

Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова

Химический факультет
Кафедра аналитической химии

*Утверждено методической комиссией
кафедры аналитической химии*

А.В.Гармаш, Н.М.Сорокина

**МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Издание 4-е, исправленное и дополненное

Под редакцией
профессора Т.Н.Шеховцовой

Москва 2017

Введение

Любая методика химического анализа имеет своей задачей *извлечение информации о веществе* с использованием тех или иных средств измерений. Таким образом, методика анализа есть сложная, многостадийная *измерительная процедура*. Именно на стадии измерения (и последующей обработки и интерпретации результатов) ярко проявляется глубокое внутреннее единство самых различных методов анализа, а закономерности измерения химических величин имеют фундаментальное значение для всех разделов аналитической химии, составляя, по существу, ее философский базис. Изучением общих вопросов, связанных с измерением, обработкой и интерпретацией результатов химического анализа занимается специальный раздел аналитической химии, называемый *химической метрологией*.

1. Химические величины, способы их выражения и измерения. Аналитический сигнал, градуировочная функция

Основной химической величиной является *количество вещества* (n), а основной единицей ее измерения - *моль*. По определению, 1 моль - это количество вещества, содержащее столько частиц, сколько атомов содержится в 0.012 кг изотопно чистого простого вещества ^{12}C . Оно составляет приблизительно $6.02214 \cdot 10^{23}$ частиц. Таким образом, по смыслу количество вещества есть *число частиц*, составляющих вещество. Эту величину не следует отождествлять ни с массой, ни с объемом, ни с какими-либо иными физическими характеристиками.

Наряду с количеством вещества в химии широко используют и производные от него величины. Важнейшая из них - *концентрация* (c), представляющая собой количество вещества в единице объема V :

$$c = \frac{n}{V} . \quad (1)$$

Наиболее употребительная единица измерения концентрации - моль/л (М). В дальнейшем все химические величины, как само количество вещества, так и производные от него, мы будем обозначать собирательным термином "содержание".

Из определения понятия "количество вещества" следует, что прямые, непосредственные измерения химических величин невозможны. Действительно, непосредственно измерить количество какого-либо вещества в об-

разце означало бы пересчитать в нем поштучно все частицы определенного сорта, что технически неосуществимо. Однако существует множество физических величин, вполне доступных прямым измерениям и *функционально связанных* с содержанием вещества. Например, *масса* (m) любого чистого вещества пропорциональна его количеству:

$$m = Mn \quad (2)$$

(коэффициент пропорциональности - молярная масса M). При титровании количество определяемого вещества связано с *объемом* стандартного раствора титранта V_T концентрации c_T :

$$V_T = \frac{n}{c_T} . \quad (3)$$

В окрашенных растворах существует связь между концентрацией светопоглощающего вещества и *оптической плотностью* A :

$$A = \epsilon lc \quad (4)$$

(основной закон светопоглощения). И так далее. Таким образом, едва ли не любая механическая, оптическая или электрическая величина может при тех или иных условиях быть связанной с содержанием вещества и, следовательно, *быть использованной для его определения*. В общем случае такая физическая величина называется *аналитическим сигналом* (y). Функциональную связь между аналитическим сигналом и содержанием (например, концентрацией) можно представить как

$$y = f(c) . \quad (5)$$

Функция f , связывающая содержание и аналитический сигнал, называется *градуировочной функцией*.

Общая схема измерения содержания вещества состоит в следующем.

1. Установление градуировочной функции f .
2. Измерение аналитического сигнала анализируемого образца y .
3. Нахождение по величине y с помощью функции f содержания определяемого компонента c .

Таким образом, все измерения химических величин являются *косвенными*, основанными на использовании градуировочной функции. Ввиду

ключевой роли градуировочной функции в процессе химических измерений рассмотрим это понятие подробнее.

2. Абсолютные и относительные методы анализа. Градуировка. Образцы сравнения и стандартные образцы

Подчеркнем, что для осуществления химического анализа необходимо знание *точного вида* градуировочной функции (т.е., например, не только общей формы описывающего ее алгебраического уравнения, но и конкретных значений его параметров).

Для некоторых методов анализа точный вид градуировочной функции известен из теории. Примером таких методов служит гравиметрия, в котором аналитическим сигналом является масса, а градуировочная функция описывается уравнением (2). Его единственный параметр - молярная масса вещества M , установленная с высокой точностью. Подобные методы, которые не нуждаются в экспериментальном определении градуировочной функции, называют *абсолютными*. Однако абсолютных методов химического анализа очень мало.

Гораздо более распространен случай, когда из теории известен в лучшем случае общий (и при этом зачастую приближенный) вид градуировочной функции, а ее параметры (применительно к данным конкретным условиям анализа) либо заранее неизвестны вообще, либо известны лишь ориентировочно, с точностью, не удовлетворяющей возможностям метода и требованиям к результатам анализа. В таких случаях необходимо устанавливать градуировочную функцию *экспериментально*, эмпирически, как правило, непосредственно перед проведением анализа, поскольку она может сильно зависеть от его условий. Такие методы называют *относительными*, а процедуру экспериментального построения градуировочной функции - *градуировкой*. Поэтому коротко можно сказать, что абсолютные методы - это методы, не требующие градуировки, а относительные - нуждающиеся в ней. А поскольку относительные методы составляют подавляющее большинство, то градуировка - это важнейшая составная часть практически любой методики анализа. Как же ее проводят?

Очевидно, что для осуществления градуировки необходим прежде всего набор образцов с надежно установленным содержанием определяемого компонента. В общем случае такие образцы называют *образцами сравнения* (ОС). Среди ОС следует особо выделить класс, называемый *стандартными образцами* (СО). СО - это специально приготовленный материал, состав которого надежно установлен *и юридически удостоверен*. Последнее означает, что каждый СО имеет официальный документ (пас-

порт, аттестат), выданный уполномоченным органом (системы Госстандарта, отраслевой метрологической службой и т.д.), в котором содержатся данные о его составе (как правило, содержания всех макрокомпонентов и важнейших микрокомпонентов). Во многих определенных законодательством случаях (прежде всего - при официальной аттестации новой методики) применение СО является обязательным.

Величины аналитических сигналов (и, соответственно, конкретный вид градуировочной функции) могут зависеть, и порой сильно, от условий измерения. Поэтому важнейшее требование к процессу градуировки - обеспечение *максимально точного соответствия* условий градуировки и последующего анализа образца. Это означает, в частности, что как градуировку, так и собственно анализ следует выполнять на одном и том же приборе, при одних и тех же значениях инструментальных параметров, а временной интервал между градуировкой и анализом должен быть как можно короче. Кроме того, если на величины аналитических сигналов влияют посторонние компоненты образца (его *матрица*) или его физическое состояние, то ОС, используемые для градуировки, должны как можно больше соответствовать анализируемому образцу с точки зрения этих параметров. Поэтому ОС, а в особенности СО, очень часто имитируют типичные объекты анализа (существуют, например, СО почв, пищевых продуктов, природных вод, рудных концентратов и т.д.). Применяют и специальные приемы градуировки, обеспечивающие максимальную адекватность ее условий условиям анализа.

3. Способ внешних стандартов

Наиболее простой и распространенный способ градуировки - способ *внешних стандартов*. Его часто называют также способом "обычной" градуировки либо способом "градуировочного графика" (правомерность применения последнего термина, однако, вызывает сомнение, поскольку и при других, специальных, способах градуировки градуировочную функцию также часто представляют в графическом виде). В этом способе берут ряд ОС с содержанием определяемого компонента c_1, c_2, \dots, c_n , проводят с ними все необходимые согласно методике аналитические процедуры и измеряют их аналитические сигналы (y_1, y_2, \dots, y_n , соответственно). По полученным парам экспериментальных значений (c_i, y_i) строят зависимость y от c и аппроксимируют ее подходящей алгебраической функцией либо графически (рис. 1). При этом обычно стараются выбирать такие условия анализа, чтобы эта зависимость была *линейной*. Затем анализируют неизвестный образец, измеряют его аналитический сигнал y_x и с использованием полученной

градуировочной функции находят (также алгебраически либо графически) соответствующее ему значение c_x . Например, в случае линейной градуировочной функции, описываемой уравнением $y = kc + b$, неизвестное содержание можно найти как

$$c_x = \frac{y_x - b}{k} . \quad (6)$$

Величина b , представляющая собой значение аналитического сигнала при нулевой концентрации определяемого компонента, называется *фоновым значением* сигнала. Она играет важную роль при оценке предела обнаружения методик (разд. 16).

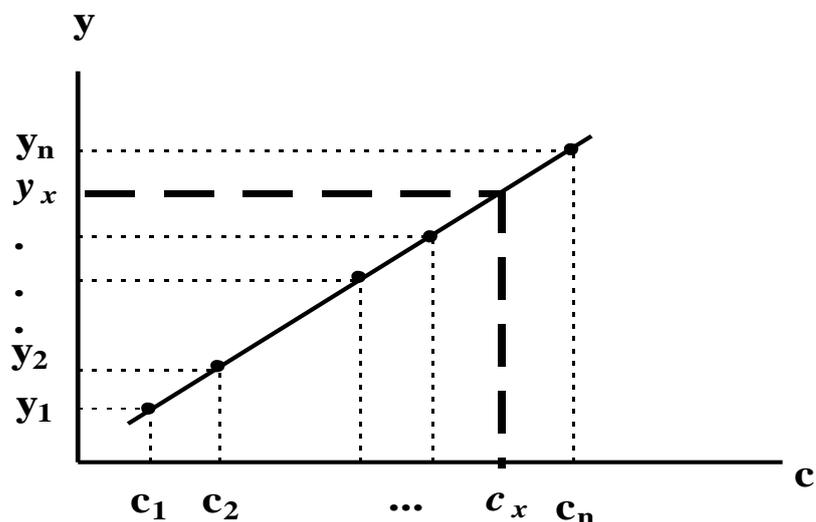


Рис. 1. Градуировка и определение содержания по способу внешних стандартов

Иногда способ внешних стандартов дополнительно упрощают, сокращая число ОС до двух (способ *ограничивающих растворов*) или даже одного (способ *одного стандарта*). В способе ограничивающих растворов линейный (в выбранном концентрационном диапазоне) характер градуировочной функции постулируют заранее (и, при возможности, экспериментально проверяют), а ОС выбирают так, чтобы $c_1 < c_x < c_2$. Легко убедиться, проведя соответствующие математические преобразования, что в этом случае

$$c_x = c_1 + \frac{y_x - y_1}{y_2 - y_1} (c_2 - c_1) . \quad (7)$$

Если c_1 и c_2 достаточно близки к c_x , то способ ограничивающих растворов иногда дает более точные результаты, чем "полный" вариант способа внешних стандартов.

В способе одного стандарта предполагают уже не просто линейный, но прямо пропорциональный вид градуировочной функции $y = kx$ (без свободного члена, фоновый сигнал отсутствует). В этом случае

$$c_x = \frac{y_x}{y_1} c_1 . \quad (8)$$

В любом варианте способа внешних стандартов ОС готовят и применяют отдельно от анализируемого образца (отсюда и название). Поэтому состав и свойства ОС не всегда достаточно точно соответствуют таковым для анализируемой пробы. В некоторых случаях это может привести к значительным погрешностям результатов. В подобных ситуациях следует применять специальные способы градуировки (разд. 14).

4. Погрешности и неопределенности измерений. Точность и ее составляющие

Любой измерительный процесс подвержен влиянию множества факторов, искажающих результат измерения. Отличие результата измерения от истинного значения измеряемой величины называется *погрешностью*. Ввиду того, что любой результат измерения в общем случае содержит погрешность, точное значение измеряемой величины и, соответственно, величина погрешности конкретного результата никогда не могут быть установлены. Однако возможно оценить некоторый *диапазон* значений, в пределах которого может с той или иной степенью достоверности находиться истинное значение, т.е. указать интервал вероятных значений погрешности. Этот диапазон называется *неопределенностью* результата измерения. Например, запись величины массы в виде диапазона неопределенности $1,1411 \pm 0,0002$ г означает, что для результата измерения, равного 1,1411 г, погрешность может (с некоторой вероятностью) составлять от -0,0002 до 0,0002 г, а истинное значение массы находится (с той же вероятностью) в диапазоне от 1,1409 до 1,1413 г. Конкретная же величина погрешности

этого результата, равно как и истинное значение массы объекта, очевидно, неизвестны.

Разграничение понятий "погрешность" (*реальное* отличие данного результата от истинной величины) и "неопределенность" (*возможное* отличие результата от истинной величины), как и сам термин "неопределенность", были введены в химическую метрологию относительно недавно. Ранее и в том, и в другом значении использовали единый термин "погрешность" и по традиции продолжают использовать его до сих пор: термин "неопределенность" в химико-аналитической литературе пока не прижился. Соответственно, и мы будем преимущественно пользоваться привычным термином "погрешность", понимая под ним главным образом меру возможной погрешности, а не ее конкретное значение (которое никогда не может быть установлено).

