

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

**ОСНОВЫ МЕТРОЛОГИИ И МАТЕМАТИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО
ЭКСПЕРИМЕНТА**

Методическое пособие

Издательство «Самарский университет»
1998

В методическом пособии приведены основные сведения о метрологическом описании и статистической обработке результатов эксперимента, а также изложены правила, определяющие количество значащих цифр в результатах измерений.

Пособие предназначено для студентов специальности «Химия».

Составители: доц. Е.И.Петрова, доц. К.В.Егорова

Рецензент доц. СГТУ А.К.Ширяев

© Петрова Е.И.,
Егорова К.В.,
составление,
1998

ВВЕДЕНИЕ

При проведении экспериментальных исследований химик всегда имеет дело с измерением тех или иных величин. Всякое измерение непременно содержит погрешность. Умение правильно оценить получаемые экспериментальные результаты приобретает все большую актуальность, поскольку интенсивно расширяется сфера их практического приложения, и, следовательно, растет ответственность за принятие тех или иных решений. Так, результаты химических экспериментов лежат в основе мониторинга окружающей среды, используются при определении условий охраны труда, при контроле качества продукции и ее сертификации, при аккредитации химических лабораторий и т.д.

Для выявления принципиальных возможностей и ограничений любого способа получения экспериментальных результатов необходимо рассматривать методику получения этих результатов с точки зрения метрологии. При этом задачей исследования становится правильно подобрать математическую модель для данной проблемы, спланировать эксперимент оптимальным образом, критически оценить полученный результат и, наконец, выразить его в форме, удобной для принятия дальнейших решений.

Широкое использование вычислительной техники в последние десятилетия, применение самых разнообразных программных процедур, начиная от классических средств обработки данных и кончая управлением производством, не устраняет проблем в обучении. Умение пользоваться готовыми программами не может заменить будущему экспериментатору знаний по основам метрологии и математической статистики, умения сделать разумный выбор числа параллельных определений, провести их с технически и экономически обоснованной точностью, объективно судить о надежности получаемых результатов, исключить ложные субъективные толкования при их оценке.

В связи с этим, целью данной работы было привести основные сведения о метрологическом описании и статистической обработке результатов эксперимента и помочь студентам специальности «Химия» научиться правильно организовывать эксперимент, грамотно представлять, а затем и использовать полученные результаты.

ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Метрология - наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности. Основными *целями и задачами* метрологии являются, в частности, следующие:

- повышение качества продукции, эффективности управления производством и уровня автоматизации производственных процессов;
- организация и проведение фундаментальных научных исследований;
- обеспечение единства измерений в стране, стандартизация основных положений, правил, требований и норм метрологического обеспечения;
- разработка научно-методических, технико-экономических, правовых и организационных основ метрологического обеспечения на всех уровнях народным хозяйством.

Основными *объектами* стандартизации являются:

- планирование эксперимента;
- нормы точности измерений;
- способы выражения и формы представления результатов измерений и показателей точности измерений;
- термины и определения.

При планировании, проведении химического эксперимента и описании его результатов задачи метрологии решаются с помощью *математической статистики*.

Методы математической статистики исходят из идеализированного предположения о существовании бесконечно большого числа измерений. Множество всех этих результатов рассматривают как *генеральную совокупность*. В нее входят все мыслимые результаты, которые могли бы быть получены на различных приборах, разными экспериментаторами. На практике, однако, число измерений обычно мало. Набор данных конечного объема, извлекаемых из генеральной совокупности, составляет *выборочную совокупность*, или проще *выборку*. Выборку следует подбирать так, чтобы она как можно лучше представляла генеральную совокупность. Эта цель достигается тем скорее, чем больше объем выборки и чем более случайным является отбор конкретных измерений. Отдельный результат выборки называется *вариантой*.

Среднее и медиана

При оценке полученных результатов применяются среднее арифметическое и среднее геометрическое, а также медиана. Средним арифметическим генеральной совокупности является генеральное среднее μ . Центром распределения выборки является среднее арифметическое (выборочное среднее) $\bar{x}$,

оно представляет собой частное от деления суммы результатов отдельных измерений x_i на число измерений n в выборке (объем выборки):

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

Если измерений достаточно много, среднее $\bar{x}$ представляет собой, как правило, хорошее приближение для среднего μ генеральной совокупности.

В некоторых случаях удобно вычислять **среднее геометрическое**

$$\bar{x} = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n}.$$

Вычисление среднего не имеет смысла, если результаты измерений имеют возрастающую или понижающую тенденцию во времени (тренд).

Медиана - это тот единичный результат, относительно которого число результатов с большим или меньшим значениями одинаково. При нечетном количестве результатов медиана совпадает с центральным результатом выборки, при четном она является средним арифметическим двух центральных результатов.

В идеальном случае среднее и медиана должны совпадать, однако чаще всего этого не происходит, особенно если число измерений в серии невелико.

Воспроизводимость

Термин *воспроизводимость* используется для количественной оценки разброса результатов. Эта величина характеризует близость по абсолютному значению результатов единичных определений, рассеяние единичных результатов относительно среднего.

Для оценки абсолютной воспроизводимости измерений в выборке используют следующие величины:

1. **Отклонение от среднего** ($x_i - \bar{x}$), т.е. разность между отдельным экспериментально полученным результатом измерения и средним из серии измерений, включающей данный результат. Отклонение от среднего обычно приводится без учета знака.

Воспроизводимость может выражаться также отклонением от медианы.

2. **Размах варьирования (диапазон выборки).**

Размах варьирования - это разность между наибольшим (x_{max}) и наименьшим (x_{min}) результатом выборки:

$$R = x_{max} - x_{min}. \quad (2)$$

3. Стандартное отклонение (стандартное отклонение единичного определения) S , дисперсия S^2 . Стандартное отклонение и дисперсия характеризуют рассеяние вариант относительно среднего

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

где $n-1=f$ - число степеней свободы. Величину f можно интерпретировать как число новых проверочных измерений, которые должны подтвердить именно тот результат, что уже получен из экспериментальных данных (при сравнении новых результатов с первым это число равно $n-1$).

