



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

Ка ф е д р а аналитической и физической химии

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Методические указания
к лабораторной работе № 20

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.0:389.0

Математическая обработка результатов количественного анализа: Метод. указ. к лаб. раб. /Самара. гос. тех. ун-т. Сост. *Б.М. Стифатов, Е.Ю. Мощенская*. - Самара; Самар. гос. тех. ун-т, 2017. - 11 с.

Рассмотрена математическая обработка результатов количественного анализа. Приведены способы, критерии и примеры выявления и оценки погрешностей результатов количественного анализа.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физико-химические методы анализа в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02, 19.03.04 и специалитета 04.03.01, 18.03.05.

УДК 543.0:389.0

Составитель канд. хим. наук. Б.М. Стифатов,
канд. хим. наук Мощенская Е.Ю..
Рецензент канд. хим. наук А.Г. Назмутдинов

© Б.М. Стифатов, Е.Ю. Мощенская,
составление, 2017

© Самарский государственный
технический университет, 2017

Цель работы: изучение методов математической обработки результатов количественного анализа.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Математическая обработка результатов количественного анализа

На любом из этапов количественного анализа могут быть допущены и, как правило, допускаются погрешности, которые приводят отклонению результата измерений x_i от истинного значения измеряемой величины μ .

Разность $x_i - \mu = \Delta x_i$ называется *абсолютной погрешностью*, а отношение $\frac{\Delta x_i}{\mu} 100, \%$ называется *относительной погрешностью*. Они характеризуют качество полученных результатов измерения или анализа, т.е. степень отклонения x_i от μ .

Величина этих погрешностей определяется вкладом в них *грубых (промахи), систематических и случайных погрешностей*. На основе последних проводят оценку качества полученных результатов анализа. Параметрами качества являются их *правильность, точность, воспроизводимость и надежность*. Результат анализа считается *правильным*, если он не содержит грубой и систематической погрешности, а если, кроме того, и случайная погрешность сведена к минимуму, то *точным*, соответствующим истинному. Для получения точных результатов измерения, количественные определения повторяют несколько раз (обычно нечетное).

Грубыми погрешностями (промахами) называются те, которые приводят к резкому отличию результата повторного измерения от остальных. Причинами промахов являются грубые оперативные ошибки аналитика (например, потеря части осадка при его фильтрации или взвешивании, неправильные вычисления или запись результата). Промахи выявляют среди серии результатов повторных измерений, как правило, с помощью Q -критерия. Для его расчета результаты выстраивают в ряд по возрастанию: $x_1, x_2, x_3 \dots x_{n-1}, x_n$. Сомнительным обычно является первый или последний результат в этом ряду. Для них Q -критерий, вычисляют как отношение, взятой по абсолютной величине разности сомнительного результата и ближайшего к нему в ряду, к разности последнего и первого в ряду, чтобы величина Q была положительной. Так для первого и последнего результата в ряду Q -критерий находят по формулам:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}; \quad Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1};$$

Разность $x_i - \bar{x}$ называют *размахом варьирования*.

Для выявления промаха рассчитанное для него $Q_{\text{расч.}}$ сравнивают с табличным критическим значением $Q_{\text{табл.}}$, приведенным в аналитических справочниках. Если $Q_{\text{расч.}} > Q_{\text{табл.}}$, то сомнительный результат исключают из рассмотрения, считая промахом. Промехи должны быть выявлены и обязательно устранены.

Систематическими погрешностями считаются те, которые приводят к отклонению результатов повторных измерений на одну и ту же только положительную или только отрицательную величину, от истинного значения. Их причиной может являться неправильная калибровка измерительных приборов и инструментов, примеси в применяемых реактивах, неправильные действия (например, выбор индикатора) или индивидуальные особенности аналитика (например, зрение). Систематические погрешности могут и должны быть устранены. Для этого используют:

- 1) получение результатов количественного анализа несколькими различными по природе методами;
- 2) отработку методики анализа на стандартных образцах, т.е. материалах, содержание определяемых веществ в которых известно с высокой точностью;
- 3) метод добавок (метод «введено-найдено»).

Случайные погрешности - это те, которые ведут к незначительным отклонениям результатов повторных измерений от истинного значения по причинам, возникновение которых выяснить и учесть невозможно (например, колебания напряжения в электросети, настройка аналитика и т.п.). Случайные погрешности можно уменьшить, увеличив число параллельных экспериментов. Случайные погрешности вызывают разброс результатов повторных определений, проведенных в идентичных условиях. Разброс определяет **воспроизводимость** результатов, т.е. получение одинаковых или близких результатов при повторных определениях.