Оценка погрешности (неопределенности) результатов химического анализа является важнейшей задачей химической метрологии. В суммарную погрешность результата измерения вносят вклад погрешности двух различных типов. Пусть в результате однократного измерения некоторой величины получено значение x^* , отличающееся от истинного значения x^0 (рис. 2, а). Повторим измерение еще несколько раз. Возможные варианты взаимного расположения серии измеренных значений и истинного значения показаны на рис. 2, б и 2, в. В первом случае (рис. 2, б) имеет место *смещение* всей серии данных (и ее среднего) относительно истинного значения. Соответствующая составляющая погрешности называется *систематической погрешностью*. Во втором случае (рис. 2, в) наблюдается *разброс* данных относительно среднего значения из результатов измерения. Такая составляющая погрешности называется *случайной погрешностью*. Разумеется, в реальном случае мы всегда имеем и систематическую, и случайную составляющую. Так, на рис. 2, б наряду со значительным смещением данных мы видим и некоторый их разброс, а на рис 2, в - на фоне большого разброса незначительное смещение среднего относительно истинного. Происхождение систематических и случайных погрешностей связано с различной природой факторов, воздействующих на измерительный процесс. Факторы постоянного характера или мало изменяющиеся от измерения к измерению вызывают систематические погрешности, быстро изменяющиеся факторы - случайные погрешности.

С понятиями систематической и случайной погрешностей тесно связаны два важнейших метрологических понятия - *правильность* и *воспроизводимость* (или, по современной терминологии, *прецизионность*). Правильностью называется качество результатов измерения (или измерительной процедуры в целом), характеризующее малость (близость к нулю)

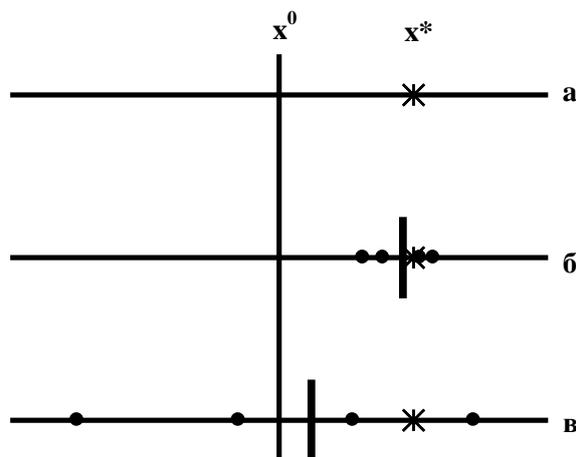


Рис. 2. Иллюстрация понятий систематическая и случайная погрешность. Точки и звездочки - результаты единичных измерений, вертикальные отрезки - средние значения, прочие пояснения даны в тексте.

систематической погрешности, воспроизводимостью (прецизионностью) - качество, характеризующее малость случайной погрешности. Иными словами, правильность результатов - это их несмещенность, а воспроизводимость - их стабильность. Обобщающее понятие, характеризующее малость *любой* составляющей неопределенности, как систематической, так и случайной, - называется *точностью*. Мы назовем результаты точными только в том случае, если для них мала как систематическая, так и случайная погрешность. Таким образом, правильность и воспроизводимость - это две составляющие точности, называемые поэтому *точностными характеристиками*.

В химической метрологии традиционно принято оценивать точностные характеристики по отдельности. Рассмотрим основные способы количественной оценки воспроизводимости и правильности результатов химического анализа.

5. Случайная погрешность: численные характеристики воспроизводимости

Воспроизводимость характеризует степень рассеяния данных относительно среднего значения. Поэтому для оценки воспроизводимости необходимо предварительно вычислить среднее \bar{x} из серии результатов повторных (параллельных) измерений x_1, x_2, \dots, x_n :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} . \quad (9)$$

Отметим, что в обрабатываемой серии должны отсутствовать *промахи* - отдельные значения, резко отличающиеся от остальных и, как правило, полученные в условиях грубого нарушения измерительной процедуры (методики анализа). Поэтому прежде всего (еще до вычисления среднего) следует с помощью специальных статистических тестов (разд.13) и, если возможно, путем детального изучения условий эксперимента проверить серию данных на наличие промахов и, при обнаружении таковых, исключить их из рассмотрения.

В качестве меры разброса данных относительно среднего чаще всего используют *дисперсию*

$$V(x) = s^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (10)$$

и производные от нее величины - (абсолютное) *стандартное отклонение*

$$s(x) = \sqrt{V(x)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (11)$$

и *относительное стандартное отклонение*

$$s_r(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}} . \quad (12)$$

По смыслу дисперсия - это усредненная величина квадрата отклонения результата измерения от своего среднего значения. Несмотря на то, что числитель выражения (10) содержит n слагаемых, знаменатель равен $n-1$. Причина состоит в том, что среди n слагаемых числителя только $n-1$ независимых (поскольку по $n-1$ значениям x_i и среднему \bar{x} всегда возможно вычислить недостающее n -е слагаемое). Величина знаменателя в выражении (10) обозначается f (или ν) и называется *числом степеней свободы*

дисперсии $s^2(x)$. Оно играет очень важную роль при статистической проверке различных гипотез (разд. 10-12).

В химическом анализе для характеристики воспроизводимости обычно используют не дисперсию, а абсолютное или, чаще всего, относительное стандартное отклонение. Это объясняется соображениями практического удобства. Размерности $s(x)$ и x совпадают, поэтому абсолютное стандартное отклонение можно непосредственно сопоставлять с результатом анализа. Величина же $s_r(x)$ - безразмерная и потому наиболее наглядная. С помощью относительных стандартных отклонений можно сравнивать между собой воспроизводимости не только конкретных данных, но и различных методик и даже методов в целом.

Среди всех существующих методов химического анализа наилучшие воспроизводимости (т.е. наименьшие s_r) характерны прежде всего для "классических" химических методов анализа - титриметрии и, особенно, гравиметрии. В оптимальных условиях типичные величины s_r для них составляют порядка $n \cdot 10^{-3}$ (десятые доли процента). Среди инструментальных методов такой же (а в ряде методик - и более высокой) воспроизводимостью обладает кулонометрия, особенно в прямом варианте (до $n \cdot 10^{-4}$). Большинство прочих инструментальных методов характеризуются величинами s_r от 0.005 до 0.10. Методы с еще более низкой воспроизводимостью относятся к полуколичественным. Несмотря на невысокую точность, они часто обладают другими достоинствами: исключительной простотой, экспрессностью, экономичностью (тест-методы). Они бывают очень полезны, например, для быстрой оценки состояния окружающей среды.

Подчеркнем, что любые величины s_r , приводимые для методик (тем более методов) в целом, являются лишь ориентировочными и обычно относятся лишь к *оптимальным* условиям их выполнения. В иных условиях, особенно при понижении содержания определяемого компонента (разд. 16), эти величины могут быть значительно (на порядок и более) выше.

Воспроизводимость (прецизионность) и, шире, любая неопределенность результатов анализа, выраженная в форме стандартного отклонения, абсолютного или относительного, называется *стандартной неопределенностью* (абсолютной или относительной соответственно).

6. Условия анализа и воспроизводимость результатов

Как отмечено выше, случайные погрешности вызваны действием различных (обычно очень многих) факторов, часто неизвестной природы, быстро и непредсказуемо изменяющихся во времени. Поэтому решающую роль в улучшении воспроизводимости результатов анализа играет строгий

контроль условий эксперимента. Очевидно, что при выполнении серии анализов одного и того же образца в одной и той же лаборатории и на одном и том же приборе воспроизводимость будет выше, чем при работе с тем же образцом в разных лабораториях, на разных приборах. Поэтому любые численные характеристики воспроизводимости, вообще говоря, имеют смысл только тогда, когда указано, *к каким условиям анализа они относятся*.

Принято различать три основных типа таких условий, различающихся по степени строгости их контроля.

1. Работа в максимально строго контролируемых условиях. Это означает выполнение серии анализов в одной и той же лаборатории, на одной и той же аппаратуре, одним и тем же человеком и, что немаловажно, в течение как можно более короткого промежутка времени (максимум в течение одного дня). Воспроизводимость, рассчитанная применительно к таким условиям, носит специальное название *сходимость* или *повторяемость*.

2. Выполнение серии анализов в одной лаборатории, на одном оборудовании, но, возможно, разными операторами и в разные дни. В этом случае воспроизводимость называется *внутрилабораторной* (по современной терминологии – *промежуточной прецизионностью*). Внутрилабораторная воспроизводимость ниже, чем сходимость (соответствующее значение s_r выше).

3. Выполнение серии анализов в разных лабораториях, на разном оборудовании, разными людьми и в разное время. Иными словами, это – варьирование условий выполнения методики в максимально широких пределах. Соответствующая воспроизводимость называется *межлабораторной* (по современной терминологии – просто *воспроизводимостью*). Если методику предполагается применять повсеместно, то очевидно, что именно межлабораторная воспроизводимость (а не внутрилабораторная и уж тем более не сходимость!) является реальной характеристикой возможного разброса результатов анализа. Поэтому для всех официально рекомендуемых или предписываемых (аттестуемых, стандартизуемых) методик обязательно проводится межлабораторное исследование – испытание методики в различных лабораториях и оценка ее межлабораторной воспроизводимости.

В силу большого практического значения межлабораторной воспроизводимости в современных нормативных документах именно этот вид воспроизводимости именуется просто *воспроизводимостью* (без какого-либо дополнительного определения). Что же касается термина "воспроизводимость" в широком смысле слова (т.е. характеристики случайной по-

грешности результатов безотносительно к условиям, в которых они получены), то во избежание путаницы сейчас рекомендуется в этом случае использовать упомянутый выше синоним "прецизионность". Однако термин "воспроизводимость" в обобщенном его значении глубоко укоренился в научном обиходе, а из контекста обычно бывает понятно, о какой воспроизводимости идет речь – о воспроизводимости "вообще" или конкретно о межлабораторной. Поэтому в данном пособии мы будем продолжать использовать термин "воспроизводимость" в широком смысле слова (как и делали до сих пор).

7. Случайная погрешность: интервальная оценка

Вклад случайной погрешности в общую неопределенность результата измерения можно оценить с помощью методов теории вероятностей и математической статистики.

Ввиду наличия случайной погрешности одна и та же величина x при каждом последующем измерении приобретает новое, непрогнозируемое значение. Такие величины называют *случайными*. Случайными величинами являются не только отдельные результаты измерений x_i , но и средние \bar{x} (а также дисперсии $s^2(x)$ и все производные от них величины). Поэтому \bar{x} может служить лишь *приближенной* оценкой результата измерения. В то же время, используя величины \bar{x} и $s(x)$, возможно оценить *диапазон* значений, в котором с заданной вероятностью P может находиться результат. Эта вероятность P называется *доверительной вероятностью*, а соответствующий ей интервал значений - *доверительным интервалом* или *интервалом охвата*. Полуширина этого интервала U называется *расширенной неопределенностью*. Расширенная неопределенность величины x пропорциональна ее стандартному отклонению (стандартной неопределенности):

$$U(x) = ks(x) \quad (13)$$

Соответственно, диапазон значений величины x можно записать как

$$x \pm U(x) = x \pm ks(x) \quad (14)$$

Коэффициент пропорциональности в формулах (13) и (14) называется *коэффициентом охвата*. Его значение зависит от выбранной доверительной вероятности P (чем оно ближе к 1, тем коэффициент охвата больше), а также от вида *закона распределения* случайной величины x .

Закон распределения случайной величины - одно из фундаментальных понятий теории вероятностей. Он характеризует относительную долю (частоту, вероятность появления) тех или иных значений случайной величины при ее многократном воспроизведении. Математическим выражением закона распределения случайной величины служит ее *функция распределения* (функция плотности вероятности) $p(x)$. Например, функция распределения, изображенная на рис. 3, означает, что для соответствующей ей случайной величины x наиболее часто встречаются значения вблизи $x=10$, а большие и меньшие значения встречаются тем реже, чем дальше они отстоят от 10.

В качестве примера не случайно приведена колоколообразная, симметричная функция распределения. Именно такой ее вид наиболее характерен для результатов химического анализа. В большинстве случаев закон распределения результатов химического анализа можно удовлетворительно аппроксимировать так называемой *функцией нормального (или гауссова) распределения*:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} . \quad (15)$$

Параметр μ этой функции характеризует положение максимума кривой, т.е. собственно *значение* результата анализа, а параметр σ - ширину "колокола", т.е. *воспроизводимость* результатов. Можно показать, что среднее \bar{x} является приближенным значением μ , а стандартное отклонение $s(x)$ - приближенным значением σ . Естественно, эти приближения тем точнее, чем больше объем экспериментальных данных, из которых они рассчитаны, т.е. чем больше число параллельных измерений n и, соответственно, число степеней свободы f .

