, как это имеет место на рис. 4.3 при проведении графика через точку $x_8 = 16,1$.

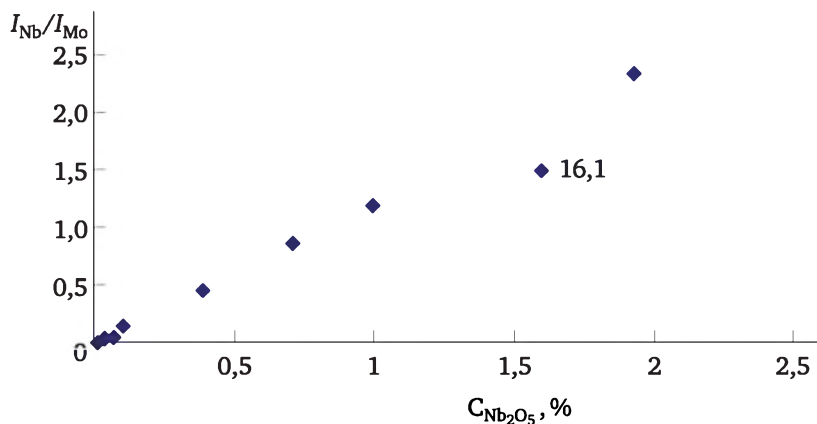


Рис. 4.3. Градуировочная функция для определения содержания Nb_2O_5

В данном случае нет возможности получить еще одну экспериментальную точку, поэтому при исследовании градуировочной функции для определения Nb_2O_5 способом внутреннего стандарта ограничиваются восемью образцами, исключив из комплекта образец № 8.

Пример 4.4

Определить градуировочную функцию для рентгенофлуоресцентного определения Nb_2O_5 и проверить ее линейность с помощью комплекта из 8 ГО предыдущего примера (табл. 4.4).

Рассчитывают коэффициенты a и b по формулам (4.4) и (4.5) и остаточную дисперсию по формуле (4.6, б):

$$b = \frac{37,89232}{315,8669} = 0,11996;$$

$$a = 0,630 - 0,11996 \cdot 5,28 = -0,0034;$$

$$S_0^2 = \frac{1}{6} \left(4,54604 - \frac{37,89232^2}{315,8669} \right) = 0,61 \cdot 10^{-4}.$$

Таблица 4.4

Данные для построения градуировочной функции для определения Nb_2O_5

№ ГО	Содержание Nb_2O_5 (x_j), %	Δx_j	Аналитический параметр y_j	Δy_j	$\Delta x_j \Delta y_j$
1	0,15	-5,13	0,0163	-0,6137	3,14828
2	0,36	-4,92	0,043	-0,587	2,88804
3	0,52	-4,76	0,062	-0,568	2,70368
4	0,96	-4,32	0,113	-0,517	2,23344
5	3,86	-1,42	0,459	-0,171	0,24282
6	7,06	1,78	0,847	0,217	0,38626
7	10,0	4,72	1,180	0,550	2,59600
9	19,3	14,02	2,32	1,690	23,69380
сред- нее	5,28		0,630		
Вспомогательные суммы		$\sum_{j=1}^8 (\Delta x_j)^2 = 315,8669; \sum_{j=1}^8 (\Delta y_j)^2 = 4,54604;$ $\sum_{j=1}^8 \Delta x_j \cdot \Delta y_j = 37,89232; \sum_{j=1}^8 x_j^2 = 538,5773$			

При оценке адекватности градуировочной функции

$$Y = 0,1200X - 0,0034$$

вполне допустимо использовать значение $V_B^2 = 6,70 \cdot 10^{-4}$, рассчитанное по данным табл. 4.3, так как дисперсия значений аналитического параметра y_{8i} , измеренных от образца № 8, однородна дисперсиям V_j^2 , рассчитанным для других образцов. Определяют стандартное отклонение воспроизводимости измерений y_{ji}

$$S_B = V_B \cdot \bar{y} = 0,0259 \cdot 0,630 = 0,0163$$

и проверяют однородность дисперсий S_0^2 и $S_B^2 / 3$:

$$F = \frac{3 \cdot 0,61 \cdot 10^{-4}}{2,66 \cdot 10^{-4}} = 0,69 < F(0,05, 6, 16) = 2,74.$$

Дисперсии однородны, следовательно, градуировочная функция для определения Nb_2O_5 строго линейна.

Представляет интерес сравнение точности определения коэффициентов a и b градуировочных функций, установленных с использованием девяти (табл. 4.2) и восьми (табл. 4.4) ГО. Для этого рассчитаем доверительные интервалы коэффициентов второй градуировочной функции:

$$S_a^2 = \frac{1}{8} \cdot \frac{0,61 \cdot 10^{-4} \cdot 538,5773}{315,8669} = 0,130 \cdot 10^{-4},$$

$$S_a = 0,360 \cdot 10^{-2},$$

$$\Delta a = t(0,05, 6) \cdot S_a = 2,45 \cdot 0,360 \cdot 10^{-2} = 0,0088,$$

$|a| = 0,0034 < \Delta a = 0,0088$ — коэффициент незначим.

$$S_b^2 = \frac{0,61 \cdot 10^{-4}}{315,8669} = 0,193 \cdot 10^{-6},$$

$$S_b = 0,44 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta b = t(0,05, 6) \cdot S_b = 2,45 \cdot 0,44 \cdot 10^{-3} = 0,00108,$$

$|b| = 0,11996 > \Delta b = 0,0011$ — коэффициент значим.

Уравнение (4.2) имеет вид:

$$Y = (0,1200 \pm 0,0011)X. \quad (4.14, б)$$

Сопоставление доверительных интервалов коэффициентов градуировочных функций (4.14, а) и (4.14, б) показывает, что после исключения образца № 8 точность их определения повысилась примерно в 15 раз. Эти данные наглядно демонстрируют необходимость строгой проверки качества используемых образцов сравнения. Даже при столь значительной переопределенности системы уравнений (9 уравнений для определения двух неизвестных) один некачественный образец столь существенно снижает точность нахождения градуировочной функции. Поэтому целесообразно вначале (до расчета коэффициентов) градуировочную функцию представлять графически.

Задание. Решить задачу 4.1.

4.4. Нелинейные уравнения регрессии

Во многих случаях графическое представление данных показывает, что исследуемая зависимость не может быть описана прямой линией. Часто для описания зависимости $Y = f(X)$ подходит уравнение второго порядка относительно случайной величины X :

$$Y = a + bX + cX^2. \quad (4.15)$$

Коэффициенты a , b и c этого уравнения находят с помощью МНК, используя стандартное программное обеспечение Microsoft Excel или других программных пакетов [16, 17].

На практике для описания зависимостей переменных применяют и другие нелинейные функции (табл. 4.5). Для определения параметров нелинейных функций их нередко приводят к линейному виду (линеаризуют) путем преобразования переменных (табл. 4.5)¹. Коэффициенты полученных линейных функций находят, используя

¹ Нелинейные функции, которые можно привести к линейному виду простым преобразованием переменных, называют «внутренне линейными». Если такое преобразование невозможно, то функции называют «внутренне нелинейными» [46]. В настоящем пособии определение параметров внутренне нелинейных функций не рассматривается.

обычный МНК. Из приведенных в табл. 4.5 функций в аналитической химии получили распространение (4.16), (4.19)—(4.21).

Таблица 4.5

Линеаризующие преобразования функций [5]

Функция	№ уравнения	Линеаризующие преобразования			
		Преобразование переменных		Выражения для коэффициентов a и b	
		Y'	X'	a'	b'
$Y = a + b/X$	(4.16)	Y	$1/X$	a	b
$Y = 1/(a + bx)$	(4.17)	$1/Y$	X	a	b
$Y = X/(a + bX)$	(4.18)	X/Y	X	a	b
$Y = ab^X$	(4.19)	$\lg Y$	X	$\lg a$	$\lg b$
$Y = ae^{bX}$	(4.20)	$\ln Y$	X	$\ln a$	b
$Y = aX^b$	(4.21)	$\lg Y$	$\lg X$	$\lg a$	b
$Y = a + b \ln X$	(4.22)	Y	$\ln X$	a	b
$Y = a/(b + X)$	(4.23)	$1/Y$	X	b/a	$1/a$

Разброс точек вокруг нелинейной зависимости $Y = f(X)$ характеризуется остаточной дисперсией S_0^2 , рассчитываемой по формуле (4.6). Адекватность нелинейного регрессионного уравнения оценивается с помощью дисперсионного анализа так, как описано в параграфе 4.3.

При выборе уравнения регрессии можно ориентироваться на значения остаточной дисперсии S_0^2 и множественного коэффициента детерминации R^2 , но последним авторы монографии [46] советуют пользоваться с осторожностью. Подбор уравнения регрессии для описания зависимости $Y = f(X)$ предусматривают все программные пакеты, предназначенные для обработки и анализа статистических данных, в том числе и программа Microsoft Excel [16, 17].

Пример 4.5

Подобрать уравнение регрессии для описания зависимости насыпной плотности (ρ_n) порошкового материала от среднего размера (D) его частиц. Исходные данные для получения модели приведены в табл. 4.6.

Используя данные табл. 4.6, представляют графически зависимость $\bar{\rho}_n = f(D)$. Как видно, представленная на рис. 4.4 зависимость нелинейная; ее можно аппроксимировать несколькими нелинейными функциями. Рассмотрим подробно расчет коэффициентов, оценку их значимости и проверку адекватности для уравнения (4.21).

Уравнение (4.21) логарифмируют и получают линейную функцию:

$$\lg Y = \lg a + b \lg X \text{ или } Y' = a' + bX'. \quad (4.21, a)$$

Таблица 4.6

Данные для построения модели зависимости $\rho_n = f(D)$

№ опыта	X (D, мм)	Y ($\bar{\rho}_n$, г/см ³)	Результаты измерений, г/см ³		
			ρ_{n1}	ρ_{n2}	ρ_{n3}
1	1,5	0,21	0,202	0,228	0,201
2	0,75	0,25	0,251	0,270	0,232
3	0,375	0,29	0,267	0,288	0,309
4	0,200	0,34	0,339	0,357	0,324
5	0,122	0,44	0,440	0,420	0,466

Примечание. Результаты измерений ρ_{ni} даны с тремя значащими цифрами, так как они используются в промежуточных расчетах.

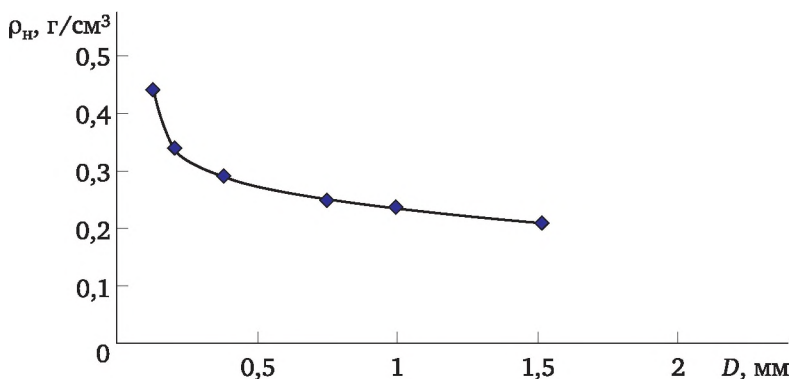


Рис. 4.4. Зависимость насыпной плотности от размера частиц порошкового материала

В табл. 4.7 приведены данные для расчета коэффициентов a' и b уравнения (4.21, а) с помощью формул (4.4) и (4.5).

Для оценки значимости коэффициентов a' и b рассчитывают дисперсии $S_0'^2$, $S_a'^2$ и S_b^2 :

$$S_0'^2 = (1/3)(0,0610 - (-0,2123)^2/0,7614) = 6,02 \cdot 10^{-4};$$

$$S_a'^2 = 1,5514 \cdot 6,02 \cdot 10^{-4} / (5 \cdot 0,7614) = 2,45 \cdot 10^{-4};$$

$$S_b^2 = 6,02 \cdot 10^{-4} / 0,7614 = 7,91 \cdot 10^{-4}.$$

Таблица 4.7

Данные для расчета коэффициентов регрессионного уравнения

№ опыта	$x'_j = \lg x_j$	$y'_j = \lg y_j$	$\Delta x'_j$	$\Delta y'_j$	$(\Delta x'_j)^2$	$(\Delta y'_j)^2$	$\Delta x'_j \Delta y'_j$	$x_j'^2$
1	0,1761	-0,6778	0,5736	-0,1493	0,3290	0,0223	-0,0856	0,0310
2	-0,1249	-0,6021	0,2725	-0,0736	0,0743	0,0054	-0,0201	0,0156

№ опыта	$x'_j = \lg x_j$	$y'_j = \lg y_j$	$\Delta x'_j$	$\Delta y'_j$	$(\Delta x'_j)^2$	$(\Delta y'_j)^2$	$\Delta x'_j \Delta y'_j$	$x_j'^2$
3	-0,4260	-0,5376	-0,0285	-0,0091	0,0008	0,00008	0,00026	0,1815
4	-0,6990	-0,4685	-0,3015	0,0600	0,0909	0,0036	-0,0181	0,4886
5	-0,9136	-0,3566	-0,5162	0,1720	0,2664	0,0296	-0,0888	0,8347
$\bar{x}' = \frac{\sum_{j=1}^m x'_j}{m} = -0,3975; \bar{y}' = \frac{\sum_{j=1}^m y'_j}{m} = -0,5285; \sum_{j=1}^m (\Delta x'_j)(\Delta y'_j) = -0,2123;$ $\sum_{j=1}^m (\Delta x'_j)^2 = 0,7614; \sum_{j=1}^m (\Delta y'_j)^2 = 0,0610; \sum_{j=1}^m x_j'^2 = 1,5514.$ $b = (-0,2123)/0,7614 = -0,2788;$ $a' = -0,5285 - (-0,2788) \cdot (-0,3975) = -0,6393.$								

По формулам (4.9) и (4.10) вычисляют доверительные интервалы коэффициентов:

$$S'_{a'} = 0,0156, \Delta a' = 3,18 \cdot 0,0156 = 0,0496 \approx 0,05 < |a'| = 0,64;$$

$$S'_{b'} = 0,0281, \Delta b = 3,18 \cdot 0,0281 = 0,0894 \approx 0,09 < |b| = 0,28.$$

Коэффициенты a' и b значимы, поэтому линейную (4.21, а) и нелинейную (4.21) функции, описывающие зависимость насыпной плотности порошкового материала от размера его частиц, можно представить следующим образом:

$$\lg Y = -0,64 - 0,28 \cdot \lg X, \quad (4.21, б)$$

$$Y = 0,23X^{-0,28}. \quad (4.21, в)$$

Коэффициент $a = 0,23$ уравнения (4.21, в) определяют по формуле $a = 10^{a'} = 10^{-0,64} = 0,23$.

Проверяют адекватность описания зависимости $\rho_n = f(D)$ уравнением (4.21, в). С этой целью рассчитывают дисперсию $S^2_{\text{в}}$, характеризующую воспроизводимость значений ρ_n , и остаточную дисперсию S^2_0 по формуле (4.6). Промежуточные и конечные результаты расчетов приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Оценка адекватности модели

№ опыта	Данные для оценки S^2_0			Данные для оценки $S^2_{\text{в}}$		
	\bar{y}_j	\bar{y}_j	$y_j - \bar{y}_j$	$y_{j1} - \bar{y}_j$	$y_{j2} - \bar{y}_j$	$y_{j3} - \bar{y}_j$
1	0,210	0,205	0,005	-0,008	0,018	-0,009
2	0,251	0,249	0,002	0,000	0,019	-0,019
3	0,288	0,303	-0,015	-0,021	0,000	0,021

№ опыта	Данные для оценки S_0^2			Данные для оценки $S_{\text{ж}}^2$		
	\bar{y}_j	\hat{y}_j	$y_j - \hat{y}_j$	$y_{j1} - \bar{y}_j$	$y_{j2} - \bar{y}_j$	$y_{j3} - \bar{y}_j$
4	0,340	0,361	-0,021	-0,001	0,017	-0,016
5	0,442	0,415	0,027	-0,002	-0,022	0,024

$$S_0^2 = 0,001424 / (5 - 2) = 4,75 \cdot 10^{-4}; S_{\text{ж}}^2 = 0,003683 / (15 - 5) = 3,68 \cdot 10^{-4};$$

$$F = (3 \cdot 4,75 \cdot 10^{-4}) / (3,68 \cdot 10^{-4}) = 3,87.$$

При сопоставлении расчетного F -критерия с табличными для уровней значимости $\alpha = 0,05$ и $\alpha = 0,01$ получен сомнительный случай: $F(0,05, 3, 10) = 3,71 < F = 3,87 < F(0,01, 3, 10) = 6,55$ (табл. 4.9). Целесообразно испытать другие типы регрессионных уравнений для описания зависимости $\rho_{\text{н}} = f(D)$. Результаты этих испытаний представлены в табл. 4.9. Для сравнения в этой таблице приведены характеристики, полученные при описании указанной зависимости прямой линией. Данные табл. 4.9 показывают, что адекватную аппроксимацию исследуемой зависимости обеспечивает регрессионное уравнение (4.16), для которого наблюдается наибольшее значение множественного коэффициента R^2 детерминации и наименьшее значение остаточной дисперсии S_0^2 .

Таблица 4.9

Выбор регрессионного уравнения

№ уравнения	Вид уравнения	R^2	S_0^2	$S_{\text{ж}}^2$	Оценка адекватности
(4.2)	$Y = 0,38 - 0,13X$	0,7072	$31,1 \times 10^{-4}$	$3,68 \times 10^{-4}$	$F = 25,4 > F(0,01, 3, 10) = 6,55$
(4.15)	$Y = 0,45 - 0,44X + 0,19X^2$	0,8874	$18,0 \times 10^{-4}$		$F = 14,7 > F(0,01, 2, 10) = 7,56$
(4.16)	$Y = 0,20 + 0,03(1/X)$	0,9881	$1,46 \times 10^{-4}$		$F = 1,19 < F(0,05, 3, 10) = 3,71$
(4.21)	$Y = 0,23X^{-0,28}$	0,9709	$4,75 \times 10^{-4}$		$F(0,05, 3, 10) = 3,71 < F = 3,87 < F(0,01, 3, 10) = 6,55$
(4.22)	$Y = 0,23 - 0,09 \ln X$	0,9228	$9,16 \times 10^{-4}$		$F = 7,46 > F(0,01, 3, 10) = 6,55$

В заключение следует сказать, что, если коэффициенты модели по абсолютной величине очень малы (много меньше единицы), то при расчете предсказанных значений \hat{Y} необходимо брать их значения с числом значащих цифр не менее двух, а лучше трех. Иначе можно сделать неверный вывод об адекватности уравнения регрессии.

Задание. Решить задачу 4.2.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 4.1. При разработке методики рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) металлических образцов латуни было установлено наложение интенсивности К α -линии меди (I_{Cu}) на интенсивность К α -линии никеля, используемой в качестве аналитической. Для учета этого наложения решили применить зависимость интенсивности фона на месте NiК α -линии ($I_{\text{фNi}}$) от интенсивности меди, полученную с помощью образцов латуни, в которых отсутствовал никель. В таблице приведены значения I_{Cu} и $I_{\text{фNi}}$, измеренные от этих образцов. Установить, есть ли линейная связь между I_{Cu} и $I_{\text{фNi}}$; определить коэффициенты линейной зависимости и оценить их значимость. Адекватно ли описывает уравнение прямой линии зависимость $I_{\text{фNi}} = f(I_{\text{Cu}})$, если воспроизводимость интенсивности фона $I_{\text{фNi}}$ характеризуется коэффициентом вариации $V_{\text{фNi}} = 1,5 \%$, установленном при числе степеней свободы $f = 10$. Оценка воспроизводимости V_{Cu} интенсивности меди более чем в три раза меньше $V_{\text{фNi}}$.

Номер образца	I_{Cu} , имп/с	$I_{\text{фNi}}$, имп/с
1	81957	989
2	83821	971
3	62967	911
4	58964	866
5	57365	867
6	61412	913
7	81740	995
8	62753	913
9	59195	861
10	82823	992

Задача 4.2. При исследовании химического состава измельченного и расситованного по фракциям материала хвои сосны и лиственницы было установлено преимущественное концентрирование тяжелых металлов в мелкой фракции. Особенно четко это проявилось для железа. В таблице приведен средний размер частиц различных фракций хвои сосны и результаты двукратного независимого определения в них содержания железа. Оценить возможность описания полученной зависимости уравнениями (4.16), (4.21) и (4.22) и выбрать лучшее из них.

Номер фракции	Средний размер частиц d , мм	Содержание Fe, мг/кг	
		C_1	C_2
1	0,75	32	24
2	0,375	57	60

Номер фракции	Средний размер частиц d , мм	Содержание Fe, мг/кг	
		C_1	C_2
3	0,2	84	90
4	0,11	138	143
5	0,07	189	193

Вопросы к теме 4

1. Что является мерой линейной зависимости между случайными величинами X и Y ?
2. В каких пределах изменяется коэффициент корреляции? Как оценивают его значимость?
3. Как рассчитывают параметры уравнения прямой?
4. Что характеризует остаточная дисперсия?
5. С какой целью рассчитывают доверительные интервалы коэффициентов регрессии?
6. Как оценивается адекватность уравнения прямой? Какие причины приводят к его неадекватности?
7. Как определяют параметры нелинейных уравнений, описывающих зависимость $Y = f(X)$?

Тема 5

ВВЕДЕНИЕ В РАЗРАБОТКУ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

5.1. Этапы разработки и аттестации МВИ

Этапы разработки МВИ изложены в национальном стандарте РФ ГОСТ Р 8.563—2009 [24] и в межгосударственном стандарте ГОСТ 8.010—2013 [25]. В них говорится, что основанием для разработки МВИ являются исходные данные, которые могут быть приведены в техническом задании (ТЗ), технических условиях (ТУ) и других документах. В исходных данных указывают область применения методики; при необходимости наименования нормативных документов с указанием пунктов, в которых устанавливаются требования к измерениям; наименования измеряемых величин в допущенных к применению в РФ единицах; требования к показателям точности и условиям выполнения измерений; при необходимости характеристики объекта измерений и некоторые другие требования.

Если НД, содержащие требования к точности измерений, отсутствуют, то в качестве исходных данных иногда используют допуск на контролируемый параметр: для симметричного поля допуска берут $1/5$ или $1/4$ его часть, редко — $1/3$ часть. Можно также использовать характеристики погрешности измерений, выполняемых по регламентируемому МВИ, так называемые *приписанные характеристики* погрешности.

Условия измерений задают в виде номинальных значений или границ возможных значений влияющих факторов (температура, влажность, вибрация и т. д.), ограничений по продолжительности измерений (например, при контроле технологических процессов), иногда по числу параллельных определений, по массе (в медицине, криминалистике).

ТЗ на разработку методики анализа составляет разработчик, опираясь на литературные источники и результаты предварительных исследований, которые включают изучение физико-химических свойств проб контролируемого объекта и предварительную оценку способности метода (способа) определять малые содержания аналитов в таких материалах, если в этом есть необходимость.

Поэтому в этой теме будут рассмотрены статистические приемы решения последней задачи. Составленное ТЗ согласуется с заказчиком разработки МВИ.

Разработка МВИ, как правило, включает в себя следующее [24, 25]:

- формулирование измерительной задачи и описание измеряемых(-ой) величин(-ы);
- предварительный отбор возможных методов решения измерительной задачи;
- выбор метода и средств измерений (в том числе стандартных образцов), вспомогательных устройств, материалов и реактивов;
- установление последовательности и содержания операций при подготовке и выполнении измерений, включая требования по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности и требования к квалификации операторов;
- организацию и проведение теоретических и экспериментальных исследований по оценке показателей точности разработанной МВИ; экспериментальное опробование МВИ; анализ соответствия показателей точности исходным требованиям (метрологические исследования МВИ);
- обработку промежуточных результатов измерений и вычисление окончательных результатов, полученных с помощью данной МВИ;
- разработку процедур и установление нормативов контроля точности получаемых результатов измерений;
- разработку проекта документа на МВИ;
- аттестацию МВИ;
- утверждение и регистрацию документа на МВИ, оформление свидетельства об аттестации;
- регистрацию МВИ в национальном реестре.

При выполнении методических исследований особое внимание следует уделять разработке способов подготовки проб к анализу и приемов учета факторов, влияющих на аналитический сигнал. Эти задачи требуют специфического решения, зависящего от свойств анализируемого материала, выбранного метода анализа, требований к точности результатов КХА и других условий. В связи с этим обобщенные рекомендации по их решению дать не представляется возможным, поэтому в данном руководстве способы выполнения этого этапа разработки МВИ не рассматриваются.

Метрологические исследования методик КХА состоят в оценивании МХ прецизионности (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, воспроизводимости) и правильности, которые являются показателями качества результатов КХА [см. темы 6 и 7]. После определения перечисленных выше характеристик (найденны их конкретные значения) считается, что установлены количествен-

ные характеристики показателей качества результатов КХА. На этапе разработки методики, установив МХ, сравнивают их с требованиями к точности результатов КХА, заданными в ТЗ, и делают соответствующие выводы. Если полученные значения МХ не соответствуют требуемой точности, то МВИ дорабатывают: проводят дополнительные методические исследования. При этом суммарные оценки случайной и систематической составляющих погрешности с целью поиска источника погрешности разлагают на компоненты, вносимые на разных стадиях анализа. Здесь весьма перспективным является планирование эксперимента по схеме дисперсионного анализа (см. тему 3) и математическое планирование эксперимента [35, 47].

Полученные оценки показателей точности МВИ используют при разработке процедур контроля качества работы аналитической лаборатории (см. тему 8).

Проект НД на разрабатываемую МВИ оформляют в соответствии с требованиями стандартов [24, 25], он должен содержать следующие разделы:

- введение, где указывают назначение и область применения МВИ;
- требования к показателям точности измерений;
- средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы и требования к ним;
- метод (методы) измерений;
- требования безопасности, охраны окружающей среды;
- требования к квалификации операторов;
- требования к условиям измерений;
- подготовка к выполнению измерений, в том числе требования к отбору проб;
- порядок выполнения измерений;
- обработка результатов измерений;
- оформление результатов измерений;
- контроль точности результатов измерений.

Допускается исключать, объединять указанные разделы или изменять их названия, а также вводить дополнительные разделы с учетом специфики МВИ.

При написании перечисленных разделов следует указать вариации состава анализируемых проб; необходимое для анализа количество материала; ограничения, связанные со стоимостью анализа, площадью лаборатории.

При оформлении НД должны быть количественно описаны все специфичные для данной МВИ экспериментальные условия, которые могут повлиять на результаты анализа. В этом состоит залог относительной стабильности значений МХ. Недопустимо применение таких выражений, как «*тщательно измельчена*», «*тщательно*

перемешена» и т. д. Такие указания могут быть по-разному интерпретированы. Следует писать: «Навеска материала пробы должна быть измельчена до размера частиц менее 40 мкм» или «Материал пробы после введения добавки аналита должен быть перемешан в агатовой ступке со спиртом в течение 30 мин». Если при описании МВИ приводятся численные значения экспериментальных параметров (объем, масса, температура, время и т. д.), то необходимо указывать не только оптимальное значение параметра, но и допускаемое отклонение от него, которое не приводит к снижению точности результата анализа и не требует затрат времени на точный контроль. Например, неудовлетворительным является такое описание аналитических операций: «При подготовке к рентгеноспектральному анализу помещают 2 см³ анализируемого раствора на 3 г измельченной целлюлозы, сушат в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 10 мин, затем перемешивают вручную в течение 5 мин». Правильное изложение: «При подготовке к рентгеноспектральному анализу (2,00 ± 0,02) см³ анализируемого раствора помещают на (3,00 ± 0,01) г измельченной целлюлозы, сушат в сушильном шкафу при температуре (100 ± 10) °С в течение (10 ± 2) мин, затем перемешивают вручную в течение не менее 5 мин». Большинство допущений определяют экспериментально.

Аттестации подлежат МВИ, используемые в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора. Аттестацию методик измерений проводят в соответствии с ГОСТ 8.563—2009 [24] аккредитованные в области обеспечения единства измерений юридические лица и индивидуальные предприниматели, в том числе государственные научные метрологические институты и государственные региональные центры метрологии. Аттестация МВИ включает в себя метрологическую экспертизу комплекта документов, а также теоретические и экспериментальные исследования, подтверждающие соответствие аттестуемой МВИ установленным требованиям.

На аттестацию МВИ представляют следующие документы:

- исходные данные на разработку МВИ;
- проект документа, регламентирующего МВИ;
- программу и результаты экспериментального или расчетного оценивания характеристик погрешности МВИ.

При положительных результатах аттестации оформляют заключение о соответствии МВИ установленным метрологическим требованиям с приложением результатов теоретических и экспериментальных исследований, оформляют свидетельство об аттестации и утверждают документ, регламентирующий МВИ. При отрицательных результатах оформляют заключение о несоответствии методики измерений требованиям ТЗ или других нормативных документов.

Стандартизации подвергаются только аттестованные МВИ, необходимые для применения технических регламентов (о технических регламентах см. ФЗ «О техническом регулировании» [21]). Разработку стандартов на методы контроля (испытаний, измерений, определений, анализа) выполняют в соответствии с требованиями ГОСТ Р 1.5—2012¹, а также ГОСТ Р 8.563—2009 [24] или ГОСТ 8.010—2013 [25]. Согласно [24, 25] в стандартах на методы контроля одного и того же показателя могут быть предусмотрены две и более МВИ, при этом одна из методик должна быть определена, как арбитражная. Показатели воспроизводимости измерений в стандартах устанавливают на основе результатов межлабораторных экспериментов, проведенных в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 [18].

5.2. Показатели точности МВИ: погрешность и неопределенность

Показателями качества результатов анализа являются оценки повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, воспроизводимости, правильности и точности [18—20]. В последние годы метрологи предлагают качество результата измерения характеризовать неопределенностью [15, 34, 48]. Без указания неопределенности результат измерения не может быть правильно интерпретирован, поэтому неопределенность рассматривается как неотъемлемая часть результата [34].

Понятия «погрешность» и «неопределенность» тесно связаны друг с другом и характеризуют достоверность результата измерения [48], хотя несут несколько отличную смысловую нагрузку. В работе [15] дано такое определение: неопределенность измерений — это «параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть приписаны измеряемой величине». Р. Л. Кадис [34] под неопределенностью понимает «оценку вероятностных границ погрешности измерения — область значений вокруг конечного результата, в пределах которой, как полагают, лежит истинное значение измеряемой величины». Первое определение и последующее изложение материала в монографии [15] указывают, что МХ «неопределенность» зависит только от случайной погрешности, в то время как второе — вследствие того, что там упоминаются слова «истинное значение», должно характеризовать случайную и систематическую составляющие погрешности результата измерения.

¹ ГОСТ Р 1.5—2012. Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные. Правила построения, изложения, оформления и обозначения. М. : Стандартинформ, 2013.

На первый взгляд, кажется, что согласно второму определению смысловые нагрузки у МХ «погрешность» и «неопределенность» совпадают. Однако способы их определения различны. Оценка погрешности рассчитывается как разность между результатами измерения и истинным (действительным) значением измеряемой величины. Концепция неопределенности основана на том, что истинное значение неизвестно, хотя, безусловно, оно существует [15, 48], поэтому, чтобы найти оценку неопределенности, нужно проследить все этапы МВИ с целью выявления всех источников погрешности, которые могут внести вклад в суммарную неопределенность [34]. Например, если точность методики устанавливалась с помощью стандартного образца, то неопределенность (погрешность Δ_0) его аттестованного значения должна входить как составляющая в неопределенность результата, получаемого по этой методике. Целесообразность такого включения в оценку неопределенности результата анализа вызывает сомнение. Действительно, если выполняется общее требование к СО, используемому для оценивания правильности и контроля точности результатов анализа, которое состоит в том, что значение Δ_0 должно быть не более одной трети от характеристики погрешности (Δ) результата анализа, то в соответствии с законом накопления погрешностей [1] вкладом величины Δ_0 в значение Δ можно пренебречь. В этом случае возникает вопрос: зачем проводить суммирование? К сожалению, номенклатура отечественных СО и их качество далеко не всегда позволяют соблюдать требование $\Delta_0 \leq (1/3)\Delta$. В этом случае целесообразно поставить другой вопрос: почему разработчик методики анализа должен принимать на свой счет недоработки создателей СО?

Рассмотрим еще один пример некорректного включения погрешности аттестации СО в оценку неопределенности, который имеет место при проверке правильности результатов анализа методом добавок [19, алгоритм 8]. В этом случае, даже если расхождение ($\Theta = X_d - C$) между найденной (X_d) и введенной (C) добавкой анализита незначимо ($t < t(\alpha, f)$, т. е. $\Theta = 0$), значение систематической погрешности (Δ_c) предлагается рассчитывать по формуле:

$$\Delta_c = 1,96 \cdot \sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma_c, \quad (5.1)$$

где S_1^2 и S_2^2 — дисперсии, характеризующие разброс результатов анализа пробы без добавки и с добавкой соответственно; L — число результатов анализа каждой из указанных проб; Δ_0 — погрешность аттестации СО, с помощью которого вводили добавку анализита в пробу.

По сути, по формуле (5.1) рассчитывается оценка неопределенности результата определения добавки (X_d), так как суммируются

все вклады случайной составляющей погрешности, которые возникают на этапах ее определения.

Покажем, что формула (5.1) некорректна по ряду причин. Во-первых, почему используется квантиль генеральной совокупности, хотя число измерений, по которым рассчитывалось S_1^2 и S_2^2 , согласно приложению в [19] может изменяться от 4 до 30, но даже для максимального L значение $t(0,05, 29) = 2,04$. Во-вторых, почему используются дисперсии S_1^2 и S_2^2 , когда оценки прецизионности, согласно п. 8.2 [19], уже надежно найдены ($f \geq 30$). В-третьих, в подп. 8.1.5 [19] указывается, что содержание аналита в пробе с добавкой не превышает верхней границы поддиапазона, в котором принято постоянство показателя воспроизводимости σ_R , т. е. $S_1^2 = S_2^2 = S_x^2$. Наконец, последнее — рассмотрим насколько корректно введено слагаемое $\frac{\Delta_0^2}{3}$ в формулу (5.1).

Для этого строго определим величину добавки (X_d) аналита в пробу с учетом разбавления вследствие введения материала СО:

$$X_{\text{дт}} = X' - X = \left[X \frac{P}{P + \Delta P} + \frac{\Delta P}{P + \Delta P} (C \pm \Delta_0) \right] - X, \quad (5.2)$$

где X' и X — содержание аналита соответственно в пробе с добавкой и без нее; P и ΔP — соответственно масса материалов пробы и СО в их смеси при введении добавки аналита.

Определим точечную оценку погрешности результата измерения добавки аналита. Для этого в соответствии с законом накопления погрешностей (см. тему 3) возьмем частные производные по переменным выражения (5.2):

$$S_d = \sqrt{\left(\frac{P}{P + \Delta P} \right)^2 S_x^2 + \left(\frac{\Delta P}{P + \Delta P} \right)^2 \frac{\Delta_0^2}{3} + S_x^2}. \quad (5.3)$$

Отметим, что во втором слагаемом выражения (5.2) учитываем только погрешность аттестации СО, так как в подп. 8.1.5 [19] указывается, что погрешность приготовления пробы с добавкой незначима.

При использовании метода добавок для контроля правильности стремимся сохранить идентичность составов обеих проб, поэтому $\Delta P \ll P$, т. е. $\frac{P}{P + \Delta P} \approx 1$. В то время как множитель у второго слагаемого выражения (5.3) очень мал. В этих условиях вкладом значения Δ_0 в погрешность S_d можно пренебречь.

Таким образом, применяя метод добавок для определения систематической составляющей погрешности, при суммировании погрешности (Δ_0) аттестации СО следует обязательно учитывать степень разбавления материала СО материалом пробы.

В условиях использования алгоритма 8, предложенного в НД [19], значение Δ_c следует рассчитывать по формуле:

$$\Delta_c = 2\sqrt{2\sigma_{RL}^2 / L}, \quad (5.4)$$

если пробы с добавкой и без нее шифруют и анализируют в условиях внутрилабораторной прецизионности. Если обе пробы анализируют в условиях повторяемости (один аналитик и практически одновременно), то в выражении (5.4) вместо σ_{RL} используют σ_r .

Рассмотрим еще один аспект расчета неопределенности результата химического анализа вещества. Этот вид измерений имеет особые источники неопределенности его результатов, которые трудно учесть при метрологическом исследовании методики. К ним относятся погрешности, связанные с отбором проб, влиянием физико-химических свойств матрицы и др. Поэтому при оценивании неопределенности должно широко использоваться факторное планирование эксперимента: планирование по схеме дисперсионного анализа, математическое планирование эксперимента. При этом, если даже установили, что эффект фактора незначим, неопределенность, которая была допущена при оценивании этой «незначимости», должна быть включена в суммарную оценку неопределенности результата. По этой причине неопределенность всегда больше погрешности измерения. В работе [34] графически показано соотношение между составляющими погрешности и неопределенностью в химическом анализе вещества.

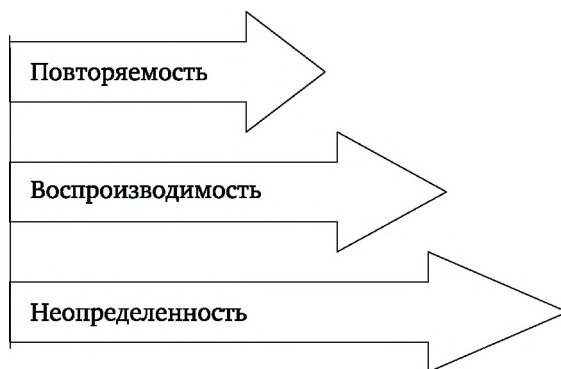


Рис. 5.1. Соотношение между повторяемостью, воспроизводимостью и неопределенностью измерений

Возникает вопрос, какую метрологическую характеристику лучше использовать: «погрешность» или «неопределенность» для характеристики результата МВИ? Для простых методик измерений, возможно, оценка неопределенности более информативна, чем погрешность, так как указывает предельные границы, где может нахо-

даться истинное значение измеряемой величины. Но для сложных многофакторных измерительных процессов, каким является химический анализ вещества, оценка неопределенности несправедливо приведет к плохим показателям качества результатов измерения, полученным с помощью хороших, надежно проверенных методик. При этом, чем большей универсальностью обладает методика (т. е. ее можно применять для определения содержания аналита в материалах сложного химического состава), тем большее значение будет иметь оценка неопределенности для ее результатов.

Такой подход оценивания МХ использован в НД [19, алгоритм 6]. В подп. 6.4.2 [19] систематическую погрешность методики анализа, обусловленную влиянием j -го фактора пробы на аналитический сигнал аналита, рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{bj} = \frac{|\bar{X}_{bj} - \bar{X}_{nj}|}{2} + 1,96 \sqrt{\frac{S_{bj}^2 + S_{nj}^2}{4L}}, \quad (5.5)$$

где \bar{X}_{bj} и \bar{X}_{nj} — среднее арифметическое значение L результатов определения аналита в образцах для оценивания с содержанием j -го влияющего фактора вблизи соответственно верхней и нижней границ его диапазона изменения в пробах контролируемого объекта; S_{bj}^2 , S_{nj}^2 — дисперсии, характеризующие случайную погрешность измерения аналита в указанных образцах.

Второе слагаемое в формуле (5.5) является оценкой той неопределенности, которую внесли в величину систематической погрешности Θ_{bj} при изучении влияния j -го фактора на результаты анализа. Далее в примечании отмечается, что если исследуется влияние нескольких (k) факторов на результаты анализа, то систематическая погрешность Θ_b результата определения аналита рассчитывается суммированием найденных оценок:

$$\Theta_b = \sqrt{\sum_{j=1}^k \Theta_j^2}. \quad (5.6)$$

Таким образом, если даже первое слагаемое в выражении (5.5) для всех изучаемых факторов незначимо (расхождение между \bar{X}_{bj} и \bar{X}_{nj} носит случайный характер), при расчете значения неопределенности второе слагаемое, согласно формуле (5.6), должно быть просуммировано k раз.

Опираясь на данные, приведенные в работе [49], рассчитаем неопределенность результата сорбционно-атомно-абсорбционно-го определения Ag в рудах с учетом изложенного выше. В статье [49, табл. 3] приведены средние результаты анализа трех СО руды. На основе этих данных рассчитали коэффициент вариации, характеризующий внутрилабораторную прецизионность методики, который равен 4,7 % (число степеней свободы $f = 12$). В этих

условиях погрешность (доверительный интервал, рассчитанный по формуле (2.17)) среднего результата анализа первого СО, для которого аттестованное содержание Ag равно $6,1 \cdot 10^{-4} \%$, составляет $0,28 \cdot 10^{-4} \%$, т. е. $(6,10 \pm 0,28) \cdot 10^{-4} \%$. Авторы [49] указывают, что изучали влияние ионов Fe, Ni, Co, Cu и Zn на результаты определения Ag и пришли к выводу, что оно незначимо. Приняв, что случайная погрешность во всех экспериментах оставалась постоянной, значение неопределенности для результата анализа этого СО, рассчитанное по формуле (5.6), равно $0,63 \cdot 10^{-4} \%$, т. е. конечный результат анализа следует представлять: $(6,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \%$ вместо $(6,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \%$ в соответствии с традиционной оценкой погрешности [1]. Недобросовестный разработчик не будет исследовать влияние указанных компонентов на аналитический сигнал и получит правильный (как показали авторы работы [49]) результат с лучшей оценкой показателя качества: $(6,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \%$. Если же он соизволит оценить влияние хотя бы одного компонента на результат анализа, то он ухудшит свой показатель качества: $(6,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \%$.

Следует отметить, что в процессе разработки методики авторы [49] изучали влияние массы сорбента, природы и концентрации кислоты, времени контакта фаз на извлечение Ag из раствора, т. е. если «следить» за всеми этапами анализа, как рекомендуют метрологи [34], то оценка неопределенности еще больше увеличится.

Аналогичный результат получаем при использовании математического планирования эксперимента при изучении физико-химических свойств проб контролируемого объекта на результаты анализа [50, 51]. Допустим, мы получили модель, в которой все коэффициенты незначимы, т. е. вариации свойств проб не влияют на результаты анализа. Тем не менее, при расчете оценки неопределенности исследуемой МВИ, по всей вероятности, должны просуммировать квадраты доверительных интервалов коэффициентов модели, т. е. чем меньше число изучаемых факторов, тем меньше оценка неопределенности, а, следовательно, выше качество результатов анализа, получаемого с помощью данной методики.

При таком способе расчета МХ неопределенности очень трудно разработать методику (особенно универсальную МВИ), качество результатов которой будет соответствовать требованию международного стандарта ИСО [52]: интервал неопределенности вокруг полученного результата должен находиться внутри области значений, допускаемых для определяемой величины установленными пределами.

Приведенные примеры наглядно показывают, что результаты измерения многофакторных процессов нецелесообразно характеризовать неопределенностью, в этом случае лучше использовать оценку погрешности. Ю. И. Александров [15] также не отказывается от МХ «погрешность» и рекомендует ее использовать при за-

дании нормативов точности средств измерений, измерительных и контрольных процедур, а также на различных этапах разработки МВИ при выделении составляющих систематической погрешности. Однако после того как на все выявленные систематические погрешности будут введены поправки, на последнем этапе результат анализа следует характеризовать оценкой неопределенности, хотя в работе [15] не приводится способ расчета ее величины. Если учесть последние рассуждения Ю. И. Александрова [15], становится понятным, почему его определение МХ неопределенности зависит только от случайной погрешности.

Таким образом, при характеристике качества результатов измерения новую концепцию не следует считать отменяющей традиционную [15], а в аналитической химии лучше ограничиться только традиционной.

5.3. Количественные характеристики способности методики КХА определять малые содержания аналита

В аналитической практике способность методики определять малые содержания компонентов характеризуют три понятия: чувствительность (D), предел обнаружения (C_{\min}), предел определения ($C_{\text{опр}}$). В спектральных методах иногда ее характеризуют контрастностью $K = I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$, где $I_{\text{л}}$ — интенсивность аналитической линии элемента, зарегистрированная от определенного образца; $I_{\text{ф}}$ — интенсивность фона. Первый и последний параметры (D и K) являются ориентировочными (полуколичественными), так как в меньшей степени, чем C_{\min} и $C_{\text{опр}}$, характеризуют способность методики определять малые содержания компонентов. Их преимущество состоит в простоте определения, поэтому на этапе предварительных исследований, результаты которых используются для составления ТЗ, можно ограничиться определением D и K . В крайнем случае, получить оценку C_{\min} , но на этапе подготовки методики КХА к аттестации лучше установить $C_{\text{опр}}$.

5.3.1. Чувствительность

Пример 5.1

Рассмотрим этот параметр на конкретном примере сопоставления чувствительности трех рентгеновских многоканальных спектрометров: Simultix-6 (1), Simultix-4B (2) фирмы Rigaku Denki (Япония) и СРМ-18 (3) (Россия)¹.

¹ Паньков С. Д. Совершенствование аналитического контроля технологических процессов переработки низкокачественных бокситов : дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 1988.

В табл. 5.1 приведены результаты измерения аналитических сигналов I_i (скорости счета импульсов) от образца шихты спекания Павлодарского алюминиевого завода и содержания (C_i) в нем определяемых элементов i . Режимы работы рентгеновских трубок на всех спектрометрах одинаковы. Градуировочные графики были линейны и проходили через начало координат. Используя известные содержания C_i элементов в образце шихты и значения аналитических сигналов I_i , рассчитывали чувствительность D для указанных спектрометров (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Чувствительность для рентгеновских спектрометров

Характеристика	Тип спектрометра	Спектрометрический канал						
		Na	Al	Si	S	K	Ca	Fe
C_i , %	—	12	13	9,5	1,2	1,2	21	14
Скорость счета I_i для $K\alpha$ -линии, имп/с	1	9600	107 900	47 500	14 400	32 400	525 000	588 000
	2	2400	7800	30 400	2520	8760	60 900	77 000
	3	72	260	1045	480	1440	31 500	14 000
$D = \frac{I_i}{C_i}$, имп/(с·%)	1	800	8300	5000	12 000	27 000	25 000	42 000
	2	200	600	3200	2100	7300	2900	5500
	3	6	20	110	400	1200	1500	1000

Данные табл. 5.1 наглядно демонстрируют более высокую чувствительность импортной аппаратуры по сравнению с отечественной, особенно в длинноволновой области. Для спектрометра СРМ-18 значение D для $NaK\alpha$ -линии в 130 и 30 раз меньше по сравнению со спектрометрами Simultix-6 и Simultix-4B соответственно; а для $FeK\alpha$ -линии — соответственно в 42 и 5,5 раза. Плохая чувствительность отечественной аппаратуры связана с низкой эффективностью возбуждения спектров флуоресценции из-за «толстых» окон рентгеновских трубок. Кроме того, величину D уменьшает использование «толстых» окон на детекторах. Преимущества Simultix-6 по сравнению с Simultix-4B обусловлены использованием более совершенного метода разложения рентгеновского излучения в спектр: в первом из них используется кристалл, изогнутый по логарифмической спирали, а во втором — метод Соллера.

Задание. Решить задачу 5.1.

5.3.2. Предел обнаружения

Впервые основы статистической интерпретации предела обнаружения элемента введены Х. Кайзером [53—55]. Согласно его интерпретации за предел обнаружения C_{\min} принимается такое содержание элемента в пробе, при котором среднее значение разности

между сигналом \bar{x} от пробы и сигналом $\bar{x}_{\text{хол}}$ для холостой пробы в k раз превышает стандартное отклонение $\sigma_{\text{хол}}$, характеризующее разброс результатов измерения сигнала $x_{\text{хол}}$ от холостой пробы, т. е.

$$\bar{x} - \bar{x}_{\text{хол}} = k\sigma_{\text{хол}}. \quad (5.7)$$

Значение C_{\min} определяют по формуле

$$C_{\min} = \frac{k\sigma_{\text{хол}}}{(D)_{C \rightarrow 0}}. \quad (5.8)$$

Если градуировочный график проходит через начало координат, то

$$C_{\min} = \frac{k\sigma_{\text{хол}}}{I_0} \cdot C_0, \quad (5.9)$$

где I_0 — значение аналитического сигнала от градуировочного образца с концентрацией аналита C_0 .

Как видно из выражения (5.8), с увеличением D уменьшается значение предела обнаружения аналита A . Кроме того, величина D (тангенс угла (α) наклона градуировочного графика) влияет и на точность (V_A) определения больших содержаний (C_A) аналита в пробе. Только при $D = 1$ ($\alpha = 45^\circ$) погрешность (V_{AC}) измерения аналитического сигнала равна V_A , если вкладом остальных погрешностей в результат анализа можно пренебречь. Если $\alpha < 45^\circ$, то при выполнении указанных условий $V_A > V_{AC}$, и наоборот. Нередко с ростом C_A наклон градуировочного графика уменьшается (график «выполаживается»), что приводит к увеличению погрешностей анализа таких проб. Поэтому на этапе разработки методики анализа следует стремиться выбирать такие условия, при которых обеспечиваются большие значения D , т. е. чувствительность методики выше.

Значение коэффициента k в формулах (5.7)—(5.9) определяется выбранной вероятностью P утверждения, что аналит в пробе присутствует. Х. Кайзер [53—55] предлагает использовать $k = 3$, что при нормальном законе распределения значений сигнала холостого опыта соответствует $P = 0,997$. Однако используются и другие значения k , например $k = 2$, что соответствует вероятности $P = 0,95$. Поэтому аналитики-метрологи для обозначения предела обнаружения рекомендуют использовать $C_{0,997}$ или $C_{0,95}$. Такое обозначение несет большую информацию, так как одновременно указывает, какое значение коэффициента k использовалось.

При оценке чувствительности методики с помощью соотношений (5.8) и (5.9) необходимо знать $\sigma_{\text{хол}}$. От способа определения $\sigma_{\text{хол}}$ существенно зависит достоверность оценки предела обнаружения. В первой работе [53] Кайзер предложил для радиохимических

методик анализа определять $\sigma_{\text{хол}}$, учитывая только статистическую погрешность счета импульсов:

$$\sigma_{\text{хол}} = \sqrt{N}, \quad (5.10)$$

где N — число импульсов, сосчитанных при измерении интенсивности фона.

Этот способ определения $\sigma_{\text{хол}}$ неприменим при определении C_{min} химическими методами и многими физическими. Даже для тех методов, у которых измерение аналитического сигнала состоит в подсчете импульсов, использование формулы (5.10) идеализирует условия опыта, так как считает незначимыми погрешности аппаратуры и других этапов анализа. Поэтому в более поздних работах [54, 55] Кайзер предлагает вычислять $\sigma_{\text{хол}}$ как меру разброса экспериментально измеренных значений аналитического сигнала $x_{\text{хол}}$, зарегистрированного от холостого опыта. Оценку рассеяния вокруг среднего $\bar{x}_{\text{хол}}$ рассчитывают по формуле (1.3). Следует отметить, что при измерении значений $x_{\text{хол}}$ рекомендуется повторять все операции анализа, начиная с приготовления холостого образца. Для повышения надежности оценки $\sigma_{\text{хол}}^2$ по выборочной дисперсии $S_{\text{хол}}^2$ число (n) измеренных значений $x_{\text{хол}}$ должно быть не менее 20.

Пример 5.2

Для изучения фазовых превращений, имеющих место при обжиге сульфидных минералов, использовали качественный рентгенофазовый анализ с помощью рентгеновского дифрактометра УРС-50М с ионизационной регистрацией дифрактограмм. При этом потребовалась оценка пределов обнаружения фаз с помощью указанного метода.

С этой целью из чистых минералов (пирит, халькопирит, галенит и кварц) приготовили образец известного состава и получили его дифрактограмму. Для каждой фазы на дифрактограмме выбирали наименее интенсивный пик из числа тех дифракционных максимумов, по которым судили о присутствии данной фазы в изучаемом материале, и измеряли его интенсивность ($I_{\text{л+ф}}$). Затем выделяли фоновые участки слева и справа от выбранного пика и через каждый миллиметр на этих участках измеряли интенсивность ($I_{\text{ф}}$) фона.

Для примера в табл. 5.2 приведены результаты 20 измерений интенсивности фона при определении значения $C_{0,997}$ фазы халькопирита (CuFeS_2).

С помощью измеренных интенсивностей $I_{\text{ф}}$ рассчитывали значение $\sigma_{\text{хол}}$ и величину $C_{0,997}$ по формуле (5.9). При этом использовали градуировочный образец, содержащий 2 % CuFeS_2 ; высота наименее интенсивного пика, зарегистрированная от него, равнялась $I_{\text{л+ф}} = 17,5$ мм. Результаты расчетов приведены в табл. 5.2. Как видно, предел обнаружения фазы халькопирита составляет $C_{0,997} = 0,5$ %.

Расчет предела обнаружения фазы халькопирита

№	$I_{\Phi i}$, мм	$I_{\Phi i} - \bar{I}_{\Phi}$	$(I_{\Phi i} - \bar{I}_{\Phi})^2$	Расчет C_{\min} , %
1	6,5	-0,2	0,04	$\bar{I}_{\Phi} = \frac{\sum_{i=1}^{n=20} I_{\Phi i}}{n} = \frac{134}{20} = 6,7;$ $\sum_{i=1}^{n=20} (I_{\Phi i} - \bar{I}_{\Phi})^2 = 14,70;$ $\sigma_{\text{хол}} \approx S_{\text{хол}} = \sqrt{\frac{14,70}{19}} = 0,88;$ $C_0 = 2 \text{ \%};$ $I_0 = I_{\text{л+ф}} - \bar{I}_{\Phi} = 17,5 - 6,7 = 10,8;$ $C_{0,997} = \frac{3\sigma_{\text{хол}}}{\bar{I}_0} \cdot C_0 = \frac{3 \cdot 0,88}{10,8} \cdot 2 = 0,49 \approx 0,5 \%$
2	7	0,3	0,09	
3	7,5	0,8	0,64	
4	5	-1,7	2,89	
5	6	-0,7	0,49	
6	8	1,3	1,69	
7	7,5	0,8	0,64	
8	5,5	-1,2	1,44	
9	7	0,3	0,09	
10	8	1,3	1,69	
11	6,5	-0,2	0,04	
12	7	0,3	0,09	
13	7,5	0,8	0,64	
14	6,5	-0,2	0,04	
15	5	-1,7	2,89	
16	7	0,3	0,09	
17	7,5	0,8	0,64	
18	6,5	-0,2	0,04	
19	6,5	-0,2	0,04	
20	6	-0,7	0,49	

Оценка $\sigma_{\text{хол}}$ по текущим измерениям $x_{\text{хол}}$. Если при проведении анализов сигнал от холостой пробы измеряется несколько раз в смену, то величину $\sigma_{\text{хол}}$ можно оценить, обрабатывая архивные данные лабораторных журналов. Расчет $S_{\text{хол}}$ ведут с помощью выражения (2.26), где n_j — число единичных измерений холостого опыта в j -й день, t — число рассматриваемых дней, \bar{x}_j — среднее значение холостого опыта в j -й день.

Пример 5.3

Требуется оценить предел обнаружения фтора в природной воде при его фотоколориметрическом определении [56]. В качестве холостой пробы использовали дистиллированную воду. При анализе больших партий проб холостой опыт ставили 3 раза в день (в начале, в середине и в конце работы), а при анализе небольших партий проб — 2 раза в день (в начале и в конце работы). При этом ежедневно регистрировали аналитический сигнал A_0 от градуировочного образца с содержанием фтора, равным $C_0 = 0,05$ мг/дм³.

Для определения значения $C_{0,997}$ из рабочих журналов выписали результаты холостых опытов (табл. 5.3). Среднее значение аналитического сигнала от градуировочного образца за этот период составило $\bar{A}_0 = 0,0189$.

Таблица 5.3

Результаты холостых опытов

№	Дата	$x_{\text{хол}}$				$\Delta j = [(x_{\text{хол}})_{ji} - (\bar{x}_{\text{хол}})_j] \cdot 10^3$		
		$(x_{\text{хол}})_{j1}$	$(x_{\text{хол}})_{j2}$	$(x_{\text{хол}})_{j3}$	$(\bar{x}_{\text{хол}})_j$	Δ_{j1}	Δ_{j2}	Δ_{j3}
1	5.05	0,013	0,010	0,012	0,012	1	-2	0
2	6.05	0,001	0,003	0,002	0,002	-1	1	0
3	16.05	0,012	0,014	0,010	0,012	0	2	-2
4	18.05	0,005	0,000	0,003	0,003	2	-3	0
5	20.05	0,008	0,006	—	0,007	1	-1	—
6	13.06	0,005	0,007	0,008	0,007	-2	0	1
7	20.06	0,016	0,012	0,015	0,014	2	-2	1
8	22.06	0,007	0,006	—	0,006	1	0	—
9	28.06	0,015	0,013	—	0,014	1	-1	—
10	29.06	0,012	0,010	0,011	0,011	1	-1	0
11	1.07	0,004	0,005	—	0,004	0	1	—
12	7.07	0,013	0,008	0,010	0,010	3	-2	0

По формуле (2.26) рассчитываем стандартное отклонение $S_{\text{хол}}$:

$$S_{\text{хол}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} \Delta_{ji}^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m}} = \sqrt{\frac{63 \cdot 10^{-6}}{32 - 12}} = 1,77 \cdot 10^{-3} \approx \sigma_{\text{хол}}.$$

Вычисляем значение $C_{0,997}$:

$$C_{0,997} = \frac{3 \cdot 1,77 \cdot 10^{-3}}{18,9 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,05 = 0,014 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел обнаружения фтора в природной воде с помощью фотоколориметрической методики равен $C_{0,997} = 0,014 \text{ мг/дм}^3$.

Пример 5.4

В аналитической практике иногда возникает ситуация при определении предела обнаружения элементов на спектрометрах с фиксированными спектрометрическими каналами, когда отсутствует материал матрицы, в достаточной степени очищенный от определяемых компонентов. Такой случай имел место при рентгенофлуоресцентном определении примесей Na_2O , SiO_2 , K_2O и Fe_2O_3 в товарном глиноземе¹. Отсут-

¹ Паньков С. Д. Совершенствование аналитического контроля технологических процессов переработки низкокачественных бокситов.

ствие оксида алюминия Al_2O_3 , который не содержал бы примесей указанных компонентов, обусловило необходимость поиска других способов оценивания $C_{0,997}$.

Для определения предела обнаружения Fe_2O_3 и K_2O можно использовать в качестве холостого излучателя оксид магния MgO марки ОСЧ, который по свойствам фонообразования под $\text{K}\alpha$ -линиями Fe и K близок к Al_2O_3 . Существенный вклад на $\text{K}\alpha$ -линиях Na и Si вносит излучение K-спектра Al, диффузно рассеянное кристаллом-анализатором ($I_{\text{ф}}^A$), поэтому использовать в качестве холостой пробы MgO некорректно, так как величина $I_{\text{ф}}^A$ существенно зависит от значения $\Delta\lambda = \lambda_A - \lambda_p$, где λ_A — длина волны аналитической линии элемента A; λ_p — длина волны диффузно рассеиваемого излучения.

Для такого случая был предложен прием оценки $C_{0,997}$, который основан на предположении, что оценки V_b воспроизводимости измерения сигналов от холостой пробы и пробы с малым содержанием аналита равны. Для определения значения коэффициента вариации V_b приготовили 21 излучатель из глинозема, содержащего 0,15 % Na_2O и 0,08 % SiO_2 , и измерили от них интенсивности ($I_{\text{л+ф}}^A = I_A + I_{\text{фA}}$) на месте $\text{K}\alpha$ -линий Na и Si, т. е. интенсивности линий совместно с фоном.

Рассчитали значение V_b , характеризующее воспроизводимость измерения $I_{\text{л+ф}}^A$. В данном случае V_b равны 0,12 и 0,05 соответственно для Si и Na. Значение интенсивности фона ($I_{\text{фA}}$) под аналитической линией элемента A определяли экстраполяцией градуировочного графика $I_{\text{л+ф}}^A = f(C_A)$ до пересечения с осью ординат или определением коэффициентов уравнения прямой

$$y = a + bC_A$$

с помощью метода наименьших квадратов (см. тему 4). В этом случае интенсивность фона под аналитической линией элемента A равна $I_{\text{фA}} = a$.