Выборочная дисперсия S^2 вычисляется по формуле

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (4)$$

Если число наблюдений очень велико (генеральная совокупность), величина S стремится к некоторому постоянному значению σ , которое можно назвать статистическим пределом S :

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S$$

4. Стандартное отклонение среднего результата $S_{\bar{x}}$, выборочная дисперсия среднего значения $S_{\bar{x}}^2$. При проведении различных статистических расчетов используют также величины $S_{\bar{x}}$ и $S_{\bar{x}}^2$:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (5)$$

$$\text{и} \quad S_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \quad (6)$$

Отклонение от среднего и стандартные отклонения (S и $S_{\bar{x}}$) имеют ту же размерность, что и используемые при их расчетах величины.

Для выражения относительной воспроизводимости рассчитывают:

1. Относительное отклонение от среднего (или от медианы) в процентах:

$$\frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \cdot 100 (\%) . \quad (7)$$

2. Коэффициент вариации v :

$$v = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 (\%) . \quad (8)$$

В отдельных случаях наряду с термином «воспроизводимость» используют термин «сходимость». При этом под сходимостью понимают рассеяние результатов параллельных определений, а под воспроизводимостью - рассеяние результатов, полученных разными методами, в разных лабораториях, в разное время и т.п.

Правильность

Под правильностью понимают близость полученного результата измерения (x_i) или среднего результата ($\bar{x}$) к истинному значению измеряемой величины (μ).

Правильность результата выражают *абсолютной* или *относительной погрешностью*.

Абсолютная погрешность Δx_i определяется следующим образом:

$$\Delta x_i = x_i - \mu \quad (9)$$

и выражается в тех же единицах, что и измеряемая величина, например, в граммах, миллилитрах, процентах.

Относительная погрешность равна отношению абсолютной погрешности к истинному значению определяемой величины.

Относительная погрешность не имеет размерности, обычно ее выражают в процентах:

$$\frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100(\%) = \frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100(\%) . \quad (10)$$

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Есть два основных показателя, по которым химик судит о своих результатах: воспроизводимость и правильность. При этом возникает вопрос о происхождении погрешностей и оценке их величины. В зависимости от происхождения все погрешности можно разделить на *систематические* и *случайные*.

Систематические погрешности - это погрешности, которые при повторных измерениях остаются постоянными или закономерно изменяются.

Знак данной систематической погрешности меняется. Систематическая погрешность или только занижает, или только завышает результат анализа.

Систематические погрешности можно обычно предусмотреть и устранить или же ввести соответствующие поправки.

Случайные погрешности - это погрешности, которые при повторных измерениях изменяются случайным образом.

Знак случайной погрешности в серии измерений не остается постоянным и при параллельных измерениях может изменяться.

Случайные погрешности проявляются при любом экспериментальном измерении, как бы тщательно оно ни проводилось. Прямым следствием случайных погрешностей является рассеяние единичных результатов относительно среднего в серии измерений.

В отличие от систематических погрешностей случайные погрешности не могут быть учтены или устранены введением каких-либо поправок. Влияние случайных погрешностей на результат анализа может быть оценено с помощью методов математической статистики.

Грубые погрешности, существенно превышающие ожидаемые при данных условиях, называются *промахами*.

Промахи могут быть следствием грубых оперативных погрешностей экспериментатора. Из-за промахов результат определения становится неверным и потому отбрасывается при расчете среднего из серии параллельных определений.

Систематические погрешности

Источники систематических погрешностей могут быть самыми разными. В соответствии с различным происхождением обычно выделяют следующие типы систематических погрешностей.

Погрешности метода. Эти погрешности связаны с особенностями применяемого экспериментально метода.

Так, при проведении аналитических определений в погрешности метода входят погрешности отбора пробы, переведения пробы в удобную для анализа форму (растворение, сплавление, спекание, пиролиз), погрешности операций концентрирования и разделения компонентов.

Погрешности этого типа определяются также свойствами анализируемой системы, например, частичной растворимостью осадка, соосаждением вместе с ним различных посторонних примесей, неполнотой протекания реакции, на которой основано определение, неустойчивостью фотометрируемых растворов во времени и т.д. Методические погрешности часто остаются необнаруженными и потому составляют наиболее серьезную причину искажения результатов анализа.

Инструментальные и реактивные погрешности. Погрешности этого типа обусловлены несовершенством приборов, с которыми работает экспериментатор, или влиянием на них внешних факторов. Снизить погрешности можно при использовании приборов более высокого класса точности или введением поправок, которые находят при калибровке. Источником систематических погрешностей может быть также применение реактива, содержащего определяемый компонент или мешающую примесь. Тщательная предварительная очистка реактива уменьшает эту погрешность практически до нуля.

Индивидуальные погрешности. Эти погрешности возникают в результате незнания, небрежности, предвзятости или физических недостатков экспериментатора. Сюда относятся, например, недостаточно тщательное промывание осадков, пренебрежение температурными поправками для измерительных приборов, неверная запись показаний прибора и т.д. Источником погрешностей может стать также предвзятость. Экспериментатор непроизвольно старается снять показания прибора так, чтобы получить результат, как можно более близкий к предыдущему. Кроме того, если человек страдает дальтонизмом, то он неспособен точно улавливать момент изменения окраски раствора, что также может привести к появлению погрешностей.

Систематические погрешности могут быть **постоянными и пропорциональными**. Величина *постоянной* погрешности не зависит от содержания определяемого компонента или величины измеряемого параметра. *Пропорциональная* погрешность, наоборот, уменьшается или возрастает по абсолютной величине пропорционально размеру пробы, взятой для анализа. К постоянным погрешностям можно отнести, например, капельную и некоторые виды индикаторных ошибок в титриметрии, ошибку взвешивания в гравиметрии, к пропорциональным - погрешности, обусловленные вкладом мешающих примесей в аналитический сигнал определяемого компонента.

При обработке результатов химического анализа систематические погрешности должны быть выявлены и устранены или, по крайней мере, оценены.

Наиболее распространенными практическими приемами обнаружения систематической погрешности являются

- анализ стандартных образцов;
- анализ независимым методом;
- холостой опыт.

