

Е. Г. Образовский

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
МЕТРОЛОГИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук  
Кафедра аналитической химии

Е. Г. Образовский  
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

Учебное пособие

Новосибирск  
2012

ББК Г4я73–1  
УДК 543+519.22/25  
О–232

**Образовский Е. Г.** Основы химической метрологии : Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2012. 180 с.

**ISBN 5-94356-388-1**

В учебном пособии рассмотрены практические основы метрологии химического анализа. В основу издания положены материалы курса лекций, который читается студентам кафедры аналитической химии четвертого курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

Предназначено для самостоятельной работы студентов химической, биологической и других связанных со статистическими методами специальностей. Может быть полезно также преподавателям при подготовке задач для контроля знаний студентов в течении семестра и на экзаменах.

Рецензенты  
проф. Л. Г. Лавренова,  
д-р хим. наук И. В. Миронов

Учебное пособие разработано в рамках реализации Программы развития НИУ-НГУ

© Новосибирский государственный университет, 2012  
© Е. Г. Образовский, 2012

**ISBN 5-94356-388-1**

## Оглавление

<b>1. Предисловие</b>	<b>5</b>
<b>2. Источники погрешности анализа</b>	<b>6</b>
<b>3. Эмпирические и теоретические распределения</b>	<b>11</b>
3.1. Эмпирические распределения . . . . .	12
3.2. Теоретические распределения . . . . .	16
3.2..1 Нормальное распределение . . . . .	16
3.2..2 Распределение Пуассона . . . . .	20
3.2..3 Гамма-распределение . . . . .	24
<b>4. Проверка статистических гипотез</b>	<b>26</b>
4.1. $\chi^2$ -Распределение . . . . .	28
4.2. $F$ -Распределение Фишера . . . . .	34
4.3. $t$ -Распределение Стьюдента . . . . .	36
4.4. Критерий Колмогорова–Смирнова. . . . .	40
<b>5. Дисперсионный анализ</b>	<b>43</b>
<b>6. Методы экспериментальной оценки показателей точности</b>	<b>55</b>
6.1. Статистический анализ данных эксперимента . . .	57
6.2. Расчет показателей повторяемости и воспроизводимости . . . . .	60
<b>7. Экспериментальное определение правильности</b>	<b>64</b>
7.1. Определение систематической погрешности метода анализа . . . . .	65
7.2. Определение систематической погрешности лаборатории . . . . .	67
<b>8. Использование значений показателей точности на практике</b>	<b>72</b>
8.1. Пределы повторяемости и воспроизводимости . . . .	72

8.2. Методы проверки приемлемости результатов анализа	75
<b>9. Внутренний контроль качества результатов анализа</b>	<b>79</b>
9.1. Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа	80
9.1..1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образца для контроля.	80
9.1..2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением метода добавок.	81
9.1..3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением метода разбавления.	82
9.1..4 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением метода добавок совместно с методом разбавления.	83
9.2. Контроль стабильности результатов анализа	86
9.2..1 Контроль повторяемости	87
9.2..2 Контроль внутрилабораторной прецизионности	88
9.2..3 Контроль погрешности с применением образцов для контроля	89
9.2..4 Анализ и интерпретация данных контрольных карт	91
<b>10. Неопределенность результатов анализа</b>	<b>95</b>
10.1. Определение	95
10.2. Источники неопределенности	97
10.3. Процедура оценки неопределенности	98
<b>11. Регрессионный и корреляционный анализ</b>	<b>103</b>
11.1. Регрессионный анализ	103
11.1..1 Анализ остатков	107
11.1..2 Взвешенный метод наименьших квадратов	107

11.1.3 Множественная регрессия . . . . .	108
11.2. Корреляционный анализ . . . . .	111
<b>12. Система и порядок аккредитации аналитической ла- боратории</b>	<b>113</b>
<b>Список литературы</b>	<b>130</b>
<b>А Приложение 1. Термины и определения</b>	<b>131</b>
<b>А Приложение 2. Площадь кривой Гаусса</b>	<b>137</b>
<b>А Приложение 3. <math>\chi^2</math>-распределение</b>	<b>138</b>
<b>А Приложение 4. Распределение Фишера</b>	<b>139</b>
<b>А Приложение 5. Распределение Стьюдента</b>	<b>141</b>
<b>А Приложение 6. Критерий Кохрена</b>	<b>142</b>
<b>А Приложение 7. Критерий Граббса</b>	<b>143</b>
<b>А Приложение 8. Расчетные задания</b>	<b>144</b>
<b>А Приложение 9. Аккредитация</b>	<b>174</b>

## 1. Предисловие

Метрология химического анализа – необходимый элемент образования химика-аналитика. Цель учебного пособия – познакомиться с основными методами оценки показателей точности результатов количественного химического анализа и научить применению этих методов на практике.

Вначале рассматриваются основные источники погрешностей анализа, затем эмпирические и основные теоретические распределения, а также методы проверки статистических гипотез на основе критерия  $\chi^2$ ,  $F$ -критерия Фишера,  $t$ -критерия Стьюдента, критерия Колмогорова-Смирнова. Далее рассматриваются вопросы разделения ошибок на составляющие с помощью простого дисперсионного анализа. Подробно рассмотрены вопросы экспериментального определения таких показателей точности стандартизованных методов анализа, как прецизионность и правильность, а также применение этих показателей на практике. Большое внимание уделено оперативному контролю и контролю стабильности результатов анализа. В заключение рассмотрена система и порядок аккредитации и общие требования к компетентности аналитической лаборатории.

В пособие включен материал семинаров, которые конкретизируют и дополняют темы лекций. Включены как простые расчетные задания, так и более сложные, имеющие отношение к повседневной аналитической практике, предназначенные для самостоятельной работы. Необходимые данные для практического применения рассмотренных методов статистической обработки результатов анализа приведены в приложениях.

## 2. Источники погрешности анализа

Хорошо известно, что результаты анализа, полученные в одинаковых условиях, никогда в точности не совпадают. Это связано с невозможностью избежать случайных неконтролируемых погрешностей на различных этапах анализа.

Рассмотрим коротко основные этапы анализа и источники, которые вносят погрешности в его результаты.

Большинство методов анализа являются косвенными, т. е. мы измеряем непосредственно не содержание  $C$  интересующего нас компонента, а некоторую величину  $I$ , называемую аналитическим сигналом. В качестве таковой может использоваться, например, масса осадка в гравиметрических методах, объем раствора, израсходованного на титрование в титриметрии, оптическая плотность раствора в фотометрии, интенсивность излучения некоторой линии с определенной длиной волны в различных спектральных методах анализа и т. д.

Концентрация определяется из градуировки – установленной заранее зависимости  $C = f(I)$ , заданной в виде формулы, графика, таблицы.

Основные этапы анализа – *отбор проб (пробоотбор), подготовка проб для анализа (пробоподготовка), собственно анализ, т. е. измерение аналитического сигнала, статистическая обработка результатов.*

### **Пробоотбор**

На этапе пробоотбора необходимо из большой массы исходного материала (иногда сотни тонн) отобрать пробу для анализа массой порядка грамма так, чтобы химический состав пробы был как можно более близок к химическому составу исходного материала. Основные процессы на этом этапе – измельчение и сокращение.

На стадии пробоотбора существенное значение имеет агрегатное состояние материала, степень однородности распределения компонентов по объему материала и изменчивость свойств материала со временем.



Причинами случайных погрешностей могут быть недостаточное число точечных проб, отбираемых для общей пробы, недостаточная степень измельчения и плохое перемешивание. Так, например, для бедных руд с диаметром наиболее крупных кусков 20 см масса генеральной пробы (совокупность точечных проб) должна быть не менее 9 т, для богатых руд с диаметром частиц не более 1 мм – 200 кг.

Возникновение систематических погрешностей может быть связано с изменением объекта анализа при отборе проб за счет разрушения гранул, испарения, сегрегации, протекания химических реакций;

неправильной разделки проб: отбрасывание недоистертых частиц, потери при сушке;

образование пыли при истирании, потери особолетучих компонент: воды, ртути, серы, таллия, кадмия, рения;

загрязнение проб материалами дробящих и истирающих устройств (особенно железом) или материалами предыдущих партий;

влияние воды, содержание которой в пробе меняется в зависимости от влажности, температуры, степени измельчения;

изменение состава пробы в промежутке между отбором и анализом, что особенно существенно при определении газов;

ликвация при охлаждении сплавов, например, неоднородность распределения легирующих примесей в партии стали массой 2 – 3 т может достигать: для  $S$  – до 200 %,  $P$  – 150 %,  $C$  – 60 %,  $W$  – 55 %,  $As$  – 50 %,  $V$  – 40 %,  $Mo$  – 40 %,  $Si$  – 20 %,  $Cr$  – 20 %,  $Mn$  – 15 %,  $Ni$  – 5 %. Для ферросплавов:  $W$  – 20 %,  $Mn$  – 1 %,  $C$  – 1 – 2 %.

### **Пробоподготовка**

Задача пробоподготовки – перевести пробу для анализа в удобную для измерения форму путем вскрытия, выделения определяемого компонента, концентрирования.

В процессе пробоподготовки возможны неконтролируемые потери определяемого компонента при химической обработке исходной пробы и концентрировании, поскольку используемые методы

разделения (осаждение, экстракция, хроматография, дистилляция, электролиз и т. д.) не гарантируют полноту отделения и абсолютную чистоту отделяемого компонента. Например, в гравиметрии наблюдается неполное осаждение, частичное растворение осадка, соосаждение других компонентов, отклонение от стехиометрического состава. Практически всем методикам анализа присуща погрешность, связанная с недостаточной очисткой используемых реактивов от примесей, в том числе и примесей определяемого компонента (исключением является активационный метод, в котором аналитическим сигналом служит радиоактивное излучение ядер, образующихся при облучении анализируемого образца, например, нейтронами, так что внесение в анализируемую пробу определяемого, но не радиоактивного компонента при последующих химических операциях не искажает аналитический сигнал).

### **Анализ**

Затем выполняется непосредственное измерение аналитического сигнала и с помощью градуировочной функции получают значение содержания интересующего компонента в анализируемой пробе.

На этапе измерения аналитического сигнала важны инструментальные погрешности. В благоприятных условиях они не превышают  $\sim 1\text{--}2\%$  отн. (в гравиметрии и титриметрии, — на уровне  $\sim 0,1\%$ ). Однако при определении малых содержаний, когда соответственно мала и величина аналитического сигнала, инструментальные погрешности могут вносить заметный, а иногда и определяющий вклад в общую погрешность анализа.

В гравиметрии погрешность анализа определяется погрешностями взвешивания масс остатка и навески, и в меньшей степени ошибкой стехиометрического коэффициента. При определении малых концентраций определяющий вклад вносит погрешность веса остатка.

В титриметрии основной вклад дают погрешности измерения объема, связанные с ошибками отсчета, ошибки капли, ошибки стекания, а также эффекты зависимости объема от температуры.

В фотометрии погрешность определяется ошибкой измерения оптической плотности, а также присутствием в растворе других поглощающих компонент.

Для спектрального анализа источниками погрешностей могут быть наложение линий, флуктуации фона, матричные эффекты, связанные с поглощением или возбуждением аналитических линий определяемых компонент.

### **Статистический анализ результатов**

Ввиду случайного характера получаемых результатов анализа необходима статистическая обработка с целью извлечения наиболее полезной и достоверной информации.

Типичное распределение результатов анализа характеризуется небольшими случайными колебаниями относительно некоторого среднего значения. Для получения как можно более полной информации нам приходится обращаться к метрологии – науке об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности.

Для описания точности результатов анализа используют два термина – *правильность* и *прецизионность* (Сводка терминов и определений приведена в прил. 1). Правильность характеризует степень близости среднего арифметического значения большого числа измерений к истинному, прецизионность – степень близости результатов измерений друг к другу. Иначе говоря, систематическую и случайную составляющие погрешности соответственно.

Многочисленные рассмотренные выше факторы, влияющие на результат измерения, не поддаются полному контролю, что приводит к неизбежным случайным погрешностям в результатах анализа. Случайные погрешности определяются с помощью методов математической статистики, применяющей положения теории вероятности.

Необходимый математический аппарат был уже довольно давно развит для практических нужд в астрономии и геодезии. Именно при решении этих задач благодаря в основном трудам Лапласа и Гаусса математические методы обработки экспериментальных

результатов приобрели современный вид.

Уже в то время было отлично известно, что при высокой точности измерений результаты повторных наблюдений никогда не совпадают, а колеблются хаотически. Каждое наблюдение имеет вид

$$x_i = \mu + \delta_i, \quad i = 1, \dots, n,$$

где  $\mu$  – неизвестное нам истинное значение измеряемой величины (предполагая, что нет систематической погрешности);  $\delta_i$  – погрешность  $i$ -го наблюдения;  $n$  – полное число измерений. Именно во времена Лапласа и Гаусса был сделан решительный шаг в признании ошибок наблюдений случайными величинами. Вторым важнейшим элементом является предположение о статистической независимости ошибок отдельных наблюдений, которое математически выражается в том, что вероятность получить данный набор результатов наблюдений равна произведению вероятностей для каждого результата. Отсюда в частности следует, что среднее значение от произведения ошибок отдельных наблюдений равно произведению средних значений.

Из сделанных предположений вытекает ряд замечательных следствий:

1. В качестве оценки неизвестного параметра  $\mu$  следует взять

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

2. Погрешность оценки  $x$  определяется стандартным отклонением

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

3. Для очень большого числа наблюдений  $n \gg 1$  можно утверждать, что с вероятностью  $P = 0,95$

$$|\bar{x} - \mu| \leq \frac{1,96 \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

Если переписать это неравенство в виде

$$\bar{x} - \frac{1,96 \cdot s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + \frac{1,96 \cdot s}{\sqrt{n}},$$

то для очень большого числа измерений мы получим так называемый доверительный интервал, т. е. интервал со случайными границами (зависящими от результатов измерений), который содержит неслучайное, но неизвестное нам значение  $\mu$ , с вероятностью 0,95. Доверительными интервалами именно в таком современном виде пользовался уже Лаплас.

В начале XX в. благодаря работам Госсета (известного нам под псевдонимом Стьюдент) и Фишера в теорию и практику вычисления доверительных интервалов были внесены уточнения для выборок малого объема и теперь вместо коэффициента 1,96 мы пользуемся коэффициентом Стьюдента  $t(P = 0,95; n - 1)$ , который стремится к 1,96 при увеличении объема выборки  $n$ .

Практические потребности аналитической химии требуют применения более сложных и разнообразных методов статистики, которые мы и рассмотрим далее.

### 3. Эмпирические и теоретические распределения

Опыт показывает, что результаты количественного химического анализа (КХА) являются случайными величинами. Случайные погрешности, характеризующие прецизионность анализа, имеют вероятностную природу и описываются с помощью методов математической статистики.

В процессе измерения случайная величина принимает какое-либо одно значение из допустимого набора значений. Для полной характеристики необходимо знать вероятность появления тех или иных значений. Распределением (вероятностей) называется функция, определяющая вероятность того, что случайная величина примет какое-либо значение или будет принадлежать задан-

ному множеству значений. На основании опытных данных, как правило, принимают, что распределение совокупности результатов КХА соответствует так называемому нормальному распределению – распределению Лапласа–Гаусса. Кроме эмпирического подтверждения это утверждение имеет и теоретическое обоснование, кратко состоящее в следующем: суммарная погрешность анализа складывается из большого числа независимых вкладов, так что, согласно центральной предельной теореме, каков бы ни был закон распределения погрешностей на каждом этапе, закон распределения суммарной погрешности стремится к нормальному при достаточно большом числе составляющих вкладов, рис. 1.

### 3.1. Эмпирические распределения

Большое число экспериментальных данных удобно представлять в виде гистограммы. Если мы располагаем средствами и временем, то можно выполнить достаточно большое число анализов для данного образца. Наиболее наглядная картина распределения результатов анализа получится, если разбить на интервалы область значений и построить гистограмму – зависимость числа результатов анализа в данном интервале от номера интервала. Наиболее часто для выбора числа интервалов используют ближайшее целое число к  $\sqrt{n}$ , где  $n$  – полное число результатов анализа, либо к  $1 + 3.322 \lg(n)$ . На рис. 2 в качестве примера представлены в виде гистограмм данные межлабораторных сравнительных испытаний по определению иона аммония в природной воде, полученных в 79 лабораториях. Видно, что увеличение числа интервалов приводит к сильным флуктуациям числа результатов в отдельных интервалах и поэтому нецелесообразно.

Наиболее важные характеристики эмпирического распределения – среднее арифметическое (центр рассеяния результатов)

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

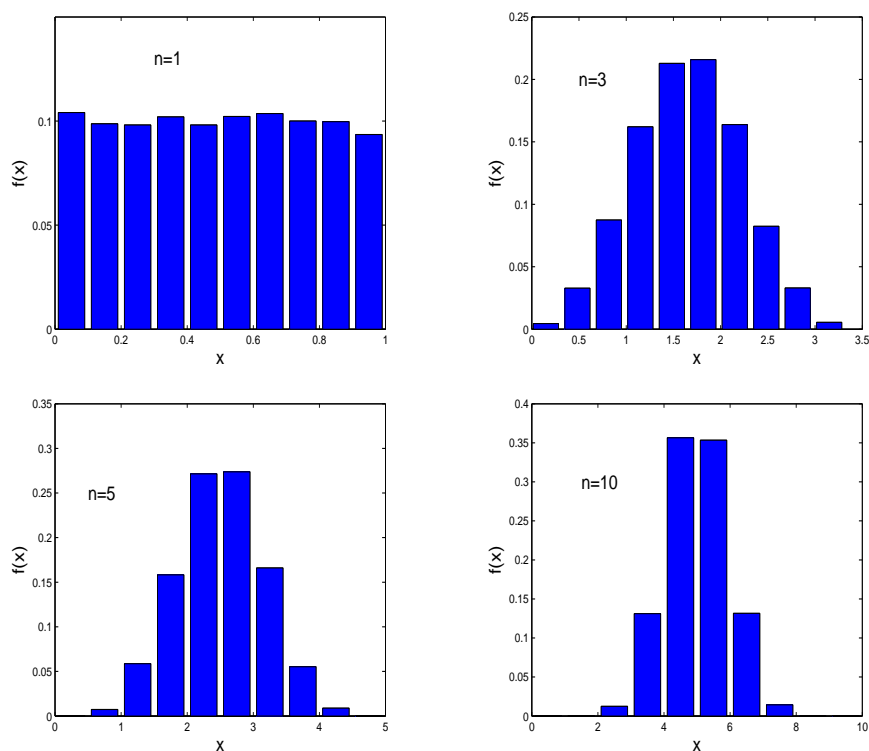


Рис. 1: Распределения суммы  $n = 1, 3, 5, 10$  равномерно распределенных случайных чисел при увеличении  $n$  стремится к нормальному распределению

и стандартное отклонение (степень рассеяния результатов, т. е. ширина распределения)

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

Не все эмпирические распределения схожи с симметричным нормальным распределением, например, при объединении двух

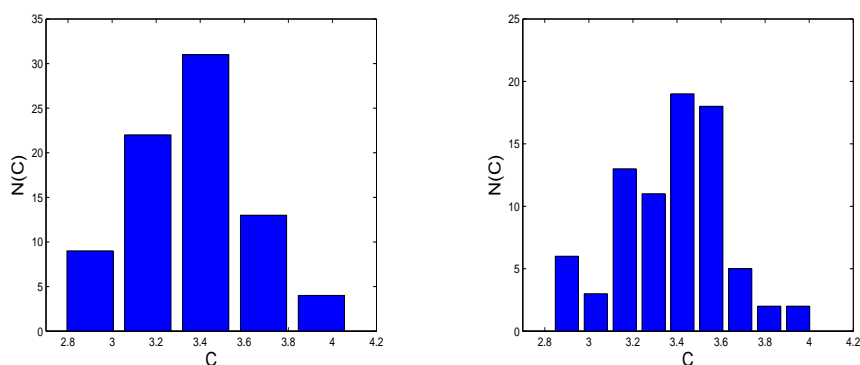


Рис. 2: Представление эмпирических данных в виде гистограмм для числа интервалов  $k = 5, 9$

распределений с разным числом результатов анализа и отличающимися средними значениями. Количественно асимметрию распределения принято характеризовать параметром

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{n \cdot s^3}.$$

Если  $\rho > 0$ , то говорят, что имеется левосторонняя асимметрия (меньшее число результатов анализа, для которых  $x_i < \bar{x}$ ), если  $\rho < 0$ , то правосторонняя асимметрия (большее число результатов, для которых  $x_i < \bar{x}$ ), рис. 3.

Симметричные распределения также могут отклоняться от нормального закона распределения. Например, объединение двух распределений с разными стандартными отклонениями или нарушение случайности выборки (предвзятость, стремление получить "нужное значение") приводит к островершинным распределениям. Если объединить результаты анализа, полученные в существенно разных условиях, то у распределения получаются пологие (плоские) максимумы. Количественно эти эффекты характеризу-



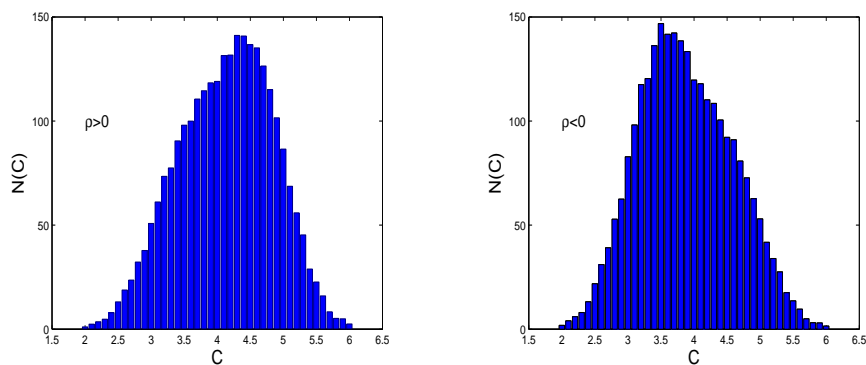


Рис. 3: Асимметричные распределения

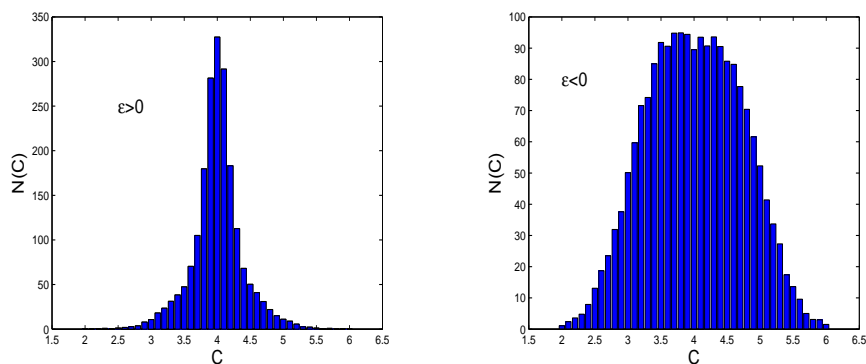


Рис. 4: Острове́ршинное и пологое распределения

ются величиной  $\varepsilon$ , называемой эксцессом

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{n \cdot s^4} - 3.$$

Острове́ршинному распределению соответствует значение  $\varepsilon > 0$ , пологому  $\varepsilon < 0$ , для нормального распределения  $\varepsilon = 0$ , рис. 4.

### 3.2. Теоретические распределения

В математической статистике серию экспериментально полученных результатов анализа рассматривают как выборку из полной совокупности значений, которую называют генеральной совокупностью.

На основании опыта или теоретических моделей выдвигаются гипотезы относительно функции распределения генеральной совокупности (как правило, принимают, что распределение является нормальным). Изучая характеристики эмпирической выборки, получают информацию о параметрах распределения генеральной совокупности.

#### 3.2..1 Нормальное распределение

Опыт свидетельствует, что для большинства методов анализа хорошей моделью является нормальное распределение. Математически функция нормального распределения описывается формулой Гаусса

$$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right),$$

где  $f(x, \mu, \sigma)$  есть плотность распределения (рис. 5). Вероятность  $P(x_1 \leq x \leq x_2)$  найти значение результата анализа в интервале  $(x_1, x_2)$  есть

$$P(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x, \mu, \sigma) dx.$$

Это распределение одномодальное (имеет один максимум) и характеризуется двумя параметрами:  $\mu$  – средним значением переменной  $x$

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x, \mu, \sigma) dx = \mu,$$

совпадающим с наиболее вероятным значением плотности распределения, и стандартным отклонением  $\sigma$ , характеризующим ширину распределения

$$\overline{(x - \bar{x})^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \bar{x})^2 \cdot f(x, \mu, \sigma) dx = \sigma^2.$$

Вероятность  $P = 1 - \alpha$  найти значение  $x$  внутри интервала  $(\mu - \Delta, \mu + \Delta)$  определяется интегралом

$$P = 1 - \alpha = \int_{\mu - \Delta}^{\mu + \Delta} f(x, \mu, \sigma) dx.$$

При увеличении ширины интервала эта вероятность очень быстро приближается к 100 %. Так, для  $\Delta = 1,96 \cdot \sigma$  вероятность равна 95 %; для  $\Delta = 3,29 \cdot \sigma$  вероятность равна 99,9 % (прил. 2).

**Законы сложения ошибок.** Для получения конечного результата анализа часто приходится производить математические операции над случайными величинами.

а) *Сложение и вычитание.* Найдем плотность распределения  $f(z)$  суммы  $z = x + y$  двух нормально распределенных величин с параметрами распределения соответственно  $\mu_1, \sigma_1$  и  $\mu_2, \sigma_2$ :

$$f(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x, \mu_1, \sigma_1) f_2(z-x, \mu_2, \sigma_2) dx = N \exp \left[ -\frac{(z - \mu_1 - \mu_2)^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)} \right],$$

где нормировочный множитель  $N = (2\pi(\sigma_1^2 + \sigma_2^2))^{-1/2}$ . Иначе говоря, для суммы получается среднее значение  $\bar{z} = \bar{x} + \bar{y} = \mu_1 + \mu_2$  и стандартное отклонение  $\sigma_z = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ .

*Следствие.* Для двух результатов измерения  $x_1, x_2$  одной и той же величины стандартное отклонение среднеарифметического есть  $\sigma_{\bar{x}} = \sigma_x / \sqrt{2}$ ; для среднеарифметического  $n$ -результатов —  $\sigma_x / \sqrt{n}$ .

Для разности  $z = x - y$  получается  $\bar{z} = \mu_1 - \mu_2$ ,  $\sigma_z = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ .

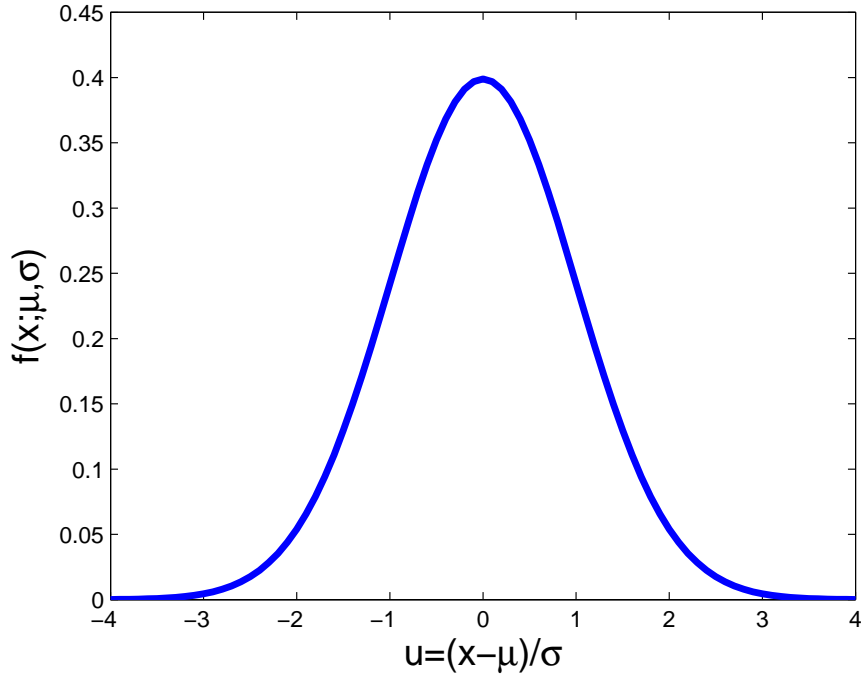


Рис. 5: Нормальное (гауссово) распределение

б) *Умножение и деление.* В данном случае результат имеет нормальное распределение только при условии  $\sigma_1/\mu_1 \ll 1$ ,  $\sigma_2/\mu_2 \ll 1$ . Тогда

$$z = x \cdot y, \quad \bar{z} = \bar{x} \cdot \bar{y} = \mu_1 \cdot \mu_2, \quad \frac{\sigma_z}{\mu_1 \mu_2} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_1}{\mu_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{\mu_2}\right)^2},$$

$$z = \frac{x}{y}, \quad \bar{z} = \frac{\bar{x}}{\bar{y}} = \frac{\mu_1}{\mu_2}, \quad \frac{\sigma_z}{\mu_1/\mu_2} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_1}{\mu_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{\mu_2}\right)^2}.$$

В общем случае функциональной зависимости

$$\phi = \phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

от  $n$  независимых нормально распределенных величин при условии  $\sigma_i/\mu_i \ll 1$ ,  $i = 1, \dots, n$  погрешность определяется выражением

$$\delta\phi \approx \frac{\partial\phi}{\partial x_1} \cdot \delta x_1 + \dots + \frac{\partial\phi}{\partial x_n} \cdot \delta x_n.$$

При условии независимости переменных  $x_i$ , что математически выражается как

$$\overline{\delta x_i \cdot \delta x_j} = \int \int (x_i - \mu_i) \cdot (x_j - \mu_j) f_i(x_i, \mu_i, \sigma_i) f_j(x_j, \mu_j, \sigma_j) dx_i dx_j = 0,$$

стандартное отклонение для функции  $\phi$  равно <sup>1</sup>

$$\sigma_\phi = \sqrt{\overline{\delta\phi^2}} = \sqrt{\left(\frac{\partial\phi}{\partial x_1}\right)^2 \cdot \sigma_1^2 + \dots + \left(\frac{\partial\phi}{\partial x_n}\right)^2 \cdot \sigma_n^2}.$$

*Пример.* Рассмотрим фотометрическое определение. Обозначим  $I_0$  – интенсивность света при отсутствии пробы,  $I$  – интенсивность при наличии пробы. Концентрацию определяемого компонента вычисляют по значению оптической плотности  $D$  по формуле

$$D = \lg \left( \frac{I_0}{I} \right) = \phi(I_0, I).$$

Считая стандартные отклонения интенсивностей приближенно равными  $\sigma_{I_0} \approx \sigma_I = \sigma$  и используя приведенную выше формулу, получаем для относительного стандартного отклонения оптической плотности

$$\frac{\sigma_D}{D} = \frac{\sigma}{I_0 \cdot \lg(I_0/I)} \sqrt{1 + \left(\frac{I_0}{I}\right)^2}.$$

Эта величина минимальна при  $I_0/I \approx 3$ , рис. 6.

<sup>1</sup>Приведенные законы сложения ошибок верны не только для нормального распределения.

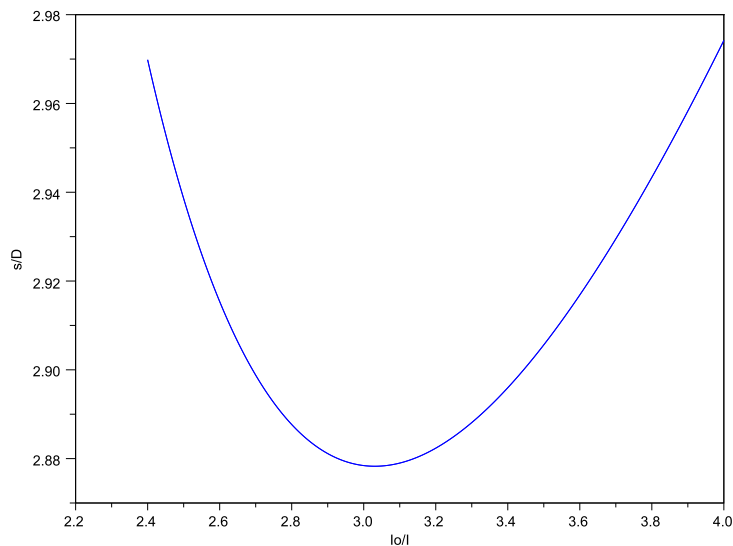


Рис. 6: Относительная стандартное отклонение оптической плотности  $\sigma_D/D$  как функция степени поглощения  $I_0/I$

### 3.2..2 Распределение Пуассона

В некоторых методах анализа (например, в рентгенофлуоресцентном) аналитический сигнал является дискретной величиной (число импульсов в полупроводниковом или сцинтилляционном детекторе и т. д.). При заданной средней скорости счета  $I$  среднее ожидаемое число импульсов в детекторе за время  $t$  равно  $\mu = I \cdot t$ . Из-за случайного характера процессов испускания и регистрации излучения экспериментально получаемые значения числа импульсов имеют разброс. Вероятность получить число импульсов  $n$  описывается функцией распределения Пуассона

$$f(n, \mu) = \frac{\mu^n}{n!} \exp(-\mu).$$

Это одномодальное (с одним максимумом) однопараметрическое распределение. Среднее значение  $\bar{n} = \mu$ , стандартное отклонение  $\sigma = \sqrt{\mu}$ .

При малых значениях  $\mu$  наблюдается значительная асимметрия распределения. При  $\mu \geq 15-20$  распределение Пуассона переходит в нормальное распределение, рис. 7

$$f(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu}} \exp \left[ -\frac{(n - \mu)^2}{2\mu} \right].$$

Как и для нормального распределения, сумма и разность величин, подчиняющихся распределению Пуассона, подчиняются также распределению Пуассона.

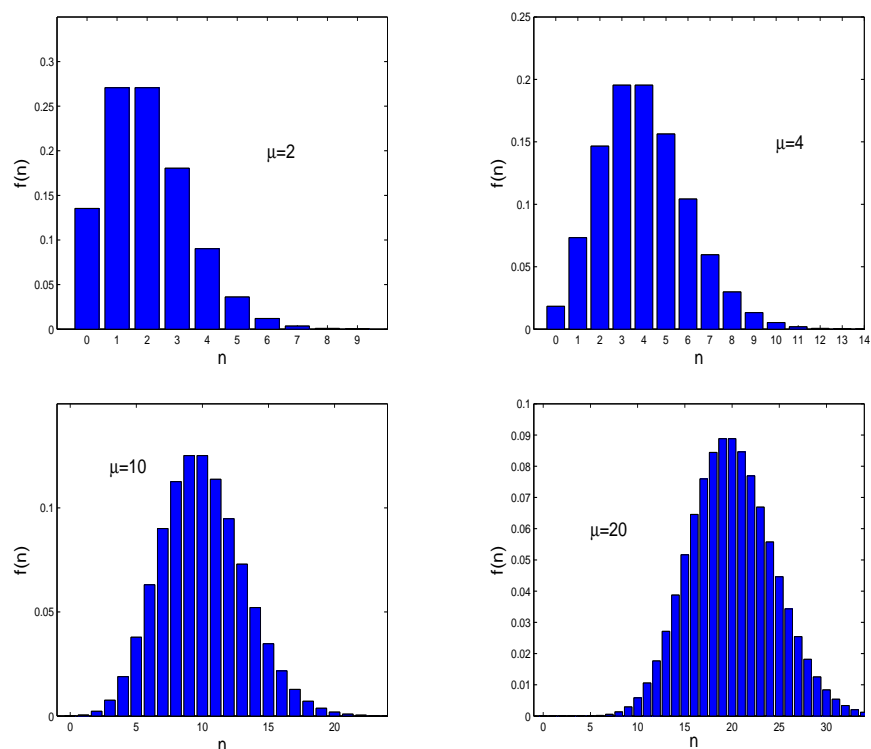
*Пример.* Если, как это обычно имеет место, кроме полезного сигнала имеется фоновый, то число импульсов полезного сигнала  $N_p$  находится как разность  $N_p = N - N_f$ , где  $N$  – суммарное число импульсов в области пика (сигнал + фон),  $N_f$  – число импульсов фона. Тогда стандартное отклонение для сигнала  $\sigma_p$  находится по закону сложения ошибок как

$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_N^2 + \sigma_f^2} \approx \sqrt{N + N_f} \approx \sqrt{N_p + 2N_f}.$$

Если ожидаемое среднее значение  $\mu$  мало, то границы доверительного интервала при оценке  $\mu$  по измеренному числу импульсов  $n$  становятся существенно асимметричными. Так, для наблюдаемого числа отсчетов  $n = 9$  границы доверительного интервала для вероятности  $P = 0,95$  согласно распределению Пуассона равны (4, 75; 16, 77), тогда как нормальное распределение дает (3, 12; 14, 88).