Расчеты показали, что для $\text{SiK}\alpha$ -линии $I_{\text{фSi}} = a = 0,33$, а для $\text{NaK}\alpha$ -линии $I_{\text{фNa}} = a = 0,6$. Интенсивности измеряли в относительных единицах. Значение $C_{0,997}$ рассчитали по формуле:

$$C_{0,997} = \frac{3V_b I_{\text{фA}}}{I_{\text{л+ф}}^A - I_{\text{фA}}} \cdot C_{0A}. \quad (5.11)$$

При расчете $C_{0,997}$ для SiO_2 использовали градуировочный образец, для которого $C_{0A} = 0,08$ % при $I_{\text{л+ф}}^{\text{Si}} = 9,98$ и $V_b = 0,12$:

$$C_{0,997}^{\text{SiO}_2} = \frac{3 \cdot 0,12 \cdot 0,33}{9,98 - 0,33} \cdot 0,08 = 0,00098 \approx 0,001 \text{ \%}.$$

Предел обнаружения Na_2O рассчитали для условий: $C_{0A} = 0,7$ %; $I_{\text{л+ф}}^{\text{Na}} = 31,2$; $V_b = 0,05$; $a = 0,6$:

$$C_{0,997}^{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{3 \cdot 0,05 \cdot 0,6}{31,2 - 0,6} \cdot 0,7 = 0,0021 \approx 0,002 \text{ \%}.$$

Учет зависимости интенсивности ($I_{\text{хол}}$) фона от химического состава анализируемого материала. Подобная зависимость

наблюдается для многих физических методов анализа, поэтому значение $C_{0,997}$ должно зависеть от способности исследуемой методики правильно учитывать указанный эффект. В связи с этим предлагаемый Х. Кайзером способ определения $\sigma_{\text{хол}}$ по холостой пробе одного состава применим только для методов, у которых интенсивность фона не зависит от химического состава образца, или когда анализируют пробы с постоянным химическим составом наполнителей, т. е. в том случае, когда у аналитика есть основания считать, что воспроизводимость измерения $I_{\text{хол}}$ существенно превышает действие других факторов на ее величину. В противном случае в величину $\sigma_{\text{хол}}$ следует включить воспроизводимость и правильность измерения $I_{\text{ф}}$ [57]:

$$\sigma_{\Sigma} = \sqrt{\sigma_{\text{хол,в}}^2 + \sigma_{\text{ф,пр}}^2}. \quad (5.12)$$

Например, в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе, чтобы определить значение σ_{Σ} , для группы проб, адекватно отражающих изменение химического состава материала, анализируемого по данной методике, измеряют интенсивность фона двумя способами: с помощью неточного способа, предлагаемого методикой $I_{\text{хол}}^0$, и как среднее значение $\bar{I}_{\text{хол}}$ интенсивностей фона, измеренных с коротковолновой и длинноволновой сторон от аналитической линии аналита [57]. Принимая значение $\bar{I}_{\text{хол}}$ за действительное, рассчитывают стандартное отклонение S_{Σ} , характеризующее расхождение между $I_{\text{хол}j}^0$ и $\bar{I}_{\text{хол}j}$:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (I_{\text{хол}j}^0 - \bar{I}_{\text{хол}j})^2}{m}} \approx \sigma_{\Sigma} = \sigma'_{\text{хол}}, \quad (5.13)$$

где m — число проб, используемых при измерении интенсивности фона.

Найденное значение $\sigma'_{\text{хол}}$ используют в выражении (5.9) для расчета предела обнаружения аналита данной методикой. Такой прием оценки значения $C_{0,997}$ в большей степени характеризует возможность исследуемой методикой определять малые концентрации элементов.

Пример 5.5

При рентгенофлуоресцентном определении Mn в нержавеющей сталях на сканирующем спектрометре VRA-20 пренебрегали зависимостью интенсивности фона от химического состава проб (т. е. считали его постоянным) и измеряли его значение ($I_{\text{хол}}^0$) от таблетки, приготовленной из оксида железа Fe_2O_3 марки ОСЧ [41]. Оценить предел обнаружения $C_{0,997}$ марганца в стали, учитывая воспроизводимость и правильность определения интенсивности фона под его аналитической линией.

От группы ($m = 20$) проб, адекватно отражающих химический состав анализируемого материала, измеряли интенсивности фона с коротковолновой ($I_{холj}^K$) и длинноволновой ($I_{холj}^{ДЛ}$) сторон от пика $MnK\alpha$ и величину $\bar{I}_{холj} = \frac{1}{2}(I_{холj}^K + I_{холj}^{ДЛ})$ принимали за действительное значение интенсивности фона под $MnK\alpha$ -линией для j -й пробы (табл. 5.4). В начале и в конце эксперимента измеряли интенсивность фона от холостой пробы (т. е. от излучателя, приготовленного из Fe_2O_3) и рассчитывали среднее значение $\bar{I}_{хол}^0$.

Таблица 5.4

Значения интенсивности фона под $MnK\alpha$ -линией от реальных проб сталей ($\bar{I}_{холj}$) и холостой пробы ($\bar{I}_{хол}^0$)

Проба	$\bar{I}_{холj}$	$ \bar{I}_{холj} - \bar{I}_{хол}^0 $	Проба	$\bar{I}_{холj}$	$ \bar{I}_{холj} - \bar{I}_{хол}^0 $
1	7160	732	11	6255	1637
2	6160	1732	12	6505	1387
3	8416	524	13	6842	1050
4	7156	736	14	6976	916
5	9016	1124	15	7528	364
6	9117	1225	16	8451	559
7	8544	652	17	8257	365
8	9133	1241	18	7206	686
9	6207	1685	19	6193	1699
10	8737	845	20	6709	1183

Измерения холостой пробы:

$$I_{хол1}^0 = 7920; I_{хол2}^0 = 7864; \bar{I}_{хол}^0 = 7892.$$

На основе данных, представленных в табл. 5.4, оценили стандартное отклонение значений $\bar{I}_{холj}$ от $\bar{I}_{хол}^0$:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (\bar{I}_{холj} - \bar{I}_{хол}^0)^2}{m}} = \sqrt{\frac{24,5 \cdot 10^6}{20}} = 1107 \text{ имп},$$

и предел обнаружения Mn , используя градуировочный образец, для которого содержание Mn равно $C_0 = 0,6 \%$ и интенсивность $MnK\alpha$ -линии $I_0 = 66\,400$ имп. Отметим, что во всех случаях этого примера интенсивность измеряли в течение 20 с. Значение $C_{0,997}$, рассчитанное по формуле (5.9), равно:

$$C_{0,997} = \frac{3 \cdot 1107}{66\,400} \cdot 0,6 = 0,03 \%.$$

Полученное значение $C_{0,997}$ указывает на плохую чувствительность определения Mn в сталях рассматриваемой методикой, что связано с низкой точностью определения интенсивности фона. Если интенсивность фона измерять рядом с аналитической линией Mn , то предел обнаруже-

ния существенно уменьшается: $C_{0,997} = 0,004 \%$. Однако такой прием снижает экспрессность анализа.

Задание. Решить задачу 5.2.

5.3.3. Предел определения

При строгом подходе аналитические возможности методик качественного химического анализа должны характеризоваться величиной $C_{0,997}$, а для методик количественного химического анализа с этой целью должна использоваться величина предела определения $C_{\text{опр}}$ аналита в пробе, так как для этих методик важно знать, с какой точностью определяем конкретное содержание аналита. Сравнительно редкое использование этой характеристики для оценки аналитических возможностей методик анализа можно объяснить только большей трудоемкостью установления $C_{\text{опр}}$ по сравнению с пределом обнаружения $C_{0,997}$ и тем, что значения $C_{\text{опр}}$ и $C_{0,997}$ существенно связаны между собой.

Предел определения находят, используя график зависимости оценки внутрилабораторной прецизионности (σ_{Rn}) МВИ от концентрации C_A аналита в пробе. Для его построения используют группу проб, имеющих разное содержание аналита: $C_1, C_2, \dots, C_j, \dots, C_m$. Каждую j -ю пробу независимо анализируют n_j раз и рассчитывают стандартное отклонение S_j (или коэффициент вариации V_j), характеризующее внутрилабораторную прецизионность измерения значений C_j . Далее строят график: по оси ординат откладывают значения S_j (или V_j), а по оси абсцисс — соответствующее среднее значение \bar{C}_j содержания аналита. Следует отметить, что значительное рассеяние точек на этих графиках обусловлено зависимостью доверительных границ значений S_j (или V_j) от числа степеней свободы f_j , по которым их определяли (подп. 2.5.2).

Пример 5.6

Нахождение значения $C_{\text{опр}}$ при рентгенофлуоресцентном определении Си в отвальных шлаках Балхашского горно-металлургического комбината.

Для этого отобрали 9 проб ($m = 9$) отвального шлака с различным содержанием Си. Каждую пробу независимо многократно (n_j варьировало от 15 до 18 раз) проанализировали¹. Пробы отдавали на анализ в зашифрованном виде, полученные результаты C_{ji} приведены в табл. 5.5.

¹ Фавинский И. Я. Исследование погрешностей и разработка методик рентгеноспектрального анализа продуктов медеплавильного производства : дис. ... канд. хим. наук. Л., 1979.

**Результаты определения Si в пробах отвального шлака
и оценки их внутрилабораторной прецизионности**

№ результата анализа	Результаты анализа (C_{ji} , %) для пробы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,11	0,24	0,30	0,38	0,44	0,52	0,72	0,83	1,20
2	0,11	0,23	0,30	0,36	0,43	0,53	0,68	0,87	1,21
3	0,12	0,23	0,33	0,38	0,46	0,55	0,70	0,84	1,20
4	0,13	0,21	0,33	0,34	0,47	0,54	0,69	0,83	1,22
5	0,12	0,21	0,32	0,35	0,46	0,56	0,70	0,86	1,23
6	0,11	0,23	0,30	0,37	0,46	0,53	0,70	0,87	1,23
7	0,12	0,21	0,32	0,36	0,45	0,55	0,68	0,85	1,21
8	0,12	0,22	0,32	0,37	0,44	0,53	0,67	0,84	1,18
9	0,11	0,23	0,33	0,36	0,45	0,54	0,69	0,83	1,19
10	0,13	0,20	0,34	0,34	0,44	0,53	0,70	0,84	1,20
11	0,14	0,21	0,33	0,36	0,45	0,56	0,71	0,88	1,21
12	0,14	0,22	0,32	0,38	0,47	0,55	0,71	0,86	1,22
13	0,13	0,20	0,33	0,36	0,43	0,56	0,70	0,86	1,19
14	0,13	0,23	0,31	0,36	0,44	0,52	0,68	0,87	1,18
15	0,11	0,21	0,32	0,34	0,45	0,54	0,69	0,84	1,16
16	0,10	—	—	—	0,46	0,52	0,66	0,82	1,19
17	—	—	—	—	—	0,53	0,67	0,86	1,18
18	—	—	—	—	—	0,54	—	0,84	1,21
n_j	16	15	15	15	16	18	17	18	18
\bar{C}_j	0,12	0,22	0,32	0,36	0,45	0,54	0,69	0,85	1,2
$S_{ВП}$	0,012	0,013	0,013	0,014	0,013	0,014	0,016	0,017	0,019
$V_{ВП}$, %	9,8	5,7	3,9	3,8	2,8	2,5	2,3	2,0	1,6

С помощью данных табл. 5.5 рассчитали среднее содержание Si для каждой пробы \bar{C}_j , а также значения $S_{ВП}$ и $V_{ВП}$, характеризующие внутрилабораторную прецизионность методики. Приведем эти расчеты для первой пробы:

$$\bar{C}_j = (0,10 + 0,11 \cdot 5 + 0,12 \cdot 4 + 0,13 \cdot 4 + 0,14 \cdot 2) / 16 = 1,93 / 16 = 0,121;$$

$$S_{ВП} = \sqrt{\frac{(-0,02)^2 + (-0,01)^2 \cdot 5 + 0 + 0,01^2 \cdot 4 + 0,02^2 \cdot 2}{16 - 1}} = 0,0118;$$

$$V_{ВП} = (0,0118 / 0,121) \cdot 100 \% = 9,8 \%.$$

На рис. 5.2 представлены зависимости $S_{\text{ВП}} = f(C_{\text{Cu}})$ (рис. 5.2, а) и $V_{\text{ВП}} = f(C_{\text{Cu}})$ (рис. 5.2, б) для нахождения предела определения Cu в отвальных шлаках: они показывают, с какой внутрилабораторной прецизионностью можно проанализировать пробу отвального шлака, содержащую определенное количество Cu. Например, если содержание Cu в пробе составляет 0,5 %, то внутрилабораторная прецизионность результатов методики РФА будет характеризоваться коэффициентом вариации $V_{\text{ВП}} = 2,6$ %.

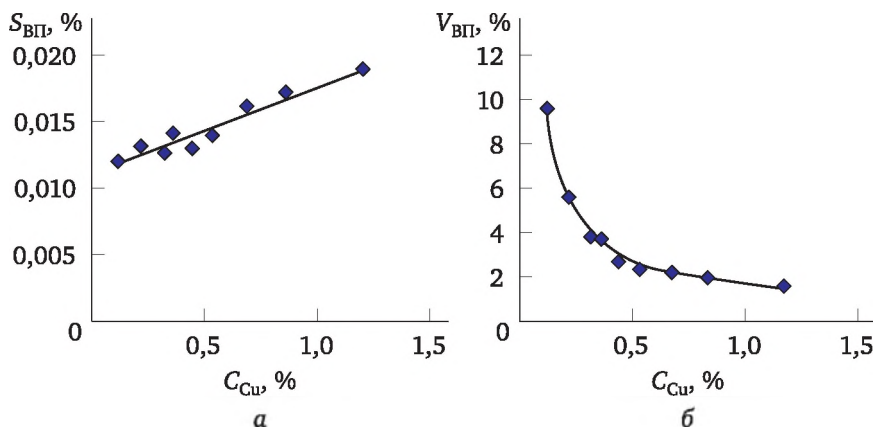


Рис. 5.2. Зависимость МХ внутрилабораторной прецизионности от содержания Cu в отвальных шлаках

Задание. Решить задачу 5.3.

5.4. Экспрессность и производительность методик анализа

Экспрессность методики определяется временем, затрачиваемым на получение одного результата анализа при последовательном выполнении всех его операций.

Производительность методики определяется числом независимых результатов анализа, полученных одним аналитиком в единицу времени.

Эти две характеристики хоть и близки друг к другу, но не жестко связаны между собой: производительная методика не всегда может быть экспрессной. Например, методика проста в исполнении, не требует больших трудозатрат, поэтому аналитик может в начале рабочей смены взять, допустим, 30 навесок и начать их разложение. Однако на образование осадка и фильтрование его требуется не менее четырех часов, поэтому результаты анализа могут быть выданы только в конце рабочего дня. Такая методика производительна, но не экспрессна.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 5.1. Атомно-абсорбционным методом (ААА) определяли цинк в растворах волос в диапазоне содержаний не более 2 мкг/см³. При выборе оптимальных условий анализа оценили чувствительность D определения содержания Zn при двух режимах работы аппаратуры. С этой целью измерили аналитические сигналы (высоту пика h в мм) от синтетических растворов, содержащих 0,6 и 0,8 мкг/см³ цинка. Градуировочные графики были линейны. Для первого режима значения $h_{0,6}$ и $h_{0,8}$ равны соответственно 12 мм и 17 мм; для второго режима $h_{0,6}$ и $h_{0,8}$ составили 35 мм и 44 мм соответственно. Вычислить D_1 и D_2 .

Задача 5.2. Оценивали предел обнаружения $C_{0,997}$ стронция в рассолах рентгенофлуоресцентной методикой. Рассолы представляли бесцветные жидкости с минерализацией 35—80 г/дм³. Излучатели из рассолов готовили закапыванием 0,2 см³ на диск фильтровальной бумаги «синяя лента». Было установлено, что фон под аналитической SrK α -линией зависит от химического состава рассола, поэтому для его определения измеряли интенсивность рентгеновского излучения рядом с K α -линией Sr ($I_{\text{фр}}$) и пересчитывали на фон под линией с использованием коэффициента K . Для определения K от холостой пробы (чистый фильтр «синяя лента») регистрировали интенсивность фона на месте SrK α -линии $(I_{\text{л}})^{\text{хол}}$ и рядом с ней $(I_{\text{фр}})^{\text{хол}}$ и рассчитывали K по формуле:

$$K = (I_{\text{л}})^{\text{хол}} / (I_{\text{фр}})^{\text{хол}}.$$

Затем находили чистую интенсивность SrK α -линии ($I_{\text{л}}$) для проб:

$$I_{\text{л}} = I_{\text{л+ф}} - K \cdot I_{\text{фр}},$$

где $I_{\text{л+ф}}$ — интенсивность аналитической линии Sr, измеренная совместно с фоном от пробы рассола или синтетического раствора.

Содержание Sr находили с помощью градуировочного графика, который был линейен в пределах до 0,1 г/дм³ и проходил через начало координат. Градуировочные образцы (ГО) получали нанесением 0,2 см³ синтетических растворов, имитирующих состав рассолов, на диски фильтровальной бумаги. Для расчета предела обнаружения выбрали два градуировочных образца с наименьшим содержанием стронция; 4 раза измерили от них интенсивность $I_{\text{л+ф}}$ и 20 раз интенсивность $I_{\text{фр}}$ фона рядом с линией. Для определения K от холостого излучателя 6 раза измерили интенсивность рентгеновского излучения на месте SrK α -линии $(I_{\text{л}})^{\text{хол}}$ и рядом с ней $(I_{\text{фр}})^{\text{хол}}$. Результаты измерений приведены в таблице, там же указаны содержания стронция в синтетических растворах и их минерализация. Рассчитать пределы обнаружения стронция для двух ГО и сопоставить их.

Номер измерения	Холостой образец		ГО-1, $C_{Sr} = 0,02 \text{ г/дм}^3$, минерализация 60 г/дм^3		ГО-2, $C_{Sr} = 0,01 \text{ г/дм}^3$, минерализация 80 г/дм^3	
	$(I_L)_{хол},$ имп.	$(I_{Fr})_{хол},$ имп.	$I_{л+ф},$ имп.	$I_{фр},$ имп.	$I_{л+ф},$ имп.	$I_{фр},$ имп.
1	10 334	10 314	14 098	12 459	12 844	11 792
2	10 303	10 186	14 042	12 273	12 761	11 695
3	10 504	10 020	14 149	12 420	12 690	11 743
4	10 970	10 453	14 308	12 157	12 532	11 548
5	10 503	10 283	—	12 341	—	11 716
6	10 637	10 480	—	12 435	—	11 710
7	—	—	—	12 471	—	11 682
8	—	—	—	12 444	—	11 694
9	—	—	—	12 513	—	11 797
10	—	—	—	12 316	—	11 736
11	—	—	—	12 192	—	11 923
12	—	—	—	12 213	—	11 662
13	—	—	—	12 298	—	11 503
14	—	—	—	12 285	—	11 640
15	—	—	—	12 169	—	11 774
16	—	—	—	12 536	—	11 773
17	—	—	—	12 521	—	11 775
18	—	—	—	12 298	—	11 819
19	—	—	—	12 515	—	11 937
20	—	—	—	12 248	—	11 904

Задача 5.3. Устанавливали предел определения марганца в латуни для рентгенофлуоресцентной методики, основанной на отборе проб металла с помощью шлифшкурки. С этой целью в условиях внутрилабораторной прецизионности проанализировали 7 образцов латуни с различным содержанием марганца, независимо отбирая от каждого образца по 15 проб. Результаты анализа проб приведены в таблице. Вычислить для каждого образца оценки показателей внутрилабораторной прецизионности: стандартного отклонения $S_{Rл}$ и коэффициента вариации $V_{Rл}$, предварительно проверив выборки на наличие грубых ошибок. Построить зависимости $S_{Rл} = f(C_{Mn})$ и $V_{Rл} = f(C_{Mn})$.

Номер пробы	Содержание марганца в образце, мас. %						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0,30	0,37	0,61	1,33	1,81	2,45	2,85
2	0,33	0,40	0,60	1,39	1,97	2,56	2,69
3	0,37	0,38	0,72	1,30	1,96	2,48	2,68
4	0,40	0,77	0,57	1,35	1,78	2,47	2,61
5	0,39	0,47	0,56	1,25	1,86	2,35	2,58
6	0,38	0,46	0,82	1,16	1,88	2,46	2,62
7	0,19	0,45	0,63	1,19	1,85	2,49	2,57
8	0,62	0,38	0,60	1,22	1,87	2,39	2,69
9	0,26	0,56	0,65	0,78	2,15	2,21	2,71
10	0,23	0,42	0,65	1,12	2,00	2,30	2,67
11	0,25	0,35	0,62	1,13	1,99	2,49	2,46
12	0,28	0,54	0,74	1,21	2,10	2,34	2,66
13	0,26	0,52	0,70	1,22	2,02	2,37	2,73
14	0,28	0,51	0,66	1,10	2,03	2,45	2,65
15	0,21	0,42	0,68	1,11	2,10	2,19	2,21

Вопросы и задания к теме 5

1. Перечислите этапы разработки МВИ.
2. Какие разделы должны быть освещены в техническом задании на МВИ?
3. Какие параметры устанавливаются на этапе метрологических исследований МВИ?
4. Перечислите понятия, характеризующие способность методики определять малые содержания аналита.
5. Как определяется значение $\sigma_{хол}$?
6. Влияет ли на значение $S_{0,997}$ зависимость фонового сигнала от физико-химических свойств проб, анализируемых данной методикой? Если влияет, то как следует учитывать это влияние при оценке предела обнаружения?
7. Как оценивают предел определения?

Тема 6

АЛГОРИТМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЦЕНОК СЛУЧАЙНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

В НД [19, 31] предложены алгоритмы определения оценок случайной и систематической погрешностей, но они имеют следующие недостатки: во-первых, их разработчики мало учитывали экономическое состояние и обеспеченность стандартными образцами аналитических лабораторий; во-вторых, при оценивании правильности результатов анализа не принимается во внимание дополнительная информация об оценках прецизионности результатов, которой уже располагает аналитик; в-третьих, отсутствуют алгоритмы для определения МХ методик анализа, когда невозможно отобрать от контролируемого объекта даже две пробы, идентичные по физико-химическим свойствам.

Можно высказать ряд других замечаний. В частности, при изложении основных допущений в рамках принятой модели одним из пунктов всех алгоритмов, предлагаемых в НД [19, 31], является: «Влияющие факторы пробы не оказывают значимого влияния на погрешность результата количественного химического анализа (КХА)». Такой пункт включен в алгоритмы, которые предназначены для оценки систематической составляющей погрешности МВИ. Если этот пункт выполняется, тогда что мы оцениваем? Погрешности, вносимые в результаты КХА вследствие нарушений в работе аппаратуры и качества используемых реактивов? Эти погрешности невелики и хорошо учитываются на этапе градуирования МВИ и правильной организацией контроля стабильности градуировочной функции. Наибольший вклад в систематическую составляющую погрешности обычно вносят влияющие факторы пробы и с ними, как правило, борются при разработке МВИ. Именно эти систематические погрешности могут подчиняться нормальному закону распределения и называются по классификации работы [9] детерминированными случайными систематическими погрешностями

(ДССП). Алгоритмы оценивания систематических погрешностей результатов КХА будут рассмотрены в теме 7, настоящая тема посвящена оцениванию прецизионности МВИ.

6.1. Алгоритм оценивания прецизионности с помощью группы проб контролируемого объекта

6.1.1. Требования к образцам для аттестации

Оценки прецизионности, т. е. повторяемости (сходимости) (σ_r) и внутрилабораторной прецизионности ($\sigma_{\text{РЛ}}$), целесообразно определять с помощью группы рабочих проб контролируемого объекта, называемых образцами для аттестации [58]. Стандартные образцы следует использовать только для метрологических исследований не-деструктивных МВИ, например, для некоторых методик рентгенофлуоресцентного анализа.

Группа из M проб (m — текущий индекс) контролируемого объекта формируется таким образом, чтобы она адекватно отражала его физико-химические свойства. Число M зависит от ширины диапазона варьирования этих свойств, но даже при небольшом диапазоне (Δx_A) изменения содержания (x_A) аналита A нельзя ограничиться одной или двумя пробами, как это указывается в НД [19, 31], так как и при узком Δx_A содержания других компонентов j или другие свойства проб могут изменяться широко, что может повлиять на величины выборочных стандартных отклонений повторяемости S_{Π} и внутрилабораторной прецизионности $S_{\text{ВП}}$.

Если содержание x_A в контролируемом объекте изменяется более чем в 3 раза, то пробы рекомендуется разделить на K подгрупп (k — текущий индекс) таким образом, чтобы внутри каждой из них значение x_A изменялось менее чем в 3 раза, и для каждой подгруппы оценить значения S_{Π} и $S_{\text{ВП}}$.

6.1.2. Постановка эксперимента

При строгом соответствии требований НД на методику КХА для каждой пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности получают L (l — текущий индекс) независимых результатов анализа с числом N (n — текущий индекс) единичных измерений, рекомендуемым НД на исследуемую МВИ. Обычно N равно 2, редко более, но не превышает 4. Значение L выбирают в зависимости от количества проб (M_k) в каждой подгруппе, учитывая, что число степеней свободы для дисперсии внутрилабораторной прецизионности результатов КХА $f = M_k(L - 1)$ должно быть не менее 30. Единичные измерения (x_{mln}) содержания аналита располагают, как показано в табл. 6.1.

Результаты определений аналита в пробах k -й подгруппы

№ ОА, m (1... M_k)	№ результата КХА, l (1... L)	Единичные измерения					Результат КХА
		1	...	n	...	N	
1	1	x_{111}	...	x_{11n}	...	x_{11N}	x_{11}
	2	x_{121}	...	x_{12n}	...	x_{12N}	x_{12}

	l	x_{1l1}	...	x_{1ln}	...	x_{1lN}	x_{1l}

	L	x_{1L1}	...	x_{1Ln}	...	x_{1LN}	x_{1L}
...
m	1	x_{m11}	...	x_{m1n}	...	x_{m1N}	x_{m1}
	2	x_{m21}	...	x_{m2n}	...	x_{m2N}	x_{m2}

	l	x_{ml1}	...	x_{mln}	...	x_{mlN}	x_{ml}

	L	x_{mL1}	...	x_{mLn}	...	x_{mLN}	x_{mL}
...
M_k	1	x_{M_k11}	...	x_{M_k1n}	...	x_{M_k1N}	x_{M_k1}
	2	x_{M_k21}	...	x_{M_k2n}	...	x_{M_k2N}	x_{M_k2}

	l	x_{M_kl1}	...	x_{M_kln}	...	x_{M_klN}	x_{M_kl}

	L	x_{M_kL1}	...	x_{M_kLn}	...	x_{M_kLN}	x_{M_kL}

6.1.3. Статистическая обработка результатов эксперимента

6.1.3.1. Оценивание повторяемости (сходимости) σ_r

Для каждой m -й пробы k -й подгруппы рассчитывают результат (x_{ml}) анализа из N единичных измерений:

$$x_{ml} = \frac{\sum_{n=1}^N x_{mln}}{N} \quad (6.1)$$

при $m = 1...M_k$, $l = 1...L$ и дисперсию $S_{\Pi m}^2$, характеризующую повторяемость определения аналита в m -й пробе:

$$S_{\Pi m}^2 = \frac{\sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^N (x_{mln} - x_{ml})^2}{L(N-1)}. \quad (6.2)$$

Следует отметить, что при широких вариациях содержания аналита в контролируемых пробах при расчете дисперсии $S_{\Pi m}^2$ вместо

$\Delta_{mln} = (x_{mln} - x_{ml})$ лучше использовать $\delta_{mln} = \Delta_{mln}/x_{ml}$, так как обычно коэффициент вариации в меньшей степени зависит от содержания аналита. Расчеты по формулам (6.1) и (6.2) проводятся для всех M_k проб данной подгруппы.

По критерию Кохрена (2.16) проверяют однородность дисперсий повторяемости $S_{П1}^2, S_{П2}^2, \dots, S_{Пm}^2, \dots, S_{ПM_k}^2$, рассчитанных для разных проб данной подгруппы. При $G_{\max} < G_{\max}(\alpha, f = L(N - 1), M_k)$ дисперсии однородны, рассчитывают среднюю выборочную дисперсию

$$\bar{S}_{Пk}^2 = \frac{\sum_{m=1}^{M_k} S_{Пm}^2}{M_k} \approx \sigma_r^2, \quad (6.3)$$

которая будет характеризовать повторяемость измеренных значений содержания аналита в пробах для k -й подгруппы контролируемого объекта. Число степеней свободы для дисперсии $\bar{S}_{Пk}^2$ равно $f = M_k L(N - 1)$.

Если $G_{\max} > G_{\max}(\alpha, f = L(N - 1), M_k)$, выясняют причины неоднородности дисперсий. Если она обусловлена содержанием аналита в пробе (неоднородны дисперсии, рассчитанные для проб с крайними значениями x_m поддиапазона), изменяют ширину поддиапазона. В противном случае требуется совершенствование методики анализа, так как такая неоднородность, как правило, связана с методическими недоработками исследуемой методики.

Аналогичные расчеты проводят для всех K подгрупп и получают дисперсии $\bar{S}_{П1}^2, \bar{S}_{П2}^2, \dots, \bar{S}_{Пk}^2, \dots, \bar{S}_{ПK}^2$. Расположив дисперсии $\bar{S}_{П1}^2, \bar{S}_{П2}^2, \dots, \bar{S}_{Пk}^2, \dots, \bar{S}_{ПK}^2$ в порядке возрастания среднего содержания аналита в пробах k -й подгруппы, с помощью критерия Фишера проверяют однородность дисперсий $\bar{S}_{Пk}^2$, принадлежащих соседним подгруппам: $F = \bar{S}_{Пk}^2 / \bar{S}_{П(k-1)}^2$. При их однородности подгруппы объединяют и рассчитывают среднюю дисперсию для новой объединенной подгруппы:

$$\bar{S}_{П(k-1),k}^2 = [f_k \bar{S}_{Пk}^2 + f_{(k-1)} \bar{S}_{П(k-1)}^2] / (f_k + f_{(k-1)}) \approx \sigma_r^2, \quad (6.4)$$

где σ_r — стандартное отклонение повторяемости для проб объединенной подгруппы.

Оставшиеся неоднородные значения $\bar{S}_{Пk}^2$ являются точечными оценками МХ повторяемости σ_r исследуемой МВИ.

Примечание

Отличие предлагаемых приемов статистического оценивания МХ от рекомендуемых в НД [19, 31] состоит в следующем.

Дисперсия повторяемости $S_{Пm}^2$ рассчитывается сразу по всем результатам единичных измерений содержания аналита в m -й пробе, а не для

каждого результата анализа этой пробы $S_{\text{П}ml}^2$, что обусловлено низкой надежностью оценки $S_{\text{П}ml}^2$ вследствие малости ее числа степеней свободы (обычно $f = 1$).

Проверяется однородность дисперсий $S_{\text{П}m}^2$, а не $S_{\text{П}ml}^2$. На наш взгляд, такой подход более правильный, так как вероятность неоднородности дисперсий, относящихся к разным пробам, значительно выше, чем к разным результатам анализа одной пробы.

В отличие от НД [31] исключили корректирование экспериментальных значений $\bar{S}_{\text{П}k}$ с помощью коэффициента $\gamma(f)$, учитывающего смещенность оценок. Это обусловлено малостью вводимой поправки по сравнению с доверительным интервалом математического ожидания (σ_r) стандартного отклонения. Например, при $f = 30$ значение $\gamma(f) = 1,009$, а с вероятностью 0,90 доверительные границы составляют $0,83\bar{S}_{\text{П}k} \leq \sigma_r \leq 1,27\bar{S}_{\text{П}k}$.

6.1.3.2. Оценивание внутрилабораторной прецизионности

Характеристику ($\sigma_{\text{РЛ}}$ — точечный показатель внутрилабораторной прецизионности) случайной составляющей погрешности результатов анализа, полученных в j -й лаборатории, рассчитывают аналогично изложенному в подп. 6.1.3.1, обрабатывая средние значения x_{ml} из N единичных измерений содержания аналита в m -й пробе (табл. 6.1).

Для каждой m -й ($m = 1, \dots, M_k$) пробы k -й подгруппы рассчитывают средний результат

$$x_m = \frac{\sum_{l=1}^L x_{ml}}{L} \quad (6.5)$$

и дисперсию $S_{\text{ВП}m}^2$, характеризующую внутрилабораторную прецизионность результатов анализа x_{ml} m -й пробы:

$$S_{\text{ВП}m}^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (x_{ml} - x_m)^2}{L - 1}. \quad (6.6)$$

Оценивают наличие выбросов в результатах анализа, например, с помощью критерия $r_{\text{max}(\text{min})}$ (подп. 2.1.2). С этой целью для каждой пробы рассчитывают значение r_l по формуле (2.1) и сопоставляют его с табличным. При этом за l -е сомнительное измерение принимается результат анализа, для которого разность $|x_{ml} - x_m|$ имеет наибольшее значение. Если $r_l < r_{\text{max}(\text{min})}(\alpha, f = L - 2)$, принимают, что l -й результат анализа m -й пробы не является выбросом, и оценки x_m и $S_{\text{ВП}m}^2$, найденные по формулам (6.5) и (6.6), используют в дальнейших статистических расчетах.

Если $r_l > r_{\max(\min)}(\alpha, f = L - 2)$, то сомнительный результат анализа исключают из дальнейшего рассмотрения. По формулам (6.5) и (6.6) рассчитывают новые значения x_m и $S_{\text{ВП}m}^2$ и проверяют однородность оставшихся $(L - 1)$ результатов анализа аналогично описанному выше.

Проверяют однородность дисперсий $S_{\text{ВП}1}^2, S_{\text{ВП}2}^2, \dots, S_{\text{ВП}m}^2, \dots, S_{\text{ВП}M_k}^2$, характеризующих внутрилабораторную прецизионность результатов анализа разных проб k -й подгруппы. При этом пользуются критерием Кохрена, если выбросы в результатах анализа проб отсутствуют, т. е. $f_m = L - 1 = \text{const}$, или критерием Бартлетта, если $f_m \neq \text{const}$, но $f_m > 2$ (п. 2.4)¹. Если оценка покажет, что рассматриваемые дисперсии однородны ($G_{\max} < G_{\max}(\alpha, f_m, M_k)$ или $B < \chi^2(\alpha, M_k - 1)$), то рассчитывают среднюю дисперсию $\bar{S}_{\text{ВП}k}^2$: в первом случае по формуле (6.3), а во втором — по формуле

$$\bar{S}_{\text{ВП}k}^2 = \frac{S_{\text{ВП}1}^2 \cdot f_1 + S_{\text{ВП}2}^2 \cdot f_2 + \dots + S_{\text{ВП}m}^2 \cdot f_m + \dots + S_{\text{ВП}M_k}^2 \cdot f_{M_k}}{f_1 + f_2 + \dots + f_m + \dots + f_{M_k}} \approx \sigma_{\text{РЛ}}^2. \quad (6.7)$$

Дисперсия $\bar{S}_{\text{ВП}k}^2$ будет характеризовать внутрилабораторную прецизионность $\sigma_{\text{РЛ}}$ результатов анализа проб k -й подгруппы.

При $G_{\max} > G_{\max}(\alpha, f_m, M_k)$ или $B > \chi^2(\alpha, M_k - 1)$ выясняют причины неоднородности дисперсий $S_{\text{ВП}m}^2$. Если неоднородные дисперсии $S_{\text{ВП}m}^2$ получены для проб с крайними значениями x_m поддиапазона, то изменяют его границы и рассчитывают среднюю дисперсию с использованием оставшейся группы однородных дисперсий, которая будет точечной оценкой внутрилабораторной прецизионности для k -й подгруппы.

Если неоднородность дисперсий не связана с содержанием аналита в пробе, то требуется совершенствование методики анализа, так как такая неоднородность вызвана методическими недоработками исследуемой МВИ.

Аналогичные расчеты проводят для всех K подгрупп и получают оценки: $\bar{S}_{\text{ВП}1}^2, \bar{S}_{\text{ВП}2}^2, \dots, \bar{S}_{\text{ВП}k}^2, \dots, \bar{S}_{\text{ВП}K}^2$. Расположив их в ряд зависимости от содержания аналита в пробах k -й подгруппы, проверяют однородность дисперсий соседних подгрупп по F -критерию.

Установленные значения $\bar{S}_{\text{ВП}k}$ являются точечными оценками $\sigma_{\text{РЛ}}$ случайной составляющей погрешности результатов анализа, полученных в j -й лаборатории с помощью исследуемой МВИ.

¹ Согласно рекомендациям ГОСТ 5725 [18] для оценки однородности дисперсий $S_{\text{ВП}m}^2$ всегда используют критерий Кохрена независимо от того, отсутствуют в результатах анализа проб выбросы ($f_m = \text{const}$) или присутствуют ($f_m \neq \text{const}$). При этом $G_{\max}(\alpha, f_m, M_k)$ находят, используя доминирующее значение f_m при расчете дисперсий $S_{\text{ВП}m}^2$ для проб данной подгруппы.

6.1.3.3. Оценивание воспроизводимости σ_R

Изложенный выше алгоритм оценивания внутрилабораторной прецизионности результатов анализа можно применять для определения МХ воспроизводимости σ_R , но при другой организации эксперимента.

Группа (подгруппа) проб, сформированная с учетом требований, указанных в данном алгоритме (подп. 6.1.1), должна быть проанализирована в различных лабораториях. Полученные результаты анализа проб располагают аналогично данным табл. 6.1. Отличие состоит только в том, что L — число лабораторий, участвующих в межлабораторном эксперименте (l — текущий индекс для лабораторий). В этих лабораториях анализируют пробы с помощью исследуемой МВИ. Каждый результат анализа m -й пробы, выполненный в l -й лаборатории, получают усреднением N единичных измерений, число которых соответствует требованиям НД на исследуемую методику.

При такой организации эксперимента этот алгоритм можно применять при официальной аттестации методик КХА, используемых в межведомственном (государственном) контроле химического состава проб. Дальнейшая статистическая обработка результатов анализа остается такой же, как описано в подп. 6.1.3.1 и 6.1.3.2.

Пример 6.1

Оценивание МХ случайной составляющей погрешности результатов рентгенофлуоресцентного определения марганца в неозоленных растениях. Диапазон определяемых содержаний 20—1000 мг/кг, предел обнаружения ($C_{0,997}$) 7 мг/кг. В примере для упрощения расчетов рассматривается ограниченное число ($M = 17$) проб.

Для каждой пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности (анализ выполняли разные аналитики в разное время на спектрометре VRA-30) получили по 4 ($L = 4$) результата КХА x_{ml} , выполняя каждый раз по 2 ($N = 2$) единичных измерения x_{ml1} и x_{ml2} :

$$x_{ml} = (x_{ml1} + x_{ml2})/2$$

и рассчитали средний результат x_m для m -й пробы:

$$x_m = \frac{\sum_{l=1}^4 x_{ml}}{4}.$$

Результаты измерений, расположенные в порядке возрастания среднего содержания Мп в пробе, приведены в табл. 6.2. Заметим, что средние результаты анализа указаны с дополнительной значащей цифрой, так как они являются промежуточными.

Все пробы разбили на пять подгрупп (k — текущий индекс по подгруппам), в которых содержание Мп изменялось соответственно в пределах (мг/кг): 20—50 (пробы 1—4), 50—100 (пробы 5—7), 100—200 (пробы 8—10), 200—500 (пробы 11—14) и 500—1000 (пробы 15—17) (табл. 6.3).

Результаты определения Mn в пробах растений

№ пробы	l	Содержание Mn, мг/кг				Отклонение содержания Mn от среднего значения					
		x_{ml1}	x_{ml2}	x_{ml}	x_m	абсолютное, мг/кг			относительное		
						Δ_{ml1}	Δ_{ml2}	Δ_{ml}	δ_{ml1}	δ_{ml2}	δ_{ml}
1	1	35	43	39,0	35,1	-4,0	4,0	3,9	-0,103	0,103	0,111
	2	42	29	35,5		6,5	-6,5	0,4	0,183	-0,183	0,011
	3	20	31	25,5		-5,5	5,5	-9,6	-0,216	0,216	-0,274
	4	40	41	40,5		-0,5	0,5	5,4	-0,012	0,012	0,154
2	1	40	38	39,0	38,4	1,0	-1,0	0,6	0,026	-0,026	0,016
	2	34	39	36,5		-2,5	2,5	-1,9	-0,068	0,068	-0,049
	3	39	38	38,5		0,5	-0,5	0,1	0,013	-0,013	0,003
	4	32	47	39,5		-7,5	7,5	1,1	-0,190	0,190	0,029
3	1	39	38	38,5	41,3	0,5	-0,5	-2,8	0,013	-0,013	-0,068
	2	37	50	43,5		-6,5	6,5	2,2	-0,149	0,149	0,053
	3	32	47	39,5		-7,5	7,5	-1,8	-0,190	0,190	-0,044
	4	52	35	43,5		8,5	-8,5	2,2	0,195	-0,195	0,053
4	1	40	39	39,5	44,8	0,5	-0,5	-5,3	0,013	-0,013	-0,118
	2	48	58	53,0		-5,0	5,0	8,2	-0,094	0,094	0,183
	3	34	39	36,5		-2,5	2,5	-8,3	-0,068	0,068	-0,185
	4	53	47	50,0		3,0	-3,0	5,2	0,060	-0,060	0,116
5	1	54	47	50,5	52,9	3,5	-3,5	-2,4	0,069	-0,069	-0,045
	2	65	58	61,5		3,5	-3,5	8,6	0,057	-0,057	0,163
	3	52	44	48,0		4,0	-4,0	-4,9	0,083	-0,083	-0,093
	4	57	46	51,5		5,5	-5,5	-1,4	0,107	-0,107	-0,026
6	1	85	85	85,0	90,0	0	0	-5,0	0	0	-0,056
	2	87	76	81,5		5,5	-5,5	-8,5	0,067	-0,067	-0,094
	3	89	110	99,5		-10,5	10,5	9,5	-0,106	0,106	0,106
	4	87	101	94,0		-7,0	7,0	4,0	-0,074	0,074	0,044
7	1	100	88	94,0	95,9	6,0	-6,0	-1,9	0,064	-0,064	-0,020
	2	107	96	101,5		5,5	-5,5	5,6	0,054	-0,054	0,058
	3	91	84	87,5		3,5	-3,5	-8,4	0,040	-0,040	-0,088
	4	106	95	100,5		5,5	-5,5	4,6	0,055	-0,055	0,048

№ пробы	l	Содержание Mn, мг/кг				Отклонение содержания Mn от среднего значения					
		x_{ml1}	x_{ml2}	x_{ml}	x_m	абсолютное, мг/кг			относительное		
						Δ_{ml1}	Δ_{ml2}	Δ_{ml}	δ_{ml1}	δ_{ml2}	δ_{ml}
8	1	151	131	141,0	153,5	10,0	-10,0	-12,5	0,071	-0,071	-0,081
	2	155	139	147,0		8,0	-8,0	-6,5	0,054	-0,054	-0,042
	3	187	160	173,5		13,5	-13,5	20,0	0,078	-0,078	0,130
	4	156	149	152,5		3,5	-3,5	-1,0	0,023	-0,023	-0,007
9	1	151	131	141,0	157,1	10,0	-10,0	-16,1	0,071	-0,071	-0,102
	2	187	160	173,5		13,5	-13,5	16,4	0,078	-0,078	0,104
	3	152	146	149,0		3,0	-3,0	-8,1	0,020	-0,020	-0,052
	4	151	179	165,0		-14,0	14,0	7,9	-0,085	0,085	0,050
10	1	162	155	158,5	175,1	3,5	-3,5	-16,6	0,022	-0,022	-0,095
	2	200	197	198,5		1,5	-1,5	23,4	0,008	-0,008	0,134
	3	152	187	169,5		-17,5	17,5	-5,6	-0,103	0,103	-0,032
	4	169	179	174,0		-5	5	-1,1	-0,029	0,029	-0,006
11	1	239	221	230,0	222,0	9,0	-9,0	8,0	0,039	-0,039	0,036
	2	224	242	233,0		-9,0	9,0	11,0	-0,039	0,039	0,050
	3	225	220	222,5		2,5	-2,5	0,5	0,011	-0,011	0,002
	4	195	210	202,5		-7,5	7,5	-19,5	-0,037	0,037	-0,088
12	1	251	254	252,5	241,9	-1,5	1,5	10,6	-0,006	0,006	0,044
	2	228	229	228,5		-0,5	0,5	-13,4	-0,002	0,002	-0,055
	3	250	249	249,5		0,5	-0,5	7,6	0,002	-0,002	0,031
	4	223	251	237,0		-14,0	14,0	-4,9	-0,059	0,059	-0,020
13	1	401	380	390,5	406,4	10,5	-10,5	-15,9	0,027	-0,027	-0,039
	2	369	391	380,0		-11,0	11,0	-26,4	-0,029	0,029	-0,065
	3	441	411	426,0		15,0	-15,0	19,6	0,035	-0,035	0,048
	4	413	445	429,0		-16,0	16,0	22,6	-0,037	0,037	0,056
14	1	447	457	452,0	450,6	-5,0	5,0	1,4	-0,011	0,011	0,003
	2	409	438	423,5		-14,5	14,5	-27,1	-0,034	0,034	-0,060
	3	450	458	454,0		-4,0	4,0	3,4	-0,009	0,009	0,008
	4	489	457	473,0		16,0	-16,0	22,4	0,034	-0,034	0,050

№ пробы	l	Содержание Mn, мг/кг				Отклонение содержания Mn от среднего значения					
		x_{ml1}	x_{ml2}	x_{ml}	x_m	абсолютное, мг/кг			относительное		
						Δ_{ml1}	Δ_{ml2}	Δ_{ml}	δ_{ml1}	δ_{ml2}	δ_{ml}
15	1	542	520	531,0	529,6	11,0	-11,0	1,4	0,021	-0,021	0,003
	2	509	519	514,0		-5,0	5,0	-15,6	-0,010	0,010	-0,029
	3	542	555	548,5		-6,5	6,5	18,9	-0,012	0,012	0,036
	4	525	525	525,0		0	0	-4,6	0	0	-0,009
16	1	735	770	752,5	772,6	-17,5	17,5	-20,1	-0,023	0,023	-0,026
	2	748	787	767,5		-19,5	19,5	-5,1	-0,025	0,025	-0,007
	3	794	821	807,5		-13,5	13,5	34,9	-0,017	0,017	0,045
	4	748	778	763,0		-15,0	15,0	-9,6	-0,020	0,020	-0,012
17	1	924	968	946,0	956,0	-22,0	22,0	-10,0	-0,023	0,023	-0,010
	2	863	919	891,0		-28,0	28,0	-65,0	-0,031	0,031	-0,068
	3	965	971	968,0		-3,0	3,0	12,0	-0,003	0,003	0,013
	4	995	1043	1019,0		-24,0	24,0	63,0	-0,024	0,024	0,066

Оценивание повторяемости (сходимости) МВИ

Оценивание МХ в абсолютных единицах. Для каждой пробы нашли отклонения $\Delta_{ml1} = x_{ml1} - x_{ml}$ и $\Delta_{ml2} = x_{ml2} - x_{ml}$ (табл. 6.2) и рассчитали дисперсию повторяемости S_{flm}^2 по формуле (6.2), при этом число степеней свободы для этой дисперсии составило $f = L(N - 1) = 4$. В табл. 6.3 для 17 проб представлены оценки дисперсий повторяемости.

Внутри каждой подгруппы проверили однородность дисперсий повторяемости S_{flm}^2 с помощью критерия Кохрена. Для первой подгруппы приведем полный расчет этого критерия по формуле (2.16):

$$G_{\max} = \frac{(S_{flm}^2)_{\max}}{\sum_{m=1}^4 S_{flm}^2} = \frac{85,50}{44,375 + 31,875 + 85,50 + 20,25} = \frac{85,50}{182,00} = 0,4698 < G(0,05, f = 4, M_1 = 4) = 0,6287.$$

Аналогичное оценивание однородности дисперсий провели для остальных 4 подгрупп и установили, что внутри каждой подгруппы дисперсии S_{flm}^2 , полученные для разных проб, однородны, поэтому для каждой подгруппы по формуле (6.3) рассчитали среднюю дисперсию S_{pk}^2 с числом степеней свободы, равным $f_k = M_k L(N - 1)$:

1-я подгр.

$$\bar{S}_{p1}^2 = (44,375 + 31,875 + 85,50 + 20,25) / 4 = 182 / 4 = 45,500, \quad f_1 = 16;$$

Таблица 6.3

Оценки дисперсий повторяемости и внутрилабораторной прецизионности для проб

№ пробы	Подгруппа проб (к)	Число проб в подгруппе (M_k)	Дисперсии повторяемости (сходимости)		Дисперсии внутрилабораторной прецизионности	
			абсолютные, $S_{\Pi m}^2$	относительные, $V_{\Pi m}^2$	абсолютные, $S_{\text{ВПм}}^2$	относительные, $V_{\text{ВПм}}^2$
1	1	4	44,375	0,045449	45,563	0,037078
2			31,875	0,020785	1,730	0,001169
3			85,500	0,048248	6,920	0,004059
4			20,250	0,008615	63,753	0,031698
5	2	3	35,375	0,013174	35,230	0,012640
6			94,750	0,010601	67,833	0,008381
7			54,375	0,005819	42,230	0,004604
8	3	3	179,250	0,007285	199,833	0,008425
9			243,625	0,009375	218,730	0,008808
10			172,875	0,005999	285,230	0,009347
11	4	4	112,250	0,002266	188,500	0,003848
12			99,375	0,001763	124,563	0,002107
13			356,125	0,002082	614,897	0,003729
14			253,625	0,001257	416,563	0,002058
15	5	3	94,125	0,000343	207,897	0,000742
16			546,875	0,000922	580,063	0,000965
17			926,500	0,001038	2812,667	0,003083

2-я подгр.

$$\bar{S}_{\Pi 2}^2 = (35,375 + 94,75 + 54,375) / 3 = 184,5 / 3 = 61,500, f_2 = 12;$$

3-я подгр.

$$\bar{S}_{\Pi 3}^2 = (179,25 + 243,625 + 172,875) / 3 = 595,75 / 3 = 198,583, f_3 = 12;$$

4-я подгр.

$$\bar{S}_{\Pi 4}^2 = (112,25 + 99,375 + 356,125 + 253,625) / 4 = 821,375 / 4 = 205,344, f_4 = 16;$$

5-я подгр.

$$\bar{S}_{\Pi 5}^2 = (94,125 + 546,875 + 926,50) / 3 = 1567,5 / 3 = 522,500, f_5 = 12.$$

С помощью F -критерия последовательно проверили однородность средних дисперсий $\bar{S}_{\Pi k}^2$ для соседних подгрупп:

$$F = \bar{S}_{\Pi 2}^2 / \bar{S}_{\Pi 1}^2 = 61,5 / 45,5 = 1,35 < F(0,05, f_2 = 12, f_1 = 16) = 2,42.$$

Как видно, средние дисперсии 1-й и 2-й подгрупп однородны. Эти подгруппы проб объединили, по формуле (6.4) рассчитали среднюю дисперсию для объединенной подгруппы

$$\bar{S}_{\Pi 1,2}^2 = (45,5 \cdot 16 + 61,5 \cdot 12) / (16 + 12) = 1466 / 28 = 52,357, f_{1,2} = 28,$$

и сравнили ее со средней дисперсией повторяемости для третьей подгруппы:

$$F = \bar{S}_{\Pi 3}^2 / \bar{S}_{\Pi 1,2}^2 = 198,583 / 52,357 = 3,79 > F(0,01, f_3 = 12, f_{1,2} = 28) = 2,90.$$

Сравниваемые дисперсии неоднородны.

Сравнение средних дисперсий для 3-й и 4-й подгрупп показало, что они однородны:

$$F = \bar{S}_{\Pi 4}^2 / \bar{S}_{\Pi 3}^2 = 205,344 / 198,583 = 1,03 < F(0,05, f_4 = 16, f_3 = 12) = 2,60.$$

Эти подгруппы проб также объединили и для объединенной подгруппы рассчитали среднюю дисперсию повторяемости $\bar{S}_{\Pi 3,4}^2$:

$$\bar{S}_{\Pi 3,4}^2 = (198,583 \cdot 12 + 205,344 \cdot 16) / (12 + 16) = 5668,5 / 28 = 202,446, \quad f_{3,4} = 28.$$

Дисперсию $\bar{S}_{\Pi 3,4}^2$ сравнили с дисперсией $\bar{S}_{\Pi 1,2}^2$

$$F = \bar{S}_{\Pi 3,4}^2 / \bar{S}_{\Pi 1,2}^2 = 202,446 / 52,357 = 3,87 > F(0,01, 28, 28) = 2,50$$

и установили их неоднородность. При сравнении дисперсий $\bar{S}_{\Pi 3,4}^2$ и $\bar{S}_{\Pi 5}^2$ получен сомнительный результат:

$$F = \bar{S}_{\Pi 5}^2 / \bar{S}_{\Pi 3,4}^2 = 522,5 / 202,446 = 2,58 \begin{cases} > F(0,05, f_5 = 12, f_{3,4} = 28) = 2,12; \\ < F(0,01, f_5 = 12, f_{3,4} = 28) = 2,90. \end{cases}$$

Расчетное значение $F=2,58$ ближе по величине к $F(0,01, 12, 28) = 2,90$, поэтому приняли, что дисперсии $\bar{S}_{\Pi 3,4}^2$ и $\bar{S}_{\Pi 5}^2$ неоднородны.

Следовательно, диапазон определяемых содержаний Мп в растениях можно разбить на 3 поддиапазона, внутри которых дисперсии повторяемости однородны: I) 20—100, II) 100—500 и III) 500—1000 мг/кг. Значения S_{Π} для указанных поддиапазонов равны, соответственно, мг/кг:

$$S_{\Pi I} = \sqrt{\bar{S}_{\Pi 1,2}^2} = \sqrt{52,357} = 7,24 \approx 7,2;$$

$$S_{\Pi II} = \sqrt{\bar{S}_{\Pi 3,4}^2} = \sqrt{202,446} = 14,2 \approx 14;$$

$$S_{\Pi III} = \sqrt{\bar{S}_{\Pi 5}^2} = \sqrt{522,5} = 22,9 \approx 23.$$

Оценивание повторяемости в относительных единицах. Учитывая широкий диапазон варьирования содержания Мп (примерно в 50 раз) в пробах растений, проверили, как изменятся оценки повторяемости при расчетах с использованием относительных отклонений $\delta_{mln} = (x_{mln} - x_{ml}) / x_{ml}$ (табл. 6.2).

Дисперсии повторяемости $V_{\Pi m}^2$ для каждой пробы рассчитали по формуле, аналогичной (6.2), отличие состояло в том, что вместо Δ_{mln} в нее ввели δ_{mln} . Значения дисперсий $V_{\Pi m}^2$ представлены в табл. 6.3.

Далее оценивание МХ повторяемости МВИ проводили так же, как в предыдущем случае. Внутри каждой из 5 первоначально выделенных подгрупп проверили однородность дисперсий $V_{\Pi m}^2$ с помощью критерия Кохрена (табл. 6.4).

Данные табл. 6.4 показывают, что внутри подгрупп дисперсии повторяемости однородны, поэтому для каждой подгруппы рассчитали средние дисперсии $\bar{V}_{\Pi k}^2$ и сравнили соседние по F-критерию (табл. 6.4). Как видно, при сравнении дисперсий 1-й и 2-й подгрупп возник сомнитель-

ный случай, однако рассчитанное значение F ближе по величине к табличному $F(0,05, 16, 12)$, поэтому приняли нуль-гипотезу, согласно которой дисперсии повторяемости для 1-й и 2-й подгрупп однородны. Рассчитали среднюю дисперсию $\bar{V}_{\Pi,2}^2$ и сравнили ее с дисперсией $\bar{V}_{\Pi 3}^2$: как и в предыдущем случае, сравниваемые дисперсии можно считать однородными. Пробы 1-й, 2-й и 3-й подгрупп объединили и рассчитали среднюю дисперсию $\bar{V}_{\Pi,2,3}^2$, которая значимо отличается по величине от дисперсии $\bar{V}_{\Pi 4}^2$ для 4-й подгруппы. Дисперсии $\bar{V}_{\Pi k}^2$ для 4-й и 5-й подгрупп однородны, пробы этих подгрупп объединили, рассчитали среднюю дисперсию $\bar{V}_{\Pi 4,5}^2$ (табл. 6.4). Сравнение дисперсий $\bar{V}_{\Pi,2,3}^2$ и $\bar{V}_{\Pi 4,5}^2$ по F -критерию показало их неоднородность:

$$F = 0,017535 / 0,001382 = 12,7 > F(0,01, f_{1,2,3} = 40, f_{4,5} = 28) = 2,35.$$

Таблица 6.4

Оценка однородности относительных дисперсий повторяемости

Подгруппа проб	M_k	Значения критерия Кохрена	$\bar{V}_{\Pi k}^2$	f
Оценка однородности дисперсий $\bar{V}_{\Pi m}^2$ в подгруппе				
1	4	$G_{\max} = \frac{0,048248}{0,123097} = 0,3920 < G(0,05, f = 4, M_1 = 4) = 0,6287$	0,030774	16
2	3	$G_{\max} = \frac{0,013174}{0,029594} = 0,4452 < G(0,05, f = 4, M_2 = 3) = 0,7457$	0,009865	12
3	3	$G_{\max} = \frac{0,009375}{0,022659} = 0,4137 < G(0,05, f = 4, M_3 = 3) = 0,7457$	0,007553	12
4	4	$G_{\max} = \frac{0,002266}{0,007368} = 0,3075 < G(0,05, f = 4, M_4 = 4) = 0,6287$	0,001842	16
5	3	$G_{\max} = \frac{0,001038}{0,002303} = 0,4507 < G(0,05, f = 4, M_5 = 3) = 0,7457$	0,000768	12
Оценка однородности средних дисперсий $\bar{V}_{\Pi k}^2$ разных подгрупп				
$F = \bar{V}_{\Pi 1}^2 / \bar{V}_{\Pi 2}^2 = 0,030774 / 0,009865 = 3,12 \begin{cases} > F(0,05, 16, 12) = 2,60, \\ < F(0,01, 16, 12) = 4,00, \end{cases}$ <p>дисперсии $\bar{V}_{\Pi 1}^2$ и $\bar{V}_{\Pi 2}^2$ однородны;</p> $\bar{V}_{\Pi,2}^2 = (16 \cdot 0,030774 + 12 \cdot 0,009865) / 28 = 0,610764 / 28 = 0,021813, f_{1,2} = 28.$ $F = \bar{V}_{\Pi,2}^2 / \bar{V}_{\Pi 3}^2 = 0,021813 / 0,007553 = 2,89 \begin{cases} > F(0,05, 28, 12) = 2,50, \\ < F(0,01, 28, 12) = 3,70, \end{cases}$				

Оценка однородности средних дисперсий $\bar{V}_{\Pi k}^2$ разных подгрупп	
дисперсии $\bar{V}_{\Pi 1,2}^2$ и $\bar{V}_{\Pi 3}^2$ однородны	
$\bar{V}_{\Pi 1,2,3}^2 = (28 \cdot 0,021813 + 12 \cdot 0,007553) / 40 = 0,7014 / 40 = 0,017535, f_{1,2,3} = 40.$	
$F = \bar{V}_{\Pi 1,2,3}^2 / \bar{V}_{\Pi 4}^2 = 0,017535 / 0,001842 = 9,52 > F(0,01, 40, 16) = 3,02,$	
дисперсии $\bar{V}_{\Pi 1,2,3}^2$ и $\bar{V}_{\Pi 4}^2$ неоднородны.	
$F = \bar{V}_{\Pi 4}^2 / \bar{V}_{\Pi 5}^2 = 0,001842 / 0,000768 = 2,40 < F(0,05, 16, 12) = 2,60,$	
дисперсии $\bar{V}_{\Pi 4}^2$ и $\bar{V}_{\Pi 5}^2$ однородны,	
$\bar{V}_{\Pi 4,5}^2 = (16 \cdot 0,001842 + 12 \cdot 0,000768) / 28 =$ $= 0,038688 / 28 = 0,001382, f_{4,5} = 28.$	

Следовательно, по постоянству коэффициента вариации, характеризующего повторяемость исследуемой МВИ, диапазон определяемых содержаний Мп в растениях можно разбить на 2 поддиапазона: I) 20—200 и II) 200—1000 мг/кг. Значения V_{Π} для указанных поддиапазонов составляют соответственно:

$$V_{\Pi I} = \sqrt{\bar{V}_{\Pi 1,2,3}^2} \cdot 100 = \sqrt{0,017535} \cdot 100 \% = 13 \%;$$

$$V_{\Pi II} = \sqrt{\bar{V}_{\Pi 4,5}^2} \cdot 100 = \sqrt{0,001382} \cdot 100 \% = 3,7 \%.$$

Оценивание внутрилабораторной прецизионности МВИ

Оценивание МХ в абсолютных единицах. Для каждой пробы рассчитали отклонения l -го результата анализа m -й пробы (x_{ml}) от ее среднего результата (x_m): $\Delta_{ml} = x_{ml} - x_m$ (табл. 6.2). По формуле (6.6) для каждой пробы вычислили дисперсию $S_{\text{вЛм}}^2$ внутрилабораторной прецизионности с числом степеней свободы $f = L - 1 = 4 - 1 = 3$.