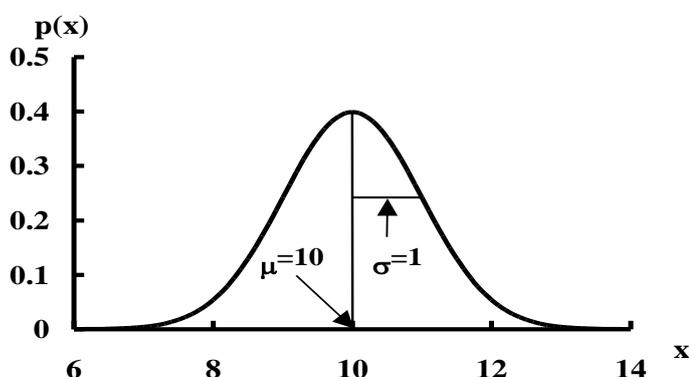


Рис. 3. Функция нормального распределения случайной величины x с параметрами $\mu=10$ и $\sigma=1$.

Применительно к нормальному закону распределения значения коэффициентов охвата были впервые рассчитаны английским математиком У.Госсетом, подписывавшим свои труды псевдонимом Стьюдент, и потому называются *коэффициентами Стьюдента*. Коэффициенты Стьюдента имеют специальное обозначение t . Таким образом, в предположении подчинения случайной величины x нормальному закону распределения формула для расчета ее доверительного интервала принимает вид

$$x \pm t(P, f)s(x) . \quad (16)$$

(ср. с общей формулой (14)). Коэффициенты Стьюдента зависят от двух параметров: доверительной вероятности P и числа степеней свободы f , соответствующего стандартному отклонению $s(x)$.

Причина зависимости t от P очевидна: чем выше доверительная вероятность, тем шире должен быть доверительный интервал с тем, чтобы можно было гарантировать попадание в него значения величины x . Поэтому с ростом P значения t возрастают. Зависимость t от f объясняется следующим образом. Поскольку $s(x)$ - величина случайная, то в силу случайных причин ее значение может оказаться заниженным. В этом случае и доверительный интервал окажется более узким, и попадание в него значения величины x уже не может быть гарантировано с заданной доверительной вероятностью. Чтобы "подстраховаться" от подобных неприятностей, следует расширить доверительный интервал, увеличить значение t , причем тем больше, чем менее надежно известно значение s , т.е. чем меньше число его степеней свободы. Поэтому с уменьшением f величины t возрастают.

Коэффициенты Стьюдента для различных значений P и f приведены в табл. 1 (приложение). Полезно проанализировать ее и обратить внимание на отмеченные закономерности в изменении величин t в зависимости от P и f .

Если единичные значения x имеют нормальное распределение, то и среднее \bar{x} тоже имеет нормальное распределение. Поэтому формулу Стьюдента для расчета доверительного интервала можно записать и для среднего:

$$\bar{x} \pm t(P, f)s(\bar{x}) . \quad (17)$$

Величина $s(\bar{x})$ меньше, чем $s(x)$ (среднее точнее единичного). Можно показать (разд. 15), что для серии из n значений $s(\bar{x}) = s(x) / \sqrt{n}$. Поэтому до-

верительный интервал для величины, рассчитанной из серии n параллельных измерений, можно записать как

$$\bar{x} \pm \frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}}, \quad (18)$$

где $f=n-1$, а величины \bar{x} и $s(x)$ рассчитывают по формулам (9) и (11).

Пример 1. Для серии значений объемов титранта, равных 9.22, 9.26, 9.24 и 9.27 мл, рассчитать среднее и доверительный интервал среднего при $P=0.95$.

Решение. Среднее значение равно $\bar{x} = \frac{9.22 + 9.26 + 9.24 + 9.27}{4} = 9.248$ мл.

Стандартное отклонение равно

$$s(x) = \sqrt{\frac{(9.22 - 9.248)^2 + (9.26 - 9.248)^2 + (9.24 - 9.248)^2 + (9.27 - 9.248)^2}{4 - 1}} =$$

$$0.0222 \text{ мл. Табличное значение коэффициента Стьюдента } t(P=0.95, f=3)=3.18. \text{ Доверительный интервал составляет } 9.248 \pm \frac{3.18 \cdot 0.0222}{\sqrt{4}} =$$

$9.248 \pm 0.035 = 9.25 \pm 0.04$ мл (полученный результат округляем так, чтобы полуширина доверительного интервала содержала только *одну* значащую цифру).

При расчете доверительного интервала встает вопрос о выборе доверительной вероятности P . При слишком малых значениях P выводы становятся недостаточно надежными. Слишком большие (близкие к 1) значения брать тоже нецелесообразно, так как в этом случае доверительные интервалы оказываются слишком широкими, малоинформативными. Для большинства химико-аналитических задач оптимальным значением P является 0.95. Именно эту величину доверительной вероятности (за исключением специально оговоренных случаев) мы и будем использовать в дальнейшем.

Если закон распределения данных отличается от нормального, то для расчета доверительного интервала (расширенной неопределенности) вместо коэффициентов Стьюдента следует использовать другие значения коэффициентов охвата, рассчитанные для соответствующего распределения. На практике закон распределения результатов анализа часто бывает вообще неизвестен. В таких случаях для расчета расширенной неопределенности (формула (14)) коэффициент охвата выбирают произвольным (обычно равным 2-3), оговаривая его конкретное значение. Естественно, какой-либо

определенной доверительной вероятности такой интервал соответствовать уже не может.

Подчеркнем еще раз, что величина доверительного интервала, рассчитанная из серии параллельных результатов измерений, сама по себе позволяет охарактеризовать лишь *случайную* составляющую погрешности. Оценка систематической составляющей представляет собой самостоятельную задачу.

8. Систематическая погрешность: общие подходы к оценке

Оценка правильности результатов анализа - проблема значительно более трудная, чем оценка воспроизводимости. Как видно из предыдущих разделов, для оценки воспроизводимости достаточно иметь только серию параллельных результатов измерения. Для оценки же правильности необходимо сравнение результата измерения с истинным значением. Строго говоря, такое значение никогда не может быть известно. Однако для практических целей можно вместо истинного использовать любое значение, систематическая погрешность которого пренебрежимо мала. Если при этом и случайная погрешность также пренебрежимо мала, то такое значение можно считать точной величиной (константой) и постулировать в качестве истинного. Величина, принимаемая за истинное значение, называется *действительной величиной* и обозначается *a*.

Важнейшие способы получения информации о действительном (или, по крайней мере, не содержащем систематической погрешности) значении содержания определяемого компонента в анализируемом образце состоят в следующем.

1. Данные независимого анализа. Образец анализируют повторно, используя другую методику анализа, о которой известно (из опыта практического применения), что она не содержит систематической погрешности. При этом важно, чтобы такая методика была действительно независима от проверяемой, т.е. чтобы она по возможности принадлежала к другому методу и не содержала общих операций пробоподготовки. Еще лучше, если такой сравнительный анализ проводят в другой лаборатории, особенно официально аккредитованной.

2. Способ "введено - найдено". В этом случае аналитик сам готовит для анализа образец с известным содержанием определяемого компонента. Полученный результат ("найдено") сравнивают с заданным содержанием ("введено").

3. Использование стандартных образцов. В качестве объекта анализа выбирают подходящий СО, а данные о содержании определяемого компонента берут из паспорта СО.

После получения тем или иным способом независимых данных о содержании определяемого компонента их необходимо сравнить с результатами, полученными с помощью проверяемой методики. Эта задача тоже далеко не так проста и требует отдельного рассмотрения.

9. Сравнение результатов анализов. Значимое и незначимое различие случайных величин

Вспомним еще раз, что любой результат измерения (в том числе среднее значение) представляет собой, вообще говоря, случайную величину. Поэтому численное различие двух результатов может быть вызвано случайными причинами и вовсе не свидетельствовать о том, что эти результаты действительно разные. Так, если результаты титрования двух аликвот равны, к примеру, 9.22 и 9.26 мл, то из этого нельзя заключить, что они имеют разный состав, поскольку случайная погрешность измерения объемов титранта как раз и составляет несколько сотых миллилитра (см. пример 1 из разд. 7).

Подобное различие случайных величин, которое (при некоторой доверительной вероятности) может быть обусловлено только случайными причинами, в математической статистике называется *незначимым*. Очевидно, что если две величины различаются незначимо, то их можно рассматривать как два приближенных значения одного и того же, общего результата измерения. Напротив, *значимое*, т.е. превышающее уровень случайных погрешностей, различие свидетельствует о том, что соответствующие величины представляют собой два действительно разных результата. Естественно, различие можно считать значимым только тогда, когда оно достаточно велико. Граница, отделяющая значимые различия от незначимых, называется *критической величиной*. Ее можно рассчитать с помощью методов теории вероятностей.

Таким образом, задача сравнения результатов химического анализа состоит в том, чтобы выяснить, *является ли различие между ними значимым*. Сравнить данные химического состава (и, шире, - любые экспериментальные данные) по обычным арифметическим правилам недопустимо! Вместо этого следует применять специальные приемы, называемые *статистическими тестами* или *критериями проверки статистических гипотез*. С некоторыми простейшими и в то же время наиболее важными для химика-аналитика статистическими тестами мы сейчас познакомимся.

10. Сравнение среднего и константы: простой тест Стьюдента

Вернемся к задаче проверки правильности результата химического анализа путем сравнения его с независимыми данными. Проверяемый результат, являясь средним из нескольких параллельных определений, представляет собой случайную величину \bar{x} . Результат же, используемый для сравнения, в ряде случаев можно считать точной (действительной) величиной a , т.е. константой. Это может быть тогда, когда случайная погрешность результата, используемого для сравнения, намного меньше, чем проверяемого, т.е. пренебрежимо мала. Например, в способе "введено-найденно" введенное содержание определяемого компонента обычно известно значительно точнее, чем найденное. Аналогично, при использовании СО паспортное значение содержания также можно считать точной величиной. Наконец, и при анализе образца независимым методом содержание компонента может быть определено с точностью, намного превышающей точность проверяемой методики, например, при проверке атомно-эмиссионной методики с помощью гравиметрической (о типичных величинах случайной погрешности различных методов см. разд. 5). Во всех этих случаях задача сравнения данных с математической точки зрения сводится к проверке *значимости* отличия случайной величины \bar{x} от константы a .

Для решения этой задачи можно использовать уже известный нам подход, описанный выше (разд. 7) и основанный на интервальной оценке неопределенности величины \bar{x} . Доверительный интервал для среднего, рассчитанный по формуле Стьюдента (16), характеризует неопределенность значения \bar{x} , обусловленную его случайной погрешностью. Поэтому если величина a входит в этот доверительный интервал, утверждать, что различие между \bar{x} и a значимо, нет оснований. Если же величина a в этот интервал не входит, различие между \bar{x} и a следует считать значимым. Таким образом, полуширина доверительного интервала, равная $\frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}}$, является критической величиной для разности $|\bar{x} - a|$: различие является значимым, если

$$|\bar{x} - a| > \frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}}. \quad (19)$$

Для проверки значимости различия между средним и константой вместо вычисления доверительного интервала можно поступить следующим образом. Легко видеть, что выражение (19) эквивалентно выражению

$$\frac{|\bar{x} - a|}{s(x)} \sqrt{n} > t(P, f). \quad (20)$$

Величина, стоящая в левой части выражения (20), характеризует степень различия между \bar{x} и a с учетом случайной погрешности $s(x)$. Она называется *тестовой статистикой* (и в общем случае обозначается в дальнейшем как ξ) для сравниваемых значений. Коэффициент Стьюдента, стоящий в правой части выражения (20), в этом случае непосредственно является критической величиной. Поэтому для проверки значимости различия между \bar{x} и a можно вычислить соответствующую тестовую статистику и сравнить ее с критическим значением, в данном случае табличным значением коэффициента Стьюдента. Если тестовая статистика превосходит критическое значение, различие между сравниваемыми величинами следует признать значимым.

Описанный способ сравнения случайных величин - вычисление тестовой статистики и сравнение ее с табличным критическим значением - является весьма общим. На таком принципе основано множество *статистических тестов* (или *критериев*) - процедур, призванных установить значимость различия между теми или иными случайными величинами. Тест, представленный формулой (20) и предназначенный для сравнения среднего значения и константы, называется *простым тестом Стьюдента*. В химическом анализе его следует применять всегда, когда возникает задача сравнения результатов анализа с каким-либо значением, которое можно считать точной величиной.

Пример 2. При определении никеля в стандартном образце сплава получена серия значений (% масс.) 12.11, 12.44, 12.32, 12.28, 12.42. Содержание никеля согласно паспорту образца - 12.38%. Содержит ли использованная методика систематическую погрешность?

Решение. Паспортное содержание никеля считаем действительным (точным) значением и применяем простой тест Стьюдента. Имеем:

$$\bar{x} = 12.314, \quad s(x) = 0.132, \quad n = 5, \quad f = 4, \quad a = 12.38.$$

$$\xi = \frac{|\bar{x} - a|}{s(x)} \sqrt{n} = \frac{|12.314 - 12.38|}{0.132} \sqrt{5} = 1.12 < t(P=0.95, f=4) = 2.78.$$

Отличие результата анализа от действительного значения незначимо, методика не содержит систематической погрешности.

К этому выводу можно прийти и путем непосредственного расчета доверительного интервала среднего значения результатов анализа (формула (16)):

$$\bar{x} \pm \frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}} = 12.314 \pm \frac{2.78 \cdot 0.132}{\sqrt{5}} = 12.314 \pm 0.164.$$

Паспортное содержание никеля попадает в доверительный интервал.