Количественной характеристикой воспроизводимости является *стандартное отклонение* s , которое находят методами математической статистики. Для небольшого числа измерений (*малой выборки*) при $n = 1 - 10$

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

Выборкой называют совокупность результатов повторных измерений. Сами результаты называют *вариантами выборки*. Совокупность результатов бесконечно большого числа измерений (в титриметрии $n > 30$) называют *генеральной выборкой*, а вычисленное по ней стандартное отклонение обозначают σ . Стандартное отклонение $s(\sigma)$ показывает на какую величину отклоняются результаты n измерений от среднего результата \bar{x} или истинного μ .

Квадрат величины стандартного отклонения $s^2(\sigma^2)$ называют *дисперсией* результатов измерений. Она показывает среднеквадратичное отклонение результатов повторных измерений от среднего \bar{x} или истинного значения μ .

В процентах воспроизводимость оценивают по *величине относительного стандартного отклонения*:

$$\Delta s = \frac{s}{\bar{x}} 100, \%$$

Обычно считают при $s = 1...5 \%$ воспроизводимость результатов измерения хорошей, при $s = 5...10 \%$ - удовлетворительной, при $s > 10...15 \%$ - плохой, хотя эта шкала воспроизводимости условна и зависит от метода анализа.

В соответствии с теорией погрешностей (ошибок) известная величина s позволяет утверждать, что в 68 случаях из 100 случайная погрешность $< \pm 1s$, в 95 из 100 $< \pm 2s$, а в 99 из 100 $< \pm 3s$.

Отношение числа случаев, в которых происходит некоторое событие, к общему числу рассматриваемых случаев называется *доверительной вероятностью* (статистической надежностью) P . Для вышеуказанного P составляет: 0,68(68 %), 0,95(95 %), 0,99(99 %). Обычно при оценке экспериментальных данных принимают $P = 95 \%$.

Пользуясь найденным значением s как критерием, можно выявить промахи (когда Q -критерий равен или очень близок к $Q_{\text{табл}}$) при условии $|x_i - \bar{x}| = \frac{3s}{\sqrt{n}}$, а также оценить *надежность* полученного единичного или среднего результата анализа. Под ее оценкой понимают нахождение *доверительных границ* результата анализа, т.е. границ интервала значений вокруг единичного или среднего результата, внутри которого с заданной при расчетах доверительной вероятностью можно ожидать нахождение истинного значения результата. Интервал, ограниченный этими границами, называется *доверительным*:

$$\bar{x} - \frac{t_{K,P} \cdot s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{t_{K,P} \cdot s}{\sqrt{n}}$$

Величину $\frac{t_{K,P} \cdot s}{\sqrt{n}}$ называют границей доверительного интервала и обозначают $\varepsilon_{k,p}$, где $t_{k,p}$ - коэффициент распределения Стьюдента, табулированный при заданном P и степени свободы $K = n - 1$. Таблица со значением $t_{k,p}$ приводится в аналитических справочниках. Данные этой таблицы свидетельствуют, что, чем меньше n и больше P , тем больше $t_{k,p}$, а, следовательно, шире доверительный интервал и меньше надежность результата анализа. Величина $t_{k,p}$ особенно резко падает при увеличении n до пяти параллельных измерений. Дальнейшее увеличение n ведет к менее интенсивному уменьшению $t_{k,p}$ и сужению доверительного интервала. Например, при $P = 95\%$ и двух, пяти, десяти параллельных измерениях коэффициент Стьюдента соответственно равен 12,71, 2,78, 2,26, а доверительный интервал $\bar{x} \pm \frac{t_{K,P} \cdot s}{\sqrt{n}}$ составляет $\pm 9s, \pm 2,5s, \pm 1,6s$. Поэтому для получения надежных результатов необходимо делать не менее пяти повторных измерений.

При представлении (записи) конечного результата анализа доверительный интервал показывают двумя числами $\bar{x} \pm \varepsilon_{k,p}$, указывая обязательно n и P , при которых он вычислен.

Точность результата анализа рассчитывают по формуле

$$\Delta = \frac{\varepsilon_{k,p}}{\bar{x}} 100, \%$$

1.2. Примеры математической обработки результатов количественного анализа

Пример 1. При определении фосфора в сплаве гравиметрическим методом были получены следующие массы пирофосфата магния (г): 0,0845; 0,0866; 0,0848; 0,0862; 0,0852 и 0,0864. Определите, имеются ли среди этих результатов повторных анализов промахи.