Найденные дисперсии $S_{\text{вЛм}}^2$ (табл. 6.3) вначале использовали для проверки на выбросы результатов анализа пробы. При этом из 4 результатов выбирали один, имеющий наибольшее отклонение от среднего, рассчитывали для него r -критерий по формуле (2.1) и сопоставляли с табличным $r_{\text{max(min)}}(\alpha, f = L - 2)$. В качестве примера приведем проверку на выбросы результатов анализа первой пробы. Данные табл. 6.2 свидетельствуют, что третий результат $x_{13} = 25,5$ мг/кг наиболее сильно отклоняется от среднего, поэтому для него рассчитали r -критерий:

$$r_l = \frac{|25,5 - 35,1|}{6,75\sqrt{(4-1)/4}} = \frac{9,6}{5,85} = 1,642 < r_{\text{max(min)}}(0,05, L - 2 = 2) = 1,689.$$

Расчетное значение r_l меньше табличного, следовательно, результаты анализа 1-й пробы не содержат выбросов. Для остальных проб также не выявили выбросов в результатах анализа, поэтому все найденные дисперсии $S_{\text{вЛм}}^2$, представленные в табл. 6.3, использовали в дальнейших статистических расчетах.

Для каждой подгруппы с помощью критерия Кохрена оценили однородность дисперсий $S_{\text{ВПм}}^2$, относящихся к входящим в нее пробам:

1-я подгр. $G_{\text{max}} = 63,753/117,966 = 0,5404 < G(0,05, f = 3, M_1 = 4) = 0,6841$;

2-я подгр. $G_{\text{max}} = 67,833/145,293 = 0,4669 < G(0,05, f = 3, M_2 = 3) = 0,7977$;

3-я подгр. $G_{\text{max}} = 285,230/703,793 = 0,4053 < G(0,05, f = 3, M_3 = 3) = 0,7977$;

4-я подгр. $G_{\text{max}} = 614,897/1344,523 = 0,4573 < G(0,05, f = 3, M_4 = 4) = 0,6841$;

5-я подгр. $G_{\text{max}} = 2812,667/3600,627 = 0,7812 < G(0,05, f = 3, M_5 = 3) = 0,7977$.

Сопоставление расчетных и табличных значений критерия Кохрена показало, что внутри выбранных подгрупп дисперсии $S_{\text{ВПм}}^2$ однородны; поэтому для каждой подгруппы рассчитали среднюю дисперсию внутрилабораторной прецизионности $\bar{S}_{\text{ВПК}}^2$ по формуле (6.3) с числом степеней свободы $f_k = M_k(L - 1)$:

1-я подгр. $\bar{S}_{\text{ВП1}}^2 = 29,492, f_1 = 12$;

2-я подгр. $\bar{S}_{\text{ВП2}}^2 = 48,431, f_2 = 9$;

3-я подгр. $\bar{S}_{\text{ВП3}}^2 = 234,598, f_3 = 9$;

4-я подгр. $\bar{S}_{\text{ВП4}}^2 = 336,131, f_4 = 12$;

5-я подгр. $\bar{S}_{\text{ВП5}}^2 = 1200,209, f_5 = 9$.

Средние дисперсии $\bar{S}_{\text{ВПК}}^2$ 1-й и 2-й подгрупп сопоставили по F -критерию:

$$F = 48,431/29,492 = 1,64 < F(0,05, f_2 = 9, f_1 = 12) = 2,80.$$

Установили, что они однородны, вычислили дисперсию $\bar{S}_{\text{ВП1,2}}^2$ по формуле (6.4):

$$\bar{S}_{\text{ВП1,2}}^2 = (29,492 \cdot 12 + 48,431 \cdot 9) / (12 + 9) = 789,783 / 21 = 37,609, f_{1,2} = 21,$$

и сравнили ее с дисперсией $\bar{S}_{\text{ВП3}}^2$:

$$F = 234,598/37,609 = 6,24 > F(0,01, f_3 = 9, f_{1,2} = 21) = 3,41.$$

Сравниваемые дисперсии неоднородны, поэтому на следующем этапе дисперсию $\bar{S}_{\text{ВП3}}^2$ сопоставили с дисперсией $\bar{S}_{\text{ВП4}}^2$:

$$F = 336,131/234,598 = 1,43 < F(0,05, f_4 = 12, f_3 = 9) = 3,07.$$

Сравниваемые дисперсии однородны, пробы 3-й и 4-й подгрупп объединили, рассчитали среднюю дисперсию $\bar{S}_{\text{ВП3,4}}^2$:

$$\bar{S}_{\text{ВП3,4}}^2 = (234,598 \cdot 9 + 336,131 \cdot 12) / 21 = 6144,954 / 21 = 292,617, f_{3,4} = 21,$$

которую сопоставили по F -критерию с дисперсиями $\bar{S}_{\text{ВП1,2}}^2$ и $\bar{S}_{\text{ВП5}}^2$.

$$F = \bar{S}_{\text{ВП3,4}}^2 / \bar{S}_{\text{ВП1,2}}^2 = 292,617 / 37,609 = 7,78 > F(0,01, f_{3,4} = 21, f_{1,2} = 21) = 2,8.$$

$$F = \bar{S}_{\text{ВП5}}^2 / \bar{S}_{\text{ВП3,4}}^2 = 1200,209 / 292,617 = 4,10 > F(0,01, f_5 = 9, f_{3,4} = 21) = 3,41.$$

Как видно, сравниваемые дисперсии неоднородны.

Таким образом, по постоянству абсолютных значений дисперсий внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, так же как и при оценке повторяемости, диапазон определяемых содержаний Мп в растении можно разбить на три поддиапазона, мг/кг: I) 20—100, II) 100—500 и III) 500—1000, для которых значения $S_{\text{ВП}}$ равны соответственно:

$$S_{\text{ВП}_I} = \sqrt{S_{\text{ВП},2}^2} = \sqrt{37,609} = 6,13 \approx 6,1 \text{ мг/кг};$$

$$S_{\text{ВП}_{II}} = \sqrt{S_{\text{ВП},4}^2} = \sqrt{292,617} = 17,1 \approx 17 \text{ мг/кг};$$

$$S_{\text{ВП}_{III}} = \sqrt{S_{\text{ВП},5}^2} = \sqrt{1200,209} = 34,6 \approx 35 \text{ мг/кг}.$$

Оценивание внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах. После проверки результатов анализа каждой пробы на выбросы рассчитали относительные значения дисперсий внутрилабораторной прецизионности $V_{\text{ВПм}}^2$ (см. табл. 6.3) по формуле, аналогичной (6.6), используя вместо $\Delta_{ml} = x_{ml} - x_m$ величины $\delta_{ml} = (x_{ml} - x_m)/x_m$ (см. табл. 6.2).

Сравнение дисперсий $V_{\text{ВПм}}^2$ внутри одной подгруппы по критерию Кохрена показало их однородность (табл. 6.5), поэтому для каждой подгруппы по формуле (6.3) вычислили средние дисперсии внутрилабораторной прецизионности $\bar{V}_{\text{ВПк}}^2$ и последовательно сопоставили их между собой с помощью F -критерия.

Данные табл. 6.5 показывают, что однородными являются средние дисперсии 1—3-й и 4—5-й подгрупп. Пробы этих подгрупп объединили, рассчитали средние дисперсии для объединенных подгрупп. Сопоставление средних дисперсий объединенных подгрупп показало их неоднородность:

$$F = \bar{V}_{\text{ВП},2,3}^2 / \bar{V}_{\text{ВП},4,5}^2 = 0,012621 / 0,002362 = 5,34 > \\ > F(0,01, f_{1,2,3} = 30, f_{4,5} = 21) = 2,80.$$

Следовательно, по постоянству относительных дисперсий внутрилабораторной прецизионности диапазон определяемых содержаний Мп так же, как и в случае повторяемости, можно разбить на 2 поддиапазона: I) 20—200 и II) 200—1000 мг/кг. Значения $V_{\text{ВП}}$ для указанных поддиапазонов составляют соответственно:

$$V_{\text{ВП}_I} = \sqrt{\bar{V}_{\text{ВП},2,3}^2} \cdot 100 = \sqrt{0,012621} \cdot 100 \% = 11 \%$$

и

$$V_{\text{ВП}_{II}} = \sqrt{\bar{V}_{\text{ВП},4,5}^2} \cdot 100 = \sqrt{0,002362} \cdot 100 \% = 4,9 \%.$$

Таблица 6.5

Оценка однородности относительных дисперсий внутрилабораторной прецизионности

Подгруппа	M_k	Значения критерия Кохрена	$\bar{V}_{\text{ВПк}}^2$	f
Оценка однородности дисперсий $V_{\text{ВПм}}^2$ в подгруппе				
1	4	$G_{\text{max}} = \frac{0,037078}{0,074004} = 0,5010 < \\ < G(0,05, f = 3, M_1 = 4) = 0,6841$	0,018501	12

Подгруппа	M_k	Значения критерия Кохрена	$\bar{V}_{ВПК}^2$	f
2	3	$G_{\max} = \frac{0,012640}{0,025625} = 0,4933 <$ $< G(0,05, f = 3, M_2 = 3) = 0,7977$	0,008542	9
3	3	$G_{\max} = \frac{0,009347}{0,02658} = 0,3517 <$ $< G(0,05, f = 3, M_3 = 3) = 0,7977$	0,00886	9
4	4	$G_{\max} = \frac{0,003848}{0,011742} = 0,3277 <$ $< G(0,05, f = 3, M_4 = 4) = 0,6841$	0,002936	12
5	3	$G_{\max} = \frac{0,003083}{0,00479} = 0,6436 <$ $< G(0,05, f = 3, M_5 = 3) = 0,7977$	0,001597	9
Оценка однородности средних дисперсий $\bar{V}_{ВПК}^2$ разных подгрупп				
$F = \bar{V}_{ВП1}^2 / \bar{V}_{ВП2}^2 = 0,018501 / 0,008542 = 2,17 < F(0,05, 12, 9) = 3,07,$ дисперсии $\bar{V}_{ВП1}^2$ и $\bar{V}_{ВП2}^2$ однородны: $\bar{V}_{ВП1,2}^2 = (0,018501 \cdot 12 + 0,008542 \cdot 9) / (12 + 9) = 0,298890 / 21 = 0,014233, f_{1,2} = 21.$ $F = \bar{V}_{ВП1,2}^2 / \bar{V}_{ВП3}^2 = 0,014233 / 0,00886 = 1,61 < F(0,05, 21, 9) = 2,93,$ дисперсии $\bar{V}_{ВП1,2}^2$ и $\bar{V}_{ВП3}^2$ однородны: $\bar{V}_{ВП1,2,3}^2 = (0,014233 \cdot 21 + 0,00886 \cdot 9) / (21 + 9) =$ $= 0,378633 / 30 = 0,012621, f_{1,2,3} = 30.$ $F = \bar{V}_{ВП1,2,3}^2 / \bar{V}_{ВП4}^2 = 0,012621 / 0,002936 = 4,30 > F(0,01, 30, 12) = 3,70,$ дисперсии $\bar{V}_{ВП1,2,3}^2$ и $\bar{V}_{ВП4}^2$ неоднородны. $F = \bar{V}_{ВП4}^2 / \bar{V}_{ВП5}^2 = 0,002936 / 0,001597 = 1,84 < F(0,05, 12, 9) = 3,07,$ дисперсии $\bar{V}_{ВП4}^2$ и $\bar{V}_{ВП5}^2$ однородны: $\bar{V}_{ВП4,5}^2 = (0,002936 \cdot 12 + 0,001597 \cdot 9) / (12 + 9) = 0,0049605 / 21 = 0,002362, f_{4,5} = 21.$				

Обсуждение результатов оценки прецизионности

Представим точечные оценки повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности МВИ содержания Мп в растениях, рассчитанные по абсолютным отклонениям, через коэффициенты вариации, разделив стандартные отклонения $S_{ПК}$ и $S_{ВПК}$, полученные для k -го поддиапазона, на соответствующее среднее значение (\bar{x}_k) содержания Мп в этом поддиапазоне:

$$V_{ПК} = \frac{S_{ПК}}{\bar{x}_k} \cdot 100\%; \quad V_{ВПК} = \frac{S_{ВПК}}{\bar{x}_k} \cdot 100\%.$$

В табл. 6.6 приведены коэффициенты вариации, рассчитанные с использованием абсолютных и относительных отклонений.

Таблица 6.6

Точечные оценки повторяемости (V_{Π}) и внутрилабораторной прецизионности ($V_{ВП}$) методики рентгенофлуоресцентного определения Мп в пробах растений

Способ расчета МХ	Поддиапазон содержания Мп, мг/кг	\bar{x}_k , мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг		Коэффициент вариации, %	
			S_{Π}	$S_{ВП}$	V_{Π}	$V_{ВП}$
по абсолютному отклонению	20—100	57	7,2	6,1	13	12
	100—500	258	14	17	5,4	6,6
	500—1000	753	23	35	3,1	4,6
по относительно-му отклонению	20—200	88	—	—	13	11
	200—1000	511	—	—	3,7	4,9

Анализ данных табл. 6.6 показывает, что при расчете коэффициентов вариации по относительным отклонениям число выделенных поддиапазонов меньше. Это подтверждает бытующее в аналитической практике мнение, что МХ, рассчитанные с использованием относительных отклонений, в меньшей степени зависят от содержания аналита. Численные значения коэффициентов вариации для крайних точек всего диапазона практически совпадают, т. е. не зависят от способа расчета МХ. Однако исчезнувший поддиапазон нарушает плавный переход от больших значений V к малым, особенно контрастно наблюдаемый для повторяемости: значения $V_{\Pi k}$ отличаются в 3,5 раза. Аппроксимировать зависимость $V_k = f(x_k)$ можно только прямой линией, что вряд ли соответствует действительности.

Ограниченное число поддиапазонов (3 и 2) при изменении содержания Мп в пробах в 50 раз, прежде всего, обусловлено ненадежностью оценок V_k вследствие недостаточного числа степеней свободы, по которым их определяли. Этот пример наглядно подтверждает правильность ранее высказанного замечания (подп. 6.1.2), что число L необходимо выбирать таким, чтобы для каждого поддиапазона значение $M_k(L - 1) \geq 30$.

Задание. Решить задачу 6.1.

6.2. Алгоритмы оценки случайной составляющей погрешности при отсутствии проб, идентичных по физико-химическим свойствам

6.2.1. Принцип, положенный в основу алгоритма

С некоторыми изменениями изложенный выше алгоритм можно применять для оценки характеристик повторяемости и внутрила-

бораторной прецизионности результатов, полученных с помощью МВИ, используемой для контроля химического состава материалов, когда от контролируемого объекта не представляется возможным отобрать даже двух проб, адекватных по физико-химическим свойствам. Однако в вопросах организации экспериментов для достижения цели формализованные решения предложить трудно. Здесь для каждой МВИ требуется изыскать индивидуальный подход, и наши рекомендации по планированию эксперимента носят очень общий характер.

Во-первых, необходимо найти начальный этап анализа исследуемой МВИ, на котором материал пробы можно разделить на части, адекватные по химическому составу, а затем каждую из них проанализировать в условиях внутрилабораторной прецизионности или повторяемости в зависимости от того, какую МХ оцениваем. Дисперсия $(S')^2$, рассчитанная по этим результатам, будет свободна от погрешностей, вносимых на этапах анализа, выполняемых до разделения пробы на части.

Во-вторых, необходимо спланировать и провести эксперимент, чтобы определить вклад в погрешность результата измерения содержания аналита, обусловленный нестабильностью условий проведения общего этапа, выполняемого с материалом пробы до разделения ее на части.

Рассмотрим данный алгоритм на конкретном примере аттестации МВИ массы бенз(а)пирена (Б(а)П) в организованных газопылевых потоках (ГПП) [59]. Специфика отбора проб выбросов Б(а)П в атмосферу не позволяет получить идентичные по физико-химическому составу образцы, что затрудняет определение оценок МХ [60].

6.2.2. Пример аттестации МВИ массы бенз(а)пирена в организованных газопылевых выбросах в атмосфере

6.2.2.1. Описание МВИ массы бенз(а)пирена в ГПП организованных источников загрязнения атмосферы

В основу исследуемой МВИ [59, 60] положен метод низкотемпературной люминесценции (НТЛ). Этой методикой анализировали пробы ГПП от организованных источников загрязнения атмосферы (ОИЗА) технологических процессов производств теплоэнергетики, строительных материалов, алюминия и нефтехимии, поэтому масса Б(а)П в них изменялась от 0,5 до 55 000 нг.

Пробы отбирали по схемам, включающим аспирацию определенного объема ГПП через поглотительные средства, которые улавливают твердые частицы с помощью фторопластовой стружки (ФС) (при температуре до 300 °С) или стекловолокна (СВ) (до 500 °С), аэрозоли — фильтрами АФАС-ПАУ («Новопор», Новороссийск, Россия),

пары — н-гексаном. Сорбционный материал и фильтр помещали в коническую колбу и заливали н-гексаном, которым предварительно омывали внутренние поверхности патрона и фильтродержателя. Сюда же помещали н-гексановые смывы с заборной трубки и растворы поглотителей. Экстракцию проводили с помощью н-гексана на ультразвуковой установке с водяной баней («Серьга-002», Россия) в течение 15 мин. Экстракт фильтровали через бумажный фильтр («синяя лента»), затем упаривали на водяной бане под вакуумом при температуре 30—40 °С.

Интенсивность люминесценции н-октанового раствора Б(а)П, помещенного в кварцевую пробирку, измеряли при температуре 77 К с помощью флуоресцентного спектрометра «Hitachi 650—10 S» (Япония) с кварцевой криоприставкой. Спектральное разрешение прибора — 1,5 нм, воспроизводимость установки длины волны равна ± 1 нм. Спектр Б(а)П возбуждали излучением с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 367$ нм. Интенсивность (I_{403}) аналитической линии Б(а)П у $\lambda_{\text{лн}} = 403$ нм измеряли как высоту пика над уровнем фона со стороны коротковолновых длин волн. Интенсивность (I_{400}) фона у $\lambda_{\text{ф}} = 400$ нм измеряли как высоту пика над линией «темного тока». Количественное определение Б(а)П проводили с помощью способа добавок аналита, который вводили в виде н-октанового раствора, приготовленного на основе ГСО 7064—93 или ГСО 7515—98. При этом в качестве аналитического параметра использовали отношение I_{403}/I_{400} . В МВИ предусмотрена процедура коррекции интенсивности I_{403} на наложение спектра бенз(к)флуорантена. Следует отметить, что для измерения аналитического сигнала берется такая аликвота н-гексанового экстракта, чтобы содержание в нем Б(а)П без добавки и с добавкой находилось в диапазоне 1—100 нг/см³. При содержании Б(а)П ниже 1 нг/см³ экстракт упаривают, а более 100 нг/см³ — разбавляют.

6.2.2.2. Определение характеристики повторяемости

Организация эксперимента. Эксперимент при получении исходных данных для оценки повторяемости организовывали следующим образом. При проведении анализа из каждой пробы выбросов, собранных на фильтр или сорбционный материал, экстрагировали Б(а)П; экстракт делили на части и анализировали их в условиях повторяемости. Таким образом, единичные измерения содержания Б(а)П имели один общий этап — экстракцию Б(а)П, остальные этапы анализа проводились независимо. С учетом того, что МХ повторяемости нужна для самоконтроля качества проведения аналитической процедуры, который можно организовать только путем сопоставления результатов двух (трех) определений Б(а)П в экстракте одной пробы, такой подход к определению характеристики повторяемости σ_r является наиболее целесообразным. В этих условиях величина σ_r будет зависеть от стабильности условий упарива-

ния (концентрирования) экстракта и измерения аналитического сигнала.

Статистическая обработка результатов единичных измерений. Ширина диапазона изменения массы Б(а)П в пробах обусловила необходимость сгруппировать пробы в пять ($K = 5$) классов (поддиапазонов), нг: 1) 0,5—10; 2) 10—100; 3) 100—500; 4) 500—1000; 5) более 1000. Внутри каждого поддиапазона значение x для разных проб изменялось в 2—20 раз, поэтому при расчете характеристики повторяемости по формуле (6.2) использовали относительное отклонение результата измерения от среднего значения x_{ml} . Вначале по критерию Кохрена (подп. 6.1.3) сравнили дисперсии, полученные для разных проб k -го поддиапазона (расчеты не приводим из-за большого объема аналитических данных), и установили их однородность, что позволило рассчитать средние значения дисперсий $\bar{V}_{\Pi k}^2$ для каждого поддиапазона (табл. 6.7). Как видно из табл. 6.7, с ростом массы Б(а)П значения $\bar{V}_{\Pi k}^2$, в основном, уменьшаются.

Таблица 6.7

Результаты проверки однородности дисперсий повторяемости

№ под-диапазона	Масса Б(а)П, нг	$\bar{V}_{\Pi k}^2 \cdot 10^2$	Число степеней свободы f	$V_{\Pi}^2 \cdot 10^2$	Число степеней свободы f	V_{Π} , %
1	0,5—10	1,5321	30	1,5321	30	12
2	10—100	0,7014	44	0,7014	44	8,4
3	100—500	0,3377	73	0,3208	117	5,7
4	500—1000	0,4162	18			
5	1000—55 000	0,2072	26			

Далее последовательно для соседних поддиапазонов сравниваем дисперсии $\bar{V}_{\Pi k}^2$:

$$F_{1,2} = (1,5321 \cdot 10^{-2}) / (0,7014 \cdot 10^{-2}) = 2,18 > F(0,01, 30, 44) = 2,16.$$

Дисперсии неоднородны. Проверяем однородность дисперсий 2-го и 3-го поддиапазонов:

$$F_{2,3} = (0,7014 \cdot 10^{-2}) / (0,3377 \cdot 10^{-2}) = 2,08 > F(0,01, 44, 73) = 1,90.$$

Дисперсии повторяемости 2-го и 3-го поддиапазонов неоднородны. Отметим, что табличные значения F -критерия получены путем интерполяции данных, приведенных в табл. 2 Приложения. При сравнении дисперсий $\bar{V}_{\Pi k}^2$ для 3-го и 4-го поддиапазонов

$$F_{4,3} = (0,4162 \cdot 10^{-2}) / (0,3377 \cdot 10^{-2}) = 1,23 < F(0,05, 18, 73) = 1,80$$

установили их однородность, поэтому рассчитали для них среднюю дисперсию:

$$\bar{V}_{\text{ПЗ},4}^2 = \frac{(18 \cdot 0,4162 + 73 \cdot 0,3377) \cdot 10^{-2}}{18 + 73} = 0,3532 \cdot 10^{-2} \text{ при } f = 91,$$

которую последовательно сравнили с дисперсиями $\bar{V}_{\text{ПЗ}}^2$ и $\bar{V}_{\text{ПЗ}}^2$:

$$F_{2,(3,4)} = (0,7014 \cdot 10^{-2}) / (0,3532 \cdot 10^{-2}) = 1,99 > F(0,01, 44, 91) = 1,80,$$

$$F_{(3,4),5} = (0,3532 \cdot 10^{-2}) / (0,2072 \cdot 10^{-2}) = 1,70 < F(0,05, 91, 26) = 1,77.$$

Дисперсии $\bar{V}_{\text{ПЗ}}^2$ и $\bar{V}_{\text{ПЗ},4}^2$ неоднородны, а дисперсии $\bar{V}_{\text{ПЗ},4}^2$ и $\bar{V}_{\text{ПЗ}}^2$ однородны, поэтому рассчитываем среднюю дисперсию $\bar{V}_{\text{ПЗ},4,5}^2$, характеризующую повторяемость результатов определения Б(а)П в экстрактах проб с содержанием Б(а)П от 100 до 55 000 нг:

$$\bar{V}_{\text{ПЗ},4,5}^2 = \frac{(91 \cdot 0,3532 + 26 \cdot 0,2072) \cdot 10^{-2}}{91 + 26} = 0,3208 \cdot 10^{-2} \text{ при } f = 117.$$

Таким образом, статистический анализ дисперсий повторяемости показал, что, несмотря на широкий (~5 порядков) диапазон изменения содержания Б(а)П в газопылевых выбросах в атмосферу, неоднородность дисперсий, выраженных в относительных единицах, выявилась только для трех поддиапазонов. Однородность дисперсий $V_{\text{П}}^2$ в поддиапазоне от 100 до 55 000 нг обусловлена тем, что при анализе проб с содержанием Б(а)П более 500 нг их экстракты предварительно разбавляли н-октаном (погрешностью разбавления можно пренебречь!), чтобы аналитический сигнал измерять в оптимальных условиях работы спектрометра, т. е. в диапазоне 1—100 нг.

6.2.2.3. Определение характеристики внутрилабораторной прецизионности МВИ

Традиционное оценивание значения МХ ($V_{\text{ВП}}$) внутрилабораторной прецизионности для проб ГПП применить не представляется возможным, поэтому предлагается два алгоритма.

Определение величины $V_{\text{ВП}}$ по результатам анализа экстрактов рабочих проб. Для учета влияния временных и субъективных факторов на точность результатов определения Б(а)П экстракты рабочих проб ГПП независимо (экстракты шифровали) анализировались в условиях внутрилабораторной прецизионности, т. е. в разное время (через 2—5 дней) или разными аналитиками. Результаты анализа экстрактов проб группировали по тем же поддиапазонам массы Б(а)П, что и при оценке величины $V_{\text{П}}$. Вначале оценили однородность дисперсий $V_{\text{ВПм}}^2$, полученных для разных проб каждого поддиапазона и установили их однородность, что позволило рассчитать средние дисперсии $(\bar{V}_{\text{ВПК}}')^2$. Расположив их в порядке возрастания

средней массы Б(а)П в пробах поддиапазона, сравнили соседние дисперсии по F -критерию (табл. 6.8).

Таблица 6.8

**Характеристика внутрилабораторной прецизионности
результатов анализа экстрактов проб**

Под-диапазон	Масса Б(а)П, мг	$(\bar{V}'_{\text{ВПК}})^2 \cdot 10^2$	f	$(\bar{V}'_{\text{ВПК}})^2 \cdot 10^2$	f	F -критерий
1	0,5—10	2,870	28	2,870	28	$F_{1,2} = 2,43 > F(0,01, 28, 32) = 2,35$
2	10—100	1,181	32	1,181	32	$F(0,05, 32, 34) = 1,79 < F_{2,3} = 2,08 < F(0,01, 32, 34) = 2,30$
3	100—500	0,567	34	0,569	59	$F_{3,4} = 1,01 < F(0,05, 25, 34) = 1,85$
4	500—1000	0,572	25			$F_{2(3,4)} = 2,08 > F(0,01, 32, 59) = 2,00$
5	1000—55 000	0,406	26	0,406	26	$F_{(3,4)5} = 1,40 < F(0,05, 59, 26) = 1,80$

Дисперсии 3-го и 4-го поддиапазонов однородны, поэтому по формуле (6.4) вычислили дисперсию:

$$(\bar{V}'_{\text{ВПЗ,4}})^2 = \frac{(0,567 \cdot 34 + 0,572 \cdot 25) \cdot 10^{-2}}{34 + 25} = 0,569 \cdot 10^{-2}, \quad f = 59,$$

и сравнили ее с дисперсиями $(\bar{V}'_{\text{ВП2}})^2$ и $(\bar{V}'_{\text{ВП5}})^2$. Выявили однородность дисперсий $(\bar{V}'_{\text{ВПЗ,4}})^2$ и $(\bar{V}'_{\text{ВП5}})^2$ и рассчитали среднюю дисперсию для трех поддиапазонов:

$$(\bar{V}'_{\text{ВПЗ,4,5}})^2 = \frac{59 \cdot 0,569 \cdot 10^{-2} + 26 \cdot 0,406 \cdot 10^{-2}}{59 + 26} = 0,519 \cdot 10^{-2} \text{ при } f = 85.$$

Таким образом, при статистическом анализе дисперсий внутрилабораторной прецизионности результатов анализа экстрактов Б(а)П из материала проб газопылевых выбросов в атмосферу выделились три поддиапазона (мг): 0,5—10, 10—100 и 100—55 000, характеризующиеся соответственно дисперсиями $(V'_{\text{ВП}})^2$, равными $2,87 \cdot 10^{-2}$; $1,18 \cdot 10^{-2}$ и $0,52 \cdot 10^{-2}$.

Дисперсии $(V'_{\text{ВП}})^2$ не включают вклада случайной составляющей погрешности $(V_3)^2$, вносимой на этапе экстракции Б(а)П с нагруженного сорбционного материала, поэтому значение $V_{\text{ВП}}$ должно определяться из выражения:

$$V_{\text{ВП}} = \sqrt{(V'_{\text{ВП}})^2 + V_3^2}. \quad (6.8)$$

Планирование эксперимента по схеме дисперсионного анализа для определения величины V_3 . Для определения величины V_3 использовали косвенный прием. Учитывая, что одним из основных носителей Б(а)П в ГПП промвыбросов являются твердые частицы разной природы, значение V_3 определяли с помощью группы M проб почв, отобранных вблизи источника выбросов Б(а)П. При этом эксперимент планировали по одноступенчатой схеме дисперсионного анализа (см. тему 3).

Для этого после тщательного усреднения и измельчения материала пробы почвы от каждой из них брали две навески ($q = 2$, текущий индекс j), назовем их подпробами, и в шифрованном виде анализировали в условиях внутрилабораторной прецизионности. После экстракции Б(а)П из материала каждой подпробы экстракт делили на 4 аликвоты ($N = 4$, текущий индекс i) и в каждой аликвоте определяли содержание (x_{nji}) Б(а)П в соответствии с исследуемой методикой в условиях повторяемости. Выбор условий повторяемости и использование $N = 4$ вместо требуемого согласно НД на МВИ $N = 2$ обусловлено стремлением уменьшить погрешность измерения содержания Б(а)П, чтобы увеличить вероятность выделения величины V_3 . В группу проб, с помощью которых выполняется дисперсионный анализ погрешности, объединяются пробы, характеризующиеся постоянным значением V_{Π} , несмотря на различие в них содержания аналита, т. е. пробы, относящиеся к одному поддиапазону в соответствии с данными табл. 6.7.

При таком планировании эксперимента суммарную дисперсию V_{Σ}^2 , характеризующую случайную составляющую погрешности результатов измерения аналита, можно разложить на две составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\text{АУ}}^2 + V_3^2, \quad (6.9)$$

где величина $V_{\text{АУ}}$ характеризует нестабильность работы аппаратуры и условий упаривания экстрактов и определяется отклонением от среднего значения результатов измерения Б(а)П в экстракте, полученном из материала одной подпробы. Величина V_3 зависит от расхождения между результатами определения Б(а)П, полученными для экстрактов подпроб одной пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности, так как из материала Б(а)П экстрагировали независимо (разное время, разные аналитики).

Значения V_3 оценили с помощью однофакторного эксперимента на двух группах проб почв, в которых содержание Б(а)П изменялось в пределах 10—100 нг/г и 100—2500 нг/г. Первый поддиапазон исключили из рассмотрения вследствие больших значений V_{Π} (табл. 6.7), что снижает вероятность выделения дисперсии V_3^2 на фоне больших значений $V_{\text{АУ}}^2$. Рассмотрим подробно статистиче-

скую обработку результатов анализа группы проб ($M_k = 10$) с содержанием Б(а)П 10—100 нг/г (2-й поддиапазон) (табл. 6.9).

Таблица 6.9

Результаты измерения содержания Б(а)П в пробах почв

№ пробы (m)	Под- проба (j)	Единичные измерения содержания Б(а)П, нг/г				Среднее содержание (x_m) Б(а)П в пробе, нг/г
		x_{mj1}	x_{mj2}	x_{mj3}	x_{mj4}	
1	1	58	56	56	51	56,5
	2	59	57	59	56	
2	1	83	119	86	92	97,1
	2	97	90	110	100	
3	1	13	13	14	13	13,6
	2	14	14	14	14	
4	1	34	30	33	33	32,3
	2	31	32	34	31	
5	1	30	30	30	32	31,0
	2	31	32	30	33	
6	1	18	16	22	18	18,3
	2	17	17	20	18	
7	1	41	41	43	40	41,9
	2	43	47	40	40	
8	1	69	66	73	71	71,8
	2	75	76	74	70	
9	1	61	68	57	62	64,6
	2	71	66	66	66	
10	1	47	49	50	47	46,6
	2	47	45	44	44	

Результаты измерений, представленные в табл. 6.9, неоднородны вследствие переменного содержания Б(а)П в пробах, поэтому их нельзя обрабатывать по схеме дисперсионного анализа. Для получения однородной выборки следует перейти к новой переменной $y_{mji} = x_{mji}/x_m$ (подп. 3.4.1). Значения y_{mji} и результаты их статистической обработки приведены в табл. 6.10.

Таблица 6.10

Статистическая обработка результатов определения Б(а)П

№ пробы (m)	Под- проба (j)	y_{mj1}	y_{mj2}	y_{mj3}	y_{mj4}	$z_{mj} = \sum_{i=1}^{N=4} y_{mji}$	$U_m = \sum_{j=1}^{q=2} z_{mj}$
1	1	1,027	0,991	0,991	0,903	3,912	8
	2	1,044	1,009	1,044	0,991		

№ пробы (<i>m</i>)	Под- проба (<i>j</i>)	y_{mj1}	y_{mj2}	y_{mj3}	y_{mj4}	$z_{mj} = \sum_{i=1}^{N=4} y_{mji}$	$U_m = \sum_{j=1}^{q=2} z_{mj}$
2	1	0,855	1,225	0,885	0,947	3,912	8
	2	0,999	0,927	1,133	1,030	4,088	
3	1	0,954	0,954	1,028	0,954	3,890	8
	2	1,028	1,027	1,028	1,027	4,110	
4	1	1,054	0,930	1,023	1,023	4,031	8
	2	0,961	0,992	1,054	0,961	3,969	
5	1	0,968	0,968	0,968	1,032	3,935	8
	2	1,000	1,032	0,968	1,065	4,065	
6	1	0,986	0,877	1,205	0,986	4,054	8
	2	0,932	0,932	1,096	0,986	3,946	
7	1	0,979	0,979	1,027	0,955	3,940	8
	2	1,027	1,122	0,955	0,955	4,060	
8	1	0,962	0,920	1,017	0,990	3,889	8
	2	1,045	1,059	1,031	0,976	4,111	
9	1	0,944	1,052	0,882	0,959	3,838	8
	2	1,099	1,021	1,021	1,021	4,162	
10	1	1,008	1,051	1,072	1,008	4,139	8
	2	1,008	0,965	0,944	0,944	3,861	

Вспомогательные суммы:

$$L_1 = \sum_{m=1}^{10} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^4 y_{mji}^2 = 80,324864; \quad L_2 = \frac{1}{4} \sum_{m=1}^{10} \sum_{j=1}^2 z_{mj}^2 = 80,048783;$$

$$L_3 = \frac{1}{8} \sum_{m=1}^{10} U_m^2 = 80,000000.$$

Дисперсии:

$$V_1^2 = \frac{L_1 - L_2}{M_k q (N - 1)} = \frac{80,324864 - 80,048783}{10 \cdot 2 \cdot (4 - 1)} = \frac{0,276081}{60} = 46,01 \cdot 10^{-4} = V_{\text{Ав}}^2;$$

$$V_2^2 = \frac{L_2 - L_3}{M_k (q - 1)} = \frac{80,048783 - 80,000000}{10 \cdot (2 - 1)} = \frac{0,048783}{10} = 48,78 \cdot 10^{-4} = V_{\text{Ав}}^2 + NV_3^2$$

Сравнение дисперсий V_1^2 и V_2^2 по F -критерию показало их однородность:

$$F = \frac{V_2^2}{V_1^2} = \frac{48,78 \cdot 10^{-4}}{46,01 \cdot 10^{-4}} = 1,06 < F(0,05, 10, 60) = 1,99.$$

Следовательно, дисперсия V_3^2 незначима на фоне дисперсии $V_{\text{Ав}}^2$, величину которой характеризует средняя дисперсия:

$$V_{\text{Ав}}^2 = \bar{S}_{1,2}^2 = \frac{f_1 V_1^2 + f_2 V_2^2}{f_1 + f_2} = \frac{60 \cdot 0,004601 + 10 \cdot 0,004878}{70} = 0,004641.$$

Коэффициент вариации $V_{\text{АУ}}$ равен 6,8 %.

Погрешность $V_{\text{э}}$ экстракции Б(а)П из почв не выявилась и для второй группы проб с содержанием Б(а)П 100—2500 нг/г; коэффициент вариации $V_{\text{АУ}}$ в этом случае составил 5,9 %.

Таким образом, данные дисперсионного анализа показали, что вкладом случайной погрешности, вносимой на этапе экстракции Б(а)П из сорбционного материала, можно пренебречь, поэтому внутрилабораторная прецизионность результатов низкотемпературного люминесцентного анализа газопылевых выбросов в атмосферу характеризуется коэффициентами вариации, приведенными в табл. 6.11.

Таблица 6.11

Оценки внутрилабораторной прецизионности результатов анализа Б(а)П

Диапазон массы Б(а)П, нг	Число степеней свободы f	$V_{\text{ВП}}^2 \cdot 10^2$	$V_{\text{ВП}}$, %
0,5—10	28	2,87	17
10—100	32	1,18	11
100—55 000	85	0,52	7,2

Оценивание внутрилабораторной прецизионности по результатам анализа реальных проб, собранных на фильтры. Вследствие того, что погрешность, вносимую в результаты низкотемпературного люминесцентного определения Б(а)П на этапе экстракции его из сорбционных материалов, устанавливали с помощью проб почв, сочли целесообразным подтвердить полученные результаты с помощью равномерно нагруженных фильтров, используемых при отборе проб газопылевых выбросов в атмосферу. В рассматриваемом случае указанным требованиям в большей степени удовлетворяют фильтры, расположенные за патроном с адсорбентом (стекловолоконно, фторопластовая стружка), который сорбирует крупнозернистые фракции выбросов. В этих условиях на фильтры сорбируется мелкодисперсная аэрозольная фракция, и визуально они имеют поверхность, равномерно покрытую сажистыми веществами, обладающими высоким сродством к Б(а)П. Отбирают M (m — текущий индекс) таких фильтров, каждый из которых делят на N (n — текущий индекс), по возможности равных по массе и площади частей, и получают MN подпроб; их шифруют и анализируют в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Следует отметить, что этот прием оценки внутрилабораторной прецизионности лучше применять для подтверждения значений MX , полученных с помощью алгоритма 6.2.2.3, так как в эксперименте участвует только один тип материала проб контролируемого объекта, представляющего мелкодисперсную фракцию, собранную на фильтр.

Рассмотрим случай, когда было отобрано 10 фильтров ($M = 10$), в которых масса Б(а)П изменялась от 100 до 1700 нг (табл. 6.12), т. е. они представляли третий поддиапазон из указанного выше диапазона.

Таблица 6.12

Результаты анализа фильтров

№ пробы	Масса Б(а)П, нг		x_m	δ_m	$(\delta_m)^2$
	x_{m1}	x_{m2}			
1	95	117	106	-0,208	0,043264
2	115	87	101	0,277	0,076729
3	140	163	151,5	-0,152	0,023104
4	226	220	223	0,027	0,000729
5	247	262	254,5	-0,059	0,003481
6	305	263	284	0,148	0,021904
7	548	565	556,5	-0,031	0,000961
8	860	880	870	-0,023	0,000529
9	1485	1337	1411	0,105	0,011025
10	1704	1694	1699	0,006	0,000036

$$\sum_{m=1}^{M=10} \delta_m^2 = 0,181762; \quad V_{ВП} = \sqrt{\frac{0,181762}{2 \cdot 10}} \cdot 100 \% = 9,5 \%$$

Каждый фильтр делили на две части и анализировали с помощью исследуемой методики в условиях внутрилабораторной прецизионности. В этом случае коэффициент вариации $V_{ВП}$ можно рассчитать по формуле (2.29):

$$V_{ВП} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M \delta_m^2}{2M}},$$

где $\delta_m = \frac{x_{m1} - x_{m2}}{x_m}$; x_m — среднее значение двух результатов анализа (x_{m1} и x_{m2}) m -го фильтра.

Приведенная в табл. 6.12 оценка внутрилабораторной прецизионности результатов анализа ГПП на содержание Б(а)П достаточно хорошо подтверждает ранее полученные оценки, если учесть, что в величину $V_{ВП}$ внесли свой вклад неравномерность распределения Б(а)П по фильтру.

6.2.2.4. Оценивание характеристики воспроизводимости

Учитывая требования [18, 19] о необходимости определения МХ воспроизводимости (V_B) для методик, используемых в государственном надзоре, предлагаем алгоритм 6.2.2.3 использовать при

определении величины V_B , но при другой организации эксперимента.

На первом этапе организации межлабораторного эксперимента с нагруженных сорбционных материалов экстрагируют Б(а)П. Полученный при этом экстракт делится на части, которые в шифрованном виде направляются в различные лаборатории для определения в них Б(а)П. Расхождение между результатами анализа экстрактов одной пробы выбросов, полученными в разных лабораториях (j — текущий индекс по лабораториям), будет характеризовать точечную оценку (V'_B) воспроизводимости. Последнее значение не содержит погрешностей V_3 , вносимых в результат анализа на этапе получения экстракта.

Для определения V_3 планируется и проводится по-прежнему эксперимент по схеме дисперсионного анализа, как это было изложено выше. Его проводят во всех лабораториях, принимавших участие в анализе экстрактов. Если во всех лабораториях оценки V_3 оказались незначимыми, то установленная по результатам анализа экстрактов проб (см. подп. 6.2.2.3) величина V'_B служит точечной оценкой воспроизводимости.

Если значения V_{3j} оказались значимыми, проверяют их однородность по критериям Кохрена или Бартлета. При их однородности рассчитывают среднюю дисперсию \bar{V}_3^2 , и искомую величину V_B определяют по формуле:

$$V_B = \sqrt{(V'_B)^2 + \bar{V}_3^2}. \quad (6.10)$$

Если значения $(V_{3j})^2$ неоднородны, необходимо установить причины неоднородности дисперсий и устранить их; после этого рассчитать V_B по формуле (6.10).

6.3. Представление результатов оценки прецизионности МВИ

Если в результате метрологических исследований МВИ получили более 2 точечных оценок МХ повторяемости σ , или внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{\text{РЛ}}$ для рассматриваемого диапазона содержания аналита, то их целесообразно представить в виде функции

$$\sigma = \varphi(x_A). \quad (6.11)$$

Неизвестную функцию (6.11) обычно аппроксимируют полиномом, коэффициенты которого находят методом наименьших квадратов. Как правило, число неоднородных значений $\bar{S}_{\text{ГК}}$ (или $\bar{S}_{\text{ВГК}}$) мало (обычно 3—5), что снижает точность определения ко-

эффицентов функции (6.11). Для решения этой задачи предлагается прием, основанный на аналитическом описании графически представленной зависимости (6.11). С графика снимается примерно 15—30 пар значений σ_r (или $\sigma_{RЛ}$) и x_A , которые используют для нахождения коэффициентов функции (6.11), аппроксимировав ее линейным или степенным полиномом. Число снятых пар σ_r (или $\sigma_{RЛ}$) и x_A определяется диапазоном изменения содержания аналита в пробах контролируемого объекта.

Пример 6.2

Рассмотрим этот прием на примере аппроксимации зависимости МХ повторяемости σ_r от массы Б(а)П в пробах ГПП. Оценкой σ_r служит коэффициент вариации V_{Π} . Зависимость коэффициента вариации V_{Π} от массы Б(а)П в пробе вначале представляли в графической форме в координатах $V_{\Pi}=f(x_A)$ (рис. 6.1) и $V_{\Pi}=f(\lg x_A)$ (рис. 6.2). Представленные на рис. 6.1 и 6.2 зависимости аппроксимировали одномерными полиномами:

$$V_{\Pi} = a_0 + a_1 x_A + a_2 (x_A)^2; \quad (6.12)$$

$$V_{\Pi} = a_0 + a_1 \lg x_A + a_2 (\lg x_A)^2. \quad (6.13)$$

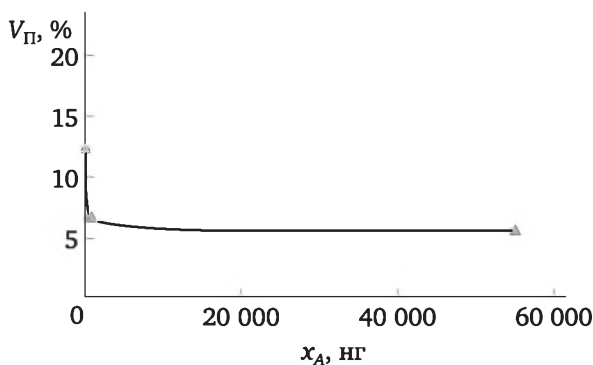


Рис. 6.1. График зависимости V_{Π} от массы Б(а)П в экстракте

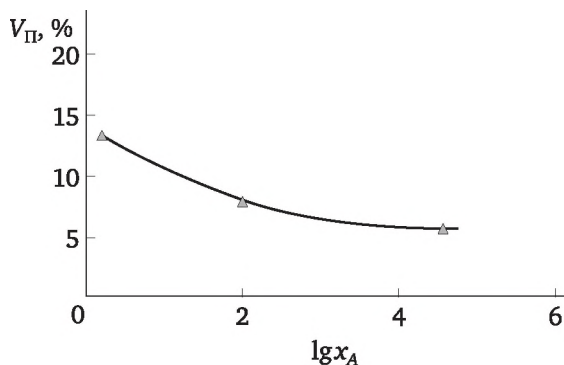


Рис. 6.2. График зависимости $V_{\Pi} = f(\lg x_A)$

Для определения коэффициентов уравнений a_0 , a_1 и a_2 с помощью МНК с графиков сняли 18 пар значений V_{Π} и x_A и V_{Π} и $\lg x_A$ (табл. 6.13).

Зависимость V_{Π} от содержания Б(а)П с достаточной степенью точности не удалось описать полиномом вида (6.12): остаточный коэффициент вариации равен $V_0 = 30\%$, в то время как полулогарифмическая функция описывала эту зависимость при $V_0 = 2,4\%$:

$$V_{\Pi} = 14,358 - 4,084(\lg x_A) + 0,484(\lg x_A)^2. \quad (6.14)$$

Учитывая доверительные интервалы дисперсии, можно считать точность описания $V_{\Pi} = f(\lg x_A)$ выражением (6.14) вполне приемлемой.

Таблица 6.13

Данные для расчета коэффициентов полиномов (6.12) и (6.13)

№	V_{Π} , %	x_A , нг	$\lg x_A$
1	15	0,8	-0,0969
2	13,5	1,5	0,1761
3	12,5	3,0	0,4771
4	12,0	5,25	0,7202
5	10,6	10,0	1,0000
6	9,0	28	1,4472
7	8,0	89	1,9494
8	7,5	199	2,2989
9	7,0	447	2,6503
10	6,7	794	2,8998
11	6,5	1260	3,1004
12	6,3	1780	3,2504
13	6,2	3160	3,4997
14	6,0	5012	3,7000
15	5,8	10 000	4,0000
16	5,7	19 950	4,2999
17	5,7	35 000	4,5441
18	5,7	55 000	4,7404

В рассмотренных выше примерах представлены точечные оценки показателей прецизионности МВИ в виде стандартных (средне-квадратических) отклонений или относительных стандартных отклонений (коэффициентов вариации). Но эти показатели можно представлять и в виде интервальных оценок — пределов повторяемости r_n , воспроизводимости R и внутрилабораторной прецизион-

ности R_d [18—20]. Интервальные оценки показателей прецизионности широко используются при оперативном контроле качества МВИ, поэтому их расчет и примеры применения будут рассмотрены в теме 8.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 6.1. Проводили метрологические исследования методики атомно-абсорбционного определения магния в электролитах производства алюминия. Для оценки показателей прецизионности выбрали 10 проб электролитов. Каждую пробу проанализировали 7 раз в условиях внутрилабораторной прецизионности, каждый раз выполняя по два параллельных определения (единичных анализа). Полученные результаты приведены в таблице. Определить показатели прецизионности методики в абсолютных (S_{Π} и $S_{ВП}$) и относительных (V_{Π} и $V_{ВП}$) единицах, используя алгоритм, описанный в параграфе 6.1.

Номер пробы	Номер анализа	Результаты параллельных определений, мас. %		Номер пробы	Номер анализа	Результаты параллельных определений, мас. %	
		X_1	X_2			X_1	X_2
1	1	1,12	1,13	6	1	1,27	1,31
	2	1,21	1,18		2	1,32	1,33
	3	1,22	1,17		3	1,32	1,36
	4	1,13	1,16		4	1,25	1,25
	5	1,25	1,25		5	1,26	1,28
	6	1,14	1,12		6	1,29	1,28
	7	1,20	1,15		7	1,21	1,24
2	1	1,37	1,40	7	1	1,33	1,32
	2	1,64	1,60		2	1,36	1,41
	3	1,68	1,61		3	1,48	1,46
	4	1,40	1,43		4	1,25	1,28
	5	1,48	1,48		5	1,31	1,28
	6	1,42	1,42		6	1,30	1,30
	7	1,44	1,42		7	1,23	1,24

Номер пробы	Номер анализа	Результаты параллельных определений, мас. %		Номер пробы	Номер анализа	Результаты параллельных определений, мас. %	
		X_1	X_2			X_1	X_2
3	1	0,88	0,86	8	1	0,90	0,91
	2	0,90	0,88		2	1,05	1,04
	3	0,91	0,96		3	1,05	1,06
	4	0,89	0,87		4	0,86	0,90
	5	1,00	1,02		5	0,90	0,86
	6	0,96	0,96		6	1,03	1,03
	7	0,91	0,90		7	0,85	0,85
4	1	0,26	0,28	9	1	1,04	1,02
	2	0,29	0,29		2	1,16	1,19
	3	0,29	0,30		3	1,14	1,15
	4	0,27	0,28		4	0,98	1,00
	5	0,31	0,31		5	1,01	1,09
	6	0,33	0,33		6	1,01	1,01
	7	0,26	0,23		7	1,02	1,02
5	1	0,36	0,39	10	1	1,28	1,34
	2	0,43	0,43		2	1,38	1,38
	3	0,40	0,40		3	1,42	1,42
	4	0,39	0,39		4	1,31	1,34
	5	0,38	0,38		5	1,28	1,28
	6	0,40	0,45		6	1,28	1,24
	7	0,38	0,37		7	1,16	1,12

Вопросы и задания к теме 6

1. Какие МХ рекомендуется устанавливать для определения случайной составляющей погрешности методики анализа?

2. Какие требования предъявляются к ОА при определении МХ прецизионности?

3. Каков план постановки эксперимента по оценке МХ прецизионности, если методист-аналитик может отобрать n проб, адекватных по составу?

4. Чем отличается статистическая обработка результатов измерений, предложенная в алгоритме 6.1, от алгоритмов, изложенных в НД РМГ 61—2010?

5. Какой принцип положен в основу алгоритма определения МХ внутри-лабораторной прецизионности МВИ в условиях, когда от контролируемого объекта невозможно отобрать даже двух проб, адекватных по физико-химическим свойствам?

6. Приведите способ определения параметров функции, описывающей зависимость оценки МХ от содержания аналита в пробе.

Тема 7

АЛГОРИТМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОЦЕНОК СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

В НД [18] предложена следующая классификация систематической погрешности. *Систематическая погрешность метода* (следует читать: методики анализа) измерений — разность между математическим ожиданием результатов измерений и истинным (или в его отсутствии — принятым опорным) значением, т. е. $\bar{\bar{x}} - \mu$, где μ — истинное (действительное) значение содержания компонента в испытуемом материале; $\bar{\bar{x}}$ — среднее значение результатов анализа, полученных во всех лабораториях, принявших участие в эксперименте. Точечной оценкой является $\sigma(\Delta_c)$; $\Delta_c = 2\sigma(\Delta_c)$ — ее интервальная оценка для вероятности $P = 0,95$. *Систематическая погрешность лаборатории при реализации конкретной методики измерения* — разность между математическим ожиданием результатов измерения в отдельной лаборатории (\bar{x}_j) и истинным или в его отсутствии принятым опорным значением измеряемой величины, т. е. $(\bar{x}_j - \mu)$. Точечной оценкой является $\sigma(\Delta_{cl})$ [19]. *Лабораторная составляющая систематической погрешности* — разность между систематической погрешностью лаборатории при реализации конкретной МВИ и систематической погрешностью МВИ, т. е. $(\bar{x}_j - \mu) - (\bar{\bar{x}} - \mu) = (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})$.

Такая классификация нужна для изложения результатов межлабораторного эксперимента, но она мало несет информации для выяснения источников погрешности. На этапе разработки методики анализа, а также при проведении статистического анализа результатов оперативного контроля качества работы лаборатории, более эффективна классификация систематических погрешностей, предложенная в работе [9] и в последующем развитая в работах [50, 51, 61]: *детерминированная постоянная систематическая погрешность* (ДПСП) и *детерминированная случайная систематическая погрешность* (ДССП). ДПСП остается постоянной (в пределах случайной погрешности) для всех проб данного контролируемого объекта, и она связана, как правило, с изменением каких-либо условий работы лаборатории (получена партия некачественных реак-

тивов, сбит нуль шкалы прибора и т. д.). ДССП остается постоянной для результатов анализа данной пробы, но может изменить свою величину и даже знак для другой пробы контролируемого объекта, она связана обычно с изменением физико-химических свойств проб (изменились состав сырья, технология контролируемого процесса и т. д.). Приемы статистического оценивания ДПСП и ДССП, а также вызывающие их причины различны.

Для определения систематической составляющей погрешности методики КХА НД [18, 19, 20] рекомендует использовать следующие методы:

- с применением набора образцов с известными характеристиками и их погрешностями (СО), физико-химические свойства которых адекватны пробам, анализируемым с помощью исследуемой методики КХА;
- метод добавок;
- с применением метода варьирования навесок или разбавления проб в сочетании с методом одно- и многократных добавок определяемого и сопутствующего компонентов;
- с применением другой аттестованной методики КХА с известными характеристиками погрешности (далее — методика сравнения¹);
- с применением однофакторных планов экспериментов;
- суммированием численных значений составляющих систематической погрешности результатов измерений расчетным способом.

Вследствие сложности и многофакторности аналитического процесса предсказать систематические погрешности, вносимые на отдельных этапах, а тем более обоснованно приписать им конкретные значения чрезвычайно трудно, поэтому последний способ (расчетный) практически не используется в аналитической практике, а если и применяется, то для отдельных этапов разработки методик КХА. Например, в работе [62] предлагается теоретически оценивать систематические погрешности, обусловленные взаимным влиянием элементов, и выбирать оптимальные условия их учета. Первые четыре метода широко применяют аналитики при оценивании правильности результатов анализа. Для упрощения реализации их на практике в НД [19, 31] предложено 7 алгоритмов, которые представляют планы постановки эксперимента и статистические

¹ Термин «методика сравнения» используется в НД [19], в НД [20] методику сравнения называют контрольной методикой. В НД [2] и [25] введен термин «референтная методика измерений» — это методика измерений, принятая для получения результатов измерений, которые могут быть использованы для оценки правильности измеренных значений величины, полученных по другим методикам измерений величин того же рода, а также для калибровки или определения характеристик стандартных образцов.

приемы обработки его результатов с целью количественного определения систематической погрешности. Как отмечалось выше, эти алгоритмы содержат некоторые недостатки, как в рекомендуемых приемах организации эксперимента, так и в методах обработки его результатов, поэтому в настоящей работе предлагаются усовершенствованные и новые алгоритмы для решения указанных задач. Следует особо отметить, что на первом этапе метрологических исследований необходимо оценивать случайную составляющую погрешности результатов анализа аттестуемой методики КХА по большому числу измерений (число степеней свободы f не менее 30), а потом уже оценивается систематическая составляющая.

7.1. Получение оценок систематической составляющей погрешности с помощью стандартных образцов состава

7.1.1. Классическим методом выявления систематической погрешности анализа проб, позволяющим установить наличие ДПСР и ДССР, является анализ официальных стандартных образцов состава, адекватных по физико-химическим свойствам пробам контролируемого объекта. Для выявления ДПСР достаточно одного СО, но чтобы надежно выявить ДССР, необходима группа из M (m — текущий индекс) СО, которые бы представляли весь диапазон вариаций свойств проб контролируемого объекта.

7.1.2. Каждый m -й СО анализируют L раз в условиях внутрилабораторной прецизионности (в шифрованном виде, в разные дни, разные аналитики) в строгом соответствии НД на исследуемую методику КХА. Число L можно ограничить до 3—5, а не анализировать не менее 10 раз, как это рекомендуется в [31]. Рассчитывают средний результат x_m анализа m -го СО.

7.1.3. Вычисляют разность Θ_m между значением x_m результата КХА и аттестованным значением $(C_{ат})_m$ аналита в m -м СО:

$$\Theta_m = x_m - (C_{ат})_m. \quad (7.1)$$

7.1.4. По t -критерию оценивают значимость Θ_m :

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_{вп}^2}{L} + \frac{\Delta_{атм}^2}{3}}}, \quad (7.2)$$

где $S_{вп}^2$ — дисперсия внутрилабораторной прецизионности результатов КХА, установленная ранее при оценивании случайной составляющей погрешности с числом степеней свободы f не менее 30; L — число независимых результатов КХА m -го СО; $\Delta_{атм}$ — погрешность аттестованного значения m -го СО.

7.1.5. Если $t_m \leq t(0,05, f)$, систематическая погрешность незначима на фоне случайной составляющей погрешности, и в этом случае принимают $\Theta_m = 0$; при $t_m > t(0,01, f)$ систематическая погрешность значима.

7.1.6. Аналогичное оценивание проводится для всех СО от 1 до M . Если при аттестации МВИ в результатах анализа СО установлены значимые Θ_m , то методику следует доработать, особенно если Θ_m значима для большинства СО. При этом надо критически оценить значения Θ_m , полученные для различных СО. Если они существенно различаются по величине и, тем более, по знаку, то велика вероятность того, что систематические погрешности связаны с изменением физико-химических свойств используемого комплекта СО. Методические исследования по поиску источников Θ_m должны быть прежде всего направлены на изучение свойств этих образцов, исследование их влияния на величину аналитического сигнала и изыскание приемов их учета.

7.1.7. Если значения Θ_m имеют тенденцию быть стабильными по величине и знаку, то целесообразно оценить значимость среднего значения систематической погрешности для всех используемых СО:

$$\bar{\Theta} = \frac{\sum_{m=1}^M \Theta_m}{M}. \quad (7.3)$$

Для этого можно воспользоваться t -критерием:

$$t = \frac{|\bar{\Theta}| \sqrt{M}}{S_{\Theta}}, \quad (7.4)$$

где

$$S_{\Theta} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M \Theta_m^2 - \frac{\left(\sum_{m=1}^M \Theta_m\right)^2}{M}}{M-1}}. \quad (7.5)$$

Отметим, что значения Θ_m в формулах (7.3) и (7.5) суммируются с учетом их знаков. При $t > t(\alpha, f = M - 1)$ делают вывод о значимости ДПСР. Методисту следует выяснить причины появления ДПСР в результатах анализа исследуемой МВИ и устранить их. Однако даже если эти причины не установлены, методист имеет право откорректировать результаты анализа на величину $\bar{\Theta}$.

7.1.8. Статистический прием выявления ДПСР с помощью формул (7.3)—(7.5) является более чувствительным по сравнению с расчетами по формуле (7.2). В связи с этим, если при использовании формулы (7.2) установили незначимость систематической погреш-

ности для всех СО, целесообразно повторить эти оценки с помощью формул (7.3)—(7.5).

7.1.9. Если содержание $(C_{\text{ат}})_m$ аналита в используемых СО изменяется в широких (более чем в 2 раза) пределах, то при статистической обработке результатов измерений (подп. 7.1.7) лучше перейти от абсолютного отклонения Θ_m к относительному $\delta_m = \Theta_m / (C_{\text{ат}})_m$, и эту переменную применять в расчетах по формулам (7.3)—(7.5). Если величина $\bar{\delta}$ окажется значимой и будет принято решение о корректировании результатов анализа на ее величину, то поправку Θ_m для каждого образца следует рассчитывать по формуле: $\Theta_m = \bar{\delta} \cdot (C_{\text{ат}})_m$.

Пример 7.1

Оценивание правильности атомно-абсорбционной методики определения содержания фторида кальция в электролитах производства технического алюминия.

На этапе внедрения указанной методики в аналитическую практику лаборатории определяли ее метрологические характеристики. Установили, что точечная оценка внутрилабораторной прецизионности равна $\sigma_{\text{РЛ}} = 0,11 \%$ при числе степеней свободы $f = 40$, в то время как требования к точности $\sigma(\Delta)_{\text{доп}} = 0,3 \%$, т. е. случайная составляющая погрешности результатов определения фторида кальция значимо меньше предъявляемых требований.

Систематическую составляющую погрешности оценивали с помощью комплекта ($M = 10$) стандартных образцов состава электролитов ЭЛ1-ЭЛ10 предприятия КАЗ-СУАЛ. Чтобы надежнее выявить систематическую погрешность на фоне случайной, каждый стандартный образец предприятия (СОП) проанализировали в условиях внутрилабораторной прецизионности 5 раз ($L = 5$). Вначале с помощью критерия $r_{\text{max}(\text{min})}$ (2.1) оценили наличие выбросов среди результатов анализа каждого образца (табл. 7.1). Данные табл. 7.1 показывают, что во всех случаях расчетное значение r меньше $r_{\text{max}(\text{min})}(0,05, 3) = 1,869$, поэтому сделали вывод об отсутствии выбросов в результатах анализа и средние значения x_m приняли за результат КХА материала СОП.