11. Сравнение двух средних. Модифицированный и приближенный простой тест Стьюдента

При интерпретации результатов химического анализа возникают и более сложные задачи. Предположим, необходимо сравнить два результата анализа одного и того же образца, полученные разными методами, и при этом оба результата содержат сравнимые между собой случайные погрешности. В этом случае уже нельзя ни один из результатов считать точной величиной и, соответственно, применять простой тест Стьюдента. Математически задача сводится в этом случае к установлению значимости различия между двумя средними значениями \bar{x}_1 и \bar{x}_2 .

Для решения этой задачи используют *модифицированный тест Стьюдента*. Его применяют тогда, когда дисперсии соответствующих величин $s_1^2 = s^2(x_1)$ и $s_2^2 = s^2(x_2)$ различаются незначимо (что, в свою очередь, необходимо предварительно проверить с помощью еще одного статистического теста - теста Фишера, см. следующий раздел).

Для модифицированного теста Стьюдента тестовая статистика вычисляется как

$$\xi = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}(x)} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (21)$$

Как видим, по способу вычисления она весьма похожа на тестовую статистику простого теста Стьюдента (см. формулу (20)). В выражении (21) n_1 и n_2 - числа параллельных значений, из которых рассчитаны величины \bar{x}_1 и

\bar{x}_2 , соответственно, а $\bar{s}(x)$ - *среднее стандартное отклонение*, вычисляемое как

$$\bar{s}(x) = \sqrt{\bar{s}^2(x)} = \sqrt{\frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}}. \quad (22)$$

Величины f_1 и f_2 - числа степеней свободы соответствующих дисперсий, равные n_1-1 и n_2-1 . Критическим значением служит коэффициент Стьюдента $t(P, f)$ для выбранной доверительной вероятности P (обычно 0.95) и числа степеней свободы

$$f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2. \quad (23)$$

Таким образом, значимое различие между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 имеет место тогда, когда

$$\frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}(x)} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} > t(P, f = n_1 + n_2 - 2). \quad (24)$$

Если дисперсии s_1^2 и s_2^2 различаются значимо, то точного статистического теста сравнения средних не существует. В этом случае обычно применяют простой тест Стьюдента в приближенном варианте, пренебрегая меньшей по величине дисперсией, т.е. полагая ее равной нулю, и считая соответствующее среднее точной величиной. Например, если s_1^2 и s_2^2 различаются значимо и при этом $s_2^2 < s_1^2$, то можно положить $s_2^2 = 0$, $\bar{x}_2 = a$ и использовать формулу (20).

12. Сравнение воспроизводимостей двух серий данных. Тест Фишера

При сравнении двух средних для выбора между модифицированным и приближенным простым тестом Стьюдента необходимо предварительно установить, есть ли значимое различие между величинами s_1^2 и s_2^2 , т.е. воспроизводимостями обеих серий данных. Разумеется, задача сравнения воспроизводимостей имеет и вполне самостоятельное значение.

Как и средние \bar{x} , дисперсии s^2 тоже представляют собой случайные величины. Поэтому сравнивать их тоже нужно с использованием соответ-

ствующих статистических тестов. Тест для сравнения двух дисперсий был предложен британским ученым Р. Фишером и носит его имя.

В тесте Фишера тестовой статистикой служит отношение большей дисперсии к меньшей:

$$\xi = \frac{s_1^2}{s_2^2}. \quad (25)$$

Подчеркнем, что необходимо, чтобы $s_1^2 \geq s_2^2$ и, соответственно, $\xi \geq 1$, в противном случае индексы следует поменять местами. Критическим значением служит специальный коэффициент Фишера $F(P, f_1, f_2)$, зависящий от трех параметров - доверительной вероятности P и чисел степеней свободы f_1 и f_2 дисперсий s_1^2 и s_2^2 , соответственно. Значения коэффициентов Фишера для стандартной доверительной вероятности $P=0.95$ приведены в табл. 2 (приложение). Следует обратить внимание, что $F(f_1, f_2) \neq F(f_2, f_1)$, поэтому при пользовании этой таблицей надо быть очень внимательными.

Если отношение дисперсий (25) меньше, чем соответствующее значение $F(P, f_1, f_2)$, это означает, что различие между s_1^2 и s_2^2 незначимо - воспроизводимость обеих серий одинакова, или, как говорят, "дисперсии однородны". В этом случае можно вычислить среднюю дисперсию \bar{s}^2 и соответствующее стандартное отклонение \bar{s} по формуле (22) и пользоваться ими как общими характеристиками воспроизводимости обеих серий. Число степеней свободы этой дисперсии равно $f_1 + f_2$. Если же дисперсии неоднородны, вычисление средней дисперсии, очевидно, лишено смысла.

Еще раз обратим внимание, что тест Фишера предназначен для сравнения *только воспроизводимостей* результатов (т.е. дисперсий), но *никак не самих результатов* (т.е. средних). Делать какие-либо выводы о различии средних значений, наличии в той или иной серии данных систематической погрешности, различиях в составе образцов и т.д. на основании теста Фишера недопустимо. Для сравнения средних значений после теста Фишера следует применять тест Стьюдента (в той или иной его разновидности).

Пример 3. Примесь тиофена в бензоле (% масс.) определяли спектрофотометрическим (1) и хроматографическим (2) методами. Получили следующие серии данных:

(1) 0.12 0.19 0.16 0.14;

(2) 0.18 0.32 0.24 0.25 0.28.

Известно, что хроматографическая методика не содержит систематической погрешности. Содержит ли систематическую погрешность спектрофотометрическая методика?

Решение. Вычислим средние и дисперсии для обеих серий:

$$(1) \bar{x}_1 = 0.153, s_1^2 = 8.91 \cdot 10^{-4}, n_1=4, f_1=3;$$

$$(2) \bar{x}_2 = 0.254, s_2^2 = 2.68 \cdot 10^{-3}, n_2=5, f_2=4.$$

Сравним воспроизводимости серий по тесту Фишера:

$$\xi = s_2^2 / s_1^2 = 3.0 \text{ (делим большую дисперсию на меньшую!)}$$

Критическое значение $F(0.95, 4, 3) = 9.1$ (не $F(0.95, 3, 4) = 6.6!$)

Получаем $\xi < F$, воспроизводимости данных одинаковы. Поэтому вычисляем среднее стандартное отклонение и применяем точный вариант теста Стьюдента:

$$\bar{s}(x) = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.91 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 2.68 \cdot 10^{-3}}{3 + 4}} = 0.0437;$$

$$\xi = \frac{0.254 - 0.153}{0.0437} \sqrt{\frac{4 \cdot 5}{4 + 5}} = 3.27 \quad t(P=0.95, f=7) = 2.37.$$

Видно, что $\xi > t$, средние различаются значимо, спектрофотометрическая методика содержит систематическую погрешность (отрицательную).

Пример 4. В образце сплава определили медь спектрографическим атомно-эмиссионным (1) и титриметрическим (2) методами. Получены следующие результаты (% масс.).

$$(1) \quad 12.1 \quad 14.1 \quad 13.6 \quad 14.8;$$

$$(2) \quad 13.40 \quad 13.75 \quad 13.65 \quad 13.58 \quad 13.60 \quad 13.45.$$

Известно, что титриметрическая методика не содержит систематической погрешности. Содержит ли систематическую погрешность атомно-эмиссионная методика?

Решение. Вычислим средние и дисперсии для обеих серий:

$$(1) \bar{x}_1 = 13.65, s_1^2 = 1.31, n_1=4, f_1=3;$$

$$(2) \bar{x}_2 = 13.57, s_2^2 = 1.66 \cdot 10^{-2}, n_2=6, f_2=5.$$

Сравним воспроизводимости данных по тесту Фишера:

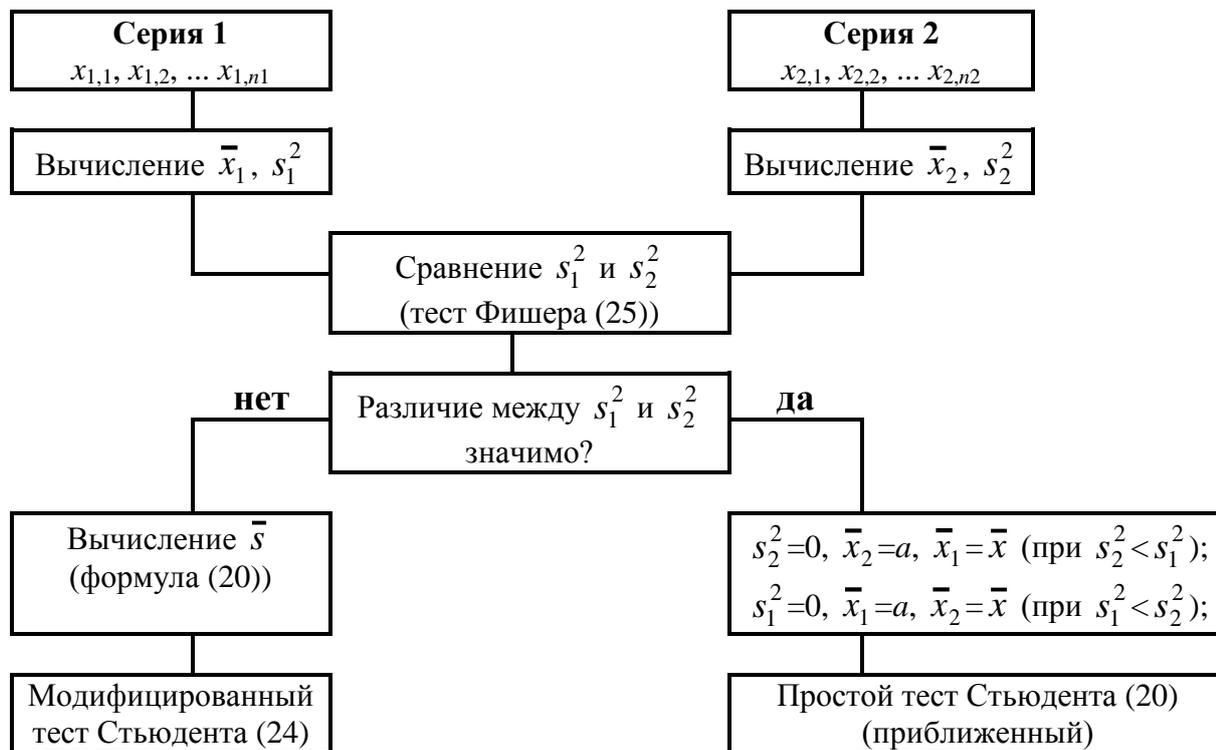
$$\xi = s_1^2 / s_2^2 = 78.8$$

Критическое значение $F(0.95, 3, 5) = 5.4$, $\xi > F$, воспроизводимости данных значимо различаются. Для сравнения средних значений положим $s_2^2 = 0$, $\bar{x}_2 = a$ (т.е. будем считать ее точной величиной по сравнению с существенно менее точной величиной \bar{x}_1) и применим простой тест Стьюдента (формула (20)):

$$\xi = \frac{13.65 - 13.57}{\sqrt{1.31}} \sqrt{4} = 0.14 < t(P=0.95, f=3)=3.18.$$

Следовательно, различие между средними незначимо и систематическая погрешность атомно-эмиссионной методики отсутствует.

Таким образом, общую схему сравнения двух серий данных с целью выявления значимого различия между их средними можно представить следующим образом:



13. Выявление промахов. Тест Граббса и Q-тест

В обрабатываемой серии данных должны отсутствовать промахи (разд. 5). Поэтому прежде, чем проводить любую обработку данных (начиная с вычисления среднего), следует выяснить, содержит ли она промахи, и если да, то исключить их из рассмотрения.

Наиболее распространенным (и официально закрепленным во многих нормативных документах) тестом выявления промахов является *тест Граббса*. Он существует в нескольких вариантах, самый простой из которых состоит в следующем. Кандидатом в промахи считается одно из крайних значений серии, максимальное x_{max} или минимальное x_{min} , - то, которое дальше отстоит от среднего \bar{x} , т.е. то, для которого больше разность $x_{max} - \bar{x}$ или $\bar{x} - x_{min}$. Тестовой статистикой служит величина отношения этой разности к стандартному отклонению серии

$$\xi = \frac{x_{max} - \bar{x}}{s(x)} \quad \text{или} \quad \xi = \frac{\bar{x} - x_{min}}{s(x)} \quad (26)$$

соответственно. В формуле (26) расчет величин \bar{x} и $s(x)$ проводят для всей исходной серии, включая возможные промахи. Полученную величину ξ сравнивают с критическим значением - коэффициентом Граббса $GR(P, n)$, зависящем от доверительной вероятности P и размера серии n (табл. 3, приложение). Если $\xi > GR$, соответствующее значение считают промахом и отбрасывают. К оставшейся серии тест Граббса можно применить повторно, так как промах в серии может быть не один.