Решение. Расположим экспериментальные данные в порядке возрастания и, предполагая, что крайние результаты в ряду являются промахами, оценим их с помощью Q – критерия: 0,0845; 0,0848; 0,0852; 0,0862; 0,0864; 0,0866.

$$Q_1 = \frac{0,0848 - 0,0845}{0,0866 - 0,0845} = 0,14;$$

$$Q_2 = \frac{0,0866 - 0,0864}{0,0866 - 0,0845} = 0,10.$$

Табличное значение Q – критерия (см. приложение) при вероятности 0,95 и $n = 6$ равно 0,56. Следовательно, оба результата

не являются промахами и не могут быть устранены из рассмотрения при дальнейшей обработке.

Пример 2. При определении циркония спектрофотометрическим методом с реагентом арсеназо (III) были получены следующие результаты (мкг): 2,4; 2,7; 2,5; 2,6; 3,2; 2,5. С помощью Q – и $\frac{3s}{\sqrt{n}}$ – критериев проверьте, является ли результат 3,2 промахом.

Решение. а) для расчета Q -критерия выстроим результаты в ряд по возрастанию 2,4; 2,5; 2,5; 2,6; 2,7; 3,2.

$$Q = \frac{3,2 - 2,7}{3,2 - 2,4} = 0,62.$$

$Q_{\text{табл}} = 0,56$ при $n = 6$ и при $P = 0,95$, следовательно,

$Q > Q_{\text{табл}}$ и результат 3,2 мкг – промах;

б) для расчета $\frac{3s}{\sqrt{n}}$ – критерия найдем \bar{X} и при $n = 6$

$$\bar{X} = \frac{2,4 + 2,5 + 2,5 + 2,5 + 2,7 + 3,2}{6} = \frac{15,9}{6} = 2,65;$$

$$s^2 = \frac{(2,4 - 2,65)^2 + (2,5 - 2,65)^2 + (2,5 - 2,65)^2 + (2,5 - 2,65)^2 + (2,7 - 2,65)^2 + (3,2 - 2,65)^2}{6 - 1} = 0,083;$$

$$s = \sqrt{s^2} = 0,29$$

Рассчитаем правую и левую часть неравенства $|X_i - \bar{X}| > \frac{3s}{\sqrt{n}}$.

$$3,2 - 2,65 = 0,55; \quad \frac{3 \cdot 0,29}{\sqrt{6}} = 0,35.$$

$0,55 > 0,35$, следовательно, результат 3,2 мкг – промах.

Пример 3. При повторных анализах были получены следующие содержания фосфора в технической фосфорной кислоте 35,30; 35,40; 35,20; 35,50; 35,40; 35,30 %. Проведите математическую обработку результатов анализа при $P = 0,95$.

Решение. Находим среднее значение:

$$\bar{X} = \frac{35,30 + 35,40 + 35,20 + 35,50 + 35,40 + 35,30}{6} = 35,35\%$$

Проверяем наличие грубых погрешностей. Из полученных значений проверяем по Q -критерию наименьшее и наибольшее значения

$$Q_1 = \frac{35,30 - 35,20}{35,50 - 35,20} = 0,33 ;$$

$$Q_2 = \frac{35,50 - 35,40}{35,50 - 35,20} = 0,33$$

По таблице (см. приложение) при $P = 0,95$ и $n = 6$ находим $Q_{\text{табл}} = 0,56$; следовательно, значения 35,20 и 35,50 не являются промахами.

Определяем s^2 , s и ΔS :

$$s^2 = \frac{(-0,05)^2 + 0,05^2 + (-0,15)^2 + 0,15^2 + 0,05^2 + (-0,05)^2}{6-1} = 0,011 ;$$

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{0,011} = 0,10 ;$$

$$\Delta s = \frac{0,10}{35,35} \cdot 100 = 0,28\%$$

Вычисляем границу доверительного интервала. Значение коэффициента Стьюдента t берем из таблицы (см. приложение) при $K = 6-1$ и при $P = 0,95 - t_{5;0,95} = 2,57$. Следовательно, $\mathcal{E}_{0,95} = \frac{2,57 \cdot 0,10}{\sqrt{6}} = 0,11$. Откуда доверительный интервал составляет $35,35 \pm 0,11\%$. Рассчитываем точность анализа:

$$\Delta = \frac{0,11 \cdot 100}{35,35} = 0,31\%$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №20	Математическая обработка результатов количественного анализа
-------------------------	---

Выполнение работы

1.2.1. Рассчитать результаты повторных анализов по уравнению связи данного метода.

1.2.2. Рассчитать среднеарифметическое значение \bar{x} для n результатов повторных экспериментов

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_{n-1} + x_n}{n}$$

где $x_1, x_2, x_3 \dots x_{n-1}, x_n$ - результаты повторных анализов, n - число повторных анализов.