В табл. 7.2 для каждого СОП представлены оценки значимости расхождения результата КХА и аттестованного содержания CaF_2 с помощью t -критерия, рассчитанного по формуле (7.2). При этом использовали ранее установленную оценку ($\sigma_{\text{РЛ}}$) внутрилабораторной прецизионности. Для примера приведем результаты расчета t -критерия для образцов ЭЛ1 и ЭЛ2:

$$t_1 = \frac{|6,37 - 6,41|}{\sqrt{(0,11)^2 / 5 + (0,2)^2 / 3}} = 0,32,$$

$$t_2 = \frac{|6,78 - 6,61|}{\sqrt{(0,11)^2 / 5 + (0,2)^2 / 3}} = 1,35.$$

Сопоставление найденных значений t_m с табличным $t(0,05, 40) = 2,02$, показало, что для всех СОП используемого комплекта расхождение между результатами анализа и аттестованными характеристиками носит случайный характер (табл. 7.2).

Таблица 7.1

Результаты анализа СОП

СОП	Результаты <i>l</i> -го измерения содержания СаF ₂ в образце, %					Результат КХА, x_m , %	$(S_{\text{впм}})^2$	r_i (формула 2.1)
	x_{m1}	x_{m2}	x_{m3}	x_{m4}	x_{m5}			
ЭЛ1	6,41	6,41	6,52	6,31	6,18	6,366	0,01633	1,627
ЭЛ2	6,70	6,70	6,88	7,02	6,62	6,784	0,02648	1,621
ЭЛ3	6,48	6,48	6,61	6,78	6,59	6,588	0,01517	1,743
ЭЛ4	5,56	5,60	5,57	5,56	5,66	5,590	0,00180	1,845
ЭЛ5	6,64	6,63	6,50	6,68	6,78	6,646	0,01018	1,618
ЭЛ6	6,28	6,37	6,41	6,57	6,44	6,414	0,01123	1,646
ЭЛ7	6,62	6,62	6,48	6,66	6,79	6,634	0,01228	1,574
ЭЛ8	4,80	4,81	4,69	4,87	5,00	4,834	0,01283	1,639
ЭЛ9	6,42	6,41	6,37	6,55	6,60	6,470	0,00985	1,464
ЭЛ10	5,51	5,53	5,45	5,61	5,58	5,536	0,00388	1,544
								$r_{\text{max(min)}}(0,05, 3) = 1,869$

Оценка правильности МВИ массовой доли фторида кальция в электролитах

СОП	$C_{ат} \pm \Delta_0, \%$	$x_m, \%$	$\Theta_m = x_m - (C_{ат})_m, \%$	t_m	$(\Theta_m)^2$
ЭЛ1	$6,41 \pm 0,20$	6,37	-0,04	0,32	0,0016
ЭЛ2	$6,61 \pm 0,20$	6,78	0,17	1,35	0,0289
ЭЛ3	$6,36 \pm 0,20$	6,59	0,23	1,83	0,0529
ЭЛ4	$5,42 \pm 0,20$	5,59	0,17	1,35	0,0289
ЭЛ5	$6,40 \pm 0,20$	6,65	0,25	1,99	0,0625
ЭЛ6	$6,21 \pm 0,20$	6,41	0,20	1,59	0,0400
ЭЛ7	$6,45 \pm 0,20$	6,63	0,18	1,43	0,0324
ЭЛ8	$4,72 \pm 0,20$	4,83	0,11	0,88	0,0121
ЭЛ9	$6,26 \pm 0,20$	6,47	0,21	1,67	0,0441
ЭЛ10	$5,45 \pm 0,20$	5,54	0,09	0,72	0,0081
			$\Sigma \Theta_m = 1,57$	$t(0,05, 40) = 2,02$	$\Sigma (\Theta_m)^2 = 0,3115$

Количество СОП электролитов достаточно большое, поэтому оценили наличие систематической погрешности по формулам (7.3)—(7.5), т. е. при совместном статистическом оценивании отклонения результатов анализа от аттестованных содержаний. В этом случае нашли среднее значение $\bar{\Theta}$ по формуле (7.3) и его стандартное отклонение S_{Θ} по формуле (7.5), используя данные табл. 7.2:

$$\bar{\Theta} = \frac{1,57}{10} = 0,157, \quad S_{\Theta} = \sqrt{\frac{0,3115 - (1,57)^2 / 10}{10 - 1}} = 0,085.$$

Затем по формуле (7.4) рассчитали значение t -критерия и сравнили его с табличным:

$$t = \frac{0,157 \cdot \sqrt{10}}{0,085} = 5,84 > t(0,01, 9) = 3,25.$$

Как видно, найденное значение критерия Стьюдента больше табличного, следовательно, ДПСП значима и ее величина округленно составляет $\bar{\Theta} = 0,16\%$, что больше, чем $1/3$ допустимой погрешности, равной $(0,3/3) \% = 0,1 \%$. Поэтому вкладом ДПСП в суммарную погрешность результатов анализа пренебречь нельзя. На основании этого следует сделать вывод о необходимости выявления причин наблюдаемых расхождений и их устранения.

Таким образом, способ определения систематических погрешностей с помощью формул (7.3)—(7.5) является более чувствительным к выявлению ДПСП. При этом с увеличением числа СО, используемых для оценивания систематической погрешности, чувствительность возрастает, в то время как расчет значений t -критерия по формуле (7.2) не зависит от числа СО, применяемых для выявления систематических погрешностей.

7.2. Алгоритм оценивания влияния мешающих факторов пробы с помощью многофакторного эксперимента

7.2.1. Для получения количественных оценок систематических составляющих погрешности результата КХА, связанных со свойствами материала пробы, предлагается алгоритм, основанный на математическом планировании многофакторного эксперимента [35, 47, 63]. Он является усовершенствованием алгоритмов 7 и 5, приведенных соответственно в НД [19] и [31]; отличие состоит, во-первых, в переходе от однофакторного планирования к многофакторному; во-вторых, предложены другие приемы статистической обработки результатов эксперимента.

В качестве отклика (y_A) используется найденное по исследуемой методике содержание (x_A) аналита или величина (A_A) его аналитического сигнала. Выбор отклика зависит от решаемой задачи: при аттестации методики анализа используют x_A ; на этапах разработки методики иногда лучше использовать A_A . Факторами (x_j) служат элементы j , которые, согласно априорной информации, могут повлиять на аналитический сигнал аналита.

7.2.2. Зависимость $y_A = \varphi(x_j)$ аппроксимируют многомерным полиномом:

$$y_A = a_0 + \sum_{j=1}^k a_j x_j + \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k a_{jl} x_l x_j + \dots, \quad (7.6)$$

где a_0, a_j, a_{jl} — эмпирические коэффициенты; x_l, x_j — значения уровней соответственно l -го и j -го факторов; k — число изучаемых факторов (j и l — текущие индексы по факторам). При этом за нулевой уровень принимается центр диапазона изменения j -го фактора в пробах контролируемого объекта, а за интервал варьирования — половина этого диапазона.

Коэффициент a_j численно равен вкладу фактора x_j в отклик y_A при изменении содержания элемента j с нулевого уровня на верхний или нижний, т. е. значение a_j количественно характеризует влияние элемента j на результаты анализа аналита. Если коэффициенты модели (7.6) нормировать относительно свободного члена ($a_j^* = a_j/a_0$), то они будут оценивать это влияние в относительных единицах. Коэффициент a_{jl} характеризует изменение влияния элемента j на отклик y_A при изменении содержания компонента l в образце.

7.2.3. Для реализации такого эксперимента создаются синтетические образцы, в которых содержание аналита постоянно, а содержания влияющих элементов j изменяются в соответствии с ортогональной матрицей математического планирования; до 100 % образцы доводятся добавлением в них компонента, составляющего основу материала анализируемых проб. Если по каким-либо причинам со-

держание аналита в образцах матрицы планирования изменяется (например, он одновременно является определяемым и влияющим), то за отклик принимается величина x_A/C_A , где x_A и C_A — содержание аналита в образце матрицы планирования, соответственно установленное с помощью исследуемой МВИ и действительное. Для оценки адекватности математической модели каждый из N опытов матрицы планирования повторяется (n — число повторений), по крайней мере, дважды ($n = 2$), начиная с приготовления синтетических образцов. Отметим, что при большом числе изучаемых факторов можно ставить дробный факторный эксперимент.

7.2.4. Приготовив Nn синтетических образцов, каждый из них независимо (лучше образцы зашифровать) анализируют в точном соответствии НД на исследуемую МВИ и получают Nn результатов измерения. Вычислив средние значения отклика \bar{y}_{Ai} для каждого опыта i (i — текущий индекс по опытам) матрицы планирования, рассчитывают коэффициенты модели a_j и a_{jl}

$$a_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} \bar{y}_{Ai}}{N}. \quad (7.7)$$

Отметим, что для определения коэффициентов a_{jl} по формуле (7.7) в матрице планирования создаются специальные столбцы.

Далее по формуле (2.28) оценивают дисперсию S_B^2 воспроизводимости измерения отклика y_A при числе степеней свободы $f = N(n - 1)$ и рассчитывают доверительный интервал коэффициентов модели:

$$\Delta a = t(\alpha, f) S_B / \sqrt{Nn}, \quad (7.8)$$

где $t(\alpha, f)$ — табличное значение критерия Стьюдента обычно для $\alpha = 0,05$ и числа степеней свободы $f = N(n - 1)$.

Полученная модель должна быть обязательно интерпретирована, так как это позволит вскрыть причины возникновения систематических погрешностей. При этом необходимо обращать внимание, прежде всего, на коэффициенты a_j при линейных членах, а коэффициенты $a_{j\ell}$ представляют интерес только при выявлении причин влияния факторов на отклик y_A .

7.2.5. Если для всех коэффициентов модели (7.6), кроме a_0 , получили $|a_j| < \Delta a$, то делается вывод о незначимости влияния элементов j на результаты анализа на фоне воспроизводимости измерений y_A . Если же коэффициенты значимы, то имеет место ДССП, и целесообразно нормированные значения a_j^* сравнить с допустимыми (коэффициент вариации $V_{\text{доп}}$) требованиями к точности результатов анализа проб контролируемого объекта. При $a_j^* > (1/3) \cdot V_{\text{доп}}$ следует совершенствовать методику анализа; при $a_j^* \leq (1/3) \cdot V_{\text{доп}}$

принимают, что влиянием компонента j на результаты определения аналита можно пренебречь. Последнее заключение следует делать очень осторожно, так как при большом числе ($k \geq 3$) изучаемых факторов, когда все коэффициенты модели (7.6) имеют одинаковый знак, суммирование их может внести существенную погрешность в результат анализа.

7.2.6. Значение ДПСР можно определить, если откликом служит содержание (x_A) аналита: величина ДПСР незначима при условии

$$|a_0 - C_A| < \Delta a, \quad (7.9)$$

где a_0 — свободный член ненормированной математической модели. В противном случае ДПСР значима. Следует вскрыть причину ее значимости, но, если даже она не установлена, все равно имеем право откорректировать результаты анализа на ее величину. *Еще раз отметим, что простое корректирование результатов анализа на величину ДССР проводить недопустимо.*

Пример 7.2.

Оценивание систематической погрешности результатов атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb) в растворах волос человека.

Рассмотрим два эксперимента по оцениванию систематических погрешностей определения тяжелых металлов в синтетических растворах, имитирующих состав растворов волос: в первом использовано полное трехфакторное, а во втором — дробное (полуреплика) четырехфакторное планирование.

Описание методики. Методика основана на разложении волос азотной кислотой [64, 65]. Из полученных растворов проводят определение Cu и Pb, для определения Zn растворы разбавляют в 10 раз. Аналитические сигналы регистрируют на резонансных линиях Cu, Zn и Pb, длины волн которых равны соответственно 324,8 нм, 215,0 нм и 228,3 нм. Содержание элементов находят по градуировочным зависимостям, построенным с помощью синтетических растворов. Точечная оценка допустимой погрешности (коэффициент вариации $V_{\text{доп}}$) определения аналитов в растворах волос составляет 10 %.

I. Полный трехфакторный эксперимент. При оценивании систематической погрешности результатов определения Zn и Cu откликом y_d служили содержания указанных элементов в растворах, установленные с помощью исследуемой методики. Факторами являлись содержания Na, Ca и Cl, которые, согласно литературным данным, широко варьируют в волосах [66, 67]. Натуральные значения уровней факторов, соответствующие реальным пределам изменения Na, Cl и Ca в растворах волос, приведены в табл. 7.3.

Химический состав синтетических растворов задавали матрицей планирования, в которой число опытов (растворов матрицы) составляло $N = 2^3 = 8$. Матрица планирования с указанием натуральных и кодированных уровней факторов приведена в табл. 7.4. Содержания Cu и Zn в рас-

творах матрицы были постоянными и равными 1 и 18 мкг/см³ соответственно.

Таблица 7.3

Натуральные значения уровней факторов

Полный трехфакторный эксперимент			Дробный четырехфакторный эксперимент		
Факторы	Уровни факторов, мкг/см ³		Факторы	Уровни факторов, мкг/см ³	
	нижний	верхний		нижний	верхний
Na (x_1)	1,2	180	NaCl (x_1)	5	300
Ca (x_2)	14	320	Ca (x_2)	15	300
Cl (x_3)	15	500	Zn (x_3)	8	24
			Pb (x_4)	0,5	7

Таблица 7.4

Матрица планирования трехфакторного эксперимента

№ опыта	Натуральные (мкг/см ³) и кодированные значения уровней факторов						Вектор-столбцы для расчета a_{ij}			
	x_1		x_2		x_3		x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$
	натур.	кодир.	натур.	кодир.	натур.	кодир.				
1	1,2	–	14	–	15	–	+	+	+	–
2	180	+	14	–	15	–	–	–	+	+
3	1,2	–	320	+	15	–	–	+	–	+
4	180	+	320	+	15	–	+	–	–	–
5	1,2	–	14	–	500	+	+	–	–	+
6	180	+	14	–	500	+	–	+	–	–
7	1,2	–	320	+	500	+	–	–	+	–
8	180	+	320	+	500	+	+	+	+	+

Для приготовления растворов матрицы использовали исходные растворы, каждый из которых содержал только один определяемый или влияющий элемент. Исходный раствор Na готовили растворением нитрата натрия NaNO_3 в дистиллированной воде; исходные растворы Ca, Cu и Zn — растворением соответственно CaCO_3 , CuO и ZnO в HNO_3 (1:9); для введения Cl в растворы матрицы использовали соляную кислоту. Растворы матрицы планирования готовили смешиванием в мерных колбах расчетных объемов исходных растворов и доведением до метки разбавленной (1:99) азотной кислотой.

Для оценивания воспроизводимости (S_B) измерения y_A дважды повторили ($n = 2$) все этапы эксперимента, начиная с приготовления синтетических растворов, т. е. приготовили $Nn = 2 \cdot 8 = 16$ растворов, зашифровали их и проанализировали. Результаты анализа приведены в табл. 7.5.

Там же представлены расчеты стандартных отклонений S_B по формуле (2.29).

Таблица 7.5

Результаты анализа растворов и расчет стандартных отклонений S_B (мкг/см³)

№ опыта	Cu				Zn			
	y_1	y_2	\bar{y}	$(y_1 - y_2)^2$	y_1	y_2	\bar{y}	$(y_1 - y_2)^2$
1	0,78	0,80	0,790	0,0004	1,68	1,72	1,700	0,0016
2	0,86	0,89	0,875	0,0009	1,72	1,79	1,755	0,0049
3	0,82	0,74	0,780	0,0064	1,80	1,75	1,775	0,0025
4	0,92	0,83	0,875	0,0081	1,79	1,77	1,780	0,0004
5	0,96	0,97	0,965	0,0001	1,81	1,70	1,755	0,0121
6	0,98	0,99	0,985	0,0001	1,75	1,84	1,795	0,0081
7	0,91	0,82	0,865	0,0081	1,69	1,68	1,685	0,0001
8	1,04	0,95	0,995	0,0081	1,80	1,71	1,755	0,0081
Расчет S_B	$\sum (y_1 - y_2)^2 = 0,0322$; $S_B^2 = 0,0322 / 16 = 2013 \cdot 10^{-6}$; $f = N(n - 1) = 8$, $S_B = 0,045$.				$\sum (y_1 - y_2)^2 = 0,0378$; $S_B^2 = 0,0378 / 16 = 2363 \cdot 10^{-6}$; $f = N(n - 1) = 8$, $S_B = 0,049$.			

Рассмотрим подробно расчет коэффициентов математической модели (7.6), описывающей влияние химического состава растворов волос на результаты определения Cu. При расчете коэффициентов по формуле (7.7) используются кодированные значения факторов. Данные промежуточных вычислений приведены в табл. 7.6.

Таблица 7.6

Расчет коэффициентов модели зависимости результатов определения Cu от химического состава растворов

№ опыта (i)	\bar{y}_i	$(x_1 \cdot \bar{y})_i$	$(x_2 \cdot \bar{y})_i$	$(x_3 \cdot \bar{y})_i$	$(x_1 x_2 \cdot \bar{y})_i$	$(x_1 x_3 \cdot \bar{y})_i$	$(x_2 x_3 \cdot \bar{y})_i$	$(x_1 x_2 x_3 \cdot \bar{y})_i$
1	0,790	-0,790	-0,790	-0,790	0,790	0,790	0,790	-0,790
2	0,875	0,875	-0,875	-0,875	-0,875	-0,875	0,875	0,875
3	0,780	-0,780	0,780	-0,780	-0,780	0,780	-0,780	0,780
4	0,875	0,875	0,875	-0,875	0,875	-0,875	-0,875	-0,875
5	0,965	-0,965	-0,965	0,965	0,965	-0,965	-0,965	0,965
6	0,985	0,985	-0,985	0,985	-0,985	0,985	-0,985	-0,985
7	0,865	-0,865	0,865	0,865	-0,865	-0,865	0,865	-0,865
8	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995
$\sum_{i=1}^{N-8} (x_j \cdot \bar{y})_i$	7,13	0,33	-0,1	0,49	0,12	-0,03	-0,08	0,1

Полученная модель имеет вид:

$$y_{Cu} = 0,891 + 0,041x_1 - 0,013x_2 + 0,061x_3 + 0,015x_1x_2 - 0,004x_1x_3 - 0,010x_2x_3 + 0,013x_1x_2x_3. \quad (7.10)$$

Для оценки значимости коэффициентов рассчитали доверительный интервал Δa по формуле (7.8):

$$\Delta a = 2,31 \cdot 0,045 / \sqrt{16} = 0,026.$$

Сопоставление коэффициентов модели (7.10) и $\Delta a = 0,026$ показывает, что вместе с $a_0 = 0,891$ значимыми являются коэффициенты $a_1 = 0,041$ и $a_3 = 0,061$ (в уравнении (7.10) они выделены жирным шрифтом). Последние два коэффициента характеризуют соответственно влияние Na и Cl на результаты определения Cu.

Для оценки адекватности модели рассчитали значения \bar{y}_i по формуле (7.10) с учетом значимых коэффициентов (табл. 7.7).

Таблица 7.7

Результаты оценивания адекватности модели

№ опыта	Значение отклика		$\bar{y}_i - \bar{y}_i$
	расчетное \bar{y}_i	экспериментальное \bar{y}_i	
1	$\bar{y}_1 = 0,891 + 0,041 \cdot (-1) + 0,061 \cdot (-1) = 0,789$	0,790	0,001
2	$\bar{y}_2 = 0,891 + 0,041 \cdot (+1) + 0,061 \cdot (-1) = 0,871$	0,875	0,004
3	$\bar{y}_3 = 0,891 + 0,041 \cdot (-1) + 0,061 \cdot (-1) = 0,789$	0,780	-0,009
4	$\bar{y}_4 = 0,891 + 0,041 \cdot (+1) + 0,061 \cdot (-1) = 0,871$	0,875	0,004
5	$\bar{y}_5 = 0,891 + 0,041 \cdot (-1) + 0,061 \cdot (+1) = 0,911$	0,965	0,054
6	$\bar{y}_6 = 0,891 + 0,041 \cdot (+1) + 0,061 \cdot (+1) = 0,993$	0,985	-0,008
7	$\bar{y}_7 = 0,891 + 0,041 \cdot (-1) + 0,061 \cdot (+1) = 0,911$	0,865	-0,046
8	$\bar{y}_8 = 0,891 + 0,041 \cdot (+1) + 0,061 \cdot (+1) = 0,993$	0,995	0,002

Дисперсию адекватности $S_{ад}^2$, характеризующую различие \bar{y}_i и \bar{y}_i , определили по формуле:

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N n(\bar{y}_i - \bar{y}_i)^2}{N - l}, \quad (7.11)$$

где l — число значимых коэффициентов модели, в данном случае $l = 3$.

Число степеней свободы дисперсии $S_{ад}^2$ равно $f = N - l = 5$. Дисперсия $S_{ад}^2$ равна:

$$S_{ад}^2 = \{2 \cdot [1^2 + 4^2 + (-9)^2 + 4^2 + 54^2 + (8)^2 + (-46)^2 + 2^2] \cdot 10^{-6}\} / 5 = 2086 \cdot 10^{-6}.$$

При сравнении дисперсий $S_{ад}^2$ и S_B^2 по критерию Фишера установили их однородность:

$$F = S_{ад}^2 / S_B^2 = (2086 \cdot 10^{-6}) / (2013 \cdot 10^{-6}) = 1,04 < F(0,05, 5, 8) = 3,69,$$

т. е. модель адекватно описывает процесс. Таким образом, зависимость результатов атомно-абсорбционного определения Cu от химического

состава исследуемых растворов можно представить следующим выражением:

$$y_{\text{Cu}} = 0,891 + 0,041x_1 + 0,061x_3 \quad (7.12)$$

или в нормированном виде

$$y_{\text{Cu}} = 1 + 0,046x_1 + 0,068x_3. \quad (7.12, \text{ а})$$

Положительные знаки коэффициентов a_1 и a_3 свидетельствуют о том, что с ростом содержаний Na (x_1) и Cl (x_3) в растворах результаты определения Cu завышаются.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что при определении содержания меди в растворах волос с помощью исследуемой МВИ имеет место ДССП, обусловленная влиянием Na и Cl. При этом коэффициенты $a_1^* = 0,046$ и $a_3^* = 0,068$ нормированной модели (7.12, а) больше допустимой погрешности результатов КХА, равной $1/3V_{\text{доп}}/100 = 1/3 \cdot 10/100 = 0,033$. Исследуемая методика требует совершенствования.

Оценили наличие ДПСП в результатах КХА, сравнив коэффициент a_0 модели (7.12) с действительным содержанием меди в растворах, составляющим $C_{\text{Cu}} = 1 \text{ мкг/см}^3$:

$$|a_0 - C_{\text{Cu}}| = |0,891 - 1,000| = 0,109 > \Delta a = 0,026 \text{ мкг/см}^3.$$

Как видно, результаты определения меди содержат ДПСП, равную округленно 0,11 мкг/см³, которая превышает по величине $S_{\text{доп}}$:

$$S_{\text{доп}} = V_{\text{доп}} \cdot C_{\text{Cu}}/100 = 10 \cdot 1/100 \text{ мкг/см}^3 = 0,1 \text{ мкг/см}^3.$$

Необходимо выявить причины наблюдаемого расхождения результатов КХА с действительным содержанием меди в растворах и устранить их.

Аналогичные расчеты провели для Zn и установили, что модель, описывающая зависимость найденного содержания Zn от химического состава растворов, имеет вид:

$$y_{\text{Zn}} = 1,750 + 0,021x_1 - 0,001x_2 - 0,003x_3 - 0,003x_1x_2 + \\ + 0,006x_1x_3 - 0,026x_2x_3 + 0,010x_1x_2x_3. \quad (7.13)$$

Доверительный интервал для коэффициентов модели равен $\Delta a = 2,31 \cdot 0,049/4 = 0,028$. Как видно, все коэффициенты модели (7.13), кроме a_0 , меньше Δa , т. е. незначимы. Это указывает, что результаты определения Zn в растворах свободны от ДССП. Оценим значимость ДПСП:

$$|a_0 - C_{\text{Zn}}| = |1,750 - 1,800| = 0,050 > \Delta a = 0,028.$$

ДПСП значима, но ее величина меньше допустимого расхождения, составляющего $(1/3) \cdot V_{\text{доп}} \cdot C_{\text{Zn}}/100 = 0,33 \cdot 10 \cdot 1,8/100 = 0,059$. На основании полученных данных можно сделать вывод, что исследуемая методика может быть использована для определения Zn в растворах волос в области концентраций, не превышающих 2 мкг/см³. Но из-за близости значений ДПСП и допустимой погрешности целесообразно установить причины появления ДПСП и разработать приемы ее учета или устранения.

II. Дробный факторный эксперимент. Оценили систематические погрешности атомно-абсорбционного определения Pb и Zn в растворах

волос с помощью дробного (полуреплики) четырехфакторного эксперимента, т. е. число опытов равно $N = 2^{4-1} = 8$ [35, 63]. Основанием для его постановки послужило то, что в предыдущем эксперименте установили незначимость коэффициентов моделей при членах парного и тройного взаимодействия. Факторами служили содержания в растворах NaCl (x_1), Ca (x_2), Zn (x_3) и Pb (x_4). Натуральные значения уровней факторов приведены в табл. 7.3.

Как видно, еще одно отличие этого эксперимента от предыдущего состоит в том, что определяемые элементы одновременно являются факторами, так как их содержание широко варьирует в пробах волос. Поэтому откликом служило отношение $y_A = x_A/C_A$, где C_A , x_A — содержание аналита в растворе матрицы соответственно действительное и установленное с помощью исследуемой методики. Для сокращения числа опытов фактору x_4 сделали присвоение $x_4 = x_1x_2x_3$, т. е. определяющим контрастом является $1 = x_1x_2x_3x_4$.

Вид матрицы планирования аналогичен представленному в табл. 7.4. Однако вследствие дробности матрицы имеет место смешение эффектов, и коэффициенты моделей будут отражать это смешение, которое устанавливают путем умножения определяющего контраста на соответствующую переменную математической модели:

$$\begin{array}{ll} x_1 = x_2x_3x_4 & a_1 \rightarrow \alpha_1 + \alpha_{234} \\ x_2 = x_1x_3x_4 & a_2 \rightarrow \alpha_2 + \alpha_{134} \\ x_3 = x_1x_2x_4 & a_3 \rightarrow \alpha_3 + \alpha_{124} \\ x_1x_2 = x_3x_4 & a_{12} \rightarrow \alpha_{12} + \alpha_{34} \\ x_1x_3 = x_2x_4 & a_{13} \rightarrow \alpha_{13} + \alpha_{24} \\ x_2x_3 = x_1x_4 & a_{23} \rightarrow \alpha_{23} + \alpha_{14} \\ x_1x_2x_3 = x_4 & a_{123} \rightarrow \alpha_{123} + \alpha_4 \\ 1 = x_1x_2x_3x_4 & a_0 \rightarrow \alpha_0 + \alpha_{1234} \end{array}$$

Растворы матрицы планирования готовили аналогично описанному выше. Исходный раствор NaCl получили растворением навески соли в дистиллированной воде, а исходный раствор Pb — растворением PbO в азотной кислоте (1:9).

С целью выделения случайных погрешностей, возникающих на различных этапах эксперимента, его спланировали и провели по схеме двухфакторного дисперсионного анализа (подп. 3.4.2). Для этого, так же как и в предыдущем случае, независимо приготовили две ($k = 2$) одинаковые серии растворов матрицы планирования (табл. 7.4), каждый раствор дважды ($m = 2$) проанализировали с интервалом в несколько часов, всякий раз практически одновременно выполняя по два ($n = 2$) измерения аналитического сигнала определяемого элемента из одной аликвоты раствора. Такое планирование позволило оценить суммарной погрешности V_{Σ} эксперимента разложить на составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\text{в}}^2 + V_{\text{вТ}}^2 + V_{\text{р}}^2,$$

где V_b — коэффициент вариации, характеризующий кратковременную воспроизводимость результатов измерений, которая определяется, в основном, нестабильностью работы аппаратуры; $V_{вГ}$ — коэффициент вариации, определяющий воспроизводимость результатов измерений, разнесенных во времени, для Zn эта погрешность дополнительно включает нестабильность условий разбавления раствора; V_p — коэффициент вариации, характеризующий погрешность приготовления синтетических растворов. В табл. 7.8 приведены результаты дисперсионного анализа, которые показывают, что погрешность приготовления растворов незначима на фоне нестабильности условий измерения. Для результатов определения Pb выявилась только кратковременная погрешность V_b , которая обусловлена малым количеством Pb в образцах, соответствующих нижнему уровню содержания Pb (предел обнаружения Pb равен $C_{0,997} = 0,3$ мкг/см³).

Таблица 7.8

Результаты дисперсионного анализа погрешности эксперимента

Обозначение погрешности	Оценка погрешности, %, для элемента	
	Zn	Pb
V_b	3,4	10
$V_{вГ}$	6,0	н/з
V_p	н/з	н/з
V_{Σ}	6,9	10

В табл. 7.9 представлены найденные содержания Zn и Pb в растворах и значения отклика $y_A = x_A/C_A$.

Таблица 7.9

Действительные (C_A) и найденные (x_A) содержания элементов в растворах матрицы планирования и значения отклика (y_A)

№ опыта	Zn			Pb		
	C_A , мкг/см ³	x_A , мкг/см ³	y_A	C_A , мкг/см ³	x_A , мкг/см ³	y_A
1	0,80	0,78	0,975	0,50	0,55	1,100
2	0,80	0,82	1,025	7,00	6,36	0,909
3	0,80	0,83	1,0375	7,00	6,53	0,933
4	0,80	0,78	0,975	0,50	0,50	1,000
5	2,40	2,36	0,983	7,00	6,08	0,869
6	2,40	2,33	0,971	0,50	0,45	0,900
7	2,40	2,15	0,896	0,50	0,45	0,900
8	2,40	2,18	0,908	7,00	5,90	0,843

Рассчитали коэффициенты моделей, описывающих влияние химического состава растворов на результаты определения в них содержаний Pb и Zn (табл. 7.10). Доверительные интервалы коэффициентов (Δa) установили с учетом данных дисперсионного анализа [65]:

$$\Delta a = a_0 \frac{t(\alpha, f)}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{V_b^2}{kmn} + \frac{V_{вГ}^2}{km}}, \quad (7.14)$$

при этом значение критерия Стьюдента равнялось $t(0,05, 8) = 2,31$.

Из данных табл. 7.10 видно, что для Zn значимы коэффициенты a_0 и a_3 , при этом второй из них представляет смешанное влияние на отклик y_{Zn} самого Zn и тройного взаимодействия факторов $x_1x_2x_4$. Последний эффект, как правило, слабее линейного эффекта, поэтому сделали вывод, что основной вклад в y_{Zn} вносит компонент α_3 , указывающий на нелинейность градуировочного графика.

Таблица 7.10

Оценка значимости коэффициентов моделей

Эффекты смешения коэффициентов	Zn		Pb	
	значение коэффициента	Δa	значение коэффициента	Δa
$a_0 \rightarrow \alpha_0 + \alpha_{1234}$	0,971	0,026	0,932	0,027
$a_1 \rightarrow \alpha_1 + \alpha_{234}$	-0,002		-0,019	
$a_2 \rightarrow \alpha_2 + \alpha_{134}$	-0,017		-0,013	
$a_3 \rightarrow \alpha_3 + \alpha_{124}$	-0,032		-0,054	
$a_4 \rightarrow \alpha_4 + \alpha_{123}$	-0,011		-0,043	
$a_{12} \rightarrow \alpha_{12} + \alpha_{34}$	0,002		0,021	
$a_{13} \rightarrow \alpha_{13} + \alpha_{24}$	-0,020		0,012	
$a_{23} \rightarrow \alpha_{23} + \alpha_{14}$	0,017		0,006	

Нормированная модель, описывающая влияние химического состава растворов на результаты определения Zn, с учетом значимых коэффициентов имеет вид:

$$y_{Zn} = 1 - 0,033x_3. \quad (7.15)$$

Отрицательный знак коэффициента a_3 свидетельствует о занижении аналитического сигнала Zn с ростом его содержания в растворе. Величина нормированного коэффициента a_3^* (модель 7.15) равна допустимой погрешности $(1/3)V_{доп}/100 = 0,033$, что указывает на целесообразность использования нелинейной градуировочной функции при определении Zn в растворах волос.

Значимость ДПСР в результатах определения Zn оценили, сопоставив a_0 (см. табл. 7.10) с единицей, т. е. с ожидаемым значением отклика $y_A = x_A/C_A$:

$$|0,971 - 1| = 0,029 > \Delta a = 0,026.$$

Как видно, ДПСР значима, но ее вкладом в погрешность анализа можно пренебречь: $0,029 < (1/3)V_{доп}/100 = 0,033$.

Для Pb значимы коэффициенты a_0 , a_3 и a_4 (см. табл. 7.10). Нормированная модель имеет вид:

$$y_{Pb} = 1 - 0,058x_3 - 0,046x_4. \quad (7.16)$$

Как видно, с ростом содержания Pb и Zn в растворе результаты определения Pb занижаются. Значения нормированных коэффициентов a_3^*

и a_4^* , характеризующих ДССП (уравнение (7.16)), а также ДПСП превышают допустимое отклонение:

$$\text{ДПСП} = |0,932 - 1| = 0,068 > \Delta a = 0,027;$$

$$\text{ДПСП} = 0,068 > (1/3) \cdot V_{\text{доп}}/100 = 0,033.$$

Необходимо выяснить причины систематических погрешностей результатов определения Рb в растворах и устранить их.

В заключение отметим, что полученные в этом примере модели для Zn и Рb адекватно описывали процесс формирования их аналитических сигналов.

7.3. Алгоритм оценивания систематической погрешности с применением методики сравнения

Алгоритм выявления систематических погрешностей, основанный на сопоставлении результатов анализа проб контролируемой методикой и методикой сравнения (контрольной методикой), предложен в НД [19, 31], но в этот алгоритм нами внесены изменения. Они касаются формирования группы проб, используемой для выявления систематической погрешности, и статистических приемов количественного определения оценок ее характеристик.

7.3.1. К методике сравнения предъявляются следующие требования:

- методика сравнения должна принципиально отличаться от контролируемой (для исключения общих систематических погрешностей) и быть аттестованной;
- область ее применения совпадает с областью применения контролируемой МВИ или перекрывает ее;
- характеристика случайной составляющей погрешности результатов анализа, полученных с помощью методики сравнения, не превышает таковой для контролируемой методики;
- систематическая составляющая погрешности методики сравнения незначима на фоне ее случайной составляющей.

7.3.2. Для каждого поддиапазона содержания аналита, для которого установлено постоянство характеристики внутрилабораторной прецизионности ($\sigma_{\text{РЛ}}$) результатов анализа, формируется группа из M проб, которая адекватно отражает изменение физико-химических свойств проб этого интервала; число M должно быть не менее 15—20. Целесообразно использовать те же пробы, с помощью которых оценивали случайную составляющую погрешности аттестуемой МВИ (см. тему 6).

7.3.3. При организации эксперимента пробы в шифрованном виде анализируют сравниваемыми методиками. При этом в усло-

виях внутрилабораторной прецизионности получают по несколь-
ку результатов анализа контролируемой методикой (L_1) и мето-
дикой сравнения (L_2). Значения L_1 и L_2 зависят от соотношения
 $\eta = \sigma_{\text{РЛ}}/\sigma(\Delta)_{\text{доп}}$: с уменьшением η значения L_1 и L_2 уменьшаются.
Средние результаты анализа проб контролируемой методикой
 x_m и методикой сравнения y_m представляют в виде табл. 7.11.

Таблица 7.11

**Сопоставление результатов анализа проб контролируемой методикой
и методикой сравнения**

Шифр пробы	Средний результат анализа		$d_m = x_m - y_m$	d_m^2
	y_m	x_m		
1	y_1	x_1	d_1	d_1^2
2	y_2	x_2	d_2	d_2^2
3	y_3	x_3	d_3	d_3^2
...
m	y_m	x_m	d_m	d_m^2
...
M	y_M	x_M	d_M	d_M^2
Сумма			$\sum_{m=1}^M d_m$	$\sum_{m=1}^M d_m^2$

7.3.4. Вариации значений $d_m = x_m - y_m$ зависят от ДПСП и ДССП
в результатах анализа контролируемой методикой и случайных со-
ставляющих погрешности в результатах обеих методик. Значимость
ДПСП в результатах анализа исследуемой методикой устанавли-
вают с помощью t -критерия, который позволяет оценить отличие
от нуля средней разности \bar{d} сравниваемых результатов измерений
для выбранной группы проб с помощью формул (7.3)—(7.5), где
произведена замена $\Theta_m = d_m$, $\bar{\Theta} = \bar{d}$, $(C_{\text{ат}})_m = y_m$. Отметим, что если
концентрация аналита в пробах изменяется в широких пределах,
то в формулах (7.3)—(7.5) вместо значения d_m используется отно-
сительное расхождение $\delta_m = d_m/y_m$. Значение t -критерия, рассчитан-
ное по формуле (7.4), сравнивается с табличным значением $t(\alpha, f)$
для уровня значимости α и числа степеней свободы $f = M - 1$.

При $t > t(\alpha, f)$ делается вывод, что между сравниваемыми ре-
зультатами анализа проб имеет место расхождение, постоянное
в пределах их случайной погрешности. Ранее приняли, что методи-
ка сравнения не имеет значимых систематических погрешностей,
следовательно, результаты анализа проб контролируемой методи-
кой содержат ДПСП, оценкой которой является величина \bar{d} (или $\bar{\delta}$).

Необходимо установить причины ее возникновения и устранить их. Независимо от того, установлены причины или нет, результаты анализа контролируемой методики следует откорректировать по формулам

$$x'_m = x_m - \bar{d}. \quad (7.17)$$

или

$$x'_m = x_m - \bar{\delta}y_m. \quad (7.18)$$

Формулой (7.18) пользуются, если значимость расхождения с помощью формул (7.3)—(7.5) оценивали, применяя относительное отклонение δ_m .

7.3.5. Далее в результатах анализа x_m или в откорректированных результатах x'_m оценивают величину ДССП, применяя дисперсионный анализ погрешности, характеризующей расхождение между y_m и x_m (или x'_m):

$$S_{\text{кс}}^2 = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (x_m - y_m)^2. \quad (7.19)$$

В выборочную дисперсию $S_{\text{кс}}^2$ вносят вклад компоненты:

$$S_{\text{кс}}^2 = \frac{S_{\text{ВПс}}^2}{L_2} + \frac{S_{\text{ВПК}}^2}{L_1} + S_{\text{МК}}^2, \quad (7.20)$$

где $S_{\text{ВПс}}^2$, $S_{\text{ВПК}}^2$ — дисперсии, характеризующие внутрилабораторную прецизионность результатов анализа соответственно для методик сравнения и контролируемой; $S_{\text{МК}}^2$ — оценка ДССП контролируемой методики, обусловленная неполным учетом переменных свойств анализируемых проб, т. е. методическая погрешность.

При известных значениях $S_{\text{ВПК}}^2$ и $S_{\text{ВПс}}^2$, решая совместно уравнения (7.19) и (7.20), можно найти величину $S_{\text{МК}}^2$. Однако прежде чем приступить к их решению, необходимо оценить однородность дисперсий $S_{\text{кс}}^2$ и $S_{\text{ΣВП}}^2 = S_{\text{ВПс}}^2 / L_2 + S_{\text{ВПК}}^2 / L_1$ с помощью F -критерия: $F = S_{\text{кс}}^2 / S_{\text{ΣВП}}^2$. При нахождении табличного значения $F(\alpha, f_1 = M, f_2)$ в качестве f_2 используют $f_2 \approx (f_{\text{к}} + f_{\text{с}})/2$, где $f_{\text{к}}$ и $f_{\text{с}}$ — число степеней свободы, по которым рассчитывали дисперсии внутрилабораторной прецизионности соответственно $S_{\text{ВПК}}^2$ и $S_{\text{ВПс}}^2$. Такую некорректность можно допустить, так как значения $f_{\text{к}}$ и $f_{\text{с}}$ велики (не менее 30). В этих условиях значение F -критерия слабо зависит от величины f_2 .

При $F < F(\alpha, f_1, f_2)$ сравниваемые дисперсии $S_{\text{кс}}^2$ и $S_{\text{ΣВП}}^2$ однородны, следовательно, дисперсия $S_{\text{МК}}^2$ незначима. Принимаем, что результаты анализа контролируемой методики не содержат значимых ДССП.

При $F > F(\alpha, f_1, f_2)$ дисперсии $S_{\text{КС}}^2$ и $S_{\Sigma\text{ВП}}^2$ неоднородны, т. е. ДССП содержится в результатах анализа контролируемой методики и она равна:

$$S_{\text{МК}} = \sqrt{S_{\text{КС}}^2 - S_{\Sigma\text{ВП}}^2}. \quad (7.21)$$

Следует вскрыть причины, которые обусловили появление ДССП в результатах анализа и устранить их. *Корректировать результаты анализа на величину ДССП по формулам (7.17) и (7.18) нельзя.*

Пример 7.3

Оценивание правильности рентгенофлуоресцентного определения $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в железорудных окатышах.

При внедрении рентгенофлуоресцентного контроля за технологическим процессом выплавки чугуна на Челябинском металлургическом комбинате оценивали метрологические характеристики методики РФА: внутрिलाбораторную прецизионность и правильность. В доменный цех комбината поступают окатыши различных предприятий, поэтому в контрольную группу включили 21 пробу (с 1-й по 21-ю) Костомукшских, 13 проб (с 22-й по 34-ю) Лебединских и 7 проб (с 35-й по 41-ю) Соколовско-Сарбайских окатышей, т. е. $M = 41$ проба (табл. 7.12). Включение в контрольную группу проб различных месторождений обусловлено тем, что они отличаются минералогическим составом. Методикой сравнения была неэкспрессная методика химического анализа, которую предстояло заменить на методику РФА. Рассмотрим результаты расчета систематической погрешности методики РФА на примере определения содержания общего $\text{Fe}_{\text{общ}}$.

Таблица 7.12

Сопоставление результатов определения $\text{Fe}_{\text{общ}}$ (мас. %) в железорудных окатышах методикой сравнения (химической) и контролируемой методикой РФА

№ пробы	Методика сравнения			Контролируемая МВИ			d_m	$(d_m)^2$
	y_{m1}	y_{m2}	\bar{y}_m	x_{m1}	x_{m2}	\bar{x}_m		
1	63,08	63,12	63,10	62,45	62,56	62,51	-0,59	0,3481
2	62,47	62,37	62,42	62,14	62,46	62,30	-0,12	0,0144
3	61,81	61,99	61,90	62,69	62,91	62,80	+0,90	0,8100
4	62,71	62,40	62,56	62,91	62,42	62,67	+0,11	0,0121
5	60,80	60,95	60,88	60,86	60,82	60,84	-0,04	0,0016
6	63,17	62,77	62,97	62,71	62,49	62,60	-0,37	0,1369
7	62,24	62,32	62,28	62,49	61,77	62,13	-0,15	0,0225
8	61,63	61,47	61,55	62,40	61,82	62,11	+0,56	0,3136
9	62,27	62,51	62,39	62,25	61,89	62,07	-0,32	0,1024
10	61,45	60,82	61,14	61,63	61,14	61,39	+0,25	0,0625
11	61,54	61,72	61,63	61,73	61,50	61,62	-0,01	0,0001
12	61,22	61,02	61,12	61,73	61,91	61,82	+0,70	0,4900
13	61,20	61,70	61,45	61,92	62,26	62,09	+0,64	0,4096

№ пробы	Методика сравнения			Контролируемая МВИ			d_m	$(d_m)^2$
	y_{m1}	y_{m2}	\bar{y}_m	x_{m1}	x_{m2}	\bar{x}_m		
14	61,90	61,72	61,81	61,55	61,86	61,71	-0,10	0,0100
15	61,72	61,62	61,67	62,15	62,27	62,21	+0,54	0,2916
16	61,90	61,88	61,89	61,82	62,08	61,95	+0,06	0,0036
17	61,27	61,63	61,45	62,10	62,54	62,32	+0,87	0,7569
18	62,92	62,98	62,95	63,24	63,07	63,16	+0,21	0,0441
19	61,39	61,73	61,56	61,61	61,49	61,55	-0,01	0,0001
20	61,95	61,87	61,91	61,80	61,70	61,75	-0,16	0,0256
21	61,48	61,89	61,69	61,72	61,35	61,54	-0,15	0,0225
22	65,35	65,33	65,34	65,46	65,32	65,39	+0,05	0,0025
23	64,84	64,60	64,72	64,82	64,66	64,74	+0,02	0,0004
24	64,98	65,34	65,16	65,68	65,42	65,55	+0,39	0,1521
25	65,85	65,89	65,87	65,90	65,72	65,81	-0,06	0,0036
26	65,20	65,31	65,26	65,30	65,47	65,39	+0,13	0,0169
27	65,02	64,69	64,86	64,55	64,80	64,68	-0,18	0,0324
28	65,09	64,87	64,98	65,76	65,80	65,78	+0,80	0,6400
29	65,09	64,48	64,79	64,75	64,70	64,73	-0,06	0,0036
30	65,26	65,50	65,38	65,03	65,05	65,04	-0,34	0,1156
31	65,64	65,43	65,54	65,12	65,14	65,13	-0,41	0,1681
32	64,78	64,96	64,87	64,81	64,83	64,82	-0,05	0,0025
33	65,82	66,20	66,01	65,15	65,06	65,11	-0,90	0,8100
34	65,83	65,47	65,65	65,21	65,15	65,18	-0,47	0,2209
35	69,62	68,91	69,27	67,73	67,72	67,73	-1,54	2,3716
36	66,09	66,31	66,20	66,79	67,03	66,91	+0,71	0,5041
37	67,00	66,83	66,92	67,33	67,42	67,38	+0,46	0,2116
38	68,85	68,79	68,82	67,53	67,89	67,71	-1,11	1,2321
39	61,51	61,20	61,36	61,41	61,31	61,36	0	0
40	62,02	61,99	62,01	61,87	61,78	61,83	-0,18	0,0324
41	62,82	62,57	62,70	62,87	62,69	62,78	+0,08	0,0064
Сумма							0,16	10,4050

Каждая проба контролируемой методикой (x_m) и методикой сравнения (y_m) была проанализирована дважды в условиях внутрилабораторной прецизионности ($L_1 = L_2 = 2$) (табл. 7.12). Статистическая обработка данных табл. 7.12 показала, что стандартное отклонение σ_{RL} внутрилабораторной прецизионности равно для контролируемой методики $S_{ВПК} = 0,19 \% \approx \sigma_{RLK}$ и методики сравнения $S_{ВПС} = 0,20 \% \approx \sigma_{RLC}$. В то время как НД требует, чтобы точность составляла $\sigma(\Delta)_{доп} = 0,17 \%$. Таким образом, у обеих методик случайная составляющая погрешности больше, чем $\sigma(\Delta)_{доп}$, поэтому целесообразно провести исследования по снижению значений σ_{RL} или получать и выдавать заказчику среднее из двух независимых результатов анализа. Выбрали второй вариант решения проблемы, что позволило уменьшить оценку внутрилабораторной прецизионности до 0,13 % и 0,14 % соответственно для методик РФА и химического анализа.

Из данных табл. 7.12 видно, что сравниваемые средние значения \bar{y}_m и \bar{x}_m для проб № 3, 17, 28, 33, 35 и 38 существенно отличаются, однако

повторный анализ этих проб обеими методиками в пределах случайной погрешности подтвердил ранее полученные результаты.

При оценивании правильности результатов РФА вначале устанавливали наличие в них ДПСР с помощью формул (7.3)—(7.5):

$$\bar{d} = \frac{0,16}{41} = 0,0039; \quad S_d = \sqrt{\frac{10,4050 - 0,16^2 / 41}{40}} = 0,51;$$

$$t = \frac{0,0039 \sqrt{41}}{0,51} = 0,049.$$

Сопоставление рассчитанного t -критерия с табличным $t = 0,049 < t(0,05, 40) = 2,02$ показывает, что рассеяние значений d_m относительно \bar{d} носит случайный характер, следовательно, ДПСР незначима.

Для проверки значимости ДССР по формуле (7.19) оцениваем дисперсию $S_{\text{ис}}^2$, характеризующую расхождение между сравниваемыми результатами:

$$S_{\text{ис}}^2 = 10,4050 / 41 = 0,2538.$$

Оценка случайной составляющей погрешности сравниваемых методик равна:

$$S_{\Sigma \text{ВП}}^2 = 0,19^2 / 2 + 0,20^2 / 2 = 0,0380.$$

Проверка однородности дисперсий $S_{\text{ис}}^2$ и $S_{\Sigma \text{ВП}}^2$

$$F = S_{\text{ис}}^2 / S_{\Sigma \text{ВП}}^2 = 0,2538 / 0,0380 = 6,68 > F(0,01, 41, 40) = 2,10$$

показала, что они неоднородны, поэтому рассчитываем стандартное отклонение, характеризующее систематическое расхождение между результатами определения $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в окатышах с помощью методов РФА и химического:

$$S_{\text{мк}} = \sqrt{0,2538 - 0,0380} = 0,46 \approx 0,5 \%,$$

которое является ДССР результатов РФА, так как заранее приняли, что контрольная методика значимых систематических погрешностей не имеет. Следовательно, методика РФА окатышей требует дальнейшей доработки: необходимо установить причины наблюдаемых ДССР и найти способ их устранения.

Пример 7.4

Этот алгоритм применили для решения другой задачи из области аналитической химии. Возникли подозрения, что между результатами определения Al_2O_3 в нефелиновой руде, полученными в химической лаборатории рудника, который поставляет руду на глиноземный комбинат, и в центральной лаборатории комбината (ЦЛК) имеют место систематические расхождения. Обе лаборатории использовали для анализа проб нефелиновой руды одну стандартизованную методику, воспроизводимость которой характеризуется коэффициентом вариации $V_B = 0,5 \%$.

Для оценки значимости расхождения между результатами анализа указанных лабораторий был организован следующий эксперимент. Группа проб ($M = 12$), адекватно отражающая вариации химического состава проб нефелиновой руды, была независимо (в шифрованном виде) проанализирована в условиях внутрилабораторной прецизионности в ЦЛК ($L_1 = 5$) и в лаборатории рудника ($L_2 = 4$). Средние результаты определения Al_2O_3 в этих пробах приведены в табл. 7.13.

Таблица 7.13

Результаты определения Al_2O_3 в нефелиновой руде

№ пробы	Результат анализа, %		$d_j = \bar{x}_p - \bar{x}_\kappa$	$d_j^2 \cdot 10^4$	Откорректированный результат ЦЛК	d'_j	$(d'_j)^2 \cdot 10^4$
	рудник, \bar{x}_p	ЦЛК, \bar{x}_κ					
1	29,13	29,12	0,01	1	29,21	-0,08	64
2	23,96	23,76	0,20	400	23,85	0,11	121
3	26,64	26,67	-0,03	9	26,76	-0,12	144
4	28,15	27,90	0,25	625	27,99	0,16	256
5	26,12	26,02	0,10	100	26,11	0,01	1
6	26,62	26,49	0,13	169	26,58	0,04	16
7	27,74	27,61	0,13	169	27,70	0,04	16
8	26,65	26,49	0,16	256	26,58	0,07	49
9	23,82	23,92	-0,10	100	24,01	-0,19	361
10	27,40	27,43	-0,03	9	27,52	-0,12	144
11	26,16	26,07	0,09	81	26,16	0	0
12	27,43	27,26	0,17	289	27,35	0,08	64
Суммы			1,08	0,2208			0,1236

Вначале оценили наличие ДПСП с помощью t -критерия.

$$\bar{d} = 1,08 / 12 = 0,09;$$

$$S_d^2 = \frac{\sum_{j=1}^M d_j^2 - \frac{\left(\sum_{j=1}^M d_j\right)^2}{M}}{M-1} = \frac{0,2208 - (1,1664 / 12)}{11} = \frac{0,1236}{11} = 0,01124;$$

$$S_d = 0,106; \quad t = \frac{0,09 \cdot \sqrt{12}}{0,106} = \frac{0,09 \cdot 3,46}{0,106} = 2,94;$$

$$t(0,05, 11) = 2,20 < t = 2,94 < t(0,01, 11) = 3,11.$$

Имеет место сомнительный случай: необходимо увеличить число контрольных проб. Из-за отсутствия такой возможности приняли, что между сравниваемыми результатами существует ДПСП, так как значение $t = 2,94$ ближе к $t(0,01, 11)$. Ввели поправку в результаты анализа ЦЛК, равную 0,09 %, и провели анализ дисперсии $S_{\text{рк}}^2$, характе-

ризующей случайное расхождение значений \bar{x}_p и \bar{x}_k , с целью выявления ДССП (S_c).

$$S_{pk}^2 = \frac{\sum_{j=1}^M d_j'^2}{M} = 0,1236 / 12 = 0,0103; S_{pk}^2 = \frac{S_B^2}{L_1} + \frac{S_B^2}{L_2} + S_n^2.$$

$$\bar{x} = 26,6\%; S_B = (V_B \cdot \bar{x}) / 100 = (0,5 \cdot 26,6) / 100 = 0,133\%;$$

$$S_B^2 = 0,0177.$$

Суммарная воспроизводимость для сравниваемых результатов характеризуется дисперсией:

$$S_{\Sigma B}^2 = \frac{0,0177}{5} + \frac{0,0177}{4} = 0,00797.$$

Проверили однородность дисперсий S_{pk}^2 и $S_{\Sigma B}^2$:

$$F = 0,0103 / 0,00797 = 1,29 < F(0,05, 12, \infty) = 1,75.$$

Сравниваемые дисперсии однородны, следовательно, ДССП незначима.

Проведенные исследования показали, что между результатами определения Al_2O_3 в нефелиновой руде, полученными в лаборатории рудника и ЦЛК, имеет место небольшое постоянное (ДПСР) расхождение, равное $d_c = 0,09\%$. Однако этот эксперимент не позволяет установить, чьи результаты содержат систематическую погрешность. Для этого необходим анализ СО состава нефелиновой руды.

Задание. Решить задачу 7.2.

7.4. Алгоритм оценивания систематической погрешности результатов анализа методом добавок

Для оценивания правильности результатов анализа нередко готовят шифрованные пробы на основе анализируемого материала (метод добавок). Для этого в пробу, n_1 раз проанализированную исследуемой методикой, вводят известное количество a определяемого компонента. Добавку рекомендуется вводить на начальных этапах анализа, чтобы для пробы с добавкой по возможности независимо повторить все операции анализа. Кроме того, нужно стремиться вводить в пробу добавку соединением, аналогичным тому, которым определяемый элемент представлен в анализируемом материале. Следует отметить, что последнее условие трудновыполнимо. Содержание введенной добавки равно, в процентах:

$$\mu = \frac{a}{P + A} \cdot 100, \quad (7.22)$$

где P — масса пробы, взятой для введения добавки; A — масса вещества, добавляемого в пробу.

Пробу с добавкой анализируют исследуемой методикой n_2 раз и определяют средний результат \bar{y} . Значение добавки Z вычисляют по формуле:

$$Z = \bar{y} - \bar{x} \frac{P}{P + A}, \quad (7.23)$$

где \bar{x} — средний результат из n_1 параллельных измерений содержания элемента в пробе до введения добавки.

Для корректного оценивания правильности результатов анализа с помощью метода добавок необходимо решить следующие вопросы.

1. Какое расхождение между μ и Z допустимо?
2. Какие значения должны принять n_1 и n_2 ?
3. Чему должна быть равна добавка μ определяемого компонента в пробе?

Для ответа на первый вопрос следует рассчитать доверительный интервал случайной величины Z :

$$\Delta Z = t(\alpha, f) S_Z, \quad (7.24)$$

где S_Z — стандартное отклонение, характеризующее внутрилабораторную прецизионность измерений Z .

Как видно из выражения (7.23), в соответствии с законом накопления погрешностей значение S_Z зависит от внутрилабораторной прецизионности (ВП) измерений содержания определяемого элемента в естественной пробе (S_x) и пробе с добавкой (S_y). Обе пробы анализируются одной методикой, поэтому $S_x = S_y = S_{\text{ВП}}$, где $S_{\text{ВП}}$ — стандартное отклонение, характеризующее ВП результатов анализа исследуемой методики. Приняв $P \gg A$, рассчитываем значение

$$S_Z = \sqrt{\frac{S_x^2}{n_1} + \frac{S_y^2}{n_2}} = S_{\text{ВП}} \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}. \quad (7.25)$$

Значение $t(\alpha, f)$ в формуле (7.24) определяют для числа степеней свободы f , по которым оценивали $S_{\text{ВП}}$. Если значение μ , рассчитанное по формуле (7.22), попадает в доверительный интервал $Z \pm \Delta Z$, то значимые систематические погрешности в результатах анализа отсутствуют, в противном случае можно считать, что методика содержит систематические погрешности.

На второй из поставленных выше вопросов можно ответить, если определить, какой систематической погрешностью (S_c) можно пренебречь. В метрологии существует правило: вкладом в суммарную погрешность (S_z) можно пренебречь, если его величина

в 2—3 раза меньше значения S_{Σ} . Опираясь на это правило, записываем условие

$$S_c \leq k \cdot S_{\Sigma}, \quad (7.26)$$

где k изменяется в пределах 0,3—0,5.

Чтобы выявить величину S_c при данной оценке ВП измерения Z , необходимо по крайней мере выполнение равенства $S_Z = S_c$. Из выражения (7.25), положив в нем $n_1 = n_2 = n$, можно определить необходимое число независимых анализов проб с добавкой и без нее:

$$n = 2S_{\text{ВП}}^2 / S_Z^2. \quad (7.27)$$

Принимая во внимание условие (7.26) и учитывая, что $S_{\Sigma} = S_{\text{ВП}}$, получим:

$$n = 2/k^2. \quad (7.28)$$

Если положить $k = 0,5$, то число результатов должно быть $n = 8$; при $k = 0,33$ значение $n = 18$. Вследствие резкого возрастания трудоемкости эксперимента при использовании условия $S_c = 0,3 \cdot S_{\text{ВП}}$, считаем целесообразным ограничиться условием $S_c = 0,5 \cdot S_{\text{ВП}}$.

Таким образом, при проверке правильности методики анализа способом добавок рекомендуется для естественной пробы и пробы с добавкой проводить по 8 независимых анализов.

При определении величины добавки μ на ее значение накладывают ограничение сверху и снизу. Ограничение сверху: величина добавки должна быть такой, чтобы не выйти за область линейности градуировочной характеристики при сохранении однозначности условий получения результатов \bar{x} и \bar{y} . При принятии этого решения формализованный подход отсутствует, так как у каждой методики своя область линейности градуировочного графика. Ограничение снизу должно зависеть от ВП результатов анализа исследуемой методикой: значение μ должно быть больше доверительного интервала ΔZ , определяемого из соотношения (7.24). Подставляем в выражение (7.24) значения $n_1 = n_2 = 8$ и $t(\alpha, f) \approx 2$ (значение $S_{\text{ВП}}$ определено по большому числу измерений, по крайней мере, $f > 20$) получим:

$$\mu > \Delta Z = t(\alpha, f) \sqrt{2/n} \cdot S_{\text{ВП}} \approx S_{\text{ВП}}. \quad (7.29)$$

Чтобы уверенно фиксировать значение μ , необходимо, чтобы оно по крайней мере в три раза превосходило значение $S_{\text{ВП}}$, т. е. величина добавки должна быть $\mu > 3 \cdot S_{\text{ВП}}$.

Пример 7.5

При оценке правильности результатов рентгенофлуоресцентного определения Pt в технологических растворах использовали метод добавок.

Чтобы установить величину добавки Pt, которую нужно ввести в пробу,

предварительно определили в ней содержание Pt. Затем из пробы взяли аликвоту объемом 8 мл и в нее добавили 2 мл стандартного раствора, содержащего 2 г/дм³ Pt. Расчетное значение добавки равно

$$\mu = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{(8 + 2) \cdot 10^{-3}} = 0,400 \text{ г/дм}^3.$$

Естественную пробу и пробу с добавкой независимо проанализировали по 8 раз ($n_1 = n_2 = 8$) и получили следующие средние результаты анализа: для естественной пробы $\bar{x} = 0,832$ г/дм³ и для пробы с добавкой $\bar{y} = 1,084$ г/дм³. Определим величину добавки

$$Z = \bar{y} - \frac{P}{P + A} \cdot \bar{x} = 1,084 - \frac{8 \cdot 10^{-3}}{(8 + 2) \cdot 10^{-3}} \cdot 0,832 = 1,084 - 0,666 = 0,418 \text{ г/дм}^3.$$

Известно, что ВП определения таких содержаний Pt характеризуется коэффициентом вариации ($V_{\text{ВП}}$), равным 3,5 %, установленным при $f = 83$. Рассчитаем доверительный интервал значения Z по формуле (7.24):

$$\Delta Z = t(0,05; 83) \sqrt{\frac{(V_{\text{ВП}} \cdot \bar{x})^2}{n_1} + \frac{(V_{\text{ВП}} \cdot \bar{y})^2}{n_2}} = 2 \cdot 0,035 \sqrt{\frac{0,832^2 + 1,084^2}{8}} = 0,034.$$

Таким образом, $0,418 - 0,034 \leq \mu' \leq 0,418 + 0,034$ или $0,38 \leq \mu' \leq 0,45$.