Еще один статистический тест, применяемый для выявления единичного промаха - так называемый Q -тест или *тест Диксона*. При его использовании серию данных упорядочивают по возрастанию: $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n$. В качестве возможного промаха также рассматривают одно из крайних значений x_1 (x_{min}) или x_n (x_{max}), но в этом случае то, которое дальше отстоит не от среднего, а от соседнего значения, т.е. для которого больше разность $x_2 - x_1$ либо, соответственно, $x_n - x_{n-1}$. Обозначим эту разность как W_1 . Размах всей серии, т.е. разность между максимальным и минимальным значением $x_n - x_1$, обозначим W_0 . Тестовой статистикой является отношение

$$\xi = \frac{W_1}{W_0} . \quad (27)$$

Эта величина заключена в пределах от 0 до 1. Чем дальше отстоит "подозрительное" значение от основной массы данных, тем выше вероятность того, что это промах - и тем больше, в свою очередь, величина ξ . Критической величиной служит табличное значение Q -коэффициента $Q(P, n)$ (табл. 4, приложение), зависящее от доверительной вероятности и общего числа данных в серии. Если тестовая статистика превышает критическую вели-

чину ($\xi > Q$), соответствующее значение считают промахом и из серии данных исключают. Повторно применять Q -тест к оставшейся серии данных не рекомендуется.

При применении Q -теста вместо стандартной доверительной вероятности, равной 0.95, обычно используют значение $P=0.90$. Наиболее достоверные результаты получаются при $n=5-7$. Для серий большего или меньшего размера Q -тест недостаточно надежен.

Пример 5. При спектрофотометрическом анализе раствора органического красителя получены значения оптической плотности, равные 0.376, 0.398, 0.371, 0.366, 0.372 и 0.379. Содержит ли эта серия промахи? Чему равно среднее значение оптической плотности? Охарактеризуйте воспроизводимость измерения оптической плотности данного раствора.

Решение. а) Применим тест Граббса. По формулам (9) и (11) рассчитаем значения

$$\bar{x} = 0,377 \quad \text{и} \quad s(x) = 0,0112.$$

Значение x_{min} равно 0,366, разность $\bar{x} - x_{min} = 0,011$, а $x_{max}=0,398$, $x_{max} - \bar{x} = 0,021$, поэтому кандидат в промахи - 0,398. Тестовая статистика $\xi = 0,021/0,0112 = 1,87$. Критическое значение $GR(P= 0,95, n = 6) = 1,89$. Поэтому с точки зрения критерия Граббса значение 0,398 не является промахом.

б) Применим Q -критерий. Расположим полученные результаты в порядке возрастания:

0.366 0.371 0.372 0.376 0.379 0.398

Разность 0.371-0.366 равна 0.005, а 0.398-0.379 – 0.019, поэтому кандидат в промахи - значение 0.398, а $W_1=0.019$. Размах выборки $W_0=0.398-0.366=0.032$. Тестовая статистика равна $\xi = 0.019/0.032 = 0.59$. Критическая величина $Q(P=0.90, n=6)$ равна 0.56. Таким образом, $\xi > Q$, значение 0.398 с точки зрения Q -критерия - промах и его следует исключить.

Приведенный пример показывает, что статистические тесты, будучи по своей сути вероятностными, не всегда дают однозначные результаты. В таких случаях следует провести дополнительные эксперименты, а при невозможности это сделать - руководствоваться здравым смыслом. В данном случае, очевидно, подозрительное значение лучше исключить. Тогда среднее значение оптической плотности составит

$$\bar{x} = \frac{0.366 + 0.371 + 0.372 + 0.376 + 0.379}{5} = 0.373,$$

а его стандартное отклонение - $s(x) = 0.005$. Воспроизводимость охарактеризуем относительным стандартным отклонением (разд. 5) $s_r(x) = s(x)/\bar{x} = 0.005/0.373 = 0.013$. Обработка серии данных вместе с промахом привела бы к искажению значений \bar{x} и особенно $s(x)$ (ср. с соответствующими величинами, рассчитанными выше для исходной серии при использовании теста Граббса).

14. Специальные приемы проверки и повышения правильности

Помимо общего подхода к проверке правильности результатов анализа, основанного на их сравнении с независимыми данными при помощи статистических тестов, существует ряд специальных приемов, которые позволяют выявить, а во многих случаях и существенно снизить систематическую погрешность. Рассмотрим некоторые из них.

1. Варьирование размера пробы. Этот прием основан на том, что для анализа используют серию проб различного размера (например, несколько аликвот разного объема) и исследуют зависимость найденного содержания от размера пробы. Предположим, что методика анализа содержит систематическую погрешность Δ , которая постоянна и не зависит от размера пробы. Погрешность такого типа называют *аддитивной*. Ее влияние состоит в том, что она увеличивает или уменьшает измеряемое значение аналитического сигнала на одну и ту же постоянную величину, т.е. вызывает *параллельное смещение* градуировочной зависимости. Аддитивная погрешность может возникнуть, например, при наличии в образцах примеси (в постоянном количестве), вносящей собственный вклад в величину аналитического сигнала. В частности, погрешности этого типа очень характерны для спектрофотометрии, где из-за большой ширины полос поглощения высока вероятность перекрытия спектров различных компонентов.

Рассмотрим способ варьирования размера пробы на следующем примере. Для простоты положим, что градуировочная зависимость имеет вид $y = kc$. Пусть для анализа берут аликвоту объемом V и перед измерением сигнала разбавляют ее в мерной колбе объемом V_0 . Тогда рассчитанное значение концентрации вещества в анализируемом (исходном) растворе составляет $c = y/k \cdot V_0/V$. При наличии аддитивной погрешности Δ измеренное значение сигнала равно $y + \Delta$, а рассчитанное значение концентрации $c_{\text{расч}} = (y + \Delta)/k \cdot V_0/V = c + \Delta/k \cdot V_0/V = c + \text{const} \Delta/V$ (где $\text{const} = V_0/k$). Таким

образом, при наличии аддитивной систематической погрешности с увеличением объема аликвоты результат анализа закономерно изменяется - убывает либо возрастает в зависимости от знака Δ .

2. Способ добавок. Не всякая систематическая погрешность является аддитивной. Существуют погрешности другого типа, величина которых прямо пропорциональна размеру пробы (или содержанию определяемого компонента). Такие погрешности называются *мультипликативными*. Они увеличивают или (чаще) уменьшают значение аналитического сигнала в одно и то же число раз, т.е. изменяют *наклон* градуировочной зависимости. Погрешности такого типа часто встречаются в методах оптической атомной спектроскопии - например, вызванные изменениями температуры атомизатора или скорости распыления раствора, а также влиянием компонентов матрицы, не вносящих собственного вклада в аналитический сигнал, но снижающих степень атомизации определяемого компонента или вызывающих иные побочные процессы. Очевидно, что такие систематические погрешности способ варьирования размера пробы выявить не может: в этом случае Δ/V есть величина постоянная, и никакой зависимости $c_{\text{расч}}$ от V не наблюдается. В то же время мультипликативные систематические погрешности можно значительно уменьшить с помощью специального способа градуировки, называемого *способом добавок*.

Основная цель способа добавок - обеспечение максимально точного соответствия условий градуировки и собственно определения (разд. 2). При использовании способа добавок эти две операции совмещаются воедино: известные содержания определяемого компонента вводят как добавки непосредственно в анализируемый раствор и представляют градуировочную функцию в виде графика зависимости аналитического сигнала у

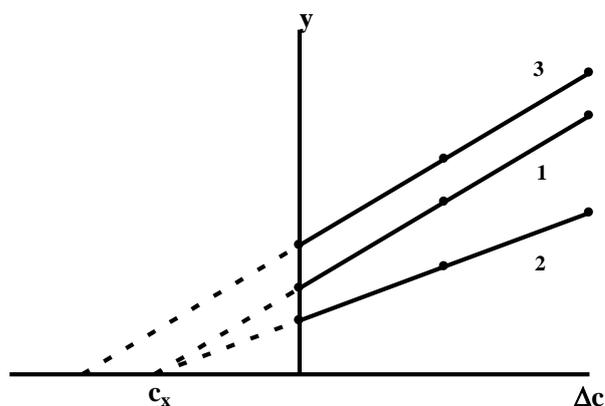


Рис. 4. Градуировка по способу добавок. 1 – градуировочная прямая в отсутствие систематических погрешностей, 2 – изменение угла наклона прямой (мультипликативная погрешность), 3- параллельное смещение прямой (аддитивная погрешность)

от концентрации добавки Δc (рис. 4). Содержание компонента в анализируемом растворе находят путем экстраполяции полученной зависимости на нулевое (или фоновое, если оно известно - разд. 16) значение аналитического сигнала. Легко видеть, что в этом случае даже при наличии мультипликативной погрешности (т.е. изменении тангенса угла наклона градуировочного графика) получается правильный результат (ср. кривые 1 и 2 рис. 4). В то же время аддитивную систематическую погрешность (проявляющуюся в форме параллельного смещения градуировочного графика – ср. кривые 1 и 3 рис. 4) способ добавок устранить не может.

3. Релятивизация. Очень важным приемом повышения правильности результатов анализа является *релятивизация* - проведение отдельных аналитических операций в как можно более идентичных и строго контролируемых условиях с тем, чтобы возможные систематические погрешности взаимно скомпенсировать. Так, если показания весов содержат систематическую погрешность, то следует на одних и тех же весах в течение как можно более короткого промежутка времени взвесить сначала стаканчик с навеской, затем пустой стаканчик и найти массу навески по разности. По той же причине для отбора аликвот ОС и анализируемого раствора следует пользоваться одной и той же мерной посудой. Целям релятивизации служит также *холостой*, или *контрольный, опыт* - проведение пробы, не содержащей определяемого компонента, через все стадии анализа. Например, в спектрофотометрии можно приготовить раствор контрольного опыта (содержащий все используемые реактивы в количествах, рекомендуемых согласно методике) и использовать его в качестве раствора сравнения при измерениях оптической плотности.

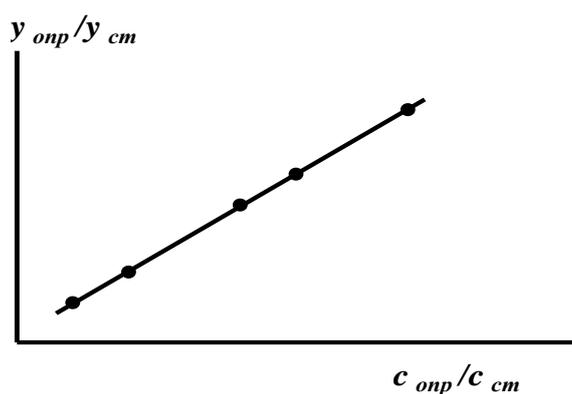


Рис. 5. Градуировка по способу внутреннего стандарта

Частным, но в ряде методов анализа очень важным приемом релятивизации мультипликативных погрешностей является еще один специаль-

ный способ градуировки, называемый способом *внутреннего стандарта*. Как и в градуировке по способу внешних стандартов (разд. 3), здесь образцы сравнения готовят и измеряют отдельно от анализируемого. Однако в этом случае измеряют не один, а одновременно два аналитических сигнала – определяемого компонента ($y_{\text{опр}}$) и какого-либо другого компонента ($y_{\text{ст}}$), присутствующего в пробе (либо специально вводимого в нее) и называемого внутренним стандартом. Содержание внутреннего стандарта либо должно быть точно известно в каждом ОС и в пробе, либо оно должно быть везде одинаково (в этом случае, возможно, и неизвестно). Другое отличие от способа внешних стандартов состоит в том, что градуировочную зависимость строят не в абсолютных ($c_{\text{опр}} - y_{\text{опр}}$), а в *относительных* координатах – как зависимость отношений аналитических сигналов определяемого компонента и внутреннего стандарта $y_{\text{опр}}/y_{\text{ст}}$ от отношения их же концентраций $c_{\text{опр}}/c_{\text{ст}}$ (рис. 5). Если $c_{\text{ст}}$ во всех образцах постоянна, зависимость можно строить в координатах $c_{\text{опр}} - y_{\text{опр}}/y_{\text{ст}}$. Легко видеть, что если систематическая погрешность, во-первых, носит мультипликативный характер, а, во-вторых, в равной мере влияет на величины как $y_{\text{опр}}$, так и $y_{\text{ст}}$ (завышает или занижает их в одно и то же число раз), то построение градуировочной зависимости в относительных координатах приводит к компенсации этой погрешности. В результате правильность результатов анализа улучшается.