Анализ стандартных образцов. Это самый надежный способ выявления систематической погрешности. Стандартные образцы представляют собой

искусственно приготовленные образцы, состав которых известен с высокой степенью надежности и близок к составу исследуемого материала. Обычно стандартные образцы анализируют многими методами в нескольких лабораториях, поэтому содержание компонентов, указанное в свидетельстве о составе образца, можно принимать за истинное значение. При использовании стандартного образца для оценки правильности метода или методики проводят многократный химический анализ этого образца и сравнивают найденное содержание с истинным (паспортным) содержанием определяемого компонента.

Анализ независимым методом. Если отсутствуют стандартные образцы, то для выявления систематической погрешности параллельно с анализом данным методом проводят исследование независимым методом с известной точностью. Независимый метод не должен быть похожим на используемый, чтобы вероятность одинакового влияния какого-либо фактора на оба метода была наименьшей. Например, при проверке правильности определения компонента спектрофотометрическим методом желательно использовать для сравнения хроматографический, полярографический или потенциометрический метод, но не спектрофотометрический с применением другого реагента, также дающего окрашенное соединение.

Холостой опыт. Постоянные погрешности в измерениях часто удается устранить путем проведения холостого опыта, в котором все стадии анализа выполняются в отсутствие определяемого компонента. Результат этого опыта служит поправкой к реальному измерению. Холостые опыты особенно полезны при оценке погрешностей, связанных с загрязнением исследуемой пробы мешающими примесями из реагентов и посуды.

После выявления систематической погрешности она должна быть оценена и устранена. Числовая оценка величины систематической погрешности может быть проведена лишь с погрешностью анализа. Оценку систематических погрешностей можно провести, условно выделив погрешности трех типов.

К *первому* типу относят погрешности известной природы, которые могут быть рассчитаны до проведения анализа и учтены введением соответствующей поправки. Примерами таких погрешностей являются индикаторные погрешности и погрешности измерения объемов в титриметрии, погрешности взвешивания в гравиметрическом методе анализа и др.

Ко *второму* типу можно отнести погрешности известной природы, значения которых могут быть оценены в ходе химического анализа или при постановке специального эксперимента. Это, например, инструментальные, реактивные погрешности, погрешности отдельных стадий химического анализа. Если экспериментатор может оценить погрешности отдельных стадий и операций, то по закону сложения погрешностей он может вычислить общую погрешность результата анализа. В таблице 1 приведены формулы для расчета абсолютных и относительных погрешностей некоторых функций.

Суммирование систематических погрешностей

Функция	Систематическая погрешность
$U = x + y + z$	$\Delta U = \Delta x + \Delta y + \Delta z$
$U = x - y$	$\Delta U = \Delta x - \Delta y$
$U = xyz$	$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y} + \frac{\Delta z}{z}$
$U = x^p$	$\frac{\Delta U}{U} = p \cdot \frac{\Delta x}{x}$
$U = \lg x$	$\Delta U = 0,434 \frac{\Delta x}{x}$

Погрешности этого типа можно не только выявить и оценить, но и во многих случаях уменьшить. Одним из способов уменьшения систематической погрешности является *релятивизация*, когда в идентичных условиях проводят аналитические операции таким образом, что происходит нивелирование систематических погрешностей. Так, в титриметрии отбирают аликвоты стандартного и анализируемого растворов одними и теми же пипетками, в гравиметрии - взвешивают пустой тигель и тигель с осадком на одних и тех же весах, с одними и теми же разновесами и т.д. Одним из приемов релятивизации погрешностей является также проведение холостого опыта. При этом происходит нивелирование погрешностей, обусловленных загрязнениями из реактивов, воды, используемой посуды, погрешностей стадии пробоподготовки и т.д.

К *третьему* типу относят погрешности невыясненной природы, значения которых неизвестны. Эти погрешности трудно выявить и исключить. Их можно обнаружить лишь после устранения всех других систематических погрешностей и последующего тщательного исследования всех стадий, операций и условий проведения анализа. Обычно в таких случаях используют прием *рандомизации*, т.е. перевода систематических погрешностей в случайные. Возможность рандомизации основана на том, что систематическая погрешность единичного явления (метода, прибора, экспериментатора) при рассмотрении ее в более широком классе однотипных явлений (группа методов, серия приборов, коллектив экспериментаторов) становится величиной переменной. т.е. приобретает свойства случайной погрешности и оценивается с применением методов математической статистики.

Случайные погрешности

К началу обработки результатов анализа методами математической статистики систематические погрешности должны быть выявлены и устранены или переведены в разряд случайных. В этом случае результаты анализа можно рассматривать как случайные величины с определенным распределением вероятности.

Случайные погрешности отличаются от систематических тем, что увеличением числа измерений можно уменьшить их величину, поскольку значения случайных погрешностей с одинаковой степенью вероятности могут быть положительными и отрицательными.

Одна из основных задач при оценке случайных погрешностей химического анализа - нахождение функции распределения, которой описываются экспериментальные данные.

Анализ экспериментальных данных показывает, что большие по численному значению погрешности наблюдаются реже, чем малые. Отмечается также, что при большом числе наблюдений одинаковые погрешности разного знака встречаются одинаково часто. Эти и некоторые другие свойства случайных погрешностей описываются следующей функцией:

$$y = \varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-(x - \mu)^2 / 2\sigma^2\right], \quad (11)$$

где x - значение случайной величины; μ - генеральное среднее; σ^2 - дисперсия.

Эта функция распределения называется *нормальным* или *гауссовым распределением*. Уравнение (11) описывает плотность вероятности этого распределения, величины μ и σ называют *параметрами распределения*. Если даны μ и σ , то y является только функцией x . Положение и форма кривой нормального распределения полностью определяются значениями обоих параметров μ и σ . Графическое изображение нормального распределения случайной величины x показано на рис. 1. Вид колоколообразных кривых, симметричных относительно вертикальной линии, проходящей через μ , зависит от величины дисперсии и, следовательно, от стандартного отклонения. Чем больше стандартное отклонение, тем более пологой становится кривая (рис. 2).