Значение введенной добавки $\mu = 0,40$ попадает в установленные доверительные границы, т. е. результат анализа не содержит значимых систематических погрешностей.

Пример 7.6

Правильность результатов рентгенофлуоресцентного определения примесей (оксиды Na, Ca, Si, Fe, K) в гидроксиде алюминия оценивали методом добавок. Для этого в пробу массой 4 г вводили известное количество стандартного раствора. Для примера рассмотрим проверку правильности результатов определения калия. ВП результатов определения K методом РФА характеризуется $V_{\text{ВП}} = 3$ %, установленным при $f = 48$. В пробу массой 4 г ввели 2 см³ водного раствора KCl, содержащего 0,8 г/дм³ K. При расчете величины добавки μ учтем, что масса пробы после ее введения практически не изменилась:

$$\mu = \frac{2 \cdot 0,8 \cdot 100}{4000} = 0,04 \text{ \%}.$$

Естественную пробу и пробу с добавкой проанализировали по восемь раз ($n_1 = n_2 = 8$) и получили следующие средние результаты $\bar{x} = 0,024$ и $\bar{y} = 0,062$. Отметим, что в данном случае вполне допустимо введение добавки K, почти в два раза превышающей исходные содержания K (C_K) в пробе, так как в этом диапазоне концентраций линейность зависимости аналитического сигнала I_K от C_K сохраняется.

Определим величину добавки $Z = 0,062 - 0,024 = 0,038$ % и доверительный интервал для нее по формуле (7.24):

$$\Delta Z = t(0,05; 48) \sqrt{\frac{(0,03 \cdot 0,024)^2 + (0,03 \cdot 0,062)^2}{8}} = 0,0014.$$

Значение $\mu = 0,04 \%$ не попадает в доверительный интервал найденного значения Z :

$$(0,038 - 0,0014) \leq \mu' \leq (0,038 + 0,0014);$$

$$0,0366 \leq \mu' \leq 0,0394.$$

Следовательно, результаты рентгенофлуоресцентного определения калия в гидроксиде алюминия содержат значимые систематические погрешности.

Задание. Решить задачи 7.3 и 7.4.

7.5. Алгоритм оценивания систематической погрешности результатов анализа методом добавок в условиях неделимости материала пробы на части, идентичные по физико-химическим свойствам

7.5.1. При оценивании систематической составляющей погрешности с помощью метода добавок аналита (аналогично с помощью метода добавок с разбавлением) материал анализируемой пробы делят на две части, имеющие идентичные физико-химические свойства. Однако не для всех контролируемых объектов такое разделение материала возможно. Отсутствие СО состава (алгоритм 7.1), а также невозможность реализовать метод, основанный на сопоставлении результатов анализа проб исследуемой и контрольной методиками (алгоритм 7.3), так как обе методики деструктивны, обуславливают необходимость применения метода добавок в сочетании с другими приемами (методами).

7.5.2. Формализованного решения задачи оценивания правильности результатов анализа, полученных в указанных выше условиях, дать трудно. Рекомендации носят обобщающий характер, как и при определении оценки внутрилабораторной прецизионности (подп. 6.2.2), и они основаны на необходимости изыскания начального этапа в исследуемой методике анализа, на котором материал пробы можно разделить на две части, имеющих идентичные физико-химические свойства, и в одну из них ввести добавку определяемого компонента. Затем разработать способ, который позволит определить вклад в систематическую погрешность, вносимый в результат анализа на этапах до разделения пробы на части. Сущность предлагаемого алгоритма можно понять глубже при рассмотрении конкретного примера: методика низкотемпературного люминесцентного определения массы $B(a)P$ в газопылевых потоках промышленных выбросов в атмосферу, которая кратко описана в подп. 6.2.2.1 и более подробно — в работах [59, 60].

7.5.3. Для оценивания правильности результатов определения Б(а)П была сформирована группа из M проб (m — текущий индекс по пробам), которые проанализировали исследуемой методикой, используя метод добавок с разбавлением (табл. 7.14). Алгоритм оценивания систематической погрешности включал следующие аналитические операции. После экстракции Б(а)П из нагруженного сорбционного материала экстракт разделили на две части, и одну из них в условиях внутрилабораторной прецизионности проанализировали 4 раза ($n_1 = 4$), получив результат x_m . Материал другой части разбавили в два раза ($\eta = 2$) н-гексаном. Из разбавленной пробы брали аликвоты и вводили в нее известное количество (C_m) Б(а)П с использованием растворов материала ГСО 7064-93. При этом в разбавленный экстракт вводили различное количество Б(а)П, но во всех случаях объем вводимого раствора Б(а)П был очень мал по сравнению с аликвотой разбавленного экстракта, поэтому изменением исходного содержания Б(а)П в пробе пренебрегали. Разбавленный экстракт пробы и экстракт, разбавленный с добавкой Б(а)П, в условиях внутрилабораторной прецизионности проанализировали дважды ($n_2 = n_3 = 2$) по исследуемой методике и получили результаты анализа соответственно x'_m и x''_m .

Таблица 7.14

**Оценивание правильности результатов анализа экстрактов проб
методом добавок в сочетании с разбавлением**

№ пробы	Масса Б(а)П (нг) в пробе					
	контроль- ной x_m	разбав- ленной x'_m	разбав- ленной с добав- кой x''_m	введен- ная добавка C_m	результат контроля $K_{\text{км}}$	нор- матив контроля K_m
1—1	182	89	136	45	2	24
1—2	182	89	194	90	11	28
1—3	182	89	228	135	0	31
2—1	275	141	200	50	16	34
2—2	275	141	252	100	18	38
2—3	275	141	305	150	21	42
2—4	275	141	355	200	21	45
3—1	230	115	146	40	9	28
3—2	230	115	186	80	9	30
3—3	230	115	218	110	7	33
3—4	230	115	252	140	3	35
3—5	230	115	286	170	1	38
3—6	230	115	354	240	1	43

Для каждой пробы рассчитали результат контроля $K_{\text{км}}$:

$$K_{\text{км}} = |(x''_m - x'_m - C_m) + (\eta x'_m - x_m)| = |x''_m + (\eta - 1)x'_m - x_m - C_m|. \quad (7.30)$$

В идеальном случае величина $K_{\text{км}}$ должна быть равна нулю. Для оценки значимости отличия $K_{\text{км}}$ от нуля используется норматив контроля, рассчитываемый по формуле:

$$K_m = t(\alpha, f) \cdot \sqrt{\frac{(V''_{\text{ВП}} \cdot x''_m)^2}{n_3} + \frac{(\eta - 1)^2 \cdot (V'_{\text{ВП}} \cdot x'_m)^2}{n_2} + \frac{(V_{\text{ВП}} \cdot x_m)^2}{n_1}}, \quad (7.31)$$

где n_1, n_2, n_3 — число независимых результатов анализа, полученных соответственно для экстракта пробы ($n_1 = 4$), разбавленного экстракта ($n_2 = 2$) и разбавленного экстракта с добавкой Б(а)П ($n_3 = 2$); $V''_{\text{ВП}}, V'_{\text{ВП}}, V_{\text{ВП}}$ — коэффициенты вариации, характеризующие внутрилабораторную прецизионность результатов анализа m -й пробы, в которой масса Б(а)П равна x''_m, x'_m и x_m соответственно; $t(\alpha, f)$ — значение критерия Стьюдента для уровня значимости α и числа степеней свободы f , по которым рассчитывали внутрилабораторную прецизионность. Значение $V_{\text{ВП}}$ определено ранее при оценивании случайной составляющей погрешности при $f \geq 30$. Уровень значимости $\alpha = 0,1$ выбирали в соответствии с рекомендациями НД [20] для случая внутрилабораторного контроля.

Если для всех контрольных проб получили $K_{\text{км}} < K_m$, то делается вывод, что систематическая погрешность в результатах анализа отсутствует. Если для нескольких проб получили $K_{\text{км}} > K_m$, то необходимо установить источник систематической погрешности и устранить его.

Данные контроля правильности результатов анализа экстрактов, приведенные в табл. 7.14, указывают на отсутствие значимых систематических погрешностей.

7.5.4. Характеристику систематической погрешности, вносимую на этапе экстракции Б(а)П из пробы, можно определить с помощью реальных проб, для которых визуально наблюдается равномерное распределение сорбируемых частиц. Для этих целей в случае контроля ГПП выбросов в атмосферу лучше использовать фильтры, собирающие мелкодисперсную фракцию частиц, которые располагаются в системе отбора проб после фторопластовой стружки (или стекловолокна), сорбирующей на себя крупнозернистые частицы. Такой фильтр делят на две части, равные по площади и массе, оставляя одну из них без изменения, а на другую — добавляют раствором известное количество Б(а)П. Для введения добавки половину фильтра закрепляют в специальном держателе [68] и вносят раствор ГСО 7064—93 медленно, по каплям, распределяя по всей поверхности, выжидая испарения растворителя, чтобы исключить попадания раствора на держатель. Обе половинки фильтра независимо анализируют исследуемой методикой, получают результаты x_m (для рабочей пробы) и x'_m (для пробы с добавкой Б(а)П, равной C_m) и рассчитывают результат контроля:

$$K_{\text{км}} = |x'_m - x_m - C_m| \quad (7.32)$$

и норматив контроля

$$K_m = t(\alpha, f) \sqrt{(V_{\text{вп}} x_m)^2 + (V'_{\text{вп}} x'_m)^2}. \quad (7.33)$$

Значения $K_{\text{кт}}$ и K_m для группы проб ($M = 10$), приведенные в табл. 7.15, демонстрируют отсутствие значимых систематических погрешностей, которые могут быть внесены в результаты на всех этапах анализа, включая экстракцию Б(а)П.

Таблица 7.15

**Оценка правильности результатов анализа рабочих проб промвыбросов
методом добавок**

№ пробы	Масса Б(а)П, нг				
	введенная добавка C_m	в рабочей пробе x_m	в пробе с добавкой x'_m	результат контроля $K_{\text{кт}}$	норматив контроля K_m
1	100	99	181	18	33
2	100	61	150	11	26
3	100	227	320	7	59
4	100	247	374	27	67
5	100	102	190	12	35
6	100	306	363	43	70
7	500	548	1066	18	161
8	500	860	1384	24	214
9	500	1485	2187	202	347
10	500	1704	2194	10	402

7.5.5. С помощью метода добавок не представляется возможным выявить ДПСП, так как результат контроля рассчитывается по разности искомых содержаний. Результат контроля с помощью метода добавок с разбавлением, когда η мало, слабочувствителен к ДПСП, поэтому оценивание правильности результатов определения Б(а)П в пробах промвыбросов в атмосферу (табл. 7.15) продемонстрировало только отсутствие значимых ДССП, а ДПСП могут иметь место.

Значимость ДПСП в результатах анализа проб ГПП выбросов в атмосферу определяли с помощью синтетических образцов (аттестованных смесей), моделирующих нагруженный сорбционный материал. Для их изготовления на чистый сорбционный материал, помещенный на стеклянную пластину, с помощью градуированной пипетки или дозатора наносили 1 см³ раствора Б(а)П в н-гексане, полученного разбавлением ГСО 7064—93. Методика введения добавки аналогична изложенной выше. Отметим, что образец считали бракованным (не пригодным для эксперимента), если раствор Б(а)П стекал с сорбционного материала на пластину.

Каждый образец независимо готовили дважды, чтобы оценить погрешность приготовления. По такой методике приготовили 9 пар

($M_1 = 9$) образцов с использованием фильтров типа АФАС-ПАУ и 15 пар ($M_2 = 15$) образцов на фторопластовой стружке. Масса Б(а)П в них изменялось от 5 до 1000 нг.

После экстракции Б(а)П экстракт каждого образца разделили на две части и каждую часть независимо проанализировали исследуемой методикой в условиях внутрилабораторной прецизионности. Такое планирование эксперимента позволило разложить суммарную дисперсию V_{Σ}^2 , выраженную в относительных единицах, на два компонента (подп. 3.4.1):

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\text{АУ}}^2 + V_{\text{пз}}^2, \quad (7.34)$$

где $V_{\text{АУ}}$ — коэффициент вариации, характеризующий стабильность работы аппаратуры и условий упаривания экстракта; $V_{\text{пз}}$ — коэффициент вариации, характеризующий стабильность условий приготовления синтетического образца и экстракции Б(а)П из его материала.

При проведении расчетов по схеме дисперсионного анализа для получения однородной выборки в качестве переменной использовали

величину $y_{mjl} = \frac{x_{mjl}}{\bar{x}_m}$, где \bar{x}_m — средний результат определения Б(а)П

в m -м образце; x_{mjl} — l -й результат анализа j -го ($j = 1$ или 2) параллельно приготовленного m -го синтетического образца. Отметим, что образцы с содержанием Б(а)П, равным 5 и 10 нг, были исключены из выборки ($M = 14$), обчитываемой по схеме дисперсионного анализа, чтобы уменьшить дисперсию $V_{\text{АУ}}^2$, и тем самым увеличить вероятность разрешения дисперсии $V_{\text{пз}}^2$ при разложении суммарной дисперсии V_{Σ}^2 на составляющие. Расчеты показали, что коэффициент вариации $V_{\text{пз}}$ незначим на фоне коэффициента вариации $V_{\text{АУ}}$, равного 7,4 %. Полученные данные демонстрируют качественность приготовления синтетических образцов и возможность их использования для определения ДПСП.

Средние результаты анализа синтетических образцов на Б(а)П представлены в табл. 7.16. Значимость ДПСП оценивали с помощью формул (7.3)—(7.5), используя в качестве переменной величину $\delta = (\bar{x}_m - C_m) / C_m$ для образцов, приготовленных на основе фильтров АФАС-ПАУ.

Сопоставление расчетного t -критерия с табличным $t(0,05, 8)$ показывает, что результаты определения массы Б(а)П не содержат значимой ДПСП. Аналогичные расчеты провели для второй группы синтетических образцов и пришли к такому же выводу (табл. 7.16).

Таким образом, большие погрешности пробоотбора при контроле содержания Б(а)П в ГПП, представляющих выбросы в атмосферу различных промышленных предприятий Приангарья [60], не дают возможности отобрать пробы, идентичные по химическому составу,

что не позволяет применить классический метод добавок или контрольную методику при оценивании правильности результатов анализа этого компонента. Это обусловило необходимость применить три приема определения метрологической характеристики, с помощью которых показали, что значимые ДПСР и ДССР в результатах анализа отсутствуют.

Таблица 7.16

**Оценка правильности результатов анализа
с помощью синтетических образцов**

№ пробы	Сорбционный материал	Содержание Б(а)П, нг		δ_m	$\delta_m^2 \cdot 10^6$	Оценка значимости расхождения
		Введено, C_m	Найдено, \bar{x}_m			
1	Фильтр АФАС-ПАУ	100	101	0,010	100	$\sum_{m=1}^{M_1} \delta_m = 0,053;$ $\sum_{m=1}^{M_1} \delta_m^2 = 14549 \cdot 10^{-6};$ $\bar{\delta} = 0,0059;$ $S_{\delta} = 0,0422;$ $t = 0,42 < t(0,05, 8) = 2,31$
2		10	9,8	-0,020	400	
3		100	101	0,010	100	
4		10	10,5	0,050	2500	
5		1000	943	-0,057	3249	
6		100	101	0,010	100	
7		100	101	0,010	100	
8		10	10,8	0,080	6400	
9		5	4,8	-0,040	1600	
10	Фторопластовая стружка	1000	986	-0,014	196	$\sum_{m=1}^{M_1} \delta_m = -0,101;$ $\sum_{m=1}^{M_1} \delta_m^2 = 60693 \cdot 10^{-6};$ $\bar{\delta} = -0,0067;$ $S_{\delta} = 0,0655;$ $t = 0,40 < t(0,05, 14) = 2,15$
11		100	101	0,010	100	
12		1000	909	-0,091	8281	
13		500	500	0	0	
14		500	502	0,004	16	
15		100	109	0,090	8100	
16		50	51	0,020	400	
17		10	10	0	0	
18		100	92	-0,080	6400	
19		10	11,3	0,130	16900	
20		5	4,6	-0,080	6400	
21		10	9,3	-0,070	4900	
22		50	46	-0,080	6400	
23		100	101	0,010	100	
24		100	105	0,050	2500	

Задачи для самостоятельного решения

Задача 7.1. Правильность методики силикатного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) проверяли с помощью набора отечественных и зарубежных стандартных образцов (СО). В табли-

це приведены аттестованные содержания ($C_{ат}$) оксида кремния в 10 СО и средние результаты РФА ($C_{РФА}$)¹. Коэффициент вариации $V_{ВП}$, характеризующий внутрилабораторную прецизионность, составил 0,7 %.

№	СО	Аттестованное содержание, мас. %	Результат РФА, мас. %
1	Гранит GM	73,50 ± 0,07	73,41
2	Грейзен GnA	71,45 ± 0,08	71,41
3	Гл. сланец ТВ	60,24 ± 0,07	59,95
4	Базальт BM	49,51 ± 0,07	49,28
5	Сerpентинит SW	39,05 ± 0,09	39,07
6	Гранит СГ-1	73,36 ± 0,08	73,60
7	Гранит СГ-2	72,10 ± 0,20	72,32
8	Алевролит СА-1	60,60 ± 0,20	60,56
9	Нефел. сиенит СНС-1	40,18 ± 0,07	40,39
10	Трапп СТ-1	49,12 ± 0,12	48,93

С помощью критерия Стьюдента оценить значимость расхождения $C_{РФА}$ и $C_{ат}$ для каждого СО, приняв, что среднее содержание SiO_2 в СО рассчитывали по шести независимым результатам РФА ($L = 6$), полученным в условиях внутрилабораторной прецизионности. а коэффициент вариации $V_{ВП}$ установлен при числе степеней свободы $f = 60$. Для всей совокупности СО вычислить среднюю систематическую погрешность $\bar{\Theta}$ результатов РФА и оценить ее статистическую значимость.

Задача 7.2. Для определения цинка в волосах разработали две методики РФА — неdestructивную экспрессную и destructивную, основанную на разложении волос азотной кислотой и последующем анализе растворов. Destructивную методику РФА градуировали с помощью синтетических растворов. При использовании неdestructивной методики волосы измельчали с помощью ножниц до размера частиц 1—3 мм, отбирали навеску определенной массы (100, 200 или 500 мг), которую закрепляли на диске скотча диаметром 35 мм, покрыв сверху майларовой пленкой таким образом, чтобы края пленки приклеились к скотчу. Экспрессную методику градуировали с помощью проб волос, содержание цинка в которых установили destructивной методикой РФА [64].

¹ Афонин, В. П. Гуничева Т. Н., Лискунова Л. Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск : Наука, 1984. 225 с.

Одним из способов оценки правильности экспрессной методики РФА явилось сопоставление ее результатов с данными атомно-абсорбционного анализа. В таблице приведены средние результаты анализа 15 проб волос контролируемой методикой РФА и атомно-абсорбционной методикой сравнения, рассчитанные как среднее арифметическое двух независимых определений цинка, выполненных в условиях внутрилабораторной прецизионности ($L_1 = L_2 = 2$). Оценить составляющие систематической погрешности результатов РФА, используя алгоритм, описанный в п. 7.3. Оценки показателей внутрилабораторной прецизионности для контролируемой методики РФА (V_k) и методики сравнения (V_c) установленные при числе степеней свободы $f_k = f_c = 30$, равны $V_k = 4 \%$ и $V_c = 8 \%$. Методика сравнения не содержит значимых систематических погрешностей.

Номер пробы	Содержание Zn, мг/кг, установленное методиками	
	сравнения ААА	контролируемой РФА
1	218	202
2	132	131
3	160	147
4	94	91
5	120	109
6	117	132
7	226	222
8	191	212
9	180	203
10	77	78
11	78	76
12	179	200
13	125	124
14	180	180
15	210	219

Задача 7.3. Правильность рентгенофлуоресцентного определения цинка и рубидия в сухих молочных продуктах проверяли методом добавок, используя алгоритм, описанный в п. 7.4 настоящего пособия. Для введения добавок брали навеску анализируемого материала массой 4 г и с помощью автоматического дозатора наносили на него необходимое количество растворов, содержащих

определяемые элементы. После высушивания в сушильном шкафу при температуре 65 °С навеску материала с добавками элементов тщательно перемешивали и прессовали из нее излучатель. Масса навески пробы после введения добавок практически не изменялась. В таблице приведены средние результаты анализа двух проб молочных продуктов без добавок элементов и с добавками, а также введенное количество элементов¹.

Элемент	Проба	Содержание элемента, мг/кг, в пробе		Введенное количество элемента, мг/кг
		без добавки	с добавкой	
Zn	1	58,8	82,8	25
	2	24,0	35,9	12,5
Rb	1	11,0	17,4	6
	2	8,7	14,2	6

Определить реальные значения добавок элементов и вычислить их доверительные интервалы, учитывая, что каждую пробу без добавки и с добавкой анализировали 8 раз ($n_1 = n_2 = 8$) в условиях внутрилабораторной прецизионности. Значения $V_{\text{вп}}$, равные 1,9 и 4,1 % соответственно для Zn и Rb, установлены при числе степеней свободы $f = 32$. Сделать вывод о наличии или отсутствии систематических погрешностей в результатах РФА.

Задача 7.4. Проводили метрологические исследования рентгенофлуоресцентной методики определения брома в природных водах. Правильность методики оценили методом добавок, используя алгоритм, рекомендуемый РМГ 61—2010 (подраздел 8.3) [19]. Для введения добавок выбрали 2 пробы природной воды с различной минерализацией и различным содержанием брома. От каждой пробы отобрали по 4 одинаковых аликвоты и в каждую из них ввели добавку брома с помощью разбавленного в 100 раз стандарт-титра (СТ) бромистого калия 0,1 N (ТУ 2642—001—49415344—99). Пробы с добавками и без добавок проанализировали методикой РФА, получив в каждом случае по 4 независимых результата анализа ($L = 4$). В таблице указаны исходные объемы проб (V_0), добавляемые объемы разбавленного СТ (V_d), концентрация брома в разбавленном СТ ($C_{\text{СТ}}$), величины добавок, отнесенные к исходному объему пробы воды $C_d = \frac{C_{\text{СТ}} \cdot V_d}{V_0}$ и результаты РФА проб без добавок (C) и с добавками (C_1).

¹ Пашкова Г. В. Изучение источников погрешностей и разработка неdestructивных методик рентгенофлуоресцентного анализа молочных продуктов: дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2011.

Проба (минерализация)	V_0 , дм ³	V_d , дм ³	$C_{ст}$ мг/дм ³	C_d , мг/дм ³	Результаты РФА, мг/дм ³	
					C	C_1
1 (5,95 г/дм ³)	0,01	0,001	80	8	5,8	10,5
					7,2	11,6
					5,4	11,6
					6,5	13,4
2 (122,4 г/дм ³)	0,01	0,005	80	40	33,5	46,8
					34,2	46,0
					34,8	50,7
					34,2	51,1

Вычислить средние результаты анализа проб без добавок (\bar{C}) и с добавками (\bar{C}_1), а также дисперсии, характеризующие случайный разброс результатов РФА для каждой пробы без добавки брома (S^2) и с добавкой (S_1^2) по формулам [19]:

$$\text{— для проб без добавок } \bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^L C_i}{L}, S^2 = \frac{\sum_{i=1}^L (C_i - \bar{C})^2}{L-1};$$

$$\text{— для проб с добавками } \bar{C}_1 = \frac{\sum_{i=1}^L C_{1i}}{L}, S_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^L (C_{1i} - \bar{C}_1)^2}{L-1}.$$

Для каждой пробы определить экспериментальные значения добавок (C'_{di}), их среднее значение \bar{C}'_d и величину смещения Θ :

$$C'_{di} = \frac{V_0 + V_d}{V_0} \cdot C_{1i} - C_i, \bar{C}'_d = \frac{\sum_{i=1}^L C'_{di}}{L}, \Theta = \bar{C}'_d - C_d.$$

Рассчитать значение критерия Стьюдента по формуле:

$$t = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S^2}{L} + \frac{S_1^2}{L} + \frac{\Delta^2}{3}}},$$

где Δ — неисключенная систематическая погрешность установленного значения добавки C_d , которая определяется погрешностью приготовления стандартного раствора KBr и составляет согласно свидетельству ± 1 % отн. Погрешностью разбавления стандарт-титра можно пренебречь, так как она меньше $(1/3)\Delta$.

Сделать вывод о правильности рентгенофлуоресцентной методики определения брома в природных водах.

Вопросы и задания к теме 7

1. Перечислите методы определения систематических погрешностей методик КХА, рекомендуемые отечественной НД.
2. Если контролируется правильность методики анализа с помощью одного СО, можно ли надежно установить ДПСР и ДССР?
3. Сформулируйте условия постановки многофакторного эксперимента для оценивания систематических погрешностей. Какие параметры модели характеризуют ДССР? Как оценить ДПСР?
4. Как выбираются интервалы варьирования факторов при постановке многофакторного эксперимента?
5. Сформулируйте требования к методике сравнения.
6. Какие преимущества имеет метод определения систематической погрешности при использовании методики сравнения? С помощью каких статистических приемов устанавливают значимость ДПСР и ДССР в этом методе?
7. Обоснуйте использование метода добавок для проверки правильности результатов КХА.
8. Как выполняется оценка значимости расхождения между результатом определения добавки и ее введенным значением?
9. Обоснуйте число независимых анализов материала естественной пробы и пробы с добавкой.
10. Чем определяется нижняя и верхняя граница вводимой добавки?
11. В чем состоят принципы оценивания систематических погрешностей в условиях отсутствия СО и невозможности разделить материал исходной пробы на части, идентичные по физико-химическим свойствам?

Тема 8

ОРГАНИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РАБОТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Химический анализ веществ и материалов играет важную роль в решении множества проблем — это контроль производственных процессов и качества готовой продукции, поиск полезных ископаемых, оценка степени загрязнения окружающей среды, клинический анализ при медицинской диагностике и многое другое. Затраты на аналитические работы в развитых странах Запада составляют не менее 5 % в ВВП [37]. В США ежедневно выполняется около 250 млн химических анализов, при этом примерно 10 % из них нуждаются в повторном выполнении из-за низкого качества, что в годовом исчислении составляет 5 млрд долларов дополнительных затрат. В некоторых отраслях, например, в электронной промышленности, где требования к составу продукции особенно жесткие, число повторных анализов достигает 30 % [37]. Следует отметить, что, кроме экономических затрат, использование бракованных результатов анализа может привести к нежелательным социальным последствиям из-за принятия неправильных решений.

Приведенная информация указывает на необходимость организации контроля качества работы аналитической лаборатории, так как метрологические характеристики методик анализа могут изменяться во времени под действием разных причин.

8.1. Виды контроля

Факторы, влияющие на качество результатов контроля, можно условно классифицировать на внешние и внутренние. К первым отнесем смену реактивов или посуды, неисправность прибора, недостаточную квалификацию аналитиков и др. Вторые обусловлены изменением физико-химических свойств пробы.

С другой стороны, указанные причины можно разделить на объективные и субъективные. Объективными причинами, вызывающими изменение МХ МВИ, считаются такие, которые в равной мере отражаются на качестве результатов анализа всех аналитиков данной лаборатории. Они связаны с изменением стабильности ра-

боты аппаратуры, качества используемых реактивов и посуды, физических и химических свойств проб и т. д. Субъективные причины изменения МХ связаны с нарушением каких-либо условий анализа отдельными аналитиками. При организации контроля следует принимать во внимание указанную классификацию, особенно при контроле правильности результатов анализа.

В настоящее время в связи с выходом Федерального закона о техническом регулировании [21] и внедрением Госстандартом России Системы аккредитации аналитических лабораторий в целях признания на государственном уровне их компетентности и объективности в области количественного химического анализа веществ и материалов, вопросы организации контроля МХ стоят особенно остро [69]. Поэтому неслучайно в НД, регламентирующих составление документа на МВИ [24, 25] включены разделы, содержащие информацию о нормах и характеристиках погрешности результатов анализа и контроле МХ при использовании данной МВИ в аналитической практике. Существует ряд НД [20, 32, 70, 71], содержащих рекомендации по организации такого контроля, которые будут учитываться при изложении данного материала.

Контроль качества выполнения анализов делится на внутренний и внешний. **Внутренний контроль** качества работы аналитической лаборатории — внутрилабораторная система мероприятий, направленная на обеспечение требуемой точности результатов КХА. Она состоит из алгоритмов контроля МХ повторяемости (сходимости), внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности.

Согласно [20] внутренний контроль качества результатов анализа проводят для методик с установленными показателями качества. Система внутреннего контроля включает:

- оперативный контроль процедуры анализа;
- контроль стабильности результатов анализа.

Целью оперативного контроля процедуры анализа является обеспечение необходимой точности результатов текущего анализа проб. При этом возможен контроль не всей процедуры анализа, а только значимых характеристик погрешности. Контроль стабильности результатов анализа проводят для подтверждения лабораторией технической компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов анализа и оценки деятельности лаборатории в целом.

Организует и проводит внутренний контроль качества результатов анализа специально назначенный сотрудник лаборатории или управляющий по качеству лаборатории. Ежегодно в лаборатории целесообразно составлять и утверждать программу (план) внутреннего контроля качества результатов КХА, в которой должны быть указаны используемые формы контроля, алгоритмы проведения контрольных процедур и средства контроля [20]. В зависимости

от используемого алгоритма этот контроль позволяет установить увеличение значений MX , обусловленное объективными и субъективными причинами.

Для оценки качества работы лаборатории по всей совокупности результатов оперативного контроля, полученных за определенный период времени, применяется статистический контроль. Длительность этого периода во многом зависит от числа (M) контролируемых результатов анализа и может быть равна декаде, месяцу, кварталу, году. С увеличением M надежность информации, полученной вследствие статистического контроля, повышается.

Внешний контроль точности организуют внешние контролирующие организации с целью обеспечения требуемой точности результатов анализа в одной лаборатории и обеспечения единства измерений химического состава вещества в сети родственных или ведомственных лабораторий. Он также основан на применении алгоритмов контроля и мер управляющего воздействия. Рекомендации по организации внешнего контроля прецизионности (повторяемости, воспроизводимости) и правильности результатов анализа, а также приемы статистической обработки полученных данных изложены в НД [18].

8.2. Организация внутреннего контроля прецизионности МВИ

8.2.1. Оперативный контроль повторяемости (сходимости)

Если методикой предусмотрено проведение нескольких (n) единичных определений содержания аналита в пробе, то повторяемость контролируется оператором при каждом анализе пробы. При этом выполняются следующие действия.

8.2.1.1. Выполнение измерений, расчет среднего результата

В соответствии с НД на МВИ оператор проводит n единичных определений аналита в пробе, т. е. получает x_1, x_2, \dots, x_n измерений в одинаковых условиях и практически одновременно. Рассчитывает средний результат \bar{x} по формуле (1.1).

8.2.1.2. Выбор норматива контроля

Используя значение \bar{x} , по таблицам или по формуле определяет норматив (r_n — предел повторяемости) контроля. При широком диапазоне изменения содержания аналита в пробах сертифицируемого объекта, норматив контроля нередко задается в относительных процентах δ_n (% отн.). Тогда значение r_n определяется по формуле

$$r_n = 0,01\delta_n \cdot \bar{x}. \quad (8.1)$$

8.2.1.3. Оценка качества процедуры анализа, получение результата КХА

Рассчитывает результат контрольной процедуры, а именно, размах варьирования результатов единичных измерений $r_{кн}$ и сравнивает с нормативом контроля r_n . Если

$$r_{кн} = (x_{\max} - x_{\min}) \leq r_n, \quad (8.2)$$

то вычисленное значение \bar{x} принимается за результат анализа.

Если неравенство (8.2) не выполняется, то при недорогостоящем анализе оператор вновь анализирует данную пробу в полном соответствии с НД. Все единичные измерения пробы объединяет в одну выборку из $2n$ значений: x_1, x_2, \dots, x_{2n} . Для этой выборки по формуле (8.2) рассчитывает величину $r_{к2n}$ и сравнивает с нормативом r_{2n} .

При $r_{к2n} \leq r_{2n}$ вычисляет среднее значение $\bar{x} = \left(\sum_{i=1}^{2n} x_i \right) / 2n$, которое является результатом анализа. Если $r_{к2n} > r_{2n}$, то результатом анализа служит медиана \tilde{x} , найденная из $2n$ измерений.

8.2.1.4. Результат дорогостоящего анализа

Если анализ дорогостоящий (себестоимость его велика вследствие высокой стоимости реактивов, трудоемкости или длительности операций), приемлемость единичных измерений контролируется несколько иначе: во-первых, всегда $n = 2$, во-вторых, при выполнении условия $r_{к2} > r_2$ для этой пробы дополнительно проводится только одно измерение, т. е. имеем значения x_1, x_2 и x_3 . Если $r_{к3} = (x_{\max} - x_{\min}) \leq r_3$, то за результат анализа принимается среднее арифметическое, определяемое по выражению (1.1) для $n = 3$, в противном случае определяют медиану \tilde{x} , которая является результатом анализа.

Отметим, что при получении в качестве результата анализа медианы необходимо выяснить причины наблюдаемого отклонения и по возможности устранить их. При этом, прежде всего, следует проверить точность выполнения требований НД на МВИ.

Результаты контроля обязательно следует занести в журнал контроля повторяемости в виде табл. 8.1.

Таблица 8.1

Результаты контроля повторяемости

№ пробы	Объект анализа	Аналит	Результаты определения			Расхождение $x_{\max} - x_{\min}$	Норматив контроля	Вывод по контролю	Результат анализа
			x_1	...	x_n				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

8.2.1.5. Вычисление норматива контроля повторяемости

Норматив контроля — предел повторяемости r_n , рассчитывается с использованием критерия Пирсона $Q(\alpha, n)$ (табл. 11 Приложения):

$$r_n = Q(\alpha, n) \cdot \sigma_r, \quad (8.3)$$

где α — уровень значимости, обычно принимается равным 0,05; n — число измерений, по которым рассчитывается размах варьирования; σ_r — стандартное отклонение, характеризующее повторяемость единичных измерений содержания анализа с помощью контролируемой методики.

Значение σ_r берут из НД на используемую методику. Если такая документация отсутствует, то используют приписанные характеристики, полученные в лаборатории для данной методики анализа при числе степеней свободы не менее 50 ($f \geq 50$).

Оперативный контроль повторяемости позволяет выявить случайные погрешности, обусловленные субъективными и некоторыми объективными причинами, например, кратковременной нестабильностью работы аппаратуры.

Пример 8.1

Рассчитать в абсолютных и относительных единицах пределы повторяемости r_2 и r_4 (доверительная вероятность $P = 0,95$) для методики рентгенофлуоресцентного определения Мп в растениях (см. пример 6.1).

При оценивании МХ повторяемости в абсолютных единицах диапазон определяемых содержаний Мп был разделен на три поддиапазона, а при получении оценок МХ в относительных единицах — на два. Оценки МХ σ_r и V_r для указанных поддиапазонов приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Пределы повторяемости для методики рентгенофлуоресцентного определения Мп в растениях

Оценки в абсолютных единицах				Оценки в относительных единицах			
Поддиапазон содержания, мг/кг	σ_r , мг/кг	r_2 , мг/кг	r_4 , мг/кг	Поддиапазон содержания, мг/кг	V_r , %	r'_2 , %	r'_4 , %
20—100	7,2	20	26	20—200	13	36	47
100—500	14	39	51	200—	3,7	10	13
500—1000	23	64	83	1000			

Пределы повторяемости в единицах измеряемых величин r_2 , r_4 и относительных единицах r'_2 , r'_4 находят по формуле (8.3), используя соот-

ветственно значения критериев $Q(0,05, 2) = 2,77$ и $Q(0,05,4) = 3,63$ (табл. 11 Приложения). Например, для поддиапазона 100—500 мг/кг пределы повторяемости в абсолютных единицах равны:

$$r_2 = 2,77 \cdot 14 = 38,8 \approx 39 \text{ мг/кг}; \quad r_4 = 3,63 \cdot 14 = 50,8 \approx 51 \text{ мг/кг}.$$

Значения r_2, r_4, r'_2, r'_4 для всех поддиапазонов приведены в табл. 8.2.

Задание. Решить задачу 8.1.

8.2.2. Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности

8.2.2.1. Организация контрольной процедуры

Образцами для контроля служат рядовые пробы контролируемого объекта. Проба, проанализированная одним аналитиком (\bar{x}_1), передается на повторный анализ в шифрованном виде другому аналитику или этому же, но в другое время, и получают новый результат анализа (\bar{x}_2). При этом может быть применен другой экземпляр прибора, но данного типа, другая посуда или партия реактивов и т. д. При контроле показателей внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости всегда получают и сравнивают два результата анализа [18].

8.2.2.2. Оценка качества выполнения процедуры анализа

Рассчитывают результат контрольной процедуры $R_k = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$, который сравнивают с нормативом контроля $CD_{0,95}$. При $R_k \leq CD_{0,95}$ делается вывод о том, что характеристика $\sigma_{Rл}$ случайной составляющей погрешности результата анализа не изменилась. В противном случае оба результата анализа ставятся под сомнение: принимаются меры для выяснения причин увеличения характеристики $\sigma_{Rл}$.

8.2.2.3. Вычисление норматива контроля внутрилабораторной прецизионности

Из подп. 8.2.1 следует, что сравниваемые результаты анализа могут быть получены в виде среднего арифметического (\bar{x}) или медианы (\tilde{x}), которые определены при использовании различного числа единичных измерений (n, n_1 или n_2), что влияет на расчет норматива контроля. Его значение вычисляют по формуле:

$$CD_{0,95} = \sqrt{R_{л}^2 - r_n^2 \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2} \right)}, \quad (8.4)$$

где $R_{л}$ — предел внутрилабораторной прецизионности, равный

$$R_{л} = Q(0,05; 2)\sigma_{Rл} = 2,77\sigma_{Rл};$$

r_n — предел повторяемости, рассчитанный для числа n единичных измерений, рекомендуемых НД на контролируемую методику; n_1 , n_2 — число единичных измерений, по которым рассчитаны соответственно первый и второй сравниваемые результаты; σ_{R_L} — стандартное отклонение, характеризующее внутрилабораторную прецизионность.

Если сравниваемые результаты \bar{x}_1 и \bar{x}_2 есть средние арифметические значения, найденные при равном числе n единичных измерений, то, согласно выражению (8.4), норматив контроля составляет:

$$C_{D_{0,95}} = R_L. \quad (8.5)$$

При $n_1 \neq n_2$ норматив контроля рассчитывается по формуле (8.4).

Если \bar{x}_1 — среднее арифметическое значение, определенное из n_1 единичных измерений, а \tilde{x}_2 — медиана, установленная из n_2 единичных измерений, то норматив контроля рассчитывается по формуле

$$C_{D_{0,95}} = \sqrt{R_L^2 - r_n^2 \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{2n_1} - \frac{(C(n_2))^2}{2n_2} \right)}, \quad (8.6)$$

где $C(n_2)$ — квантиль для расчета погрешности медианы (табл. 12 Приложения).

Если сравниваемые результаты являются медианами \tilde{x}_1 и \tilde{x}_2 , установленными из n_1 и n_2 единичных измерений соответственно, то норматив контроля рассчитывается по формуле:

$$C_{D_{0,95}} = \sqrt{R_L^2 - r_n^2 \left(\frac{1}{n} - \frac{(C(n_1))^2}{2n_1} - \frac{(C(n_2))^2}{2n_2} \right)}. \quad (8.7)$$

8.2.2.4. Оформление результатов контроля и его эффективность

Контроль показателей внутрилабораторной прецизионности в обязательном порядке проводится после ремонта аппаратуры, смены посуды и реактивов, а также согласно имеющемуся в лаборатории плану контроля этой характеристики. Результаты контроля помещаются в специальный журнал учета контроля внутрилабораторной прецизионности, и представлять их лучше в виде табл. 8.3.

Отметим, что указанные выше приемы используются при контроле показателей воспроизводимости методики анализа, только вместо R_L применяется значение предела воспроизводимости R .

Организация оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости позволяет выявить субъективные причины, влияющие на качество результатов анализа, а также многие объективные причины, не связанные с изменением физико-химических свойств анализируемых проб. Из последних можно

выявить только погрешности, обусловленные неоднородностью материала лабораторной пробы.

Таблица 8.3

**Учет контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа
(рекомендуемая форма)**

Дата	Цель контроля	Исполнитель	Объект анализа и аналит	Шифр		Результаты анализа		Результат контроля	Норматив контроля	Вывод
				методики	пробы	\bar{x}_1	\bar{x}_2			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Пример 8.2

Контролировали повторяемость и внутрилабораторную прецизионность результатов низкотемпературного люминесцентного определения Б(а)П в почвах, используя в качестве ОК пробу почвы с содержанием (х) Б(а)П из диапазона 10—100 нг/г. Оценки повторяемости и внутрилабораторной прецизионности контролируемой МВИ для указанного диапазона содержаний Б(а)П составляют $V_r = 6,8\%$; $V_{Rn} = 10\%$.

Материал одной и той же пробы был отдан на анализ двум аналитикам ($L = 2$), каждый из них в соответствии с НД на МВИ выполнял по 2 ($n = 2$) единичных измерения содержания Б(а)П. Полученные значения x_{ji} равны, нг/г:

1-й аналитик: $x_1 = 89$ и $x_2 = 82$;

2-й аналитик: $x_1 = 75$ и $x_2 = 109$.

Оперативный контроль повторяемости. Рассчитывают значения результатов анализа, полученные соответственно первым и вторым аналитиками: $\bar{x}_1 = 85,5$ нг/г, $\bar{x}_2 = 92,0$ нг/г.

Вычисляют нормативы оперативного контроля повторяемости r_2 :

для 1-го аналитика: $r_2 = 2,77 \cdot 0,01 \cdot 6,8 \cdot 85,5 = 16$ нг/г;

для 2-го аналитика: $r_2 = 2,77 \cdot 0,01 \cdot 6,8 \cdot 92 = 17$ нг/г.

Рассчитывают результаты контрольных процедур r_k и сопоставляют их с нормативами:

1-й аналитик: $r_k = 89 - 82 = 7$ нг/г $< r_2 = 16$ нг/г;

2-й аналитик: $r_k = 109 - 75 = 34$ нг/г $> r_2 = 17$ нг/г.

Как видно, качество измерений содержания Б(а)П, выполненных первым аналитиком, соответствует требованиям НД на МВИ, его результат анализа принимается равным $\bar{x}_1 = 85,5$ нг/г. Второй аналитик превысил норматив контроля, поэтому он должен повторно проанализировать эту пробу. Определение Б(а)П — трудоемкая операция, поэтому аналитик выполняет еще одно измерение и получает 86 нг/г. Итак, второй анали-

тик установил следующие содержания Б(а)П в пробе, нг/г: 75, 109 и 86. Рассчитывают среднее значение $\bar{x}'_2 = 90,0$ нг/г и норматив контроля r_3 : $r_3 = 3,31 \cdot 0,01 \cdot 6,8 \cdot 90 = 20,3$ нг/г. Сравнивают норматив и результат контроля r_k : $r_k = 109 - 75 = 34,0$ нг/г $\gg r_3 = 20,3$ нг/г. Поэтому в качестве результата анализа используют медиану \bar{x}_2 . Для этого ранжируют результаты определения Б(а)П $75 < 86 < 109$ и средний член ранжированного ряда принимают за медиану $\bar{x} = 86,0$ нг/г.

Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности. Для расчета норматива $СД_{0,95}$ оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности используют формулу (8.6), так как один результат анализа является средним арифметическим, а второй — медианой. Чтобы воспользоваться этой формулой, рассчитывают результат анализа пробы $\bar{\bar{x}}$:

$$\bar{\bar{x}} = (\bar{x}_1 + \bar{x}_2) / 2 = (86 + 85,5) / 2 = 85,75 \text{ нг/г};$$

и значения r_2 и R_n с помощью известных точечных оценок V_r и V_{Rn} :

$$r_2 = 2,77 \cdot 0,01 \cdot 6,8 \cdot 85,75 = 16,2 \text{ нг/г};$$

$$R_n = 2,77 \cdot 0,01 \cdot 10 \cdot 85,75 = 23,8 \text{ нг/г}.$$

Вычисляют норматив $СД_{0,95}$, приняв $n = n_1 = 2$, $n_2 = 3$ и используя значение $C(3) = 1,160$ (табл. 12 Приложения):

$$\begin{aligned} СД_{0,95} &= \sqrt{23,8^2 - 16,2^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2 \cdot 2} - \frac{1,160^2}{2 \cdot 3} \right)} = \\ &= \sqrt{566,44 - 262,44(0,500 - 0,250 - 0,224)} = 23,66. \end{aligned}$$

Округленно $СД_{0,95} = 23,7$ нг/г. Рассчитывают результат контроля:

$$R_k = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = |85,5 - 86| = 0,5 < СД_{0,95} = 23,7 \text{ нг/г}.$$

Как видно, результат контроля R_k существенно меньше норматива контроля $СД_{0,95}$, поэтому делают вывод, что МХ внутрилабораторной прецизионности исследуемой МВИ не изменилась. Однако следует установить причины большого разброса единичных измерений содержания Б(а)П у второго аналитика.

8.3. Оперативный контроль точности результатов анализа

Оперативный контроль показателя точности (ОКПТ) проводят в следующих условиях:

- при изменении (или появлении нового) фактора, способного повлиять на аналитический процесс;
- при внедрении в лаборатории новой методики;
- при получении двух из трех последовательных результатов анализа в виде медианы;

- традиционно проводится анализ СО с каждой большой партией рабочих проб (например, такое имеет место в геологических лабораториях);
- при реализации плана лаборатории по периодическому контролю точности.

НД рекомендует выполнять ОКПТ следующими основными методами:

- 1) с использованием стандартного образца состава или аттестованной смеси (АС) (образцы контроля);
- 2) методом введения добавок определяемого компонента в материал рядовой пробы (метод добавок);
- 3) методом добавок определяемого компонента после предварительного разбавления материала рядовой пробы нейтральной средой;
- 4) сопоставлением результатов анализа пробы, полученных с помощью контролируемой методики и методики сравнения.

8.3.1. Контроль точности с помощью СО или АС

Требования к образцу контроля (ОК):

- физико-химические свойства ОК адекватны свойствам анализируемых проб;
- погрешность (Δ_0) аттестации ОК должна составлять не более $1/3\Delta_{\text{л}}$ ($\Delta_{\text{л}}$ — внутрилабораторная погрешность результатов анализа).

8.3.1.1. Порядок выполнения контрольной процедуры

Проба ОК, желательно — в шифрованном виде, передается на анализ оператору совместно с партией рядовых проб, и для нее получают результат анализа x . Вычислив разность (результат контрольной процедуры $K_{\text{к}}$) между результатом (x) анализа пробы ОК и его аттестованным содержанием ($C_{\text{ат}}$), сравнивают ее с нормативом контроля $\Delta_{\text{л}}$. Если выполняется условие:

$$K_{\text{к}} = |x - C_{\text{ат}}| \leq 0,84\Delta_{\text{л}} \quad (8.8)$$

то результат анализа контролируемой методикой удовлетворяет предъявляемым требованиям к точности. В противном случае нужно выяснить причину выявившегося нарушения аналитического процесса. Появление коэффициента 0,84 перед значением Δ обусловлено тем, что погрешность Δ рассчитывается для вероятности $P = 0,95$, а внутрилабораторный контроль точности рекомендуют выполнять для более жестких условий, когда $P = 0,90$.

8.3.1.2. Рекомендации по приготовлению ОК на основе анализируемого материала

Если при выполнении аналитических работ появятся реальные пробы контролируемого объекта, в которых содержание анали-

та меньше его предела ($C_{0,997}$) обнаружения данной методикой, то из их материала можно готовить образцы для контроля точности, вводя в него известное количество (C_d) аналита с помощью СО или реактива марки не ниже ЧДА. По сути, имеем дело с приготовлением аттестованной смеси на основе анализируемого материала. При этом желательно существенное превышение величины C_d над значением $C_{0,997}$, чтобы неточность результатов анализа пробы до введения добавки значимо не повлияла на величину x . Контрольная процедура выполняется по описанному выше алгоритму (подп. 8.3.1.1), только вместо $C_{ат}$ подставляется значение C_d .

8.3.1.3. Выбор норматива контроля точности

Норматив контроля Δ точности результатов анализа, полученных с помощью контролируемой методики, берется из документации, нормирующей точность результатов контроля объекта, химический состав которого анализируется рассматриваемой МВИ. При отсутствии такой информации используют приписанную характеристику точности, указанную в НД на контролируемую МВИ.

При организации ОКПТ допустимо использовать значение Δ'_d , установленное в данной лаборатории, если это значение меньше $0,84\Delta$, где Δ — погрешность, приведенная в НД на контрольную МВИ. В этом случае значение Δ'_d можно использовать для характеристики точности результата анализа ($x \pm \Delta'_d$) в протоколе на результат измерения содержания аналита, выдаваемом заказчику.

Задание. Решить задачу 8.2.

8.3.2. Контроль точности методом добавок

8.3.2.1. Условия выполнения контрольной процедуры

Образцами для контроля служат рядовая проба контролируемого объекта и эта же проба после добавления в ее материал известного количества (C_d) аналита, используя материал СО или аттестованной смеси. При организации такого контроля необходимо соблюдать следующие условия:

- если агрегатное состояние материала пробы позволяет, то добавку необходимо вводить непосредственно в него или, в крайнем случае, на начальных этапах анализа, чтобы для пробы с добавкой и без нее по возможности независимо провести все этапы анализа;
- содержание аналита с добавкой не должно выходить за верхнюю границу его диапазона в пробах контролируемого объекта;
- величина добавки должна составлять 50—150 % от содержания аналита в исходной пробе [31];
- если два последних условия оказываются несовместимыми, то для контроля точности целесообразно использовать третий

из перечисленных выше методов (разбавление пробы с последующим введением аналита).

8.3.2.2. Оценка точности результатов анализа

Проанализировав контролируемой методикой пробы с добавкой (x') и без нее (x), рассчитывают результат (K_k) контрольной процедуры и сравнивают его с нормативом (K_1) контроля:

$$K_k = |x' - x - C_d| \leq K_1. \quad (8.9)$$

Если соотношение (8.9) выполняется, методика обеспечивает требуемую точность результатов анализа. В противном случае — не обеспечивает и требуется установить причины, приведшие к ее снижению.

8.3.2.3. Вычисление норматива контроля

Для внутреннего контроля норматив K_1 рассчитывают на основе закона накопления погрешностей:

$$K_1 = 0,84 \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \quad (8.10)$$

где $\Delta_{x'}$ и Δ_x — характеристики погрешностей при определении содержания аналита соответственно в пробе с добавкой и без нее.

Принимают, что погрешностью введения добавки в материал пробы можно пренебречь.

8.3.2.4. Оформление результата контроля

Результаты контроля точности заносят в специальный журнал контроля точности и представляют в виде таблицы, аналогичной табл. 8.3, только в столбцах 7, 8 и 9 помещают значения $C_{дт}$, x_m и x'_m , где m — текущий индекс по контрольным пробам.

8.3.3. Контроль точности методом добавок совместно с разбавлением

8.3.3.1. Условия выполнения контрольной процедуры

Образцами для контроля служат реальная проба контролируемого объекта, вторая проба, представляющая материал первой пробы после разбавления ее в η раз (чаще в 2 раза) нейтральной средой, и третья проба — представляет материал второй пробы после введения в него добавки $C_{дт}$ аналита. При организации такого контроля сохраняются требования подп. 8.3.2.1.

8.3.3.2. Оценка точности результатов анализа

Проанализировав контролируемой методикой пробы: исходную (x), разбавленную (x') и разбавленную с добавкой (x''), рассчитыва-

ют результат контрольной процедуры (K_k) и сравнивают его с нормативом контроля K_2 :

$$\begin{aligned} K_k &= |(x'' - x' - C_d) + (\eta \cdot x' - x)| = \\ &= |x'' + (\eta - 1) \cdot x' - x - C_d| \leq K_2. \end{aligned} \quad (8.11)$$

При выполнении соотношения (8.11) методика обеспечивает регламентированную точность результатов анализа; в противном случае — не обеспечивает, и тогда требуется установить причины, обусловившие ее снижение.

8.3.3.3. Вычисление норматива контроля

Норматив внутреннего контроля K_2 рассчитывают на основе закона накопления погрешностей:

$$K_2 = 0,84\sqrt{(\Delta_{x''})^2 + [(\eta - 1)\Delta_{x'}]^2 + (\Delta_x)^2}, \quad (8.12)$$

где Δ_x , $\Delta_{x'}$ и $\Delta_{x''}$ — характеристики погрешности при определении содержания аналита соответственно в исходной пробе, разбавленной и в разбавленной пробе с добавкой.

8.3.3.4. Оформление результатов контроля

Результаты контроля помещают в журнал «Контроль точности результатов анализа» в виде таблицы, аналогичной табл. 8.3, только вместо столбцов 7, 8, 9 создаются 5 новых столбцов, в которых указывают используемое значение η , величину добавки $C_{дм}$ и результаты анализа x_m , x'_m и x''_m .

8.3.4. Контроль точности результатов анализа с применением методики сравнения

Образцами для контроля служат рабочие пробы контролируемого объекта. Требования к методике сравнения изложены в подп. 7.3.1.

8.3.4.1. Выполнение процедуры контроля

Проба, проанализированная контролируемой методикой (x_m), в шифрованном виде передается для анализа методикой сравнения (y_m). Рассчитывается результат контроля $K_{км}$, который сопоставляется с нормативом контроля (K_3):

$$K_{км} = |x_m - y_m| \leq K_3. \quad (8.13)$$

Если соотношение (8.13) выполняется, контролируемая методика обеспечивает требуемую точность результатов анализа; в противном случае — не обеспечивает: следует установить причины ее снижения.

8.3.4.2. Вычисление норматива контроля

Норматив внутреннего оперативного контроля точности K_3 рассчитывают по формуле

$$K_3 = 0,84 \sqrt{(\Delta_x)^2 + (\Delta_y)^2}, \quad (8.14)$$

где Δ_x и Δ_y — соответственно характеристика погрешности контролируемой МВИ и методики сравнения.

8.3.4.3. Оформление результатов контроля

Результаты контроля заносят в журнал «Контроль точности результатов анализа» в виде табл. 8.4.

Таблица 8.4

**Учет контроля точности результатов анализа с помощью методики сравнения
(рекомендуемая форма)**

Дата	Исполнитель	Объект анализа и аналит	Шифр МВИ		Шифр пробы для анализа МВИ		Результат анализа		Результат контрольной процедуры	Норматив контроля K_3	Вывод
			Контролируемой	Сравнения	Контролируемой	Сравнения	Контролируемой, x_m	Сравнения, y_m			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

8.3.5. Сопоставление методов контроля точности результатов анализа

Интервальная характеристика погрешности Δ , используемая в нормативе контроля точности, включает случайную и систематическую ее составляющие. Возрастание первой в общем случае будет замечено результатами контроля всеми рассматриваемыми методами, независимо от того, будет оно обусловлено объективными или субъективными, внешними или внутренними причинами (по классификации, данной в параграфе 8.1. В зависимости от причин, вызывающих изменение (или появление) систематической составляющей погрешности, его могут выявить не все рассмотренные выше методы контроля точности.

Метод контроля с помощью СО даже при использовании одного образца для контроля обнаружит ДПСР, независимо от того, будет ли она обусловлена объективными или субъективными причинами (сбит нуль шкалы прибора, неправильно проведен «холо-

стой» опыт и т. д.). Чтобы обнаружить появление ДССП, необходимо несколько СО, которые бы адекватно представляли физико-химические свойства анализируемых проб. Если произошли изменения этих свойств (изменение состава сырья, технологического режима на обогатительной фабрике и т. д.), группа СО, используемая при контроле точности, не будет отражать физико-химических свойств проб, поэтому появление ДССП не будет обнаружено. Такая ситуация имеет место при рентгенофлуоресцентном анализе с помощью эмпирических уравнений связи [72, 73]. В этих условиях эффективен контроль точности с применением методики сравнения.

Метод добавок (подп. 8.3.2) не способен отследить ДПСП, так как результат контроля находится по разности двух результатов анализа, полученных с помощью одной методики. Как видно из формулы (8.9), постоянная систематическая погрешность a не влияет на результат контроля. Метод добавок с разбавлением пробы (подп. 8.3.3) позволяет выявить ДПСП. Пусть для исходной пробы вместо x получили $(x + a)$, для разбавленной вместо x' получили $(x' + a)$, для разбавленной с добавкой получили $(x'' + a)$. Подставляем завышенные результаты в формулу (8.11):

$$\begin{aligned} K_k &= |(x'' + a) + (\eta - 1)(x' + a) - (x + a) - C_d| = \\ &= |x'' + (\eta - 1)x' - x - C_d + (\eta - 1)a|. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Последнее слагаемое результата контроля зависит от ДПСП. Как видно из выражения (8.15), с увеличением степени разбавления η пробы нейтральной средой растет вероятность обнаружения величины ДПСП. Поэтому, несмотря на то, что третий метод контроля точности (подп. 8.3.3) менее чувствителен к изменению величины MX , чем второй ($K_2 > K_1$), и более трудоемкий (дополнительная операция разбавления пробы, анализ трех образцов для контроля), его целесообразно включать в число методов, контролирующих качество работы аналитических лабораторий.

Оба варианта метода добавок нередко трудно применить на практике для контроля точности по следующим причинам. Во-первых, они не реализуемы при спектральном анализе монолитных материалов (металлы, сплавы на различных основах), во-вторых, их трудно применять при анализе порошков, когда введение добавки в материал пробы и разбавление его являются трудоемкими процедурами, требующими большой аккуратности. Применение этих методов контроля точности эффективно только при контроле точности методик анализа жидких проб или методик, в которых на начальных этапах проба превращается в жидкость (например, экстракция бенз(а)пирена из материала проб любого агрегатного состояния [59]).

Учитывая номенклатуру и стоимость государственных СО, можно считать, что наиболее применимым является метод, основанный на сопоставлении результатов анализа, полученных разными методиками, который позволяет выявить ДПСР и ДССР. Это указывает на целесообразность включения в методическое обеспечение аналитических лабораторий, кроме упрощенных экспрессных методик анализа, универсальных высокоточных методик, учитывающих влияние многих свойств пробы на величину аналитического сигнала, но они, как правило, более длительны и трудоемки.

8.4. Контроль стабильности метрологических характеристик с помощью контрольных карт

8.4.1. Общие принципы применения контрольных карт

Применение контрольных карт позволяет эффективно контролировать стабильность МХ методик анализа вещества (предел повторяемости (r_n), предел внутрилабораторной прецизионности (R_d) и точности (Δ_d)), т. е. обеспечивать качество работы аналитической лаборатории.

При построении карты на лист бумаги наносятся ее параметры — границы регулирования. При выполнении внутреннего оперативного контроля качества результатов анализа на карту заносятся все результаты контрольных процедур. Для каждого типа карт существуют определенные правила, которые указывают, при каких условиях следует вмешаться в аналитический процесс, чтобы обеспечить качество результатов анализа.

Ниже рассмотрим два типа контрольных карт: карты Шухарта и карты кумулятивных сумм.

8.4.2. Контрольные карты Шухарта

8.4.2.1. Построение карты Шухарта

Границами регулирования являются средняя линия, предел предупреждения и предел действия, а также дополнительным параметром карты является половинная зона предупреждения. Контрольные карты для контроля стабильности МХ повторяемости и внутрилабораторной прецизионности строятся одинаково, т. е. используются одни и те же границы регулирования и табличные коэффициенты для их расчета. Различие состоит только в том, что в первом случае используется точечная оценка повторяемости σ , и допускается переменное число единичных наблюдений n (n может быть 2, 3, 4), а во втором — точечная оценка внутрилабораторной прецизионности σ_{Rd} и число независимых результатов анализа всегда $n = 2$.

При построении карты по оси ординат откладываются следующие значения:

- средняя линия $r_{\text{ср}} = a_n \sigma_r$ или $R_{\text{ср}} = a_2 \sigma_{R_L}$;
- предел предупреждения $r_{\text{пр}} = A_{1n} \sigma_r$ или $R_{\text{пр}} = A_{12} \sigma_{R_L}$;
- предел действия $r_{\text{д}} = A_{2n} \sigma_r$ или $R_{\text{д}} = A_{22} \sigma_{R_L}$;
- половинная зона предела предупреждения

$$r_{\text{ср}} + \frac{(r_{\text{пр}} - r_{\text{ср}})}{2} = \frac{r_{\text{ср}} + r_{\text{пр}}}{2} \text{ или } R_{\text{ср}} + \frac{(R_{\text{пр}} - R_{\text{ср}})}{2} = \frac{R_{\text{ср}} + R_{\text{пр}}}{2}.$$

Значения коэффициентов a_n , A_{1n} , A_{2n} даны в табл. 13 Приложения.