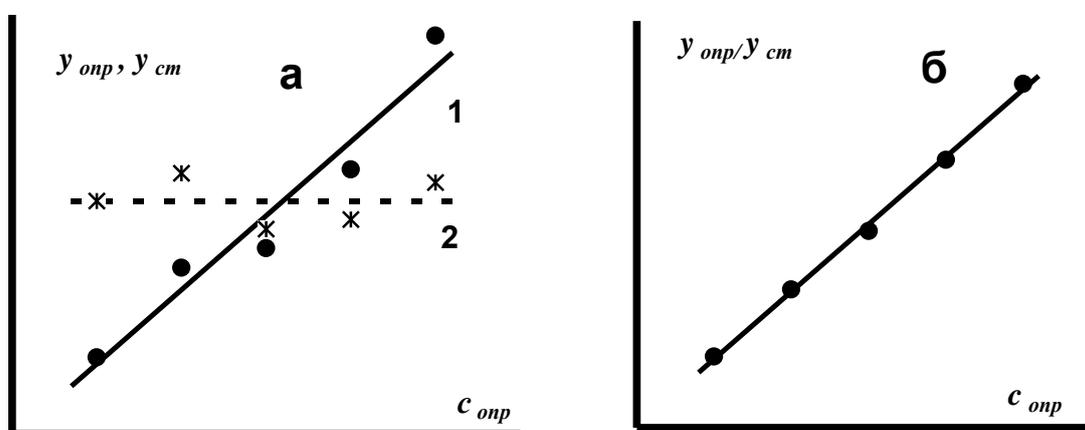


Рис.6. Повышение воспроизводимости при использовании способа внутреннего стандарта. **а** – градуировочный график в координатах $c_{\text{опр}} - y_{\text{опр}}$ (кривая 1, точки) и соответствующие значения сигналов $y_{\text{ст}}$ (кривая 2, звездочки). **б** - градуировочный график в координатах $c_{\text{опр}} - y_{\text{опр}}/y_{\text{ст}}$. Содержание внутреннего стандарта во всех образцах сравнения одинаково

Помимо правильности, способ внутреннего стандарта позволяет повысить и *воспроизводимость* результатов (и именно с этой целью он чаще всего и применяется). Действительно, если при каждом отдельном измере-

нии (от точки к точке градуировочного графика) условия эксперимента случайным образом изменяются, то это приводит к изменению как $y_{\text{опр}}$, так и $y_{\text{ст}}$. В то же время на отношении этих величин такие изменения сказываются мало (рис. 6, а и б).

Помимо указанных выше требований к содержаниям внутреннего стандарта, для применения этого способа градуировки необходимы еще два условия. Во-первых, используемый метод анализа должен позволять измерять два аналитических сигнала разных веществ *в ходе одного определения*, в одних условиях, т.е. метод должен быть *многокомпонентным*. К таким методам относятся, например, хроматографические, вольтамперометрические, рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный (но не атомно-абсорбционный!). Во-вторых, изменения условий должны сказываться на величинах обоих сигналов в равной мере. Поэтому внутренний стандарт по своему поведению в условиях анализа должен быть как можно более похож на определяемый компонент. Идеальным внутренним стандартом служит изотопная разновидность определяемого компонента. Способ внутреннего стандарта с использованием изотопных разновидностей называется способом *изотопного разбавления*. Он широко применяется в методах, позволяющих одновременно регистрировать сигналы отдельных изотопов, в первую очередь в масс-спектрометрии.

4. Рандомизация. В отличие от релятивизации здесь, наоборот, необходимо варьировать условия анализа случайным образом в достаточно широких пределах. Например, если каждая пипетка содержит свою систематическую погрешность объема, то для выполнения серии параллельных анализов образца можно отобрать каждую аликвоту новой пипеткой. При этом погрешность объема, применительно к каждой отдельной пипетке яв-

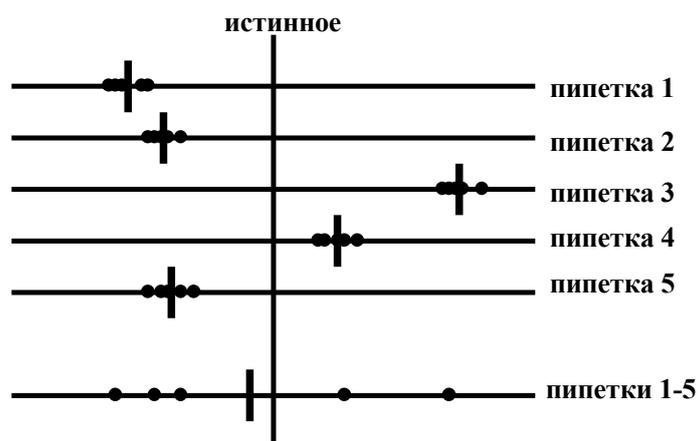


Рис. 7. Рандомизация химических измерений. Верхние строки - результаты, полученные при отборе аликвот одной и той же пипеткой, нижняя - разными пипетками. Точки - единичные результаты, вертикальные отрезки - средние значения.

ляющаяся систематической, по отношению ко всему множеству пипеток становится случайной, а среднее значение объема оказывается ближе к истинному, чем полученное при использовании только одной пипетки (рис. 7). Таким образом, рандомизация - это способ превращения систематической погрешности в случайную. Поэтому следует помнить, что при использовании рандомизации уменьшение систематической погрешности достигается ценой увеличения погрешности случайной (сравните разбросы точек в пределах верхних строк и нижней строки рис. 7). Тем не менее в особо сложных случаях, когда систематические погрешности невозможно компенсировать, а причины и природа их неизвестны, рандомизация часто оказывается наиболее эффективным, а иногда и единственно возможным способом повышения правильности. Рандомизацию обязательно используют, например, в ходе аттестации вновь разработанных стандартных образцов: порции СО рассылают по разным лабораториям и анализируют различными методами на протяжении достаточно длительного времени.

15. Оценка неопределенности результатов косвенных измерений. Закон распространения неопределенностей

Косвенным измерением называется нахождение измеряемой величины расчетным путем из других результатов измерений. Примером косвенно измеряемой величины может служить среднее значение \bar{x} из серии результатов измерений. Все результаты химического анализа, т.е. экспериментально находимые значения содержаний определяемого компонента, также являются косвенно измеряемыми величинами (разд. 2). В общем случае косвенно измеряемую величину y можно представить как функцию своих аргументов - экспериментально измеряемых величин x_1, x_2, \dots, x_n :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (28)$$

Если неопределенности значений аргументов $s^2(x_1), s^2(x_2), \dots, s^2(x_n)$ известны, а все аргументы независимы друг от друга, то неопределенность величины y можно рассчитать как

$$s^2(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 s^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 s^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 s^2(x_n). \quad (29)$$

Выражение (28) называется *законом распространения неопределенностей*. Оно является важнейшим соотношением, позволяющим оценить неопре-

деленность косвенно измеряемой величины в тех случаях, когда проведение ее повторных измерений невозможно или нецелесообразно.

Вот некоторые важные частные случаи выражения (29) применительно к наиболее простым функциональным зависимостям. Символами a , b и c обозначены точные величины.

$$y = ax_1 \pm bx_2 + c \quad s^2(y) = a^2 s^2(x_1) + b^2 s^2(x_2); \quad (30)$$

$$y = ax_1 x_2 \text{ или } y = \frac{ax_1}{x_2} \quad \left(\frac{s(y)}{y} \right)^2 = \left(\frac{s(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{s(x_2)}{x_2} \right)^2. \quad (31)$$

Иными словами, при сложении и вычитании складываются абсолютные неопределенности (дисперсии, квадраты стандартных отклонений), при умножении и делении - относительные (квадраты относительных стандартных отклонений).

Пример 6. Показать, что для среднего из n параллельных измерений $s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}$ (разд. 7).

Решение. Поскольку $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$, применяем формулу (30):

$$s^2(\bar{x}) = \frac{s^2(x_1) + s^2(x_2) + \dots + s^2(x_n)}{n^2} = \frac{ns^2(x)}{n^2} = \frac{s^2(x)}{n} \text{ и } s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}.$$

Пример 7. Оценить неопределенность значения концентрации стандартного раствора Na_2CO_3 , полученного растворением навески Na_2CO_3 в мерной колбе объемом $V=200.0$ мл. Масса стаканчика с навеской составляет $m_1 = 10.1411$ г, масса пустого стаканчика $m_0 = 9.1180$ г. Принять неопределенность значения массы, вызванную погрешностью взвешивания, равной 0.0002 г, а неопределенность значения объема колбы - 0.1 мл. Молярные массы Na, C и O равны 22.990 , 12.011 и 15.999 , соответственно. Неопределенность значений молярных масс элементов считать равной единице в последнем десятичном знаке.

Решение. Рассчитаем массу навески карбоната натрия:

$$m = m_1 - m_0 = 10.1411 - 9.1180 = 1.0231 \text{ г};$$

молярную массу эквивалента $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$:

$$M = \frac{1}{2}(2M(\text{Na})+M(\text{C})+3M(\text{O})) = \frac{1}{2}(2 \cdot 22.990 + 12.011 + 3 \cdot 15.999) = 52.994$$

и значение мольной концентрации $1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3$:

$$c = \frac{m}{MV} = \frac{1.0231}{0.2000 \cdot 52.996} = 0.09653 \text{ М.}$$

Для оценки неопределенности величины c применим формулу (31):

$$\left(\frac{s(c)}{c}\right)^2 = \left(\frac{s(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{s(M)}{M}\right)^2.$$

Неопределенности величин m и M , входящих в это выражение, оценим по формуле (30):

$$s^2(m) = s^2(m_1) + s^2(m_0) = 0.0002^2 + 0.0002^2 = 8 \cdot 10^{-8};$$

$$s(m) = \sqrt{8 \cdot 10^{-8}} = 2.8 \cdot 10^{-4} (\text{г})$$

$$s^2(M) = \frac{1}{4}(4s^2(M(\text{Na})) + s^2(M(\text{C})) + 9s^2(M(\text{O}))) = 3.5 \cdot 10^{-6};$$

$$s(M) = \sqrt{3.5 \cdot 10^{-6}} = 1.9 \cdot 10^{-3}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \left(\frac{s(c)}{c}\right)^2 &= \left(\frac{s(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{s(M)}{M}\right)^2 = \left(\frac{0.00028}{1.0231}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{200.0}\right)^2 + \left(\frac{0.006}{52.994}\right)^2 = \\ &= 7.5 \cdot 10^{-8} + 2.5 \cdot 10^{-7} + 1.3 \cdot 10^{-9} = 3.3 \cdot 10^{-7}; \end{aligned}$$

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{3.3 \cdot 10^{-7}} = 5.7 \cdot 10^{-4};$$

$$s(c) = 5.7 \cdot 10^{-4} \cdot 0.09653 = 0.00006 \text{ М.}$$

Из проведенного расчета видно, что основной вклад в суммарную неопределенность значения концентрации вносит неопределенность, обусловленная объемом колбы. Составляющая неопределенности, обуслов-

ленная массой навески, сравнима с ней, но несколько меньше, а неопределенность значения молярной массы пренебрежимо мала. Однако обратим внимание, что для расчетов мы использования значения молярных масс элементов с точностью до 0.001 атомных единиц массы. Легко видеть, что если значения M округлить до 0.01 единиц, то соответствующий вклад $(s(M)/M)^2$ был бы равен уже $1.3 \cdot 10^{-7}$, т.е. сопоставимым с остальными. Округление же до 0,1 единицы недопустимо: в этом случае неопределенность молярной массы явилась бы основной составляющей неопределенности. Сама же неопределенность значения концентрации составила бы в этом случае 0.0004 M, т.е. возросла бы почти на порядок.

Закон распространения неопределенностей справедлив не только для случайных, но и для систематических составляющих, если они неизвестны, но известны их предельно возможные значения, границы допуска. Например, производители мерной посуды обычно указывают значения объема своей продукции как $V \pm \delta$ мл, где V - номинальное значение объема, а δ - предельное отклонение от него. Для каждой отдельной колбы отклонение реального объема от номинального постоянно и, таким образом, носит характер систематической погрешности. Однако оно неизвестно (хотя и не превышает δ по абсолютной величине). Это систематическое отклонение не следует путать со случайной погрешностью, обусловленной не вполне точным заполнением колбы до метки (при каждом новом заполнении она разная!). Его необходимо учитывать отдельно и суммировать со случайной составляющей по закону распространения неопределенностей.

При суммировании систематических погрешностей следует помнить, что в законе распространения неопределенностей фигурируют дисперсии, т.е. квадраты *стандартных отклонений* (*стандартных неопределенностей*) s , в то время как величина допуска δ по существу представляет собой полуширину *доверительного интервала*, т.е. *расширенную неопределенность*. Поэтому необходимо сначала пересчитать величины δ в значения s , т.е. разделить их на коэффициенты охвата. Как мы знаем, для нормального распределения коэффициентом охвата служит коэффициент Стьюдента (см. формулу (16)). Однако для неизвестных систематических погрешностей обычно постулируют не нормальный, а равномерный закон распределения (все возможные значения в пределах $\pm \delta$ считаются равновероятными). Для равномерного распределения коэффициент охвата при $P = 0.95$ равен $\sqrt{3}$. В этом случае

$$\delta = \sqrt{3}s \quad \text{и} \quad s = \frac{\delta}{\sqrt{3}} \quad (32)$$

Пример 8. Для приготовления раствора использовали мерную колбу объемом $100,0 \pm 0,1$ мл, а стандартное отклонение, обусловленное неточностью заполнения колбы, составляет 0,05 мл. Оцените суммарную неопределенность (стандартное отклонение) величины объема раствора.