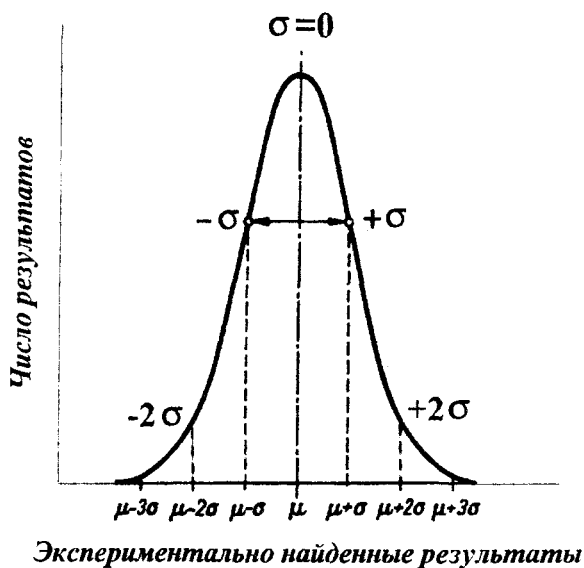


Рис. 1. Кривая нормального распределения

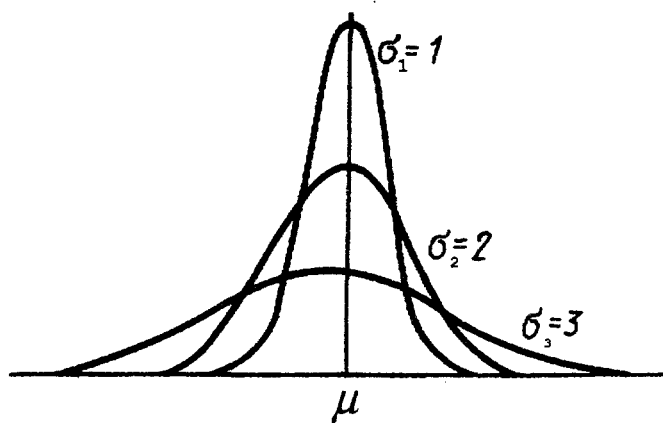


Рис. 2. Кривая нормального распределения при различных значениях стандартного отклонения

Коэффициент $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ в уравнении (11) выбран так, чтобы вероятность попадания случайной величины x в интервал $-\infty < x < +\infty$ была равна единице:

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx = 1.$$

При любых значениях μ и σ площадь, ограниченная кривой (11) и осью абсцисс, равна единице. Вероятность попадания случайной величины x в интервал $x_1 < x < x_2$ определяется интегралом

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx. \quad (12)$$

Расчеты показывают, что интеграл (12) в пределах от $\mu-\sigma$ до $\mu+\sigma$ составляет 68,3 % общей площади, в пределах $\mu \pm 2\sigma$ - уже 95 % ее, а при $\mu \pm 3\sigma$ интеграл равен практически всей площади, ограниченной кривой распределения и осью абсцисс (99,7 %). Интеграл (12) показывает вероятность P появления результата x_i в указанной области значений $\mu \pm k\sigma$ (от $\mu - k\sigma$ до $\mu + k\sigma$). Эту величину вероятности называют *доверительной вероятностью* или *статистической надежностью*, интервал $\mu \pm k\sigma$ - *доверительным интервалом*, а границы интервала - *доверительными границами*.

Вероятность получения результата анализа, который будет находиться вне пределов интегрирования, равна α :

$$\alpha = 1 - P.$$

Эту величину называют *уровнем значимости*.

Классическая теория погрешностей, основанная на нормальном распределении, с успехом применяется в астрономии, геодезии и других областях науки, где выполняется большое число измерений одной величины. При обработке результатов подобных измерений обязательной операцией является предварительная проверка гипотезы о том, что полученные результаты описываются нормальным распределением. При числе результатов $n > 50$ предпочтительным является один из критериев: χ^2 (Пирсона) или ω^2 (Мизеса-Смирнова). При $15 < n < 50$ используется составной критерий с определенным квантилем распределения. При числе результатов $n \leq 15$ принадлежность их нормальному распределению не проверяют.

При обработке данных химического эксперимента классическая теория погрешностей оказывается недостаточно эффективной и приводит к получению заниженных значений погрешности. Более корректная величина погреш-

ности получается при использовании статистики малых выборок. Ненадежность применения выборочной дисперсии S^2 вместо дисперсии генеральной совокупности σ^2 при небольшом числе определений n (малом числе степеней свободы f) учитывается t -распределением Стьюдента. По сравнению с нормальным распределением t -распределение предусматривает большую вероятность появления больших погрешностей и меньшую - малых.

Как и нормальное распределение, t -распределение симметрично и имеет максимум при том же значении абсциссы. Однако такие характеристики кривой t -распределения, как высота и ширина, зависят от числа степеней свободы (рис. 3).

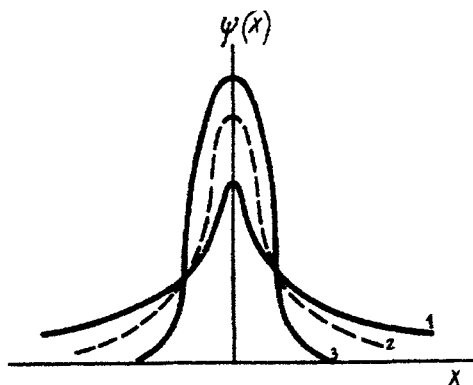


Рис. 3. Кривая t -распределения:

1- $f=1$; 2- $f=5$; 3- $f=\infty$

Как видно из рис. 3, чем меньше число степеней свободы, тем меньше крутизна кривой и тем медленнее она сближается с осью абсцисс при одном и том же стандартном отклонении. При $f \rightarrow \infty$ t -распределение переходит в нормальное распределение. Практически эта разница становится малозаметной уже при $f \geq 20$.

Если в случае нормального распределения доверительный интервал $\mu \pm 2\sigma$ реализовался с 95 %-ной вероятностью, то при малом числе измерений данная величина доверительной вероятности реализуется в доверительном интервале

$$\bar{x} \pm \Delta \bar{x} = \bar{x} \pm \frac{t(P, f)S}{\sqrt{n}}, \quad (13)$$

где $t(P, f)$ - коэффициент Стьюдента, учитывающий разницу в нормальном и t -распределении при данной P , зависящей от числа степеней свободы f . Численные значения коэффициента $t(P, f)$ при различных P и f приведены в таблице 2.

Значения коэффициентов Стьюдента в зависимости
от вероятности P (двусторонняя постановка задачи)
и $\bar{P}$ (односторонняя постановка задачи)
и числа степеней свободы f

f	P		
	0,90	0,95	0,99
1	6,31	12,7	63,7
2	2,92	4,30	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
10	1,81	2,23	3,17
15	1,75	2,13	2,95
20	1,73	2,09	2,85
∞	1,64	1,96	2,58
f	0,95	0,975	0,995
	$\bar{P}$		

Как видно из таблицы 2, наиболее существенное влияние на величину t -коэффициента оказывает увеличение числа определений до 4-5 параллельных, дальнейшее увеличение этого числа сказывается уже значительно меньше и перестает оправдывать затраты труда. Поэтому больше пяти параллельных определений выполняют только в специальных случаях, например, в некоторых арбитражных анализах.

Среднее арифметическое выборки, которое принимается за окончательный результат измерения, находится в пределах от $\bar{x} - \Delta x$ до $\bar{x} \pm \Delta x$. Как показывает уравнение (13), чем больше число определений n , тем уже доверительный интервал, тем выше точность анализа.

Доверительный интервал с вероятностью P дает в общепринятой форме однозначные сведения о погрешности результатов определений. Он указывает, с какой вероятностью надо ожидать погрешности данного значения $\pm \Delta \bar{x}$. Возможность получить отдельное значение с более высокой погрешностью, чем $\Delta \bar{x}$, остается с риском $\alpha = 1 - P$. Поэтому границы доверительного интервала, рассчитанные по уравнению (13), всегда следует дополнять указанием вероятности. Выбор ее — предмет взаимоприемлемого соглашения. Обычно берут $P=0,95$, иногда достаточно и величины $P=0,90$. Ответственные решения, например в фармакологии, когда ошибка должна быть практически полностью исключена, требуют более высокой надежности $P=0,99$ и даже $P=0,999$. Доверительный интервал можно задавать как абсолютной погреш-

ностью в тех же единицах, что и результат анализа, так и относительной погрешностью, в долях единицы, вычисленной как $\pm \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} = \pm \frac{t(P, f) \cdot S_{\bar{x}}}{\bar{x}}$. Результаты измерений и величина погрешности должны выражаться числами с одинаковой точностью, поэтому их округляют до одинакового количества знаков.

Кроме того, при статистических расчетах важно выяснить, интересны ли обе границы (верхняя и нижняя) или только одна из них. Если доверительный интервал используют как меру разброса для среднего значения выборки, то говорят о двусторонних границах с вероятностью P [уравнение (12)]. Часто устанавливают только одну границу, требуя, например, чтобы содержание углерода в стали не превышало некоторого заданного значения - верхней границы. Подобная задача возникает при обеспечении гарантий качества и так называемого риска потребителя, или же при определении условий охраны труда и техники безопасности. В этом случае говорят об *односторонней границе* с вероятностью $\bar{P}$. В уравнении (12) нижняя граница интегрирования x_l заменяется значением $x = -\infty$. Уровень значимости будет равен $\alpha = 1 - \bar{P}$. Между вероятностями для односторонней и двусторонней границ существует зависимость $\bar{P} = 0,5 + P/2$. Численные значения коэффициента Стьюдента $t(\bar{P}, f)$ также представлены в таблице 2.

Таблица 3

Суммирование случайных погрешностей

Функция	Случайная погрешность
$U=x+y+z$	$S_U = \sqrt{S_x^2 + S_y^2 + S_z^2}$
$U=x-y$	$S_U = \sqrt{S_x^2 + S_y^2}$
$U=xyz$	$\frac{S_U}{U} = \sqrt{\left(\frac{S_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{S_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{S_z}{z}\right)^2}$
$U=x^p$	$\frac{S_U}{U} = p \cdot \frac{S_x}{x}$
$U=\lg x$	$S_U = 0,434 \cdot \frac{S_x}{x}$

В расчетах результатов эксперимента довольно часто приходится использовать суммы измеряемых величин, их разности, произведения и т.д., поэтому следует знать, как проводится суммирование погрешностей. В таблице 3 приведены формулы для расчета случайных погрешностей некоторых функций.

Следует иметь в виду, что эффективное уменьшение погрешности суммы или произведения может быть достигнуто за счет уменьшения тех погрешностей, которые дают наибольший вклад в суммарную погрешность.

Грубые погрешности (промахи)

В ряду нескольких параллельных определений иногда обнаруживается результат эксперимента, резко отличающийся от других результатов и от среднего арифметического всей серии. В этих случаях перед обработкой полученных данных с помощью методов математической статистики необходимо установить, не является ли такой результат грубой погрешностью (промахом) и не следует ли исключить его из выборки. Выбор критерия для исключения сомнительного результата имеет свои трудности. Универсального правила, которым можно было бы при этом руководствоваться, к сожалению, не существует.

Из многочисленных статистических критериев, предложенных для этой цели, можно отдать предпочтение Q -критерию. Все имеющиеся результаты измерений располагают в ряд в порядке возрастания (или убывания):

$$x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$$

Затем вычисляют

$$Q = \frac{|x_2 - x_1|}{R} \quad \text{и} \quad Q = \frac{|x_n - x_{n-1}|}{R}, \quad (14)$$

где x_1 и x_n - подозрительно выделяющиеся (сомнительные) результаты; x_2 и x_{n-1} - ближайшие к ним по значениям результаты; R - диапазон выборки (размах варьирования).

Рассчитанная по уравнению (14) величина Q сравнивается с $Q_{\text{табл.}}$ - табличным значением критерия при данных вероятности и числе определений (таблица 4).

Численные значения $Q(P, n)$

n	$P=0,90$	$P=0,95$	$P=0,99$
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,63
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

Если $Q < Q_{табл.}$, то результат не является промахом. Если же $Q > Q_{табл.}$, подозреваемый результат является грубо ошибочным (промахом) и его следует исключить при расчете среднего арифметического.

В сомнительных случаях, например, если величина Q , рассчитанная по уравнению (14), близка к $Q_{табл.}$, применяют более точные критерии, требующие расчета стандартного отклонения. Сомнительный результат x_1 является промахом, если

$$|x_1 - \bar{x}| > 3 \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

или

$$|x_1 - \bar{x}| > t(P, f) \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{2} \quad (16)$$

Рекомендуется также использовать способ, основанный на расчете отношения V_{max} :

$$V_{max} = \frac{|x_1 - \bar{x}|}{S} \quad (17)$$

С помощью специальных таблиц (таблица 5) находят, какому уровню значимости (доле риска) α соответствует рассчитанное по уравнению (17) значение V_{max} .

Значения V_{max} в ряду из n измерений при уровне значимости α

n	α			
	0,1	0,05	0,025	0,01
3	1,41	1,41	1,41	1,41
4	1,65	1,69	1,71	1,72
5	1,79	1,87	1,92	1,96
6	1,89	2,00	2,07	2,13
7	1,97	2,09	2,18	2,27
8	2,04	2,17	2,27	2,37
9	2,10	2,24	2,35	2,46
10	2,15	2,29	2,41	2,54

Если окажется, что значению V_{max} при данном n соответствует $\alpha < 0,01$, результат x_i рассматривается как промах и при статистической обработке его не учитывают. Если V_{max} соответствует $\alpha > 0,1$, то результат не относят к категории промахов и при расчете среднего его не отбрасывают. В промежуточных случаях оба варианта являются одинаково правильными. Сомнительный результат можно отбросить и можно оставить для расчета среднего.

Никогда не следует отбрасывать сомнительный результат только "по интуиции", без использования какого-либо количественного критерия. Это имеет особое значение при малом числе измерений, когда отбрасывание вызывает существенное изменение средней величины.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРОВЕРКИ ГИПОТЕЗ

Результаты часто являются основанием для принятия каких-либо решений. В таких случаях субъективные оценки должны быть исключены. Для объективной интерпретации полученных результатов применяют статистические методы проверки. О свойствах генеральной совокупности судят по результатам анализа выборки с доверительной вероятностью P . При этом обычно руководствуются следующими правилами:

а) если обнаруженное расхождение в результатах можно установить с вероятностью $P \geq 0,99$, то оно рассматривается как значимое;

б) если это расхождение устанавливается с вероятностью $P \leq 0,95$, то оно рассматривается как незначимое;

в) если доверительная вероятность попадает в интервал $0,95 \leq P \leq 0,99$, то однозначного решения принять нельзя. Ситуация может проясниться с привлечением результатов дополнительных определений. Если же таких данных нет, то полученное расхождение в результатах следует интерпретировать как значимое.

- Наиболее часто в качестве методов проверки результатов используются
- сравнение средних двух выборок ($\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$);
 - сравнение экспериментально найденного среднего $\bar{x}$ и действительно-го значения μ ;
 - сравнение стандартных отклонений двух серий измерений S_1 и S_2 .

Сравнение двух средних результатов (t -критерий)

Пусть даны два средних результата $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$, полученные для двух серий измерений с числом измерений n_1 и n_2 . Предполагается, что случайные погрешности в обеих сериях измерений - величины одного порядка. Необходимо проверить, укладывается ли расхождение между обоими средними результатами в рамки случайного разброса или оно обусловлено систематической погрешностью. Для этого рассчитывают величину так называемого t -критерия:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}, \quad (18)$$

причем

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}},$$

где $f = n_1 + n_2 - 2$ - число степеней свободы.

Значение t , полученное по формуле (18), сравнивают с величиной $t(P, f)$ - коэффициентом Стьюдента. Если $t < t(P, f)$, то между средними нет значимого расхождения. Если же, наоборот, $t > t(P, f)$, то различие между двумя средними результатами значимо.

Сравнение экспериментально найденного среднего $\bar{x}$ с действительным значением измеряемой величины μ

Обычным способом выявления случайных погрешностей является сравнение экспериментально найденного среднего $\bar{x}$ с результатом измерения μ , полученным для стандартного образца. Для того, чтобы решить, обусловлено ли различие между $\bar{x}$ и μ случайной погрешностью измерения или же имеется систематическая погрешность метода, рассчитывают величину t по формуле

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}.$$

Затем полученную величину t сравнивают с $t(P, f)$. Если $t < t(P, f)$, то $\bar{x}$ и μ можно считать неразличимыми. Если же $t > t(P, f)$, то различие между $\bar{x}$ и μ значимо, и, следовательно, допущена систематическая погрешность.

Сравнение стандартных отклонений двух серий измерений S_1 и S_2 (F -критерий)

Для сравнения стандартных отклонений, полученных для двух выборок с числом степеней свободы f_1 и f_2 соответственно, составляют отношение их дисперсий S_1^2 и S_2^2 , которое называют F -критерием:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (F \text{ всегда больше единицы}).$$

Значение этого отношения сравнивают с теоретически выведенной контрольной величиной, приведенной в специальных таблицах (таблица 6). Она зависит от следующих факторов:

- а) от выбранной величины P ;
- б) от числа степеней свободы f_1 , связанного с S_1 ;
- в) от числа степеней свободы f_2 , связанного с S_2 .

Таблица 6

Численные значения $F(P, f_1, f_2)$

$P=0,95$						
$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6
1	161	200	216	225	230	234
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28
$P=0,99$						
$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,54	27,91
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47

Расхождение между стандартными отклонениями S_1 и S_2 рассматривают как значимое, если $F > F(P, f_1, f_2)$.

Статистика прямых линий. Корреляционный и регрессионный анализ

В химии, как и в других точных науках, важно найти и охарактеризовать связи между результатами измерений.

Первой задачей является проверка наличия взаимозависимости двух переменных (*корреляционный анализ*). Корреляция (лат. *correlatio*, соотношение) в математической статистике означает вероятностную или статистическую зависимость. В отличие от функциональной зависимости корреляция возникает тогда, когда зависимость осложняется наличием ряда случайных факторов.

Зависимость между двумя величинами x и y всегда легко установить, когда случайная погрешность достаточно мала. При большой случайной погрешности связь между двумя величинами смазывается, так как результаты рассеиваются внутри более или менее широкой области. Тогда говорят о стохастической (вероятностной) зависимости, в этом случае обе величины связаны корреляционно.

Числовые значения независимой переменной x уже известны перед опытом, а соответствующие значения y получают в ходе измерения. Чаще всего зависимость $y=f(x)$ имеет линейный характер и может быть описана уравнением $y=a+bx$. Вывод о том, существует ли линейная зависимость между двумя величинами, позволяет сделать коэффициент корреляции r . Коэффициент корреляции рассчитывают по формуле:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}. \quad (19)$$

Если r близко к нулю, то между величинами x и y отсутствует линейная зависимость. Если r близко к ± 1 , следует считать, что точки лежат около прямой, причем отрицательная величина r указывает на то, что с ростом x величина y уменьшается. Рассчитанный по уравнению коэффициент корреляции r сравнивается с табличным значением (таблица 7) при соответствующих надежности P и числе степеней свободы $f=m-2$, где m - число пар значений x_i и y_i .

Границы $r(P, f)$ для проверки коэффициентов корреляции

f	$P=0,95$	$P=0,99$
1	1,00	1,00
2	0,95	0,99
3	0,88	0,96
4	0,81	0,92
5	0,75	0,87
6	0,71	0,83
7	0,67	0,80
8	0,63	0,77
9	0,60	0,74
10	0,58	0,71

Если в результате проверки оказалось, что линейная зависимость не имеет места, то можно попытаться преобразовать результаты в удобную форму и линеаризовать иной тип зависимости. Ниже приведены примеры наиболее часто встречающихся в химии зависимостей.

Вид зависимости	Линеаризованный вид, координаты
$y = a + bx$	$y = f(x)$
$y = ax^2 + b$	$y = f(x^2)$
$y = a/x + b$	$y = f(1/x)$
$y = a \ln x + b$	$y = f(\ln x)$
$y = \exp(ax + b)$	$\ln y = f(x)$
$y = bx^a$	$\ln y = f(x)$
$y = 1/(ax+b)$	$1/y = f(x)$

Второй задачей статистики является характеристика линейной зависимости $y=a+bx$, ее решает *регрессионный анализ*. Пусть при измерении получили $m(m>2)$ пар значений x_i и y_i , теперь следует вычислить параметры a и b линейной функции.

При этом требуется, чтобы разность между измеренными y_i и вычисленными по уравнению Y_i была возможно меньше, т.е. надо найти “наилучшую возможную” функцию. Для решения этого вопроса есть графические и аналитические методы.

При графическом построении результаты измерений наносят на график. С помощью прозрачной линейки проводят в этом множестве точек прямую, причем так, чтобы отдельные точки более или менее равномерно распределялись выше и ниже этой прямой. Постоянный член a находят как отрезок на ординате y при $x=0$, а величина b представляет собой тангенс угла наклона прямой.

При сильном разбросе результатов измерений графическое описание регрессии часто невозможно провести однозначно. Тогда это делают аналитическим методом. Расчет констант a и b с одновременной оценкой их доверительного интервала позволяет сделать алгоритм, предложенный Гауссом и называемой *методом наименьших квадратов*. При этом разницу между измеренными значениями y_i и вычисленными из уравнения $Y_i=a+bx$ нужно сделать минимальной. В таком случае

$$\sum (y_i - Y_i)^2 = \sum (y_i - a - bx_i)^2 \rightarrow \text{минимум}$$

Приравняв первые производные по a и b к нулю, получим формулы для расчета

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}, \quad (20)$$

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n}. \quad (21)$$

Поскольку параметры a и b являются случайными величинами, следует оценить их точность так же, как это делают для отдельного измерения.

Сначала определяют дисперсию, характеризующую разброс измеренных значений (y_i) относительно вычисленных по уравнению прямой (Y_i)

$$S_y^2 = \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{m-2} \quad (22)$$

со степенями свободы $f=m-2$. Число степеней свободы в корреляционном анализе принимается равным $m-2$, поскольку в этом случае проводится сравнение $m-1$ пар измерений с первой парой (x_i и y_i).

Сумму квадратов в уравнении (22) удобнее определять, пользуясь следующим выражением:

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = S_y^2(m-2) = \sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i. \quad (23)$$

Расчеты по уравнению (23) следует проводить при достаточно большом числе знаков после запятой, поскольку искомую сумму квадратов часто находят для весьма близких значений.

Дисперсии для параметров a и b находят, пользуясь законом сложения погрешностей по формулам

$$S_b^2 = \frac{S_y^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{m \sum y^2}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (24)$$

$$S_a^2 = \frac{S_y^2 \sum x_i^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{S_b^2}{m} \sum x_i^2. \quad (25)$$

Дисперсия для величины b тем меньше, чем дальше значение x лежит от его среднего значения $\bar{x}$, т.е. чем шире была выбрана область эксперимента. С помощью уравнений (24) и (25) находят доверительные интервалы для параметров b и a :

$$b \pm \Delta b = b \pm t(P, f) S_b, \quad (26)$$

$$a \pm \Delta a = a \pm t(P, f) S_a. \quad (27)$$

ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ И ПРАВИЛА ОКРУГЛЕНИЯ

Результаты эксперимента следует выражать только значащими цифрами. Значащими являются все достоверно известные цифры данного числа плюс первая недостоверная цифра.

При оценке достоверности результатов следует учитывать возможности используемого метода или методики эксперимента. В качестве статистических критериев для этой цели можно использовать, например, стандартное отклонение или доверительный интервал. Если же конкретные данные отсутствуют, недостоверность последней цифры числа принимают равной ± 1 .

Поясним понятие значащих цифр на примере: возьмем ряд чисел, каждое из которых содержит 3 значащие цифры:

0,402; 4,02; 402; $4,02 \cdot 10^5$.

Цифры 4 и 0, стоящий в середине, достоверны, а цифра 2 недостоверна, но в каждом числе она является значащей. Степенной член не оказывает влияния на количество значащих цифр.

Есть числа, которые являются абсолютно достоверными. Это, например, число опытов, количество проанализированных проб, число электронов, участвующих в реакции и т.п.

Обращение с нулями. Нуль в числе может быть значащей и незначащей цифрой. Нули, стоящие в начале числа, не являются значащими цифрами и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,03 содержит одну значащую цифру. Нули, стоящие между другими цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,105 три значащие цифры. Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Если в числе 280000 все цифры значимы, то его следует записывать именно так - 280000. Если же значащими являются только первые две цифры, а нули незначимы, то число следует представить в нормальном виде, т.е. в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на 10^n . В нашем примере - $2,8 \cdot 10^5$.

Округление чисел. Результат вычислений должен содержать только значащие цифры, независимо от того, сколько цифр входило в числа, использованные при расчетах. Поэтому незначащие цифры следует исключить из конечных результатов.

Обычно незначащие цифры исключают, округляя число, при этом последнюю сохраняемую цифру увеличивают на 1 (если отбрасываемая цифра ≥ 5) или оставляют неизменной (если отбрасываемая цифра < 5). Например, если необходимо округлить числа 3,245 и 81,22 до трех значащих цифр, то в результате получим 3,25 и 81,2.

Абсолютная и относительная недостоверности. Абсолютная недостоверность определяется по последней значащей цифре числа и выражается непосредственно в единицах измерения самой измеряемой величины. Например, абсолютная недостоверность массы, выраженной как 8,8 г, будет равна $\pm 0,1$ г. Абсолютная недостоверность объема, записанного как 17,36 мл, будет рав-

на $\pm 0,01$ мл. Абсолютная недостоверность выражается в тех же единицах, что и измеряемая величина - в г, мл и т.п.

Относительная недостоверность массы 8,8 г равна $\frac{0,1}{8,8} = \frac{1}{88}$. Относительная недостоверность объема 17,36 мл составляет $\frac{0,01}{17,36} = \frac{1}{1736}$. Иногда относительную недостоверность выражают в %.

Относительная недостоверность не имеет размерности, т.к. она равна отношению двух величин одинаковой размерности.

Чтобы показать отличие абсолютной и относительной недостоверности, приведем пример. Взвешивают на аналитических весах 2 образца. Один весит 0,0013 г, второй - 0,7822 г. Абсолютные недостоверности обеих величин одинаковы - $\pm 0,0001$ г, а относительные $\frac{0,0001}{0,0013} = \frac{1}{13}$ и $\frac{0,0001}{0,7822} = \frac{1}{7822}$ значительно различаются.

ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ В МАТЕМАТИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЯХ

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим количеством десятичных знаков (или с наибольшей абсолютной недостоверностью).

Пример: $15,6 + 3 + 0,21 = 18,81$. Значимость суммы определяется недостоверностью числа 3, следовательно, результат надо округлить до 19.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней к наибольшему.

Пример: $5 \cdot 10^{-5} + 1,00 \cdot 10^{-2} + 4,8 \cdot 10^{-3} = 0,005 \cdot 10^{-2} + 1,00 \cdot 10^{-2} + 0,48 \cdot 10^{-2} = 1,485 \cdot 10^{-2} \approx 1,49 \cdot 10^{-2}$. Значимость суммы определяется значимостью числа $1,00 \cdot 10^{-2}$, имеющего наименьшее количество десятичных знаков.

Умножение и деление. Обычно для оценки значимости произведения или частного пользуются следующим правилом: значимость произведения или частного определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, перемножение чисел 2,5 и 3,75 дает произведение, содержащее две значащие цифры, т.е. 9,4, а не 9,375, как получается при перемножении вручную или с помощью калькулятора.

Более строгий подход основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность произведения (или частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей. Например, нужно найти частное $92:41,63$. Относительные недостоверности составляют $1:92=0,0109 \approx 0,01$ и

$0,01:41,63=0,00024\approx 0,0002$. Следовательно, относительная недостоверность частного равна $0,01+0,0002=0,0102\approx 0,01$. При делении $92:41,63$ с помощью калькулятора получается число $2,2099\dots$ Абсолютная недостоверность частного равна $2,2099\dots\cdot 0,01\approx 0,02$. Следовательно, недостоверна вторая цифра после запятой и результат деления следует округлить до $2,21$.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное показателю степени. Так, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. Относительная недостоверность результата извлечения квадратного корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{1,00}=1,000$, т.к. относительная недостоверность числа $1,00$ равна $0,01:1,00=0,01$, а результата извлечения корня $0,005$. Следовательно, абсолютная недостоверность результата равна $1,00\cdot 0,005$. Т.о., первой недостоверной цифрой в результате является третья цифра после запятой, а не вторая, как в подкоренном числе. Значит, результат должен содержать три цифры после запятой.

Логарифмирование. При логарифмировании количество значащих цифр в мантиссе равно количеству значащих цифр, которое содержалось в степенном члене числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, она определяется показателем степени степенного члена логарифмируемого числа. Например, $\lg 1\cdot 10^{-3}=-3,0$; $\lg 1,0\cdot 10^{-3}=-3,00$. При нахождении антилогарифмов чисел количество значащих цифр уменьшается: $\text{antlg } 8,45=2,8\cdot 10^8$.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994.
2. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984.
3. Шаевич А.Б. Стандартные образцы для аналитических целей. М.: Химия, 1987.
4. Деденко Л.Г., Керженцев В.В. Математическая обработка и оформление результатов эксперимента. М.: Изд-во МГУ, 1977.
5. Мариничев А.Н., Турбович М.Л., Зенкевич И.Г. Физико-химические расчеты на микро-ЭВМ. Л.: Химия, 1990.
6. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1 / Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 1996.
7. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. М.: Высшая школа, 1989.
8. Артемьев Б.Г., Голубев С.М. Справочное пособие для работников метрологических служб. В 2 кн. М.: Изд-во стандартов, 1990.

Дополнительная

1. Джонсон К. Численные методы в химии. М.: Мир, 1983.
2. Спиридонов В.П., Лопатин А.А. Математическая обработка физико-химических данных. М.: Изд-во МГУ, 1970.
3. Зайдель А.Н. Элементарная оценка ошибок измерений. Л.: Наука, 1968.
4. ГОСТ 1.25-76. ГСС. Метрологическое обеспечение. Основные положения.
5. ГОСТ 8.010-90. ГСИ. Методики выполнения измерений.
6. ГОСТ 8.207-76. ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Основные определения	4
Среднее и медиана	4
Воспроизводимость	5
Правильность	7
Классификация погрешностей	8
Систематические погрешности	8
Случайные погрешности	12
Грубые погрешности (промахи)	18
Статистические методы проверки гипотез	20
Сравнение двух средних результатов (t -критерий)	21
Сравнение экспериментально найденного среднего $\bar{x}$ с действительным значением измеряемой величины μ	21
Сравнение стандартных отклонений двух серий измерений S_1 и S_2 (F -критерий)	22
Статистика прямых линий. Корреляционный и регрессионный анализ	23
Значащие цифры и правила округления	27
Значащие цифры в математических операциях	28
Литература	30