По оси абсцисс наносятся номера контрольных процедур и иногда даты контроля. Через точки, нанесенные на оси ординат, проводятся прямые линии параллельно оси абсцисс.

Результаты контрольных процедур $r_k = (x_{\text{max}} - x_{\text{min}})$ и $R_k = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ наносят по оси ординат против соответствующего номера (даты) контрольной процедуры, где x_{max} и x_{min} — соответственно максимальное и минимальное значение из n единичных наблюдений при анализе пробы; \bar{x}_1 и \bar{x}_2 — результаты анализа ОК, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Границы регулирования карты Шухарта для контроля стабильности оценки точности Δ_L рассчитываются по-другому. При ее построении по оси ординат откладывается средняя линия $K_{\text{ср}} = 0$; граница предупреждения наносится вверх и вниз от средней линии, и она равна $K_{\text{пр}} = \pm 2\sigma(\Delta_L) = \pm \Delta_L$ (вероятность $P = 0,95$), граница действия $K_{\text{д}} = \pm 3\sigma(\Delta_L) = \pm 1,5\Delta_L$ ($P = 0,997$). Результаты контроля $K_k = (x - C_{\text{ат}})$ наносятся на карту против соответствующего номера контрольной процедуры, где x — результат анализа ОК, $C_{\text{ат}}$ — аттестованное содержание аналита.

Рассмотренные выше карты Шухарта построены в абсолютных единицах, поэтому для каждого ОК следует строить свою карту. Удобнее их строить в относительных единицах. Карты, используемые для контроля прецизионности, строят относительно σ_r и σ_{R_L} , соответственно, для повторяемости и внутрилабораторной прецизионности. В этих условиях расчеты параметров совпадают: средняя линия $r_{\text{ср}} = R_{\text{ср}} = a_n$; граница предупреждения $r_{\text{пр}} = R_{\text{пр}} = A_{1n}$; граница действия $r_{\text{д}} = R_{\text{д}} = A_{2n}$. При условии, что $n = 2$, можно использовать одну карту для контроля стабильности МХ повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, нанося разными цветами на карту

$$\text{результаты контроля } r_k = \frac{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}{\sigma_r} \text{ и } R_k = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sigma_{R_L}}.$$

Карта Шухарта для контроля точности нормируется относительно предела предупреждения Δ_L . Следовательно, в этих условиях средняя линия $K_{\text{ср}} = 0$; граница предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1$; граница

действия $K_d = \pm 1,5$. При использовании такой карты результаты контрольных процедур $K_k = \frac{x - C_{ат}}{\Delta_d}$, полученные для разных ОК, можно наносить на одну карту, используя разные обозначения.

Если точность результатов анализа (x_m) проб контролируется с помощью методики сравнения (y_m), то карту целесообразно строить только в относительных единицах, так как при проверке точности используют результаты анализа проб с разным содержанием аналита. В этом случае нормативом внутреннего контроля точности служит величина K_3 , рассчитываемая по формуле (8.14) и ее значение используют при нормировании результатов контроля $K_{км} = \frac{x_m - y_m}{K_3}$, которые наносят на карту Шухарта, построенную в относительных единицах, против соответствующего номера контрольной процедуры.

8.4.2.2. Интерпретация результатов контроля МХ повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

При интерпретации результатов контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности сигналом о возможном нарушении стабильности МХ служат перечисленные ниже ситуации:

- одна точка контроля вышла за предел действия (r_d или R_d);
- девять точек подряд находятся выше средней линии (r_{cp} или R_{cp}), т. е. имеет место стабильное смещение результатов оперативного контроля;
- шесть возрастающих точек контроля подряд, т. е. так же, как в предыдущем случае, имеет место тенденция к отклонению в одну сторону;
- две из трех последовательных точек контроля находятся выше границы предупреждения ($r_{пр}$ или $R_{пр}$);
- четыре из пяти последовательных точек контроля находятся выше половинной зоны предупреждения, т. е. результаты оперативного контроля отклоняются больше, чем $r_k = (r_{cp} + r_{пр}) / 2$ (для карты контроля стабильности МХ повторяемости) или $R_k > (R_{пр} + R_{cp}) / 2$ (для карты контроля стабильности МХ внутрилабораторной прецизионности).

8.4.2.3. Интерпретация результатов оперативного контроля точности

При интерпретации результатов оперативного контроля точности сигналом о возможном ухудшении качества результатов анализа служат следующие ситуации:

- одна точка контроля вышла за пределы верхней или нижней границы действия;

- **девять** точек контроля подряд находятся выше (или ниже) средней линии, т. е. имеет место тенденция к систематическому смещению результатов оперативного контроля;
- **шесть** возрастающих (или убывающих) точек контроля подряд;
- **две из трех** последовательных точек контроля находятся выше верхней или ниже нижней границы предупреждения;
- **четыре из пяти** последовательных точек контроля находятся выше (или ниже) половинной зоны предупреждения, т. е. $K_k > 0,5\Delta_L$ (или $K_k < 0,5\Delta_L$);
- **восемь** последовательных точек контроля находятся выше верхней или ниже нижней половинной зоны предупреждения. Это указывает, что увеличилась оценка случайной составляющей погрешности.

Во всех перечисленных ситуациях процесс анализа приостанавливают и предпринимают меры к устранению причин, вызвавших эту ситуацию.

Пример 8.3

При контроле качества результатов рентгенофлуоресцентного анализа железорудных окатышей использовали карты Шухарта. Рассмотрим контроль результатов определения $Fe_{общ}$ в окатышах. Стабильность МХ внутрилабораторной прецизионности, точечная оценка которой $\sigma_{R_L} = 0,13 \%$, контролировали независимым повторным анализом проб окатышей разными аналитиками или в разное время при $n_1 = 2$. Точность результатов РФА контролировали с помощью химического метода (методика сравнения), получая один ($n_2 = 1$) результат анализа. При этом методикой сравнения анализировали пробы из числа тех, которые уже использовали при контроле внутрилабораторной прецизионности. Показатель точности результатов анализа окатышей на $Fe_{общ}$ составляет $\Delta_L = 0,34 \%$. Обе методики — рентгенофлуоресцентная и методика сравнения — должны удовлетворять этим требованиям.

Контроль стабильности МХ внутрилабораторной прецизионности. Опираясь на приведенную выше информацию, рассчитаем границы регулирования для построения карты Шухарта, контролирующей внутрилабораторную прецизионность:

- средняя линия $R_{cp} = a_2 \sigma_{R_L} = 1,128 \cdot 0,13 = 0,147$;
- граница предупреждения $R_{np} = A_{1,2} \sigma_{R_L} = 2,834 \cdot 0,13 = 0,368$;
- граница действия $R_d = A_{2,2} \sigma_{R_L} = 3,686 \cdot 0,13 = 0,479$;
- половинная зона предела предупреждения $PЗ = (R_{cp} + R_{np})/2 = 0,257$.

В табл. 8.5 для иллюстрации приведены некоторые выборочные результаты РФА проб окатышей (\bar{x}_1 и \bar{x}_2), выполненные в условиях внутрилабораторной прецизионности, и результат расчета контрольной процедуры $R_k = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$.

На рис. 8.1 показаны «кусочки» карты Шухарта (построенной в абсолютных единицах), которые демонстрируют такие состояния контроля

качества работы аналитической лаборатории, когда необходимо отрегулировать аналитический процесс.

Таблица 8.5

Результаты РФА проб железорудных окатышей на $Fe_{\text{общ}}$ (%)

№ пробы	Результаты контрольных			
	измерений		процедур	
	\bar{x}_1	\bar{x}_2	$R_k = \bar{x}_1 - \bar{x}_2 $	$R_k^{\text{отн}} = \bar{x}_1 - \bar{x}_2 / \sigma_{\text{РЛ}}$
1	63,17	63,00	0,17	1,31
2	62,30	62,31	0,01	0,077
3	64,44	64,52	0,08	0,62
4	58,84	58,72	0,12	0,92
5	65,18	65,04	0,14	1,08
6	60,10	59,85	0,25	1,92
7	63,78	64,10	0,32	2,46
8	62,80	62,66	0,14	1,08
9	65,34	64,78	0,56	4,31
10	58,97	58,70	0,27	2,08
11	59,60	59,30	0,30	2,31
12	63,10	63,34	0,24	1,85
13	60,90	61,25	0,35	2,69
14	64,48	64,17	0,31	2,38
15	61,10	61,56	0,46	3,54
16	64,20	64,56	0,36	2,77
17	56,42	56,00	0,42	3,23
18	62,32	62,59	0,27	2,08
19	60,13	59,95	0,18	1,38
20	58,16	58,39	0,23	1,77
21	63,76	64,04	0,28	2,15
22	65,10	64,89	0,21	1,62
23	60,22	60,00	0,22	1,69
24	63,12	63,35	0,23	1,77
25	62,21	62,52	0,31	2,38
26	57,98	58,21	0,23	1,77

На участке I нанесены результаты контрольной процедуры, полученные с помощью первых семи проб (с 1-й по 7-ю), 6 точек (№ 2—7) на карте демонстрируют постепенное увеличение случайной погрешности (ситуация 3), хотя ни одна из точек не вышла за пределы зоны предупреждения. Вмешательство в процесс анализа диктуется тенденцией к возрастанию значения $\sigma_{\text{РЛ}}$. Отметим, что этот случай, с точки зрения теории вероятностей, нечасто встречающийся на практике. Аналогичное замечание можно отнести к участку V (пробы с 18-й по 26-ю) и частично к участку III (пробы с 10-й по 14-ю).

На участке II (пробы 8 и 9) один результат контроля превысил границу действия (ситуация 1): имеет место резкий выброс, который, ско-

рее всего, обусловлен субъективными нарушениями аналитического процесса. Может быть, в этих условиях анализ нецелесообразно останавливать, но обязательно необходимо выяснить причины, вызвавшие такой результат контроля.

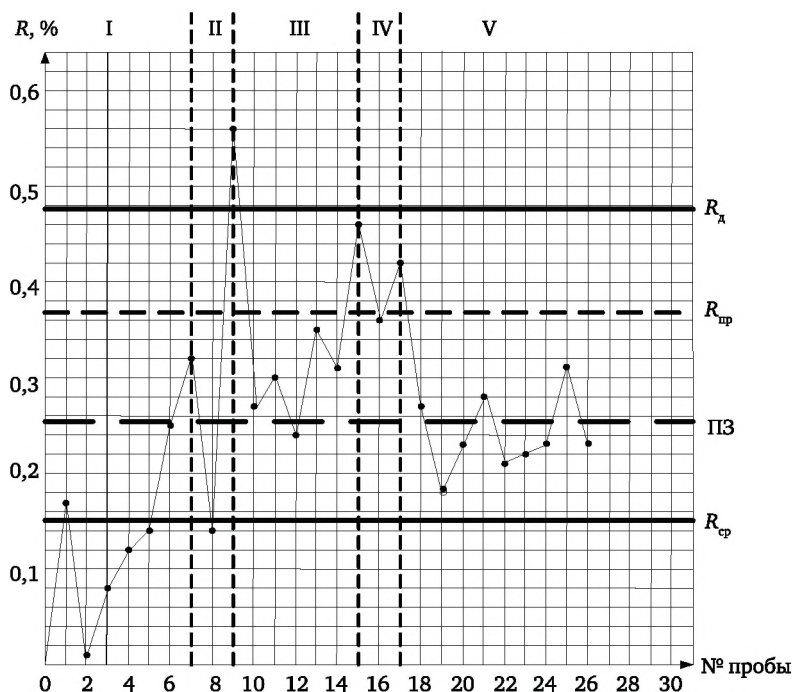


Рис. 8.1. Контроль МХ внутрилабораторной прецизионности с помощью контрольной карты Шухарта, построенной в абсолютных единицах

На участке III четыре из пяти последовательных результатов контроля оказались выше половинной зоны предупреждения (ситуация 5), что указывает на возможное увеличение случайной погрешности: анализ следует остановить и выяснить причины. Аналогичный вывод следует сделать и из результатов контроля внутрилабораторной прецизионности, помещенных на участке IV (пробы 15—17): две из трех последовательных точек оказались выше границы предупреждения (ситуация 4). На участке V демонстрируется ситуация 2: девять точек подряд оказались выше средней линии.

Контроль стабильности МХ точности. Рассчитаем границы регулирования для построения карты Шухарта, контролирующей точность результатов экспрессного рентгенофлуоресцентного определения $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в пробах железорудных окатышей с помощью химического метода. Как указывалось выше, на контроль точности отдавали пробы, с помощью которых контролировали стабильность МХ внутрилабораторной прецизионности методики РФА, т. е. для m -й пробы сопоставляли средний результат РФА $\bar{x}_m = (\bar{x}_{1m} + \bar{x}_{2m}) / 2$ с результатом y_m , полученным методикой сравнения. В табл. 8.6 приведены некоторые результаты контрольных измере-

ний содержания $Fe_{общ}$, выполненные обеими методиками. Сначала рассчитаем норматив контроля с учетом указанных выше условий ($n_1 = 2$, $n_2 = 1$, $\Delta_d = 0,34$ для обеих методик):

$$K = \sqrt{\frac{\Delta_d^2}{2} + \Delta_d^2} = \Delta_d \sqrt{3/2} = 0,34 \sqrt{3/2} = 0,416 \%$$

Значение норматива K при данном методе контроля точности должно быть использовано при расчете границ регулирования карты Шухарта, построенной в абсолютных единицах:

- средняя линия $K_{cp} = 0$;
- граница предупреждения $K_{пр} = \pm K = \pm 0,416 \%$;
- граница действия $K_d = \pm 1,5 K_{пр} = \pm 1,5 \cdot 0,416 = \pm 0,624 \%$;
- граница половинной зоны предупреждения

$$ПЗ = \pm \left(K_{cp} + \frac{K_{пр} - K_{cp}}{2} \right) = \pm \frac{K_{пр}}{2} = 0,5 \cdot 0,416 = \pm 0,208 \%$$

Таблица 8.6

**Результаты определения $Fe_{общ}$ в пробах железорудных окатышей
рентгенофлуоресцентным и химическим методами**

№ пробы	Результаты контрольных измерений методиками		Результаты контроля в единицах	
	РФА, \bar{x}_m	сравнения, y_m	абсолютных $K_{км}, \%$	относительных $K_{км}^{отн} = K_{км} / 0,416$
1	62,31	62,23	0,08	0,19
2	58,78	58,63	0,15	0,36
3	65,11	64,90	0,21	0,50
4	59,98	59,69	0,29	0,70
5	63,08	62,79	0,29	0,70
6	62,73	62,27	0,46	1,11
7	62,46	62,92	-0,46	-1,11
8	58,05	58,42	-0,37	-0,89
9	63,80	64,38	-0,58	-1,39
10	63,24	62,95	0,29	0,70
11	62,37	61,70	0,67	1,61
12	59,82	59,70	0,12	0,29
13	63,17	62,92	0,25	0,60
14	64,05	64,38	-0,33	-0,79
15	62,12	61,75	0,37	0,89
16	65,80	65,55	0,25	0,60
17	60,35	60,10	0,25	0,60
18	56,21	56,58	-0,37	-0,89
19	65,31	65,62	-0,31	-0,75
20	61,40	61,07	0,33	0,79

Результаты контрольной процедуры для m -й пробы, наносимые на карту, рассчитывают как $K_{км} = \bar{x}_m - y_m$.

При построении этой карты Шухарта в относительных единицах нормирующим параметром является $K_{пр}$, поэтому границы регулирования равны:

$$K_{ср} = 0; K_{пр} = \pm 1; K_d = \pm 1,5; ПЗ = 0,5.$$

В этом случае результаты контрольной процедуры наносят на карту также в относительных единицах:

$$K_{отн} = \frac{\bar{\bar{x}}_m - y_m}{K_{пр}} = \frac{\bar{\bar{x}}_m - y_m}{0,416}.$$

Результаты расчета контрольных процедур в абсолютных и относительных единицах для рассматриваемой группы проб окатышей приведены в табл. 8.6. На основе этих данных на рис. 8.2 показаны четыре кризисные ситуации, возникшие при контроле точности результатов анализа проб, которые требуют вмешательства в аналитический процесс с целью выяснения причин их возникновения и соответствующего корректирования. Карта построена в относительных единицах.

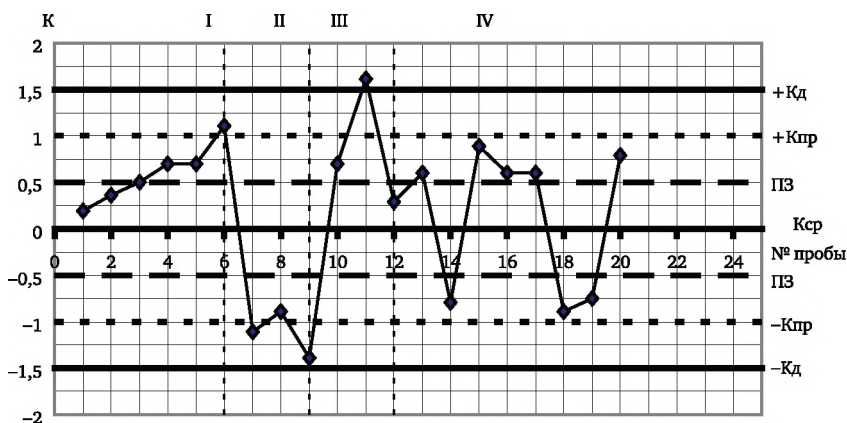


Рис. 8.2. Контроль стабильности МХ точности с помощью контрольной карты Шухарта

Данные, представленные на участке I (пробы 1—6), демонстрируют тенденцию к завышению результатов РФА (для 6 проб получили $\bar{\bar{x}}_m > y_m$), хотя только одна точка вышла за границу предупреждения (ситуация 3). Наиболее вероятной причиной такого завышения является возникновение (или возрастание) систематической погрешности в результатах РФА (приняли, что методика сравнения не содержит систематических погрешностей).

На участке II показан случай, когда две точки из трех (пробы 7—9) оказались ниже границы предупреждения (ситуация 4). Причиной такого снижения стабильности МХ может стать возрастание как случайной, так и систематической составляющих погрешности.

На участке III результат РФА одной пробы настолько завышен, что результат контрольной процедуры оказался выше границы действия

(ситуация 1). Такой случай, как и при контроле внутрилабораторной прецизионности, скорее всего, обусловлен субъективной причиной нарушения аналитического процесса, хотя нельзя исключить и особые физико-химические свойства материала данной пробы (проба 11). Для установления причин необходимо провести исследования, — прежде всего, повторно проанализировать эту пробу сравнимаемыми методами.

На участке IV (пробы 12—20) представлены результаты контрольных процедур, которые демонстрируют существенный разброс значений $K_{\text{х}}^{\text{тн}}$ по величине и знаку (ситуация 6). Этот случай, скорее всего, связан с возрастанием случайной погрешности в результатах РФА. Если в лаборатории наряду с точностью контролируется внутрилабораторная прецизионность, то на этой карте в этот период времени должны наблюдать аналогичную ситуацию. В противном случае следует искать причины в возрастании систематической погрешности результатов РФА. Во всех случаях нельзя исключать из внимания качество работы методики сравнения, хотя всегда на первый план выдвигается поиск нарушений аналитического процесса контролируемой методики.

Задание. Решить задачу 8.3.

8.4.3. Контрольные карты кумулятивных сумм

Кумулятивная (накопительная) сумма — это сумма последовательных результатов контрольных процедур.

8.4.3.1. Построение контрольной карты кумулятивных сумм

Карту кумулятивных сумм строят с использованием одного образца для контроля, который является стандартным образцом любого уровня или даже аттестованной смесью. Его уровень зависит от того, какие задачи решаются с помощью контролируемой методики анализа. В общем, к используемому ОК предъявляются те же требования, что и приведенные выше в подп. 8.3.1.

Границы регулирования следующие:

- средняя линия $\Gamma_{\text{ср}} = 0$;
- верхняя граница, равная $\Gamma_{\text{в}} = 2,4\Delta_{\text{л}}$, где $\Delta_{\text{л}}$ — внутрилабораторная погрешность результатов, получаемых с помощью контролируемой методики;
- нижняя граница, равная $\Gamma_{\text{н}} = -2,4\Delta_{\text{л}}$.

Кроме того, на карту наносятся два критических значения: $K_{\text{в}} = \Delta_{\text{л}}/4$ — верхняя область и $K_{\text{н}} = -\Delta_{\text{л}}/4$ — нижняя область. Указанные значения $\Gamma_{\text{ср}}$, $\Gamma_{\text{в}}$, $\Gamma_{\text{н}}$, $K_{\text{в}}$, $K_{\text{н}}$ наносят на ось ординат и через них параллельно оси абсцисс проводят прямые линии. На оси абсцисс наносят номер или дату контроля.

Результат оперативного контроля рассчитывают: $K_k = \bar{x} - C_{ат}$, где \bar{x} — результат контрольного измерения, $C_{ат}$ — аттестованное содержание.

8.4.3.2. Работа с картой кумулятивных сумм

При работе с картой кумулятивных сумм расчет значений K_{Σ} начинается, когда результат контроля $K_{ki} < -\frac{\Delta_L}{4}$ или $K_{ki} > \frac{\Delta_L}{4}$. Следующий результат контроля K_k , независимо от его величины, но с учетом знака, суммируется к предыдущей сумме K_{Σ} . Вновь полученное значение K_{Σ} наносится на карту.

Суммирование продолжается, во-первых, до тех пор, когда значение накопительной суммы K_{Σ} изменит свой знак или станет равным нулю. Расчет прекращают, так как контроль точности показал, что ее МХ стабильна, т. е. результаты анализа находятся в подконтрольном состоянии. Вновь начинается расчет накопительной суммы K_{Σ} , как и прежде, если $K_{ki} < -\frac{\Delta_L}{4}$ или $K_{ki} > \frac{\Delta_L}{4}$. Во-вторых, расчет K_{Σ} прекращают, если положительное значение накопительной суммы $K_{\Sigma+}$ станет больше $\Gamma_в$ или отрицательное значение этой суммы $K_{\Sigma-}$ станет меньше $\Gamma_н$, т. е. значение суммы преодолест верхний или нижний ограничительный барьер. В этом случае расчет прекращается, так как нарушена стабильность МХ точности результатов анализа. Анализ проб прекращается для выяснения причин наблюдаемого снижения качества результатов анализа и устранения их.

Пример 8.4

Контроль точности результатов РФА сталей с использованием контрольной карты кумулятивных сумм. Рассмотрим контроль точности результатов определения Cr с помощью СО 1203 из комплекта ГСО-120. Метрологические характеристики СО 1203: содержание Cr $13,38 \pm 0,03$ %. Внутрिलाбораторная погрешность (Δ_L) результатов анализа Cr равна $\Delta_L = 0,35$ %.

Расчет параметров карты кумулятивных сумм. Используя приведенную выше информацию, рассчитывают границы регулирования для контроля точности результатов определения Cr в сталях:

- средняя линия: $\Gamma_{cp} = 0$;
- верхняя контрольная граница: $\Gamma_в = 2,4\Delta_L = 2,4 \cdot 0,35 = 0,84$;
- нижняя контрольная граница: $\Gamma_н = -2,4\Delta_L = -2,4 \cdot 0,35 = -0,84$;
- верхнее критическое значение (ВКЗ): $K_в = \Delta_L/4 = 0,35/4 = 0,088 \approx 0,09$;

- нижнее критическое значение (НКЗ): $K_н = -\Delta_L/4 = -0,35/4 \approx -0,09$.

Результат контрольной процедуры $x_l - C_{ат} = x_l - 13,38$.

Контроль точности результатов определения хрома. В табл. 8.7 приведены некоторые результаты РФА проб материала ГСО-1203 и расчет значений накопительных сумм.

Таблица 8.7

Результаты рентгенофлуоресцентного определения Cr в материале ГСО-1203

№ контрольного измерения, l	Результат контрольного измерения, \bar{x}_l	Результат контрольной процедуры $K_{кл} = \bar{x}_l - C_{ат}$	Значение накопительной суммы	
			$K_{\Sigma-}$	$K_{\Sigma+}$
1	13,32	-0,06	—	—
2	13,41	0,03	—	—
3	13,28	-0,10	-0,10 √	—
4	13,27	-0,11	-0,21	—
5	13,36	-0,02	-0,23	—
6	13,43	0,05	-0,18	—
7	13,37	-0,01	-0,19	—
8	13,45	0,07	-0,12	—
9	13,49	0,11	-0,01	0,11 √
10	13,40	0,02	0,01 √ √	0,13
11	13,43	0,05	—	0,18
12	13,25	-0,13	-0,13 √	0,05
13	13,36	-0,02	-0,15	0,03
14	13,45	0,07	-0,08	0,10
15	13,50	0,12	0,04 √ √	0,22
16	13,47	0,09	—	0,31
17	13,52	0,14	—	0,45
18	13,51	0,13	—	0,58
19	13,36	-0,02	—	0,56
20	13,54	0,16	—	0,72
21	13,42	0,04	—	0,76
22	13,56	0,18	—	0,94 √ √
23	13,35	-0,03	—	—
24	13,38	0,00	—	—
25	13,37	-0,01	—	—

Примечание: $\Delta_d/4 = \pm 0,09$; √ — обозначение начала счета суммы; √ √ — обозначение окончания счета суммы

На рис. 8.3 представлена контрольная карта кумулятивных сумм. При получении двух первых результатов контроля расчет накопительных сумм не начинается, так как результаты контрольных процедур по модулю меньше $0,25\Delta_d = 0,09$. Начиная с третьего ($l = 3$) результата по десятому ($l = 10$) идет заполнение отрицательной суммы $K_{\Sigma-}$. При получении 10-го результата ($l = 10$) суммирование прекращается, так как значение $K_{\Sigma-}$ поменяло свой знак: МХ стабильны.

Начиная с результата $l = 9$ по $l = 22$ идет расчет положительной накопительной суммы $K_{\Sigma+}$, расчет которой прекращается при получении результата $l = 22$ в связи с пересечением верхней контрольной границы Γ_v . Имеет место завышение результатов определения Cr, следует выяснить причины, вызвавшие снижение качества результатов и устранить их. От $l = 12$ до $l = 15$ идет накопление суммы $K_{\Sigma-}$, но при $l = 15$ ее расчет прекращается в связи со сменой знака.

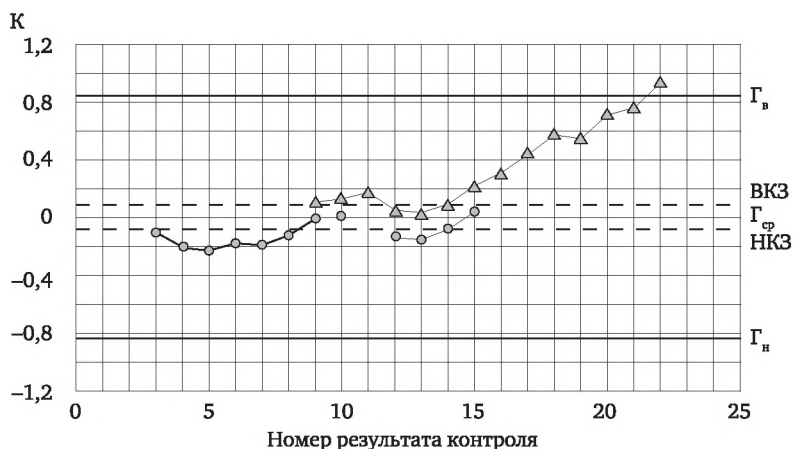


Рис. 8.3. Контрольная карта кумулятивных сумм:

- — накопленные отрицательные суммы;
- △ — накопленные положительные суммы

8.4.3.3. Заключение

Таким образом, приведенные примеры организации контроля качества работы с помощью контрольных карт Шухарта и кумулятивных сумм демонстрируют наглядность результатов контроля, что позволяет более оперативно вмешиваться в процесс и корректировать его. Этот контроль будет существенно более эффективным при выполнении его с помощью ЭВМ.

Как отмечается в НД [20], использование контрольных карт не отменяет ведение журналов контроля (обычных или через базу данных на ЭВМ), куда заносятся все результаты контрольных измерений, что дает возможность по истечению определенного временного интервала провести статистический контроль качества работы аналитической лаборатории.

Задание. Решить задачу 8.4.

8.4.4. Число контрольных образцов

При организации контроля качества работы аналитической лаборатории важным является определение числа (M) контрольных процедур или числа образцов для контроля (ОК). Увеличение числа измерений ОК повышает надежность контроля, но одновременно увеличивает его трудоемкость, т. е. экономические затраты на организацию контроля. Малое число M делает недостоверным заключение о стабильности контролируемых МХ. Решение о числе контрольных процедур должно иметь компромиссный характер и зависит

от числа проб (N), анализируемых в лаборатории с помощью методики, МХ которой контролируются. Рекомендации по определению числа контрольных процедур в зависимости от числа N даны в НД [20] (табл. 8.8).

Таблица 8.8

Зависимость числа (M) контрольных процедур от числа (N) рабочих проб в один месяц

N	не более 10	11—20	21—50	51—100	101—200	201—500	более 500
M	не менее 2	3	4	7	10	12	15

8.5. Организация внешнего контроля точности

При этом контроле роль контролирующих организаций выполняют государственные метрологические службы и ведомственные метрологические подразделения. Приемы организации такого контроля изложены в НД [18].

Образцами для контроля чаще служат пробы СО (первый метод), которые в шифрованном виде передаются в лабораторию контролирующим органом. При отсутствии СО рекомендуется использовать рядовые пробы контролируемого объекта. В этом случае при оценке правильности результатов анализа за истинное (действительное) содержание принимают среднее значение результатов анализа, полученных в разных лабораториях данного профиля — принятое опорное значение (пункт г) [18]. Иногда применяют метод добавок (второй метод), вводя известное количество определяемого компонента в материал реальной пробы и обе пробы (естественную и с добавкой) в шифрованном виде передают на анализ в контролируемую лабораторию.

Однако наиболее эффективным является контроль качества работы родственных аналитических лабораторий, основанный на организации межлабораторных проверок с использованием реальных проб материалов и веществ, на право анализа которых аккредитованы лаборатории — участницы эксперимента. Пробы передаются в лаборатории в шифрованном виде (четвертый метод), и результаты анализа статистически обрабатываются организаторами эксперимента. В некоторых случаях в таком эксперименте используются наряду с реальными пробами материалы СО. Наряду с приемами контроля, изложенными в НД [18], можно использовать и статистические приемы, опирающиеся на формулы (8.10), (8.12), (8.14).

Результаты контроля рассчитываются так же, как указано выше при рассмотрении внутрилабораторного контроля, но нормативы контроля рассчитываются для вероятности 0,95, поэтому стоящий впереди сомножитель 0,84 в формулах (8.10), (8.12), (8.14) заменяется на 1.

8.6. Статистический контроль качества работы аналитических лабораторий

Статистический контроль основан на статистической обработке данных, приведенных в сводных журналах оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности, и точности результатов анализа, полученных в лаборатории в течение определенного интервала времени. Такая обработка включает два варианта: альтернативный и количественный.

8.6.1. Альтернативный вариант контроля

При альтернативном варианте фиксируется число (m) допущенных браков ($K_k > K$) на M проб, проконтролированных за промежуток времени T . При статистическом контроле прецизионности, если повторный контроль этой пробы не подтвердил брак, считаем, что допущен один бракованный результат, в противном случае — два.

Для принятия решения о качестве работы аналитической лаборатории рассчитываем вероятность попадания результатов в критические области функции распределения случайной величины $\alpha = (m/M) \cdot 100\%$. При внутреннем оперативном контроле расчет норматива контроля ведут для вероятности 90 %. Следовательно, при $\alpha \leq 10\%$ нарушений аналитической процедуры не наблюдается. В противном случае ($\alpha > 10\%$) имеет место увеличение контролируемой МХ, причину которого устанавливают с использованием количественного варианта статистического контроля.

8.6.2. Количественный вариант контроля

Рассмотрим количественный вариант контроля точности при использовании различных приведенных выше методов, когда в результате альтернативного варианта статистического контроля получили $\alpha_t > 10\%$ (индекс «т» указывает на контроль точности). Этот вариант включает контроль показателей правильности и прецизионности результатов КХА.

8.6.2.1. Точность контролировали сопоставлением результатов анализа рабочих проб контролируемой методикой и методикой сравнения

Количественный вариант статистического контроля выполняется в следующей последовательности.

Оценивают результаты оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности в течение интервала времени T . Если для них получили $\alpha_{\text{вп}} \leq 10\%$, то делают вывод: случайная составляющая погрешности не изменилась, и, следовательно, снижение точности результатов анализа за этот период контроля обусловлено возрастанием систематической составляющей погрешности Δ_c .

По результатам анализа контрольных проб, полученным в течение времени T , рассчитывают расхождения d_m между ними. Замена обозначения $K_{км}$ на d_m обуславливается тем, что значение d_m рассчитывается с учетом знака разности $(x_m - y_m)$, в отличие от расчета $K_{км}$ по формуле (8.13). Все данные помещают в таблицу типа табл. 7.11. Для вскрытия причин, вызывающих расхождения d_m , и выработки приемов их устранения следует отдельно оценить величины ДПСР и ДССР.

Наличие ДПСР определяют с помощью t -критерия (подп. 7.3.4), используя формулы (7.3)—(7.5). При $t < t(\alpha, f)$ ДПСР незначима, и необходимо оценить величину ДССР с использованием дисперсионного анализа (подп. 7.3.5). Если $t > t(\alpha, f)$, то ДПСР значима и равна значению \bar{d} , рассчитанному по формуле (7.3). Все результаты анализа контролируемой МВИ следует откорректировать на величину \bar{d} по формуле $x'_m = x_m - \bar{d}$ и провести дисперсионный анализ с целью определения ДССР в откорректированных результатах анализа в соответствии с подп. 7.3.5.

Определив значения ДПСР и ДССР, необходимо выяснить причины их возникновения и изыскать способы их учета или устранения. В случае невозможности установления причин допускается коррекция результатов анализа на величину ДПСР, однако коррекция на величину ДССР недопустима.

Если $\alpha_{вп} > 10 \%$, случайная составляющая погрешности выросла, и следует оценить ее величину. Новое значение точечной оценки $\sigma_{РЛ}$ случайной составляющей рассчитывают по результатам анализа контрольных проб за период T с учетом бракованных проб по формуле:

$$S_{впг}^2 = \frac{\sum_{m=1}^M \sum_{l=1}^{L_m} (x_{ml} - \bar{x}_m)^2}{\sum_{m=1}^M (L_m - 1)} \approx \sigma'_{РЛ}. \quad (8.16)$$

Вместе с увеличением $\sigma_{РЛ}$ возможно возрастание и систематической составляющей погрешности Δ_c . Поэтому далее так же, как указано выше, устанавливают значения ДПСР и ДССР. Однако при оценке ДССР вместо дисперсии $S_{впг}^2$, указанной в НД на контролируемую методику, используют дисперсию $S_{впг}^2$, рассчитанную по выражению (8.16).

Если содержание аналита в контрольных пробах изменяется более чем в два раза, целесообразно в расчетах по формулам (7.3)—(7.5) и (7.19) перейти от абсолютного отклонения d_m к относительному $\delta_m = d_m/y_m$. В формуле (7.20) оценки внутрилабораторной прецизионности сравниваемых методик также выражаются через

коэффициенты вариации. В этом случае при значимости ДПСП результаты анализа контролируемой методики корректируются по формуле $x'_m = x_m - \bar{\delta} \cdot y_m$.

8.6.2.2. Точность результатов анализа контролировали с привлечением одного СО

Количественный вариант статистического контроля выполняют в следующей последовательности.

Рассчитывают среднее значение \bar{x} результатов анализа СО, а также дисперсии их внутрилабораторной прецизионности $S_{\text{ВПО}}^2$ и точности $S_{\Delta 0}^2$.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^L x_i}{L}, \quad (8.17)$$

$$S_{\text{ВПО}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^L (x_i - \bar{x})^2}{L - 1}, \quad (8.18)$$

$$S_{\Delta 0}^2 = \frac{\sum_{i=1}^L (x_i - C_{\text{ар}})^2}{L}, \quad (8.19)$$

где x_i — i -й результат анализа СО, полученный при контроле точности; L — число результатов анализа СО, выполненных за период времени T рассматриваемого статистического контроля.

По F -критерию оценивают однородность дисперсий $S_{\Delta 0}^2$ и $S_{\text{ВПО}}^2$. При

$$F = \frac{S_{\Delta 0}^2}{S_{\text{ВПО}}^2} < F(\alpha, f_1 = L, f_2 = L - 1)$$

дисперсии однородны, т. е. изменение точности результатов анализа обусловлено увеличением случайной составляющей погрешности. Отметим, что в этом случае при оперативном контроле внутрилабораторной прецизионности должны зафиксировать нарушение качества выполнения аналитической процедуры, т. е. получить $\alpha_{\text{ВП}} > 10 \%$. При $\alpha_{\text{ВП}} < 10 \%$ следует выяснить причины наблюдаемого несоответствия.

При $F > F(\alpha, f_1, f_2)$ дисперсии неоднородны, т. е. на изменение точности результатов анализа значимое влияние оказывает систематическая составляющая погрешности. Отметим, что для выявления неоднородности дисперсий $S_{\text{ВПО}}^2$ и $S_{\Delta 0}^2$ необходимо, чтобы число L было не менее 30. Это условие, наряду с требованиями надежности принятия решения альтернативного контроля, задает величину пе-

риода времени T , когда к результатам оперативного контроля целесообразно применять статистический контроль.

Оценивают значимость систематической составляющей погрешности:

$$t = \frac{|\bar{x} - C_{ат}|}{\sqrt{(S_{ВПО}^2 / L) + \Delta_0^2 / 3}}, \quad (8.20)$$

где Δ_0 — погрешность аттестации СО, используемого для контроля.

При $t > t(\alpha, f = L - 1)$ принимают, что систематическая составляющая погрешности значима и ее величина равна $d_c = (\bar{x} - C_{ат})$. Следует выяснить причины появления d_c и сравнить ее значение с требованиями к точности анализа: при $|d_c| \leq \frac{1}{3} \sigma_{Рл}$ систематической погрешностью пренебрегаем.

При $t < t(\alpha, f)$ принимают, что погрешность Δ_0 аттестации СО не позволила выявить систематическую составляющую погрешности результатов анализа, полученных по контролируемой методике. В этих условиях трудно формализованно принять решение: с одной стороны, такой СО некорректно использовать для контроля точности, с другой — при больших значениях L любая погрешность Δ_0 может внести существенный вклад в знаменатель формулы (8.20). В таком случае, возможно, целесообразно в формуле (8.20) пренебречь величиной Δ_0 , приравняв ее к 0.

8.6.2.3. Точность результатов анализа контролировали с помощью группы СО

Группа СО состоит из M образцов образцов, адекватных по физико-химическим свойствам пробам контролируемого объекта.

Если выборка M ограниченная ($M < 5$), то лучше для каждого СО использовать статистическую обработку результатов контрольных анализов, изложенную в подп. 8.6.2.2.

Если окажется значимой систематическая составляющая погрешности d_c , то отклонения d_c , полученные для разных СО, следует критически оценить, обращая внимание на их абсолютную (относительную) величину и знак.

Если $M \geq 5$, результаты анализа контрольной процедуры лучше статистически обрабатывать с помощью приема, описанного в подп. 8.6.2.1. При этом каждый результат анализа СО рассматривать как самостоятельный не только при альтернативном варианте контроля, но и при количественном, расположив их (см. табл. 7.11) в порядке получения во времени. Отличие расчетов состоит в следующем:

— вместо результата анализа (y_m), полученного с помощью МВИ сравнения, используют аттестованное значение ($C_{атм}$) рассматриваемого компонента СО;

— при проведении дисперсионного анализа вместо дисперсии ($S_{\text{вплс}}^2$) внутрилабораторной прецизионности методики сравнения используют усредненное значение дисперсии ($S_{\Delta 0}^2$) аттестации, рассчитанное по формуле:

$$S_{\Delta 0}^2 = \frac{\sum_{m=1}^M \Delta_{0m}^2}{3M}, \quad (8.21)$$

где M — число СО, использованных при контроле точности результатов анализа; Δ_{0m} — погрешность аттестованного содержания компонента в m -ом СО.

Если значения $C_{\text{ат}}$ в группе СО, использованных при контроле точности результатов анализа, изменяются в широких пределах, то целесообразно перейти к относительному отклонению $\delta_{im} = (x_{im} - C_{\text{ат}m})/C_{\text{ат}m}$ при расчете t -критерия (выявление ДПСП) и проведении дисперсионного анализа (выявление ДССП). В этом случае дисперсия аттестации $S_{\delta 0}^2$ рассчитывается по формуле:

$$S_{\delta 0}^2 = \frac{\sum_{m=1}^M \left(\frac{\Delta_{0m}}{C_{\text{ат}m}} \right)^2}{3M}. \quad (8.21, \text{ а})$$

Остальные изменения при расчетах по формулам (7.3)—(7.5), (7.19) и (7.20) аналогичны тем, что указаны в подп. 8.6.2.1.

8.6.2.4. Точность результатов анализа контролировали методом добавок

Добавку определяемого компонента вводили в рядовую пробу контролируемого объекта. Количественный вариант статистического контроля выполняется в следующем порядке.

Из журнала контроля точности выписывают значения $K_{\text{км}}$, вычисленные по формуле (8.9), но с учетом знака, и рассчитывается их среднее значение:

$$\bar{K}_k = \left(\sum_{m=1}^M K_{\text{км}} \right) / M, \quad (8.22)$$

где M — число проб, используемых для контроля точности за период времени T .

При отсутствии ДПСП в результатах контроля $K_{\text{км}}$ и при $M \rightarrow \infty$ значение $\bar{K}_k \rightarrow 0$. По t -критерию оценивают значимость отличия от нуля величины \bar{K}_k :

$$t = \frac{|\bar{K}_k| \sqrt{M}}{S_k}, \quad (8.23)$$

где S_K — стандартное отклонение, характеризующее вариации результатов контрольной процедуры $K_{км}$ вокруг среднего значения \bar{K}_K , равное

$$S_K = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M K_{км}^2 - \frac{\left(\sum_{m=1}^M K_{км}\right)^2}{M}}{M-1}}. \quad (8.24)$$

Значение t сравнивают с табличным $t(\alpha, f = M - 1)$. При $t > t(\alpha, f)$ принимают, что результаты контроля содержат ДПСП, равную \bar{K}_K , но ее величина обусловлена некорректным проведением эксперимента по контролю точности методом добавок, например, введением добавки $C_{дм}$ с использованием некачественного стандартного образца: в этом случае источник погрешности действует только на пробу с добавкой. Если источник ДПСП действует на рабочую пробу и пробу с добавкой, выявить наличие ДПСП в результатах анализа методом добавок невозможно.

Все результаты контроля, полученные за период T , корректируются:

$$K'_{км} = K_{км} - \bar{K}_K$$

при $m = 1, 2, \dots, M$.

Если $t < t(\alpha, f)$, принимают, что ДПСП в результатах контроля $K_{км}$ незначима, и требуется количественно оценить ДССП с помощью дисперсионного анализа. Дисперсия $S_{K\Sigma}^2$, характеризующая вариации $K_{км}$ (или при $t > t(\alpha, f)$ откорректированных значений $K'_{км}$), равная

$$S_{K\Sigma}^2 = \left(\sum_{m=1}^M K_{км}^2 \right) / M, \quad (8.25)$$

включает следующие компоненты:

$$S_{K\Sigma}^2 = S_{мк}^2 + (0,5K_1)^2, \quad (8.26)$$

где $S_{мк}^2$ — дисперсия, характеризующая ДССП в результатах анализа проб с помощью контролируемой МВИ; $(0,5K_1)^2$ — оценка дисперсии, зависящей от прецизионности результатов анализа рабочей пробы и пробы с добавкой аналита. При этом, если обе пробы анализируются подряд, то при расчете норматива контроля K_1 по формуле (8.10) следует использовать оценки повторяемости σ_r ; а если эти пробы анализируются через большой промежуток времени или разными операторами, то — оценки внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{Rл}$.

По F -критерию проверяем однородность дисперсий $S_{\text{КС}}^2$ и $0,25K_1^2$. Если $F = S_{\text{КС}}^2 / 0,25K_1^2 > F(\alpha, f_1 = M; f_2 = \infty)$, то из формулы (8.26) определяем оценку $S_{\text{МК}}$.

Для выяснения причин значимости $S_{\text{МК}}$ необходимо критически рассмотреть результаты контроля внутрилабораторной прецизионности за период времени T . Если $\alpha_{\text{ВП}} \leq 10\%$, то величина $S_{\text{МК}}$ является оценкой ДССП. При $\alpha_{\text{ВП}} > 10\%$ по формуле (8.16) оценивают новое значение $S_{\text{ВПТ}}^2$, и по F -критерию сравнивают дисперсии $S_{\text{МК}}^2$ и $S_{\text{ВПТ}}^2$. Может оказаться, что величина $S_{\text{МК}}^2$ обусловлена возрастанием случайной и систематической составляющих погрешности.

При $F < F(\alpha, f_1 = M; f_2 = \infty)$ следует выяснить причины противоречивости результатов (установлено, что $\alpha_T > 10\%$); возможно, необходимо расширить выборку контрольных проб (M мало), т. е. увеличить временной период T .

Если концентрация определяемого компонента в контрольных пробах изменяется более, чем в два раза, то целесообразно перейти к относительному отклонению, т. е. в качестве переменной в формулах (8.22)—(8.26) использовать величину $K_{\text{кт}}/C_{\text{дт}}$, где $C_{\text{дт}}$ — добавка определяемого компонента в m -ю пробу.

При контроле точности результатов методом добавок с разбавлением все расчеты ведутся по изложенному выше алгоритму с той разницей, что вместо норматива контроля K_1 используется норматив контроля K_2 , установленный по формуле (8.12).

Задачи для самостоятельного решения

Задача 8.1. Для методики атомно-абсорбционного определения магния в электролитах производства алюминия вычислить пределы повторяемости в абсолютных r_2, r_4 и относительных r'_2, r'_4 единицах, воспользовавшись данными задачи 6.1.

Задача 8.2. В лаборатории горно-обогачительного комбината (ГОК) для оперативного контроля процедуры анализа применяли стандартные образцы предприятия (СОПы). Работы по оперативному контролю прецизионности и точности результатов РФА медно-молибденовой руды выполняли два лаборанта, каждый из которых в условиях повторяемости трижды независимо проанализировал СОП руды, что соответствовало требованиям методики РФА, т. е. $n = n_1 = n_2 = 3$. Ниже приведены результаты параллельных определений молибдена каждым лаборантом, аттестованное содержание Mo ($C_{\text{ат}}$) в СОПе, показатели повторяемости (V_r) и внутрилабораторной прецизионности ($V_{\text{рл}}$) методики РФА, а также требования к точности результатов определения Mo , принятые на предприятии.

Результаты РФА, мг/кг		$C_{ат}$, мг/кг	Показатели прецизионности, %		Требования к точности КХА, $\pm\delta$, %
1 лаборант	2 лаборант		V_r	V_{RL}	
191	202	210 ± 10	5,7	9,5	± 20
202	244				
195	214				

Вычислить нормативы контроля и результаты контрольной процедуры для МХ повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности. Сделать выводы о соответствии или несоответствии выполненной процедуры анализа установленным требованиям.

Задача 8.3. Для контроля стабильности показателей прецизионности и точности методик КХА в центральной лаборатории ГОКа использовали контрольные карты Шухарта. При рентгенофлуоресцентном определении меди в хвостах флотации каждую пробу анализировали три раза ($n = 3$) в условиях повторяемости. Показатель повторяемости методики РФА, выраженный в абсолютных единицах, составил $\sigma_r = 0,0012$ мас. %. В табл. 8.9 приведены максимальные и минимальные результаты единичных определений меди в 24 пробах хвостов. Построить контрольную карту Шухарта для контроля МХ повторяемости и интерпретировать полученные результаты.

Таблица 8.9

Данные контроля стабильности МХ повторяемости

№ пробы	Результаты единичных анализов, мас. %		№ пробы	Результаты единичных анализов, мас. %	
	x_{max}	x_{min}		x_{max}	x_{min}
1	0,095	0,094	13	0,124	0,120
2	0,097	0,095	14	0,120	0,116
3	0,092	0,092	15	0,122	0,117
4	0,096	0,092	16	0,126	0,122
5	0,091	0,088	17	0,124	0,123
6	0,093	0,089	18	0,118	0,116
7	0,112	0,112	19	0,075	0,074
8	0,112	0,110	20	0,073	0,071
9	0,107	0,106	21	0,079	0,077
10	0,107	0,107	22	0,083	0,081
11	0,102	0,101	23	0,073	0,072
12	0,103	0,101	24	0,077	0,076

Стабильность показателя точности контролировали с помощью СОПа хвостов флотации. В табл. 8.10 приведены результаты рентгенофлуоресцентного определения меди в СОПе, там же указаны аттестованное содержание ($C_{ат}$) меди в СОПе и установленные на предприятии требования к точности результатов ($V_{доп}$) определения меди в хвостах флотации. Построить карту Шухарта для контроля точности и интерпретировать полученные результаты.

Таблица 8.10

Данные контроля стабильности МХ точности при определении меди в СОПе хвостов флотации

Номер результата контроля	Результат РФА СОПа, мас. %	Номер результата контроля	Результат РФА СОПа, мас. %	Номер результата контроля	Результат РФА СОПа, мас. %
1	0,099	9	0,095	17	0,100
2	0,098	10	0,093	18	0,105
3	0,101	11	0,099	19	0,104
4	0,099	12	0,100	20	0,099
5	0,096	13	0,111	21	0,097
6	0,096	14	0,113	22	0,098
7	0,098	15	0,109	23	0,101
8	0,097	16	0,102	24	0,102

Примечание: $C_{ат} = 0,098$ мас. %; $V_{доп} = 10$ % отн.

Задача 8.4. Используя данные задачи 8.3 (табл. 8.10) построить карту кумулятивных сумм для контроля стабильности показателя точности и интерпретировать полученные результаты.

Вопросы и задания к теме 8

1. Перечислите причины, вызывающие изменение значений МХ методик анализа.
2. Перечислите виды контроля качества аналитической лаборатории.
3. Какие действия выполняются при оперативном контроле повторяемости результатов единичных измерений?
4. Как организуется контроль МХ внутрилабораторной прецизионности?
5. Как оценивается норматив контроля внутрилабораторной прецизионности при сравнении \bar{x}_1 и \bar{x}_2 , \bar{x}_1 и \bar{x}_2 , \bar{x}_1 и \bar{x}_2 ?
6. В каких ситуациях следует выполнять оперативный контроль показателя точности (ОКПТ)?
7. Какие методы рекомендуют НД для ОКПТ?
8. Сопоставьте методы ОКПТ.
9. Каковы принципы построения карты Шухарта в абсолютных и относительных единицах для контроля прецизионности?

10. Как рассчитываются границы регулирования в абсолютных и относительных единицах при контроле стабильности МХ точности с помощью карты Шухарта?

11. Опишите построение карты кумулятивных сумм и условия работы при ее использовании.

12. На основе какой информации определяется число контрольных процедур при контроле качества работы лаборатории?

13. Как проводится статистический контроль качества работы аналитической лаборатории?

14. В чем состоит отличие вариантов альтернативного контроля от количественного?

15. Перечислите последовательность операций количественного варианта контроля качества работы лаборатории, если контроль выполняли с помощью метода с использованием методики сравнения. Какие статистические приемы обработки результатов ОКПТ используются при оценивании ДПСР и ДССР?

Тема 9

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА И ПОДГОТОВКА ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ К ИХ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

9.1. Классификация стандартных образцов

Стандартный образец (СО) состава вещества (материала) — образец с установленными значениями величин, характеризующих содержание определенных компонентов в веществе [74]. СО классифицируется по категориям, т. е. признакам, определяющим уровень его признания и область применения. Они делятся на международные, межгосударственные (МСО), государственные (ГСО), отраслевые (ОСО) и предприятия (СОП). *МСО* — образец, созданный в порядке сотрудничества в рамках СНГ, признанный в соответствии с правилами, установленными Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (далее — Межгосударственный совет), и применяемый в межгосударственных отношениях и во всех областях народного хозяйства стран, присоединившихся к его признанию [74, 75]. *Международный СО* — стандартный образец, разработанный в других государствах, кроме стран СНГ. *ГСО, национальный СО* — образец, признанный национальным органом по стандартизации, метрологии и сертификации (орган по метрологии), применяемый во всех областях народного хозяйства страны, включая сферы распространения государственного метрологического контроля и надзора. *ОСО* — стандартный образец, утвержденный органом, наделенным соответствующими полномочиями от государственного органа управления или от объединения юридических лиц, применяемый на предприятиях и в организациях отрасли или объединения юридических лиц, утвердивших СО. *СОП* — образец, утвержденный руководителем предприятия (организации) и применяемый в соответствии с требованиями нормативных документов предприятия (организации), утвердившего СО.

МСО и ГСО имеют одинаковую степень признания. Но международные СО можно применять для решения государственных задач только при получении специального разрешения от государственных метрологических органов.

В зависимости от решаемых задач СО можно рассматривать как сложную систему, которая наделена следующими характеристиками. **Экземпляр СО** — отдельная упаковка в таре материала СО, в которую он расфасован, или изделие в индивидуальной упаковке, поставляемые потребителю вместе с паспортом экземпляра СО, оформленные этикеткой или имеющие маркировку. **Комплект СО** — СО в виде совокупности нескольких (более 2) экземпляров, поставляемых и применяемых совместно, имеющих разные аттестованные значения одной и той же величины, упорядоченные в пределах определенного диапазона ее значений, поставляемых потребителю вместе с паспортом комплекта СО. Его, как правило, применяют для градуировки приборов и построения градуировочных функций. **Тип СО** — совокупность экземпляров (комплектов) стандартного образца одного и того же назначения, изготавливаемых из одного и того же вида (марки) вещества (материала), по одной и той же технической документации, устанавливающей технические требования к СО, технологию их изготовления и методику аттестации. Например, для анализа сталей используется несколько комплектов ГСО ЛРГ, УГ и т. д. **Набор СО** — совокупность нескольких экземпляров СО разных типов, скомплектованных с учетом удобства их применения для выполнения конкретных метрологических работ и поставляемых потребителям в одном или нескольких вариантах комплектации. Например, для решения задач экологического контроля создается набор СО, в который включены СО почв, донных отложений, растительных и животных тканей и т. д.

9.2. Этапы разработки СО

Разработка СО включает следующие этапы:

- а) разработка технического задания на СО, включающего проект программы и (или) методики аттестации;
- б) проведение исследований и экспериментальных работ по изготовлению СО;
- в) установление метрологических характеристик СО в соответствии с программой и методикой аттестации;
- г) разработка технической и нормативной документации на СО, оформление отчета о разработке СО;
- д) проверка технической документации на тип СО и метрологическая экспертиза документации на СО;
- е) утверждение СО, его регистрация.

Отдельные из перечисленных этапов работ, за исключением этапов по подпунктам а, б, е, допускается совмещать либо дополнять другими работами с учетом специфики конкретной разработки.

9.3. Техническое задание на разработку СО

Техническое задание на разработку СО составляет и утверждает организация-разработчик с учетом требований нормативных документов [74, 76] и согласуется с организацией-заказчиком. ТЗ включает ряд разделов: первый из них — наименование и область применения; обоснование необходимости создания СО; назначение, где указываются методы анализа, для которых может применяться создаваемый СО. Основным разделом ТЗ является раздел «Технические требования», в котором указываются нормируемые метрологические характеристики (их наименование, если выпускается комплект, указываются интервалы значений аттестуемых характеристик), характеристика погрешности аттестуемого значения СО. В этом же разделе указываются требования к исходному материалу: носитель свойств (основной компонент), размер, форма, дисперсность, однородность материала и т. д., срок годности СО. Важными являются программа и методика аттестации СО.

В ТЗ формулируют требования к упаковке, маркировке, наносимой на тару и на экземпляры СО.

9.4. Подготовка материала СО

Программа работ, связанных с подготовкой материала создаваемого СО, выбор способа (приемов) определения его МХ устанавливает организация-разработчик СО с учетом требований ТЗ. Часто материал создаваемого СО помогает отбирать заказчик, но остальные этапы выполняет разработчик.

Порошковые СО при подготовке дробятся (если в этом есть необходимость), измельчаются в несколько приемов, чтобы достичь требуемой дисперсности.

Измельчив материал до требуемого размера частиц, его тщательно усредняют. Для этого используются специальные смесители, если масса материала невелика (менее 10 кг), а при больших его количествах — специальные столы. Последние имеют вращающуюся столешницу, над которой закреплены трясущиеся сита. Эта операция повторяется k раз. Число k устанавливает разработчик с учетом степени неоднородности отобранного материала.

Для оценивания однородности материала после последнего просеивания (или по истечении времени перемешивания в смесителе) из разных его мест однократным зачерпыванием отбирают

N больших проб ($N \approx 40$), которые помещают в большие пакеты и нумеруют. Эксперимент вначале проводят примерно с половиной отобранных проб ($m \approx 0,5N$). Чтобы гарантировать однородность материала, помещенного в большой пакет, его перемешивают, чаще вручную, в ступке таким образом, чтобы не изменялся размер частиц.

Материал каждого большого пакета делят на n частей, помещая каждую часть в малый пакет, и получают mn подпроб. Малые пакеты шифруют и отдают на анализ для определения содержания (или аналитического сигнала) элемента (элементов), который в исходном материале, согласно априорной информации или предварительно поставленным опытам, распределен менее равномерно.

Эксперимент планируют и полученные данные обрабатывают по схеме однофакторного дисперсионного анализа (см. подп. 3.4.1): расхождение между результатами измерения подпроб, принадлежащих одной большой пробе, зависит от техники эксперимента ($S_{тэ}$), а расхождение между средними результатами, полученными для больших проб, будет зависеть от $S_{тэ}$ и однородности ($S_{но}$) распределения исследуемого элемента в материале создаваемого СО.

Если $S_{но}$ окажется значимой, то ее величину сравнивают с оценкой $S_{доп}$, характеризующей требуемую погрешность аттестации данного компонента, заложенной в ТЗ: при $S_{но} < 0,3S_{доп}$ материал готов к проведению аттестации; в противном случае материал СО следует дополнительно усреднять. Если при статистической обработке результатов измерений по схеме дисперсионного анализа при выявлении $S_{но}$ получили сомнительный случай

$$F(0,05, f_2, f_1) < F = S_2^2 / S_1^2 < F(0,01, f_2, f_1),$$

то проводят такой же эксперимент с оставшейся партией ($N - m$) больших проб, и его результаты обрабатывают отдельно, чтобы исключить временную погрешность. Выборочные дисперсии S_1^2 и S_2^2 , полученные в первом и втором экспериментах, усредняют с учетом статистического веса каждой дисперсии: \bar{S}_1^2 и \bar{S}_2^2 . Затем оценивают однородность усредненных дисперсий $F = \bar{S}_2^2 / \bar{S}_1^2$.

Рассмотрим вопрос о выборе числа n . Его значение зависит от $S_{тэ}$: при $S_{тэ} < 0,3S_{доп}$ можно ограничиться минимальным значением $n = 2$ при $m = 15 \div 20$. В противном случае следует увеличивать число n . Однако брать $n > 4$ нецелесообразно: лучше увеличить m . Если $S_{тэ}$ значимо больше $S_{доп}$, то целесообразно изыскать возможность использования другого метода анализа проб, отобранных для оценки однородности материала, который имел бы лучшую воспроизводимость измерения аналитического сигнала (или содержания).

После подготовки порошкового материала СО следует установить его гранулометрический состав и, зная концентрацию (C_α)

и состав фаз, которые несут аттестуемые компоненты А, рассчитать минимальную массу P аналитической навески, задавшись определенным значением коэффициента вариации $V_{\text{он}}$, характеризующим остаточную неоднородность материала СО [77]. Значение $V_{\text{он}}$ обусловлено статистической природой распределения частиц в порошковом материале. Чтобы понять сущность $V_{\text{он}}$, приведем формулу для расчета $V_{\text{он}}$ в случае идеальной модели: порошок монодисперсный (размер частиц D) состоит из двух фаз ($\alpha + \beta$) [40]:

$$V_{\text{он}} = 100 \sqrt{\frac{D^3}{P} \cdot \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\bar{\rho}} \cdot \frac{(1 - C_\alpha)}{C_\alpha}} \%, \quad (9.1)$$

где P — масса материала образца, участвующая в образовании аналитического сигнала; ρ_α , ρ_β , $\bar{\rho}$ — удельная плотность частиц α , β и их смеси соответственно; C_α — содержание в СО (в частях) фазы, несущей определяемый компонент А.