Решение. Суммарная неопределенность складывается из систематической и случайной составляющей, т.е.

$$s^2_{\text{общ}} = s^2_{\text{сист}} + s^2_{\text{случ}}$$

При этом

$$s^2_{\text{сист}} = (0,1/\sqrt{3})^2 = 0,0033, \quad s^2_{\text{случ}} = 0,05^2 = 0,0025 \text{ и}$$

$$s_{\text{общ}} = \sqrt{s^2_{\text{сист}} + s^2_{\text{случ}}} = \sqrt{0,0033 + 0,0025} = 0,076 \sim 0,08 \text{ (мл)}$$

Любое измерение химических величин является косвенным (разд. 1). Поэтому учет всех возможных источников и составляющих неопределенности является необходимой и важнейшей частью метрологической оценки результата химического анализа. Проиллюстрируем это на следующем примере.

Пример 9. Стандартный раствор Na_2CO_3 с концентрацией 0,09653 М ($1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$) описанный в примере 7, использовали для стандартизации раствора HCl методом кислотно-основного титрования. На титрование трех аликвот Na_2CO_3 объемом 10,00 мл с индикатором метиловым оранжевым пошло 9,87, 9,85 и 9,88 мл раствора HCl . Рассчитайте концентрацию раствора HCl и оцените ее неопределенность. Стандартное отклонение величины объема аликвоты Na_2CO_3 , примите равным 0,02 мл.

Решение. Концентрация раствора HCl составляет

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{HCl})}$$

Среднее значение объема $V(\text{HCl})$ равно 9,867 мл, поэтому

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,09653 \cdot 10,00}{9,867} = 0,09783 \text{ (М)}$$

Неопределенность этой величины оценим по формуле (28):

$$\left(\frac{s(c_{\text{HCl}})}{c_{\text{HCl}}}\right)^2 = \left(\frac{s(c_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3})}{c_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{s(V_{\text{Na}_2\text{CO}_3})}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{s(V_{\text{HCl}})}{V_{\text{HCl}}}\right)^2$$

Величина $s(c_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3})$ рассчитана ранее (пример 7) и равна $5,6 \cdot 10^{-5}$ М, величина $s(V_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$ по условию составляет 0,02 мл, а величину $s(V_{\text{HCl}})$ рассчитаем из серии параллельных значений по формуле (11):

$$s(V_{\text{HCl}}) = \sqrt{\frac{(9.87 - 9.873)^2 + (9.85 - 9.873)^2 + (9.88 - 9.973)^2}{3 - 1}} = 0,0153 \text{ (мл)}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \left(\frac{s(c_{\text{HCl}})}{c_{\text{HCl}}}\right)^2 &= \left(\frac{5.6 \cdot 10^{-5}}{0.09653}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{10.00}\right)^2 + \left(\frac{0.0153}{9.867}\right)^2 = \\ &= 3,4 \cdot 10^{-7} + 4,0 \cdot 10^{-6} + 2,4 \cdot 10^{-6} = 6,7 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

$$s(c_{\text{HCl}}) = \sqrt{6.7 \cdot 10^{-6}} \cdot 0.09783 = 0.00026 \sim 0.0003 \text{ (М)}$$

В соответствии с этой величиной концентрацию раствора HCl следует округлить до четырех знаков после запятой, т.е. 0,0978 М (сравните с концентрацией Na_2CO_3 , записанной с пятью знаками - 0,09653 М, поскольку ее неопределенность составляет 0,00006 М).

Обратите внимание на три обстоятельства. Во-первых, неопределенность концентрации раствора HCl (вторичный стандарт) оказалась в пять раз выше, чем рассчитанная ранее неопределенность концентрации раствора Na_2CO_3 (первичный стандарт). Во-вторых, вклад двух первых слагаемых, обусловленных только неопределенностями концентрации и объема титруемого раствора, превышает вклад третьего слагаемого, обусловленного неопределенностью считывания объема титранта. Неучет первых двух факторов, т.е. расчет $s(c_{\text{HCl}})$ исключительно из серии параллельных значений объема титранта (что, к сожалению, часто делается), привел бы к почти вдвое заниженной оценке неопределенности (0,00015 М). Наконец, пример интересен еще и тем, что демонстрирует разные способы оценки отдельных составляющих неопределенности - априорной ($s(V_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$ и $s(c_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3})$) и непосредственной статистической ($s(V_{\text{HCl}})$). Априорные характеристики неопределенности, не оцениваемые непосредственно в ходе

эксперимента, а используемые из данных производителя, опыта предыдущего применения методики и тому подобных "внешних" источников информации, называются *приписанными характеристиками* (разд. 17).

В заключение отметим, что рассмотренный пример является учебным и сильно идеализированным. В действительности источников неопределенности при выполнении описанной процедуры значительно больше. Это, например, неопределенности, обусловленные неизбежным наличием примесей в реагентах, колебаниями температуры и, соответственно, объемов, несовпадением рТ индикатора и рН точки эквивалентности и т.д. Каждая из них может показаться пренебрежимо малой, но их суммарный эффект может оказаться значительным. При выполнении анализов, требующих построения градуировочной зависимости, необходимо в обязательном порядке учитывать вклад, вносимый этой зависимостью. Все подобные задачи решаются при помощи закона распространения неопределенностей, являющегося, таким образом, одним из основных математических инструментов химика-аналитика.

16. Чувствительность, селективность и их характеристики

Точность результатов анализа в целом и ее отдельные составляющие, правильность и воспроизводимость, могут сильно изменяться в зависимости от состава образца. При уменьшении содержания определяемого компонента или при увеличении содержания посторонних компонентов точностные характеристики непрерывно ухудшаются, и с какого-то момента определение, а затем и обнаружение компонента оказывается вообще невозможным. Работоспособность методики в таких "экстремальных", неблагоприятных для анализа условиях характеризуют еще два важнейших понятия химической метрологии - *чувствительность* и *селективность*.

Чувствительность. Традиционно под "чувствительностью" понимают возможность обнаружения или определения при помощи данной методики малых содержаний вещества ("методика высокочувствительна" - значит, она позволяет работать в области очень низких концентраций). Простейшей численной величиной, характеризующей эту возможность, служит *коэффициент чувствительности* (S). Он определяется как производная аналитического сигнала по концентрации определяемого компонента:

$$S = \frac{dy}{dc}. \quad (33)$$

Если градуировочная функция линейна ($y=kx+b$), то коэффициент чувствительности - это тангенс угла наклона градуировочной прямой k . Чем выше коэффициент чувствительности, тем меньшие содержания вещества соответствуют одной и той же величине аналитического сигнала и тем выше, при прочих равных условиях, чувствительность методики в целом.

Однако знание одной лишь величины S не позволяет ответить на вопрос, насколько низкие содержания можно определять с помощью той или иной методики. Во-первых, коэффициент чувствительности - величина размерная, поэтому сопоставление коэффициентов чувствительности для принципиально разных (различающихся природой аналитического сигнала) методов невозможно. Во-вторых, сопоставление значений S даже одинаковой размерности имеет смысл действительно только "при прочих равных условиях", т.е. в первую очередь при одинаковой точности измерения аналитических сигналов. В то же время эта точность может меняться от методики к методике. Поэтому для характеристики возможностей методики применительно к низким содержаниям вещества используют еще две величины, называемые *пределом обнаружения* и *пределом определения*.

Предел обнаружения (c_{min}) - это наименьшее содержание вещества, которое может быть обнаружено по данной методике с заданной степенью достоверности. Таким образом, предел обнаружения (как это и следует из названия) характеризует методику с точки зрения возможностей *качественного* анализа.

Предел обнаружения c_{min} соответствует минимальному аналитическому сигналу y_{min} , значимо превышающему сигнал фона y_0 (т.е. аналитический сигнал при $c=0$ - разд. 3). Величины аналитических сигналов для малых концентраций часто не подчиняются нормальному распределению, поэтому для оценки значимости различия между сигналами вместо строгого критерия Стьюдента (24) применяют аналогичный ему упрощенный критерий:

$$\frac{y - y_0}{s_0} > 3 \quad (34)$$

Здесь $s_0=s(y_0)$ - стандартное отклонение фонового сигнала, часто называемое *уровнем шума*. Если оно известно достаточно надежно (рассчитано из 20-25 параллельных измерений y_0), то критерий (34) обеспечивает достоверную вероятность около 0.9 и при отклонениях распределения сигналов от нормального. Таким образом, $y_{min}=y_0+3s_0$. Если градуировочная функция линейна, то, подставив это значение в уравнение градуировочной функции $y=Sc+y_0$, получаем выражение для предела обнаружения:

$$c_{\min} = \frac{3s_0}{S}. \quad (35)$$

Из этой формулы следует, что предел обнаружения зависит не только от коэффициента чувствительности S , но и от s_0 , т.е. точности измерения аналитических сигналов. Чем она выше, тем меньше s_0 и c_{\min} , тем при прочих равных условиях выше чувствительность. Обратим внимание, что величина предела обнаружения c_{\min} имеет одну и ту же размерность – концентрация, независимо от природы аналитического сигнала.

Для характеристики возможностей методики с точки зрения *количественного* анализа используют величину, называемую *пределом определения* c_{\lim} . В литературе до сих пор широко распространено и более раннее название этой величины - *нижняя граница определяемых содержаний* (c_n). Предел определения - это минимальное содержание компонента, которое можно определить с заданной степенью точности, характеризуемой предельно допустимой величиной относительного стандартного отклонения $s_r(c)_{\max}$. Очевидно, что c_{\lim} должно быть больше c_{\min} . Для нахождения c_{\lim} следует определить ряд значений $s_r(c)$ при различных концентрациях, по полученным значениям построить экспериментальную зависимость относительного стандартного отклонения $s_r(c)$ от c (имеющую вид убывающей кривой - обычно близкой к гиперболе) и найти концентрацию, начиная с которой величины $s_r(c)$ становятся меньше, чем заданное предельное значение $s_r(c)_{\max}$ (рис. 8). Иногда принимают $s_r(c)_{\max}=0.33$. Однако легко показать, что в этом случае $c_{\lim} \approx c_{\min}$, что противоречит здравому смыслу. Поэтому существуют и другие, упрощенные способы оценки c_{\lim} . В частности, часто принимают величину c_{\lim} равной $k c_{\min}$, где коэффициент k выбирают обычно равным 2 или 3. Ввиду неоднозначности оценки нижней границы определяемых содержаний эту величину в аналитической химии используют реже, ограничиваясь, как правило, расчетом c_{\min} .

Пример 10. Рассчитать коэффициент чувствительности (мл/мкг), предел обнаружения и нижнюю границу определяемых концентраций (мкг/мл) спектрофотометрической методики определения хрома с дифенилкарбазидом, если для продукта фотометрической реакции $\varepsilon = 4.17 \cdot 10^4$, а измерение оптической плотности проводят в кювете с $l = 1$ см. Для серии измерений оптической плотности раствора контрольного опыта получены значения оптической плотности 0.006, 0.008, 0.002, 0.006, 0.010, 0.003, 0.005, 0.005, 0.012, 0.005. Предел определения c_{\lim} примите равным $3c_{\min}$.

Решение. Из уравнения градуировочной зависимости $A = \epsilon l c$ следует, что коэффициент чувствительности равен $S = \epsilon l$ (см. формулу (33)). Молярная масса хрома равна 52.00. Таким образом,

$$S = 4.17 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot 1 \text{ см} = 4.17 \cdot 10^4 \text{ л/моль} = 4.17 \cdot 10^4 / 52.00 \text{ л/г} = 802 \text{ л/г} = 0.802 \text{ мл/мкг}.$$

Для расчета предела обнаружения сначала рассчитаем стандартное отклонение для серии значений сигнала контрольного опыта (формула (11)):

$$s_0 = 0.0031$$

и затем предел обнаружения (формула (34))

$$c_{\min} = \frac{3 \cdot 0.0031}{0.802} = 0.012 \text{ (мкг / мл)}.$$

Предел определения c_{\lim} составляет $c_{\lim} = 3c_{\min} = 0.036 \sim 0.04 \text{ мкг/мл}$.

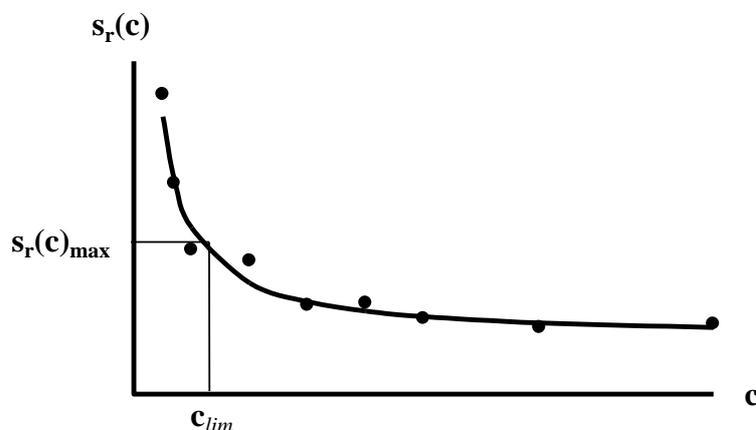


Рис.8. Нахождение предела определения из экспериментальной зависимости $s_r(c)$ от c .

Наряду с пределом определения, т.е. нижней границей определяемых содержаний, важной характеристикой методики является и *верхняя граница определяемых содержаний* ($c_{\text{в}}$). Наличие верхней границы определяемых содержаний может быть обусловлено различными причинами. Одна из них — техническая невозможность измерения слишком больших значений аналитического сигнала, связанная с ограничениями измерительного прибора. Кроме того, иногда (например, при измерениях оптической плотности) в области высоких значений сигналов точность их измерения сни-

жается. Наконец, очень часто в области высоких концентраций градуировочная зависимость искривляется (обычно отклоняясь от линейной вниз, к оси абсцисс), что также приводит к снижению точности результатов. Поэтому при описании методик анализа, как правило, указывают *диапазон линейности* градуировочной функции.

Селективность. Под селективностью (или избирательностью) понимают возможность определения данного вещества в присутствии посторонних компонентов. Численной характеристикой селективности служит *коэффициент селективности* $k_{i,j}$. Эта безразмерная величина равна отношению коэффициентов чувствительности двух градуировочных функций - для постороннего компонента (индекс j) и определяемого компонента (индекс i):

$$k_{i,j} = S_j / S_i. \quad (36)$$

Чем меньше мешающее влияние со стороны компонента j , тем меньше величина S_j , тем *ниже* коэффициент селективности $k_{i,j}$ и тем *выше* селективность (таким образом, коэффициент селективности - это по существу "коэффициент мешающего влияния"). Широко распространен и практически очень удобен и другой способ описания селективности: путем указания предельного соотношения содержаний определяемого и мешающего компонента (например, 1:100), при котором еще возможно определение с заданной точностью.

17. Проверка (валидация) методик и контроль качества результатов химического анализа

Прежде чем использовать методику анализа на практике, необходимо провести ее проверку - *валидацию*. Валидация методики - это экспериментальная оценка ее метрологических характеристик, *показателей качества*. Важнейшие из таких показателей - суммарная неопределенность и ее отдельные составляющие, характеризующие правильность и прецизионность применительно к различным условиям: повторяемость (сходимость), внутрिलाбораторная (промежуточная) прецизионность и межлабораторная прецизионность, т.е. воспроизводимость (в узком смысле; см. разд. 6). Показатели правильности оценивают, используя методы, описанные в разд. 9-11, а прецизионности - в разд. 7 и 12. Из этих составляющих оценивают суммарную неопределенность, используя закон распространения неопределенностей (разд. 15). При этом, поскольку метрологические характеристики зависят от содержания определяемого компонента (рис. 8), весь диа-

пазон определяемых концентраций, как правило, разбивают на поддиапазоны и оценивают показатели для каждого поддиапазона отдельно.

После того, как метрологические характеристики методики установлены, их можно использовать для оценки неопределенности последующих результатов анализов. Показатели качества методик, установленные предварительно в ходе валидации, называются *приписанными характеристиками*. При использовании приписанных характеристик необходимо сначала убедиться, что анализ был проведен надлежащим образом, т.е. осуществить *контроль качества* результатов анализа. Обычно для этого проводят небольшую (2-4) серию параллельных определений и вычисляют ее *размах* r , т.е. разность между максимальным и минимальным значением

$$r = x_{\max} - x_{\min}. \quad (37)$$

либо *относительный размах*

$$r_{\text{отн}} = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{\bar{x}} \quad (38)$$

Полученное значение сравнивают с предельно допустимым значением размаха (абсолютного либо относительного, соответственно), называемым *пределом повторяемости (сходимости)*. Его также предварительно определяют в ходе валидации либо из опыта длительного применения методики. Например, для большинства титриметрических методик предел повторяемости составляет 0,05 или 0,10 мл при трех параллельных. Если экспериментальный размах превышает предел повторяемости, определения повторяют.

Пример 11. При атомно-эмиссионном определении никеля в стали для двух параллельных измерений найдены содержания, равные 2,87 и 3,62 (% масс.). В ходе валидации методики было установлено, что для диапазона содержаний никеля 2,0-5,0% относительное стандартное отклонение (относительная стандартная неопределенность, разд. 5) составляет порядка 0,08, а относительный предел повторяемости - 0,22 для двух параллельных определений и 0,29 для четырех. Используя эти приписанные характеристики методики, рассчитать результат анализа и его доверительный интервал (оценить расширенную неопределенность) с коэффициентом охвата $k = 2$.

Решение. Сначала выясним, соответствуют ли результаты пределу повторяемости. Поскольку предел повторяемости приведен в относительной форме, вычислим величину

$$r_{\text{отн}} = \frac{3,62 - 2,87}{(3,62 + 2,87)/2} = \frac{0,75}{3,245} = 0,23.$$

Эта величина выше предела повторяемости для $n = 2$, равного 0,22. Поэтому измерения следует повторить. Пусть в результате двух дополнительных определений получены значения 2,76 и 3,35 % масс. Теперь относительный размах составит

$$r_{\text{отн}} = \frac{3,62 - 2,76}{(3,62 + 2,87 + 2,76 + 3,35)/4} = \frac{0,86}{3,15} = 0,27.$$

Это значение ниже предела повторяемости (0,29 для $n = 4$). Поэтому в качестве результата определения следует взять среднее из четырех параллельных, равное 3,15 % масс. Абсолютная стандартная неопределенность этого результата составляет $0,08 \times 3,15 = 0,252$ % масс., а расширенная неопределенность $0,252 \times 2 = 0,504 \sim 0,5$ % масс. Таким образом, результат анализа следует представить как $3,2 \pm 0,5$ % масс.

Сравним этот результат, рассчитанный на основании приписанных характеристик методики, с результатом, который можно получить непосредственно из серии параллельных определений по формуле Стьюдента (18). В этом случае стандартное отклонение $s(x)$ составит 0,405, $n = 4$, $f = n - 1 = 3$, $t(0,95, 3) = 3,18$. Полуширина доверительного интервала равна $0,405 \times 3,18 / \sqrt{4} = 0,64 \sim 0,6$, что близко к величине, оцененной ранее.

Описанный способ позволяет контролировать прецизионность (воспроизводимость) результатов. Правильность контролируют аналогично, анализируя какой-либо образец точно известного состава (например, стандартный образец или иной образец сравнения) и вычисляя отклонение полученного результата от известного (аттестованного) значения. Это отклонение сравнивают с предписанной для данной методики и диапазона определяемых содержаний величиной *предельного отклонения*. Например, для большинства методик титриметрического и гравиметрического анализа, используемых в общем практикуме по аналитической химии, предельное отклонение принимают равным ± 2 мг. Если экспериментальное отклонение не превышает предельного, правильность результатов считают удовлетворительной.

Заключение

Аналитическая химия – это наука о методах и средствах получения информации о составе вещества. Но любая информация представляет интерес только тогда, когда известно, насколько она достоверна. Оценка достоверности результатов – это неотъемлемая часть химического анализа, это задача не менее важная и ответственная, чем само их получение. В данном пособии рассмотрены лишь некоторые, наиболее простые, но вместе с тем и наиболее распространенные приемы, используемые для оценки качества результатов химического анализа. На практике контроль качества результатов химического анализа часто оказывается достаточно сложным. Это связано со спецификой химического анализа – многостадийной косвенной измерительной процедуры, которая включает не только операцию измерения как таковую, но и предварительные этапы пробоотбора и пробоподготовки, а также градуировку. Отдельную задачу представляет собой обеспечение качества результатов химического анализа, достижение необходимой точности. Ее решение требует множества мер не только научного, но и организационного характера. Эти мероприятия, устанавливаемые законодательно, разрабатывают и проводят в жизнь специальные отраслевые, национальные и межгосударственные службы.

Изучением всех вопросов, связанных с измерением химических величин, методами и средствами обеспечения их единства, контроля и обеспечения качества результатов химического анализа занимается специальный раздел аналитической химии – химическая метрология. Основные правила и законы химической метрологии едины для всех методов анализа. Знание химической метрологии, умение правильно обрабатывать, оценивать и интерпретировать результаты химического анализа и, шире, любого химического эксперимента – одна из важных составляющих подготовки химика-исследователя.

Литература

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю.А.Золотова. 6-е изд. М.: Изд. центр "Академия", 2014. Кн. 1. 400 с. Кн. 2. 416 с.
2. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2 т. М.: Мир, 1979. Т. 1. 480 с. Т. 2. 438 с.
3. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 267 с.
4. Налимов В.В.. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 431 с.
5. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия, 1984. 168 с.
6. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 261 с.
7. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. Справочное руководство. М.: Наука, 1971. 192 с.
8. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных. М.: МГУ, 1970. 220 с.
9. Рекомендации и номенклатурные правила ИЮПАК по аналитической химии / Под ред. В.М.Иванова. М.: Бином, 2004. 160 с.
10. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. 2-е изд. / Под ред. Л.А.Конопелько. СПб.: ВНИИМ им. Д.И.Менделеева, 2003. 142 с.
11. РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартиформ, 2013. 58 с.

Приложение

Таблица 1.

Коэффициенты Стьюдента для различных чисел степеней свободы f и значений доверительной вероятности P .

f	$P = 0.90$	$P = 0.95$	$P = 0.99$
1	6.31	12.71	63.66
2	2.92	4.30	9.93
3	2.35	3.18	5.84
4	2.13	2.78	4.60
5	2.02	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.90	2.37	3.50
8	1.86	2.31	3.36
9	1.83	2.26	3.25
10	1.81	2.23	3.17
11	1.80	2.20	3.11
12	1.78	2.18	3.06
13	1.77	2.16	3.01
14	1.76	2.15	2.98
15	1.75	2.13	2.95
16	1.75	2.12	2.92
17	1.74	2.11	2.90
18	1.73	2.10	2.88
19	1.73	2.09	2.86
20	1.73	2.09	2.85
30	1.70	2.04	2.75
40	1.68	2.02	2.71
60	1.67	2.00	2.66
∞	1.65	1.96	2.58

Таблица 2.

Коэффициенты Фишера для доверительной вероятности $P=0.95$ и различных чисел степеней свободы f_1 и f_2 .

f_2	$f_1=1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	20	50	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	248	252	254
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.36	19.37	19.38	19.39	19.41	19.44	19.47	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.88	8.84	8.81	8.78	8.74	8.66	8.58	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.80	5.70	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.78	4.74	4.68	4.56	4.44	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.87	3.75	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.63	3.57	3.44	3.32	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.34	3.28	3.15	3.03	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.13	3.07	2.93	2.80	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.97	2.91	2.77	2.64	2.54
12	4.75	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.92	2.85	2.80	2.76	2.69	2.54	2.41	2.30
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.12	1.96	1.84
50	4.04	3.19	2.80	2.57	2.41	2.30	2.23	2.14	2.08	2.04	1.96	1.80	1.61	1.45
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.57	1.36	1.00

Таблица 3.

Коэффициенты Граббса для доверительной вероятности $P = 0,95$ и различных значений n .

n	GR	n	GR	n	GR	n	GR
3	1,15	13	2,46	23	2,78	33	2,95
4	1,48	14	2,51	24	2,80	34	2,96
5	1,71	15	2,55	25	2,82	35	2,98
6	1,89	16	2,58	26	2,84	36	2,99
7	2,02	17	2,62	27	2,86	37	3,00
8	2,13	18	2,65	28	2,88	38	3,01
9	2,22	19	2,68	29	2,89	39	3,02
10	2,29	20	2,71	30	2,91	40	3,04
11	2,35	21	2,73	31	2,92		
12	2,41	22	2,76	32	2,94		

Таблица 4.

Q-коэффициенты для доверительной вероятности $P = 0.90$ и различных значений n .

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

Содержание

Введение	1
1. Химические величины, способы их выражения и измерения. Аналитический сигнал, градуировочная функция	1
2. Абсолютные и относительные методы анализа. Градуировка. Образцы сравнения и стандартные образцы	3
3. Способ внешних стандартов	4
4. Погрешности и неопределенности измерений. Точность и ее составляющие	6
5. Случайная погрешность: численные характеристики воспроизводимости	8
6. Условия анализа и воспроизводимость результатов	10
7. Случайная погрешность: интервальная оценка	12
8. Систематическая погрешность: общие подходы к оценке	16
9. Сравнение результатов анализов. Значимое и незначимое различие случайных величин	17
10. Сравнение среднего и константы: простой тест Стьюдента	18
11. Сравнение двух средних. Модифицированный и приближенный простой тест Стьюдента	20
12. Сравнение воспроизводимостей двух серий данных. Тест Фишера	21
13. Выявление промахов. Тест Граббса и Q -тест	24
14. Специальные приемы проверки и повышения правильности	27
15. Оценка неопределенности результатов косвенных измерений. Закон распространения неопределенностей	32
16. Чувствительность, селективность и их характеристики	38
17. Проверка (валидация) методик и контроль качества результатов химического анализа	42
Заключение	45
Литература	46
Приложение	47