1.2.3. Рассчитать величину стандартного отклонения для n полученных результатов повторных анализов

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

где x_i - результат i -того повторного анализа.

1.2.4. Рассчитать величину Q -критерия или критерия $\frac{3s}{\sqrt{n}}$, если значение Q очень близко или равно $Q_{\text{табл}}$. Для расчета величины Q выстроить результаты повторных анализов по возрастанию. Обычно сомнительным является первый и (или) последний результат в этом ряду. Для сомнительного результата необходимо вычислить Q по формулам:

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{x_n - x_1},$$

где x_1 и x_2 - сомнительный результат и ближайший к нему в ряду, соответственно; x_n и x_1 - последний и первый результаты в ряду.

Сравнить полученную величину Q с табличными значениями при доверительной вероятности $P = 0,95$ (95 %). Если рассчитанное Q больше табличной величины, то сомнительный результат анализа следует считать промахом (результатом с грубой погрешностью) и его нужно исключить из рассмотрения. После исключения промахов необходимо для оставшихся результатов найти новые \bar{x} и s и по их величинам оценить надежность результатов. Если промахи не обнаружены, то использовать для этого s и \bar{x} , найденные для всех n результатов.

1.2.5. Рассчитать величину доверительного интервала

$$\bar{x} - \frac{t_{K,P} \cdot s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{t_{K,P} \cdot s}{\sqrt{n}},$$

где $t_{K,P}$ - статистический коэффициент распределения Стьюдента при данной доверительной вероятности P и числе степеней свободы $K = n-1$.

Необходимое значение $t_{K,P}$ взять из таблицы (см. приложение).

1.2.6. Рассчитать точность анализа

$$\Delta = \frac{\varepsilon_{K,P}}{\bar{x}} 100, \%$$

1.2.7. Данные математической обработки результатов анализа свести в таблицу

x	n	\bar{x}	s	Δs , %	P	K	ε	Δ , %

1.2.8. Математическую обработку результатов анализа можно провести вручную на инженерных микрокалькуляторах. Расчет можно ускорить, используя введенную в некоторые микрокалькуляторы программу статистических расчетов \bar{x} , s , s^2 , $\bar{x} \pm \varepsilon_{k,p}$.

Контрольные вопросы

1. Основные типы погрешностей количественного анализа.
2. Классификация погрешностей по причинам возникновения.
3. Оценка качества полученных результатов анализа с точки зрения наличия грубой, систематической и случайной погрешностей (правильность и точность результатов).
4. Причины и способы устранения грубой, систематической и случайной погрешностей.
5. Способы выявления грубой погрешности.
6. Способы количественной оценки воспроизводимости результатов анализа (стандартное отклонение, доверительный интервал).
7. Понятия доверительной вероятности, выборки (малой и генеральной) и их влияние на коэффициент Стьюдента и ширину доверительного интервала.
8. Оценка надежности полученного результата анализа.

Библиографический список

1. Аналитическая химия. В 2ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа: Практикум. / В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2011.-286 с.
2. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Методы идентификации определения веществ: учеб. для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Блюстин и др.]; под ред. Л.Н. Москвина. – М.: Издательский центр «Академия», 2008.
3. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: В 4-х кн. - Кн.2. Оптические методы анализа. – М.: КолосС, 2005. – 288 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн.2. Физико-химические методы анализа.- М., Высш. школа, 2004. 494 с.
5. Васильев В.П. Практикум по аналитической химии. М., Химия, 2004, 328 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Значения коэффициента Стьюдента (t) и
 Q -критерия при различных доверительных
 вероятностях (P) и степенях свободы (K)

$K = n - 1$	t			Q		
	0,90	0,95	0,99	0,90	0,95	0,99
2	2,92	4,30	9,92	0,89	0,94	0,99
3	2,35	3,18	5,84	0,68	0,77	0,89
4	2,13	2,78	4,60	0,56	0,64	0,76
5	2,01	2,57	4,03	0,48	0,56	0,70
6	1,94	2,45	3,71	0,43	0,51	0,64
7	1,89	2,35	3,50	0,40	0,48	0,58
8	1,86	2,31	3,36	0,37	0,46	0,53
9	1,83	2,26	3,25	0,34	0,44	0,48

**Математическая обработка результатов
количественного анализа**

Составитель: *СТИФАТОВ Борис Михайлович*
МОЩЕНСКАЯ Елена Юрьевна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 16.01.17
Формат 60x84 1/16 Бумага типогр.№2.
Усл.печ.л. 0,7. Уч.-изд.л. 0,6
Тираж 50 экз. С. – 102.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.