Формула (9.1) позволяет рассчитать массу P , приняв $V_{\text{он}} < 0,3V_{\text{доп}}$. Значение P указывается при рассылке проб для проведения аттестационных анализов и в паспорте на разрабатываемый СО.

При создании СО сплавов на различной основе подготовка начинается с разработки технологии выплавки материала образца, а затем проверяется однородность экземпляров СО. При этом прежде всего оценивается однородность отливок по высоте, чтобы выбрать место их разреза, а уже потом оценивается расхождение между экземплярами создаваемого СО.

Последнее исследование однородности проводится аналогично тому, как это оценивалось при изучении порошковых материалов, т. е. с помощью планирования эксперимента по схеме дисперсионного анализа. Значение дисперсии $(S_{\text{тэ}})^2$ рассчитывают по измерениям содержания (или аналитического сигнала), полученным для одного экземпляра СО, а расхождение между измерениями разных экземпляров создаваемого СО будет зависеть от их однородности ($S_{\text{нр}}^2$). Для изучения однородности распределения компонентов в отливке по высоте определенный план рекомендовать трудно, так как он зависит от типа неоднородности и формы отливки, но, вероятнее всего, в этом случае следует сравнивать по t -критерию результаты измерения, выполненные для частей материала, отобранных на разных высотах отливки сплава.

9.5. Метрологическая аттестация СО

Главная цель при создании СО заключается в определении аттестуемых характеристик, которые перечисляются в ТЗ. **Аттестуемая характеристика стандартного образца** — величина (или зависимость двух величин), характеризующая состав или свойства

вещества (материала) СО, значения которой подлежат установлению при аттестации СО. Большинство СО имеют несколько аттестуемых характеристик.

Аттестованное значение стандартного образца — значение аттестуемой характеристики СО, установленное при его аттестации и приводимое в паспорте и других документах на СО с указанием его погрешности. **Погрешность** (Δ_0) аттестованного значения СО — отклонение аттестованного значения от истинного значения аттестуемой характеристики экземпляра СО, а также любой его части, используемой при применении согласно назначению. Точечная оценка погрешности ($S_{\text{нo}}$) от неоднородности материала СО включается в качестве составляющей в погрешность Δ_0 аттестованного значения.

Метрологическая аттестация стандартного образца — исследование СО, имеющее целью определение значений метрологических характеристик стандартного образца в соответствии с программой и (или) методикой аттестации с последующим включением полученных результатов в паспорт СО. При этом исследованию может подвергаться либо каждый экземпляр СО, либо представительная выборка (проба) исходного материала партии СО, оценки свойств или состава которой приписывают всем экземплярам партии СО.

Аттестация СО бывает первичная и повторная. **Первичная метрологическая аттестация** — аттестация СО, проводимая для целей утверждения типа в соответствии с программой и (или) методикой аттестации, входящих в состав технической документации на тип СО. **Программа аттестации СО** — раздел технической документации на разработку СО, устанавливающий объем, виды и последовательность выполнения работ по аттестации СО, место и сроки их проведения, форму представления отчетных данных.

Метрологическая аттестация стандартных образцов повторных выпусков — аттестация, которой подвергаются повторные партии СО утвержденных типов, выпускаемые как продукция единично повторяющегося или мелкосерийного производства, в целях оценки соответствия метрологических характеристик СО, установленным в технической документации на тип СО [77].

Для определения аттестованного значения СО и его погрешности используются две методики: *межлабораторная метрологическая аттестация СО* и *метрологическая аттестация СО по расчетно-экспериментальной процедуре*. Первая из них наиболее распространенная и представляет аттестацию СО, основанную на использовании результатов измерений, выполненных независимо в нескольких лабораториях с применением одного или нескольких методов измерений. При ее организации разработчик должен составить программу аттестации, в которой следует отразить:

- сроки выполнения работ, включая сроки рассылки проб и представления протоколов измерений;
- количество и перечень участвующих лабораторий, их число должно быть не менее 10;
- рекомендуемые методики измерений, необходимые сведения и методические указания для проведения измерений.

При рассылке проб разработчик сообщает лабораториям некоторые сведения из программы:

- характеристику материала СО;
- перечень аттестуемых компонентов и интервалы возможных значений их содержаний;
- рекомендуемые МВИ со ссылкой на соответствующие НД;
- величину представительной навески материала СО;
- форму протокола измерений и их сроки представления;
- указания по способу хранения проб и мерах безопасности при проведении измерений.

При проведении аттестационных анализов применяют наиболее точные методики, аттестованные в соответствии с НД и предназначенные для анализа материалов, аналогичных создаваемому СО. При этом целесообразно использовать различные физические и химические методы, чтобы исключить общие систематические погрешности. Пробы в количестве, достаточном для проведения измерений, должны поступать в лабораторию в упакованном виде и с наклеенной этикеткой. Если в лаборатории анализ проводится несколькими методами, то все они выполняются независимо, не допуская корректирования результатов, полученных разными методами.

Метрологическая аттестация СО по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления (аттестация по процедуре приготовления) — аттестация СО, основанная на использовании известных или специально исследованных характеристик и количественных соотношений исходных компонентов, применяемых для приготовления СО путем их смешивания, с получением расчетных значений метрологических характеристик СО. Такой способ определения метрологических характеристик применяется при создании синтетических СО. Для материалов, представляющих сырье и продукты производства, этот способ аттестации неприменим, но он является основным приемом при определении МХ аттестованных смесей.

9.6. Расчет аттестованного содержания СО и его погрешности

В НД [76] предложен алгоритм определения МХ создаваемого СО, который включает 2 варианта расчета: первый, когда сильные

отклонения от срединного значения отсутствуют; второй — когда качество измерений аттестуемого значения низкое. Чтобы установить вариант расчета, средние значения \bar{x}_i результатов анализа, полученных в разных лабораториях (N средних значений), располагают в ряд в порядке возрастания и устанавливают медиану (срединное значение) \tilde{x} ряда (см. тему 1, подп. 1.2.2). Затем вычисляют абсолютные отклонения (dQ_i) \bar{x}_i от \tilde{x} :

$$dQ_i = |\bar{x}_i - \tilde{x}| \quad (9.2)$$

и располагают их в ряд в порядке возрастания, исключив из рассмотрения нулевые значения $dQ_i = 0$. Определяют медиану ($MAD0$) этого ряда, которая используется для расчета критического значения C_k :

$$C_k = 3 \cdot MAD0. \quad (9.3)$$

С помощью величины C_k выбирают вариант расчета МХ.

Вариант 1. Если все значения $dQ_i < C_k$, то по всем N результатам анализа рассчитывают среднее арифметическое $\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{x}_i$, которое является оценкой математического ожидания аттестуемого значения содержания компонента в СО. Доверительный интервал $\Delta_{\bar{A}}$ найденного значения \bar{A} устанавливают с использованием t -критерия:

$$\Delta_{\bar{A}} = t(\alpha, f = N - 1) \cdot S_{\bar{A}} / \sqrt{N}, \quad (9.4)$$

где $S_{\bar{A}}$ — среднеквадратичное отклонение, вычисленное из N результатов анализа \bar{x}_i . В НД [76] величину $S_{\bar{A}}$ предлагают вычислять по приближенной формуле:

$$S_{\bar{A}} = 1,48 \cdot MAD1, \quad (9.5)$$

где $MAD1$ — медиана ранжированного ряда ненулевых отклонений $|\bar{x}_i - \bar{A}|$, хотя, вероятно, в этих условиях допустимо использование обычной формулы для расчета стандартного отклонения:

$$S_{\bar{A}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{x}_i - \bar{A})^2}{N - 1}}. \quad (9.6)$$

Вариант 2. Если $dQ_i \geq C_k$, то аттестованное значение \bar{A} СО вычисляют как средневзвешенное значение ряда из N средних результатов:

$$\bar{A}_B = \frac{1}{W} \cdot \sum_{i=1}^N \omega_i \bar{x}_i, \quad (9.7)$$

где $W = \sum_{i=1}^N \omega_i$. Весовой коэффициент ω_i результата анализа \bar{x}_i i -той лаборатории находят, используя нормированное отклонение U_i , которое вычисляют по формуле:

$$U_i = \frac{dQ_i}{5,2 \cdot MAD0}. \quad (9.8)$$

Если $U_i < 1$, то $\omega_i = (1 - U_i^2)^2$; если $U_i \geq 1$, то $\omega_i = 0$, т. е. результаты аттестационных анализов с большим отклонением от медианы ряда не учитывают при расчете аттестованного значения.

Для вычисления среднеквадратичного отклонения $S_{\bar{A}_B}$ результатов \bar{x}_i значения $|\bar{x}_i - \bar{A}_B|$ располагают в ряд в порядке их возрастания и определяют медиану этого ряда $MAD2$. В этом случае при построении ряда не используют результаты анализа, для которых $\omega_i = 0$. Значение $S_{\bar{A}_B}$ определяют из соотношения:

$$S_{\bar{A}_B} = 1,48 \cdot MAD2, \quad (9.9)$$

а характеристику погрешности межлабораторной аттестации оценивают по формуле:

$$\Delta_{\bar{A}} = B_{\chi} S_{\bar{A}_B}, \quad (9.10)$$

где $B_{\chi} = \frac{t(\alpha, f = k - 1)}{\sqrt{k}}$; k — число результатов анализа, по которым рассчитывали значение \bar{A}_B .

Погрешность аттестованного значения Δ_0 для обоих вариантов оценивания межлабораторной погрешности рассчитывается по формуле:

$$\Delta_0 = \sqrt{\Delta_{\bar{A}}^2 + 4S_{\text{но}}^2}, \quad (9.11)$$

где $S_{\text{но}}$ — среднеквадратичное отклонение погрешности неоднородности материала СО, если она выявилась при оценке однородности материала.

9.7. Оценивание характеристики стабильности материала СО

Стабильность СО — свойство материала СО, выражающееся в неизменности значений аттестованной характеристики СО во времени при соблюдении условий хранения и применения [77, 78]. Если происходят какие-либо изменения свойств материала, вызывающие изменения метрологических характеристик, то возни-

кают погрешности от нестабильности СО в течение срока годности экземпляра СО. Характеристикой этого свойства является *скользящий размах* — абсолютное значение разности результатов измерений в последовательных парах, упорядоченных по времени проведения измерений.

Исследования стабильности материала проводят при первичной аттестации СО и для оценивания используют методики анализа, аттестованные в соответствии с требованиями [24, 78], для которых известны оценки (S) случайной погрешности, и она должна удовлетворять условию $S \leq 2\Delta_{\text{доп}}$, где $\Delta_{\text{доп}}$ — допустимое значение погрешности аттестованного значения СО, заданное в ТЗ на разработку СО.

Продолжительность времени (τ) исследования стабильности должна быть более половины предполагаемого срока годности экземпляра СО. Для определения характеристики погрешности от нестабильности за период ее исследования получают N (текущий индекс n) измерений аттестуемой характеристики x_n через одинаковые промежутки времени, равные τ/N . Число N зависит от оценки случайной составляющей погрешности методики анализа, используемой для этих целей. В НД [78] даны таблицы для определения минимального числа N в зависимости от соотношения $S/\Delta_{\text{доп}}$ (табл. 14 Приложения).

Требования длительного срока исследования стабильности создаваемого образца вынуждают разработчиков начинать этот эксперимент сразу, как только подготовлен материал создаваемого СО, но и в этом случае (примерно 2,5 года) период исследования стабильности существенно увеличит время разработки СО, поэтому не случайно метрологи-разработчики СО предлагают различные искусственные приемы «старения» материала СО, которые рассматриваются в работе [77].

Другим показателем стабильности материала создаваемого СО является разность

$$d_n = x_n - x_1, \quad (9.12)$$

где x_n — результат измерения аттестуемой характеристики СО в n -й момент времени; x_1 — первый результат в выборке данных, полученных в течение времени (τ) исследования стабильности СО.

Значения d_n лучше представлять с помощью контрольной карты Шухарта, рекомендуемой для контроля точности результатов анализа (п. 8.4.2). Границы регулирования $K_{\text{пр}}$, $K_{\text{д}}$ рассчитывают с использованием случайной погрешности $\Delta = 2S$ методики, применяемой для исследования стабильности материала СО. Чтобы снизить погрешность расчета величины d_n по формуле (9.12), целесообразно значение \bar{x}_1 установить с большей точностью, чем остальные \bar{x}_n , так как величина \bar{x}_1 применяется при определении каждого зна-

чения d_n . Для этого при определении \bar{x}_1 число единичных измерений L_1 должно быть таким, чтобы вкладом случайной погрешности результата анализа \bar{x}_1 в погрешность расчета d_n можно было бы пренебречь. Такой подход позволяет при расчете границ регулирования карты Шухарта использовать значение Δ , а не $\sqrt{2}\Delta$, как это следует из закона накопления погрешностей.

Если в процессе проведения исследований стабильности материала значение d_n выйдет за пределы верхней (или нижней) границы предупреждения $K_{пр}$ или, тем более, K_d , то целесообразно этот результат подтвердить тремя новыми, подряд проведенными измерениями величины \bar{x}_n , чтобы убедиться, что это не случайное отклонение, а оно связано с изменением свойств исследуемого материала СО. Все четыре (вышедшее за границу регулирования и три новых измерения) результата определения d_n должны быть нанесены на контрольную карту против n -го момента времени, указанного по оси абсцисс.

На контрольную карту целесообразно нанести границы регулирования, рассчитанные соответственно для погрешности $\Delta' = \pm(1/3)\Delta_{доп}$, которые будут показывать допустимые пределы изменения свойств материала образца. Если по истечении времени τ контроля стабильности материала СО точки контроля не будут выходить за пределы этих границ, то его физико-химические свойства останутся в допустимых пределах, и срок годности экземпляра СО можно принять равным 2τ .

Если с помощью контрольной карты будет установлена значимая тенденция увеличения (или уменьшения) аттестуемой характеристики \bar{A} данного СО, то значение \bar{A} следует откорректировать на этот временной дрейф согласно методике, изложенной в НД [78].

Пример 9.1

Разработана технология изготовления СО состава атмосферных аэрозолей, собранных на фильтр [79]. Образец представляет диск диаметром 35 мм, вырезанный из тонкой органической пленки, в которой равномерно распределен тонкоизмельченный порошковый материал — носитель аттестуемых компонентов. Требуемая точность аттестации составляет 5 % (коэффициент вариации $V_{доп}$). Согласно разработанному алгоритму аттестации на основе расчетно-экспериментального метода [80] для каждого экземпляра СО устанавливают свои значения МХ.

Стабильность материала СО контролировали с помощью неdestructивной методики рентгенофлуоресцентного анализа, для которой были найдены оценки (коэффициент вариации $V_{вп}$) внутрилабораторной прецизионности, в частности, для результатов определения Fe значение $V_{вп} = 2,5$ %. При проведении эксперимента по контролю стабильности материала в четырех экземплярах СО, приготовленных с использованием порошков различного химического состава, периодически, с марта 2002 г. по сентябрь 2007 г., определяли содержание металлов и наносили резуль-

таты контроля d_n на карту Шухарта. Используемые для контроля стабильности экземпляры СО хранили в эксикаторе.

В качестве примера рассмотрим контроль содержания Fe в одном из этих СО (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Результаты контроля содержания Fe в СО

№ контрольной процедуры	Содержание Fe, мкг				$d_n = x_n - x_1$			
	x_n	x'_n	x''_n	x'''_n	d_n	d'_n	d''_n	d'''_n
2002 г.								
1	63,9	—	—	—	0,0	—	—	—
2004 г.								
25	62,9	—	—	—	-1,0	—	—	—
26	64,7	—	—	—	0,8	—	—	—
27	62,7	—	—	—	-1,2	—	—	—
28	69,1	64,0	62,1	64,5	5,2	0,1	-1,8	0,6
29	64,8	—	—	—	0,9	—	—	—
2007 г.								
60	65,1	—	—	—	1,2	—	—	—
61	62,3	—	—	—	-1,6	—	—	—
62	63,5	—	—	—	-0,4	—	—	—
63	61,6	—	—	—	-2,3	—	—	—
64	62,0	—	—	—	-1,9	—	—	—
65	60,2	61,0	62,3	59,6	-3,7	-2,9	-1,6	-4,3
66	60,4	—	—	—	-3,5	—	—	—

Ориентировочно установленное содержание Fe в нем равно 64 мкг; рассчитанные с его помощью границы регулирования составили:

- средняя линия $K_{cp} = 0$;
- граница предупреждения $K_{пр} = \pm \Delta = \pm 2 \cdot 64 \cdot 2,5 \cdot 0,01 = \pm 3,2$ мкг;
- граница действия $K_d = \pm 1,5 \cdot 3,2 = \pm 4,8$ мкг;
- граница дополнительная $K_{доп} = \pm 0,33 \cdot 64 \cdot V_{доп} \cdot 0,01 = \pm 0,33 \times 64 \cdot 5 \cdot 0,01 = \pm 1,06 \approx 1,1$ мкг.

В начале контроля (получение результата x_1) экземпляр СО в условиях внутрилабораторной прецизионности проанализировали 15 раз ($L = 15$). В последующем находили один результат измерения x_n из двух параллельных определений. Поэтому коэффициент вариации, характеризующий погрешность определения d_n , можно принять равным $V_{ВП} = 2,5$ %.

На рис. 9.1 представлены два фрагмента карты Шухарта, полученные при контроле содержания Fe в 2004 г. (фрагмент I) и 2007 г. (фрагмент II). В табл. 9.1 приведены результаты анализа, наносимые на карту.

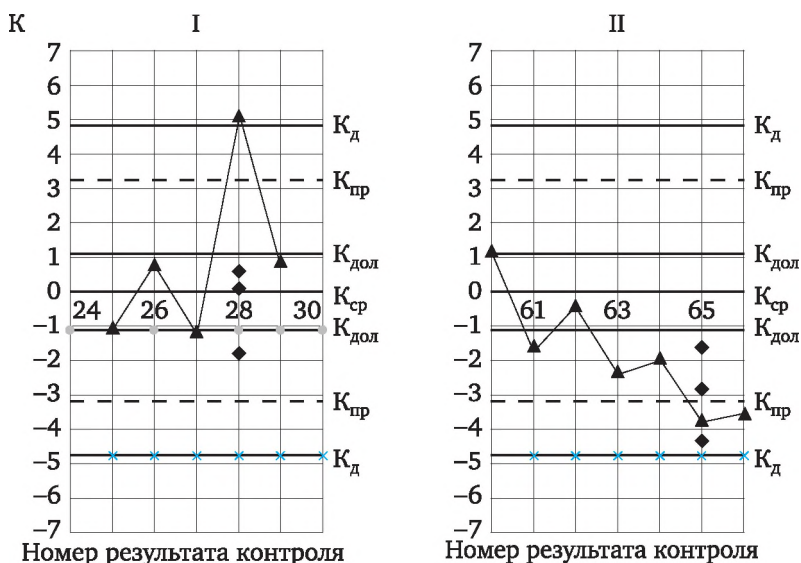


Рис. 9.1. Контроль стабильности материала СО с помощью карты Шухарта

Как видно из фрагмента I, результат контроля № 28 превысил границу действия. Полученные три новые измерения, выполненные подряд, показали случайный характер этого превышения. Иное имеет место в данных контроля в 2007 г. (фрагмент II): результаты анализа занижены по сравнению со значением x_1 ; полученные три новых значения x_d для проверки результата № 65 показали, что отклонение не случайно и связано с ухудшением качества поверхности образца, обусловленного разрушением органического вещества под действием рентгеновского излучения.

Представленный пример наглядно демонстрирует эффективность использования карт Шухарта при изучении стабильности материала СО [81].

9.8. Разработка технической и нормативной документации на СО. Оформление отчета о разработке СО

Разработку технической документации при создании СО проводят с учетом требований ТЗ и национальных НД на разработку конструкторской и технологической документации. Если предполагается постановка СО на серийное производство, то разрабатываются также технические условия (ТУ). В состав разрабатываемых технических документов на тип ГСО входят проекты описания типа ГСО, паспорт ГСО и этикетки. В НД [74] в приложении приведены формы перечисленных документов. В описании типа ГСО указывается наименование ГСО и обозначение (индекс), его регистрационный

номер (указывается после утверждения), дата утверждения ТЗ и его шифр, назначение и область применения, описание экземпляра СО, количество экземпляров в комплекте, нормированные метрологические характеристики, срок годности. В Приложении НД [74] дана форма паспорта и инструкция по применению ГСО. Там же указано, какая информация должна быть приведена в этикетке на упаковке экземпляра СО.

В отчете о разработке СО приводятся все результаты исследований, начиная с условий отбора материала СО, все этапы его подготовки: дробление, измельчение, исследование однородности материала, изучение фазового состава и расчет минимальной аналитической навески, результаты по изучению стабильности материала СО.

Для монолитных образцов рассматривается технология выплавки (ТУ) и оценка их однородности.

Приводятся сопроводительные документы для рассылки проб на проведение аттестационных анализов, результаты этих анализов и приемы статистической обработки их с целью установления МХ разрабатываемого СО. Эта информация излагается очень подробно с пояснением причин исключения каждого результата аттестационного анализа.

9.9. Утверждение, регистрация и выпуск СО

На проверку и метрологическую экспертизу (МЭ) организация-разработчик СО представляет следующие документы:

- ТЗ на разработку СО;
- научно-технический отчет, содержащий сведения о результатах работ по всем пунктам ТЗ;
- проект технической документации, предусмотренной ТЗ;
- копии или реквизиты документов, подтверждающих поверку средств измерений и (или) аттестацию МВИ, использованных для определения аттестованных значений;
- три экземпляра проектов описания типа ГСО, паспорта на него и этикетки по форме приложений НД [74];
- один экземпляр СО и (или) его фотографию при согласовании с организацией, проводящей экспертизу; эксперт в процессе проверки и МЭ имеет право запросить дополнительные материалы и документы.

Для ОСО и СОП объем документов может быть изменен с учетом особенностей разработки СО.

Проверку технической документации на тип СО и метрологическую экспертизу документации на СО осуществляют:

- государственных СО — головной орган Государственной службы стандартных образцов (далее — ГССО), а также государ-

ственные научные метрологические центры, наделенные правом проведения этих работ в установленном порядке;

- отраслевых СО — отраслевые специализированные организации ГССО, аккредитованные в порядке, установленном национальным органом по метрологии;

- СО предприятий (юридических лиц) — метрологические службы этих юридических лиц, аккредитованные в порядке, установленном национальным органом по метрологии.

По результатам проверки и МЭ оформляется экспертное заключение. Положительное экспертное заключение является основанием для принятия решения об утверждении СО.

Решение о признании (утверждении) СО принимают:

- Межгосударственный совет — по признанию межгосударственных СО;

- национальный орган по метрологии — по утверждению государственных СО;

- компетентный орган, наделенный соответствующими полномочиями от Государственного органа управления или объединения юридических лиц, — по утверждению отраслевых СО;

- руководитель предприятия или его заместитель — по утверждению СО предприятий.

Утверждение ГСО осуществляет национальный орган по метрологии на основании материалов, представляемых ГССО или организацией, наделенной соответствующими полномочиями национальным органом по метрологии. Порядок рассмотрения материалов по разработке СО категорий ОСО и СОП и их утверждения устанавливают соответственно государственный орган управления или объединение юридических лиц, либо руководитель предприятия с учетом положений стандарта [74].

Утверждение типа ГСО должно удостоверяться оформлением сертификата, срок действия которого, как правило, составляет 5 лет и устанавливается при утверждении типа ГСО. Утверждение ОСО и СОП рекомендуется удостоверять выдачей сертификата об утверждении партии СО. Утвержденные СО подлежат внесению в реестр, который ведет орган, осуществляющий утверждение. ГСО, утверждаемые национальным органом по метрологии, вносят в Государственный реестр утвержденных типов ГСО (Госреестр ГСО).

При регистрации стандартным образцам присваивается регистрационный номер, состоящий из индекса, обозначающего категорию СО, регистрационного цифрового номера и двух последних цифр, обозначающих год утверждения, отделенных от номера с помощью тире.

Выпуск или продажа ГСО утвержденных типов организацией, не являющейся их разработчиком, а также выпуск ГСО в форме мелкосерийного производства может осуществляться на основе лицензии.

Каждый экземпляр или комплект СО, поставляемый потребителю, должен быть маркирован или снабжен этикеткой и паспортом.

9.10. Применение СО

Конкретный порядок применения СО должен быть изложен в инструкции по применению, прилагаемой к паспорту СО.

Область применения СО различных категорий распространяется:

- для межгосударственных СО — на все отрасли народного хозяйства стран СНГ, присоединившихся к признанию СО, если в процессе признания не были оговорены какие-либо ограничения;
- для государственных СО — на все отрасли народного хозяйства страны, утверждавшей тип ГСО, включая сферы, на которые распространяется государственный метрологический контроль и надзор;
- для отраслевых СО — на организации и предприятия, относящиеся к соответствующей отрасли, ведомству или объединению юридических лиц, утвердивших ОСО, за исключением видов работ, на которые распространяется государственный метрологический надзор и контроль. Применение ОСО и СОП за пределами деятельности отраслей или предприятий, их утвердивших, может быть допущено по решению заинтересованных в этом отраслей или предприятий, оформленному соответствующим распорядительным документом.

9.11. Создание аттестованных смесей

Общие положения. Аттестованная смесь (АС) — это смесь двух и более веществ, приготовленная по документированной методике, с установленными в результате аттестации по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления значениями величин, характеризующих состав смеси. АС готовят на месте применения в соответствии с методикой, регламентированной в утвержденной документации. АС может представлять собой механическую смесь твердых веществ, смесь газов, жидкий или твердый раствор, суспензию и т. п. Она выполняет функции СО [74], т. е. применяется для градуировки средств измерений (СИ), построения градуировочной функции МВИ КХА; для определения МХ; контроля точности результатов КХА.

АС допускается создавать в тех случаях, когда создание соответствующих СО затруднено из-за низкой стабильности состава материала или экономически не оправдано.

Метрологическими характеристиками АС являются аттестованное значение μ и его погрешность Δ_0 , которые устанавливают расчетным путем на стадии аттестации. Их значения фиксируются в документации на методику приготовления. Срок действия АС — это интервал времени, в течение которого при соблюдении заданных условий хранения гарантируется стабильность значений μ и Δ_0 .

Разработка АС осуществляется в соответствии с действующими на предприятии порядками проведения работ по метрологическому обеспечению средств измерений и МВИ КХА. При этом методики приготовления АС оформляются в виде приложения к программам испытания СИ или документации на МВИ в виде приложения к такому документу.

Если АС имеет различные функциональные назначения, то оформляется в виде отдельного документа, где описаны методика приготовления, порядок проведения метрологической экспертизы и утверждения АС. В процессе приготовления материала АС оценивается его однородность и стабильность.

Метрологическую экспертизу методики приготовления АС выполняет метрологическая служба этого предприятия. Каждая упаковка АС должна иметь этикетку, содержащую наименование, аттестованное значение и его погрешность, дату приготовления, срок действия смеси.

Требования к процедуре приготовления АС. АС могут быть приготовлены на основе СО, веществ особой чистоты, химических реактивов особой чистоты, технических продуктов известного состава путем их механического перемешивания.

Погрешность аттестованного значения АС: отклонение аттестованного значения АС от истинного значения аттестуемой характеристики экземпляра АС, а также любой его части (доли, навески), используемой для измерения. Отметим, что различные экземпляры АС, приготовленные по одной методике, могут иметь одинаковые (приписанные) или различающиеся в установленных пределах значения погрешности.

Порядок разработки АС. Разработка АС состоит из следующих этапов:

- разработка требований к составу АС и значениям МХ с учетом назначения АС;
- выбор СИ, вспомогательного оборудования, исходных веществ и материалов, необходимых для приготовления АС;
- разработка процедуры приготовления;
- оценивание неоднородности материала АС и подтверждение срока годности (при необходимости);
- методика аттестации АС (определение МХ);
- составление документа на методику приготовления АС, его экспертизу и утверждение.

Экспертизу методики приготовления АС проводят в порядке, установленном в отрасли или на предприятии. Если АС применяется в сферах распространения государственного метрологического контроля, то экспертизу проводят государственные метрологические службы.

Аттестация АС. Аттестационные значения АС устанавливают на основе значений содержания компонентов в исходных материалах смеси, значений масс объемов веществ, отбираемых в процессе приготовления АС, известных стехиометрических соотношений (если в процессе приготовления смеси происходит химическая реакция между исходными веществами) и других параметров, связанных с процедурой приготовления.

Погрешность АС характеризуют границами, в которых она находится с вероятностью 0,95. Границы погрешности указываются либо в единицах аттестованного значения или процентах от аттестованного значения.

$$\Delta_{АС} = \sqrt{\Delta_M^2 + \Delta_{П}^2 + 4\sigma_H^2}, \quad (9.13)$$

где Δ_M — погрешность от исходных материалов АС; $\Delta_{П}$ — погрешность процедуры приготовления АС; σ_H — характеристика неоднородности материала АС, выраженная через среднеквадратичное отклонение.

Применение АС. Каждый экземпляр АС, приготовленный по методике, регистрируется в журнале учета и обеспечивается этикеткой, на которой указывается наименование АС или условные обозначения АС, аттестуемая характеристика, аттестованное значение и погрешность, дата приготовления, срок годности АС.

Вопросы и задания к теме 9

1. Перечислите категории СО и назовите области их применения.
2. Что такое экземпляр СО, комплект СО, тип СО и набор СО?
3. Перечислите этапы разработки СО.
4. Какие разделы должны быть освещены в ТЗ на разработку СО?
5. Опишите план эксперимента по оцениванию однородности материала порошкового СО и монолитного СО.
6. Как оценивается минимальная навеска материала СО, которую указывают в паспорте СО?
7. Что понимают под аттестованными характеристиками СО?
8. Что такое метрологическая аттестация СО?
9. Какие пункты должны быть освещены в программе аттестации СО?
10. Какую информацию рекомендуют включать в сопроводительном письме при рассылке материала СО для проведения аттестационных анализов?
11. Чем отличаются между собой два варианта определения аттестованного содержания и его погрешности при использовании межлабораторной аттестации?

12. Что такое скользящий размах?
13. Какие требования предъявляются к методике анализа, используемой для оценки стабильности материала создаваемого СО?
14. Что включается в отчет о разработке СО?
15. Какие материалы посылаются в соответствующий орган на проверку и метрологическую экспертизу при аттестации СО?
16. При каких условиях вместо СО создаются аттестованные смеси?
17. Какие требования предъявляются к процедуре приготовления АС?
18. Перечислите этапы разработки АС.
19. Дайте определение метрологических характеристик АС.

Список литературы

1. *Нахимов, В. В.* Применение математической статистики при анализе вещества / В. В. Нахимов. — Москва : Физматиздат, 1960. — 430 с.
2. РМГ 29—2013. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. — Москва : Стандартинформ, 2014. — 56 с.
3. *Карпов, Ю. А.* Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. — 3-е изд. — Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2015. — Текст : электронный.
4. *Дёрффель, К.* Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. — Москва : Мир, 1994. — 268 с.
5. *Закс, Л.* Статистическое оценивание / Л. Закс. — Москва : Статистика, 1976. — 598 с.
6. *Чарыков, А. К.* Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. — Ленинград : Химия, 1984. — 168 с.
7. *Румшинский, Л. З.* Математическая обработка результатов эксперимента / Л. З. Румшинский. — Москва : Наука, 1971. — 192 с.
8. *Зайдель, А. Н.* Погрешности измерений физических величин / А. Н. Зайдель. — Ленинград : Наука, 1985. — 112 с.
9. *Каплан, Б. Я.* Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии / Б. Я. Каплан, Л. Н. Филимонов, И. А. Майоров. — Москва : Металлургия, 1989. — 200 с.
10. *Карпов, Ю. А.* Аналитический контроль в металлургическом производстве / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин, В. Д. Сальников. — Москва : ИКЦ «Академкнига», 2006. — 351 с.
11. ГОСТ Р 52361–2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. — Москва : Стандартинформ, 2005. — 16 с.
12. *Дворкин, В. И.* Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В. И. Дворкин. — Москва : Химия, 2001. — 263 с.
13. Систематические и случайные погрешности химического анализа / М. С. Черновьянц [и др.]. — Москва : ИКЦ «Академкнига», 2004. — 157 с.
14. *Вершинин, В. И.* Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента / В. И. Вершинин, Н. В. Перцев. — Омск : Изд-во ОмГУ, 2005. — 217 с.

15. Александров, Ю. И. Спорные вопросы современной метрологии в химическом анализе / Ю. И. Александров. — Санкт-Петербург, 2003. — 304 с.

16. Информатика. Базовый курс / под ред. С. В. Симоновича. — 3-е изд. — Санкт-Петербург : Питер, 2014. — 640 с

17. Горелова, Г. В. Теория вероятностей и математическая статистика в примерах и задачах с применением Excel / Г. В. Горелова, И. А. Кацко. — Ростов-на-Дону : Феникс, 2005. — 480 с.

18. ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 — 5725-6—2002. ГСИ Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. — Москва : Стандартинформ, 2009.

19. РМГ 61—2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — Москва : Стандартинформ, 2013. — 58 с.

20. РМГ 76—2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — Москва : Стандартинформ, 2015. — 110 с.

21. О техническом регулировании : Федер. закон от 15.12.02. № 184-ФЗ. — Москва, 2002.

22. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины: пер. с англ. и фр. / Всерос. науч.-исслед. ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева, Белорус. гос. ин-т метрологии. Изд. 2-е, испр. — Санкт-Петербург : НПО «Профессионал», 2010. — 82 с.

23. Kaiser, H. Report for analytical chemists (p 1.) // Anal. Chem. — 1970 — V. 42, N 2. — P. 24A—40A.

24. ГОСТ 8.563—2009. ГСИ. Методики (методы) измерений. — Москва : Стандартинформ, 2010. — 27 с.

25. ГОСТ 8.010—2013. ГСИ. Методики выполнения измерений. Основные положения. — Москва : Стандартинформ, 2014. — 29 с.

26. Терминология, обозначения, единицы и их применение в спектральном анализе: аналитическая пламенная и родственные непламенные методы // Журн. аналит. химии. — 1978. — Т. 33, № 5. — С. 1006—1035.

27. Карпов, Ю. А. Сертификация материалов и аккредитация лабораторий / Ю. А. Карпов, И. А. Майоров, Л. Н. Филимонов // Завод. лаборатория. — 2001. — Т. 67, № 2. — С. 52—64.

28. Кадис, Р. Л. Метрологический и статистический смысл понятия «точность» в химическом анализе. Точность, истинное значение и принятое опорное значение // Завод. лаборатория. — 2005. — Т. 71, № 12. — С. 53—59.

29. ГОСТ 8.009—84. ГСИ. Нормируемые метрологические характеристики средств измерений. — Москва : Изд-во стандартов, 1985. — 27 с.

30. Гончаров, А. А. Основы метрологии, стандартизации, сертификации и контроля качества / А. А. Гончаров, В. Д. Копылов. — Москва: Издат. центр «Академия», 2013. — 272 с.

31. МИ 2336—95. ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания. — Екатеринбург : УНИИМ, 1995. — 44 с.

32. МИ 2335—95. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — Екатеринбург : УНИИМ, 1995. — 46 с.

33. ГОСТ Р 50779.10—2000 (ИСО 3534.1—93). Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения. — Москва : Изд-во стандартов, 2001. — 41 с.

34. Кадис, Р. Л. Метрологический и статистический смысл понятия «точность» в химическом анализе. ИСО 5725, показатели точности и неопределенности измерений // Завод. лаборатория. — 2006. — Т. 72, № 2. — С. 53—60.

35. Смагунова, А. Н. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе / А. Н. Смагунова, В. А. Козлов. — Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1990. — 232 с.

36. Гмурман, В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В. Е. Гмурман. — Москва : Высшее образование, 2006. — 479 с.

37. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера ; пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. — Москва : Мир : АСТ, 2004. — Т. 1. — 608 с.

38. ГОСТ Р 8.736—2011. ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. — Москва: Стандартинформ, 2013. — 23 с.

39. Большев, Л. Н. Таблицы математической статистики / Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов. — Москва : Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1983. — 416 с.

40. Лосев, Н. Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова. — Москва : Химия, 1982. — 207 с.

41. Розова, О. Ф. Разработка и внедрение методик рентгеноспектрального анализа проб нержавеющей стали, отобранных по ходу плавки / О. Ф. Розова, Е. И. Молчанова, А. Н. Смагунова // Завод. лаборатория. — 1985. — Т. 51, № 2. — С. 28—30.

42. Воздействие выбросов алюминиевого завода на почвы и растения близлежащей территории / А. Н. Смагунова [и др.] // Экологическая химия. — 1999. — Т. 8, № 4. — С. 253—261.

43. ГОСТ 17.4.4.02—84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. — Москва : Изд-во стандартов, 1985. — 11 с.

44. Джонсон, Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: Методы планирования эксперимента / Н. Джонсон, Ф. Лион. — Москва : Мир, 1981. — 520 с.

45. Посыпайко, В. И. Химические методы анализа / В. И. Посыпайко, Н. А. Козырева, Ю. П. Логачева. — Москва : Высшая школа, 1989. — 448 с.

46. Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ : в 2 кн. / Н. Дрейпер, Г. Смит. — Москва : Финансы и статистика. Кн. 1, 1986. — 366 с ; Кн. 2, 1987. — 351 с.

47. Смагунова, А. Н. Математическое планирование эксперимента в методических исследованиях аналитической химии / А. Н. Смагунова, Г. В. Пашкова, Л. И. Белых. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 118 с.

48. EURACHEM/CITAC Guide: Qualifying uncertainty in analytical measurement. Second edition. 2000. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях. — Санкт-Петербург : ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. — 149 с.

49. 2-метил-1,3,5-оксатиазепин-4-тион — эффективный сорбент для извлечения серебра / Л. П. Шаулина [и др.] // Химия и химическая технология. — 2001. — Т. 44, вып. 4. — С. 16—18.

50. Алгоритмы получения оценок систематической составляющей погрешности результатов анализа проб / А. Н. Смагунова [и др.] // Завод. лаборатория. — 2003. — Т. 69, № 4. — С. 56—62.

51. Смагунова, А. Н. Алгоритмы определения метрологических характеристик методик количественного химического анализа / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова, Л. И. Белых. — Иркутск : Иркут. ун-т, 2006. — 98 с.

52. ISO 10576—1: 2003. Statistical methods — Guidelines for the evaluation of conformity with specified requirements — Part 1: General principles.

53. Kaiser, H. Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren / H. Kaiser, H. Specker // Z. anal. Chem. 1956. — Bd. 149, N 1/2. — P. 46—66.

54. Kaiser, H. Zum Problem der Nachweisgrenze // Z. anal. Chem. — 1965. — Bd. 209, N 1. — P. 1—19.

55. Kaiser, H. Zur Definition der Nachweisgrenze, der Garantiegrenze und der dabei benutzen Begriffe // Z. anal. Chem. — 1966. — Bd. 216, N 1. — P. 80—94.

56. ГОСТ 23268.18—78. Колориметрическое определение фторид-ионов в воде с минерализацией не более 5 г/дм³ // Минеральные воды. Методы анализа. — Москва, 1996. — С. 113—117.

57. Смагунова, А. Н. Особенности оценки чувствительности методик рентгеноспектрального анализа / А. Н. Смагунова, Н. Ф. Ло-

сев, В. Г. Никитина // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. — Ленинград, 1982. — Вып. 27. — С. 29—32.

58. Алгоритмы оценивания случайной составляющей погрешности результатов количественного химического анализа вещества / А. Н. Смагунова [и др.] // Завод. лаборатория. — 2003. — Т. 69, № 2. — С. 59—64.

59. Метрологические исследования методики выполнения измерений содержания бенз(а)пирена в газопылевых организованных выбросах в атмосферу методом низкотемпературной люминесценции / Ю. М. Малых [и др.] // Аналитика и контроль. — 2002. — Т. 6. — № 1. — С. 61—70.

60. Оценка составляющих погрешности отбора проб газопылевых организованных выбросов в атмосферу при определении бенз(а)пирена / Л. И. Белых [и др.] // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58, № 7. — С. 746—753.

61. Смагунова, А. Н. Способы оценки правильности результатов анализа // Журн. аналит. химии. — 1997. — Т. 52, № 10. — С. 1022—1029.

62. Обобщенная схема разработки методики рентгеноспектрального анализа / А. Н. Смагунова [и др.] // Завод. лаборатория. — 1974. — Т. 40, № 12. — С. 1461—1465.

63. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. А. Грановский. — Москва : Наука, 1971. — 284 с.

64. Рентгеноспектральное определение цинка в волосах / О. Болормаа [и др.] // Журн. аналит. химии. — 1998. — Т. 53, № 7. — С. 772—775.

65. Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа волос с помощью спектрометра с полным внешним отражением первичного излучения / О. Болормаа [и др.] // Аналитика и контроль. — 1999. — Т. 3, № 3. — С. 27—31.

66. Кист, А. А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии / А. А. Кист. — Ташкент : ФАН, 1987. — 236 с.

67. Valkovic, V. Human hair / V. Valkovic. — CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, Austria : Vienna, 1994. — 786 p.

68. Базыкина, Е. Н. Выбор оптимальных условий пробоподготовки для рентгенофлуоресцентного анализа содо-поташных растворов / Е. Н. Базыкина, А. Н. Смагунова, А. П. Молчанова // Журн. аналит. химии. — 1977. — Т. 32, № 10. — С. 2003—2008.

69. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2000. Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий. — Москва : Изд-во стандартов, 2000. — 24 с.

70. РД 52.24.66—86. Методические указания. Система контроля точности результатов измерений показателей загрязненности контролируемой среды. — Ленинград : Гидрометеоиздат, 1986. — 31 с.

71. МИ 48—14—2—89. Методические указания. Система метрологического обеспечения цветной металлургии. Ведомственная метрологическая аттестация методик количественного химического анализа проб веществ и материалов цветной металлургии. — Москва : Гидроцветмет, 1989. — 48 с.

72. Влияние и учет химического состава при рентгеноспектральном анализе продуктов производства / А. Н. Смагунова [и др.] // Журн. аналит. химии. — 1974. — Т. 29, № 12. — С. 2335—2340.

73. Рентгеноспектральный анализ шламов электролитического производства меди / С. Д. Паньков [и др.] // Завод. лаборатория. — 1980. — Т. 46, № 6. — С. 516—519.

74. ГОСТ 8.315—97. ГСО. Стандартные образцы состава и свойств вещества и материалов. — Минск : Изд-во Межгосударственного совета по стандартизации и сертификации, 1997. — 19 с.

75. Соглашение о сотрудничестве по созданию и применению СО состава и свойств веществ и материалов. Ташкент, 6 октября 1992. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://infopravo.by.ru/fed1992/ch01/akt11649.shtm>

76. ГОСТ 8.532—2002. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. — Минск, 2002. — 10 с.

77. Лонцих, С. В. Стандартные образцы состава природных сред / С. В. Лонцих, Л. Л. Петров. — Новосибирск : Наука, 1988. — 275 с.

78. Р 50.2.031—2003. ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. — Москва : Госстандарт, 2003. — 10 с.

79. Патент РФ № 2239170. Способ изготовления стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр / Е. Н. Коржова [и др.]. (2004).

80. Патент РФ № 2265201. Способ определения аттестованного содержания компонента в синтетических стандартных образцах состава аэрозолей, нагруженных на фильтр / А. Н. Смагунова [и др.]. (2005).

81. Коржова, Е. Н. Применение карт Шухарта для оценивания стабильности материала стандартных образцов / Е. Н. Коржова, М. В. Ставицкая, А. Н. Смагунова // Int. Science Conf. «Mineral Resource — Certified Reference Material». — Ulaanbaatar, Mongolia, 2007. — P. 20—22.

Ответы

Тема 1

1.1

1 лаборант: $\bar{x}_1 = 0,257 \%$, $\tilde{x}_1 = 0,266 \%$;

2 лаборант: $\bar{x}_2 = 0,265 \%$, $\tilde{x}_2 = 0,268 \%$.

1.2

$S = 13 \text{ мг/кг}$; $V = 55 \%$.

1.3

$0,201 \text{ дм}^3$.

1.4

$8,03$.

Тема 2

2.1

Результат единичного определения платины первым лаборантом $x_6 = 0,209 \%$ является выбросом (грубой ошибкой):

$$r = 2,164 > r_{\max(\min)}(\alpha = 0,01, f = 4) = 2,130;$$

$$G = 1,976 > G(\alpha = 0,01, n = 6) = 1,973.$$

Это является причиной существенного различия \bar{x}_1 и \tilde{x}_1 , а также \bar{x}_1 и \bar{x}_2 . После исключения этого результата $\bar{x}'_1 = 0,267 \%$, что равно медиане $\tilde{x}'_1 = 0,267 \%$.

Результаты параллельных определений платины вторым лаборантом грубых ошибок не содержат, так как для первого единичного анализа, имеющего наибольшее отклонение от среднего, расчетные значения критериев равны:

$$r = 1,430 < r_{\max(\min)}(\alpha = 0,05, f = 3) = 1,869;$$

$$G = 1,279 < G(\alpha = 0,05, n = 5) = 1,715.$$

2.2

Результаты $5,63 \text{ мг/дм}^3$ и $5,61 \text{ мг/дм}^3$ являются выбросами:

$$G = 0,1127 < G(\alpha = 0,01, n = 10) = 0,1150.$$

2.3

Число интервалов $k = 7$; $d = 0,2 \text{ г/м}^2$.

При расчете χ^2 -критерия $k = 5$, так как следует объединить 5, 6 и 7 интервалы.

$$\chi^2 = 8,34 > \chi^2(0,05, 2) = 5,99; \chi^2 = 8,34 < \chi^2(0,01, 2) = 9,21.$$

Сомнительный случай.

$$A_s = 1,660 > A_s(0,01, 60) = 0,723.$$

$$b_2 = 6,97 > b_2(0,01, 50) = 4,92.$$

Распределение отличается от нормального: оно асимметрично и имеет заостренную вершину.

2.4

Результаты параллельных определений цинка в пробах латуни не содержат выбросов.

Оценка однородности дисперсий для 5 проб:

$$B = 14,37 > \chi^2(0,01, 4) = 13,3;$$

$$G_{\max} = 0,5544 > G_{\max}(0,01, 5, 7) = 0,5259;$$

$$G_{\max} = 0,5544 > G_{\max}(0,01, 5, 6) = 0,5531.$$

Дисперсии неоднородны, исключаем наибольшую дисперсию (проба 3) и проверяем однородность дисперсий 1, 2, 4 и 5 проб:

$$B = 6,38 < \chi^2(0,05, 3) = 7,82;$$

$$G_{\max} = 0,4828 < G_{\max}(0,05, 4, 7) = 0,5365;$$

$$G_{\max} = 0,4828 < G_{\max}(0,05, 4, 6) = 0,5598.$$

Дисперсии однородны. Необходимо выяснить причину неоднородности дисперсии для пробы 3. Не исключен повторный анализ пробы.

2.5

1) $(26,57 \pm 0,11) \%$, $P = 0,95$;

2) $(39,16 \pm 0,23) \%$, $P = 0,95$;

3) $(34,0 \pm 0,5) \%$, $P = 0,95$;

4) $(38,35 \pm 0,29) \%$, $P = 0,95$;

5) $(33,33 \pm 0,18) \%$, $P = 0,95$.

2.6

Mn : $(0,423 \pm 0,005) \%$, $P = 0,95$;

V : $(0,167 \pm 0,004) \%$, $P = 0,95$.

2.7

Фотометрическая методика: $(0,32 < 0,4 < 0,54) \%$;

гравиметрическая методика: $(0,29 < 0,4 < 0,69) \%$.

2.8

Обработка данных для хвои лиственницы

Неозоленный материал: $\bar{x} = 10,75$ мг/кг; $S_x^2 = 3,3571$, $S_x = 1,832$ мг/кг;
 $G = 1,501 < G(0,05, 8) = 2,126$ — выбросов нет.

Зола: $\bar{y} = 10$ мг/кг; $S_y^2 = 9,4286$, $S_y = 3,071$ мг/кг;

$G = 2,279 > G(0,01, 8) = 2,274$ — второй результат $y_2 = 17$ мг/кг является выбросом.

$\bar{y}' = 9$ мг/кг, $S_y'^2 = 1,6667$, $S_y' = 1,291$ мг/кг; в оставшихся результатах выбросов нет.

$F = 3,3571/1,6667 = 2,014 < F(0,05, 7,6) = 4,21$ — измерения равноточные.

$\bar{S}^2 = 2,5769$, $t = 2,11 < t(0,05, 13) = 2,16$ — расхождение средних результатов определения цинка в неозоленном материале и золе носит случайный характер из-за высокой аппаратурной погрешности.

Обработка данных для хвои сосны

Неозоленный материал: $\bar{x} = 46,25$ мг/кг; $S_x^2 = 2,7857$, $S_x = 1,669$ мг/кг;

$G = 1,648 < G(0,05, 8) = 2,126$ — выбросов нет.

Зола: $\bar{y} = 38,75$ мг/кг; $S_y^2 = 22,7857$, $S_y = 4,773$ мг/кг;

$G = 1,414 < G(0,05, 8) = 2,126$ — выбросов нет.

$F = 22,7857/2,7857 = 8,179 > F(0,01, 7,7) = 6,99$ — измерения неравноточные.

$f = 8,6 \approx 9$; $t = 4,19 > t(0,01, 9) = 3,25$ — расхождение средних результатов определения цинка в неозоленном материале и золе носит систематический характер: содержание цинка в золе значительно ниже, чем в неозоленном материале.

2.9

Обработка данных для меди:

химическая методика: $S_x = 0,3544$ %;

методика РФА: $S_y = 0,1214$ %;

$F = 8,52 > F(0,01, 30, 40) = 2,2$ — измерения неравноточные;

$t = 3,096 > t(0,01, 30) = 2,75$ — расхождение средних результатов определения Cu в медном штейне носит систематический характер.

Обработка данных для никеля:

химическая методика: $S_x = 0,2168$ %;

методика РФА: $S_y = 0,0530$ %;

$F = 16,73 > F(0,01, 30, 40) = 2,2$ — измерения неравноточные;

$t = 0,380 < t(0,05, 30) = 2,04$ — расхождение средних результатов определения Ni в медном штейне носит случайный характер.

2.10

Отклонение среднего результата определения олова в стандартном образце бронзы от аттестованного содержания случайно: $t = 2,64 < t(0,05, f = 4) = 2,78$.

2.11

Рассчитанные значения критерия Стьюдента для Ni, Cr, Mn, Mo и W равны соответственно 1,21; 1,10; 0,96; 1,87 и 4,50. Критические значения критерия Стьюдента равны $t(0,05, f = 60) = 2,00$; $t(0,01, f = 60) = 2,66$. Только при определении W имеет место систематическое занижение результата.

2.12

$S = 0,66$ мас. %, $V = 5,4$ %.

2.13

Исключаем третью пробу, $S = 0,26$ мас. %; $V = 0,7$ %.

2.14

1. Результаты определения Pb для каждой пробы грубых ошибок не содержат: рассчитанные критерии Граббса не превышают критического значения $G(0,05, 4) = 1,481$.

2. При оценке однородности дисперсий $(S_{\text{ВП}})^2$, рассчитанных для каждой пробы с использованием абсолютных отклонений Δ_{ij} , с помощью критерия Кохрена получен сомнительный случай:

$$G_{\max}(0,05, 6, 3) = 0,5321 < G_{\max} = 0,5615 < G_{\max}(0,01, 6, 3) = 0,6258.$$

3. Дисперсии $(V_{\text{ВП}})^2$, рассчитанные с использованием относительных отклонений δ_{ij} , однородны: $G_{\max} = 0,2597 < G_{\max}(0,05, 6, 3) = 0,5321$.

Дисперсия для объединенной выборки равна $(V_{\text{ВП}})^2 = 0,030734$. Коэффициент вариации $V_{\text{ВП}} = 17,5 \%$.

Тема 3

3.1

При расчетах следует перейти к относительным единицам с помощью формулы (3.26).

$$V_a = 3,5 \%; V_{\text{оп}} = 12,5 \%; V_{\text{пл}} \text{ н/з}; V_{\Sigma} = 13,0 \%.$$

Погрешность отбора проб с разных пробных площадок оказалась статистически незначима на фоне погрешности отбора проб с одной пробной площадки, т. е. средние результаты анализа двух проб, отобранных с одной пробной площадки расходятся больше, чем усредненные результаты анализа, полученные для разных пробных площадок. Погрешность анализа в 3,6 раза меньше погрешности отбора проб.

3.2

$$V_{\text{изм}} = 0,9 \%; V_{\text{уст}} = 2,0 \%; V_{\text{стоп}} = 5,1 \%; V_{\text{лист}} = 15 \%; V_{\Sigma} = 16 \%.$$

$$V_{\text{мет}} = 2,2 \%; V_{\text{мет1}} = 2,05 \%; V_{\text{мет2}} = 1,3 \%.$$

Оптимальные условия измерения аналитических сигналов: трех-четырёхкратная установка излучателя в спектрометр и однократное измерение интенсивности SnK α -линии. При трехкратной установке и однократном измерении аналитического сигнала $V_{\text{мет3}} = 1,5 \%$.

Тема 4

4.1

1. Проверка гипотезы линейности

$$r_{xy} = 0,9590 > r_{xy}(0,01, 8) = 0,765 \text{ — линейная связь есть; } R^2 = (r_{xy})^2 = 0,9197;$$

$$a = 613,546; b = 0,004535; S_0^2 = 270,381139;$$

$$S_a^2 = 1104,389253; S_b^2 = 2,24334 \cdot 10^{-7}; S_a = 33,232; S_b = 0,000474;$$

$$\Delta a = 76,77, a > \Delta a \text{ — коэффициент значим;}$$

$$\Delta b = 0,00109, b > \Delta b \text{ — коэффициент значим.}$$

Уравнение регрессии с учетом округления коэффициентов:

$$Y = (614 \pm 77) + (0,0045 \pm 0,0011) \cdot X.$$

2. Оценка адекватности уравнения регрессии

$$S_{\phi\text{Ni}} = V_{\phi\text{Ni}} \cdot (I_{\phi\text{Ni}})_{\text{ср}} / 100 = 0,015 \cdot 927,8 = 13,917;$$

$$F = S_0^2 / S_{\phi\text{Ni}}^2 = 1,396 < F(0,05, 8, 10) = 3,07.$$

Уравнение адекватно описывает зависимость $I_{\phi\text{Ni}} = f(I_{\text{Cu}})$.

4.2

Характеристика	Номер уравнения		
	(4.16)	(4.21)	(4.22)
	$Y = 21,4 + 12,3/X$	$Y = 24,1 \cdot X^{-0,794}$	$Y = -3,3 - 67,3\ln X$
R^2	0,9870	0,9914	0,9563
S_0^2	73,9165	36,2103	247,4771
S_B^2	15	15	15
Оценка адекватности			
Табличные F-критерии	$F(0,05, 3, 5) = 5,41; F(0,01, 3, 5) = 12,06$		
Расчетные F-критерии	$F = 9,86,$ $F_{0,05} < F < F_{0,01}$: сомнительный случай	$F = 4,83,$ $F < F_{0,05}$: уравнение адекватное	$F = 33,00,$ $F > F_{0,01}$: неадекватное уравнение

Как видно, коэффициенты корреляции r_{xy} , рассчитанные для преобразованных к линейному виду уравнений (4.16), (4.21) и (4.22) значимы ($\sqrt{R^2} > r_{xy}(0,01,3) = 0,959$), но сравнение дисперсий S_0^2 и S_B^2 по критерию Фишера показало, что адекватно описывает зависимость $C_{\text{Fe}} = f(d)$ только уравнение (4.21).

Тема 5

5.1

$$D_1 = 25 \text{ мм}/(\text{мкг}/\text{см}^3) \text{ и } D_2 = 45 \text{ мм}/(\text{мкг}/\text{см}^3).$$

5.2

Среднее значение $K = 1,0246$.

$$\text{ГО-1: } S_{\phi} = 129,93; \bar{I}_L = 1490; C_{0,997} = 0,0052 \text{ г}/\text{дм}^3.$$

$$\text{ГО-2: } S_{\phi} = 113,45; \bar{I}_L = 677; C_{0,997} = 0,0050 \text{ г}/\text{дм}^3.$$

Значение $C_{0,997}$ можно принять равным 0,005 г/дм³.

5.3

По одной грубой ошибке содержат результаты анализа для 1, 2, 4 и 7 образцов. После их исключения средние значения C_{Mn} , стандартные отклонения S_{R_L} и коэффициенты вариации V_{R_L} для образцов равны:

	1	2	3	4	5	6	7
$\bar{C}_{\text{Mn}}, \text{ мас. \%}$	0,30	0,45	0,65	1,22	1,96	2,40	2,66
$S_{R_L}, \text{ мас. \%}$	0,0688	0,0676	0,0695	0,0938	0,1127	0,1066	0,0895
$V_{R_L}, \%$	23,3	15,2	10,6	7,7	5,7	4,4	3,4

Тема 6

6.1

Разбиваем пробы по содержанию Mg на две группы: 0,2—0,5 мас. % и 0,5—1,5 мас. %. В первую группу попадают 2 пробы (№ 4 и № 5), а во вторую — остальные 8 проб. Для каждой пробы рассчитываем дисперсии повторяемости в абсолютных $S_{\text{пл}}^2$ и относительных $V_{\text{пл}}^2$ единицах (см. пример 6.1). Значения дисперсий приведены в табл. 1.

Проверяем однородность дисперсий в группах: в первой группе по критерию Фишера, во второй — по критерию Кохрена. Дисперсии однородные. Рассчитываем средние дисперсии для групп (см. таблицу) и сравниваем их между собой по критерию Фишера.

Таблица 1

**Оценки дисперсий, характеризующих повторяемость
и внутрилабораторную прецизионность методики**

Группа	Номер пробы	Оценки дисперсий повторяемости		Оценки дисперсий внутрилабораторной прецизионности	
		$S_{\text{пл}}^2$	$V_{\text{пл}}^2$	$S_{\text{впл}}^2$	$V_{\text{впл}}^2$
I	4	0,0001071	0,0016394	0,0007738	0,0093386
	5	0,0002500	0,0014966	0,0005310	0,0033785
II	1	0,0005214	0,0003765	0,0019726	0,0014323
	2	0,0006214	0,0002525	0,0110000	0,0049882
	3	0,0003000	0,0003517	0,0025226	0,0029712
	6	0,0003357	0,0002013	0,0016143	0,0009798
	7	0,0003500	0,0001936	0,0063083	0,0035932
	8	0,0002500	0,0003168	0,0080452	0,0089278
	9	0,0005857	0,0005227	0,0050750	0,0045167
	10	0,0005500	0,0003464	0,0081821	0,0048256
Средние групповые дисперсии и их сравнение					
I группа		0,0001786	0,0015680	0,0006524	0,0063585
II группа		0,0004393	0,0003202	0,0055900	0,0040293
Сравнение средних дисперсий		$F = 2,46$ $F(0,05,56,14) = 2,23$, $F(0,01,56,14) = 3,19$, сомнительный случай	$F = 4,90 >$ $> F(0,01,14,56) = 2,42$, дисперсии неоднородные	$F = 8,57 >$ $> F(0,01,48,12) = 3,58$, дисперсии неоднородные	$F = 1,58 <$ $< F(0,05,12,48) = 1,96$, дисперсии однородные

При сравнении средних групповых дисперсий $(S_{\text{пл}}^2)_I$ и $(S_{\text{пл}}^2)_{II}$ возник сомнительный случай. Из-за отсутствия дополнительных данных примем, что сравниваемые дисперсии $(S_{\text{пл}}^2)_I$ и $(S_{\text{пл}}^2)_{II}$ однородные,

так как рассчитанное значение критерия Фишера ближе по величине к $F(0,05, 56, 14) = 2,23$. В таблице 2 приведены стандартные отклонения S_{Π} , $S_{ВП}$ и коэффициенты вариации V_{Π} , $V_{ВП}$.

Таблица 2

Оценки метрологических характеристик прецизионности методики

Способ расчета МХ	Диапазон содержаний Mg, мас. %	S_{Π} , мас. %	$S_{ВП}$, мас. %	V_{Π} , % отн.	$V_{ВП}$, % отн.
По абсолютному отклонению	0,2—0,5 0,5—1,5	0,020	0,026 0,075	— —	— —
По относительному отклонению	0,2—0,5 0,5—1,5	— —	— —	4,0 1,8	6,7

Тема 7

7.1

Значения критерия t_m для каждого СО приведены в таблице, они меньше критического значения $t(\alpha, f = 60) = 2,02$, следовательно систематические погрешности в результатах РФА отсутствуют.

№	СО	t_m
1	Гранит GM	0,421
2	Грейзен GпА	0,191
3	Гл. сланец ТВ	1,648
4	Базальт ВМ	1,570
5	Серпентинит SW	0,162
6	Гранит СГ-1	1,115
7	Гранит СГ-2	0,929
8	Алевролит СА-1	0,192
9	Нефел. сиенит СНС-1	1,717
10	Трапп СТ-1	1,218

Средняя систематическая погрешность для выбранной совокупности СО равна $\bar{\Theta} = 0,19\%$, стандартное отклонение составляет $S_{\Theta} = 0,193$; $t = 0,311 < t(0,05, 9) = 2,26$, следовательно ДПСР незначима.