*Пример.*

Рентгеноабсорбционный способ  $W$  основан на использовании различной степени ослабления  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  линий характеристического рентгеновского излучения  $Hg$ , между которыми расположен  $K$ -край поглощения  $W$ . Такой выбор исключает попадание между выбранными  $K_{\alpha}$ -линиями  $K$ -краев поглощения любых

Рис. 7: Распределение Пуассона для  $\mu = 2, 4, 10, 20$ .

других элементов (т. е. обеспечивает селективность определения), а благодаря близким значениям энергий  $K_{\alpha}$ -линий позволяет пренебречь изменением массового коэффициента поглощения элементов матрицы.

Для достижения высокой точности необходимо выбрать оптимальные параметры рентгеноабсорбционной установки, основными из которых являются интенсивность источника и поверхностная плотность анализируемого образца.

Оптимальное значение поверхностной плотности находится из минимизации случайной погрешности определения концентрации,



основной вклад в которую дает погрешность измерения детектором интенсивностей  $K_{\alpha_1}$ - и  $K_{\alpha_2}$ -линий. Ослабление интенсивности излучения, прошедшего через анализируемый образец, описывается уравнением Бугера-Ламберта-Бера

$$N(E_j) = N_0(E_j) \exp[-\mu(E_j)m],$$

где  $N_0(E_j)$ ,  $N(E_j)$  - величины пиков излучения с энергией  $E_j$  до ( $N_0$ ) и после ( $N$ ) прохождения образца с поверхностной плотностью  $m$ ;  $\mu(E_j)$  - массовый коэффициент поглощения излучения с энергией  $E_j$ . Для  $\mu(E_j)$  можно записать:

$$\mu(E_j) = C_i \mu_i(E_j) + (1 - C_i) \mu_m(E_j),$$

где  $C_i$  - массовая доля определяемого элемента  $i$ ,  $\mu_{i,m}$  - массовые коэффициенты поглощения элементом  $i$  и матрицей, соответственно. Если выбрать такие условия анализа, что изменением массового коэффициента поглощения матрицы для двух различных энергий  $E_1$  и  $E_2$  можно пренебречь, то массовую долю определяемого элемента  $i$  находят по формуле

$$C_i = \frac{1}{m(\mu_i(E_1) - \mu_i(E_2))} \ln \frac{N(E_1)N_0(E_2)}{N(E_2)N_0(E_1)}.$$

Тогда погрешность определения массовой доли элемента  $i$ , определяется выражением

$$\delta C = \left[ \sum_k \left( \frac{\partial C}{\partial N_k} \delta N_k \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\Delta \mu m} \left[ \sum_k N^{-1}(E_k) + N_0^{-1}(E_k) \right]^{1/2}.$$

Используя приближенное равенство  $N_0(E_1) \approx N_0(E_2) \equiv 2N_0$ , получим

$$\delta C = \frac{1}{\Delta \mu m} \left[ \frac{1}{N_0} \left( 1 + e^{\mu(E_1)m} \right) + \frac{1}{2N_0} \left( 1 + e^{\mu(E_2)m} \right) \right]^{1/2}.$$

Минимизация этого выражения проводится численно. Для малых значений концентраций получается приближенное значение оптимальной поверхностной плотности

$$(\mu_m m)_0 \approx 2, 22.$$

### 3.2.3 Гамма-распределение

Наряду с нормальным и пуассоновским распределениями часто встречается гамма-распределение, для которого плотность вероятности имеет вид

$$f(x; m, \alpha) = \frac{x^{m-1} e^{-x/\alpha}}{\Gamma(m) \alpha^m},$$

где  $x$  – непрерывная неотрицательная переменная ( $x \geq 0$ );  $m > 0$ ,  $\alpha > 0$  – параметры распределения;  $\Gamma(m)$  – гамма-функция Эйлера

$$\Gamma(m) = \int_0^{\infty} y^{m-1} e^{-y} dy.$$

Используя свойство гамма-функции  $\Gamma(m+1) = m\Gamma(m)$  и значения  $\Gamma(1) = 1$ ,  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ , для целых значений  $m = 1, 2, 3, \dots$  получается  $\Gamma(m+1) = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot m = m!$ , а для полуцелых  $m = 1/2 + n$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$

$$\Gamma(n + 1/2) = \frac{\sqrt{\pi}(2n)!}{4^n n!}.$$

Гамма-распределение применяется, например, при проверке гипотез в виде так называемого  $\chi^2$ -распределения.

**Задача 1.** Случайная величина имеет нормальное распределение со средним значением  $\mu$  и стандартным отклонением  $\sigma$ .

Найти величину  $\Delta$ , для которой 70 % результатов будет лежать в интервале  $(\mu - \Delta, \mu + \Delta)$ .

**Решение**

В соответствии с условием задачи в интервале  $(-\infty, \mu + \Delta)$  будет лежать  $50 + 70/2 = 85\%$  результатов и по таблице прил. 2 находим значение  $u = 1.04$ . Тогда  $\Delta = 1.04 \cdot \sigma$ .

**Задача 2.** Случайная величина имеет нормальное распределение со средним значением  $\mu = 10$  и стандартным отклонением  $\sigma = 2$ . Сколько результатов ожидается получить в интервале значений от 8 до 14, если всего выполнено 100 измерений.

**Решение**

Левая граница интервала  $u_1 = (8 - 10)/2 = -1$ , правая —  $u_2 = (14 - 10)/2 = 2$ . Поскольку

$$P(u_1 \leq u \leq u_2) = \int_{u_1}^{u_2} f(u) du = \int_{-\infty}^{u_2} f(u) du - \int_{-\infty}^{u_1} f(u) du,$$

по таблице прил. 2 находим значение

$$\begin{aligned} P(u_1 = -1 \leq u \leq u_2 = 2) &= P(u \leq u_2 = 2) - (1 - P(u \leq -u_1 = 1)) = \\ &= 0.9722 - (1 - 0.8413) \approx 0.82. \end{aligned}$$

Тогда  $N = 100 \cdot 0.82 = 82$ .

**Задачи для самостоятельного решения**

**Задача 3.** Случайная величина имеет нормальное распределение со средним значением  $\mu$  и стандартным отклонением  $\sigma$ .

Найти величину  $\Delta$ , для которой 20 % результатов будет лежать в интервале  $(\mu - \Delta, \mu + \Delta)$ .

*Ответ*

$$\Delta = 0.25 \cdot \sigma$$

**Задача 4.** Случайная величина имеет нормальное распределение со средним значением  $\mu = 20$  и стандартным отклонением  $\sigma = 3$ . Сколько результатов ожидается получить в интервале значений от 14 до 23, если всего выполнено 100 измерений.

*Ответ*

$$N = 82.$$

**Задача 5.** Случайная величина имеет нормальное распределение со средним значением  $\mu$  и стандартным отклонением  $\sigma$ .

Найти величину  $\Delta$ , для которой 30 % результатов будет лежать в интервале  $(\mu - \Delta, \mu + \Delta)$ .

*Ответ*

$$\Delta = 0.39 \cdot \sigma$$

**Задача 6.** Случайная величина имеет нормальное распределение со средним значением  $\mu = 8$  и стандартным отклонением

$\sigma = 1$ . Сколько результатов ожидается получить в интервале значений от 6 до 7, если всего выполнено 100 измерений.

*Ответ*

$N = 14$ .

#### 4. Проверка статистических гипотез

Ввиду принципиально статистического характера экспериментальных данных мы можем быть уверены в том, что ограниченная выборка обладает тем или иным свойством лишь с некоторой вероятностью.

Рассмотрим в общем виде принципы проверки статистических гипотез относительно выборки объема  $n$  экспериментальных результатов  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Правило, позволяющее отвергнуть некоторую гипотезу  $H$  (например, что распределение является нормальным) на основании данных выборки  $x_1, \dots, x_n$ , называется статистическим критерием. Критерий определяет некоторую область значений – критическую область. Гипотеза  $H$  отвергается, если рассчитанный по выборке некоторый параметр попадает в критическую область и не отвергается в противном случае. Такое принятие или отбрасывание гипотезы не дает логического доказательства или опровержения этой гипотезы. Возможны четыре случая:

- 1) гипотеза  $H$  верна и принимается согласно критерию;
- 2) гипотеза  $H$  неверна и не принимается согласно критерию;
- 3) гипотеза  $H$  верна, но отвергается согласно критерию (это ошибка первого рода);
- 4) гипотеза  $H$  неверна, но принимается согласно критерию (это ошибка второго рода).

Если гипотеза полностью фиксирует параметры распределения, то такую гипотезу называют простой или нулевой (сложная гипотеза ограничивает значения параметров некоторой областью значений). Конкурирующую с нулевой гипотезой ( $H_0$ ) называют альтернативной ( $H_1$ ). Проиллюстрируем эти рассуждения

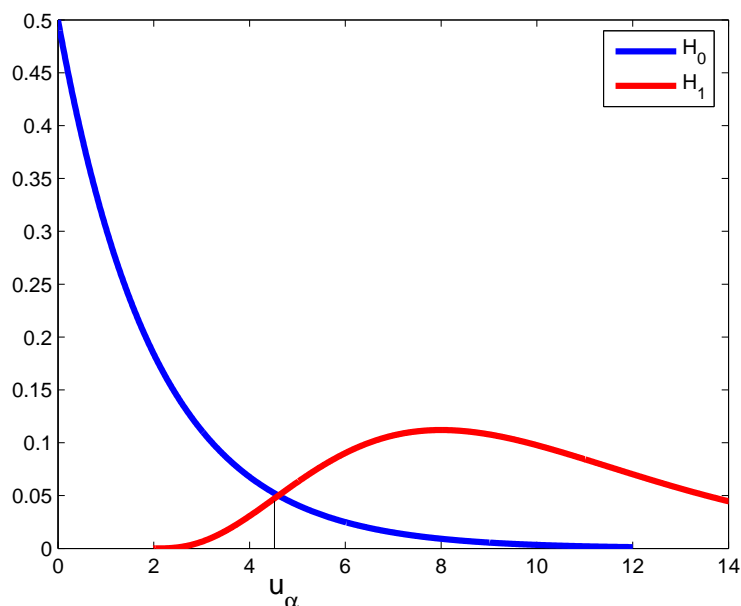


Рис. 8: Кривая  $H_0$  – плотность вероятности при справедливости нулевой гипотезы; кривая  $H_1$  – плотность вероятности для конкурирующей гипотезы;  $u_\alpha$  – критическое значение для величины  $\alpha$  вероятности ошибки первого рода

рис. 8. Выбор значения вероятности ошибки первого рода  $\alpha$  является вопросом соглашения. В некоторых случаях достаточно взять  $\alpha = 0,1$  (например, в случае экспрессного анализа для собственных нужд), в других случаях может быть недостаточно малым и  $\alpha = 0,001$  (например, при анализе лекарств).

В большинстве случаев рутинного анализа придерживаются следующего правила:

а) гипотеза отбрасывается, если ошибка первого рода может появиться менее чем в 1 % случаев ( $P = 1 - \alpha \geq 0,99$ ); различие считается значимым;

б) гипотеза принимается, когда ошибка первого рода возможна более чем в 5 % случаев ( $P = 1 - \alpha \leq 0,95$ ), тогда различие считается незначимым;

в) если  $0,95 \leq P \leq 0,99$ , то различие интерпретируется как спорное.

#### 4.1. $\chi^2$ -Распределение

В качестве примера рассмотрим проверку различных гипотез с помощью  $\chi^2$ -распределения.

Пусть имеется выборка  $x_1, \dots, x_n$ , значения которой подчиняются нормальному закону распределения. Найдем закон распределения для величины  $\chi^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2$ . Если имеется одна переменная  $x_1$ , то для величины  $u_1 = x_1^2$  плотность функции распределения имеет вид  $f_1(u_1) \sim u_1^{-1/2} e^{-u_1/2}$ . Для числа переменных  $n = \nu$  функция распределения имеет вид

$$f_\nu(\chi^2) = \frac{(\chi^2)^{\nu/2-1} e^{-\chi^2/2}}{2^{\nu/2} \Gamma(\nu/2)}.$$

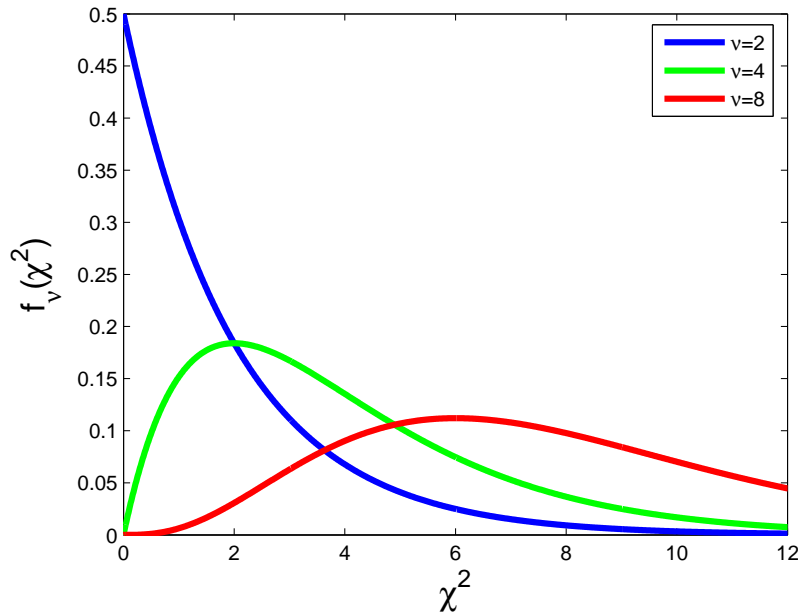
Это упоминавшееся выше гамма-распределение, а величина  $\nu$  называется числом степеней свободы. На рис. 9 приведены типичные графики  $\chi^2$  распределения для некоторых значений числа степеней свободы.

Положение максимума плотности функции распределения находится при  $\chi_0^2 = \nu - 2$ . Вероятность найти большое значение  $\chi^2$  мала.

Как применять  $\chi^2$ -распределение для проверки гипотезы, что выборка объемом  $n$  имеет нормальное распределение? Для этого вычисляют среднее  $\bar{x}$  и стандартное отклонение  $s$ :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_1^n x_i, \quad s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

и приводят экспериментальные данные к стандартному виду  $u_i = (x_i - \bar{x})/s$ . Весь диапазон значений  $u_i$  в данной выборке разбивают

Рис. 9:  $\chi^2$ -Распределение для  $\nu = 2, 4, 8$ 

на  $k$  неперекрывающихся интервалов, с расчетом, чтобы в каждый интервал попала не менее пяти значений (один из возможных вариантов приведен ниже). Для каждого интервала определяют число  $h_k$  попавших в него экспериментальных значений и сравнивают с теоретически ожидаемым  $h_k^t$  в предположении верности проверяемой гипотезы и вычисляют величину

$$\chi^2 = \sum_k \frac{(h_k - h_k^t)^2}{h_k^t}.$$

Это значение сравнивают с критическим значением  $\chi_t^2(P; \nu)$ , которое теоретически определяется из вида функции распределения. Если вычисленное по экспериментальным данным  $\chi^2$  меньше, чем  $\chi_t^2$ , то проверяемую гипотезу принимают.

*Пример.* Имеется  $n = 200$  результатов анализа и нужно проверить нормальность распределения. Все результаты разбили на 8 интервалов:

в интервал  $x_i \leq \bar{x} - 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_1 = 14$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 1,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} - 1,0 \cdot \sigma$  попало  $h_2 = 29$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 1,0 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} - 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_3 = 30$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x}$  попало  $h_4 = 27$  результатов;

в интервал  $\bar{x} < x_i \leq \bar{x} + 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_5 = 28$  результатов;

в интервал  $\bar{x} + 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 1,0 \cdot \sigma$  попало  $h_6 = 31$  результатов;

в интервал  $\bar{x} + 1,0 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_7 = 28$  результатов;

в интервал  $x_i \geq \bar{x} + 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_8 = 13$  результатов.

Рассчитывается ожидаемое число результатов  $h_{it}$  в каждом интервале  $i$  в предположении нормальности распределения. Например:

$$h_{1t} = n \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{-1,5} e^{-x^2/2} dx, \quad h_{2t} = n \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-1,5}^{-1,0} e^{-x^2/2} dx, \dots$$

(используя прил. 2). В этом приложении приведены значения только для положительных величин верхнего предела интегрирования. Для определения значений интеграла с отрицательными верхними пределами следует использовать свойство

$$F = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{-u} e^{-x^2/2} dx = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+u} e^{-x^2/2} dx.$$

Вычисляем

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(h_i - h_i^t)^2}{h_i^t} = 17,6$$



и сравниваем с критическим значением  $\chi_t^2(P = 0,99; \nu = 8 - 3) = 15,1$  (прил. 3). Поскольку экспериментальное значение  $\chi^2$  превышает теоретически ожидаемое, гипотезу о нормальности распределения отвергаем.

**Задача 7.** Имеется  $n = 135$  результатов анализа. Все результаты разбили на 5 классов:

в интервал  $x_i \leq \bar{x} - 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_1 = 9$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 1,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} - 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_2 = 39$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_3 = 49$  результатов;

в интервал  $\bar{x} + 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_4 = 29$  результатов;

в интервал  $x_i \geq \bar{x} + 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_5 = 9$  результатов.

Проверить нормальность распределения с помощью критерия  $\chi^2$ .

**Решение**

Предполагая распределение нормальным, находим ожидаемое число результатов в указанных интервалах:  $h_{t1} = 9,0$ ,  $h_{t2} = 32,6$ ,  $h_{t3} = 51,7$ ,  $h_{t4} = 32,6$ ,  $h_{t5} = 9,0$ , рис. 10

Вычисляем

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(h_i - h_i^t)^2}{h_i^t} = 1,8$$

и сравниваем с критическим значением  $\chi_t^2(P = 0,99; \nu = 5 - 3) = 9,21$  (прил. 3). Поскольку экспериментальное значение  $\chi^2$  не превышает теоретически ожидаемое, гипотезу о нормальности распределения принимаем.

**Задача 8.**

Проверить, используя критерий  $\chi^2$ , что распределение зарегистрированного за фиксированный промежуток времени числа импульсов в детекторе в серии из 100 измерений, приведенных в таблице, подчиняется распределению Пуассона

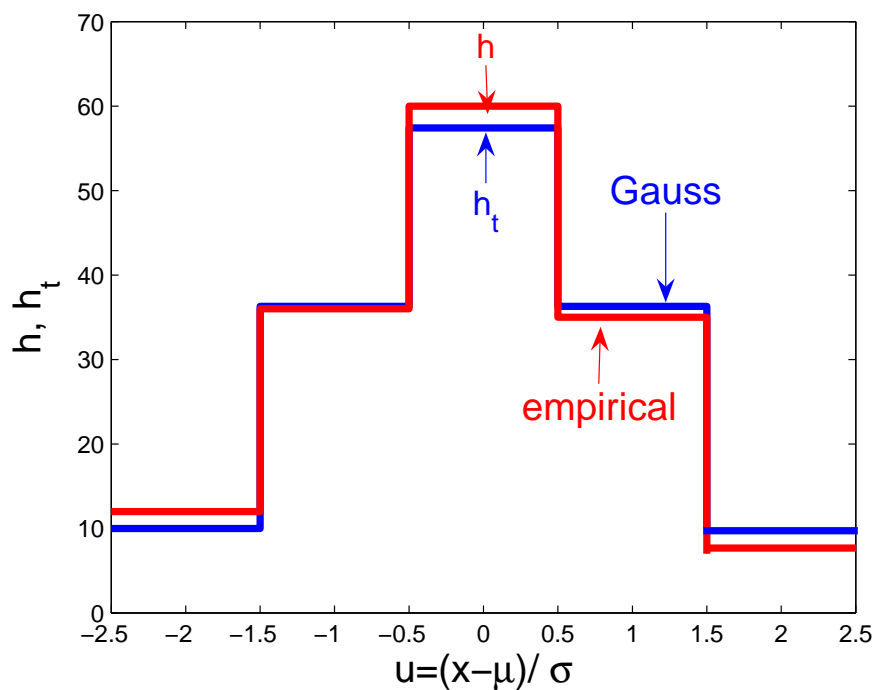


Рис. 10: Сравнение эмпирического и гауссова распределений

число импульсов	число наблюдений	число импульсов	число наблюдений
0	7	5	8
1	17	6	1
2	29	7	2
3	20	$\geq 8$	0
4	16		

**Решение**

Объединяем в один интервал отсчеты с числом импульсов  $n \geq 5$ , получая число интервалов  $k = 6$ . Вычисляем полное число наблю-

дений  $N_{tot} = 100$  и среднее значение числа импульсов  $\bar{n} = 2,59$ , которое является оценкой  $\mu$  и рассчитываем теоретическое ожидаемое число наблюдений в каждом интервале по формуле

$$N_{Puasson}(n) = N_{tot} \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu}, \quad n = 0, 1, 2, 3, 4.$$

Теоретическое ожидаемое число наблюдений в  $k = 6$  интервале по формуле

$$N_{Puasson}(n \geq 5) = N_{tot} \left( 1 - \sum_{n=0}^{n=4} \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu} \right).$$

Экспериментальное и теоретически ожидаемое значения числа наблюдений в каждом интервале приведены в таблице

число импульсов	число наблюдений	ожидаемое число наблюдений
0	7	7.5
1	17	19.4
2	29	25.2
3	20	21.7
4	16	14.1
$\geq 5$	11	12.1

Вычисляем и сравниваем табличным значением

$$\chi_{exp}^2 = \sum_n \frac{(N_{exp}(n) - N_{Puasson}(n))^2}{N_{Puasson}(n)} = 2.10$$

и сравниваем табличным значением  $\chi_{tab}^2(P = 0.95; \nu = 6 - 2 = 4) = 9.49$ . Число степеней свободы для однопараметрического распределения Пуассона равно числу интервалов минус два (одно соотношение для вычисления среднего и одно соотношение на полное число наблюдений). Поскольку  $\chi_{exp}^2 = 2.10 < \chi_{tab}^2(P = 0.95; \nu = 4) = 9.49$ , можно принять гипотезу о том, что экспериментальное распределение согласуется с распределением Пуассона.

### 4.2. $F$ -Распределение Фишера

Это распределение применяется для проверки гипотезы о совпадении двух различных оценок стандартного отклонения. В качестве критерия используется величина

$$F_{\nu_1, \nu_2} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{при условии } S_1 > S_2,$$

где

$$S_1^2 = \frac{1}{\nu_1} \sum_{i=1}^{\nu_1} (x_i - \bar{x})^2, \quad \nu_1 = n_1 - 1,$$

$$S_2^2 = \frac{1}{\nu_2} \sum_{i=1}^{\nu_2} (y_i - \bar{y})^2, \quad \nu_2 = n_2 - 1.$$

Плотность распределения значений  $F$  дается формулой

$$f(F; \nu_1, \nu_2) = C \frac{F^{\nu_1/2 - 1}}{(\nu_1 F + \nu_2)^{(\nu_1 + \nu_2)/2}},$$

где нормировочный множитель  $C$  равен

$$C = \frac{\Gamma(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2})}{\Gamma(\frac{\nu_1}{2})\Gamma(\frac{\nu_2}{2})} (\nu_1)^{\nu_1/2} (\nu_2)^{\nu_2/2}.$$

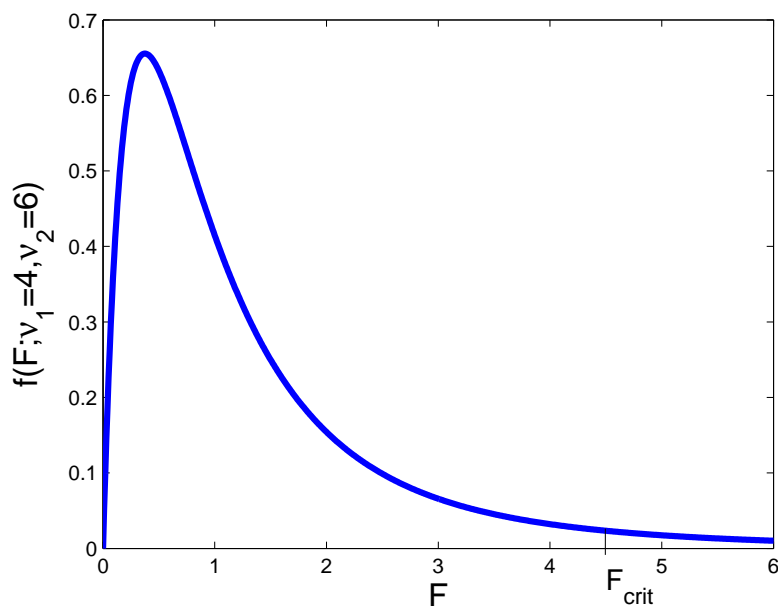
Максимальное значение плотности распределения Фишера достигается при

$$F_0 = \frac{\nu_2(\nu_1 - 2)}{\nu_1(\nu_2 + 2)}.$$

Пример распределения Фишера представлен на рис. 11 для случая  $\nu_1 = 4$ ,  $\nu_2 = 6$ .

Критическое значение величины  $F_{\text{кр}}$  для заданного значения доверительной вероятности  $P = 1 - \alpha$  находится из условия

$$\int_{F_{\text{кр}}}^{\infty} f(F; \nu_1, \nu_2) dF = \alpha.$$

Рис. 11:  $F$ -Распределение Фишера для  $\nu_1 = 4, \nu_2 = 6$ 

Эти величины приведены в виде таблицы в прил. 4. Для случая  $\nu_1 = 2$  можно получить аналитическое выражение для  $F_{кр}$ :

$$F_{кр} = \frac{\nu_2}{2} \left[ \left( \frac{1}{\alpha} \right)^{2/\nu_2} - 1 \right].$$

*Пример*<sup>2</sup>. Имеется две выборки:  $x_1 = 0,49, x_2 = 0,45, x_3 = 0,45$  и  $y_1 = 0,52, y_2 = 0,55, y_3 = 0,50, y_4 = 0,52$ . Стандартные отклонения для этих выборок равны  $S_1 = 0,023, S_2 = 0,021$ . Проверка

<sup>2</sup>Здесь (и далее) в промежуточных вычислениях количество значащих цифр берется на одну больше, чем в исходных данных, чтобы уменьшить ошибки округления.

по критерию Фишера

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,023^2}{0,021^2} = 1,20 < F_{tab}(P = 0,95; \nu_1 = 2, \nu_2 = 3) = 9,55$$

показывает, что различие незначимо.

**Задача 9.** В двух сериях измерений нормально распределенной случайной величины получены следующие результаты

$$x_1 = 30, x_2 = 29, x_3 = 31 \text{ и } y_1 = 26, y_2 = 27, y_3 = 33, y_4 = 34.$$

Получить оценки стандартных отклонений для двух серий. Значимо ли отличие этих оценок для доверительной вероятности  $P=0.95$ .

**Решение**

Дисперсии равны  $S_x^2 = 1$ ,  $S_y^2 = 50/3 \approx 17$ . Поскольку

$$F = \frac{S_y^2}{S_x^2} \approx 17 < F(\nu_1 = 3, \nu_2 = 2) = 19.2,$$

то различие в стандартных отклонениях незначимо.

### 4.3. $t$ -Распределение Стьюдента

Применяется, например, для проверки гипотезы о совпадении средних значений двух выборок. По двум наборам значений  $x_1, \dots, x_{n_1}$  и  $y_1, \dots, y_{n_2}$  вычисляют средние значения и дисперсии:

$$\bar{x} = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} x_i, \quad S_1^2 = \frac{1}{n_1 - 1} \sum_{i=1}^{n_1} (x_i - \bar{x})^2,$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n_2} \sum_{j=1}^{n_2} y_j, \quad S_2^2 = \frac{1}{n_2 - 1} \sum_{j=1}^{n_2} (y_j - \bar{y})^2$$

и проверяют совпадение оценок  $S_1$  и  $S_2$  по критерию Фишера. В случае если  $F = S_1^2/S_2^2 < F_{tab}(\nu_1 = n_1 - 1, \nu_2 = n_2 - 1)$ , то по закону сложения ошибок находят

$$S_{\bar{x}-\bar{y}} = \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}$$

и вычисляют величину

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_{\bar{x}-\bar{y}}}$$

Теоретическое распределение имеет вид

$$f(t, \nu) = \frac{C_t}{(1 + t^2/\nu)^{(\nu+1)/2}},$$

где нормировочный коэффициент  $C_t$  равен

$$C_t = \frac{1}{\sqrt{\pi\nu}} \frac{\Gamma(\frac{\nu+1}{2})}{\Gamma(\frac{\nu}{2})},$$

а число степеней свободы  $\nu = n_1 + n_2 - 2$  и показано на рис. 12 для случая  $\nu = 4$ .

В случае значимого различия оценок стандартных отклонений, следует вычислить средневзвешенную величину

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

и сравнивать ее со средневзвешенным критическим значением

$$t' = \frac{w_1 t_1 + w_2 t_2}{w_1 + w_2},$$

где

$$t_1 = t(n_1; P = 0,95), \quad w_1 = \frac{S_1^2}{n_1}; \quad t_2 = t(n_2; P = 0,95), \quad w_2 = \frac{S_2^2}{n_2}$$

(прил. 5).

*Пример.* Имеется две выборки данных

$$x_i = 22, 0; 22, 5; 22, 5; 24, 0; 23, 5 \quad n_1 = 5,$$

$$y_j = 24, 5; 19, 5; 25, 5; 20, 0; 18, 0; 21, 5; 21, 5 \quad n_2 = 7.$$

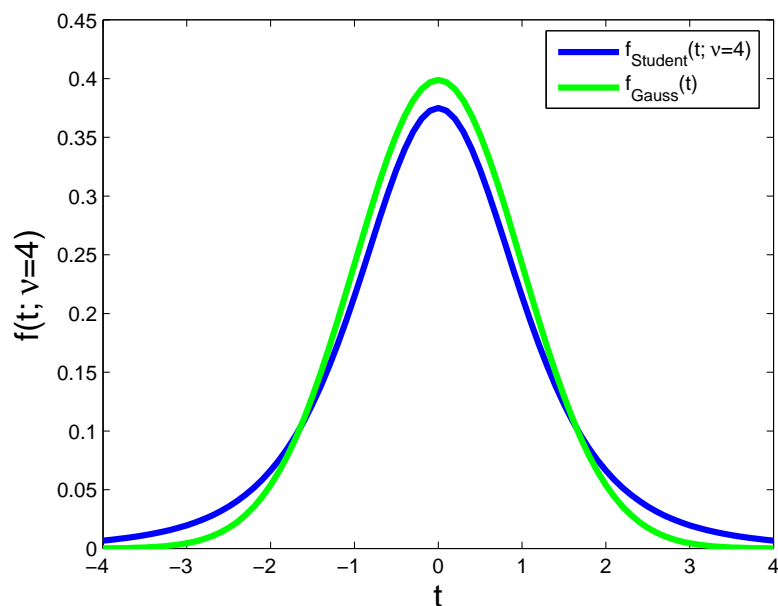


Рис. 12:  $t$ -Распределение Стьюдента для  $\nu = 4$ . Для сравнения приведено также нормальное распределение

Требуется определить значимость различия в средних значениях. Вычисляем

$$\bar{x} = 22,9, \quad S_1^2 = 0,68, \quad \bar{y} = 21,5, \quad S_2^2 = 7,25,$$

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} = 1,2$$

и сравниваем с

$$t' = \frac{w_1 t_1 + w_2 t_2}{w_1 + w_2} = 2,49,$$

где

$$t_1 = t(n_1 = 5; P = 0,95) = 2,78, \quad w_1 = \frac{S_1^2}{n_1} = 0,14,$$



$$t_2 = t(n_2 = 7; P = 0,95) = 2,45, \quad w_2 = \frac{S_2^2}{n_2} = 1,04.$$

Поскольку  $t = 1,2 < t' = 2,49$ , то различие в средних значениях незначимо.

Иногда приходится сравнивать среднее значение  $\bar{x}$  некоторой выборки с установленным (аттестованным) значением  $\mu$ . В этом случае вычисляется

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{S_{\bar{x}}},$$

где

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

и эта величина сравнивается с  $t(P = 0,95; \nu = n - 1)$ .

**Задача 10.** Установить, значимо ли различие среднего значения выборки из  $n = 10$  результатов анализа, приведенных в таблице.

Номер i	Содержание x <sub>i</sub> , %	Номер i	Содержание x <sub>i</sub> , %
1	1,60	6	1,76
2	1,60	7	1,78
3	1,67	8	1,78
4	1,70	9	1,81
5	1,73	10	1,81

и аттестованным значением  $\mu = 1,67$  %.

**Решение**

По экспериментальным данным находим среднее  $\bar{x} = 1,72$  % и стандартное отклонение  $S = 0,079$  %. Поскольку

$$t = \frac{|1,72 - 1,67|}{0,079/\sqrt{10}} = 2,15 < t(P = 0,95; \nu = 9) = 2,26,$$

можно сделать заключение о незначимости отличия среднего значения от аттестованного содержания.

**Задача 11.** Значимо ли различие стандартных отклонений и средних значений двух серий измерений:

$$x_i = 3,40; 3,20; 3,43; 3,19; 3,35;$$

$$y_j = 3,70; 3,76; 3,64; 3,65; 3,85?$$

**Решение**

Вычисляем средние значения и дисперсии

$$\bar{x} = 3.314, S_x = 0.112; \quad \bar{y} = 3.720, S_y = 0.087.$$

Поскольку

$$F = \frac{S_x^2}{S_y^2} = 1.67 < F_{\text{таб}}(\nu_1 = 4, \nu_2 = 4) = 6.39,$$

различие стандартных отклонений незначимо и для вычисления дисперсии  $S_{\bar{x}-\bar{y}}$  данные можно объединить. Поскольку

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} = 6,3 > t_{\text{таб}}(\nu = 10 - 2 = 8) = 2.31,$$

то различие средних значений значимо.

#### 4.4. Критерий Колмогорова–Смирнова.

В отличие от критерия  $\chi^2$ , критерий Колмогорова–Смирнова применим и для небольшого числа данных. Эмпирическое распределение имеет ступенчатый характер с увеличением вероятности на величину  $1/n$  (где  $n$ —число измерений) при  $u = u_i$ , как показано на рис. 13.

Разность абсолютных значений между эмпирическим и теоретическим распределениями не должна превышать значений, указанных в таблице

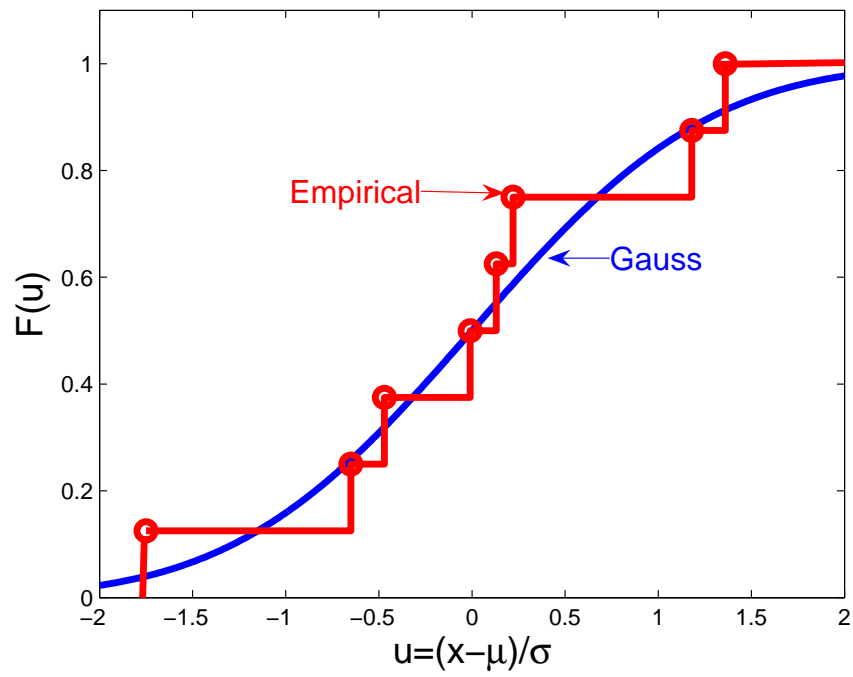


Рис. 13: Эмпирическое распределение для  $n = 8$  измерений и нормальное распределение.

число измерений $n$	Критическая разность $d(n, P = 0.95)$	число измерений $n$	критическая разность $d(n, P = 0.95)$
3	0,376	12	0,242
4	0,375	13	0,234
5	0,343	14	0,226
6	0,323	15	0,219
7	0,304	16	0,213
8	0,288	17	0,207
9	0,274	18	0,202
10	0,261	19	0,197
11	0,251	20	0,192

**Задача 12.**

Проверить, являются ли нормально распределенными следующие результаты измерений:  $x_1 = 4.90, x_2 = 5.20, x_3 = 4.93, x_4 = 4.95, x_5 = 4.80, x_6 = 4.76, x_7 = 5.16, x_8 = 4.52$ .

**Решение**

Приведя эти данные к стандартному виду  $u_i = (x_i - \bar{x})/s$ , ( $\bar{x} = 4,902; s = 0,219$ ) получим  $u_1 = -1.75, u_2 = -0.65, u_3 = -0.47, u_4 = -0.01, u_5 = 0.13, u_6 = 0.22, u_7 = 1.18, u_8 = 1.36$ . Вычисляем значения эмпирической вероятности  $P_{emp}(u)$  и вероятности нормального распределения  $P_{Gauss}(u)$ , приведенные в таблице:

$u$	$P_{emp}(u)$	$P_{Gauss}(u)$	$ P_{Gauss}(u) - P_{emp}(u) $
-1.75	0,125	0,040	0,085 < 0,288
-0.65	0,250	0,257	0,007 < 0,288
-0.47	0,375	0,320	0,055 < 0,288
-0.01	0,500	0,495	0,005 < 0,288
0.13	0,625	0,550	0,075 < 0,288
0.22	0,750	0,586	0,164 < 0,288
1.18	0,875	0,880	0,005 < 0,288
1.36	1,000	0,913	0,087 < 0,288

Поскольку абсолютное значение разностей не превышает критическое значение  $d(n = 8, P = 0.95) = 0.288$ , то можно принять гипотезу о нормальности распределения.

## 5. Дисперсионный анализ

Мы уже говорили, что общая погрешность анализа складывается из погрешностей различных этапов. Если возникает необходимость уменьшения общей погрешности анализа, следует проанализировать вклады отдельных этапов анализа. Этой цели и служит дисперсионный анализ.

Наиболее существенные вклады в общую погрешность в разных ситуациях могут давать различные этапы анализа. Однако, как показывает практика, во многих случаях наиболее заметный вклад дает процедура пробоотбора.

Располагая достаточной информацией, в отдельных случаях можно оценить погрешность пробоотбора теоретически. Например, если исходный материал состоит из отдельных частиц (гранул), каждая из которых либо содержит (с вероятностью  $p$ ), либо не содержит определяемый компонент, то в отобранной из большого объема пробе из  $n$  частиц в среднем  $\mu = np$  частиц содержат определяемый компонент. Вероятность  $f(m)$  найти  $m$  частиц с определяемым компонентом дается распределением Пуассона:

$$f(m) = \frac{\mu^m}{m!} \cdot e^{-\mu}.$$

Тогда погрешность пробоотбора  $s_{\Pi}$  определяется среднеквадратичным отклонением

$$s_{\Pi} = \sqrt{\mu} = \sqrt{np}, \quad s_{\Pi \text{ отн}} = \frac{\sqrt{\mu}}{\mu} = \frac{1}{\sqrt{np}}.$$

Задавая необходимую погрешность пробоотбора и зная приблизительно долю определяемого компонента в анализируемом матери-

але, мы можем рассчитать необходимое количество частиц (гранул) в пробе для анализа.

$$n = \frac{1}{ps_{\Pi}^2}.$$

*Пример.* Рассмотрим два случая.

а) Для вероятности содержания определяемого компонента  $p = 0,1$  и допустимого значения относительного стандартного отклонения пробоотбора  $S_{\Pi} = 0,01$  по приведенной формуле получаем, что минимальное необходимое значение числа частиц в пробе для анализа составляет  $n = 10^5$ .

б) Для  $1 \text{ дм}^3$  водного раствора, содержащего  $10^{-6} \text{ M NaCl}$ , получаем  $p = 10^{-6}/55,5 = 2 \cdot 10^{-8}$ . Тогда для  $S_{\Pi} = 0,0001$  минимальное число частиц  $n = 5 \cdot 10^{15}$ , т. е. необходимый минимальный объем составляет всего  $V \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ дм}^3$ .

Зная стандартные отклонения пробоотбора и анализа, можно оптимизировать общую погрешность. Например, пусть имеется  $n$  образцов и у нас есть возможность проанализировать  $k (< n)$  проб. Рассмотрим две схемы анализа.

*Схема 1.* Анализируем  $k$  из  $n$  образцов и за результат анализа берем среднее значение. Тогда

$$\bar{s}_a^{(1)} = \frac{S_a}{\sqrt{k}}, \quad \bar{s}_{\Pi}^{(1)} = \frac{S_{\Pi}}{\sqrt{k}}, \quad \bar{s}^{(1)} = \frac{\sqrt{S_a^2 + S_{\Pi}^2}}{\sqrt{k}}.$$

*Схема 2.* Смешиваем  $n$  образцов и выбираем из смеси  $k$  проб для анализа. Перемешивание уменьшает дисперсию пробоотбора

$$\bar{S}_{\Pi} = \frac{S_{\Pi}}{\sqrt{n}},$$

но не меняет дисперсию анализа, так что при анализе  $k$  образцов из смеси среднеквадратичное отклонение для среднего значения равно

$$\bar{s}^{(2)} = \frac{\sqrt{S_a^2 + S_{\Pi}^2/n}}{\sqrt{k}} < \bar{s}^{(1)}.$$

*Пример.* От большого количества материала отобрано 10 образцов, погрешность пробоотбора  $S_{\Pi} = 0,10$ , погрешность единичного определения интересующего компонента  $S_a = 0,05$ . Рассмотрим следующие планы анализа.

*План 1.* Анализируем 10 проб и за результат анализа принимаем среднее значение. Тогда

$$\bar{S}^{(1)} = \frac{\sqrt{(0,05)^2 + (0,10)^2}}{\sqrt{10}} = 0,035.$$

*План 2.* Перемешиваем 10 образцов и анализируем 1 пробу. Тогда

$$\bar{S}^{(2)} = \sqrt{(0,05)^2 + (0,10)^2/10} = 0,059.$$

*План 3.* Перемешиваем 10 образцов и анализируем 10 проб. Тогда

$$\bar{S}^{(3)} = \frac{\sqrt{(0,05)^2 + (0,10)^2/10}}{\sqrt{10}} = 0,019.$$

*План 4.* Перемешиваем 10 образцов и анализируем 3 пробы. Тогда

$$\bar{S}^{(4)} = \frac{\sqrt{(0,05)^2 + (0,10)^2/10}}{\sqrt{3}} = 0,034.$$

Из приведенных данных видно, что план анализа № 4, будучи значительно экономичнее плана № 1, дает даже немного лучшие результаты.

**Простой дисперсионный анализ.** В подавляющем большинстве случаев разложение ошибок на составляющие проводится экспериментально.

Рассмотрим простейший случай разложения ошибки анализа на две составляющие, например на ошибку пробоотбора и ошибку собственно анализа. Для этого используют следующую схему эксперимента. От большой партии исходного материала отбирают  $m$  проб, каждая анализируется  $n_j$  раз, рис.14.

Отобранные пробы гомогенизируют, так что среднеквадратичное отклонение при анализе отдельных проб примерно одинаково

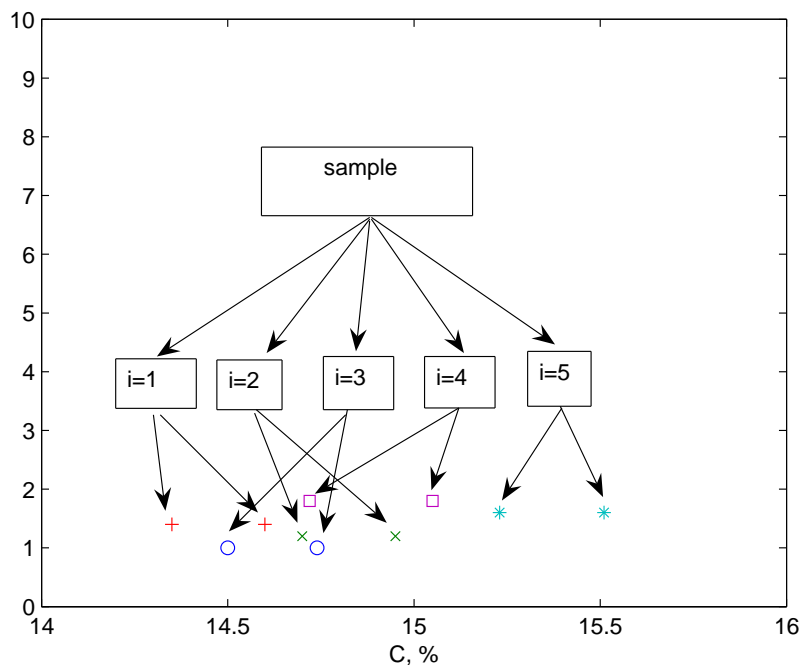


Рис. 14: Простой дисперсионный анализ.

(что проверяется с помощью статистических критериев, например, критерия Кохрена). Однако из-за неоднородности исходной пробы средние результаты анализов различных проб имеют отклонения, что становится дополнительной причиной ошибок, увеличивая случайную ошибку метода. Дисперсия средних между пробами

$$S_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (\bar{x}_j - \bar{x})^2}{m - 1}$$



складывается из дисперсии внутри проб

$$S_2^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{\sum_{j=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{(n_j - 1)}$$

и из дисперсии пробоотбора  $S_{\Pi}^2$ . В случае значимости различия между  $S_1^2 \cdot n_j$  и  $S_2^2$ , проверяемой по  $F$ -критерию Фишера, т. е. при условии

$$F = \frac{S_1^2 \cdot n_j}{S_2^2} > F_{\text{табл}}(P = 0,95; \nu_1 = m - 1; \nu_2 = n - m),$$

погрешность пробоотбора определяется по формуле

$$S_{\Pi} = \sqrt{S_1^2 - \frac{S_2^2}{n_j}}.$$

*Пример.* От большой партии исходного материала отобрали  $m = 6$  проб и каждую проанализировали  $n_j = 2$  раза. Результаты приведены в таблице в строках 2 и 3. По этим данным рассчитывают средние

$$\bar{x}_i = \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}, \quad S_i^2 = \frac{(x_{i1} - x_{i2})^2}{2},$$

которые также приведены в таблице в строках 3 и 4.

<b>i</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>j = 1</b>	14,72	15,51	14,60	15,10	14,70	14,74
<b>j = 2</b>	15,05	15,23	14,35	15,23	14,95	14,50
<b>x<sub>i</sub></b>	14,885	15,370	14,475	15,165	14,825	14,620
<b>s<sub>i</sub></b>	0,233	0,198	0,177	0,092	0,177	0,170

Проверяем однородность значений относительных стандартных отклонений  $S_i$  по критерию Кохрена. Для этого рассчитываем тестовую статистику

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^m S_i^2} = \frac{0,0543}{0,194} = 0,281$$

и сравниваем с табличным  $C_{5\%}(m=6, n=2) = 0,781$  (прил. 6). Поскольку рассчитанное значение тестовой статистики не превышает 5 %-го критического значения, совокупность стандартных отклонений можно считать однородной. Тогда рассчитываем величины

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^m \bar{x}_i / m = 14,890,$$

$$S_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{m-1} = 0,111, \quad S_2^2 = \frac{\sum_{i=1}^m S_i^2}{m} = 0,0323$$

и проверяем значимость отличия  $S_1$  и  $S_2$  по критерию Фишера:

$$F = \frac{S_1^2 \cdot n_j}{S_2^2} = 6,87 > F_{\text{табл}}(P=0,95; \nu_1=5; \nu_2=6) = 4,39.$$

Тогда погрешность пробоотбора равна

$$S_{\Pi} = \sqrt{S_1^2 - \frac{S_2^2}{2}} = 0,31.$$

**Задача 13.** От образца отобрали  $m=3$  пробы и проанализировали каждую  $n_j=3$  раза:

$$X_{11} = 10, \quad X_{12} = 11, \quad X_{13} = 9;$$

$$X_{21} = 13, \quad X_{22} = 14, \quad X_{23} = 15;$$

$$X_{31} = 8, \quad X_{32} = 9, \quad X_{33} = 10.$$

Найти погрешность пробоотбора.

**Решение**

Вычисляем  $\bar{X}_1 = 10, \quad \bar{X}_2 = 14, \quad \bar{X}_3 = 9; \quad \bar{X} = 11; S_2^2 = 1, \quad S_1^2 = (1^2 + 2^2 + 3^2)/2 = 7$ . Число степеней свободы  $\nu_1 = m-1 = 2, \quad \nu_2 = m(n_j-1) = 6$ . Откуда  $F = S_1^2/(S_2^2/3) = 21$  превышает табличное значение критерия Фишера  $F_{\text{табл}}(P=0,95; \nu_1; \nu_2) = 5,14$ . Следовательно погрешность пробоотбора

$$S_{\Pi} = \sqrt{7 - \frac{1}{3}} \approx 2,5.$$

**Задача 14.** От образца отобрали  $m = 5$  проб и проанализировали каждую  $n_j = 4$  раза. Какое минимальное значение погрешности пробоотбора можно обнаружить, если стандартное отклонение результата анализа  $s_a = 0.20$ .

**Решение**

Чтобы можно было определить в данном эксперименте погрешность пробоотбора, необходимо выполнение условия значимости различия стандартных отклонений

$$F = \frac{S_1^2 \cdot n_j}{S_a^2} > F_{\text{табл}}(P = 0,95; \nu_1; \nu_2),$$

т. е.

$$S_1^2 > \frac{S_a^2}{n_j} F_{\text{табл}}(P = 0,95; \nu_1; \nu_2).$$

В нашем случае  $\nu_1 = 5 - 1 = 4$ ,  $\nu_2 = 5(4 - 1) = 15$  и  $F_{\text{табл}}(P = 0,95; \nu_1 = 4; \nu_2 = 15) = 3.06$ .

Тогда погрешность пробоотбора равна

$$S_{\Pi} = \frac{S_a}{\sqrt{n_j}} \sqrt{F_{\text{табл}}(P = 0,95; \nu_1; \nu_2) - 1} = 0,14.$$

**Классификация или факторный анализ .**

Для решения многих практических задач недостаточно определить содержания одной или нескольких компонент, часто необходимо на основе полученных данных классифицировать объекты анализа.

Например, классифицировать улики в судебном анализе; идентифицировать источники загрязнения окружающей среды по результатам анализа проб воздуха, почвы, воды; классифицировать археологические находки на основе анализа микроэлементов и т.д.

Имеется множество объектов, в каждом из которых определена совокупность некоторых свойств (например, концентрации нескольких элементов). Задача заключается в нахождении или

предсказании свойств объекта, которое непосредственному измерению не подвергалось, но так что оно считалось косвенно связанным с измерением через неизвестные или неопределенные соотношения.

Например, имеются археологические изделия и требуется установить из какого из многих возможных источников они получены. Для этой цели определяется элементный состав возможных источников и проводится классификация этих источников (разбиение на некоторое число классов). Затем по элементному составу неизвестного образца относят его к тому или иному классу (источнику).

В данном примере совокупностью объектов являются образцы из возможных источников, а свойствами – концентрации элементов в этих образцах.

Исходные данные для классификации удобно представить в виде матрицы

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k} & \dots & x_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{i1} & x_{i2} & \dots & x_{ik} & \dots & x_{ip} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} & \dots & x_{np} \end{pmatrix},$$

где  $i$  – номер объекта,  $k$  – элемент. Содержания различных элементов могут существенно различаться и для того чтобы они все могли быть использованы для классификации необходимо провести масштабирование данных. Наиболее естественным является так называемое автомасштабирование, когда данные преобразуются согласно

$$x'_{ik} = \frac{x_{ik} - \bar{x}_k}{s_k},$$

где

$$\bar{x}_k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ik}, \quad s_k = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}.$$

Существует множество методов проведения классификации. В качестве примера мы рассмотрим *проекционный метод и кластерный анализ*.

*Проекционный метод* основан на выполнении вращения матрицы данных так, чтобы первая новая ось отвечала направлению наибольшей дисперсии данных, а каждая последующая ось — максимуму остаточной дисперсии.

В качестве примера рассмотрим возможность отнесение объектов к трем классам по следующим результатам определения их элементного состава (концентрации элементов в исходных данных приведена в ррш).

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} Ba & Zr & Fe & Sr & Rb \\ 18 & 15 & 577 & 24 & 7 \\ 24 & 19 & 310 & 100 & 5 \\ 14 & 16 & 912 & 131 & 7 \\ 21 & 18 & 500 & 7 & 11 \\ 20 & 25 & 347 & 80 & 4 \\ 13 & 10 & 830 & 180 & 9 \\ 11 & 19 & 980 & 176 & 11 \\ 23 & 21 & 289 & 86 & 3 \\ 17 & 13 & 540 & 10 & 12 \end{pmatrix}.$$

После автомасштабирования матрица данных принимает следующий вид

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 0.06 & -0.40 & -0.04 & -0.97 & -0.13 \\ 1.44 & 0.58 & -1.05 & 0.18 & -0.89 \\ -0.80 & -0.18 & 1.25 & 0.64 & -0.25 \\ 0.49 & 0.25 & -0.33 & -1.23 & 0.87 \\ 0.45 & 1.78 & -0.91 & -0.15 & -1.13 \\ -1.10 & -1.49 & 0.92 & 1.39 & 0.46 \\ -1.48 & -0.51 & 1.49 & 1.33 & 1.04 \\ 1.18 & 0.91 & -1.13 & -0.03 & -1.36 \\ -0.24 & -0.95 & -0.18 & -1.17 & 1.40 \end{pmatrix}.$$

Матрица поворота  $\hat{R}$  составлена из собственных векторов матрицы ковариации исходных преобразованных данных

$$\hat{C} = \frac{1}{p-1} \hat{X}^T \cdot \hat{X},$$

и имеет вид

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} -0.52 & 0.11 & 0.41 & 0.21 & 0.71 \\ -0.46 & -0.27 & -0.79 & 0.28 & 0.07 \\ 0.52 & -0.17 & -0.31 & -0.36 & 0.69 \\ 0.28 & -0.76 & 0.28 & 0.52 & 0.00 \\ 0.41 & 0.56 & -0.17 & 0.69 & 0.12 \end{pmatrix},$$

а собственные значения

$$\lambda = ( 26.8 \quad 9.5 \quad 2.3 \quad 1.1 \quad 0.4 ).$$

Преобразованная после поворота матрица данных принимает вид

$$\hat{X}' = \hat{X} \cdot \hat{R} = \begin{pmatrix} -0.19 & 0.79 & 0.11 & -0.68 & -0.03 \\ -1.88 & -0.47 & 0.66 & 0.32 & 0.23 \\ 1.22 & -0.87 & -0.35 & -0.51 & 0.25 \\ -0.53 & 1.45 & -0.39 & 0.26 & 0.24 \\ -2.04 & -0.80 & -0.79 & 0.07 & -0.32 \\ 2.32 & -0.67 & 0.76 & 0.05 & -0.20 \\ 2.58 & -0.70 & -0.48 & 0.42 & 0.05 \\ -2.19 & -0.67 & 0.34 & -0.05 & -0.04 \\ 0.71 & 1.93 & 0.14 & 0.11 & -0.20 \end{pmatrix}.$$

Первый столбец этой матрицы содержит 66.8% дисперсии, второй — 23.7%. Сравнение исходных, рис.15, и обработанных с помощью проекционного метода, рис.16, показывает эффективность последнего.

*Кластерный анализ* использует для классификации понятие расстояния между объектами, определяемого как

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^p (x_{ik} - x_{jk})^2}.$$

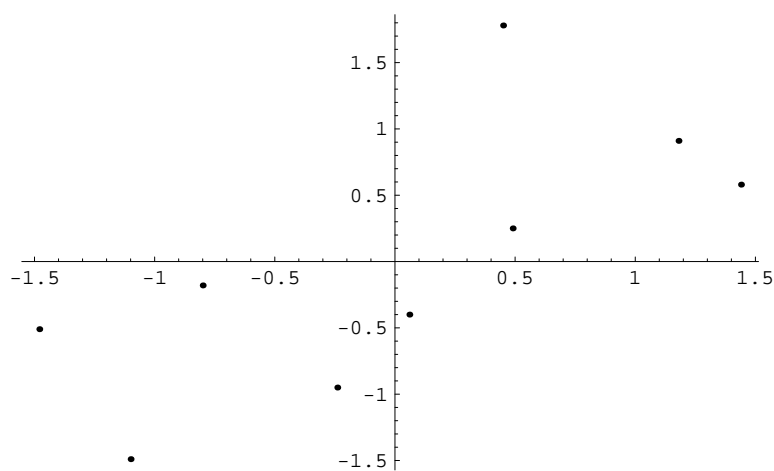


Рис. 15: Представление исходных данных. Разбиение на классы не является очевидным.

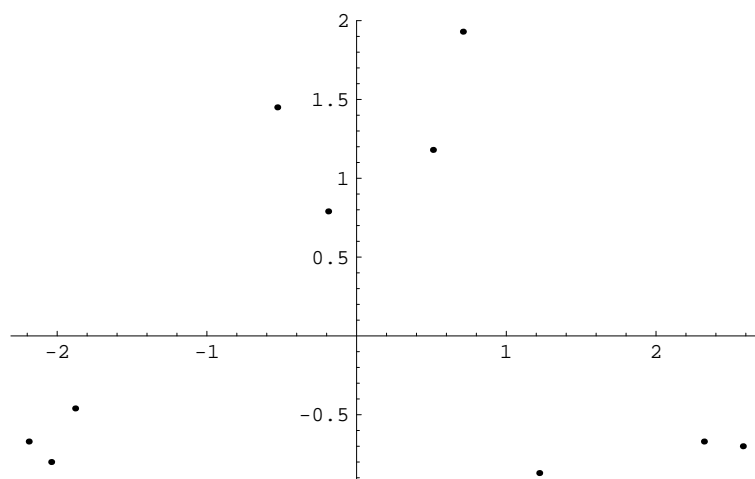


Рис. 16: Преобразованные с помощью проекционного метода данные однозначно разбиваются на три класса.

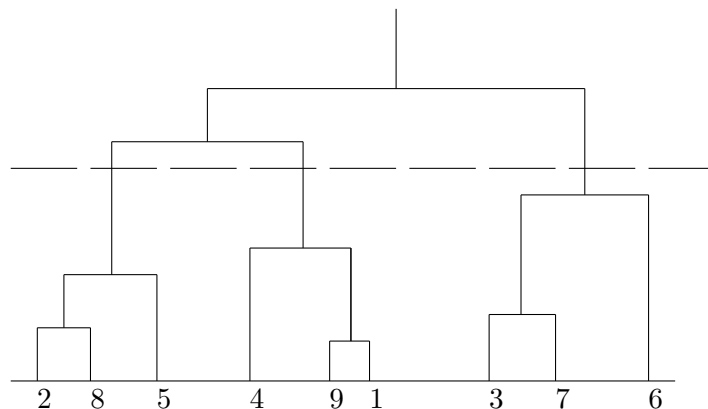


Рис. 17: Дендрограмма

Совокупность всех расстояний можно представить в виде матрицы

$$\hat{D} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ d_{21} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ d_{31} & d_{32} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ d_{n1} & d_{n2} & \dots & d_{nn-1} & 0 \end{pmatrix}.$$

Среди всех расстояний находится минимальное, например  $d_{ij}$ , и тогда объекты  $i$  и  $j$  объединяются в один кластер. Все расстояния пересчитываются, например, новое расстояние от полученного кластера  $ij$  до объекта  $k$  вычисляют как

$$d_{k(ij)} = \frac{d_{ki} + d_{kj}}{2}.$$

Процедуру повторяют снова до тех пор пока не останется необходимое число кластеров. Это удобно представить в виде дендрограммы, рис.17.



## 6. Методы экспериментальной оценки показателей точности

Для описания точности метода измерений (анализа) используют два термина: *правильность* и *прецизионность*. Термин *правильность* характеризует степень близости среднего арифметического значения большого числа результатов измерений к истинному или принятому опорному значению. Принятое опорное значение – это значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения и получено как:

- а) теоретическое или установленное значение, базирующееся на научных принципах;
- б) приписанное или аттестованное значение, основанное на экспериментальных работах;
- в) математическое ожидание измеряемой характеристики, т. е. среднее значение заданной совокупности измерений; используется лишь в случаях, когда недоступны *a* и *b*.

Термин *прецизионность* характеризует степень близости результатов измерений друг к другу. Необходимость рассмотрения прецизионности возникает из-за того, что измерения, выполненные на одинаковых пробах в одинаковых условиях, не дают в точности одинаковых результатов, так как невозможно полностью контролировать все факторы, влияющие на результат анализа. Практически это приводит к тому, что нельзя выявить отличия результатов, если их разность лежит в области случайных погрешностей.

На изменчивость результатов анализа, выполненных по одному методу, помимо различия в образцах, могут влиять различные факторы:

- а) оператор (аналитик);
- б) используемое оборудование;
- в) калибровка оборудования;
- г) параметры окружающей среды;
- д) интервал времени между измерениями.

Различия между результатами анализов, выполняемых разными операторами и/или на разном оборудовании, будут, как правило, больше, чем в случае, когда результаты получены в течение короткого промежутка времени одним аналитиком на одном приборе.

Прецизионность является общим термином для выражения изменчивости повторяющихся измерений. Принято выделять два крайних условия прецизионности — *повторяемость (сходимость)* (все факторы  $a-d$  постоянны) и *воспроизводимость* (все факторы  $a-d$  меняются). В условиях повторяемости изменчивость результатов минимальна, в условиях воспроизводимости максимальна. Допустимо использовать промежуточные условия прецизионности, когда один или несколько факторов  $a-d$  могут меняться. Прецизионность обычно выражают в терминах стандартного отклонения.

Правильность метода анализа имеет смысл, когда прямо или косвенно известно истинное значение измеряемой величины. Для некоторых методов анализа существует возможность располагать принятым опорным значением (вместо истинного), когда, например, имеются стандартные образцы или приготовлен известный образец или результаты анализа того же образца могут быть получены другим методом.

Правильность выражают в терминах систематической погрешности (смещения).

Для экспериментального определения показателей точности необходимо выполнить измерения одинаковым образом, т. е. используемый метод анализа должен быть стандартизован. Это означает, что должен быть письменный документ, устанавливающий во всех подробностях, как должен выполняться анализ. Одной из основных целей стандартизации является устранение различий между пользователями (лабораториями). Для проведения эксперимента нужны идентичные объекты испытаний, измерения должны быть выполнены за короткий промежуток времени в нескольких лабораториях.

Для оценки точности метода анализа принимается модель, в которой предполагают, что каждый результат измерений  $x$  есть

$$x = m + B + e,$$

где  $m$  – общее среднее значение;  $B$  – лабораторная составляющая систематической погрешности в условиях повторяемости;  $e$  – случайная составляющая погрешности каждого результата измерений в условиях повторяемости.

### 6.1. Статистический анализ данных эксперимента

Эксперимент проводится в идеале следующим образом: в каждой из  $p$  лабораторий с номерами  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ ) проводится измерение содержания определяемого компонента с  $q$  различными концентрациями (или как принято говорить, на  $q$  уровнях), осуществляя  $n_{ij}$  параллельных определений на каждом уровне. Исходные результаты измерений  $x_{ijk}$ , ( $k = 1, 2, \dots, n_{ij}$ ) заносятся в таблицу.

Для каждого уровня рассчитывают :

- дисперсию повторяемости  $S_r^2$ ;
- межлабораторную дисперсию  $S_L^2$ ;
- дисперсию воспроизводимости  $S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$ ;
- среднее значение  $m$ .

Средние значения на одном уровне в одной лаборатории (так называемом базовом элементе)

$$\bar{x}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} x_{ijk}$$

вычисляют с точностью на одну значащую цифру больше, чем исходные данные.

Внутриэлементные стандартные отклонения рассчитывают по формуле

$$S_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij} - 1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2}.$$

Далее проводится анализ данных на совместимость и наличие выбросов. При статистическом тестировании используют два типа критериев. Критерий Кохрена предназначен для обработки внутрिलाбораторных расхождений результатов анализа и применяется в первую очередь. Критерий Граббса предназначен в основном для обработки межлабораторных расхождений.

**Критерий Кохрена.** Для совокупности из  $p$  стандартных отклонений  $S_i$  рассчитывают тестовую статистику

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2},$$

где  $S_{max}$  – наибольшее значение стандартного отклонения.

В случае, если значение тестовой статистики  $C < C_{5\%}$ -критического значения, то данное значение  $S_{max}$  не является выбросом.

В случае, если  $C_{5\%} < C < C_{1\%}$ , то данное значение  $S_{max}$  считают квазивыбросом и оставляют.

В случае, если  $C > C_{1\%}$ -критического значения, данное значение является выбросом и оно исключается. После исключения должна проводиться повторная проверка.

Критические значения статистики Кохрена приведены в прил. 6.

**Критерий Граббса.** 1. Проверка на один выброс. Для проверки: не является ли выбросом наибольшая величина из расположенных в порядке возрастания данных  $x_i (i = 1, 2, \dots, p)$ , вычисляют статистику Граббса  $G_p$ :

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{S}, \quad \text{где } \bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i, \quad S = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}.$$

Для проверки: не является ли выбросом наименьшая величина, вычисляют

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{S}.$$

В случае, если значение тестовой статистики  $G < G_{5\%}$ -критического значения, то данное значение не является выбросом.

В случае, если  $G_{5\%} < G < G_{1\%}$ , то данное значение считают квазивыбросом и оставляют.

В случае, если  $G > G_{1\%}$ -критического значения, данное значение является выбросом и оно исключается.

2. *Проверка на два выброса.* Для проверки: не являются ли два наибольших значения выбросами, вычисляют

$$\bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} x_i, \quad S_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2, \quad S_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2$$

и затем рассчитывают статистику Граббса:

$$G = \frac{S_{p-1,p}^2}{S_0^2}.$$

Аналогично, для проверки двух наименьших значений вычисляют

$$G = \frac{S_{1,2}^2}{S_0^2},$$

где

$$\bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p x_i, \quad S_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2.$$

В случае, если значение тестовой статистики  $G > G_{5\%}$ -критического значения, то данные два наибольшие (наименьшие) значения не являются выбросами.

В случае, если  $G_{5\%} > G > G_{1\%}$ , то данные два наибольшие (наименьшие) значения считают квазивыбросами и оставляют.

В случае, если  $G < G_{1\%}$ -критического значения, данные два наибольшие (наименьшие) значения являются выбросами, и они исключаются.

Критические значения статистики Граббса приведены в прил. 7.

### 6.2. Расчет показателей повторяемости и воспроизводимости

Далее рассчитываются общие средние и дисперсии.

Общее среднее

$$\hat{m}_j = \bar{x}_j = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{x}_{ij},$$

дисперсия повторяемости

$$S_{rj}^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p S_{ij}^2,$$

межлабораторная дисперсия

$$S_{Lj}^2 = \frac{S_{dij}^2 - S_{rj}^2}{n_{ij}},$$

где

$$S_{dij}^2 = \frac{n_{ij}}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j)^2.$$

Дисперсия воспроизводимости вычисляется по формуле

$$S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2.$$

Для случая двух параллельных определений формулы для расчета дисперсий повторяемости и межлабораторной дисперсии упрощаются:

$$S_{ij}^2 = \frac{1}{2p} \sum_{i=1}^p (x_{ij1} - x_{ij2})^2, \quad S_{Lj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j)^2 - \frac{1}{2} S_{rj}.$$

*Пример.* Рассмотрим пример определения дисперсий повторяемости и воспроизводимости для случая определения содержания одного компонента в  $p = 8$  лабораториях, в каждой было проведено  $n_j = 2$  параллельных определения. Исходные данные, средние значения и размах приведены в таблице.

6. Методы экспериментальной оценки показателей точности 61

Номер лаборатории $i$	Исходные данные		$x_i$	$x_{i1} - x_{i2}$
1	8,42	8,33	8,375	0,09
2	7,60	7,40	7,500	0,20
3	8,93	8,80	8,865	0,13
4	7,89	8,12	8,005	0,23
5	8,76	9,24	9,000	0,48
6	8,00	8,30	8,150	0,30
7	8,04	8,07	8,055	0,03
8	8,44	8,17	8,305	0,27

Общее среднее  $\hat{m} = \bar{x} = 8,282$ . Для стандартных отклонений  $S_i$  рассчитываем тестовую статистику

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2} = \frac{0,230}{0,512} = 0,449.$$

Поскольку  $C = 0,449 < C_{5\%} = 0,680$ , то по критерию Кохрена выбросов нет.

Проверяем на один выброс, вычисляя

$$\bar{x} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \bar{x}_{ij} = 8,282; \quad S = \sqrt{\frac{1}{7} \sum_{i=1}^8 (x_i - \bar{x})^2} = 0,481.$$

Тогда статистика Граббса

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{S} = \frac{9,000 - 8,282}{0,481} = 1,493,$$

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{S} = \frac{8,282 - 7,500}{0,481} = 1,626.$$

Поскольку  $G_1, G_p < G_{5\%} = 2,126$ , то наибольшее и наименьшее значения не являются выбросами.

Проверяем на два выброса.

Вычисляем

$$\bar{x}_{7,8} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 x_i = 8,065,$$

6. Методы экспериментальной оценки показателей точности 62

$$S_0^2 = \sum_{i=1}^8 (x_i - \bar{x})^2 = 1,622, \quad S_{7,8}^2 = \sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x}_{7,8})^2 = 0,484$$

и затем рассчитываем статистику Граббса

$$G_{7,8} = \frac{S_{7,8}^2}{S_0^2} = 0,298.$$

Аналогично, для проверки двух наименьших значений вычисляем

$$\bar{x}_{1,2} = \frac{1}{6} \sum_{i=3}^8 x_i = 8,458,$$

$$S_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^8 (x_i - \bar{x}_{1,2})^2 = 0,747, \quad G_{1,2} = \frac{S_{1,2}^2}{S_0^2} = 0,461.$$

Поскольку значения тестовых статистик  $G_{7,8}, G_{1,2} > G_{5\%} = 0,110$ -критического значения, то данные два наибольшие и наименьшие значения не являются выбросами.

Рассчитываем дисперсию повторяемости

$$S_r^2 = \frac{1}{8 \cdot 2} \sum_1^8 (x_{i1} - x_{i2})^2 = 0,0320,$$

межлабораторную дисперсию

$$S_L^2 = \frac{1}{7} \sum_1^8 (\bar{x}_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{2} S_r^2 = 0,215.$$

Стандартное отклонение повторяемости и воспроизводимости получаются равными

$$S_r = 0,179 \approx 0,18, \quad S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2} = 0,497 \approx 0,50.$$

**Задача 15.** Проверить наличие выбросов в стандартных отклонениях



6. Методы экспериментальной оценки показателей точности 63

Номер лаборатории	Исходные данные			$S_i^2$
1	1,4	1,5	1,6	
2	1,5	1,6	1,7	
3	1,3	1,5	1,7	
4	1,4	1,5	1,6	
5	1,5	1,4	1,5	
6	1,3	1,6	1,9	
7	1,4	1,5	1,6	
8	0,6	1,5	2,4	
9	1,6	1,7	1,8	

**Решение** По данным таблицы находим дисперсии

Номер лаборатории	Исходные данные			$S_i^2$
1	1,4	1,5	1,6	0,01
2	1,5	1,6	1,7	0,01
3	1,3	1,5	1,7	0,04
4	1,4	1,5	1,6	0,01
5	1,5	1,4	1,5	0,01
6	1,3	1,6	1,9	0,09
7	1,4	1,5	1,6	0,01
8	0,6	1,5	2,4	0,81
9	1,6	1,7	1,8	0,01

Табличное значение критерия Кохрена  $C_{1\%}(n = 3, p = 9) = 0.573$ . Вычисляем

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_i S_i^2} = \frac{0.81}{1.00} = 0.81.$$

Поскольку  $C > C_{1\%}$ , то результаты 8-ой лаборатории считаем выбросом. Для оставшихся лабораторий проводим снова вычисление

$$C' = \frac{(S_{max})^2}{\sum_i S_i^2} = \frac{0.09}{0.19} = 0.45.$$

Поскольку  $C' < C_{5\%}(n = 3, p = 8) = 0.516$ , то в оставшихся данных 8-ми лабораторий выбросов нет.

## 7. Экспериментальное определение правильности

Термин *правильность* характеризует степень близости среднего арифметического значения большого числа измерений к истинному или принятому опорному значению. Опорное значение можно получить, если имеются стандартные образцы или есть возможность приготовить образцы известного состава либо сравнить с результатами анализа, полученными другим методом. Тогда правильность метода анализа можно исследовать сравнением принятого опорного значения с результатом, полученным данным методом. Правильность обычно выражают термином *систематическая погрешность*. При химическом анализе систематическая погрешность появляется, например, когда метод не позволяет полностью извлечь элемент или есть межэлементное влияние.

Можно рассмотреть две меры правильности: систематическую погрешность метода и систематическую погрешность лаборатории.

Первая возникает в том случае, когда метод анализа дает смещенное значение определяемого компонента, сохраняющееся независимо от того, где и когда выполнено измерение.

Вторая описывает смещение в пределах одной лаборатории при реализации конкретного метода анализа. В этом случае оценка систематической погрешности действительна только на момент ее измерения.

*Статистическая модель.* При оценке прецизионности мы представляли каждый результат анализа ( $x$ ) в виде

$$x = m + B + e,$$

где  $m$  – общее среднее значение;  $B$  – лабораторная составляющая систематической погрешности в условиях повторяемости, представляющая межлабораторную вариацию;  $e$  – случайная составляющая погрешности каждого результата измерений в условиях повторяемости.

Для наших целей общее среднее значение  $m$  может быть заменено на

$$m = \mu + \delta,$$

где  $\mu$  – принятое опорное значение,  $\delta$  – систематическая погрешность метода анализа.

Тогда систематическую погрешность лаборатории  $\Delta$  представляют следующим выражением:

$$\Delta = \delta + B,$$

так что каждый результат измерений представим в виде

$$x = \mu + \Delta + e.$$

*Требования к стандартному образцу.* Стандартный образец (СО) должен иметь известные характеристики в диапазоне определяемых данным методом концентраций. Матрица (основа) СО должна быть как можно более близка к матрице материала, анализируемого данным стандартным методом. СО должен иметь стабильные характеристики. Если характеристики СО стабильны, то нет необходимости в особых мерах предосторожности. Аттестованные характеристики могут меняться в зависимости от условий хранения; в этом случае следует действовать в соответствии с описанием в аттестате на СО. Если характеристики СО меняются со временем по известному закону, то предоставляется аттестат, содержащий аттестованное значение в определенное время (например, аттестована активность радионуклида с известным периодом полураспада).

Далее (согласно ГОСТ Р 5725-4-2002) возможное различие между аттестованным и истинным значением, выраженное через неопределенность стандартного образца, не принимается во внимание.

### **7.1. Определение систематической погрешности метода анализа**

*Проверка прецизионности.* По результатам эксперимента (анализ

одного СО в  $p$  лабораториях с одинаковым количеством результатов измерений  $n$  в каждой лаборатории) оценивается стандартное отклонение повторяемости  $S_r$  и стандартное отклонение воспроизводимости  $S_R$ .

Оценку дисперсии повторяемости  $S_r^2$  для  $p$  лабораторий рассчитывают как

$$S_r^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p S_i^2,$$

где

$$S_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)^2, \quad \text{а} \quad \bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{ik},$$

т. е.  $S_i^2$  и  $\bar{x}_i$  – соответственно дисперсия и среднее значение  $n$  результатов анализа  $x_{ik}$ , полученных в лаборатории номер  $i$ .

Оценку дисперсии воспроизводимости  $S_R^2$  рассчитывают так:

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 + \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2,$$

где

$$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{x}_i, \quad S_L^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{n} S_r^2.$$

*Оценка систематической погрешности стандартного метода анализа.*

Систематической погрешности стандартного метода анализа оценивается как

$$\hat{\delta} = \bar{x} - \mu$$

и может быть как положительной, так и отрицательной.

Как и всякая измеряемая величина, эта оценка имеет вариацию, являющуюся следствием изменчивости результатов анализа и выражается как стандартное отклонение

$$S_{\hat{\delta}} = \sqrt{\frac{S_R^2 - (1 - 1/n)S_r^2}{p}} = S(\bar{x}) = \sqrt{\frac{1}{p} \left[ \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \right]}.$$

Приближенно 95 %-й доверительный интервал для систематической погрешности метода анализа может быть рассчитан как

$$\hat{\delta} - A \cdot S_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A \cdot S_R,$$

где

$$A = 1,96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{S_R^2}{S_r^2}.$$

Если этот доверительный интервал включает в себя нулевое значение, систематическая погрешность метода анализа незначима; в противном случае ее следует считать значимой.

## 7.2. Определение систематической погрешности лаборатории

Измерения проводятся в условиях повторяемости. Для того чтобы можно было обнаружить заранее установленное значение систематической погрешности  $\Delta_m$ , число результатов измерений  $n$  должно удовлетворять условию

$$A_w \cdot S_w \leq \frac{\Delta_m}{1,84},$$

где  $\Delta_m$  – заданное значение систематической погрешности, которую можно с 95 %-й вероятностью обнаружить в результате  $n$  измерений;  $S_w$  – оценка стандартного отклонения повторяемости;  $A_w = 1,96/\sqrt{n}$ .

*Оценка внутрिलाбораторного стандартного отклонения.* Рассчитывают среднее значение  $\bar{x}_w$  из  $n$  результатов измерений

$$\bar{x}_w = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k$$

и оценивают внутрिलाбораторное стандартное отклонение

$$S_w = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x}_w)^2}.$$

Результаты измерений  $x_k$  анализируют на наличие выбросов по критерию Граббса.

*Оценка систематической погрешности лаборатории при использовании стандартного метода анализа.* Оценка  $\hat{\Delta}$  систематической погрешности лаборатории определяется как

$$\hat{\Delta} = \bar{x} - \mu.$$

Из-за изменчивости результатов анализа оценка  $\hat{\Delta}$  имеет вариацию, выражаемую как стандартное отклонение

$$S_{\hat{\Delta}} = \frac{S_w}{\sqrt{n}};$$

95 %-й доверительный интервал для систематической погрешности лаборатории определяется как

$$\hat{\Delta} - A_w \cdot S_w \leq \Delta \leq \hat{\Delta} + A_w \cdot S_w.$$

Если доверительный интервал включает в себя нулевое значение, то систематическая погрешность лаборатории незначима; в противном случае ее следует считать значимой.

*Пример.* Рассмотрим пример оценки систематической погрешности метода анализа. В  $p = 18$  лабораториях анализировался образец с аттестованным содержанием компонента  $\mu = 0,777\%$ . В каждой лаборатории проводилось  $n = 4$  параллельных определения. Результаты средних значений результатов анализа и дисперсий повторяемости в каждой лаборатории приведены в таблице.

<b>i</b>	<b>x<sub>i</sub></b>	<b>S<sub>i</sub><sup>2</sup></b>	<b>i</b>	<b>x<sub>i</sub></b>	<b>S<sub>i</sub><sup>2</sup></b>
<b>1</b>	0,7942	0,00002225	<b>10</b>	0,7862	0,00002292
<b>2</b>	0,7688	0,00009825	<b>11</b>	0,7838	0,00005625
<b>3</b>	0,7568	0,00004825	<b>12</b>	0,7800	0,00001267
<b>4</b>	0,7642	0,00002722	<b>13</b>	0,7970	0,00002467
<b>5</b>	0,7750	0,00001667	<b>14</b>	0,7762	0,00002092
<b>6</b>	0,7800	0,00003467	<b>15</b>	0,7630	0,00017870
<b>7</b>	0,7575	0,00001167	<b>16</b>	0,7725	0,00027230
<b>8</b>	0,7655	0,00001367	<b>17</b>	0,7712	0,00003892
<b>9</b>	0,7410	0,00007867	<b>18</b>	0,7740	0,00029530

Общее среднее  $\bar{x} = 0,7726$ . Для стандартных отклонений  $S_i$  рассчитываем тестовую статистику

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2} = \frac{2,953}{15,19} = 0,194.$$

Поскольку  $C = 0,194 < C_{5\%,n=4,p=18} = 0,240$ , то по критерию Кохрена выбросов нет.

Проверяем на один выброс, вычисляя

$$\bar{x} = \frac{1}{18} \sum_{i=1}^{18} \bar{x}_{ij} = 0,7726, \quad S = \sqrt{\frac{1}{17} \sum_{i=1}^{18} (x_i - \bar{x})^2} = 0,00919.$$

Тогда статистика Граббса

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{S} = \frac{0,7970 - 0,7726}{0,00919} = 2,655,$$

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{S} = \frac{0,7726 - 0,7568}{0,00919} = 1,719.$$

Поскольку  $G_1, G_p < G_{1\%} = 2,936$ , то наибольшее и наименьшее значения не являются выбросами.

Рассчитываем дисперсию повторяемости:

$$S_r^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p S_i^2 = (0,00919)^2,$$

межлабораторную дисперсию:

$$S_L^2 = \frac{1}{17} \sum_1^{18} (\bar{x}_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{2} S_r^2 = 0,01358.$$

Стандартное отклонение поторяемости и воспроизводимости получаются равными

$$S_r = 0,00919, \quad S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2} = 0,0164.$$

Тогда

$$\gamma = \frac{S_R}{S_r} = 1,78, \quad A = 0,404, \quad A \cdot S_R \approx 0,007.$$

Оценка систематической погрешности метода анализа

$$\hat{\delta} = \bar{x} - \mu = -0,0044.$$

Доверительный интервал

$$(\hat{\delta} - A \cdot S_R; \hat{\delta} + A \cdot S_R) = (-0,011; +0,003)$$

содержит нулевое значение, следовательно, можно сделать вывод об отсутствии значимой систематической погрешности метода анализа.

Если в эксперименте требуется обнаружить с вероятностью  $P = 0,95$  заданное значение систематической погрешности анализа  $\Delta_m$ , необходимо, чтобы в интервал  $(\mu - 1,96S_w/\sqrt{n}, \mu + 1,96S_w/\sqrt{n})$  попало не больше 5 % результатов. Тогда необходимо выполнить такое число анализов, которое удовлетворяет условию

$$\Delta_m \geq (1,96 + 1,645) \frac{S_w}{\sqrt{n}},$$

где величина  $1,645S_w/\sqrt{n}$  соответствует одностороннему интервалу, вероятность получить значение ниже которого, равна 5 %, как показано на рис. 18.



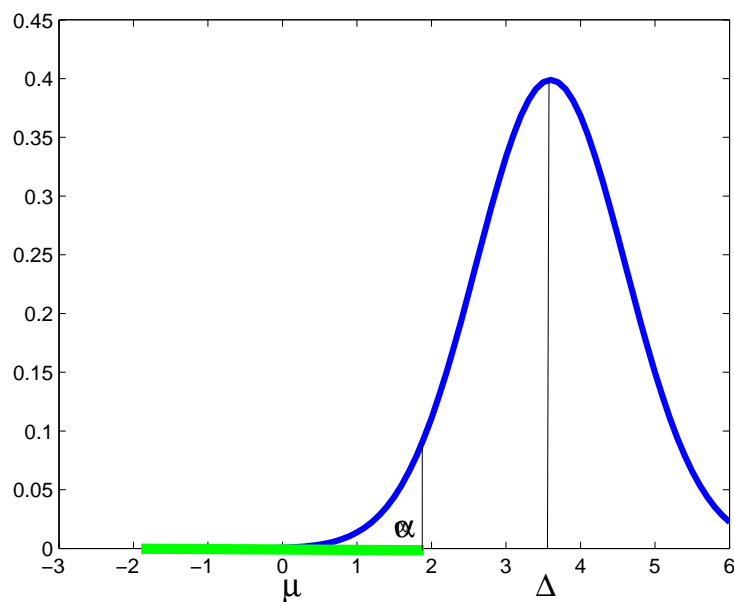


Рис. 18: Определение минимальной величины систематической погрешности:  $\alpha = 5\%$  – вероятность что результат анализа, при среднем значении  $\Delta_m$ , попадет в интервал  $(\mu - 1,96S_w/\sqrt{n}, \mu + 1,96S_w/\sqrt{n})$

Таким образом, минимальное число анализов, которые нужно выполнить для обнаружения систематической погрешности  $\Delta_m$ , равно

$$n_{min} = \left( \frac{3,6S_w}{\Delta_m} \right)^2.$$

В таблице приведены  $n_{min}$  для некоторых значений систематической погрешности  $\Delta_m$ , выраженной в единицах стандартного отклонения  $S_w$ .

## 8. Использование значений показателей точности на практике<sup>72</sup>

$\Delta_m / S_w$	$n_{\min}$	$\Delta_m / S_w$	$n_{\min}$	$\Delta_m / S_w$	$n_{\min}$
0,5	52	1,0	13	2,0	3
0,6	36	1,25	8	3,0	2
0,75	23	1,5	5	4,0	1

**Задача 16.** Найти значение систематической погрешности  $\Delta$ , которую можно обнаружить в лаборатории с вероятностью  $P = 0.95$ , если выполнено  $n = 4$  измерения. Стандартное отклонение повторяемости  $S = 0.10$ .

**Решение** Минимальное значение систематической погрешности равно

$$\Delta = \frac{3.6 \cdot S}{\sqrt{n}} = 0.18.$$

**Задача 17.** Метод анализа имеет стандартные отклонения повторяемости  $S_r = 0.20$  и воспроизводимости  $S_R = 0.40$ . В результате анализа образца с аттестованным значением в  $p = 14$  лабораториях с одинаковым количеством  $n = 2$  измерений в каждой, получена оценка систематической погрешности  $\delta = 0.25$ . Является ли она значимой для  $P = 0.95$ ?

**Решение**

Поскольку

$$2S_{\delta} = 2\sqrt{\frac{S_R^2 - s_r^2(1 - 1/n)}{p}} = 0.20 < \delta = 0.25$$

с вероятностью  $P = 0.95$  полученная оценка систематической погрешности является значимой.

## 8. Использование значений показателей точности на практике

### 8.1. Пределы повторяемости и воспроизводимости

В лабораторной практике требуется, как правило, рассмотрение различий между двумя и большим числом измерений, поэтому для этих целей больше подходят пределы повторяемости и

## 8. Использование значений показателей точности на практике 73

воспроизводимости, а не соответствующие стандартные отклонения.

*Предел воспроизводимости ( $R$ ) и предел повторяемости ( $r$ ) – расхождения между двумя результатами измерений (в соответствующих условиях).*

Поскольку стандартное отклонение разности нормально распределенных величин в  $\sqrt{2}$  раз больше стандартного отклонения каждого, то для вероятности  $P = 0,95$  критическое значение пределов  $r$  и  $R$  составит

$$r = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_r \approx 2,8 \cdot \sigma_r, \quad R \approx 2,8 \cdot \sigma_R.$$

**Произвольное количество измерений.** 1. *Две группы измерений в одной лаборатории.* Если получено за короткий промежуток времени две группы измерений (соответственно с числом измерений  $n_1$  и  $n_2$ ) в условиях повторяемости, то стандартное отклонение разности двух средних значений равно

$$\sigma_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)} = \sqrt{\frac{\sigma_r^2}{n_1} + \frac{\sigma_r^2}{n_2}}.$$

Критическая разность для величины  $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$  есть

$$CD = 1,96 \cdot \sigma_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)} = 2,8\sigma_r \sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}}$$

для  $P = 0,95$ .

2. *Две группы измерений в двух лабораториях.* Если получено две группы измерений в двух разных лабораториях (соответственно с числом измерений  $n_1$  и  $n_2$ ) в условиях воспроизводимости, то стандартное отклонение разности двух средних значений равно

$$\sigma = \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n_1} + \sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n_2}}.$$

8. *Использование значений показателей точности на практике* 74

Критическая разность для величины  $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$  есть

$$CD = 2,8 \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}$$

для  $P = 0,95$ .

В таблице приведены отношения критической разности  $CD$  к пределу воспроизводимости  $R$  в зависимости от числа параллельных определений в каждой лаборатории при  $n_1 = n_2 = n$  для разных значений  $\gamma = S_R/S_r$ .

$n_1 = n_2 = n$	$CD/R$			
	$\gamma = 1$	$\gamma = 1.2$	$\gamma = 1.5$	$\gamma = 2$
<b>2</b>	0.71	0.81	0.88	0.94
<b>3</b>	0.58	0.73	0.84	0.91
<b>4</b>	0.50	0.69	0.82	0.90
<b>5</b>	0.45	0.67	0.80	0.89
<b>10</b>	0.32	0.61	0.77	0.88
$\infty$	0.00	0.55	0.75	0.87

3. *Сопоставление с опорным значением для одной лаборатории.* Для серии из  $n$  измерений стандартное отклонение для разности  $\bar{x} - \mu$  есть

$$\sigma = \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right)}.$$

Критическая разность для величины  $|\bar{x} - \mu|$  есть

$$CD = 1,96 \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right)}$$

для  $P = 0,95$ .

4. *Сопоставление с опорным значением для  $p$  лабораторий.* Для серии из  $n_1$  измерений в первой лаборатории, ...,  $n_p$  измерений в

## 8. Использование значений показателей точности на практике 75

$p$ -ой лаборатории стандартное отклонение для разности  $\bar{x} - \mu$ , где  $\bar{x} = (\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \dots + \bar{x}_p)/p$  есть

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{1}{p} \sqrt{\left(\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n_1}\right) + \dots + \left(\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n_p}\right)}$$

Критическая разность для величины  $|\bar{x} - \mu|$  есть

$$CD = \frac{1,96}{\sqrt{p}} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left[1 - \frac{1}{p} \left(\frac{1}{n_1} + \dots + \frac{1}{n_p}\right)\right]}$$

для  $P = 0,95$ .

### 8.2. Методы проверки приемлемости результатов анализа

1. *Условия повторяемости. Два результата анализа.* В условиях повторяемости получено два результата анализа —  $x_1, x_2$ . Возможны следующие варианты:

а) если абсолютное расхождение между результатами анализа  $|x_1 - x_2|$  не превышает  $r$ , то оба результата приемлемы и в качестве окончательного результата следует принять  $(x_1 + x_2)/2$ ;

б) если абсолютное расхождение между результатами анализа  $|x_1 - x_2|$  превышает  $r$ , то возможны следующие варианты:

- если анализ не является дорогостоящим, то следует получить еще два результата анализа. Если  $x_{max} - x_{min} < CR_{0,95} = f(4)\sigma_r$ , то за окончательный результат следует принять

$$\frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}{4},$$

иначе в качестве окончательного результата принимается медиана

$$\frac{x_{(2)} + x_{(3)}}{2},$$

где  $x_{(2)}$  — второй наименьший результат,  $x_{(3)}$  — третий наименьший результат.

8. *Использование значений показателей точности на практике* 76

- если анализ является дорогостоящим, то следует получить еще один результат анализа. Если  $x_{max} - x_{min} < CR_{0,95} = f(3)\sigma_r$ , то за окончательный результат следует принять

$$\frac{x_1 + x_2 + x_3}{3},$$

иначе (если нет возможности получить еще один результат) в качестве окончательного результата принимается медиана

$$x_{(2)}$$

где  $x_{(2)}$  – второй наименьший результат.

Если есть возможность, то следует получить еще один результат анализа. Если  $x_{max} - x_{min} < CR_{0,95} = f(4)\sigma_r$ , то за окончательный результат следует принять

$$\frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}{4},$$

иначе в качестве окончательного результата принимается медиана

$$\frac{x_{(2)} + x_{(3)}}{2},$$

где  $x_{(2)}$  – второй наименьший результат,  $x_{(3)}$  – третий наименьший результат.

Коэффициенты критического диапазона  $f(n)$  для различных значений числа результатов анализа  $n$  приведены в таблице.

<b>Число результатов анализа, n</b>	<b>Коэффициенты критического диапазона, f(n)</b>
2	2,8
3	3,3
4	3,6
5	3,9
6	4,0
7	4,2
8	4,3
9	4,4
10	4,5

## 8. Использование значений показателей точности на практике<sup>77</sup>

*Пример.* С помощью методики с  $\sigma_r = 0.12$  получено два результата анализа  $x_1 = 10.9\%$  и  $x_2 = 10.5\%$ . Поскольку  $|x_1 - x_2| = 0.4 > 2.8\sigma_r = 0.34$ , то следует получить еще два результата анализа. Получили еще два результата анализа  $x_3 = 11.1\%$  и  $x_4 = 10.9\%$ . Поскольку  $x_{max} - x_{min} = 0.6 > CR_{0.95} = f(4)\sigma_r = 3.6 \cdot 0.12 = 0.43$ , то в качестве окончательного результата следует взять медиану  $(x_{(2)} + x_{(3)})/2 = (10.9 + 10.9)/2 = 10.9$ .

2. *Условия воспроизводимости (статистическая проверка совместимости результатов анализа для двух лабораторий).* а) *По одному результату анализа в каждой лаборатории.* Если абсолютное расхождение между двумя результатами анализа не превышает предела воспроизводимости  $R = 2,8\sigma_R$ , то эти результаты анализа считаются согласующимися и в качестве окончательного результата может быть использовано среднее арифметическое.

Если предел воспроизводимости превышен, то выясняется, чем это обусловлено: низкой прецизионностью или различием в анализируемых образцах.

б) *Более одного результата анализа в каждой лаборатории.* В этом случае надо выполнить процедуру, описанную выше в целях получения по одному окончательному результату в каждой лаборатории. Для проверки совместимости окончательных результатов следует сравнить абсолютные расхождения между двумя окончательными результатами с критической разностью  $CD_{0.95}$ . В зависимости от того как получены окончательные результаты анализа в каждой лаборатории, возможны три варианта: необходимо сравнивать абсолютные расхождения между средними арифметическими, средним арифметическим и медианой, двумя медианами.

Критическая разность  $CD_{0.95}$  для среднего арифметического  $n_1$  значений в одной лаборатории и  $n_2$  значений в другой лаборатории равна

$$CD_{0.95} = \sqrt{R^2 - r^2 \left( 1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2} \right)}.$$

8. *Использование значений показателей точности на практике* 78

Критическая разность  $CD_{0,95}$  для среднего арифметического  $n_1$  значений в одной лаборатории и медианой  $n_2$  результатов в другой лаборатории равна

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - r^2 \left( 1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{c^2(n_2)}{2n_2} \right)},$$

где  $c(n)$  – отношение стандартного отклонения медианы к стандартному отклонению среднего арифметического, значения которого приведены в таблице.

Число результатов анализа, $n$	Коэффициент, $c(n)$	Число результатов анализа, $n$	Коэффициент, $c(n)$
1	1,000	6	1,135
2	1,000	7	1,214
3	1,160	8	1,160
4	1,092	9	1,223
5	1,197	10	1,176

Критическая разность  $CD_{0,95}$  для медиан  $n_1$  и  $n_2$  значений результатов анализа в двух лабораториях равна

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - r^2 \left( 1 - \frac{c^2(n_1)}{2n_1} - \frac{c^2(n_2)}{2n_2} \right)}.$$

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата анализа и в качестве окончательного можно использовать их общее среднее.

Если критическая разность превышена, то выясняется, чем это обусловлено: низкой прецизионностью или различием в анализируемых образцах.

**Задача 18.** Используя методику с установленными показателями  $\sigma_r = 0,03$  и  $\sigma_R = 0,05$ , в двух лабораториях получены



следующие результаты анализа одного и того же образца:

$$x_1 = 3,71; \quad x_2 = 3,83; \quad x_3 = 3,79;$$

$$y_1 = 3,88; \quad y_2 = 3,94; \quad y_3 = 3,97.$$

Какой результат должна выдать в качестве окончательного каждая лаборатория? Значимо ли отличие окончательных результатов двух лабораторий?

#### Решение

Для первой лаборатории  $x_{max} - x_{min} = 0.12$  превышает критическую разность  $f(3)\sigma_r = 3.3 \cdot 0.03 = 0.10$ , поэтому в качестве окончательного результата первая лаборатория должна взять медиану  $x_m = 3.79$ .

Для второй лаборатории  $y_{max} - y_{min} = 0.09$  не превышает критическую разность  $f(3)\sigma_r = 3.3 \cdot 0.03 = 0.10$ , поэтому в качестве окончательного результата вторая лаборатория должна взять среднее  $\bar{y} = 3.93$ .

Критическая разность результатов двух лабораторий

$$CD_{0.95} = 2.8 \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{6} - \frac{(1.16)^2}{6}\right)} = 0.124$$

меньше разности окончательных результатов двух лабораторий  $\bar{y} - x_m = 0.14$ , поэтому это различие значимо.

## 9. Внутренний контроль качества результатов анализа

Рассмотрим внутрилабораторный контроль качества результатов анализа для методики с установленными показателями.

Цель внутреннего контроля (ВК) — обеспечение необходимой точности (не ниже гарантированной методикой) результатов текущего анализа и экспериментальное подтверждение лабораторией своей компетентности.

Элементами системы ВК являются:

- оперативный контроль процедуры анализа;
- контроль стабильности результатов анализа.

**Оперативный контроль** проводят:

- при внедрении методики;
- при изменении факторов, влияющих на стабильность анализа (смена реактивов, ремонт оборудования и т. д.);
- при получении двух из трех последовательных результата анализа в виде медианы;
- с каждой серией рабочих проб (если есть возможность).

### 9.1. Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

Схема оперативного контроля процедуры анализа состоит из выбора контрольной процедуры (если она не предусмотрена в методике анализа), реализации контрольной процедуры, расчета результатов контрольной процедуры  $K_k$  и норматива контроля  $K$  и, после сопоставления величин  $K_k$  и  $K$ , принятия решения по результатам оперативного контроля. Контрольные процедуры могут быть реализованы с применением образцов для контроля, метода добавок, метода разбавления, метода добавок совместно с методом разбавления.

#### 9.1.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образца для контроля.

Образец для контроля должен быть адекватным анализируемым пробам. Погрешность аттестованного значения – не более 1/3 от характеристики погрешности результатов анализа. При реализации данной контрольной процедуры получают результат контрольного измерения  $\bar{X}$  и сравнивают его с аттестованным значением  $C$ . Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X} - C.$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K = \Delta,$$

где  $\Delta$  – значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующее аттестованному значению в образце для контроля. Например, в некоторых методиках указана относительная погрешность результатов анализа  $\delta, \%$ , тогда  $\Delta = C \cdot (\delta/100)$ . Наконец сопоставляют результаты контрольной процедуры и норматива контроля. Если выполняется условие

$$|K_k| < K,$$

то процедуру анализа признают удовлетворительной. При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют, и, при повторном невыполнении, выясняют и устраняют причины получения неудовлетворительных результатов.

### 9.1..2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением метода добавок.

При реализации данной контрольной процедуры получают результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе  $\bar{X}$  и результат  $\bar{X}'$  в рабочей пробе с известной добавкой  $C_d$ . Значение добавки  $C_d$  должно удовлетворять условию

$$C_d > \Delta_{\bar{X}} + \Delta_{\bar{X}+C_d},$$

где  $\Delta_{\bar{X}}, \Delta_{\bar{X}+C_d}$  – значение характеристик погрешности результатов анализа, соответствующие содержанию определяемого компонента в рабочей пробе и расчетному значению в рабочей пробе с добавкой, соответственно. В случае, когда задана относительная погрешность  $\delta$ , это неравенство принимает вид

$$\frac{C_d}{\bar{X}} > \frac{2\delta}{1 - \delta}.$$

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_d.$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + \Delta_{\bar{X}'}^2}$$

где  $\Delta_{\bar{X}}, \Delta_{\bar{X}'}$  – значение характеристик погрешности результатов анализа, соответствующие содержанию определяемого компонента в рабочей пробе и в рабочей пробе с добавкой, соответственно.

Реализация решающего правила контроля проводится аналогично предыдущему случаю.

### 9.1.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением метода разбавления.

При реализации данной контрольной процедуры получают результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе  $\bar{X}$  и результат  $\bar{X}'$  в рабочей пробе, разбавленной в  $\eta$  раз. Значение коэффициента разбавления должно удовлетворять условию

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}'}{\eta} > \Delta_{\bar{X}} + \Delta_{\bar{X}'/\eta},$$

где  $\Delta_{\bar{X}}, \Delta_{\bar{X}'/\eta}$  – значение характеристик погрешности результатов анализа, соответствующие содержанию определяемого компонента в рабочей пробе и расчетному значению в разбавленной пробе, соответственно. В случае, когда задана относительная погрешность  $\delta$ , это неравенство принимает вид

$$\eta > \frac{1 + \delta}{1 - \delta}.$$

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = \eta \bar{X}' - \bar{X}.$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + (\eta\Delta_{\bar{X}'})^2}$$

где  $\Delta_{\bar{X}}, \Delta_{\bar{X}'}$  – значение характеристик погрешности результатов анализа, соответствующие содержанию определяемого компонента в рабочей пробе и в разбавленной пробе, соответственно.

Реализация решающего правила контроля проводится аналогично предыдущему случаю.

#### 9.1..4 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением метода добавок совместно с методом разбавления.

При реализации данной контрольной процедуры получают результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе  $\bar{X}$ , результат  $\bar{X}'$  в рабочей пробе, разбавленной в  $\eta$  раз, результат  $\bar{X}''$  в рабочей пробе, разбавленной в  $\eta$  раз, с введенной добавкой  $C_d$ . Значение коэффициента разбавления должно удовлетворять условию

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{\eta} > \Delta_{\bar{X}} + \Delta_{\bar{X}/\eta},$$

где  $\Delta_{\bar{X}}, \Delta_{\bar{X}/\eta}$  – значение характеристик погрешности результатов анализа, соответствующие содержанию определяемого компонента в рабочей пробе и расчетному значению в разбавленной пробе, соответственно. Значение добавки  $C_d$  должно удовлетворять условию

$$C_d > \Delta_{\bar{X}/\eta} + \Delta_{\bar{X}/\eta + C_d},$$

где  $\Delta_{\bar{X}/\eta}, \Delta_{\bar{X}/\eta + C_d}$  – значение характеристик погрешности результатов анализа, соответствующие расчетному содержанию определяемого компонента в разбавленной пробе и расчетному значению в разбавленной пробе с добавкой, соответственно.

В случае, когда задана относительная погрешность  $\delta$ , эти неравенства принимают вид

$$\eta > \frac{1 + \delta}{1 - \delta}, \quad \frac{C_d}{\bar{X}/\eta} > \frac{2\delta}{1 - \delta}.$$

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = (\eta\bar{X}' - \bar{X}) + (\bar{X}'' - \bar{X}' - C_d) = \bar{X}'' + (\eta - 1)\bar{X}' - \bar{X} - C_d.$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + ((\eta - 1)\Delta_{\bar{X}'})^2 + \Delta_{\bar{X}''}^2}$$

где  $\Delta_{\bar{X}}, \Delta_{\bar{X}'}, \Delta_{\bar{X}''}$  – значение характеристик погрешности результата анализа, соответствующие содержанию определяемого компонента в рабочей пробе, погрешности результата анализа в разбавленной пробе, и погрешности результата анализа в разбавленной пробе с добавкой, соответственно.

Реализация решающего правила контроля проводится аналогично предыдущему случаю.

**Задача 19.** Для методики с установленным значением характеристики относительной погрешности результатов анализа  $\delta = 10\%$ , проводят оперативный контроль процедуры анализа с применением метода добавок. Результат анализа рабочей пробы равен  $\bar{X} = 1.0$ , результат анализа рабочей пробы с добавкой  $C_d = 1.0$  равен  $\bar{X}' = 2.2$ .

Можно ли признать процедуру анализа удовлетворительной?

**Решение**

Результат контроля

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_d = 0.2$$

не превышает норматив контроля

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + \Delta_{\bar{X}'}^2} (\delta/100) = 0.24$$

поэтому результат контроля следует считать удовлетворительным.

**Задача 20.** Для методики с установленным значением характеристики относительной погрешности результатов анализа  $\delta = 15\%$ , проводят оперативный контроль процедуры анализа с применением метода разбавления. Результат анализа рабочей пробы равен  $\bar{X} = 2.0$ , результат анализа рабочей пробы, разбавленной в  $\eta = 2$  раза, равен  $\bar{X}' = 1.2$ .

Можно ли признать процедуру анализа удовлетворительной?

**Решение**

Результат контроля

$$K_k = \eta\bar{X}' - \bar{X} = 0.4$$

не превышает норматив контроля

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + (\eta\Delta_{\bar{X}'})^2} (\delta/100) = 0.47$$

поэтому результат контроля следует считать удовлетворительным.

**Задача 21.** Для методики с установленным значением характеристики относительной погрешности результатов анализа  $\delta = 10\%$ , проводят оперативный контроль процедуры анализа с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы. Результат анализа рабочей пробы равен  $\bar{X} = 2.0$ , результат анализа рабочей пробы, разбавленной в  $\eta = 2$  раза, равен  $\bar{X}' = 1.1$ , результат анализа рабочей пробы, разбавленной в  $\eta = 2$  раза, с добавкой  $C_d = 1.0$  равен  $\bar{X}'' = 2.2$ .

Можно ли признать процедуру анализа удовлетворительной?

**Решение**

Результат контроля

$$K_k = \bar{X}'' + (\eta - 1)\bar{X}' - \bar{X} - C_d = 0.3$$

не превышает норматив контроля

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + [(\eta - 1)\Delta_{\bar{X}'}]^2 + \Delta_{\bar{X}''}^2} (\delta/100) = 0.32$$

поэтому результат контроля следует считать удовлетворительным.

## 9.2. Контроль стабильности результатов анализа

**Контроль стабильности** результатов анализа проводят в целях подтверждения лабораторией своей компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов и оценки деятельности лаборатории в целом.

Виды контроля стабильности:

- 1) использование контрольных карт;
- 2) периодическая проверка;
- 3) оценка характеристик и сравнение с установленными;
- 4) выборочный статистический контроль.

Контроль стабильности с использованием контрольных карт проводят путем контроля и поддержания на требуемом уровне:

- погрешности результатов анализа;
- внутрилабораторной прецизионности;
- повторяемости результатов анализа.

Все виды внутреннего контроля проводят путем контрольных измерений с использованием средств контроля. Контрольные измерения проводят так же, как и анализ рабочих проб.

Роль средств контроля могут выполнять:

- стандартные образцы или аттестованные смеси;
- рабочие пробы с известной добавкой;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении, с известной добавкой;
- рабочие пробы стабильного состава;
- другая методика анализа с установленными показателями точности.

Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт позволяет наглядно представить динамику изменения показателей качества результатов анализа в целях установления причин и оперативного управления качеством анализа.

Для проведения контроля стабильности результатов анализа необходимо установить число контрольных процедур и вре-



менной диапазон проведения контроля. Рекомендуемое число контрольных процедур приведено в таблице.

Число анализируемых проб	Число контрольных процедур	Число анализируемых проб	Число контрольных процедур
$\leq 10$	$\geq 2$	101–200	$\geq 10$
11–20	$\geq 3$	201–500	$\geq 12$
21–50	$\geq 4$	> 500	$\geq 15$
51–100	$\geq 7$		

Для контроля стабильности результатов анализа используют либо контрольные карты Шухарта, либо контрольные карты куммулятивных сумм. Применение контрольных карт Шухарта основано на сопоставлении результатов контрольных процедур с установленными нормативами контроля: *пределами действия* (устанавливаемыми для доверительной вероятности  $P = 0,997$ ) и *пределами предупреждения* (для  $P = 0,95$ ).

При построении контрольных карт Шухарта для каждого из контролируемых показателей качества результатов анализа:

- выбирают способ проведения контроля (например, контроль погрешности с использованием образца для контроля или контроля внутрилабораторной прецизионности и контроля повторяемости с использованием образца для контроля либо рабочих проб);
- рассчитывают и наносят на карту значения *средней линии, пределов предупреждения и предела действия*;
- рассчитывают результаты контроля и наносят на карту.

Примеры контрольных карт Шухарта приведены на рис. 19, 20.

### 9.2..1 Контроль повторяемости

В случае двух контрольных определений: результатом контроля является величина  $r_k = x_{max} - x_{min}$ ; средняя линия определяется значением  $r_0 = 1,128\sigma_r$ ; предел предупреждения равен  $r_2 = 2,834\sigma_r$ ; предел действия равен  $r_3 = 3,686\sigma_r$ .

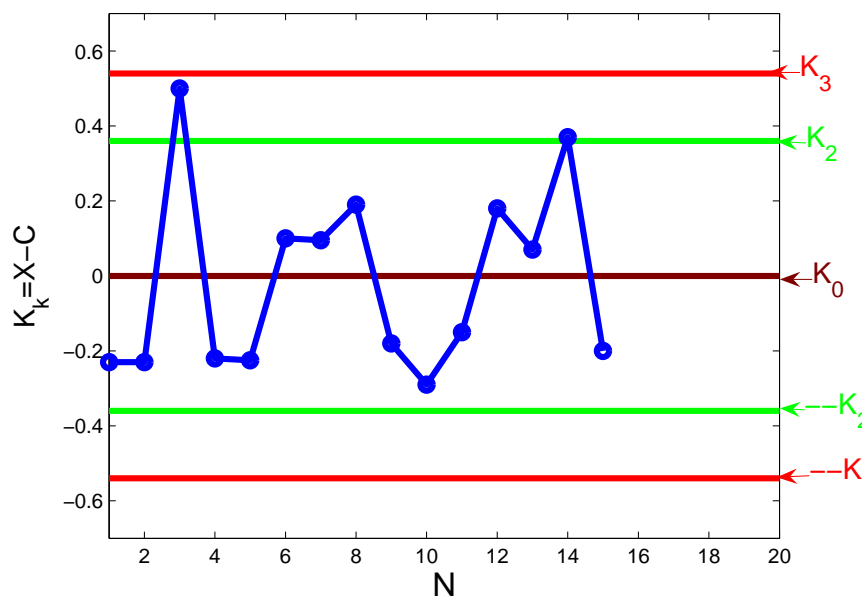


Рис. 19: Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности:  $K_0$  — средняя линия;  $K_2$  — предел предупреждения,  $K_3$  — предел действия

### 9.2..2 Контроль внутрилабораторной прецизионности

В случае двух контрольных определений: результатом контроля является величина  $R_k = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ , где  $\bar{x}_{1(2)}$  — результат первичного (повторного) контрольного измерения; средняя линия определяется значением  $R_0 = 1,128\sigma_{R_{\text{Л}}}$ , где  $\sigma_{R_{\text{Л}}}$  — стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности; предел предупреждения равен  $R_2 = 2,834\sigma_{R_{\text{Л}}}$ ; предел действия равен  $R_3 = 3,686\sigma_{R_{\text{Л}}}$ .

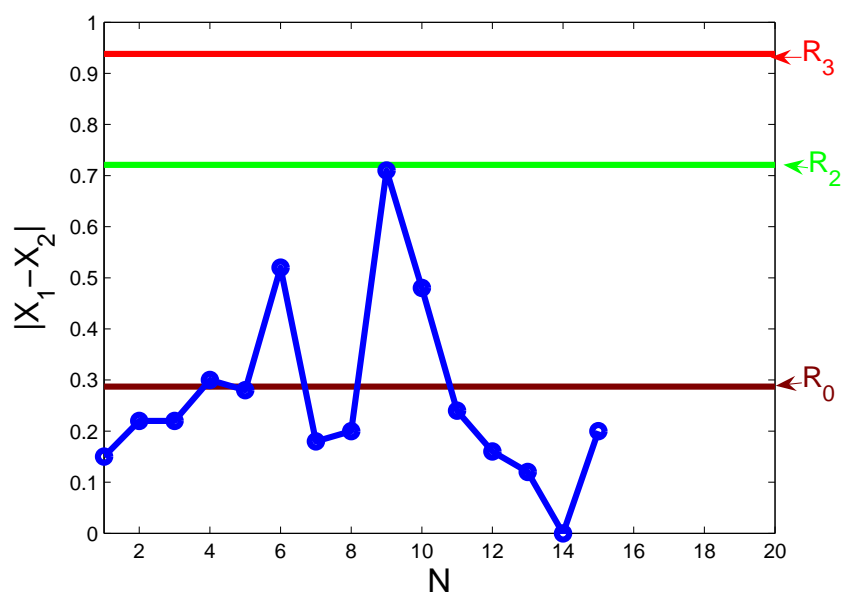


Рис. 20: Контрольная карта Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности:  $R_0$  – средняя линия;  $R_2$  – предел предупреждения;  $R_3$  – предел действия

### 9.2.3 Контроль погрешности с применением образцов для контроля

Результатом контроля является величина  $K_k = \bar{x} - C$ , где  $\bar{x}$  – результат контрольного измерения,  $C$  – аттестованное значение определяемого показателя в образце для контроля; средняя линия определяется значением  $K_0 = 0$ , пределы предупреждения равны  $K_{2,в} = K_2 = 2\sigma(\Delta_{л}) = \Delta_{л}$ ,  $K_{2,н} = -K_2$ , где  $\pm\Delta_{л}$  – характеристика погрешности результатов анализа; пределы действия равны  $K_{3,в} = K_3 = 3\sigma(\Delta_{л}) = 1,5\Delta_{л} = 1,5K_2$ ,  $K_{3,н} = -K_3$ .

По результатам контрольных процедур можно оценить:

1) стандартное отклонение повторяемости

$$\sigma'_r = \frac{\sum_{i=1}^N r_{ki}}{1,128N};$$

2) стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности

$$\sigma'_{R_{\text{Л}}} = \frac{\sum_{i=1}^N R_{ki}}{1,128N};$$

3) систематическую погрешность лаборатории: для этого рассчитывают математическое ожидание и стандартное отклонение

$$\theta'_{\text{Л}} = \frac{\sum_{i=1}^N K_{ki}}{N}, \quad \sigma'_{\text{СЛ}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (K_{ki} - \theta'_{\text{Л}})^2}{N(N-1)}}.$$

Если значение  $t = |\theta'_{\text{Л}}|/\sigma'_{\text{СЛ}} < t_{\text{таб}}(f = N - 1; P = 0,95)$ , то математическое ожидание систематической погрешности незначимо на фоне случайного разброса.

Оценку систематической погрешности лаборатории определяют по формуле

$$\Delta'_{\text{СЛ}} = 2\sigma'_{\text{СЛ}}$$

при условии  $t < t_{\text{таб}}$ . Если  $t > t_{\text{таб}}$ , то

$$\Delta'_{\text{СЛ,В}} = \theta'_{\text{Л}} + 2\sigma'_{\text{СЛ}}, \quad \Delta'_{\text{СЛ,Н}} = \theta'_{\text{Л}} - 2\sigma'_{\text{СЛ}};$$

4) на основе оценок внутрилабораторной прецизионности  $\sigma'_{R_{\text{СЛ}}}$  и систематической погрешности лаборатории  $\Delta'_{\text{СЛ}}$  получают оценку погрешности результатов анализа

$$\Delta'_{\text{Л}} = 2\sqrt{\sigma'^2_{\text{СЛ}} + \sigma'^2_{R_{\text{СЛ}}}} = 2\sigma'_{\text{Л}}$$

при условии  $t \leq t_{\text{таб}}$ . Если  $t > t_{\text{таб}}$ , то

$$\Delta'_{\text{Л,В}} = \theta'_{\text{Л}} + 2\sigma'_{\text{Л}}, \quad \Delta'_{\text{Л,Н}} = \theta'_{\text{Л}} - 2\sigma'_{\text{Л}}.$$

#### 9.2..4 Анализ и интерпретация данных контрольных карт

При интерпретации контрольных карт повторяемости и внутрилабораторной прецизионности сигналом к возможному нарушению стабильности процесса анализа могут служить следующие события:

- 1) одна точка вышла за предел действия;
- 2) девять точек подряд находятся выше средней линии;
- 3) шесть возрастающих точек подряд;
- 4) четырнадцать попеременно возрастающих и убывающих точек;
- 5) две из трех последовательных точек находятся выше предела предупреждения;
- 6) четыре из пяти последовательных точек находятся выше половины границы зоны предупреждения.

Для контроля погрешности сигналом нестабильности могут служить перечисленных выше пп. 1–5, а также то, что восемь последовательных точек находятся по обеим сторонам средней линии и все эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения.

Причина, по которой приведенные выше признаки сигнализируют о нестабильности процесса анализа, состоит в том, что появление такой последовательности случайным образом является маловероятным событием. Например, вероятность, что девять точек подряд будут находиться выше средней линии при контроле погрешности, составляет  $2^{-9} \approx 0,002$ . Так что, если число точек на контрольной карте не больше сотни, вероятность наблюдать такую последовательность мала.

При появлении одной из перечисленных ситуаций анализ приостанавливают, выясняют причины и вносят необходимые коррективы.

**Задача 22.** Построить контрольные карты Шухарта для контроля повторяемости и погрешности с применением образца для контроля с аттестованным содержанием определяемого элемента  $\mu = 3.80$ .

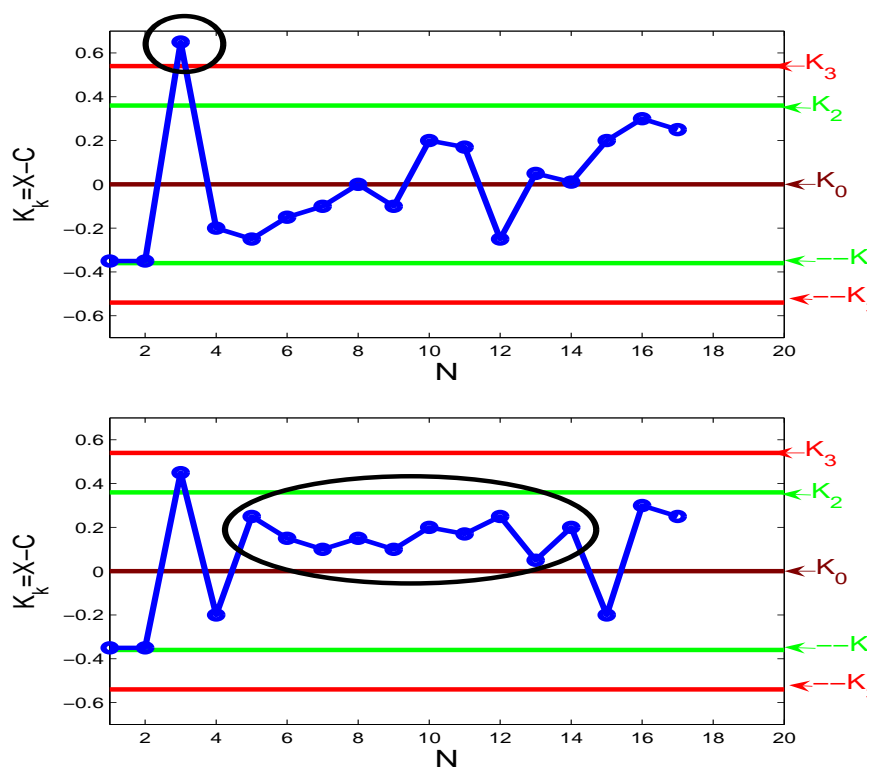


Рис. 21: Критерий 1 – одна точка выше предела действия. Критерий 2 – девять точек подряд по одну сторону средней линии.

Исходные данные для оценки стандартного отклонения повторяемости приведены в таблице 1.

Таблица 1.

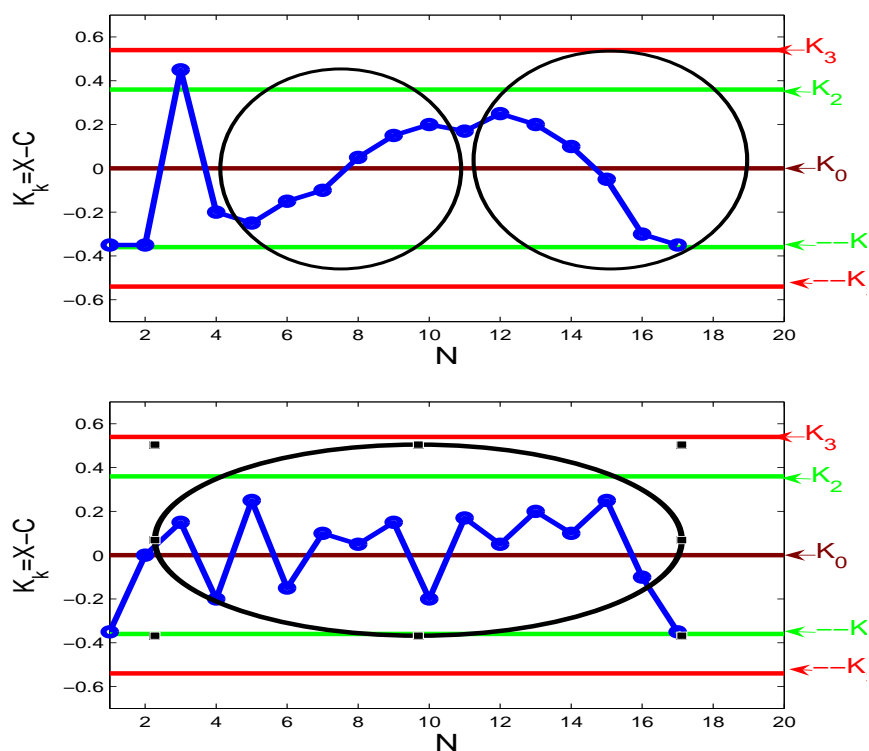


Рис. 22: Критерий 3 – шесть возрастающих или убывающих точек подряд. Критерий 4 – четырнадцать попеременно возрастающих и убывающих точек.

Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,70	3,80	.....
2	3,76	3,86	.....
3	3,64	3,38	.....
4	4,01	3,62	.....
5	3,40	3,52	.....
6	3,65	3,53	.....
7	3,20	3,58	.....
8	3,89	4,35	.....
9	3,97	3,77	.....
10	2,95	3,69	.....

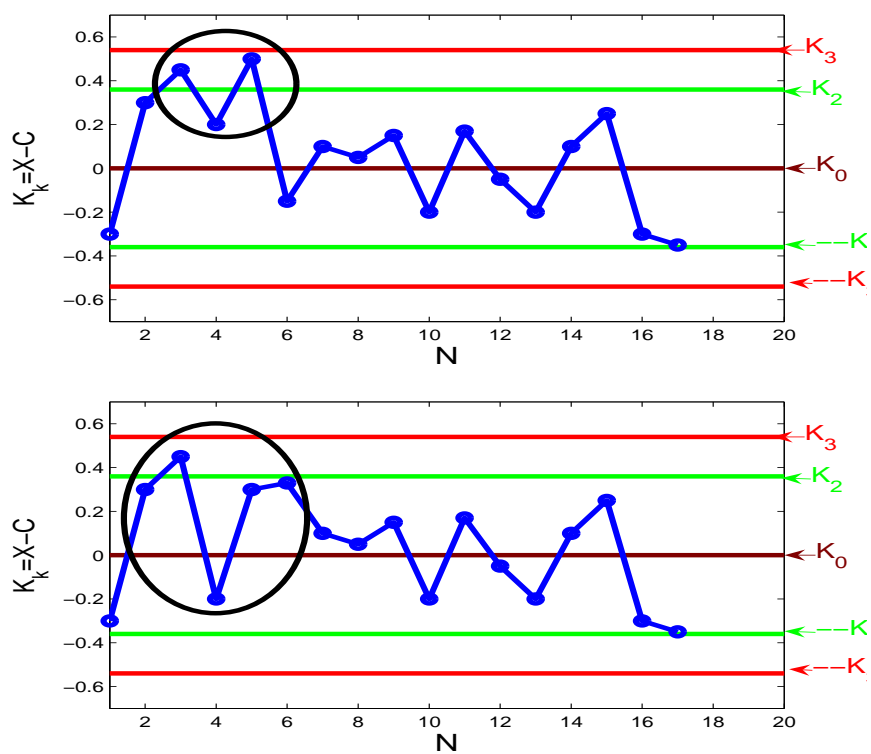


Рис. 23: Критерий 5 – две из трех последовательных точек находятся выше предела или ниже предупреждения. Критерий 6 – четыре из пяти последовательных точек находятся выше половины границы зоны предупреждения.

Данные для построения контрольных карт приведены в таблице 2.

Таблица 2.



Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,43	3,55	.....
2	3,85	3,53	.....
3	3,77	3,17	.....
4	3,19	3,60	.....
5	3,75	3,45	.....
6	3,55	3,25	.....
7	3,98	3,76	.....
8	3,56	4,78	.....
9	3,54	4,02	.....
10	3,35	3,55	.....
11	3,37	3,25	.....
12	3,42	3,42	.....
13	3,71	3,87	.....
14	3,77	3,62	.....
15	3,82	3,58	.....

**Решение**

Для контроля повторяемости средняя линия  $R_0 = 0.287$ , предел предупреждения  $R_2 = 0.721$ , предел действия  $R_3 = 0.938$ .

Для контроля погрешности средняя линия  $K_0 = 0$ , предел предупреждения  $K_2 = 0.36$ , предел действия  $K_3 = 0.54$ .

**10. Неопределенность результатов анализа****10.1. Определение**

Результаты количественного химического анализа в ГОСТ Р ИСО 5725 характеризуются погрешностью, имеющей случайную и систематическую составляющие. В настоящее время широко распространен другой способ описания, основанный на понятии “неопределенность” – параметра, связанного с результатом измерения, который характеризует дисперсию значений, которые могли быть приписаны измеряемой величине.

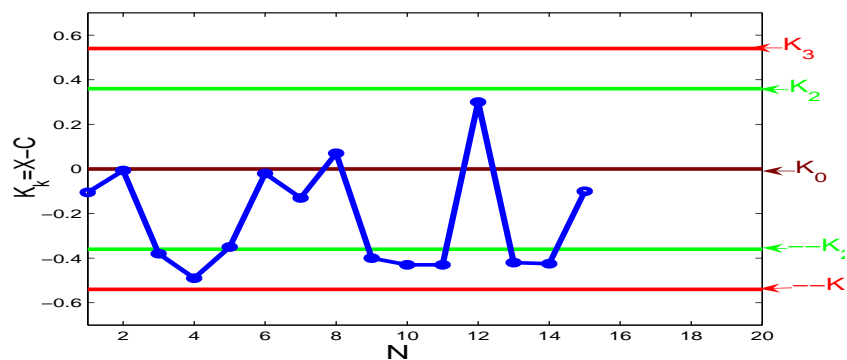


Рис. 24: Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности:  $K_0$  – средняя линия;  $K_2$  – предел предупреждения,  $K_3$  – предел действия

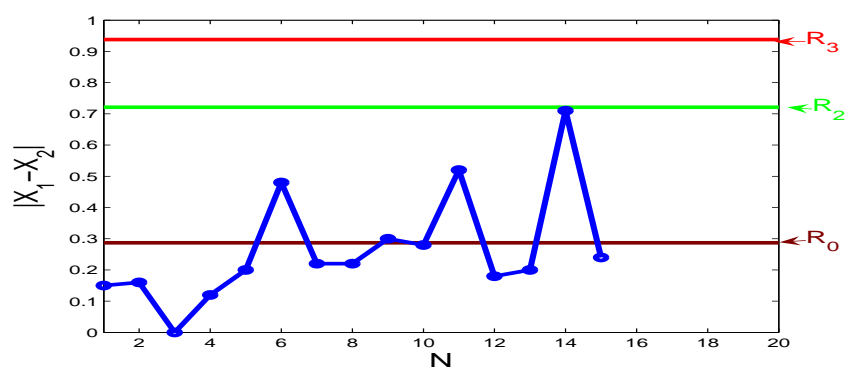


Рис. 25: Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости:  $R_0$  – средняя линия;  $R_2$  – предел предупреждения,  $R_3$  – предел действия

При использовании понятия “погрешность” отсчет доверительного интервала должен был бы вестись от истинного значения  $\mu$ , которое неизвестно, а ведется от среднего значения  $\bar{X}$  – наилучшей оценкой  $\mu$ . Поэтому представляется более оправданным использования понятия “неопределенность”, поскольку в определении рассчитываемых параметров имеют дело только с измеряемыми значениями.

В приведенном выше определении термина “неопределенность” под параметром, ее характеризующим, как правило понимается стандартное отклонение (или кратное ему число) или ширина доверительного интервала. Следует подчеркнуть, что неопределенность измерения вовсе не означает сомнение в достоверности результата, а наоборот подчеркивает, что знание неопределенности увеличивает степень достоверности результата анализа.

## 10.2. Источники неопределенности

Наиболее типичные источники неопределенности:

### **пробоотбор**

В процессе пробоотбора случайные различия между пробами, вносимые загрязнения или потери определяемого компонента, изменение агрегатного состояния и другие эффекты вносят вклад в неопределенность конечного результата.

### **условия хранения**

При хранении в течение длительного периода времени до момента выполнения анализа возможно изменение состояния образца (например, изменение влажности), что является источником неопределенности.

### **аппаратурные эффекты**

Эффекты связанные, например, с пределами точности аналитических весов, изменениями характеристик регистрирующей аппаратуры из-за перегрузок и т. д.

### **чистота реактивов**

Оценки степени чистоты реактивов не является точной, поэтому является источником неопределенности.

**предполагаемая стехиометрия**

Если данная методика определения предполагает определенную стехиометрию, то необходимо учитывать возможные отклонения ожидаемой стехиометрии, наличие побочных реакций, соосаждение и т. д.

**условия измерений**

Источниками неопределенности могут быть, например, температурные эффекты, связанные с отличием рабочей температуры и температуры, при которой проводилась калибровка.

**матричные влияния и стабильность пробы**

Состав матрицы может оказывать влияние, например, на степень извлечения определяемого компонента, или на величину измеряемого аналитического сигнала.

**вычислительные эффекты**

Выбор неадекватной модели при градуировке, например, линейной модели при нелинейном отклике, приводит к неопределенности.

**поправка на холостую пробу**

При определении малых концентраций заметным источником неопределенности является адекватная поправка на холостую пробу.

**влияние оператора**

Источником неопределенности служит возможность регистрации завышенных или заниженных показаний измерительных приборов, различие в интерпретации методик анализа.

**случайные эффекты**

Возможные случайные эффекты всегда являются источниками неопределенности.

**10.3. Процедура оценки неопределенности**

Основным количественным выражением неопределенности измерений является стандартная неопределенность  $u$ .

Основным количественным выражением неопределенности измерений, при котором результат определяют через значения дру-

гих величин, является суммарная стандартная неопределенность  $u_c$ . Используют также расширенную неопределенность  $U_c = k u_c$ , где  $k$  – коэффициент охвата. Концентрацию определяемого компонента представляют как

$$C = f(X_1, \dots, X_i, \dots, X_m),$$

где  $X_i$  – входные величины (непосредственно измеряемые или другие величины, влияющие на результат анализа). Оценку  $C$  вычисляют как функцию оценок входных величин  $x_i$ . Затем вычисляют стандартные неопределенности входных величин  $u(x_i)$ .

Различают два типа вычисления стандартной неопределенности.

1. Вычисление стандартной неопределенности по типу А –  $u_A$ . Исходными данными являются результаты многократных измерений. Стандартную неопределенность единичного измерения  $u_{Ai}$  вычисляют по формуле

$$u_{Ai} = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum_{q=1}^{n_i} (x_{iq} - \bar{x}_i)^2}.$$

2. Вычисление стандартной неопределенности по типу В –  $u_B$ . Исходными данными являются: данные предшествующих измерений величин, входящих в уравнение и сведения о виде функции распределения, данные основанные на опыте аналитика или знания о поведении и свойствах используемых материалов и аппаратуры, неопределенности констант и справочных данных, данные проверки, калибровке и т. д. Неопределенности этих данных представляют в виде границ отклонений  $\pm b_i$  значения величины от ее оценки  $x_i$ . Как правило при этом постулируется равномерный закон распределения в указанных границах. Тогда стандартную неопределенность определяют по формуле

$$u_{Bi} = \frac{b_i}{\sqrt{3}}.$$

Суммарную стандартную неопределенность  $u_c$  вычисляют по формуле

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)}.$$

При вычислении расширенной неопределенности как правило используют значение коэффициента охвата  $k = 2$  для доверительной вероятности  $P = 0.95$ .

Схематически оценку неопределенности по типу  $B$  можно представить в виде последовательных этапов.

Этап 1. Описание измеряемой величины, в результате которого точно формулируются, что именно измеряется и каковы соотношения между измеряемой величиной и влияющими параметрами.

Этап 2. Выявление источников неопределенности, дающими вклад в неопределенность параметров, входящих соотношения для измеряемой величины на этапе 1.

Этап 3. Количественное описание составляющих неопределенности, в результате определения или оценки значений неопределенности выявленных потенциальных источников.

Этап 4. Вычисление суммарной неопределенности, когда вклады отдельных источников оцениваются в через стандартные отклонения и суммируются.

Рассмотрим в качестве примера оценку неопределенности для кислотно-основного титрования. Цель состоит в определении (стандартизации) молярной концентрации раствора соляной кислоты ( $HCl$ ) относительно раствора гидроксида натрия ( $NaOH$ ).

Раствор  $HCl$  титруют раствором  $NaOH$ , который в свою очередь стандартизован по кислому фталату калия (КФК). Этапы методики – взвешивание КФК – титрование КФК раствором  $NaOH$  – взятие аликвоты раствора  $HCl$  – титрование  $HCl$  раствора  $NaOH$  – результат.

Этап 1.

Измеряемой величиной является

$$C_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{\text{КФК}} \cdot P_{\text{КФК}} \cdot V_{T_2}}{V_{T_1} \cdot M_{\text{КФК}} \cdot V_{HCl}} \quad [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}],$$

где 1000 – коэффициент пересчета миллилитров в литры,  $m_{\text{КФК}}$  – масса КФК,  $P_{\text{КФК}}$  – степень чистоты КФК,  $V_{T_2}$  – объем  $NaOH$ , пошедший на титрование  $HCl$ ,  $V_{T_1}$  – объем  $NaOH$ , пошедший на титрование КФК,  $M_{\text{КФК}}$  – молярная масса КФК,  $V_{HCl}$  – аликвота  $HCl$ , взятая для титрования,  $C_{HCl}$  – молярная концентрация  $HCl$ .

Этапы 2,3.

Следует рассмотреть следующие источники неопределенности:

1) масса КФК  $m_{\text{КФК}}$

При взвешивании – калибровку и нелинейность. Производитель весов дает значение  $\pm 0,15$  мг для составляющей нелинейности. Это значение соответствует максимальной разности. Предполагая распределение прямоугольным, получаем стандартную неопределенность  $0,15/\sqrt{3} = 0,087$  мг. Вклад нелинейности следует учитывать один раз при взвешивании тары, второй раз при взвешивании вещества с тарой, что приводит к неопределенности  $u(m_{\text{КФК}}) = 0,12$  мг.

2) степень чистоты КФК  $P_{\text{КФК}}$

Степень чистоты приводится в сертификате поставщика в виде  $100 \pm 0,05\%$ . Принимая прямоугольное распределение, получаем стандартную неопределенность  $P_{\text{КФК}} = 0,0005/\sqrt{3} = 0,00029$ .

3) молярная масса КФК

Атомные массы и их неопределенности для элементов, входящих в состав КФК приведены в таблице

Таблица

Элемент	Атомная масса	Данные по неопределенности	Стандартная неопределенность
С	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046
Н	1,00794	$\pm 0,00007$	0,000040
О	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017
К	39,0983	$\pm 0,0001$	0,000058

При вычислении стандартной неопределенности предполагается прямоугольное распределение. Молярная масса  $M_{\text{КФК}}$  и ее неопределенность  $u(M_{\text{КФК}})$  равны соответственно:  $M_{\text{КФК}} = 8 \cdot 12,0107 + 5 \cdot 1,00794 + 4 \cdot 15,9994 + 39,0983 = 204,212 \text{ г/м}$ ;

$$\begin{aligned}
 u(M_{\text{КФК}}) &= \\
 &= \sqrt{(8 \cdot 0,00046)^2 + (5 \cdot 0,00004)^2 + (4 \cdot 0,00017)^2 + (0,000058)^2} = \\
 &= 0,0038 \text{ г/м}
 \end{aligned}$$

4) При измерении объема имеется три основных источника неопределенности: калибровка, сходимости, влияние температуры.

При калибровке производитель указывает объем в виде  $100 \pm 0,1$  мл при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Сходимость можно определить экспериментально. Серия из 10 опытов по заполнению водой и взвешиванием сосуда дает относительное стандартное отклонение 0,008.

Неопределенность, вызванную колебаниями температуры в пределах  $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$  можно вычислить, зная коэффициент объемного расширения воды  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , получая значение 0,007 мл.

Суммирование этих вкладов дает  $u(V_{\text{HCl}}) = 0,011$  мл.

Этап 4. Вычисление суммарной стандартной неопределенности. Относительная стандартная неопределенность вычисляется



по формуле

$$\frac{u(C_{HCl})}{C_{HCl}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{u(m_{KФК})}{m_{KФК}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KФК})}{P_{KФК}}\right)^2 + \frac{\left(\frac{u(M_{KФК})}{M_{KФК}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T1})}{V_{T1}}\right)^2}{\left(\frac{u(V_{T2})}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{HCl})}{V_{HCl}}\right)^2} + u(\text{сход})^2} = 0.0018. \quad (1)$$

## 11. Регрессионный и корреляционный анализ

*Регрессионный анализ* дает возможность построить уравнение, описывающее связь между экспериментальными данными (например, градуировочный график), вид которого задает аналитик, а *корреляционный анализ* позволяет судить о том, насколько хорошо экспериментальные точки согласуются с выбранным уравнением (“ложатся” на кривую).

### 11.1. Регрессионный анализ

Поскольку большинство методов анализа являются косвенными, в аналитической химии наиболее часто регрессионный анализ применяется при построении градуировки, т. е. при установлении функциональной связи между аналитическим сигналом и концентрацией определяемого компонента. Для многих методов анализа известны аналитические выражения для этой связи, зависящие от некоторых параметров. Тогда по экспериментальным данным следует наиболее точно оценить эти параметры.

Рассмотрим сначала часто встречающийся случай линейной зависимости аналитического сигнала  $I$  от концентрации  $C$ :

$$I = AC + B + \varepsilon,$$

где  $\varepsilon$  – случайная погрешность. По набору экспериментальных данных  $(C_n, I_n)$  для  $n = 1, 2, \dots, N$  нам нужно получить наилучшую оценку для параметров модели  $A$  и  $B$ .

Зная параметры  $A$  и  $B$ , мы могли бы для любого значения концентрации  $C_n$  вычислить точное (истинное) значение аналитического сигнала  $I_t = AC_n + B$ . Результат измерения  $I_n$  отклоняется от этой величины из-за погрешностей анализа. Обозначим  $P_{A,B}(I_n)$  вероятность получить в  $n$ -м измерении значение  $I_n$ . Тогда, предполагая независимость отдельных измерений, вероятность получения всего набора результатов измерений  $(I_n, C_n)$   $n = 1, 2, \dots, N$  равна произведению вероятностей

$$P_{A,B}(I_1, \dots, I_N) = P_{A,B}(I_1) \cdot \dots \cdot P_{A,B}(I_N).$$

Принято считать, что наилучшая оценка параметров  $A$  и  $B$  соответствует наибольшей вероятности  $P_{A,B}(I_1, \dots, I_N)$ .

Для нормального закона распределения

$$P_{A,B}(I_n) \sim \exp \left[ -\frac{(I_n - AC_n - B)^2}{2\sigma_{I_n}^2} \right]$$

получаем

$$P_{A,B}(I_1, \dots, I_N) \sim e^{-\chi^2/2},$$

где

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^N \frac{(I_n - AC_n - B)^2}{\sigma_{I_n}^2}.$$

Наибольшей вероятности  $P_{A,B}(I_1, \dots, I_N)$  соответствует минимум  $\chi^2$ ; отсюда происходит название – *метод наименьших квадратов*.

Из минимума  $\chi^2$  для постоянного значения  $\sigma_{I_n} = \sigma_I$  следует

$$A \sum_n C_n^2 + B \sum_n C_n = \sum_n C_n I_n,$$

$$A \sum_n C_n + BN = \sum_n I_n.$$

Решением этой системы уравнений являются значения параметров нашей модели

$$A = \frac{N \sum_n C_n I_n - (\sum_n C_n)(\sum_n I_n)}{\Delta},$$

$$B = \frac{(\sum_n I_n)(\sum_n C_n^2) - (\sum_n C_n)(\sum_n C_n I_n)}{\Delta},$$

где

$$\Delta = N \sum_n C_n^2 - (\sum_n C_n)^2 = N \sum_n (C_n - \bar{C})^2, \quad \bar{C} = \frac{1}{N} \sum_n C_n.$$

Параметры  $A$  и  $B$ , оцениваемые из эксперимента, также являются случайными величинами и нам следует знать погрешность этой оценки.

Из закона сложения ошибок и независимости измерений получаются следующие выражения:

$$S_A^2 = \overline{(\delta A)^2} = \frac{N \sigma_I^2}{\Delta} = \frac{\sigma_I^2}{\sum_n (C_n - \bar{C})^2}.$$

$$S_B^2 = \overline{(\delta B)^2} = \frac{\sigma_I^2 \sum_n C_n^2}{N \sum_n (C_n - \bar{C})^2}.$$

Неопределенность в коэффициентах  $A$  и  $B$  приводит к стандартному отклонению для определения концентрации по градуировочному графику по измеренному значению аналитического сигнала  $\bar{I}_x$  (для  $m$  параллельных измерений)

$$S_C = \frac{\delta_I}{A},$$

где

$$\delta_I = \sqrt{[C \cdot \delta A + \delta B]^2} = \sqrt{\sigma_I^2 \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{N} + \frac{(C - \bar{C})^2}{\sum_n (C_n - \bar{C})^2} \right)}.$$

Минимальное значение стандартного отклонения погрешности определения концентрации по градуировочному графику достигается вблизи значения  $\bar{C}$  (для числа параллельных измерений  $m \gg N$ ) и равно

$$S_C = \frac{\sigma_I}{A\sqrt{N}}.$$

Стандартное отклонение  $\sigma_I$  можно оценить также по данным, используемым для построения градуировочного графика,

$$\sigma_I \approx S_I = \sqrt{\frac{1}{N-2} \left[ \sum_n (I_n - \bar{I})^2 - A^2 \sum_n (C_n - \bar{C})^2 \right]},$$

или

$$\sigma_I \approx S_I = \sqrt{\frac{1}{N-2} \left[ \sum_n (I_n - I_{grad})^2 \right]},$$

где  $I_n$  – экспериментальные данные,  $I_{grad}$  – рассчитанные по градуировочному графику.

Ненулевое значение коэффициента  $B$  в уравнении градуировочной кривой обусловлено холостым опытом, например, за счет соосаждения элементов матрицы при гравиметрическом определении или за счет наложения на аналитическую линию линий элементов матрицы в спектральном анализе.

Рассмотрим в качестве примера метод стандартных добавок. Если мы можем учесть холостой опыт, то содержание интересующего нас компонента  $C_x$  можно определить, используя метод добавок

$$C_x = \bar{C} \frac{I_x}{\bar{I} - I_x},$$

где  $I_x$  – величина аналитического сигнала анализируемой пробы;  $\bar{I} = \sum I_n / N$  – среднее значение аналитического сигнала проб с известными добавками  $C_n$ ;  $\bar{C}$  – среднее значение концентрации добавок. Стандартное отклонение погрешность определения неизвестного содержания  $C_x$  можно оценить, используя приближение

для

$$\delta_I \approx \frac{\sigma_I(C - \bar{C})}{\sqrt{\sum_n (C_n - \bar{C})^2}},$$

получая

$$S_C \approx \frac{\sigma_I \bar{C}}{A \sqrt{\sum_n (C_n - \bar{C})^2}}.$$

Это значение превосходит погрешность определения концентрации в середине интервала.

### 11.1..1 Анализ остатков

Отклонение экспериментального значения величины аналитического сигнала от вычисленного по регрессии называется остатком  $\varepsilon_n = I_n - AC_n - B$  и ее анализ позволяет сделать некоторые заключения о пригодности используемой модели.

Если величина остатков колеблется с примерно одинаковым размахом во всей области концентраций, то можно сделать вывод о пригодности используемой модели. Если же колебания величины остатков имеют регулярное отклонение от нулевого значения при изменении концентрации, то можно сделать вывод о непригодности линейной модели и необходимости включения в нее других факторов, например концентрации другого мешающего элемента, т. е. использовать множественную регрессию. Если величина колебаний остатков относительно нулевого значения изменяется с изменением концентрации, то это свидетельствует о зависимости погрешности измерения аналитического сигнала от концентрации и следует использовать взвешенный метод наименьших квадратов.

### 11.1..2 Взвешенный метод наименьших квадратов

Реально погрешность измерения величины аналитического сигнала  $\sigma_I$  зависит от его величины и в этом случае результаты с

меньшей погрешностью более информативны. Коэффициенты  $A$  и  $B$  теперь оцениваются из условия минимума

$$\chi^2 = \sum_n \frac{(AC_n + B - I_n)^2}{\sigma_{I_n}^2} = \sum_n w_n (AC_n + B - I_n)^2,$$

где весовую функцию  $w_n$  удобно определить как

$$w_n = \frac{N}{\sigma_{I_n}^2 \sum_n (1/\sigma_{I_n})^2},$$

чтобы выполнялось условие  $\sum_n w_n = 1$ . Тогда значения коэффициентов

$$A = \frac{N \sum_n w_n C_n I_n - (\sum_n w_n C_n)(\sum_n w_n I_n)}{N \sum_n w_n (C_n - \bar{C})^2},$$

$$B = \frac{(\sum_n w_n I_n)(\sum_n w_n C_n^2) - (\sum_n w_n C_n)(\sum_n w_n C_n I_n)}{N \sum_n w_n (C_n - \bar{C})^2}$$

отличаются от случая постоянного значения  $\sigma_I$  лишь появлением в каждой из сумм весового множителя  $w_n$ .

### 11.1..3 Множественная регрессия

Во многих случаях на величину аналитического сигнала  $I_i$  влияет концентрация не только определяемого компонента  $C_i$ , но и концентрации других элементов:

$$\begin{aligned} I_1 &= K_{11}C_1 + K_{12}C_2 + \dots + K_{1m}C_m \\ I_2 &= K_{21}C_1 + K_{22}C_2 + \dots + K_{2m}C_m \\ &\dots \dots \dots \\ I_n &= K_{n1}C_1 + K_{n2}C_2 + \dots + K_{nm}C_m. \end{aligned}$$

Это выражение удобно записать в матричной форме

$$\hat{I} = \hat{K} \cdot \hat{C}.$$

Для проведения градуировки используется  $p$  ( $\geq m$ ) образцов с известными концентрациями  $C_m^o$  и измеряются аналитические сигналы  $I_n^o$ . Тогда можно получить матрицу градуировочных коэффициентов  $\hat{K}$ :

$$\hat{K} = \hat{I}^o \cdot (\hat{C}^o)^T \cdot (\hat{C}^o \cdot (\hat{C}^o)^T)^{-1},$$

где  $(\hat{C}^o)^T$  – транспонированная матрица.

Концентрации определяемых элементов  $C_m$  по измеренным значениям аналитических сигналов  $I_n$  получаются из равенства

$$\hat{C} = \hat{K}_{ex} \cdot \hat{I},$$

где  $\hat{K}_{ex} = (\hat{K}^T \cdot \hat{K})^{-1} \cdot \hat{K}^T$ .

*Пример.* Рассмотрим построение градуировки при определении трех элементов по значениям трех аналитических сигналов при использовании пяти образцов с известными содержаниями этих элементов. Концентрации элементов в пяти образцах для градуировки имели следующие значения:

$$\hat{C}^o = \begin{pmatrix} 1,05 & 0,73 & 0,65 & 0,61 & 1,54 \\ 0,82 & 1,23 & 1,51 & 0,73 & 0,74 \\ 0,32 & 0,76 & 1,44 & 0,91 & 1,45 \end{pmatrix},$$

а измеренные величины аналитических сигналов в этих образцах таковы:

$$\hat{I}^o = \begin{pmatrix} 1,20 & 1,03 & 1,05 & 0,81 & 1,80 \\ 1,75 & 2,50 & 3,36 & 1,65 & 1,81 \\ 1,05 & 2,31 & 4,43 & 2,79 & 4,50 \end{pmatrix}.$$

Находим

$$\begin{aligned}
& \hat{I}^o \cdot (\hat{C}^o)^T = \\
& = \begin{pmatrix} 1,20 & 1,03 & 1,05 & 0,81 & 1,80 \\ 1,75 & 2,50 & 3,36 & 1,65 & 1,81 \\ 1,05 & 2,31 & 4,43 & 2,79 & 4,50 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1,05 & 0,82 & 0,32 \\ 0,73 & 1,23 & 0,76 \\ 0,65 & 1,51 & 1,44 \\ 0,61 & 0,73 & 0,91 \\ 1,54 & 0,74 & 1,45 \end{pmatrix} = \\
& = \begin{pmatrix} 5,960 & 5,760 & 6,026 \\ 9,640 & 12,128 & 11,424 \\ 14,300 & 15,758 & 17,535 \end{pmatrix}, \\
& \hat{C}^o \cdot (\hat{C}^o)^T = \\
& = \begin{pmatrix} 1,05 & 0,73 & 0,65 & 0,61 & 1,54 \\ 0,82 & 1,23 & 1,51 & 0,73 & 0,74 \\ 0,32 & 0,76 & 1,44 & 0,91 & 1,45 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1,05 & 0,82 & 0,32 \\ 0,73 & 1,23 & 0,76 \\ 0,65 & 1,51 & 1,44 \\ 0,61 & 0,73 & 0,91 \\ 1,54 & 0,74 & 1,45 \end{pmatrix} = \\
& = \begin{pmatrix} 4,802 & 4,325 & 4,615 \\ 4,325 & 5,546 & 5,109 \\ 4,615 & 5,109 & 5,684 \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Тогда матрица  $\hat{K}$ , позволяющая вычислить ожидаемые значения аналитических сигналов по известной концентрации, равна

$$\hat{K} = \begin{pmatrix} 0,983 & 0,177 & 0,103 \\ 0,019 & 1,945 & 0,246 \\ 0,063 & -0,014 & 3,046 \end{pmatrix},$$

а матрица, позволяющая определить концентрации по измеренным значениям аналитических сигналов, в данном случае равна просто обратной к матрице  $\hat{K}$ :

$$\hat{K}_{ex} = \begin{pmatrix} 1,021 & -0,093 & -0,027 \\ -0,007 & 0,514 & -0,041 \\ -0,021 & 0,004 & 0,329 \end{pmatrix}.$$



Недиагональные элементы этой матрицы описывают взаимное влияние элементов. Теперь по экспериментальным значениям величин аналитического сигнала для анализируемого образца можно определить содержания элементов. Например, для  $I_n = (1, 15; 2, 23; 3, 39)$  получаем

$$\hat{C} = \begin{pmatrix} 1,022 & -0,093 & -0,028 \\ -0,007 & 0,514 & -0,041 \\ -0,021 & 0,004 & 0,329 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1,15 \\ 2,23 \\ 3,39 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,88 \\ 1,00 \\ 1,10 \end{pmatrix}.$$

### 11.2. Корреляционный анализ

Степень надежности используемой модели можно оценить с помощью количественного критерия, вычисляя коэффициент корреляции  $r$ , определяемый соотношением

$$r = \frac{S_{IC}}{S_I S_C} = \frac{\sum_n C_n I_n - N \bar{C} \bar{I}}{(N-1) S_C S_I}.$$

Если число измерений  $N$  мало, то возможно, что они случайно выстроятся вдоль прямой. Количественно определить, насколько надежно установлена функциональная зависимость одной случайной величины от другой, можно по значению коэффициента корреляции  $r$ . Корреляция считается статистически значимой, если рассчитанная величина  $r$  превышает граничное значение  $r(P, f = N - 2)$  при заданной доверительной вероятности  $P$  и числе измерений  $N$ .

В таблице приведены граничные значения коэффициентов корреляции для значений доверительной вероятности  $P = 0,95$  и  $P = 0,99$  при различном числе измерений.

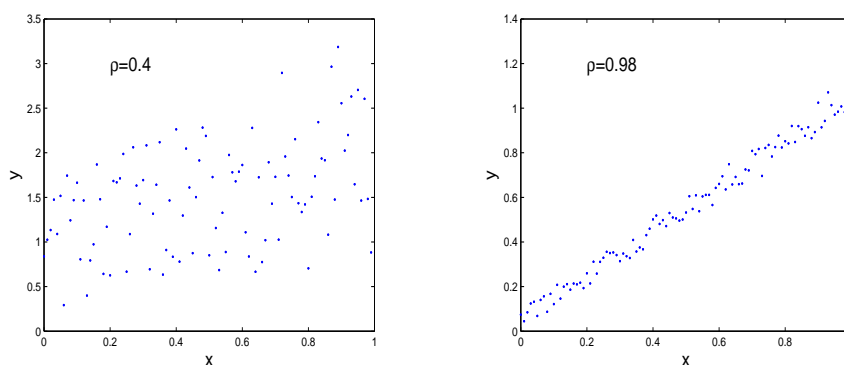


Рис. 26: Графики с различными коэффициентами корреляции.

Число измерений	$R=$ <b>0,95</b>	$R=$ <b>0,99</b>	Число измерений	$R=$ <b>0,95</b>	$R=$ <b>0,99</b>
3	1,00	1,00	14	0,53	0,66
4	0,95	0,99	16	0,50	0,62
5	0,88	0,96	18	0,47	0,59
6	0,81	0,92	20	0,44	0,56
7	0,75	0,87	22	0,42	0,54
8	0,71	0,83	27	0,38	0,49
9	0,67	0,80	32	0,35	0,45
10	0,63	0,77	42	0,30	0,39
11	0,60	0,74	52	0,27	0,35
12	0,58	0,71	72	0,23	0,30

Отметим, что при увеличении числа экспериментальных результатов граничные значения коэффициентов корреляции уменьшаются. Это говорит о том, что случайное возникновение корреляции становится маловероятным.

**Задача 23.** Для методики с установленным значением стандартного отклонения величины аналитического сигнала  $\sigma_I = 0.2$  (в условных единицах) найти стандартное отклонение для погрешности определения концентрации по градуировочному гра-

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 13

фику для  $I_1 = 7.0$  и  $I_2 = 5.0$ .

Данные для построения градуировочного графика:

$$I = 4.0, \quad 6.0, \quad 8.0, \quad 10.0,$$

$$C = 2.0, \quad 3.0, \quad 4.0, \quad 5.0.$$

### Решение

Коэффициенты градуировочного графика  $I = AC + B$  равны  $A = 2$ ,  $B = 0$ . Стандартное отклонение определения концентрации по градуировочному графику по измеренному значению аналитического сигнала  $\bar{I}_x$  (для  $m$  параллельных измерений) равно

$$S_C = \frac{\delta_I}{A},$$

где

$$\delta_I = \sqrt{\sigma_I^2 \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{N} + \frac{(C - \bar{C})^2}{\sum_n (C_n - \bar{C})^2} \right)}.$$

1) Для  $I_1 = 7.0$  по градуировочному графику находим  $C_1 = 3.5 = \bar{C}$ ,

$$\delta_I = \sigma_I \sqrt{\frac{1}{9} + \frac{1}{4}} = 0.12, \quad S_{C_1} = 0.06.$$

2) Для  $I_2 = 5.0$  по градуировочному графику находим  $C_2 = 2.5$ ,

$$\delta_I = \sigma_I \sqrt{\frac{1}{9} + \frac{1}{4} + \frac{1^2}{5}} = 0.15, \quad S_{C_2} = 0.075.$$

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории

Основная задача аналитической химии состоит в обеспечении качества результатов анализа.

Под качеством понимается совокупность свойств и признаков продукта или вида деятельности, обеспечивающих его соответствие необходимым требованиям. Соответственно обеспечение качества – это совокупность мероприятий, гарантирующих соответ-

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 14

ствие продукта или вида деятельности необходимым требованиям.

Обеспечение качества позволяет лаборатории показать, что она имеет условия и оборудование, достаточные для проведения химического анализа и что все работы выполнены компетентным персоналом в контролируемых условиях и по документально подтвержденным аттестованным методикам.

Необходимо иметь в виду, что обеспечение качества не гарантирует 100 %-й надежности. Это объясняется двумя причинами:

1. Существует ненулевая вероятность грубых ошибок (промахов). В хорошей лаборатории эта вероятность мала.
2. Случайные и систематические погрешности приводят к неопределенности результатов измерений. Вероятность, что результат вышел за границы установленной неопределенности, зависит от принятой доверительной вероятности (обычно  $P = 0,95$ , т. е. один из 20 результатов выходит за установленные границы).

Задачей обеспечения качества является контроль частоты появления подобных промахов.

Хорошая практика обеспечения качества включает официальное признание путем *аккредитации*. Это помогает удостовериться в том, что результаты достоверны и соответствуют цели.

Аккредитация лаборатории – процедура, посредством которой признанный орган официально признает компетентность лаборатории выполнять конкретные работы.

Польза аккредитации состоит в том, что позволяет потенциальному заказчику иметь определенную степень доверия к качеству работы, выполняемой аккредитованной лабораторией.

Аккредитация предоставляется лаборатории на определенный перечень работ после ее оценки. Оценка лаборатории включает: проверку аналитической процедуры в действии, системы качества и документации по качеству. Экспертиза может также включать процедурную проверку, когда от лаборатории требуется проанализировать пробы, предоставленные органами по аккредитации.

Область аккредитации может быть определена как:

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории<sup>15</sup>

- перечень продуктов, материалов или видов проб, подлежащих анализу;
- измерения или виды измерений, которые выполняются в лаборатории;
- используемые методы, оборудование, методики;
- диапазоны концентраций и соответствующей им неопределенности.

Аккредитация лаборатории проводится в следующем порядке: на первом этапе производится экспертиза документов, затем – проверка лаборатории комиссией, включая экспериментальную проверку качества проведения анализа, потом – оформление и выдача аттестата аккредитации<sup>3</sup>.

Основными документами лаборатории, претендующей на аккредитацию являются: Положение о лаборатории, Паспорт лаборатории, Руководство по качеству.

В соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17011 орган по аккредитации требует от лаборатории, претендующей на аккредитацию следующие сведения:

- 1) общую характеристику лаборатории;
- 2) описание аналитических работ;
- 3) информацию об участии в проверках квалификации.

Эти сведения должны содержаться в Паспорте лаборатории, который представляет собой набор форм:

- 1) Информационные данные лаборатории;
- 2) Перечень документов лаборатории, содержащий основные документы системы менеджмента лаборатории, документы устанавливающие требования к объектам аналитического контроля;
- 3) Сведения о методиках аналитических работ;
- 4) Сведения о средствах измерения, которые используются при выполнении анализа, отборе проб, калибровке и приготовлении калибровочных растворов и образцов, контроле качества реактивов и материалов, контроле условий проведения аналитических

---

<sup>3</sup>Практические рекомендации по аккредитации лаборатории приведены в прил. 9.

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 16

работ;

5) Сведения об испытательном оборудовании, которые реально применяются для испытаний анализируемого образца;

6) Сведения о вспомогательном оборудовании, обеспечивающего проведение испытаний без измерительных функций (например, встряхиватель, водяная баня, электроплитка, мешалка и т. д.);

7) Сведения об образцах сравнения, включая применяемые лабораторией стандартные образцы (СО) – национальные (ГСО, ОСО, СОП), межгосударственные (МГСО), СО зарубежных производителей, стандарт-титры, чистые вещества;

8) Сведения о персонале, с указанием функций персонала – функции руководства, ответственного по качеству, по оформлению протоколов;

9) Сведения о помещениях, в которых расположено оборудование, хранения реактивов, приема и регистрации проб, помещения для персонала;

10) Сведения об участии в программах межлабораторных сравнительных испытаний.

Лаборатория устанавливает и поддерживает систему качества в соответствии с областью ее деятельности. Задачи системы качества лаборатории должны быть установлены в руководстве по качеству и включают:

- обязанности сохранять высокое качество анализов при обслуживании клиентов;

- установления уровня обслуживания работ, проводимых лабораторией;

- формулировки задач, стоящих перед системой качества;

- требования ко всем сотрудникам лаборатории следовать в своей деятельности требованиям, установленным руководством по качеству.

Лаборатория устанавливает и поддерживает процедуру управления всеми документами, являющимися составной частью системы качества: регламентами, стандартами, нормативными документами, методиками анализа, инструкциями, техническими усло-

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 117

виями, программным обеспечением.

Рассмотрим основные технические требования, соблюдение которых способствует обеспечению качества анализов. На качество выполняемых лабораторией анализов оказывают влияние многие факторы: человеческий фактор; окружающая среда; методы анализа и оценка их пригодности; используемое оборудование; прослеживаемость измерений; отбор образцов для анализа.

Руководство по качеству (РК) описывает систему качества в соответствии с установленной политикой в области качества и стандартом ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 "Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий," который включает следующие разделы:

### ***Область распространения***

Включает информационные данные о лаборатории, область ее деятельности, область применения и назначение Руководства по качеству. Руководство по качеству распространяется на деятельность всех подразделений и сотрудников лаборатории, обеспечивающих выполнение работ из области аккредитации. Назначением РК является обеспечение основными сведениями о выполняемых работах для обеспечения их качества.

### ***Термины и определения***

В РК используют термины и определения по ИСО/МЭК 17000, ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения".

### ***Требования к организации***

Должен быть определен статус лаборатории; организационная и управленческая структура лаборатории, в которой следует описать функции структурных подразделений лаборатории; ответственность, полномочия и взаимоотношения всех сотрудников, занятых в управлении, выполнении, проверке работ, влияющих на качество.

### ***Система менеджмента***

В этом разделе описывается политика в области качества, ко-

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 18

торая должна быть документально оформлена; сформулирована и документально оформлена ответственность и полномочия в области качества, определены ответственные сотрудники за управлением и проверкой системы качества.

### ***Управление документацией***

Должен быть определен порядок обеспечения, разработки, учета, ведения, хранения, внесения изменений, изъятия из обращения документации, включенной в систему обеспечения качества.

### ***Анализ запросов, заявок на подряд и контрактов***

Лаборатория проводит аналитические работы на основании договоров с внешними заказчиками, планов аналитического контроля производства, заявок на анализ от собственных подразделений. В РК описывается процедура анализа контрактов руководителем лаборатории перед их утверждением.

### ***Приобретение услуг и запасов***

К услугам, оказываемых лаборатории относятся поверка, калибровка средств измерения, аттестация испытательного оборудования и рабочих мест, техническое обслуживание и ремонт оборудования, техническое обслуживание и ремонт помещений, инженерных систем, аттестация методик выполнения измерений, информационные услуги. К запасам, приобретаемым лабораторией относят оборудование, стандартные образцы и образцы сравнения, материалы и реактивы, используемые для градуировки оборудования, приготовления растворов, используемые при выполнении методики и обеспечивающие работу оборудования, программные продукты. Необходимо установить процедуры, обеспечивающие уверенность в пригодности приобретаемых услуг и запасов, например, проводить входной контроль, контроль в процессе хранения.

### ***Претензии***

В РК предусматривается процедура регистрации претензий, их рассмотрения и разрешения, проведения корректирующих мероприятий в случае обоснованности претензий.

### ***Управление несоответствиями***



## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 19

Управление несоответствиями включает их выявление, оценку их значимости, установление причин, проведение корректирующих мероприятий и оценку их эффективности, решение о возобновлении работ и извещение заказчика. Документальным подтверждением выявления несоответствий являются отрицательные результаты внутрилабораторного или внешнего контроля, внутренних проверок, анализа со стороны руководства, инспекционных проверок.

### ***Улучшение***

Лаборатория должна постоянно улучшать результативность системы менеджмента.

### ***Корректирующие действия***

Под корректирующими действиями понимаются мероприятия, направленные на устранение выявленных или возможных несоответствий. После выявления несоответствий проводится изучение причин их возникновения, выбор и проведение корректирующего действия, внесение при необходимости изменений в документы системы качества, документирование и контроль за выполнением и эффективностью корректирующих мероприятий, проведение дополнительных проверок.

### ***Предупреждающие действия***

Следует выявлять потенциальные источники несоответствий технического и организационного характера и проводить предупреждающие действия; актуализацию и разработку внутренней документации, повышение квалификации персонала, совершенствовать систему входного и внутреннего контроля, внедрять новые методики

### ***Управление записями***

Должна быть разработана система и вестись регистрация записей по проведению аналитических работ и данных по качеству, непосредственно или косвенно влияющих на качество проводимых аналитических работ.

### ***Внутренние проверки***

Внутренние проверки проводятся для проверки соответствия

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории<sup>120</sup>

работы лаборатории установленным требованиям и должны предусматривать проверку работы всех элементов системы качества лаборатории в течении года.

### ***Анализ со стороны руководства***

Руководитель лаборатории должен анализировать результаты применения системы качества, в том числе: пригодности политики системы менеджмента, отчеты руководителей подразделений, результаты последних внутренних проверок, записи проведенных корректирующих и предупреждающих действий, оценок сторонних организаций, результаты межлабораторных сравнительных испытаний, изменений объемов и видов работ, обратные связи с заказчиками, претензии, наличие ресурсов, подготовки персонала. Результаты анализа со стороны руководства должны быть документированы.

***Персонал.*** Руководство лаборатории должно определить: минимальные уровни квалификации и опыта, необходимые для назначения на ключевые места в лаборатории; что каждый член персонала получил достаточное обучение для компетентного выполнения анализов.

***Окружающая среда.*** Условия, в которых проводятся аналитические работы (включая источники энергии, освещение и окружающую среду), должны способствовать их правильному выполнению. Необходимо обеспечить такие условия окружающей среды, чтобы они не сводили на нет результаты работы или неблагоприятно на них сказывались. Лаборатория должна контролировать и регистрировать условия окружающей среды в соответствии с техническими требованиями, методиками и т. д., если они влияют на результаты анализа. Пробы, реактивы, измерительные эталоны и образцы сравнения должны храниться с гарантией их целостности, защиты от загрязнений и потери идентифицируемости.

***Методы анализа.*** Необходимо, чтобы методика анализа, выбранная для решения конкретной аналитической задачи, соответствовала поставленным целям, была оценена ее пригодность и она была документирована. Кроме того, нужно обеспечить прослежи-

ваемость результатов анализа с определенной степенью неопределенности. Стандартизованные и общепринятые методики не должны считаться автоматически пригодными, а следует доказать, что лаборатория сама в состоянии получить установленные этой методикой характеристики.

**Оборудование.** Принято выделять такие категории оборудования, используемого при проведении анализа:

1) оборудование общего назначения, которое не используется при проведении измерений или мало влияет на них (электроплитки, мешалки, системы обогрева, вентиляция и т. д.);

2) оборудование для измерения объема (колбы, пипетки, бюретки) и измерительные приборы (весы, термометры, таймеры, спектрометры, хронометры и т. д.) Правильное использование данного оборудования имеет решающее значение для анализа;

3) физические измерительные стандарты (гири, образцовые термометры).

***Прослеживаемость и неопределенность измерений.***

Необходимо обеспечить возможность установления связи результата анализа с соответствующими эталонами, обычно национальными или международными, посредством неразрывной цепи сличений, имеющих установленные неопределенности. В данном случае под неопределенностью измерений понимается некоторый параметр, связанный с результатом измерения (например, стандартное отклонение) и характеризующий разброс значений, которые могут быть приписаны измеряемой величине.

***Отбор, обработка и подготовка проб.*** Проба, используемая для анализа, должна быть представительной частью исходного материала. При проведении отбора образцов необходимо контролировать факторы, влияющие на достоверность получаемых результатов. В лаборатории должна быть разработана процедура отбора проб, основанная на статистических методах, а также регистрации соответствующих данных и операций, относящихся к процедуре пробоотбора. Кроме того, должна быть система идентификации и сохранности анализируемых образцов.

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории<sup>122</sup>

**Обеспечение качества результатов анализа.** Для контроля достоверности получаемых результатов анализа необходимо располагать процедурами управления качеством, основанными на статистических методах. Эти процедуры могут включать регулярное использование эталонных материалов, а также внутреннее управление качеством с использованием вторичных эталонных материалов, участие в межлабораторных экспериментах, сравнение с другими методами анализа.

Внешний контроль качества является одним из наиболее лучших (и объективных) способов контроля аналитической лаборатории ее работы относительно требований и норм других лабораторий. Такое испытание помогает выявить не только повторяемость и воспроизводимость, но и систематические погрешности.

**Отчетность о результатах.** Результаты анализа, полученные в лаборатории, должны быть сообщены точно, четко, недвусмысленно и объективно. Отчет о результатах анализа должен содержать:

- наименование документа;
- наименование и адрес лаборатории;
- идентификационный номер отчета;
- наименование и адрес заказчика;
- описание, состояние и идентификацию объекта анализа;
- дату получения образца и дату проведения анализа;
- ссылку на метод отбора образца;
- результаты анализа с указанием единиц измерения;
- ссылку на используемый метод анализа;
- имя, должность и подпись лица, утвердившего отчет.

Важным этапом при аккредитации (и последующих инспекционных проверках) является экспериментальная проверка способности лаборатории проводить анализы объектов из области аккредитации.

### **Оценка деятельности лаборатории.**

При наличии стандартных образцов возможна оценка и одной лаборатории, в противном случае проводится оценочный экспери-

мент с привлечением нескольких лабораторий.

1. Оценка при наличии стандартного образца.

Стандартное отклонение повторяемости методики анализа используют для оценки внутренней прецизионности, а систематическую погрешность определяют сопоставлением результатов анализа с аттестованным содержанием определяемого компонента в стандартном образце.

Для оценки внутренней прецизионности проводятся измерения в условиях повторяемости. Полученную оценку стандартного отклонения внутренней прецизионности  $S_r$  сравнивают со стандартным отклонением повторяемости  $\sigma_r$  используемого стандартизованного метода анализа. Критерием приемлемости является соотношение

$$\frac{S_r^2}{\sigma_r^2} < \frac{1}{\nu} \chi_{0.95}^2(\nu),$$

где  $\chi_{0.95}^2(\nu)$  – 95% квантиль  $\chi^2$  – распределения с  $\nu = n - 1$  степенями свободы,  $n$  – число параллельных измерений. Здесь используется известный предельный переход  $F(\nu_1, \nu_2)$  – распределения Фишера в  $\chi^2(\nu_1)$  – распределение при стремлении  $\nu_2 \rightarrow \infty$ , поскольку значение  $\sigma_r$  считается надежно установленным в большом числе экспериментов. Для практического применения в случае двух параллельных измерений ( $n = 2$ ) это неравенство удобно представить в таком виде

$$|x_{i1} - x_{i2}| < \sigma_r \sqrt{2\chi_{0.95}^2(\nu = 1)}.$$

При оценке систематической погрешности полученное экспериментально среднее значение определяемого компонента в результате  $n$  измерений в условиях повторяемости  $\bar{x}$  сравнивают с аттестованным содержанием  $\mu$ . Поскольку полученное среднее значение является случайной величиной, характеризуемой стандартным отклонением

$$S_{\bar{x}}^2 = S_L^2 + \frac{1}{n} S_r^2 = S_R^2 - \frac{n-1}{n} S_R^2,$$

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 124

то критерием приемлемости значения систематической погрешности является неравенство

$$|\bar{x} - \mu| = 2\sqrt{\sigma_R^2 - \frac{n-1}{n}\sigma_r^2}.$$

В часто встречающемся случае двух параллельных измерений  $n = 2$  и мы получаем

$$|\bar{x} - \mu| = 2\sqrt{\sigma_R^2 - \frac{1}{2}\sigma_r^2}.$$

2. Стандартные образцы отсутствуют.

При отсутствии стандартных образцов оценка деятельности лаборатории проводится сопоставлением с референтной лабораторией более высокого ранга.

При оценке систематической погрешности сравнивают средние значения, полученные в двух лабораториях. Разность средних значений имеет случайную погрешность, характеризуемую стандартным отклонением

$$S_{\bar{x}-\bar{y}}^2 = \sigma_L^2 + \frac{1}{n_1}\sigma_r^2 + \sigma_L^2 + \frac{1}{n_2}\sigma_r^2 = 2\left[\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)\right],$$

где  $n_1, n_2$  – число параллельных измерений в первой и второй лабораториях. Критерий приемлемости значения систематической погрешности имеет вид

$$|\bar{x} - \bar{y}| \leq 2\sqrt{2}\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}.$$

При  $n_1 = n_2 = 2$  получаем

$$|\bar{x} - \bar{y}| \leq 2\sqrt{2}\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\frac{1}{2}}.$$

**Текущая оценка деятельности ранее признанных компетентными лабораторий.**

## 12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 125

Гарантией удовлетворительного функционирования ранее признанной компетентной лаборатории является постоянная оценка ее деятельности, которая осуществляется либо путем инспекционных посещений, либо путем участия в оценочных экспериментах. В этом случае целесообразно проводить одновременно оценку большого количества лабораторий. При наличии стандартных образцов, оценка проводится как описывалось выше. В случае отсутствия стандартных образцов оценка каждой лаборатории основывается на совместном оценочном эксперименте.

Для оценки систематических погрешностей рассчитывают дисперсию воспроизводимости

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2,$$

где оценка межлабораторной дисперсии получается как

$$S_L^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{n} S_r^2.$$

Здесь  $p$  – число участвующих в оценочном эксперименте лабораторий, в каждой из которых проводится  $n$  – параллельных измерений,  $\bar{x}_i$  – среднее значение в  $i$ -ой лаборатории,  $\bar{x}$  – общее среднее. Полученное общее среднее имеет дисперсию

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2$$

и критерием правильности результатов всех лабораторий является выполнение неравенства

$$\frac{S_{\bar{x}}^2}{\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2} \leq \frac{1}{p-1} \chi_{0.95}^2(p-1).$$

Если это неравенство выполняется, то можно считать, что все лаборатории получили достаточно точные результаты.

В противном случае используют критерий Граббса для исключения наиболее отклоняющихся результатов, и вновь повторяют

12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 126

оценку дисперсий до получения удовлетворительного результата оценки.

**Задача 24.** Для оценки деятельности десяти лабораторий используется образец медного концентрата с аттестованным содержанием меди  $\mu = 8.5\%$ . Стандартизованная методика имеет показатели повторяемости  $\sigma_r = 0.3\%$  и воспроизводимости  $\sigma_R = 0,5\%$ . Оценить внутрिलाбораторную прецизионность и систематическую погрешность по приведенным результатам анализа.

Номер лаборатории	Данные измерений	
1	8,1	8,7
2	8,9	9,1
3	7,8	8,6
4	9,9	9,7
5	8,6	9,0
6	7,0	8,0
7	8,2	8,4
8	8,7	8,5
9	9,7	9,5
10	9,1	9,9

**Решение** По результатам анализа для каждой лаборатории находим средние значения, размах  $x_{imax} - x_{imin}$  и оценку систематической лаборатории и сравниваем их с критическими значениями.



12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 127

Номер лаборатории	$\bar{x}$	$ \bar{x} - \mu $	$ x_{i1} - x_{i2} $
1	8.4	0.1	0.6
2	9.0	0.5	0.2
3	8.2	0.3	0.8
4	9.8	1.3	0.2
5	8.8	0.3	0.4
6	7.5	1.0	1.0
7	8.3	0.2	0.2
8	8.6	0.1	0.2
9	9.6	1.1	0.2
10	9.5	1.0	0.8

Расхождения  $|x_{i1} - x_{i2}|$ , представленные в таблице, проверяются на выполнение неравенства

$$|x_{i1} - x_{i2}| < \sigma_r \sqrt{2\chi_{0.95}^2(\nu = 1)} = 0.83.$$

Из данных таблицы следует, что для лаборатории № 6 стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности превышает допустимое значение.

Для оценки систематической погрешности проверяют выполнение неравенства

$$|\bar{x}_i - \mu| = 2\sqrt{\sigma_R^2 - \frac{1}{2}\sigma_r^2} = 0.91.$$

Из данных таблицы следует, что для лабораторий №№ 4, 6, 9, 10 систематические погрешности превышают допустимое значение.

**Задача 25.** В оценочном эксперименте участвовала  $p = 11$  лабораторий. Стандартизованная методика имеет показатели повторяемости  $\sigma_r = 0.2\%$  и воспроизводимости  $\sigma_R = 0,3\%$ . Оценить внутрилабораторную прецизионность и систематическую погрешность по приведенным результатам анализа.

12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 128

Номер лаборатории	Данные измерений	
1	7,2	7,6
2	7,0	7,2
3	7,3	7,1
4	6,9	7,1
5	7,3	7,1
6	7,0	6,8
7	7,2	7,0
8	5,7	5,3
9	7,1	7,3
10	7,4	7,2
11	6,7	6,9

**Решение** По результатам анализа для каждой лаборатории находим средние значения и размах  $x_{imax} - x_{imin}$ .

Номер лаборатории	$\bar{x}$	$ x_{i1} - x_{i2} $
1	7.4	0.4
2	7.1	0.2
3	7.2	0.2
4	7.0	0.2
5	7.2	0.2
6	6.9	0.2
7	7.1	0.2
8	5.5	0.4
9	7.2	0.2
10	7.3	0.2
11	6.8	0.2

Расхождения  $|x_{i1} - x_{i2}|$ , представленные в таблице, проверяются на выполнение неравенства

$$|x_{i1} - x_{i2}| < \sigma_r \sqrt{2\chi_{0.95}^2(\nu = 1)} = 0.55.$$

Из данных таблицы следует, что для всех лабораторий стандартное отклонение внутрिलाбораторной прецизионности имеет удовлетворительные значения.

12. Система и порядок аккредитации аналитической лаборатории 129

Полученное общее среднее  $\bar{x} = 6.97$  имеет дисперсию

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.268.$$

Критерием правильности результатов всех лабораторий является выполнение неравенства

$$S_{\bar{x}}^2 \leq (\sigma_R^2 - \sigma_r^2/2) \frac{1}{10} \chi_{0.95}^2(10) = 0.128.$$

Поскольку это неравенство не выполняется, проверяем на выброс наиболее отличающееся среднее значение, полученное в лаборатории № 8 с помощью критерия Граббса

$$G = \frac{6.97 - 5.5}{\sqrt{0.268}} = 2.84 > G_{1\%}(p = 11) = 2.564.$$

Следовательно, данные лаборатории № 8 являются выбросом. После исключения снова рассчитываем

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.033 < 0.128,$$

так что результаты всех оставшихся лабораторий являются удовлетворительными.

**Список литературы**

- [1] Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994.
- [2] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений: Гос. стандарт Рос. Федерации (ГОСТ Р ИСО 5725-2002). М.: Госстандарт России, 2002. Ч. 1–6.
- [3] Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76-2004. М.: Стандартиформ, 2006.
- [4] Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий: Гос. стандарт Рос. Федерации (ГОСТ Р ИСО/ МЭК 17025-2000). М.: Госстандарт России, 2006.
- [5] Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). М.: Техносфера, 2003.
- [6] Карпов Ю. А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ, 2003.
- [7] Голубев Э. А., Исаев Л. К. Измерение. Контроль. Качество. ГОСТ Р ИСО 5725: Основные положения. Вопросы освоения и внедрения. М.: ФГУП Стандартиформ, 2005.
- [8] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК "Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях"Перевод с англ. под ред. Р. Л. Кадиса. Санкт-Петербург, 2002.
- [9] РМГ29-99. ГСИ. Метрология. Основные термины и определения.
- [10] ГОСТ Р 8.563-2009 "Методика выполнения измерений."

## А Приложение 1. Термины и определения

### ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**Наблюдаемое значение** (НЗ, ранее — параллельное определение) (*observed value*) — значение характеристики, полученное в результате единичного наблюдения.

**Результат измерений (анализа, РА)** (*test result*) — значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений (анализа). РА может быть представлен как результат, рассчитанный из нескольких НЗ, в простейшем случае РА является собственно НЗ. Далее везде вместо термина *измерение* будем использовать или подразумевать термин **анализ**.

**Уровень испытаний в эксперименте по оценке прецизионности** (*level of the test in a precision experiment*) — общее среднее значение результатов измерений, полученных от всех лабораторий для одного конкретного испытуемого материала или образца.

**Базовый элемент (ячейка) в эксперименте по оценке прецизионности** (*cell in a precision experiment*) — совокупность результатов измерений на одном уровне, полученных одной лабораторией.

**Принятое опорное значение** (*accepted reference value*) — значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения и получено как теоретическое или установленное значение, приписанное или аттестованное значение, математическое ожидание измеряемой характеристики, т.е. среднее значение заданной совокупности результатов анализа

**Точность** (*accuracy*) — степень близости РА к принятому опорному значению. Термин “точность”, когда он относится к серии результатов анализа, включает сочетание случайных составляющих и общей систематической погрешности.

**Правильность** (*trueness*) — степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов анали-

за, к принятому опорному значению. Показателем правильности является значение систематической погрешности.

**Систематическая погрешность** (*bias*) — разность между математическим ожиданием РА и истинным (или в его отсутствие — принятым опорным) значением. В качестве составляющих систематической погрешности анализа выделяют неисключённую систематическую погрешность, погрешность анализа, обусловленную несовершенством реализации принятого принципа анализа, погрешность градуировки применяемого оборудования. Если математическое ожидание систематической погрешности известно и постоянно, то в результат анализа вносят соответствующую поправку, знак поправки противоположен знаку погрешности. Различают систематическую погрешность лаборатории и систематическую погрешность метода анализа. Для последней используется математическое ожидание РА, полученных во всех лабораториях (насколько это возможно сделать технически), применяющих данный метод анализа.

**Систематическая погрешность лаборатории при реализации конкретного метода измерений (конкретной МВИ)** (*laboratory bias*) — разность между математическим ожиданием результатов измерений в отдельной лаборатории и истинным (или в его отсутствие — принятым опорным) значением измеряемой характеристики.

**Систематическая погрешность метода измерений** (*bias of the measurement method*) — разность между математическим ожиданием результатов измерений, полученных во всех лабораториях, применяющих данный метод, и истинным (или в его отсутствие принятым опорным значением) измеряемой характеристики. Систематическая погрешность метода измерений может зависеть от значения измеряемой характеристики, т.е. может быть различной на разных уровнях.

**Лабораторная составляющая систематической погрешности** (*laboratory component of bias*) — разность между систематической погрешностью лаборатории при реализации конкретного

метода измерений (конкретной МВИ) и систематической погрешностью метода измерений (МВИ). Эта погрешность относится к общему среднему результату измерений, но не к истинному или опорному значению измеряемой величины.

**Прецизионность** (*precision*) — степень близости друг к другу независимых РА, полученных в конкретных регламентированных условиях. Прецизионность зависит от случайных погрешностей и не имеет отношения к истинному или установленному значению измеряемой величины. Меру прецизионности обычно выражают в терминах неточности и вычисляют как стандартное отклонение РА. Количественные значения мер прецизионности существенно зависят от регламентированных условий. Крайними случаями совокупностей таких условий являются условия повторяемости и условия воспроизводимости.

**Повторяемость** (*repeatability*) — прецизионность в условиях повторяемости.

**Условия повторяемости (сходимости)** (*repeatability conditions*) — условия, при которых независимые НЗ получаются одним и тем же методом на идентичных образцах, в одной и той же лаборатории, одним и тем же аналитиком, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

**Стандартное (среднеквадратическое) отклонение повторяемости (сходимости)** (*repeatability standard deviation*) — стандартное (среднеквадратическое) отклонение (СО или СКО) результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости). Эта норма является мерой рассеяния результатов измерений в условиях повторяемости.

**Предел повторяемости (сходимости)** (*repeatability limit*) — значение, которое с доверительной вероятностью  $P = 0,95$  не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух НЗ, полученными в условиях повторяемости (сходимости). Используемое условное обозначение —  $r$ .

**Воспроизводимость** (*reproducibility*) — прецизионность в условиях воспроизводимости.

**Условия воспроизводимости** (*reproducibility conditions*) — условия, при которых РА получают одним и тем же методом, на идентичных образцах, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.

**Стандартное (среднеквадратическое) отклонение воспроизводимости** (*reproducibility standard deviation*) — СО или СКО результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

**Предел воспроизводимости** (*reproducibility limit*) — значение, которое с  $P = 0,95$  не превышает абсолютной величиной разности между двумя РА, полученными в условиях воспроизводимости. Используемое условное обозначение —  $R$ .

**Выброс** (*outlier*) — элемент совокупности значений, который несовместим с остальными элементами данной совокупности.

**Совместный оценочный эксперимент** (*collaborative assessment experiment*) — межлабораторный эксперимент, в котором показатели работы каждой лаборатории оценивают в условиях применения одного и того же стандартного метода измерений на идентичном материале. Приведём некоторые не столь строгие определения понятий, используемых в отечественной практике.

**Доверительная вероятность** ( $P$ ) — вероятность того, что найденное в результате анализа НЗ случайной величины отличается от её генерального среднего, или истинного значения, или принятого опорного значения не более, чем на заданную величину. Как правило, в аналитике  $P = 0,95$  или  $P = 0,99$ .

**Метод анализа** — краткое определение принципов, положенных в основу методики анализа, например, атомно-эмиссионный метод анализа, химический метод анализа.

**Методика анализа** — совокупность условий, правил, приёмов и последовательности операций анализа, обеспечивающих получение результатов анализа с известными показателями их точности.



**Стандартный метод анализа** — это письменный документ, устанавливающий во всех подробностях, как должен выполняться анализ. Документ, в котором излагается метод анализа должен быть изложен ясно, подробно и полно. Все существенные операции, имеющие отношение к окружающим условиям выполнения процедур, реактивам и аппаратуре, предварительной проверке оборудования, а также к подготовке образцов для испытаний (анализа), должны быть включены в этот документ. Способ вычисления и представления РА должен быть точно определён, включая число значащих цифр, которое должно заноситься в протокол. Должны быть экспериментально установлены показатели правильности и прецизионности РА во всей области действия метода, которые также должны заноситься в протокол.

**Метрологическая аттестация** — установление метрологических характеристик аналитической методики (или средств измерений, или стандартного образца состава, СОС) и официальное утверждение установленных характеристик.

**Метрологические характеристики** — величины (показатели), характеризующие интервал определяемых содержаний, точностные показатели определений, значения систематических и случайных погрешностей.

**Измерение** — важнейшее понятие в метрологии. Под ним понимают установление значения физической величины опытным путём, при помощи специальных технических средств. Измерения бывают прямые и косвенные. Примером прямого измерения является, например, определение массы вещества при помощи весов. Примером косвенного — определение концентрации элемента, например, атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой.

**неопределенность (измерений)** — параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

**стандартная неопределенность ( $u$ )** — неопределенность результата измерений, выраженная в виде среднего квадратичного отклонения.

**суммарная стандартная неопределенность ( $u_c$ )** — стандартная неопределенность результата измерений, полученная через значения других величин, равная положительному квадратному корню суммы членов, причем члены являются дисперсиями или ковариациями этих других величин, взвешенными в соответствии с тем, как результат измерений изменяется при изменении этих величин.

**расширенная неопределенность ( $U$ )** — величина, определяющая интервал вокруг результата измерений, в пределах которого, как можно ожидать, находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могли бы быть приписаны измеряемой величине.

## А Приложение 2. Площадь кривой Гаусса

ПЛОЩАДЬ НОРМИРОВАННОЙ КРИВОЙ ГАУССА В ПРЕДЕЛАХ  $(-\infty, u)$

<b>u</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,03</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>	<b>0,08</b>	<b>0,09</b>
<b>0,0</b>	,5000	,5040	,5080	,5120	,5160	,5199	,5239	,5279	,5319	,5359
<b>0,1</b>	,5398	,5438	,5478	,5517	,5557	,5596	,5636	,5675	,5714	,5753
<b>0,2</b>	,5793	,5832	,5871	,5910	,5948	,5987	,6026	,6064	,6103	,6141
<b>0,3</b>	,6179	,6217	,6256	,6293	,6331	,6368	,6406	,6443	,6480	,6517
<b>0,4</b>	,6554	,6591	,6628	,6664	,6700	,6736	,6772	,6808	,6844	,6879
<b>0,5</b>	,6915	,6950	,6985	,7029	,7054	,7088	,7123	,7157	,7190	,7224
<b>0,6</b>	,7257	,7291	,7324	,7357	,7389	,7422	,7454	,7486	,7517	,7549
<b>0,7</b>	,7580	,7611	,7642	,7673	,7704	,7734	,7764	,7794	,7823	,7852
<b>0,8</b>	,7881	,7910	,7939	,7967	,7995	,8023	,8051	,8078	,8106	,8133
<b>0,9</b>	,8159	,8186	,8212	,8238	,8264	,8289	,8315	,8340	,8365	,8389
<b>1,0</b>	,8413	,8438	,8461	,8485	,8508	,8531	,8554	,8577	,8599	,8621
<b>1,1</b>	,8643	,8665	,8686	,8708	,8729	,8749	,8770	,8790	,8810	,8830
<b>1,2</b>	,8849	,8869	,8888	,8907	,8925	,8944	,8962	,8980	,8997	,9015
<b>1,3</b>	,9032	,9049	,9066	,9082	,9099	,9115	,9131	,9147	,9162	,9177
<b>1,4</b>	,9192	,9207	,9222	,9236	,9251	,9265	,9279	,9292	,9306	,9329
<b>1,5</b>	,9332	,9345	,9357	,9370	,9382	,9394	,9406	,9418	,9429	,9441
<b>1,6</b>	,9452	,9463	,9474	,9484	,9495	,9505	,9515	,9525	,9535	,9545
<b>1,7</b>	,9554	,9564	,9573	,9582	,9592	,9599	,9608	,9616	,9625	,9633
<b>1,8</b>	,9641	,9649	,9656	,9664	,9671	,9678	,9686	,9693	,9699	,9706
<b>1,9</b>	,9713	,9729	,9716	,9732	,9738	,9744	,9750	,9756	,9761	,9767
<b>2,0</b>	,9772	,9778	,9783	,9788	,9793	,9798	,9803	,9808	,9812	,9817
<b>2,1</b>	,9821	,9826	,9830	,9834	,9838	,9842	,9846	,9850	,9854	,9857
<b>2,2</b>	,9861	,9864	,9868	,9871	,9875	,9878	,9881	,9884	,9887	,9890
<b>2,3</b>	,9893	,9896	,9898	,9901	,9904	,9906	,9909	,9911	,9913	,9916
<b>2,4</b>	,9918	,9920	,9922	,9925	,9927	,9929	,9931	,9932	,9934	,9936
<b>2,5</b>	,9938	,9940	,9941	,9943	,9945	,9946	,9948	,9949	,9951	,9952
<b>2,6</b>	,9953	,9955	,9956	,9957	,9959	,9960	,9961	,9962	,9963	,9964
<b>2,7</b>	,9965	,9966	,9967	,9968	,9969	,9970	,9971	,9972	,9973	,9974
<b>2,8</b>	,9974	,9975	,9976	,9977	,9977	,9978	,9979	,9979	,9980	,9981
<b>2,9</b>	,9981	,9982	,9982	,9983	,9984	,9984	,9985	,9985	,9986	,9986
<b>u</b>	<b>0,0</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>
<b>3,0</b>	,9986	,9990	,9993	,9995	,9997	,9998	,9998	,9999	,9999	,9999

### А Приложение 3. $\chi^2$ -распределение

КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ  $\chi^2$ -РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
 ДЛЯ ЧИСЛА СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ  $\nu$  И ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ  
 ВЕРОЯТНОСТИ  $P$

$\nu$	P = 0,90	P = 0,95	P = 0,99	$\nu$	P = 0,90	P = 0,95	P = 0,99
<b>1</b>	2,71	3,84	6,64	<b>16</b>	23,5	26,3	32,0
<b>2</b>	4,61	5,99	9,21	<b>17</b>	24,8	27,6	33,4
<b>3</b>	6,25	7,81	11,3	<b>18</b>	26,0	28,9	34,8
<b>4</b>	7,78	9,49	13,3	<b>19</b>	27,2	30,1	36,2
<b>5</b>	9,24	11,1	15,1	<b>20</b>	28,4	31,4	37,6
<b>6</b>	10,6	12,6	16,8	<b>21</b>	29,6	32,7	38,9
<b>7</b>	12,0	14,1	18,5	<b>22</b>	30,8	33,9	40,3
<b>8</b>	13,4	15,5	20,1	<b>23</b>	32,0	35,2	41,6
<b>9</b>	14,7	16,9	21,7	<b>24</b>	33,2	36,4	43,0
<b>10</b>	16,0	18,3	23,2	<b>25</b>	34,4	37,7	44,3
<b>11</b>	17,3	19,7	24,7	<b>26</b>	35,6	38,9	45,6
<b>12</b>	18,5	21,0	26,2	<b>27</b>	36,7	40,1	47,0
<b>13</b>	19,8	22,4	27,7	<b>28</b>	37,9	41,3	48,3
<b>14</b>	21,1	23,7	29,1	<b>29</b>	39,1	42,6	49,6
<b>15</b>	22,3	25,0	30,6	<b>30</b>	40,3	43,8	50,9

## А Приложение 4. Распределение Фишера

КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ  $F$ -КРИТЕРИЯ ФИШЕРА  
 ДЛЯ ЧИСЛА СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ  $\nu_1, \nu_2$  И  $P = 0,95$

$\nu_2$	$\nu_1$								
	1	2	3	4	5	6	8	10	20
1	161	200	216	225	230	234	239	242	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39	19,45
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	2,93
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,77
11	4,84	3,98	3,24	3,36	3,20	3,09	2,95	2,86	2,65
12	4,75	3,88	3,20	3,26	3,11	3,00	2,85	2,76	2,54
13	4,67	3,80	3,16	3,18	3,02	2,92	2,77	2,67	2,46
14	4,60	3,74	3,13	3,11	2,96	2,85	2,70	2,60	2,39
15	4,54	3,68	3,10	3,06	2,90	2,79	2,64	2,55	2,33
16	4,49	3,63	3,07	3,01	2,85	2,74	2,59	2,49	2,28
17	4,45	3,59	3,05	2,96	2,81	2,70	2,55	2,45	2,23
18	4,41	3,55	3,03	2,93	2,77	2,66	2,51	2,41	2,19
19	4,38	3,52	3,01	2,90	2,74	2,63	2,48	2,38	2,15
20	4,35	3,49	2,99	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,12

КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ  $F$ -КРИТЕРИЯ ФИШЕРА  
 ДЛЯ ЧИСЛА СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ  $\nu_1, \nu_2$  И  $P = 0,99$

$\nu_2$	$\nu_1$								
	1	2	3	4	5	6	8	10	20
1	4052	4999	5403	5625	5767	6859	5981	6056	6208
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,40	99,45
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,49	27,23	26,65
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,80	14,54	14,02
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,27	10,05	9,55
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,10	7,87	7,39
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,84	6,62	6,15
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,03	5,82	5,36
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,47	5,26	4,80
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,06	4,85	4,41
11	9,65	7,20	6,22	5,67	5,32	5,07	4,74	4,54	4,10
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,50	4,30	3,86
13	9,07	6,70	5,74	5,20	4,86	4,62	4,30	4,10	3,67
14	8,86	6,51	5,56	5,03	4,69	4,46	4,14	3,94	3,51
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,00	3,80	3,36
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	3,89	3,69	3,25
17	8,40	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10	3,79	3,59	3,16
18	8,28	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,71	3,51	3,07
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,63	3,43	3,00
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,56	3,37	2,94

## А Приложение 5. Распределение Стьюдента

КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ  $t$ -КРИТЕРИЯ СТЬЮДЕНТА ДЛЯ ЧИСЛА СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ  $\nu$  И ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ  $P$

$\nu$	$P = 0,50$	$P = 0,75$	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
1	1,00	2,41	6,31	12,70	63,7
2	0,816	1,60	2,92	4,30	9,92
3	0,765	1,42	2,35	3,18	5,84
4	0,741	1,34	2,13	2,78	4,60
5	0,727	1,30	2,01	2,57	4,03
6	0,718	1,27	1,94	2,45	3,71
7	0,711	1,25	1,89	2,36	3,50
8	0,706	1,24	1,86	2,31	3,36
9	0,703	1,23	1,83	2,26	3,25
10	0,700	1,22	1,80	2,23	3,17
11	0,697	1,21	1,78	2,20	3,11
12	0,695	1,21	1,77	2,18	3,05
13	0,694	1,20	1,76	2,16	3,01
14	0,692	1,20	1,75	2,14	2,98
15	0,691	1,20	1,75	2,13	2,95
16	0,690	1,19	1,74	2,12	2,92
17	0,689	1,19	1,73	2,11	2,90
18	0,688	1,19	1,73	2,10	2,88
19	0,688	1,19	1,73	2,09	2,86
20	0,687	1,18	1,73	2,09	2,85

## А Приложение 6. Критерий Кохрена

КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ КРИТЕРИЯ КОХРЕНА  
 ДЛЯ КОЛИЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ  $p$   
 И ЧИСЛА ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ КАЖДОГО  
 РЕЗУЛЬТАТА  $n$

p	n = 2		n = 3		n = 4		n = 5		n = 6	
	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %
2	-	-	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174



## А Приложение 7. Критерий Граббса

КРИТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ КРИТЕРИЯ ГРАББСА  
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ  $p$

p	Одно наибольшее или одно наименьшее		Два наибольших или два наименьших	
	свыше 1 %	свыше 5 %	ниже 1 %	ниже 5 %
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

## А Приложение 8. Расчетные задания

### РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАНИЯ

#### Вариант 1.

**Задача 26.** Имеется  $n = 135$  результатов анализа. Все результаты разбили на 5 классов:

в интервал  $x_i \leq \bar{x} - 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_1 = 9$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 1,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} - 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_2 = 39$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_3 = 49$  результатов;

в интервал  $\bar{x} + 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_4 = 29$  результатов;

в интервал  $x_i \geq \bar{x} + 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_5 = 9$  результатов.

Проверить нормальность распределения с помощью критерия  $\chi^2$ .

#### Ответ

$\chi^2 = 1.8 < \chi^2(P = 0.95, \nu = 5 - 3) = 9.21$ , гипотезу о нормальности распределения принимаем.

**Задача 27.** Имеется  $n = 11$  результатов анализа:

5.21; 4.57; 4.66; 4.52; 4.53; 5.11; 5.28; 4.92;  
5.02; 4.21; 4.52;

Проверить нормальность распределения с помощью критерия Колмогорова–Смирнова.

#### Ответ

$\bar{x} = 4.777; s = 0.347$

$u$	$P_{emp}(u)$	$P_{Gauss}(u)$	$ P_{Gauss}(u) - P_{Gauss}(u) $
-1.64	0,091	0,051	0,040 <0,251
-0.74	0,181	0,229	0,048 <0,251
-0.74	0,273	0,229	0,044 <0,251
-0.71	0,364	0,238	0,126 <0,251
-0.60	0,455	0,275	0,180 <0,251
-0.34	0,545	0,368	0,177 <0,251
0.41	0,636	0,660	0,024 <0,251
0.70	0,727	0,758	0,031 <0,251
0.96	0,818	0,831	0,013 <0,251
1.25	0,894	0,909	0,015 <0,251
1.45	1,000	0,926	0,074 <0,251

Абсолютное значение разности между эмпирическим и нормальным распределением не превышает критического значения 0.251, поэтому гипотезу принимаем.

**Задача 28.** Значимо ли различие стандартных отклонений и средних значений двух серий измерений:

$$x_i = 3, 40; 3, 20; 3, 43; 3, 19; 3, 35;$$

$$y_j = 3, 70; 3, 76; 3, 64; 3, 65; 3, 85?$$

**Ответ**

По критерию Фишера  $F = S_1^2/S_2^2 = 1.67 < F(P = 0.95; \nu_1 = 4, \nu_2 = 4) = 6.39$  различие стандартных отклонений незначимо.

По критерию Стьюдента  $t = |\bar{x} - \bar{y}|/\sqrt{S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2} = 6.39 > t(P = 0.95; \nu = 5 + 5 - 2) = 2.31$ , поэтому различие средних значений значимо.

**Задача 29.** Исходные данные межлабораторного эксперимента приведены в таблице

Номер лаборатории $i$	Исходные данные		$x_i$	$x_{i1} - x_{i2}$
1	4,44	4,39	.....	...
2	4,03	4,23	.....	...
3	3,70	3,70	.....	...
4	4,10	4,10	.....	...
5	3,97	4,04	.....	...
6	3,75	3,80	.....	...
7	3,70	3,80	.....	...

Найти стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости.

**Ответ**

Проверка по критериям Кохрена и Граббса показывает отсутствие выбросов.  $S_r = 0.065$ ,  $S_R = 0.26$ .

**Задача 30.** Используя методику с установленными показателями  $\sigma_r = 0,009$  и  $\sigma_R = 0,020$ , в двух лабораториях получены следующие результаты анализа одного и того же образца:

$$x_1 = 0,780; \quad x_2 = 0,794; \quad x_3 = 0,769; \quad x_4 = 0,784; \quad x_5 = 0,758;$$

$$y_1 = 0,728; \quad y_2 = 0,736; \quad y_3 = 0,711; \quad y_4 = 0,746.$$

Какой результат должна выдать в качестве окончательного каждая лаборатория? Значимо ли отличие окончательных результатов двух лабораторий?

**Ответ**

В качестве окончательных результатов каждая лаборатория должна взять медианы  $x_m = 0.780$ ,  $y_m = 0.732$ . Критическая разность  $CD_{0.95} = 0.052 > |x_m - y_m| = 0.048$ , поэтому различие окончательных результатов двух лабораторий незначимо.

**Задача 31.** Найти стандартное отклонение для погрешности определения концентрации по градуировочному графику для значений аналитического сигнала  $\bar{I}_1 = 0.200$  и  $\bar{I}_2 = 0.130$ , полученных для  $m = 5$  параллельных измерений.

Данные для построения градуировочного графика:

$$I = 0.037, 0.060, 0.110, 0.170, 0.220;$$

$$C = 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00.$$

**Ответ**

Уравнение градуировочного графика  $I = 0.0531 \cdot C + 0.008$ .  
Стандартные отклонения погрешностей определения концентраций  $S_1 = 0.049$ ;  $S_2 = 0.036$ .

**Задача 32.** Построить контрольные карты Шухарта для контроля повторяемости и погрешности с применением образца для контроля с аттестованным содержанием определяемого элемента  $\mu = 3.80$ .

Исходные данные для оценки стандартного отклонения повторяемости приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,70	3,80	.....
2	3,76	3,86	.....
3	3,64	3,38	.....
4	4,01	3,62	.....
5	3,40	3,52	.....
6	3,65	3,53	.....
7	3,20	3,58	.....
8	3,89	4,35	.....
9	3,97	3,77	.....
10	2,95	3,69	.....

Данные для построения контрольных карт приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,43	3,55	.....
2	3,85	3,53	.....
3	3,77	3,17	.....
4	3,19	3,60	.....
5	3,75	3,45	.....
6	3,55	3,25	.....
7	3,98	3,76	.....
8	3,56	3,78	.....
9	3,54	4,02	.....
10	3,35	3,55	.....
11	3,37	3,25	.....
12	3,42	3,42	.....
13	3,71	3,87	.....
14	3,77	3,62	.....
15	3,82	3,58	.....

**Ответ**

Для контроля повторяемости средняя линия  $R_0 = 0.287$ , предел предупреждения  $R_2 = 0.721$ , предел действия  $R_3 = 0.938$ .

Для контроля погрешности средняя линия  $K_0 = 0$ , предел предупреждения  $K_2 = 0.36$ , предел действия  $K_3 = 0.54$ .

Результаты контроля повторяемости говорят о стабильности, результат контроля погрешности показывает нестабильность процесса анализа, поскольку две точки из трех последовательных вышли за предел предупреждения.

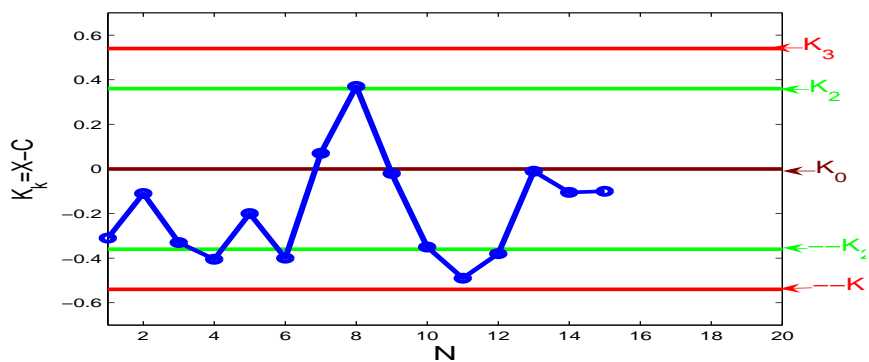


Рис. 27: Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности:  $K_0$  – средняя линия;  $K_2$  – предел предупреждения,  $K_3$  – предел действия

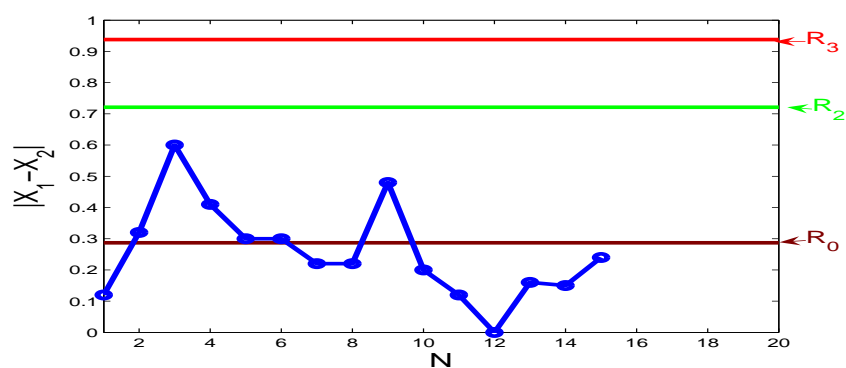


Рис. 28: Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости:  $R_0$  – средняя линия;  $R_2$  – предел предупреждения,  $R_3$  – предел действия

**Вариант 2.**

**Задача 33.** Имеется  $n = 200$  результатов анализа. Все результаты разбили на 6 классов:

в интервал  $x_i \leq \bar{x} - 1,0 \cdot \sigma$  попало  $h_1 = 29$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 1,0 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} - 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_2 = 36$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x}$  попало  $h_3 = 34$  результатов;

в интервал  $\bar{x} < x_i \leq \bar{x} + 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_4 = 30$  результатов;

в интервал  $\bar{x} + 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 1,0 \cdot \sigma$  попало  $h_5 = 36$  результатов;

в интервал  $x_i \geq \bar{x} + 1,0 \cdot \sigma$  попало  $h_6 = 35$  результатов.

Проверить нормальность распределения с помощью критерия  $\chi^2$ .

**Ответ**

$\chi^2 = 5.2 < \chi^2(P = 0.95, \nu = 6 - 3) = 11.3$ , гипотезу о нормальности распределения принимаем.

**Задача 34.** Имеется  $n = 9$  результатов анализа:

5.32; 4.59; 4.82; 4.96; 4.79; 4.99; 4.95; 4.69; 4.39;

Проверить нормальность распределения с помощью критерия Колмогорова–Смирнова.

**Ответ**

$\bar{x} = 4.833; s = 0.267$

$u$	$P_{emp}(u)$	$P_{Gauss}(u)$	$ P_{Gauss}(u) - P_{Gauss}(u) $
-1.66	0,111	0,048	0,063 < 0,274
-0.91	0,222	0,181	0,041 < 0,274
-0.54	0,333	0,296	0,037 < 0,274
-0.16	0,444	0,435	0,009 < 0,274
-0.05	0,556	0,480	0,076 < 0,274
0.44	0,667	0,669	0,002 < 0,274
0.47	0,778	0,683	0,095 < 0,274
0.59	0,889	0,721	0,168 < 0,274
1.82	1,000	0,966	0,034 < 0,274



Абсолютное значение разности между эмпирическим и нормальным распределением не превышает критического значения 0.274, поэтому гипотезу принимаем.

**Задача 35.** Значимо ли различие стандартных отклонений и средних значений двух серий измерений:

$$x_i = 3,23; 3,11; 4,19; 3,28; 3,02;$$

$$y_j = 3,58; 3,62; 3,87; 3,42; 3,25?$$

**Ответ**

По критерию Фишера  $F = S_1^2/S_2^2 = 4.14 < F(P = 0.95; \nu_1 = 4, \nu_2 = 4) = 6.39$  различие стандартных отклонений незначимо.

По критерию Стьюдента  $t = |\bar{x} - \bar{y}|/\sqrt{S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2} = 0.77 < t(P = 0.95; \nu = 5 + 5 - 2) = 2.31$ , поэтому различие средних значений незначимо.

**Задача 36.** Исходные данные межлабораторного эксперимента приведены в таблице

Номер лаборатории i	Исходные данные		$x_i$	$x_{i1} - x_{i2}$
1	8,42	8,33	.....	...
2	7,60	7,40	.....	...
3	8,93	8,80	.....	...
4	7,89	8,12	.....	...
5	8,76	9,24	.....	...
6	8,00	8,30	.....	...
7	8,04	8,07	.....	...
8	8,44	8,17	.....	...

Найти стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости.

**Ответ**

Проверка по критериям Кохрена и Граббса показывает отсутствие выбросов.  $S_r = 0.18, S_R = 0.50$ .

**Задача 37.** Используя методику с установленными показателями  $\sigma_r = 0,15$  и  $\sigma_R = 0,23$ , в двух лабораториях получены следующие результаты анализа одного и того же образца:

$$x_1 = 1,05; \quad x_2 = 1,29; \quad x_3 = 1,53;$$

$$y_1 = 1,80; \quad y_2 = 1,46; \quad y_3 = 1,30; \quad y_4 = 1,56; \quad y_5 = 1,72; \quad y_6 = 1,70.$$

Какой результат должна выдать в качестве окончательного каждая лаборатория? Значимо ли отличие окончательных результатов двух лабораторий?

**Ответ**

В качестве окончательных результатов каждая лаборатория должна взять средние значения  $\bar{x} = 1,29$ ,  $\bar{y} = 1,59$ . Критическая разность  $CD_{0,95} = 0,53 > |\bar{x} - \bar{y}| = 0,30$ , поэтому различие окончательных результатов двух лабораторий незначимо.

**Задача 38.** Найти стандартное отклонение для погрешности определения концентрации по градуировочному графику для значений аналитического сигнала  $\bar{I}_1 = 0,700$  и  $\bar{I}_2 = 0,430$ , полученных для  $m = 5$  параллельных измерений.

Данные для построения градуировочного графика:

$$I = 0,143, \quad 0,360, \quad 0,510, \quad 0,560, \quad 0,730;$$

$$C = 80,0, \quad 160,0, \quad 240,0, \quad 320,0, \quad 400,0.$$

**Ответ**

Уравнение градуировочного графика  $I = 0,00178 \cdot C + 0,033$ . Стандартные отклонения погрешностей определения концентраций  $S_1 = 23$ ;  $S_2 = 18$ .

**Задача 39.** Построить контрольные карты Шухарта для контроля повторяемости и погрешности с применением образца для контроля с аттестованным содержанием определяемого элемента  $\mu = 3,50$ .

Исходные данные для оценки стандартного отклонения повторяемости приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,69	2,95	.....
2	3,77	3,97	.....
3	4,35	3,89	.....
4	3,58	3,20	.....
5	3,40	3,52	.....
6	3,65	3,53	.....
7	3,62	4,01	.....
8	3,38	3,64	.....
9	3,86	3,76	.....
10	3,80	3,70	.....

Данные для построения контрольных карт приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,73	3,02	.....
2	3,48	3,28	.....
3	4,01	4,19	.....
4	3,63	3,11	.....
5	3,51	3,23	.....
6	3,43	3,55	.....
7	3,77	3,17	.....
8	3,75	3,45	.....
9	3,98	3,76	.....
10	3,54	4,02	.....
11	3,37	3,25	.....
12	3,71	3,87	.....
13	3,82	3,58	.....
14	3,48	3,28	.....
15	3,63	3,11	.....

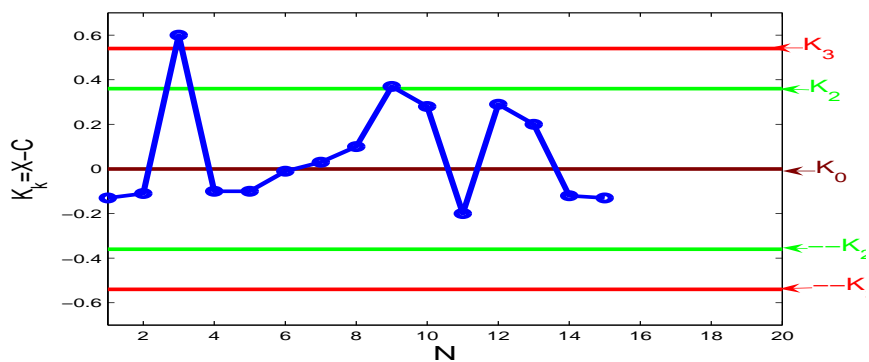


Рис. 29: Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности:  $K_0$  – средняя линия;  $K_2$  – предел предупреждения,  $K_3$  – предел действия

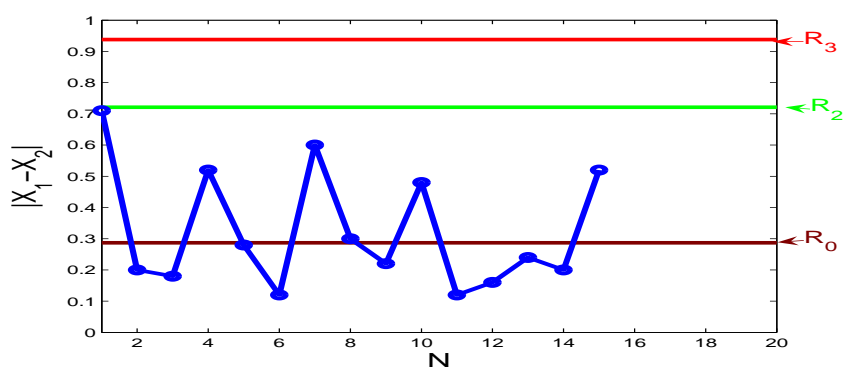


Рис. 30: Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости:  $R_0$  – средняя линия;  $R_2$  – предел предупреждения,  $R_3$  – предел действия

**Ответ**

Для контроля повторяемости средняя линия  $R_0 = 0.287$ , предел предупреждения  $R_2 = 0.721$ , предел действия  $R_3 = 0.938$ .

Для контроля погрешности средняя линия  $K_0 = 0$ , предел предупреждения  $K_2 = 0.36$ , предел действия  $K_3 = 0.54$ .

Результаты контроля повторяемости говорят о стабильности, результат контроля погрешности показывает нестабильность процесса анализа, поскольку одна точка вышла за предел действия.

**Вариант 3.**

**Задача 40.** Имеется  $n = 150$  результатов анализа. Все результаты разбили на 5 классов:

в интервал  $x_i \leq \bar{x} - 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_1 = 12$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 1,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} - 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_2 = 36$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_3 = 60$  результатов;

в интервал  $\bar{x} + 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_4 = 35$  результатов;

в интервал  $x_i \geq \bar{x} + 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_5 = 7$  результатов.

Проверить нормальность распределения с помощью критерия  $\chi^2$ .

**Ответ**

$\chi^2 = 1.5 < \chi^2(P = 0.95, \nu = 5 - 3) = 9.21$ , гипотезу о нормальности распределения принимаем.

**Задача 41.** Имеется  $n = 8$  результатов анализа:

4.90; 5.20; 4.93; 4.95; 4.80; 4.76; 5.16; 4.52;

Проверить нормальность распределения с помощью критерия Колмогорова–Смирнова.

**Ответ**

$\bar{x} = 4.9025; s = 0.219$

$u$	$P_{emp}(u)$	$P_{Gauss}(u)$	$ P_{Gauss}(u) - P_{Gauss}(u) $
-1.75	0,125	0.040	0,085 < 0,288
-0.65	0,250	0,257	0,007 < 0,288
-0.47	0,375	0,320	0,055 < 0,288
-0.01	0,500	0,495	0,005 < 0,288
0.13	0,625	0,550	0,075 < 0,288
0.22	0,750	0,586	0,174 < 0,288
1.18	0,875	0,880	0,005 < 0,288
1.36	1,000	0,913	0,087 < 0,288

Абсолютное значение разности между эмпирическим и нормальным распределением не превышает критического значения

0.288, поэтому гипотезу принимаем.

**Задача 42.** Значимо ли различие стандартных отклонений и средних значений двух серий измерений:

$$x_i = 3,55; 4,02; 3,78; 3,76; 3,25;$$

$$y_j = 3,45; 3,60; 3,17; 3,53; 3,55?$$

**Ответ**

По критерию Фишера  $F = S_1^2/S_2^2 = 2.86 < F(P = 0.95; \nu_1 = 4, \nu_2 = 4) = 6.39$  различие стандартных отклонений незначимо.

По критерию Стьюдента  $t = |\bar{x} - \bar{y}|/\sqrt{S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2} = 1.41 < t(P = 0.95; \nu = 5 + 5 - 2) = 2.31$ , поэтому различие средних значений незначимо.

**Задача 43.** Исходные данные межлабораторного эксперимента приведены в таблице

Номер лаборатории $i$	Исходные данные		$x_i$	$x_{i1} - x_{i2}$
1	1,74	1,69	.....	...
2	1,44	1,45	.....	...
3	1,36	1,36	.....	...
4	1,46	1,42	.....	...
5	1,37	1,39	.....	...
6	1,39	1,41	.....	...
7	1,41	1,42	.....	...
8	1,48	1,48	.....	...
9	1,42	1,41	.....	...

Найти стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости.

**Ответ**

Проверка по критерию Кохрена требует исключения данных лаборатории №1. Последующая проверка оставшихся лабораторий по критериям Кохрена и Граббса показывает отсутствие выбросов.  $S_r = 0.013, S_R = 0.039$ .

**Задача 44.** Используя методику с установленными показателями  $\sigma_r = 0,005$  и  $\sigma_R = 0,008$ , в двух лабораториях получены следующие результаты анализа одного и того же образца:

$$x_1 = 0,399; \quad x_2 = 0,388; \quad x_3 = 0,380; \quad x_4 = 0,392;$$

$$y_1 = 0,364; \quad y_2 = 0,372; \quad y_3 = 0,360; \quad y_4 = 0,379.$$

Какой результат должна выдать в качестве окончательного каждая лаборатория? Значимо ли отличие окончательных результатов двух лабораторий?

**Задача 45.** Найти стандартное отклонение для погрешности определения концентрации по градуировочному графику для значений аналитического сигнала  $\bar{I}_1 = 0.750$  и  $\bar{I}_2 = 0.420$ , полученных для  $m = 5$  параллельных измерений.

Данные для построения градуировочного графика:

$$I = 0.055, \quad 0.060, \quad 0.120, \quad 0.180, \quad 0.315, \quad 0.460, \quad 0.640, \quad 0.780;$$

$$C = 0.02, \quad 0.05, \quad 0.10, \quad 0.20, \quad 0.40, \quad 0.60, \quad 0.80, \quad 1.00.$$

**Ответ**

Уравнение градуировочного графика  $I = 0.7455 \cdot C + 0.031$ . Стандартные отклонения погрешностей определения концентраций  $S_1 = 0.014$ ;  $S_2 = 0.010$ .

**Задача 46.** Построить контрольные карты Шухарта для контроля повторяемости и погрешности с применением образца для контроля с аттестованным содержанием определяемого элемента  $\mu = 3.60$ .

Исходные данные для оценки стандартного отклонения повторяемости приведены в таблице 1.

Таблица 1.



Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	4,01	3,62	.....
2	3,40	3,52	.....
3	3,65	3,53	.....
4	3,70	3,80	.....
5	3,76	3,86	.....
6	3,64	3,38	.....
7	3,20	3,58	.....
8	3,89	4,35	.....
9	3,97	3,77	.....
10	2,95	3,69	.....

Данные для построения контрольных карт приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,23	3,51	.....
2	3,11	3,63	.....
3	4,19	4,01	.....
4	3,28	3,48	.....
5	3,02	3,73	.....
6	3,58	3,82	.....
7	3,62	3,77	.....
8	3,87	3,71	.....
9	3,42	3,42	.....
10	3,25	3,37	.....
11	3,55	3,35	.....
12	4,02	3,54	.....
13	3,78	3,56	.....
14	3,76	3,98	.....
15	3,25	3,55	.....

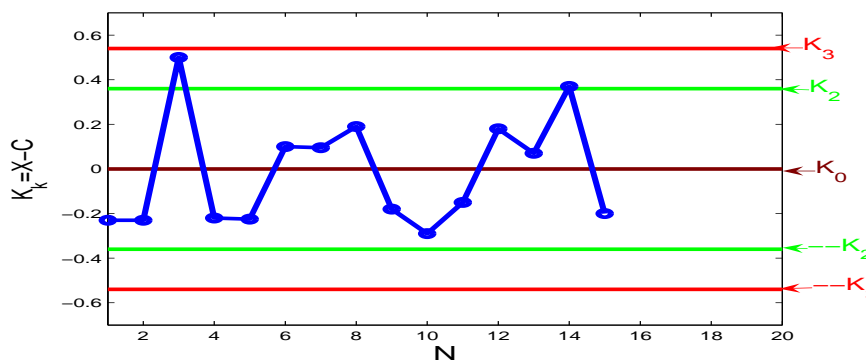


Рис. 31: Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности:  $K_0$  – средняя линия;  $K_2$  – предел предупреждения,  $K_3$  – предел действия

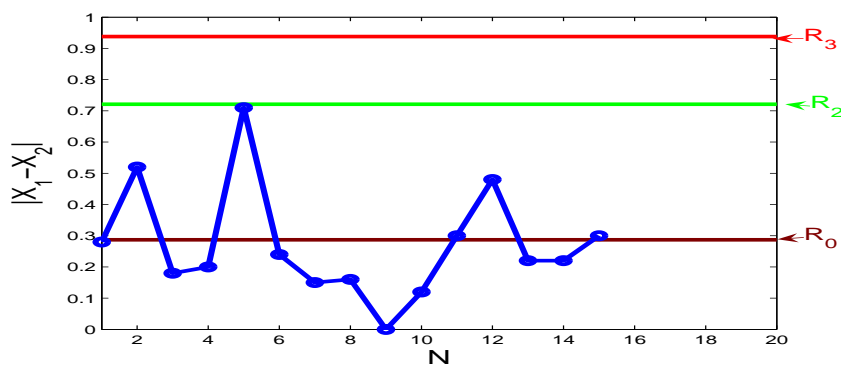


Рис. 32: Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости:  $R_0$  – средняя линия;  $R_2$  – предел предупреждения,  $R_3$  – предел действия

**Ответ**

Для контроля повторяемости средняя линия  $R_0 = 0.287$ , предел предупреждения  $R_2 = 0.721$ , предел действия  $R_3 = 0.938$ .

Для контроля погрешности средняя линия  $K_0 = 0$ , предел предупреждения  $K_2 = 0.36$ , предел действия  $K_3 = 0.54$ .

Результаты контроля повторяемости и погрешности говорят о стабильности, процесса анализа.

**Вариант 4.**

**Задача 47.** Имеется  $n = 160$  результатов анализа. Все результаты разбили на 5 классов:

в интервал  $x_i \leq \bar{x} - 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_1 = 10$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 1,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} - 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_2 = 43$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_3 = 55$  результатов;

в интервал  $\bar{x} + 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_4 = 40$  результатов;

в интервал  $x_i \geq \bar{x} + 1,5 \cdot \sigma$  попало  $h_5 = 12$  результатов.

Проверить нормальность распределения с помощью критерия  $\chi^2$ .

**Ответ**

$\chi^2 = 1.4 < \chi^2(P = 0.95, \nu = 5 - 3) = 9.21$ , гипотезу о нормальности распределения принимаем.

**Задача 48.** Имеется  $n = 10$  результатов анализа:

4.87; 4.52; 4.73; 5.00; 5.29; 4.87; 4.21; 4.47; 4.70; 4.58;

Проверить нормальность распределения с помощью критерия Колмогорова–Смирнова.

**Ответ**

$\bar{x} = 4.724; s = 0.304$

$u$	$P_{emp}(u)$	$P_{Gauss}(u)$	$ P_{Gauss}(u) - P_{Gauss}(u) $
-1.69	0,100	0,045	0,055 < 0,261
-0.84	0,200	0,202	0,002 < 0,261
-0.67	0,300	0,251	0,049 < 0,261
-0.47	0,400	0,318	0,082 < 0,261
-0.08	0,500	0,469	0,031 < 0,261
0.02	0,600	0,508	0,092 < 0,261
0.48	0,700	0,685	0,015 < 0,261
0.48	0,800	0,685	0,115 < 0,261
0.91	0,900	0,818	0,082 < 0,261
1.86	1,000	0,969	0,031 < 0,261

Абсолютное значение разности между эмпирическим и нормальным распределением не превышает критического значения 0.261, поэтому гипотезу принимаем.

**Задача 49.** Значимо ли различие стандартных отклонений и средних значений двух серий измерений:

$$x_i = 3,69; 4,65; 3,53; 3,62; 3,86;$$

$$y_j = 3,77; 3,58; 3,52; 3,38; 3,80?$$

**Ответ**

По критерию Фишера  $F = S_1^2/S_2^2 = 6.63 > F(P = 0.95; \nu_1 = 4, \nu_2 = 4) = 6.39$  различие стандартных отклонений значимо.

По критерию Стьюдента  $t = |\bar{x} - \bar{y}|/\sqrt{S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2} = 1.20 < t(P = 0.95; \nu = 4 - 1) = 2.78$ , поэтому различие средних значений незначимо.

**Ответ**

В качестве окончательных результатов первая лаборатория должна взять медиану  $x_m = 3.79$ , а вторая – среднее значение  $\bar{y} = 3.93$ . Критическая разность  $CD_{0.95} = 0.124 < |x_m - \bar{y}| = 0.14$ , поэтому различие окончательных результатов двух лабораторий значимо.

**Задача 50.** Исходные данные межлабораторного эксперимента приведены в таблице

Номер лаборатории i	Исходные данные		$x_i$	$x_{i1} - x_{i2}$
1	1,92	1,92	.....	...
2	1,61	1,62	.....	...
3	1,45	1,51	.....	...
4	1,56	1,55	.....	...
5	1,55	1,58	.....	...
6	1,64	1,66	.....	...
7	1,49	1,60	.....	...

Найти стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости.

**Ответ**

Проверка по критериям Кохрена и Граббса показывает отсутствие выбросов.  $S_r = 0.035$ ,  $S_R = 0.15$ .

**Задача 51.** Используя методику с установленными показателями  $\sigma_r = 0,03$  и  $\sigma_R = 0,05$ , в двух лабораториях получены следующие результаты анализа одного и того же образца:

$$x_1 = 3,71; \quad x_2 = 3,83; \quad x_3 = 3,79;$$

$$y_1 = 3,88; \quad y_2 = 3,94; \quad y_3 = 3,97.$$

Какой результат должна выдать в качестве окончательного каждая лаборатория? Значимо ли отличие окончательных результатов двух лабораторий?

**Ответ**

В качестве окончательных результатов первая лаборатория должна взять медиану  $x_m = 3.79$ , а вторая – среднее значение  $\bar{y} = 3.93$ . Критическая разность  $CD_{0.95} = 0.124 < |x_m - \bar{y}| = 0.14$ , поэтому различие окончательных результатов двух лабораторий значимо.

**Задача 52.** Найти стандартное отклонение для погрешности определения концентрации по градуировочному графику для значений аналитического сигнала  $\bar{I}_1 = 0.650$  и  $\bar{I}_2 = 0.360$ , полученных для  $m = 5$  параллельных измерений.

Данные для построения градуировочного графика:

$$I = 0.045, \quad 0.070, \quad 0.142, \quad 0.300, \quad 0.440, \quad 0.570, \quad 0.680;$$

$$C = 0.050, \quad 0.100, \quad 0.200, \quad 0.400, \quad 0.600, \quad 0.800, \quad 1.00.$$

**Ответ**

Уравнение градуировочного графика  $I = 0.6893 \cdot C + 0.011$ . Стандартные отклонения погрешностей определения концентраций  $S_1 = 0.016$ ;  $S_2 = 0.012$ .

**Задача 53.** Построить контрольные карты Шухарта для контроля повторяемости и погрешности с применением образца для

контроля с аттестованным содержанием определяемого элемента  $\mu = 3.60$ .

Исходные данные для оценки стандартного отклонения повторяемости приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,40	3,52	.....
2	3,65	3,53	.....
3	3.69	2.95	.....
4	3.77	3,97	.....
5	4.35	3,89	.....
6	3.58	3.20	.....
7	3.62	4.01	.....
8	3.38	3.64	.....
9	3.86	3,76	.....
10	3,80	3,70	.....

Данные для построения контрольных карт приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,55	3,35	.....
2	3,87	3,71	.....
3	3,42	3,42	.....
4	3,25	3,37	.....
5	3,62	3,77	.....
6	4,19	4,01	.....
7	3,78	3,56	.....
8	3,25	3,55	.....
9	4,02	3,54	.....
10	3,76	3,98	.....
11	3,11	3,63	.....
12	3,23	3,51	.....
13	3,28	3,48	.....
14	3,02	3,73	.....
15	3,58	3,82	.....

**Ответ**

Для контроля повторяемости средняя линия  $R_0 = 0.287$ , предел предупреждения  $R_2 = 0.721$ , предел действия  $R_3 = 0.938$ .

Для контроля погрешности средняя линия  $K_0 = 0$ , предел предупреждения  $K_2 = 0.36$ , предел действия  $K_3 = 0.54$ .

Результаты контроля погрешности говорят о нестабильности, поскольку четыре из пяти последовательных точки лежат ниже половины границы зоны предупреждения, результат контроля повторяемости также показывает нестабильность процесса анализа, поскольку есть шесть возрастающих последовательных точек.



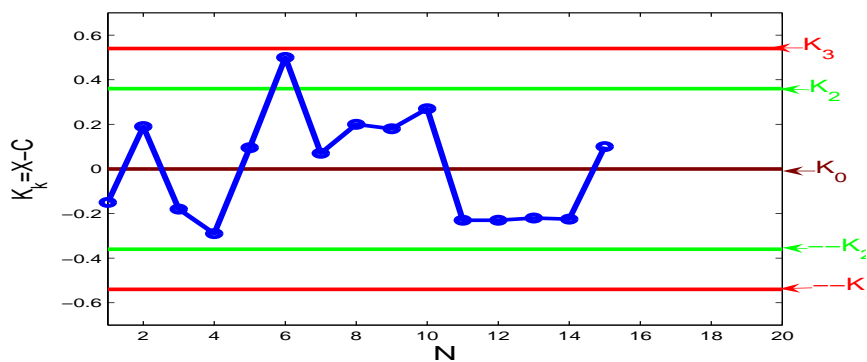


Рис. 33: Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности:  $K_0$  – средняя линия;  $K_2$  – предел предупреждения,  $K_3$  – предел действия

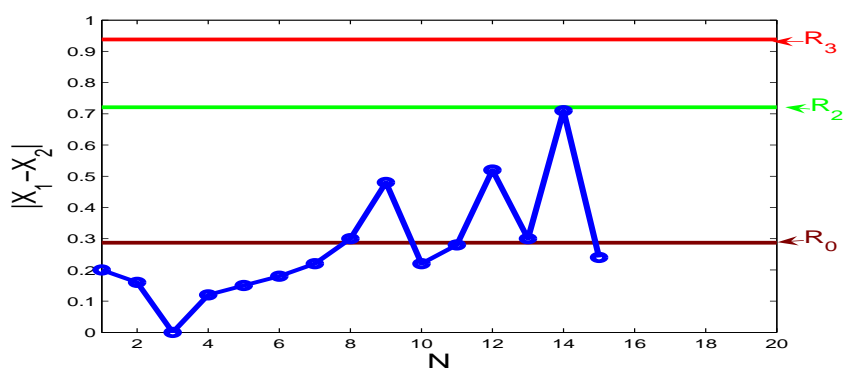


Рис. 34: Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости:  $R_0$  – средняя линия;  $R_2$  – предел предупреждения,  $R_3$  – предел действия

**Вариант 5.**

**Задача 54.** Имеется  $n = 190$  результатов анализа. Все результаты разбили на 6 классов:

в интервал  $x_i \leq \bar{x} - 1,0 \cdot \sigma$  попало  $h_1 = 27$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 1,0 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} - 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_2 = 34$  результатов;

в интервал  $\bar{x} - 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x}$  попало  $h_3 = 31$  результатов;

в интервал  $\bar{x} < x_i \leq \bar{x} + 0,5 \cdot \sigma$  попало  $h_4 = 31$  результатов;

в интервал  $\bar{x} + 0,5 \cdot \sigma < x_i \leq \bar{x} + 1,0 \cdot \sigma$  попало  $h_5 = 34$  результатов;

в интервал  $x_i \geq \bar{x} + 1,0 \cdot \sigma$  попало  $h_6 = 33$  результатов.

Проверить нормальность распределения с помощью критерия  $\chi^2$ .

**Ответ**

$\chi^2 = 4.3 < \chi^2(P = 0.95, \nu = 6 - 3) = 11.3$ , гипотезу о нормальности распределения принимаем.

**Задача 55.** Имеется  $n = 9$  результатов анализа:

4.71; 4.46; 5.59; 4.68; 5.24; 4.52; 5.11; 4.80; 4.26;

Проверить нормальность распределения с помощью критерия Колмогорова–Смирнова.

**Ответ**

$\bar{x} = 4.819; s = 0.421$

$u$	$P_{emp}(u)$	$P_{Gauss}(u)$	$ P_{Gauss}(u) - P_{Gauss}(u) $
-1.33	0,111	0,092	0,008 < 0,274
-0.85	0,222	0,197	0,025 < 0,274
-0.71	0,333	0,239	0,094 < 0,274
-0.33	0,444	0,371	0,073 < 0,274
-0.26	0,556	0,398	0,158 < 0,274
-0.04	0,667	0,482	0,185 < 0,274
0.69	0,778	0,755	0,023 < 0,274
1.00	0,889	0,841	0,048 < 0,274
1.83	1,000	0,966	0,034 < 0,274

Абсолютное значение разности между эмпирическим и нормальным распределением не превышает критического значения 0.274, поэтому гипотезу принимаем.

**Задача 56.** Значимо ли различие стандартных отклонений и средних значений двух серий измерений:

$$x_i = 3,55; 4,02; 3,78; 3,76; 3,25;$$

$$y_j = 3,55; 3,39; 3,29; 3,48; 3,51?$$

**Ответ**

По критерию Фишера  $F = S_1^2/S_2^2 = 7.76 > F(P = 0.95; \nu_1 = 4, \nu_2 = 4) = 6.39$  различие стандартных отклонений значимо.

По критерию Стьюдента  $t = |\bar{x} - \bar{y}|/\sqrt{S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2} = 1.66 < t(P = 0.95; \nu = 4 - 1) = 2.78$ , поэтому различие средних значений незначимо.

**Задача 57.** Исходные данные межлабораторного эксперимента приведены в таблице

Номер лаборатории i	Исходные данные		$x_i$	$x_{i1} - x_{i2}$
1	2,43	2,40	.....	...
2	2,04	1,99	.....	...
3	1,93	1,97	.....	...
4	2,03	2,03	.....	...
5	2,05	2,09	.....	...
6	1,86	1,66	.....	...
7	1,97	2,05	.....	...
8	2,07	2,17	.....	...

Найти стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости.

**Ответ**

Проверка по критериям Кохрена и Граббса показывает отсутствие выбросов.  $S_r = 0.063, S_R = 0.19$ .

**Задача 58.** Используя методику с установленными показателями  $\sigma_r = 0,12$  и  $\sigma_R = 0,30$ , в двух лабораториях получены следующие результаты анализа одного и того же образца:

$$x_1 = 7,89; x_2 = 8,12; x_3 = 8,04; x_4 = 8,07;$$

$$y_1 = 8,76; y_2 = 9,24; y_3 = 8,92; y_4 = 8,80.$$

Какой результат должна выдать в качестве окончательного каждая лаборатория? Значимо ли отличие окончательных результатов двух лабораторий?

**Ответ**

В качестве окончательных результатов первая лаборатория должна взять среднее значение  $\bar{x} = 8,03$ , а вторая – медиану  $y_m = 8,86$ . Критическая разность  $CD_{0,95} = 0,79 < |\bar{x} - y_m| = 0,79$ , поэтому различие окончательных результатов двух лабораторий значимо.

**Задача 59.** Найти стандартное отклонение для погрешности определения концентрации по градуировочному графику для значений аналитического сигнала  $\bar{I}_1 = 0,450$  и  $\bar{I}_2 = 0,250$ , полученных для  $m = 5$  параллельных измерений.

Данные для построения градуировочного графика:

$$I = 0,05, 0,09, 0,144, 0,275, 0,380, 0,500;$$

$$C = 0,20, 0,50, 1,00, 2,00, 3,00, 4,00.$$

**Ответ**

Уравнение градуировочного графика  $I = 0,1181 \cdot C + 0,029$ . Стандартные отклонения погрешностей определения концентраций  $S_1 = 0,037$ ;  $S_2 = 0,031$ .

**Задача 60.** Построить контрольные карты Шухарта для контроля повторяемости и погрешности с применением образца для контроля с аттестованным содержанием определяемого элемента  $\mu = 3,60$ .

Исходные данные для оценки стандартного отклонения повторяемости приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,58	3,20	.....
2	3,62	4,01	.....
3	3,38	3,64	.....
4	3,40	3,52	.....
5	3,65	3,53	.....
6	3,69	2,95	.....
7	3,77	3,97	.....
8	4,35	3,89	.....
9	3,86	3,76	.....
10	3,80	3,70	.....

Данные для построения контрольных карт приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Номер контрольной процедуры	Данные измерений		$\bar{x}$
1	3,62	3,77	.....
2	3,78	3,56	.....
3	3,76	3,98	.....
4	3,25	3,55	.....
5	3,23	3,51	.....
6	3,11	3,63	.....
7	4,19	4,01	.....
8	3,28	3,48	.....
9	3,02	3,73	.....
10	4,02	3,54	.....
11	3,58	3,82	.....
12	3,87	3,71	.....
13	3,25	3,37	.....
14	3,42	3,42	.....
15	3,55	3,35	.....

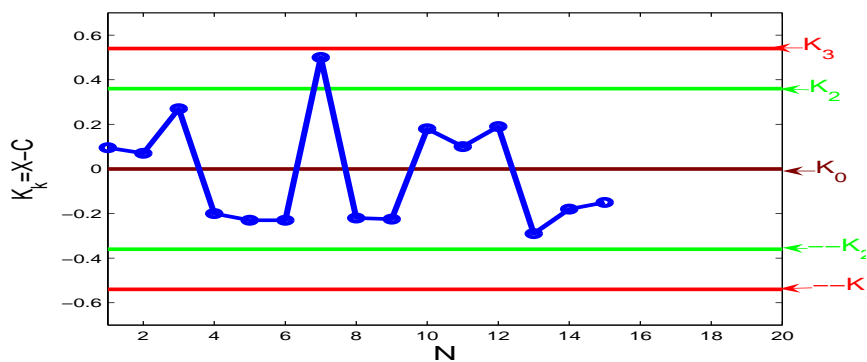


Рис. 35: Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности:  $K_0$  – средняя линия;  $K_2$  – предел предупреждения,  $K_3$  – предел действия

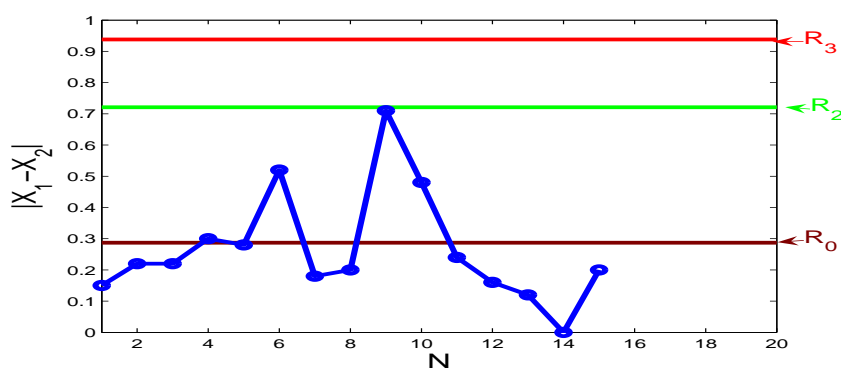


Рис. 36: Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости:  $R_0$  – средняя линия;  $R_2$  – предел предупреждения,  $R_3$  – предел действия

**Ответ**

Для контроля повторяемости средняя линия  $R_0 = 0.287$ , предел предупреждения  $R_2 = 0.721$ , предел действия  $R_3 = 0.938$ .

Для контроля погрешности средняя линия  $K_0 = 0$ , предел предупреждения  $K_2 = 0.36$ , предел действия  $K_3 = 0.54$ .

Результаты контроля погрешности говорят о стабильности, результат контроля повторяемости показывает нестабильность процесса анализа, поскольку есть шесть последовательных убывающих точек.

## А Приложение 9. Аккредитация

### ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО АККРЕДИТАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Система аккредитации функционирует в целях обеспечения потребностей государства и других субъектов экономики в получении достоверных сведений о химическом составе веществ, материалов и других объектов количественного химического анализа (КХА). В нашей стране система аккредитации функционирует уже почти 20 лет, но нормативная база системы оформилась на уровне международных требований только в последние несколько лет. В 2006 г. вышел в свет новый нормативный документ (НД) - ГОСТ Р ИСО / МЭК 17025-2006, который является результатом большого опыта внедрения в практику аккредитации отечественных аналитических лабораторий основных принципов системы. В ГОСТе содержатся все требования, которым испытательные (аналитические) и калибровочные лаборатории должны соответствовать, если они намерены показать, что у них действует система качества, что они технически компетентны и способны получать технически обоснованные результаты. Компетентность лаборатории может быть признана применительно к КХА конкретных групп (видов) веществ (объектов) и /или конкретными методами для конкретных групп (видов) веществ (объектов).

При аккредитации лаборатории может быть признана и независимость лаборатории. Организация работ по аккредитации лабораторий в системе предусматривает их подразделение на следующие группы:

– лаборатории, осуществляющие КХА веществ и материалов, проводимых в процессе их испытаний, контроля или исследований в системах промышленного производства, охраны окружающей среды (производственный контроль), здравоохранения, агрохимического комплекса, при поисковых и геологоразведочных работах и в др.;



– лаборатории общегосударственных служб, осуществляющие КХА для целей государственного контроля и надзора.

Аккредитована может быть любая лаборатория независимо от формы собственности. Работы по аккредитации лабораторий организует органы по аккредитации лабораторий, имеющие опыт работы в области физико-химических измерений, стандартизации и метрологического обеспечения аналитического контроля.

Для аккредитации лаборатория должна удовлетворять критериям аккредитации лабораторий, изложенным в ГОСТ Р ИСО / МЭК 17025 - 2006 и правилам системы : лаборатория может быть аккредитована на срок, не превышающий 5 лет, первичная аккредитация, как правило, на 3 года. Конкретный срок устанавливает аккредитующий орган.

Аккредитация лабораторий предусматривает последующий, в течение всего срока действия аттестата аккредитации, инспекционный контроль за аккредитованными лабораториями, организуемый аккредитующим органом с привлечением экспертов-аудиторов системы.

Практически начинать подготовку к аккредитации (при условии добровольной, а не обязательной аккредитации) следует с определения области аккредитации, т. е. с составления перечня объектов и методов КХА. Включать в этот перечень следует те объекты, которые имеют промышленное происхождение, а не исследовательские материалы. Это обусловлено тем, что на каждый объект из области аккредитации должны иметься НД, регламентирующие его характеристики и методы их определения. Точно так же методы КХА, включённые в область аккредитации, должны быть стандартизованы или метрологически аттестованы. Всё это не исключает того, что, помимо аккредитованной деятельности, аналитическая лаборатория может осуществлять и исследовательскую аналитическую деятельность.

Предполагаемая область аккредитации лаборатории позволит сделать следующий шаг – найти подходящий орган по аккредитации. Если всё-таки самостоятельно вы затрудняетесь принять

такое решение или не располагаете соответствующей информацией, то следует обращаться за помощью в центральный орган по аккредитации, опираясь на предполагаемую область аккредитации.

Когда выбран соответствующий орган по аккредитации, следует обратиться туда с письмом о желании аккредитоваться и ознакомиться с правилами и требованиями органа по аккредитации и системы аккредитации в целом. Как сказано выше, общие требования к аккредитуемым лабораториям изложены в ГОСТ Р ИСО / МЭК 17025-2006.

Критериями аккредитации лабораторий на техническую компетентность в заявляемой области аккредитации являются:

- наличие условий, обеспечивающих техническую компетентность лаборатории, и соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО / МЭК 17025-2006;

- положительные результаты экспериментальной проверки качества проведения КХА объектов из заявляемой области аккредитации.

Условиями, обеспечивающими техническую компетентность лаборатории, является наличие:

- оборудования (средств измерения, стандартных образцов, аттестованных смесей) либо свободного доступа к такому оборудованию, а также химических реактивов и веществ, необходимых для проведения КХА в заявленной области;

- методик, стандартов, технических условий, инструкций и других документов, необходимых для проведения КХА;

- персонала, достаточного по количеству и квалификации;

- системы обеспечения качества КХА, реализующей принципы, нормы, правила, требования и процедуры системы обеспечения единства измерений и документально изложенной в виде руководства по качеству, отвечающему требованиям ГОСТ Р ИСО / МЭК 17025.

Признание независимости лаборатории предусматривает:

- наличие у лаборатории юридического статуса;

- отсутствие коммерческого, финансового или иного воздействия на сотрудников лаборатории, которое могло бы повлиять на объективность заключений (выводов), сделанных на основе результатов КХА;

- неучастие в деятельности, которая может вызвать сомнения в независимости заключений лаборатории по результатам КХА;

- независимость вознаграждения персонала, которому поручено проведение КХА, от полученных результатов анализа.

При отсутствии у лаборатории юридического статуса (например, лаборатория является структурным подразделением предприятия или организации) должен быть оформлен соответствующий документ, предусматривающий чёткое разграничение ответственности между руководством лаборатории и администрацией предприятия (организации) за объективность результатов КХА. Документ может быть оформлен в виде стандарта предприятия, декларации, положения, приказа по предприятию и т. п.

Порядок аккредитации лабораторий предусматривает следующие этапы:

- экспертиза документов, представленных лабораторией;

- формирование комиссии по проверке лаборатории;

- проверка лаборатории комиссией, включая проведение экспериментальной проверки качества проведения КХА в аккредитуемой лаборатории;

- оформление, регистрация и выдача аттестата аккредитации.

Лаборатория, претендующая на аккредитацию, направляет официальную заявку в центральный орган по аккредитации (для информации) и в орган по аккредитации.

Заявка должна содержать:

- описание области аккредитации – номенклатуру групп (видов) веществ (объектов) и/или конкретные методы КХА для конкретных групп (видов) веществ (объектов);

- заявление об ознакомлении с правилами аккредитации;

- согласие заявителя на выполнение процедуры аккредитации, приём комиссии по проверке лаборатории, оплату её расходов,

связанных с осуществлением процедуры аккредитации и последующим инспекционным контролем за деятельностью аккредитованной лаборатории;

– согласие выполнять требования органа по аккредитации, предусмотренные НД;

– фамилию и телефон представителя заявителя, ответственного за связь с аккредитуемой лабораторией.

К заявке, направляемой в орган по аккредитации, прилагаются:

– проект положения об аккредитованной лаборатории;

– проект паспорта аккредитованной лаборатории;

– “Руководство по качеству лаборатории”;

– образец протокола КХА, который аккредитуемая лаборатория предполагает выдавать заказчику.

Положение о лаборатории должно определять функции, права, обязанности, ответственность лаборатории, её взаимодействие с другими организациями и предприятиями при проведении КХА, а также другие аспекты деятельности аккредитованной лаборатории.

В паспорте аккредитованной лаборатории должны быть представлены информационные данные аккредитованной лаборатории и сведения о нормативно-техническом и методическом обеспечении аналитических работ; материально-технической базе, отвечающей требованиям современного уровня; составе и квалификации персонала, включая информацию о повышении квалификации специалистов; о производственных помещениях и условиях работы в них. Все сведения представляются в соответствующих формах.

Руководство по качеству лаборатории оформляется в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО / МЭК 17025.

Орган по аккредитации проводит (организует проведение) экспертизу представленных материалов. По её результатам аккредитующий орган принимает решение о возможности аккредитации и устанавливает сроки проведения следующего этапа процедуры

аккредитации. Результаты экспертизы оформляются в виде заключения.

Аккредитующий орган формирует комиссию по проверке лаборатории и направляет её в аккредитуемую лабораторию. Комиссия на месте проверяет соответствие лаборатории критериям аккредитации, а также соответствие представленной информации фактическому состоянию. Комиссия организует и проводит экспериментальную проверку качества проведения КХА в соответствии со своей программой.

По результатам проверки комиссия составляет акт по утверждённой в системе форме и представляет его в аккредитующий орган и в аккредитуемую лабораторию. На основе акта комиссии аккредитующий орган принимает решение об аккредитации лаборатории или об отказе в аккредитации. При положительном решении аккредитующий орган согласует паспорт аккредитуемой лаборатории и положение об аккредитованной лаборатории, оформляет аттестат аккредитации. Аккредитованная лаборатория вносится в реестр системы и ей выдаётся аттестат аккредитации. При отказе в выдаче аттестата аккредитации аккредитующий орган сообщает заявителю причины отказа, однако не устанавливает никаких условий, при выполнении которых готов выдать аттестат аккредитации лаборатории.

Осветив технические вопросы аккредитации аналитической лаборатории, остановимся на некоторых наиболее существенных моментах этой процедуры. Несмотря на то что все этапы и действия процедуры аккредитации являются важными, центральное место всё-таки занимает экспериментальная проверка качества КХА объектов из области аккредитации, т. е. анализ шифрованных проб. Именно положительные результаты этой процедуры дают комиссии основания для доверия лаборатории и позволяют выносить лишь замечания по поводу обнаруженных несоответствий. Отрицательные результаты проверки качества КХА однозначно приостанавливают все дальнейшие этапы процедуры аккредитации до выяснения причин и их устранения.

Совершенно необходимым является соответствие лаборатории всем формальным требованиям системы, а именно: поверка оборудования, наличие стандартных образцов, квалифицированный персонал, наличие всех необходимых НД и т. д.

Особое внимание комиссия уделяет системе контроля качества КХА, организованной внутри лаборатории. Эта система должна быть подробно описана в “Руководстве по качеству”, которое является авторским трудом руководства лабораторией. “Руководство по качеству” – это новый документ для многих лабораторий. Например, положение о лаборатории не вызывает таких трудностей при написании, как “Руководство по качеству”. Но именно последнее показывает, насколько грамотно и профессионально осуществляется контроль качества аналитической работы в лаборатории и, соответственно, насколько готова лаборатория к аккредитации. С выходом ГОСТ Р ИСО / МЭК 17025-2006 значительно упростилась процедура написания “Руководства по качеству” (но не фактического соответствия требованиям НД). Для фактического соответствия требованиям НД в лаборатории должна быть организована современная система систематического контроля и управления качеством КХА, выполняемого в лаборатории, которая должна неукоснительно выполняться и актуализироваться в свете новых требований.