7.2

Содержание цинка в представленной группе проб волос изменяется в 3 раза, поэтому проведем расчеты с использованием абсолютных и относительных отклонений.

Выявление систематических погрешностей с использованием абсолютных отклонений $\bar{d}_m = x_m - y_m$.

Выявление ДПСР: $\bar{d} = 2,6$ мг/кг; $S_d = 12,52$ мг/кг;

$t = 0,804 < t(0,05, 14) = 2,14$; ДПСР незначима.

Выявление ДССП: $(S_{\text{КС}})^2 = 153 \text{ (мг/кг)}^2$;

$S_{\text{ААА}} = (V_{\text{с}} \cdot \bar{y}) / 100 = 12,2 \text{ мг/кг}$; $S_{\text{РФА}} = (V_{\text{к}} \cdot \bar{x}) / 100 = 6,2 \text{ мг/кг}$;

$(S_{\Sigma\text{ВП}})^2 = 93,624 \text{ (мг/кг)}^2$.

$F = (S_{\text{КС}})^2 / (S_{\Sigma\text{ВП}})^2 = 1,634 < F(0,05, 15, 30) = 2,01$; ДССП незначима.

Выявление систематических погрешностей с использованием относительных отклонений $\delta_m = (x_m - y_m) / y_m$.

Выявление ДПСП: $\bar{\delta} = 0,01346$; $S_{\delta} = 0,07578$;

$t = 0,688 < t(0,05, 14) = 2,14$; ДПСП незначима.

Выявление ДССП: $(V_{\text{КС}})^2 = 0,00554$; $(V_{\Sigma\text{ВП}})^2 = 0,004$.

$F = (S_{\text{КС}})^2 / (S_{\Sigma\text{ВП}})^2 = 1,385 < F(0,05, 15, 30) = 2,01$; ДССП незначима.

7.3

Элемент	Проба	Значение добавки, мг/кг,		$\pm \Delta Z$, мг/кг
		введенной	найденной	
Zn	1	25	24,0	1,4
	2	12,5	11,9	0,6
Rb	1	6	6,4	0,6
	2	6	5,5	0,5

Вывод: во всех случаях введенное количество элемента входит в доверительный интервал найденного значения добавки, следовательно результаты РФА не содержат систематических погрешностей.

7.4

Результаты расчетов

Характеристика	1 проба	2 проба
\bar{C} , мг/дм ³	6,225	34,175
\bar{C}_1 , мг/дм ³	11,775	48,65
S^2 , (мг/дм ³) ²	0,629167	0,2825
S_1^2 , (мг/дм ³) ²	1,4425	6,883333
$\bar{C}'_{\text{д}}$, мг/дм ³	6,7275	38,8
Θ , мг/дм ³	-1,2725	-1,2
Δ , мг/дм ³	0,08	0,4
t	1,765	0,884
$t(0,05, f = 3) = 3,18$		
Вывод: для обеих проб $t < t(0,05, f = 3)$, следовательно, результаты РФА не содержат систематических погрешностей.		

Тема 8

8.1

Пределы повторяемости для методики атомно-абсорбционного определения Mg в электролитах

Оценки в абсолютных единицах				Оценки в относительных единицах			
Поддиапазон содержания, % масс	σ_r , мг/кг	r_2 , мг/кг	r_4 , мг/кг	Поддиапазон содержания, % масс	V_r , %	r'_2 , %	r'_4 , %
0,2—1,5	0,020	0,06	0,07	0,2—0,5	4,0	11	15
				0,5—1,5	1,8	5	7

8.2

Поэтапное решение задачи

Вычисление СКО повторяемости σ_r , внутрилабораторной прецизионности σ_{R_L} и нормативов их контроля $r_n = r_3$ и $R_L = R_2$:

$$\sigma_r = 0,01 \cdot C_{ат} \cdot V_r = 0,01 \cdot 210 \cdot 5,7 = 11,97 \approx 12 \text{ мг/кг};$$

$$\sigma_{R_L} = 0,01 \cdot C_{ат} \cdot V_{R_L} = 0,01 \cdot 210 \cdot 9,5 = 19,95 \approx 20 \text{ мг/кг};$$

$$r_3 = Q(0,05, 3) \cdot \sigma_r = 3,31 \cdot 12 = 39,72 \approx 40 \text{ мг/кг};$$

$$R_L = Q(0,05, 2) \cdot \sigma_{R_L} = 2,77 \cdot 20 = 55,4 \text{ мг/кг}.$$

Оперативный контроль повторяемости

1 лаборант: $r_k = 202 - 191 = 11 \text{ мг/кг} < r_3 = 40 \text{ мг/кг}$ — результат контроля удовлетворительный. Средний результат анализа равен $\bar{C}_1 = 196 \text{ мг/кг}$.

2 лаборант: $r_k = 244 - 202 = 42 \text{ мг/кг} > r_3 = 40 \text{ мг/кг}$ — результат контроля неудовлетворительный. Единичные анализы 2-го лаборанта проверили на грубую ошибку с помощью критерия Граббса: $\bar{C}_2 = 220 \text{ мг/кг}$; $S_2 = 21,63 \text{ мг/кг}$; $G = 24/21,63 = 1,109 < G(0,05,3) = 1,155$, грубой ошибки нет.

В целях экономии материала СОПа второй лаборант не проводил серию повторных анализов, а за результат приняли медиану $\tilde{C}_2 = 214 \text{ мг/кг}$.

Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности

Сравнивают среднее арифметическое и медиану, поэтому норматив контроля $CD_{0,95}$ рассчитывают по формуле:

$$CD_{0,95} = \sqrt{R_n^2 - r_n^2 \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{2n_1} - \frac{(C(n_2))^2}{2n_2} \right)} = 56 \text{ мг/кг}.$$

$R_k = 214 - 196 = 18 \text{ мг/кг} < CD_{0,95} = 56 \text{ мг/кг}$ — результат контроля удовлетворительный.

Рассчитывают средний результат определения содержания Mo в руде двумя лаборантами $\bar{\bar{C}} = 205 \text{ мг/кг}$.

Оперативный контроль точности

Определяют результат контрольной процедуры

$$K_k = |\bar{C} - C_{ат}| = |205 - 210| = 5 \text{ мг/кг.}$$

Вычисляют норматив оперативного контроля точности Δ_l :

$$\Delta = \pm 0,01 \cdot \delta \cdot C_{ат} = 42 \text{ мг/кг}; \Delta_l = 0,84\Delta = 35,3 \approx 35 \text{ мг/кг} > K_k.$$

Результат оперативного контроля точности определения содержания молибдена в медно-молибденовой руде методом РФА удовлетворительный. Однако необходимо выяснить причины неудовлетворительного результата оперативного контроля повторяемости, полученного вторым лаборантом.

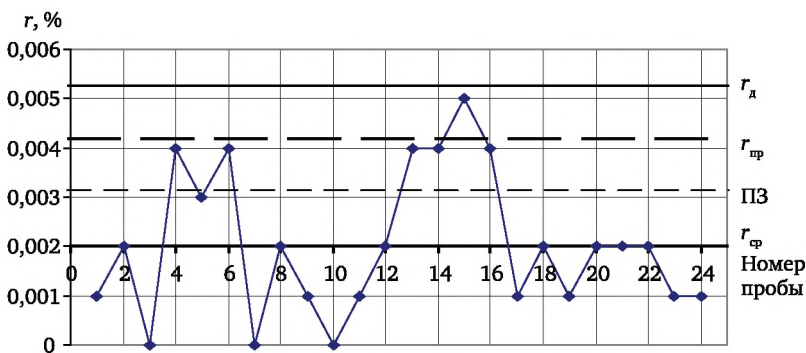
Заметим, что если бы при оперативном контроле внутрилабораторной прецизионности и точности использовали средний результат определения Мо вторым лаборантом, то и в этом случае результаты контрольных процедур были бы удовлетворительные:

$$R_k = 220 - 196 = 24 \text{ мг/кг} < C_{D_{0,95}} = 55 \text{ мг/кг}, \bar{C} = 208 \text{ мг/кг};$$

$$K_k = |\bar{C} - C_{ат}| = |208 - 210| = 2 \text{ мг/кг} < \Delta_l = 35 \text{ мг/кг.}$$

8.3

Данные для построения карты Шухарта при контроле МХ повторяемости: $r_{cp} = 0,0020$ мас. %; $r_{пр} = 0,0042$ мас. %; $r_d = 0,0052$ мас. %; ПЗ = 0,0031 мас. %.



Для проб 13—16 имеет место нарушение стабильности МХ повторяемости: 4 из 5 последовательных точек находятся выше половинной зоны предупреждения. Необходимо выяснить причины этого и устранить их.

Данные для построения карты Шухарта при контроле МХ точности:

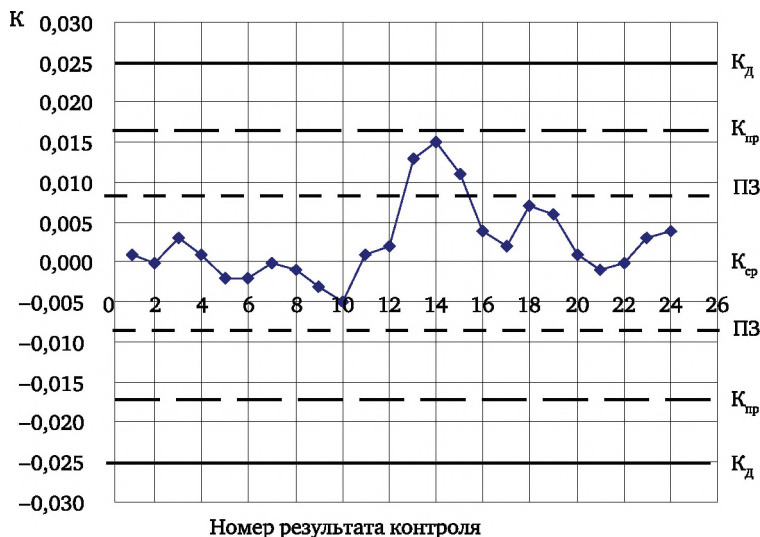
$$\Delta_{доп} = \pm 2 \cdot 0,01 \cdot 10 \cdot 0,098 = 0,0196 \text{ мас. \%};$$

$$K_{cp} = 0; K_{пр} = \Delta_l = \pm 0,84 \cdot \Delta_{доп} = 0,0165 \text{ мас. \%};$$

$$ПЗ = 1/2 K_{пр} = 0,0082 \text{ мас. \%}; K_d = 1,5 K_{пр} = 0,0247 \text{ мас. \%}.$$

До 12 результата контроля стабильность МХ точности удовлетворяет установленным требованиям, затем наблюдается тенденция к завышению результатов КХА: начиная с 11 результата, 10 точек

подряд расположены выше средней линии. Стабильность МХ точности была восстановлена после выяснения и устранения причин завышения результатов анализа.



8.4

Данные для построения карты: $\Delta_d = 0,0165$ мас. %;

$\Gamma_b = 2,4 \cdot 0,0165 = 0,0396 \approx 0,040$ мас. %; $\Gamma_n = -0,040$ мас. %;

$BK3 = 0,0165/4 = 0,0041 \approx 0,004$ мас. %; $HK3 = -0,004$ мас. %.



Как и при контроле показателя точности с помощью карты Шухарта, на карте кумулятивных сумм видно, что стабильность этой

МХ сохраняется до 12 результата контроля. Затем наблюдается завышение результатов КХА и на 16 результате накопленная положительная сумма выходит за верхнюю границу, что требует выяснения и устранения причин нарушения стабильности.

Приложения

Таблица 1

Значение t для различных уровней значимости

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

Число степеней свободы f	Уровень значимости α для двухстороннего критерия				
	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
25	1,71	2,06	2,49	2,79	3,73
26	1,71	2,06	2,48	2,78	3,71
27	1,70	2,05	2,47	2,77	3,69
28	1,70	2,05	2,47	2,76	3,67
29	1,70	2,04	2,46	2,76	3,66
30	1,70	2,04	2,46	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,42	2,70	3,55
50	1,68	2,01	2,40	2,68	3,50
60	1,67	2,00	2,39	2,66	3,46
80	1,66	1,99	2,37	2,64	3,42
120	1,66	1,98	2,36	2,62	3,37
f	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0005
	Уровень значимости α для одностороннего критерия				

Таблица 2

Значения F (односторонний критерий) для уровня значимости $\alpha = 0,10$

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	39,86	49,50	53,59	55,83	57,24	58,20	58,91	59,44	59,86	60,20	60,71	61,22	61,74	62,00	62,26	62,53	62,79	63,06	63,33
2	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,35	9,37	9,38	9,39	9,41	9,42	9,44	9,45	9,46	9,47	9,47	9,48	9,49
3	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28	5,27	5,25	5,24	5,23	5,22	5,20	5,18	5,18	5,17	5,16	5,15	5,14	5,13
4	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05	4,01	3,98	3,95	3,94	3,92	3,90	3,87	3,84	3,83	3,82	3,80	3,79	3,78	3,76
5	4,06	3,78	3,61	3,52	3,45	3,40	3,37	3,34	3,32	3,30	3,27	3,24	3,21	3,19	3,17	3,16	3,14	3,12	3,10
6	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	3,01	2,98	2,96	2,94	2,90	2,87	2,84	2,82	2,80	2,78	2,76	2,74	2,72
7	3,59	3,26	3,07	2,96	2,88	2,83	2,78	2,75	2,72	2,70	2,67	2,63	2,59	2,58	2,56	2,54	2,51	2,49	2,47
8	3,46	3,11	2,92	2,81	2,73	2,67	2,62	2,59	2,56	2,54	2,50	2,46	2,42	2,40	2,38	2,36	2,34	2,32	2,29
9	3,36	3,01	2,81	2,69	2,61	2,55	2,51	2,47	2,44	2,42	2,38	2,34	2,30	2,28	2,25	2,23	2,21	2,18	2,16
10	3,28	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46	2,41	2,38	2,35	2,32	2,28	2,24	2,20	2,18	2,16	2,13	2,11	2,08	2,06
11	3,23	2,86	2,66	2,54	2,45	2,39	2,34	2,30	2,27	2,25	2,21	2,17	2,12	2,10	2,08	2,05	2,03	2,00	1,97
12	3,18	2,81	2,61	2,48	2,39	2,33	2,28	2,24	2,21	2,19	2,15	2,10	2,06	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,90
13	3,14	2,76	2,56	2,43	2,35	2,28	2,23	2,20	2,16	2,14	2,10	2,05	2,01	1,98	1,96	1,93	1,90	1,88	1,85
14	3,10	2,73	2,52	2,39	2,31	2,24	2,19	2,15	2,12	2,10	2,05	2,01	1,96	1,94	1,91	1,89	1,86	1,83	1,80
15	3,07	2,70	2,49	2,36	2,27	2,21	2,16	2,12	2,09	2,06	2,02	1,97	1,92	1,90	1,87	1,85	1,82	1,79	1,76
16	3,05	2,67	2,46	2,33	2,24	2,18	2,13	2,09	2,06	2,03	1,99	1,94	1,89	1,87	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72
17	3,03	2,64	2,44	2,31	2,22	2,15	2,10	2,06	2,03	2,00	1,96	1,91	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72	1,69

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
18	3,01	2,62	2,42	2,29	2,20	2,13	2,08	2,04	2,00	1,98	1,93	1,89	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72	1,69	1,66
19	2,99	2,61	2,40	2,27	2,18	2,11	2,06	2,02	1,98	1,96	1,91	1,86	1,81	1,79	1,76	1,73	1,70	1,67	1,63
20	2,97	2,59	2,38	2,25	2,16	2,09	2,04	2,00	1,96	1,94	1,89	1,84	1,79	1,77	1,74	1,71	1,68	1,64	1,61
22	2,95	2,56	2,35	2,22	2,13	2,06	2,01	1,97	1,93	1,90	1,86	1,81	1,76	1,73	1,70	1,67	1,64	1,60	1,57
24	2,93	2,54	2,33	2,19	2,10	2,04	1,98	1,94	1,91	1,88	1,83	1,78	1,73	1,70	1,67	1,64	1,61	1,57	1,53
26	2,91	2,52	2,31	2,17	2,08	2,01	1,96	1,92	1,88	1,86	1,81	1,76	1,71	1,68	1,65	1,61	1,58	1,54	1,50
28	2,89	2,50	2,29	2,16	2,06	2,00	1,94	1,90	1,87	1,84	1,79	1,74	1,69	1,66	1,63	1,59	1,56	1,52	1,48
30	2,88	2,49	2,28	2,14	2,04	1,98	1,93	1,88	1,85	1,82	1,77	1,72	1,67	1,64	1,61	1,57	1,54	1,50	1,46
40	2,84	2,44	2,23	2,09	2,00	1,93	1,87	1,83	1,79	1,76	1,71	1,66	1,61	1,57	1,54	1,51	1,47	1,42	1,38
60	2,79	2,39	2,18	2,04	1,95	1,87	1,82	1,77	1,74	1,71	1,66	1,60	1,54	1,51	1,48	1,44	1,40	1,35	1,29
120	2,75	2,35	2,13	1,99	1,90	1,82	1,77	1,72	1,68	1,65	1,60	1,54	1,48	1,45	1,41	1,37	1,32	1,26	1,19
∞	2,71	2,30	2,08	1,94	1,85	1,77	1,72	1,67	1,63	1,60	1,55	1,49	1,42	1,38	1,34	1,30	1,24	1,17	1,00

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

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,0	250,1	251,1	252,2	253,2	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,39	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78

f_2	f_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57

Значения F (односторонний критерий) для уровня значимости $\alpha = 0,025$

f_2	f_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647,8	799,5	864,2	899,6	921,8	937,1	948,2	956,7	963,3	968,6	976,7	984,9	993,1
2	38,51	39,00	39,16	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37	39,39	39,40	39,42	39,43	39,45
3	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,74	14,62	14,54	14,47	14,42	14,34	14,25	14,17
4	12,22	10,65	9,98	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,90	8,84	8,75	8,66	8,56
5	10,01	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,68	6,62	6,52	6,42	6,33
6	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,52	5,46	5,37	5,27	5,17
7	8,07	6,54	5,89	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,82	4,76	4,67	4,57	4,47

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
8	7,57	6,06	5,42	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,36	4,30	4,20	4,10	4,00	3,95	3,89	3,84	3,78	3,73	3,67
9	7,21	5,71	5,08	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10	4,03	3,96	3,87	3,77	3,67	3,61	3,56	3,51	3,45	3,39	3,33
10	6,94	5,46	4,83	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,78	3,72	3,62	3,52	3,42	3,37	3,31	3,26	3,20	3,14	3,08
11	6,72	5,26	4,63	4,28	4,04	3,88	3,76	3,66	3,59	3,53	3,43	3,33	3,23	3,17	3,12	3,06	3,00	2,94	2,88
12	6,55	5,10	4,47	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,44	3,37	3,28	3,18	3,07	3,02	2,96	2,91	2,85	2,79	2,72
13	6,41	4,97	4,35	4,00	3,77	3,60	3,48	3,39	3,31	3,25	3,15	3,05	2,95	2,89	2,84	2,78	2,72	2,66	2,60
14	6,30	4,86	4,24	3,89	3,66	3,50	3,38	3,29	3,21	3,15	3,05	2,95	2,84	2,79	2,73	2,67	2,61	2,55	2,49
15	6,20	4,76	4,15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,12	3,06	2,96	2,86	2,76	2,70	2,64	2,59	2,52	2,46	2,40
16	6,12	4,69	4,08	3,73	3,50	3,34	3,22	3,12	3,05	2,99	2,88	2,79	2,68	2,63	2,57	2,51	2,45	2,38	2,32
17	6,04	4,62	4,01	3,66	3,44	3,28	3,16	3,06	2,98	2,92	2,82	2,72	2,62	2,56	2,50	2,44	2,38	2,32	2,25
18	5,98	4,56	3,95	3,61	3,38	3,22	3,10	3,01	2,93	2,87	2,77	2,67	2,56	2,50	2,44	2,38	2,32	2,26	2,19
19	5,92	4,51	3,90	3,56	3,33	3,17	3,05	2,96	2,88	2,82	2,72	2,62	2,51	2,45	2,39	2,33	2,27	2,20	2,13
20	5,87	4,46	3,86	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,84	2,77	2,68	2,57	2,46	2,41	2,35	2,29	2,22	2,16	2,09
22	5,79	4,38	3,78	3,44	3,22	3,05	2,93	2,84	2,76	2,70	2,60	2,50	2,39	2,33	2,27	2,21	2,14	2,08	2,00
24	5,72	4,32	3,72	3,38	3,15	2,99	2,87	2,78	2,70	2,64	2,54	2,44	2,33	2,27	2,21	2,15	2,08	2,01	1,94
26	5,66	4,27	3,67	3,33	3,10	2,94	2,82	2,73	2,65	2,59	2,49	2,39	2,28	2,22	2,16	2,09	2,03	1,95	1,88
28	5,61	4,22	3,63	3,29	3,06	2,90	2,78	2,69	2,61	2,55	2,45	2,34	2,23	2,17	2,11	2,05	1,98	1,91	1,83
30	5,57	4,18	3,59	3,25	3,03	2,87	2,75	2,65	2,57	2,51	2,41	2,31	2,20	2,14	2,07	2,01	1,94	1,87	1,79

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
40	5.42	4.05	3.46	3.13	2.90	2.74	2.62	2.53	2.45	2.39	2.29	2.18	2.07	2.01	1.94	1.88	1.80	1.72	1.64
60	5.29	3.93	3.34	3.01	2.79	2.63	2.51	2.41	2.33	2.27	2.17	2.06	1.94	1.88	1.82	1.74	1.67	1.58	1.48
120	5.15	3.80	3.23	2.89	2.67	2.52	2.39	2.30	2.22	2.16	2.05	1.94	1.82	1.76	1.69	1.61	1.53	1.43	1.31
∞	5.02	3.69	3.12	2.79	2.57	2.41	2.29	2.19	2.11	2.05	1.94	1.83	1.71	1.64	1.57	1.48	1.39	1.27	1.000

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

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	4052	5000	5403	5625	5764	5859	5928	5981	6022	6056	6106	6157	6209	6235	6261	6287	6313	6239	6366
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40	99,42	99,43	99,45	99,46	99,47	99,47	99,48	99,49	99,50
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23	27,05	26,87	26,69	26,60	26,51	26,41	26,32	26,22	26,12
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,37	14,20	14,02	13,93	13,84	13,75	13,65	13,56	13,46
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,89	9,72	9,55	9,47	9,38	9,29	9,20	9,11	9,02
6	13,74	10,93	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,56	7,40	7,31	7,23	7,14	7,06	6,97	6,88
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,31	6,16	6,07	5,99	5,91	5,82	5,74	5,65
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,52	5,36	5,28	5,20	5,12	5,03	4,95	4,86
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,11	4,96	4,81	4,73	4,65	4,57	4,48	4,40	4,31
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,56	4,41	4,33	4,25	4,17	4,08	4,00	3,91
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54	4,40	4,25	4,10	4,02	3,94	3,86	3,78	3,69	3,60

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,16	4,01	3,86	3,78	3,70	3,62	3,54	3,45	3,36
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10	3,96	3,82	3,66	3,59	3,51	3,43	3,34	3,25	3,17
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,70	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,80	3,66	3,51	3,43	3,35	3,27	3,18	3,09	3,00
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80	3,67	3,52	3,37	3,29	3,21	3,13	3,05	2,96	2,87
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69	3,55	3,41	3,26	3,18	3,10	3,02	2,93	2,84	2,75
17	8,40	6,11	5,19	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59	3,46	3,31	3,16	3,08	3,00	2,92	2,83	2,75	2,65
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51	3,37	3,23	3,08	3,00	2,92	2,84	2,75	2,66	2,57
19	8,19	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43	3,30	3,15	3,00	2,92	2,84	2,76	2,67	2,58	2,49
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37	3,23	3,09	2,94	2,86	2,78	2,69	2,61	2,52	2,42
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26	3,12	2,98	2,83	2,75	2,67	2,58	2,50	2,40	2,31
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17	3,03	2,89	2,74	2,66	2,58	2,49	2,40	2,31	2,21
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09	2,96	2,82	2,66	2,58	2,50	2,42	2,33	2,23	2,13
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03	2,90	2,75	2,60	2,52	2,44	2,35	2,26	2,17	2,06
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98	2,84	2,70	2,55	2,47	2,39	2,30	2,21	2,11	2,01
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80	2,66	2,52	2,37	2,29	2,20	2,11	2,02	1,92	1,80
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63	2,50	2,35	2,20	2,12	2,03	1,94	1,84	1,73	1,60
120	6,85	4,79	3,95	3,48	3,17	2,96	2,79	2,66	2,56	2,47	2,34	2,19	2,03	1,95	1,86	1,76	1,66	1,53	1,38
∞	6,63	4,61	3,78	3,32	3,02	2,80	2,64	2,51	2,41	2,32	2,18	2,04	1,88	1,79	1,70	1,59	1,47	1,32	1,00

Значения F (односторонний критерий) для уровня значимости $\alpha = 0,005$

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	16 211	20 000	21 615	22 500	23 056	23 437	23 715	23 925	24 091	24 224	24 426	24 630	24 836	24 940	25 044	25 148	25 253	25 359	25 465
2	198,5	199,0	199,2	199,2	199,3	199,3	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,4	199,5	199,5	199,5	199,5	199,5
3	55,55	49,80	47,47	46,20	45,39	44,84	44,43	44,13	43,88	43,69	43,39	43,08	42,78	42,62	42,47	42,31	42,15	41,99	41,83
4	31,33	26,28	24,26	23,16	22,46	21,98	21,62	21,35	21,14	20,97	20,70	20,44	20,17	20,03	19,89	19,75	19,61	19,47	19,32
5	22,78	18,31	16,53	15,56	14,94	14,51	14,20	13,96	13,77	13,62	13,38	13,15	12,90	12,78	12,66	12,53	12,40	12,27	12,14
6	18,64	14,54	12,92	12,03	11,46	11,07	10,79	10,57	10,39	10,25	10,03	9,81	9,59	9,47	9,36	9,24	9,12	9,00	8,88
7	16,24	12,40	10,88	10,05	9,52	9,16	8,89	8,68	8,51	8,38	8,18	7,97	7,75	7,64	7,53	7,42	7,31	7,19	7,08
8	14,69	11,04	9,60	8,81	8,30	7,95	7,69	7,50	7,34	7,21	7,01	6,81	6,61	6,50	6,40	6,29	6,18	6,06	5,95
9	13,61	10,11	8,72	7,96	7,47	7,13	6,88	6,69	6,54	6,42	6,23	6,03	5,83	5,73	5,62	5,52	5,41	5,30	5,19
10	12,83	9,43	8,08	7,34	6,87	6,54	6,30	6,12	5,97	5,85	5,66	5,47	5,27	5,17	5,07	4,97	4,86	4,75	4,64
11	12,23	8,91	7,60	6,88	6,42	6,10	5,86	5,68	5,54	5,42	5,24	5,05	4,86	4,76	4,65	4,55	4,44	4,34	4,23
12	11,75	8,51	7,23	6,52	6,07	5,76	5,52	5,35	5,20	5,09	4,91	4,72	4,53	4,43	4,33	4,23	4,12	4,01	3,90
13	11,37	8,19	6,93	6,23	5,79	5,48	5,25	5,08	4,94	4,82	4,64	4,46	4,27	4,17	4,07	3,97	3,87	3,76	3,65
14	11,06	7,92	6,68	6,00	5,56	5,26	5,03	4,86	4,72	4,60	4,43	4,25	4,06	3,96	3,86	3,76	3,66	3,55	3,44
15	10,80	7,70	6,48	5,80	5,37	5,07	4,85	4,67	4,54	4,42	4,25	4,07	3,88	3,79	3,69	3,58	3,48	3,37	3,26
16	10,58	7,51	6,30	5,64	5,21	4,91	4,69	4,52	4,38	4,27	4,10	3,92	3,73	3,64	3,54	3,44	3,33	3,22	3,11
17	10,38	7,35	6,16	5,50	5,07	4,78	4,56	4,39	4,25	4,14	3,97	3,79	3,61	3,51	3,41	3,31	3,21	3,10	2,98

f_2	f_1																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞	
18	10,22	7,21	6,03	5,37	4,96	4,66	4,44	4,28	4,14	4,03	3,86	3,68	3,50	3,40	3,30	3,20	3,10	2,99	2,87	
19	10,07	7,09	5,92	5,27	4,85	4,56	4,34	4,18	4,04	3,93	3,76	3,59	3,40	3,31	3,21	3,11	3,00	2,89	2,78	
20	9,94	6,99	5,82	5,17	4,76	4,47	4,26	4,09	3,96	3,85	3,68	3,50	3,32	3,22	3,12	3,02	2,92	2,81	2,69	
22	9,73	6,81	5,65	5,02	4,61	4,32	4,11	3,94	3,81	3,70	3,54	3,36	3,18	3,08	2,98	2,88	2,77	2,66	2,55	
24	9,55	6,66	5,52	4,89	4,49	4,20	3,99	3,83	3,69	3,59	3,42	3,25	3,06	2,97	2,87	2,77	2,66	2,55	2,43	
26	9,41	6,54	5,41	4,79	4,38	4,10	3,89	3,73	3,60	3,49	3,33	3,15	2,97	2,87	2,77	2,67	2,56	2,45	2,33	
28	9,28	6,44	5,32	4,70	4,30	4,02	3,81	3,65	3,52	3,41	3,25	3,07	2,89	2,79	2,69	2,59	2,48	2,37	2,25	
30	9,18	6,35	5,24	4,62	4,23	3,95	3,74	3,58	3,45	3,34	3,18	3,01	2,82	2,73	2,63	2,52	2,42	2,30	2,18	
40	8,83	6,07	4,98	4,37	3,99	3,71	3,51	3,35	3,22	3,12	2,95	2,78	2,60	2,50	2,40	2,30	2,18	2,06	1,93	
60	8,49	5,80	4,73	4,14	3,76	3,49	3,29	3,13	3,01	2,90	2,74	2,57	2,39	2,29	2,19	2,08	1,96	1,83	1,69	
120	8,18	5,54	4,50	3,92	3,55	3,28	3,09	2,93	2,81	2,71	2,54	2,37	2,19	2,09	1,98	1,87	1,75	1,61	1,43	
∞	7,88	5,30	4,28	3,72	3,35	3,09	2,90	2,74	2,62	2,52	2,36	2,19	2,00	1,90	1,79	1,67	1,53	1,36	1,000	

Значения F (односторонний критерий) для уровня значимости $\alpha = 0,001$

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	405 300	500 000	540 400	562 500	576 400	585 900	592 900	598 100	602 300	605 600	610 700	615 800	620 900	623 500	626 100	628 700	631 300	634 000	636 600
2	998,5	999,0	999,2	999,2	999,3	999,3	999,4	999,4	999,4	999,4	999,4	999,4	999,4	999,5	999,5	999,5	999,5	999,5	999,5
3	167,0	148,5	141,1	137,1	134,6	132,8	131,6	130,6	129,9	129,2	128,3	127,4	126,4	125,9	125,4	125,0	124,5	124,0	123,5

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
4	74,14	61,25	56,18	53,44	51,71	50,53	49,66	49,00	48,47	48,05	47,41	46,76	46,10	45,77	45,43	45,09	44,75	44,40	44,05
5	47,18	37,12	33,20	31,09	29,75	28,84	28,16	27,64	27,24	26,92	26,42	25,91	25,39	25,14	24,87	24,60	24,33	24,06	23,79
6	35,51	27,00	23,70	21,92	20,81	20,03	19,46	19,03	18,69	18,41	17,99	17,56	17,12	16,89	16,67	16,44	16,21	15,99	15,75
7	29,25	21,69	18,77	17,19	16,21	15,52	15,02	14,63	14,33	14,08	13,71	13,32	12,93	12,73	12,53	12,33	12,12	11,91	11,70
8	25,42	18,49	15,83	14,39	13,49	12,86	12,40	12,04	11,77	11,54	11,19	10,84	10,48	10,30	10,11	9,92	9,73	9,53	9,33
9	22,86	16,39	13,90	12,56	11,71	11,13	10,70	10,37	10,11	9,89	9,57	9,24	8,90	8,72	8,55	8,37	8,19	8,00	7,81
10	21,04	14,91	12,55	11,28	10,48	9,92	9,52	9,20	8,96	8,75	8,45	8,13	7,80	7,64	7,47	7,30	7,12	6,94	6,76
11	19,69	13,81	11,56	10,35	9,58	9,05	8,66	8,35	8,12	7,92	7,63	7,32	7,01	6,85	6,68	6,52	6,35	6,17	6,00
12	18,64	12,97	10,80	9,63	8,89	8,38	8,00	7,71	7,48	7,29	7,00	6,71	6,40	6,25	6,09	5,93	5,76	5,59	5,42
13	17,81	12,31	10,21	9,07	8,35	7,86	7,49	7,21	6,98	6,80	6,52	6,23	5,93	5,78	5,63	5,47	5,30	5,14	4,97
14	17,14	11,78	9,73	8,62	7,92	7,43	7,08	6,80	6,58	6,40	6,13	5,85	5,56	5,41	5,25	5,10	4,94	4,77	4,60
15	16,59	11,34	9,34	8,25	7,57	7,09	6,74	6,47	6,26	6,08	5,81	5,54	5,25	5,10	4,95	4,80	4,64	4,47	4,31
16	16,12	10,97	9,00	7,94	7,27	6,81	6,46	6,19	5,98	5,81	5,55	5,27	4,99	4,85	4,70	4,54	4,39	4,23	4,06
17	15,72	10,66	8,73	7,68	7,02	6,56	6,22	5,96	5,75	5,58	5,32	5,05	4,78	4,63	4,48	4,33	4,18	4,02	3,85
18	15,38	10,39	8,49	7,46	6,81	6,35	6,02	5,76	5,56	5,39	5,13	4,87	4,59	4,45	4,30	4,15	4,00	3,84	3,67
19	15,08	10,16	8,28	7,26	6,62	6,18	5,85	5,59	5,39	5,22	4,97	4,70	4,43	4,29	4,14	3,99	3,84	3,68	3,51
20	14,82	9,95	8,10	7,10	6,46	6,02	5,69	5,44	5,24	5,08	4,82	4,56	4,29	4,15	4,00	3,86	3,70	3,54	3,38
22	14,38	9,61	7,80	6,81	6,19	5,76	5,44	5,19	4,99	4,83	4,58	4,33	4,06	3,92	3,78	3,63	3,48	3,32	3,15

f_2	f_1																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
24	14,03	9,34	7,55	6,59	5,98	5,55	5,23	4,99	4,80	4,64	4,39	4,14	3,87	3,74	3,59	3,45	3,29	3,14	2,97
26	13,74	9,12	7,36	6,41	5,80	5,38	5,07	4,83	4,64	4,48	4,24	3,99	3,72	3,59	3,44	3,30	3,15	2,99	2,82
28	13,50	8,93	7,19	6,25	5,66	5,24	4,93	4,69	4,50	4,35	4,11	3,86	3,60	3,46	3,32	3,18	3,02	2,86	2,69
30	13,29	8,77	7,05	6,12	5,53	5,12	4,82	4,58	4,39	4,24	4,00	3,75	3,49	3,36	3,22	3,07	2,92	2,76	2,59
40	12,61	8,25	6,60	5,70	5,13	4,73	4,44	4,21	4,02	3,87	3,64	3,40	3,15	3,01	2,87	2,73	2,57	2,41	2,23
60	11,97	7,76	6,17	5,31	4,76	4,37	4,09	3,87	3,69	3,54	3,31	3,08	2,83	2,69	2,55	2,41	2,25	2,08	1,89
120	11,38	7,32	5,79	4,95	4,42	4,04	3,77	3,55	3,38	3,24	3,02	2,78	2,53	2,40	2,26	2,11	1,95	1,76	1,54
∞	10,83	6,91	5,42	4,62	4,10	3,74	3,47	3,27	3,10	2,96	2,74	2,51	2,27	2,13	1,99	1,84	1,66	1,45	1,00

Значения χ^2_p в зависимости от вероятности $P(\chi^2 > \chi^2_p)$ и числа степеней свободы

Число степеней свободы f	Вероятность $P(\chi^2 > \chi^2_p)$								
	0,99	0,95	0,90	0,80	0,50	0,20	0,10	0,05	0,01
1	0,0002	0,0039	0,016	0,0642	0,455	1,64	2,71	3,84	6,64
2	0,0201	0,103	0,211	0,446	1,39	3,22	4,61	5,99	9,21
3	0,115	0,352	0,584	1,005	2,37	4,64	6,25	7,82	11,3
4	0,297	0,711	1,06	1,65	3,36	5,99	7,77	9,49	13,3
5	0,554	1,14	1,61	2,34	4,35	7,29	9,24	11,1	15,1
6	0,872	1,63	2,20	3,07	5,35	8,56	10,6	12,6	16,8
7	1,24	2,17	2,83	3,82	6,35	9,80	12,0	14,1	18,5
8	1,65	2,73	3,49	4,59	7,34	11,0	13,4	15,5	20,1
9	2,09	3,32	4,17	5,38	8,34	12,2	14,7	16,9	21,7
10	2,56	3,94	4,86	6,18	9,34	13,4	16,0	18,3	23,2
11	3,05	4,58	5,58	6,99	10,3	14,6	17,3	19,7	24,7
12	3,57	5,23	6,30	7,81	11,3	15,8	18,5	21,0	26,2
13	4,11	5,89	7,04	8,63	12,3	17,0	19,8	22,4	27,7
14	4,66	6,57	7,79	9,47	13,3	18,2	21,1	23,7	29,1
15	5,23	7,26	8,55	10,3	14,3	19,3	22,3	25,0	30,6
16	5,81	7,96	9,31	11,2	15,3	20,5	23,5	26,3	32,0
17	6,41	8,67	10,1	12,0	16,3	21,6	24,8	27,6	33,4
18	7,02	9,39	10,9	12,9	17,3	22,8	26,0	28,9	34,8
19	7,63	10,1	11,7	13,7	18,3	23,9	27,2	30,1	36,2
20	8,26	10,9	12,4	14,6	19,3	25,0	28,4	31,4	37,6
21	8,90	11,6	13,2	15,4	20,3	26,2	29,6	32,7	38,9
22	9,54	12,3	14,0	16,3	21,3	27,3	30,8	33,9	40,3
23	10,2	13,1	14,8	17,2	22,3	28,4	32,0	35,2	41,6
24	10,9	13,8	15,7	18,1	23,3	29,6	33,2	36,4	43,0
25	11,5	14,6	16,5	18,9	24,3	30,7	34,4	37,7	44,3
26	12,2	15,4	17,3	19,8	25,3	31,8	35,6	38,9	45,6
27	12,9	16,2	18,1	20,7	26,3	32,9	36,7	40,1	47,0
28	13,6	16,9	18,9	21,6	27,3	34,0	37,9	41,3	48,3
29	14,3	17,7	19,8	22,5	28,3	35,1	39,1	42,6	49,6
30	15,0	18,5	20,6	23,4	29,3	36,3	40,3	43,8	50,9
35	18,5	22,5	24,8	27,8	34,3	41,8	46,1	49,8	57,3

Число степеней свободы f	Вероятность $P(\chi^2) \chi_p^2$								
	0,99	0,95	0,90	0,80	0,50	0,20	0,10	0,05	0,01
40	22,2	26,5	29,1	32,3	39,3	47,3	51,8	55,8	63,7
45	25,9	30,6	33,4	36,9	44,3	52,7	57,5	61,7	70,0
50	29,7	34,8	37,7	41,4	49,3	58,2	63,2	67,5	76,2
55	33,6	39,0	42,1	46,0	54,3	63,6	68,8	73,3	82,3
60	37,5	43,2	46,5	50,6	59,3	69,0	74,4	79,1	88,4
65	41,4	47,5	50,9	55,3	64,3	74,4	80,0	84,8	94,4
70	45,4	51,7	55,3	59,9	69,3	79,7	85,5	90,5	100
75	49,5	56,1	59,8	64,5	74,3	85,1	91,1	96,2	106
80	53,5	60,4	64,3	69,2	79,3	90,4	96,6	102	112
85	57,6	64,7	68,8	73,9	84,3	95,7	102	108	118
90	61,8	69,1	73,3	78,6	89,3	101	108	113	124
95	65,9	73,5	77,8	83,2	94,3	106	113	119	130
100	70,1	77,9	82,4	87,9	99,3	112	118	124	136

Таблица 4

Значение t для различных уровней значимости (двухсторонний критерий)

Число степеней свободы f	Уровень значимости α			
	0,1	0,05	0,01	0,001
1	1,397	1,409	1,414	1,414
2	1,559	1,645	1,715	1,730
3	1,611	1,757	1,918	1,982
4	1,631	1,814	2,051	2,178
5	1,640	1,848	2,142	2,329
6	1,644	1,870	2,208	2,447
7	1,647	1,885	2,256	2,540
8	1,648	1,895	2,294	2,616
9	1,649	1,903	2,324	2,678
10	1,649	1,910	2,348	2,730
11	1,649	1,916	2,368	2,774
12	1,649	1,920	2,385	2,812
13	1,649	1,923	2,399	2,845
14	1,649	1,926	2,412	2,874
15	1,649	1,928	2,423	2,899

Число степеней свободы f	Уровень значимости α			
	0,1	0,05	0,01	0,001
16	1,649	1,931	2,432	2,921
17	1,649	1,933	2,440	2,941
18	1,649	1,935	2,447	2,959
19	1,649	1,936	2,454	2,975
20	1,649	1,937	2,460	2,990
21	1,649	1,938	2,465	3,003
22	1,648	1,940	2,470	3,015
23	1,648	1,941	2,475	3,026
24	1,648	1,941	2,479	3,037
25	1,648	1,942	2,483	3,047
26	1,648	1,943	2,487	3,056
27	1,648	1,943	2,490	3,064
28	1,648	1,944	2,492	3,071
29	1,648	1,945	2,495	3,078
30	1,648	1,945	2,498	3,085
35	1,648	1,948	2,509	3,113
40	1,648	1,949	2,518	3,134
45	1,647	1,950	2,524	3,152
50	1,647	1,951	2,529	3,166
60	1,646	1,953	2,537	3,186
70	1,646	1,954	2,542	3,201
80	1,646	1,955	2,547	3,211
90	1,646	1,956	2,550	3,220
100	1,646	1,956	2,553	3,227
120	1,646	1,957	2,556	3,237
∞	1,645	1,960	2,576	3,291

Таблица 4а

Значения $t_{\max(\min)}$ для различных уровней значимости

Число степеней свободы f	Уровень значимости α			
	0,10	0,05	0,025	0,01
1	1,406	1,412	1,414	1,414
2	1,645	1,689	1,710	1,723
3	1,791	1,869	1,917	1,955
4	1,894	1,996	2,067	2,130

Число степеней свободы f	Уровень значимости α			
	0,10	0,05	0,025	0,01
5	1,974	2,093	2,182	2,265
6	2,041	2,172	2,273	2,374
7	2,097	2,238	2,349	2,464
8	2,146	2,294	2,414	2,540
9	2,190	2,343	2,470	2,606
10	2,229	2,387	2,519	2,663
11	2,264	2,426	2,563	2,713
12	2,297	2,461	2,602	2,759
13	2,327	2,494	2,638	2,800
14	2,354	2,523	2,670	2,837
15	2,380	2,551	2,701	2,871
16	2,404	2,577	2,728	2,903
17	2,426	2,601	2,754	2,932
18	2,447	2,623	2,779	2,959
19	2,467	2,644	2,801	2,984
20	2,486	2,664	2,823	3,008
21	2,504	2,683	2,843	3,030
22	2,521	2,701	2,862	3,051
23	2,537	2,718	2,880	3,071
24	2,553	2,734	2,897	3,089
25	2,568	2,749	2,913	3,107
26	2,582	2,764	2,929	3,124
27	2,596	2,778	2,944	3,140
28	2,609	2,792	2,958	3,156
29	2,622	2,805	2,972	3,171
30	2,634	2,818	2,985	3,185
32	2,657	2,842	3,010	3,212
34	2,679	2,864	3,033	3,236
36	2,699	2,885	3,055	3,259
38	2,718	2,904	3,075	3,281
40	2,736	2,922	3,094	3,301
42	2,753	2,940	3,112	3,320
44	2,770	2,956	3,129	3,338
46	2,785	2,972	3,145	3,354
48	2,800	2,987	3,160	3,370
50	2,814	3,001	3,175	3,386

Значения критерия Грabbса

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

Объем выборки n	Проверка на один наибольший или наименьший выброс при уровне значимости α		Проверка на два наибольших или два наименьших выброса при уровне значимости α	
	0,01	0,05	0,01	0,05
33	3,286	2,952	0,5288	0,5941
34	3,301	2,965	0,5381	0,6023
35	3,316	2,979	0,5469	0,6101
36	3,330	2,991	0,5554	0,6175
37	3,343	3,003	0,5636	0,6247
38	3,356	3,014	0,5714	0,6316
39	3,369	3,025	0,5789	0,6382
40	3,381	3,036	0,5862	0,6445

Таблица 6

$$\text{Значения функции } \Phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-(u^2/2)} du$$

u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$	u	$\Phi(u)$
0,00	0,0000	0,52	0,1985	1,04	0,3508	1,56	0,4406	2,16	0,4846
0,01	0,0040	0,53	0,2019	1,05	0,3531	1,57	0,4418	2,18	0,4854
0,02	0,0080	0,54	0,2054	1,06	0,3554	1,58	0,4429	2,20	0,4861
0,03	0,0120	0,55	0,2088	1,07	0,3577	1,59	0,4441	2,22	0,4868
0,04	0,0160	0,56	0,2123	1,08	0,3599	1,60	0,4452	2,24	0,4875
0,05	0,0199	0,57	0,2157	1,09	0,3621	1,61	0,4463	2,26	0,4881
0,06	0,0239	0,58	0,2190	1,10	0,3643	1,62	0,4474	2,28	0,4887
0,07	0,0279	0,59	0,2224	1,11	0,3665	1,63	0,4484	2,30	0,4893
0,08	0,0319	0,60	0,2257	1,12	0,3686	1,64	0,4495	2,32	0,4898
0,09	0,0359	0,61	0,2291	1,13	0,3708	1,65	0,4505	2,34	0,4904
0,10	0,0398	0,62	0,2324	1,14	0,3729	1,66	0,4515	2,36	0,4909
0,11	0,0438	0,63	0,2357	1,15	0,3749	1,67	0,4525	2,38	0,4913
0,12	0,0478	0,64	0,2389	1,16	0,3770	1,68	0,4535	2,40	0,4918
0,13	0,0517	0,65	0,2422	1,17	0,3790	1,69	0,4545	2,42	0,4922
0,14	0,0557	0,66	0,2454	1,18	0,3810	1,70	0,4554	2,44	0,4927
0,15	0,0596	0,67	0,2486	1,19	0,3830	1,71	0,4564	2,46	0,4931
0,16	0,0636	0,68	0,2517	1,20	0,3849	1,72	0,4573	2,48	0,4934
0,17	0,0675	0,69	0,2549	1,21	0,3869	1,73	0,4582	2,50	0,4938
0,18	0,0714	0,70	0,2580	1,22	0,3883	1,74	0,4591	2,52	0,4941
0,19	0,0753	0,71	0,2611	1,23	0,3907	1,75	0,4599	2,54	0,4945
0,20	0,0793	0,72	0,2642	1,24	0,3925	1,76	0,4608	2,56	0,4948
0,21	0,0832	0,73	0,2673	1,25	0,3944	1,77	0,4616	2,58	0,4951
0,22	0,0871	0,74	0,2703	1,26	0,3962	1,78	0,4625	2,60	0,4953
0,23	0,0910	0,75	0,2734	1,27	0,3980	1,79	0,4633	2,62	0,4956
0,24	0,0948	0,76	0,2764	1,28	0,3997	1,80	0,4641	2,64	0,4959
0,25	0,0987	0,77	0,2794	1,29	0,4015	1,81	0,4649	2,66	0,4961
0,26	0,1026	0,78	0,2823	1,30	0,4032	1,82	0,4656	2,68	0,4963
0,27	0,1064	0,79	0,2852	1,31	0,4049	1,83	0,4664	2,70	0,4965
0,28	0,1103	0,80	0,2881	1,32	0,4066	1,84	0,4671	2,72	0,4967

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

Таблица 7

Значения коэффициента асимметрии A_s

Объем выборки N	Вероятность P		Объем выборки N	Вероятность P	
	0,05	0,01		0,05	0,01
25	0,711	1,061	550	0,171	0,243
30	0,661	0,982	600	0,163	0,233
35	0,621	0,921	650	0,157	0,224
40	0,587	0,869	700	0,151	0,215
45	0,558	0,825	750	0,146	0,208
50	0,533	0,787	800	0,142	0,202
60	0,492	0,723	850	0,138	0,196
70	0,459	0,673	900	0,134	0,190
80	0,432	0,631	950	0,130	0,185
90	0,409	0,596	1000	0,127	0,180
100	0,389	0,567	1200	0,116	0,165
125	0,350	0,508	1400	0,107	0,152
150	0,321	0,464	1600	0,100	0,142
175	0,298	0,430	1800	0,095	0,134
200	0,280	0,403	2000	0,090	0,127
250	0,251	0,360	2500	0,080	0,114
300	0,230	0,329	3000	0,073	0,104
350	0,213	0,305	3500	0,068	0,096
400	0,200	0,285	4000	0,064	0,090
450	0,188	0,269	4500	0,060	0,085
500	0,179	0,255	5000	0,057	0,081

Значения коэффициента b_2

Объем выборки N	Вероятность P			
	0,01	0,05	0,95	0,99
50	4,92	4,01	2,13	1,95
100	4,40	3,77	2,35	2,18
150	4,14	3,66	2,45	2,30
200	3,98	3,57	2,51	2,37
250	3,87	3,51	2,55	2,42
300	3,79	3,47	2,59	2,46
350	3,72	3,44	2,62	2,50
400	3,67	3,41	2,64	2,52
450	3,63	3,39	2,66	2,55
500	3,60	3,37	2,67	2,57
550	3,57	3,35	2,69	2,58
600	3,54	3,34	2,70	2,60
650	3,52	3,33	2,71	2,61
700	3,50	3,31	2,72	2,62
750	3,48	3,30	2,73	2,64
800	3,46	3,29	2,74	2,65
850	3,45	3,28	2,74	2,66
900	3,43	3,28	2,75	2,66
950	3,42	3,27	2,76	2,67
1000	3,41	3,26	2,76	2,68
1200	3,37	3,24	2,78	2,71
1400	3,34	3,22	2,80	2,72
1600	3,32	3,21	2,81	2,74
1800	3,30	3,20	2,82	2,76
2000	3,28	3,18	2,83	2,77
2500	3,25	3,16	2,85	2,79
3000	3,22	3,15	2,86	2,81
3500	3,21	3,14	2,87	2,82
4000	3,19	3,13	2,88	2,83
4500	3,18	3,12	2,88	2,84
5000	3,17	3,12	2,89	2,85

Таблица 9

Значения критерия Кохрена G_{\max}

m	f													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
Уровень значимости 0,05														
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8332	0,8159	0,8010	0,7880	0,7341	0,6602	0,5813	0,5000
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,6530	0,6333	0,6167	0,6025	0,5466	0,4748	0,4031	0,3333
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598	0,5365	0,5175	0,5017	0,4884	0,4366	0,3720	0,3093	0,2500
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5440	0,5063	0,4783	0,4564	0,4387	0,4241	0,4118	0,3645	0,3066	0,2513	0,2000
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4184	0,3980	0,3817	0,3682	0,3568	0,3135	0,2612	0,2119	0,1667
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3535	0,3384	0,3259	0,3154	0,2756	0,2278	0,1833	0,1429
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3910	0,3595	0,3362	0,3185	0,3043	0,2926	0,2829	0,2462	0,2022	0,1616	0,1250
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3067	0,2901	0,2768	0,2659	0,2568	0,2226	0,1820	0,1446	0,1111
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823	0,2666	0,2541	0,2439	0,2353	0,2032	0,1655	0,1308	0,1000
12	0,5410	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439	0,2299	0,2187	0,2098	0,2020	0,1737	0,1403	0,1100	0,0833
15	0,4709	0,3346	0,2758	0,2419	0,2195	0,2034	0,1911	0,1815	0,1736	0,1671	0,1429	0,1144	0,0889	0,0667
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602	0,1501	0,1422	0,1357	0,1303	0,1108	0,0879	0,0675	0,0500
24	0,3434	0,2354	0,1907	0,1656	0,1493	0,1374	0,1286	0,1216	0,1160	0,1113	0,0942	0,0743	0,0567	0,0417
30	0,2929	0,1980	0,1593	0,1377	0,1237	0,1137	0,1061	0,1002	0,0958	0,0921	0,0771	0,0604	0,0457	0,0333
40	0,2370	0,1576	0,1259	0,1082	0,0968	0,0887	0,0827	0,0780	0,0745	0,0713	0,0595	0,0462	0,0347	0,0250
60	0,1737	0,1131	0,0895	0,0765	0,0682	0,0623	0,0583	0,0552	0,0520	0,0497	0,0411	0,0316	0,0234	0,0167
120	0,0998	0,0632	0,0495	0,0419	0,0371	0,0337	0,0312	0,0292	0,0279	0,0266	0,0218	0,0165	0,0120	0,0083
∞	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

<i>m</i>	<i>f</i>													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
Уровень значимости 0,01														
2	0,9999	0,9950	0,9794	0,9586	0,9373	0,9172	0,8998	0,8823	0,8674	0,8539	0,7949	0,7067	0,6062	0,5000
3	0,9933	0,9423	0,8831	0,8335	0,7933	0,7606	0,7335	0,7107	0,6912	0,6743	0,6059	0,5153	0,4230	0,3333
4	0,9676	0,8643	0,7814	0,7212	0,6761	0,6410	0,6129	0,5897	0,5702	0,5536	0,4884	0,4057	0,3251	0,2500
5	0,9279	0,7885	0,6957	0,6329	0,5875	0,5531	0,5259	0,5037	0,4854	0,4697	0,4094	0,3351	0,2644	0,2000
6	0,8828	0,7218	0,6258	0,5635	0,5195	0,4866	0,4608	0,4401	0,4229	0,4084	0,3529	0,2858	0,2229	0,1667
7	0,8376	0,6644	0,5685	0,5080	0,4659	0,4347	0,4105	0,3911	0,3751	0,3616	0,3105	0,2494	0,1929	0,1429
8	0,7945	0,6152	0,5209	0,4627	0,4226	0,3932	0,3704	0,3522	0,3373	0,3248	0,2779	0,2214	0,1700	0,1250
9	0,7544	0,5727	0,4810	0,4251	0,3870	0,3592	0,3378	0,3207	0,3067	0,2950	0,2514	0,1992	0,1521	0,1111
10	0,7175	0,5358	0,4469	0,3934	0,3572	0,3308	0,3106	0,2945	0,2813	0,2704	0,2297	0,1811	0,1376	0,1000
12	0,6528	0,4751	0,3919	0,3428	0,3099	0,2861	0,2680	0,2535	0,2419	0,2320	0,1961	0,1535	0,1157	0,0833
15	0,5747	0,4069	0,3317	0,2882	0,2593	0,2386	0,2228	0,2104	0,2002	0,1918	0,1612	0,1251	0,0934	0,0667
20	0,4799	0,3297	0,2654	0,2288	0,2048	0,1877	0,1748	0,1646	0,1567	0,1501	0,1248	0,0960	0,0709	0,0500
24	0,4247	0,2871	0,2295	0,1970	0,1759	0,1608	0,1495	0,1406	0,1338	0,1283	0,1060	0,0810	0,0595	0,0417
30	0,3632	0,2412	0,1913	0,1635	0,1454	0,1327	0,1232	0,1157	0,1100	0,1054	0,0867	0,0658	0,0480	0,0333
40	0,2940	0,1915	0,1508	0,1281	0,1135	0,1033	0,0957	0,0898	0,0853	0,0816	0,0668	0,0503	0,0363	0,0250
60	0,2151	0,1371	0,1069	0,0902	0,0796	0,0722	0,0668	0,0625	0,0594	0,0567	0,0461	0,0344	0,0245	0,0167
120	0,1225	0,0759	0,0585	0,0489	0,0429	0,0387	0,0357	0,0334	0,0316	0,0302	0,0242	0,0178	0,0125	0,0083
∞	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**Значения коэффициента корреляции r_{xy} для различных уровней значимости
(двухсторонний критерий)**

Число степеней свободы f	Уровень значимости α				
	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,988	0,997	0,999	1,000	1,000
2	0,900	0,950	0,980	0,990	0,999
3	0,805	0,878	0,934	0,959	0,991
4	0,729	0,811	0,882	0,917	0,974
5	0,669	0,754	0,833	0,875	0,951
6	0,621	0,707	0,789	0,834	0,925
7	0,582	0,666	0,750	0,798	0,898
8	0,549	0,632	0,716	0,765	0,872
9	0,521	0,602	0,685	0,735	0,847
10	0,497	0,576	0,658	0,708	0,823
11	0,476	0,553	0,634	0,684	0,801
12	0,457	0,532	0,612	0,661	0,780
13	0,441	0,514	0,592	0,641	0,760
14	0,426	0,497	0,574	0,623	0,742
15	0,412	0,482	0,558	0,606	0,725
16	0,400	0,468	0,543	0,590	0,708
17	0,389	0,456	0,529	0,575	0,693
18	0,378	0,444	0,516	0,561	0,679
19	0,369	0,433	0,503	0,549	0,665
20	0,360	0,423	0,492	0,537	0,652
25	0,323	0,381	0,445	0,487	0,597
30	0,296	0,349	0,409	0,449	0,554
35	0,275	0,325	0,381	0,418	0,519
40	0,257	0,304	0,358	0,393	0,490
45	0,243	0,288	0,338	0,372	0,465
50	0,231	0,273	0,322	0,354	0,443
60	0,211	0,250	0,295	0,325	0,408
70	0,195	0,232	0,274	0,302	0,380
80	0,183	0,217	0,257	0,283	0,357
90	0,173	0,205	0,242	0,267	0,338
100	0,164	0,195	0,230	0,254	0,321

Таблица 11

Значение критерия Пирсона Q

Число анализов n	Значения Q для уровней значимости α		
	0,10	0,05	0,01
2	2,33	2,77	3,64
3	2,90	3,31	4,12
4	3,24	3,63	4,40
5	3,48	3,85	4,60
6	3,66	4,03	4,76
7	3,81	4,17	4,88
8	3,95	4,29	4,99

Таблица 12

Значения $C(n_2)$

Число результатов измерений n	$C(n_2)$	Число результатов измерений n	$C(n_2)$
1	1,000	11	1,228
2	1,000	12	1,187
3	1,160	13	1,232
4	1,092	14	1,196
5	1,197	15	1,235
6	1,135	16	1,202
7	1,214	17	1,237
8	1,160	18	1,207
9	1,223	19	1,239
10	1,176	20	1,212

Таблица 13

Значения коэффициентов для построения карт Шухарта

Число измерений n	Значения коэффициентов		
	a_n	A_{1n}	A_{2n}
2	1,128	2,834	3,686
3	1,693	3,469	4,358
4	2,059	3,819	4,698
5	2,326	4,054	4,918

Таблица 14

Минимальное число измерений при исследовании стабильности СО

Значение $S/\Delta_{\text{доп}}$	Минимальное число измерений N	Значение $S/\Delta_{\text{доп}}$	Минимальное число измерений N
2	68	1,2	25
1,8	55	1,0	18
1,6	44	0,8	11
1,4	34	0,5	4

Новые издания по дисциплине «Аналитическая химия» и смежным дисциплинам

1. *Александрова, Э. А.* Аналитическая химия : в 2 книгах. Книга 1. Химические методы анализа : учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 537 с. : [4] с. цв. вкл. — (Высшее образование).

2. *Александрова, Э. А.* Аналитическая химия : в 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа : учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 344 с. — (Высшее образование).

3. Аналитическая химия : учебное пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 107 с. — (Высшее образование).

4. *Борисов, А. Н.* Аналитическая химия для педагогов. Расчеты в количественном анализе : учебник и практикум для вузов / А. Н. Борисов, И. Ю. Тихомирова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 146 с. — (Высшее образование).

5. *Никитина, Н. Г.* Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник и практикум для вузов / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина ; под редакцией Н. Г. Никитиной. — 4-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 394 с. — (Высшее образование).

6. *Подкорытов, А. Л.* Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование : учебное пособие для вузов / А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Штин. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 60 с. — (Высшее образование).

7. *Цвет, М. С.* Хроматографический адсорбционный анализ / М. С. Цвет. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 206 с. — (Антология мысли).

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Смагунова Антонина Никоновна,
Карпукова Ольга Михайловна**

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие для вузов

Формат 70×100¹/₁₆.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 28,24.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru