

**А.В.Гармаш, Н.М.Сорокина**

**МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

## Метрологические основы аналитической химии

Любая методика химического анализа имеет своей задачей *извлечение информации о веществе* с использованием тех или иных средств измерений. Таким образом, аналитическая методика есть сложная, многостадийная *измерительная процедура*. Именно на стадии измерения (и последующей обработки и интерпретации результатов) ярко проявляется глубокое внутреннее единство самых различных аналитических методов, 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*.

### 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  $^{12}\text{C}$  (оно равно приблизительно  $6.02045 \cdot 10^{23}$  штук). 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 нее 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 образце 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, для любого чистого вещества его масса ( $m$ ) 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  $c_T$ :

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

Для окрашенных растворов существует связь между концентрацией светопоглощающего вещества и *оптической плотностью*  $A$ :

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

(основной закон светопоглощения). И так далее. Короче, едва ли не любая механическая, оптическая или электрическая величина может при тех или иных условиях быть связанной с содержанием вещества - и, таким образом, *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 идея 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.

### **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  $M$ , известная с высокой точностью. Подобные методы не нуждаются в экспериментальном определении градуировочной функции и называются *абсолютными*. Однако абсолютных методов химического анализа существуют буквально единицы.

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 называются *относительными*, а процедура опытного построения градуировочной функции - *градуировкой*. Поэтому коротко можно сказать, что абсолютные методы - это методы, не требующие градуировки, а относительные - нуждающиеся в ней. А поскольку относительных методов подавляющее большинство, то градуировка - это важнейшая составная часть практически любой аналитической методики. Как же она проводится?

Очевидно, что для осуществления градуировки необходим прежде всего набор образцов с надежно установленным содержанием определяемого компонента. В общем случае такие образцы называются *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 (паспорт, 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 градуировка, так и собственно анализ должны выполняться 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 быть как можно ближе к 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.). Применяются и специальные приемы градуировки, обеспечивающие максимальную адекватность условий градуировки условиям анализа.

### **Способ внешних стандартов**

Наиболее простой способ градуировки - способ *внешних стандартов*. Его часто называют также способом "обычной" градуировки либо способом "градуировочного графика" (правомерность применения последнего термина, однако, вызывает сомнения, 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 чувствительности методик (с. 28).

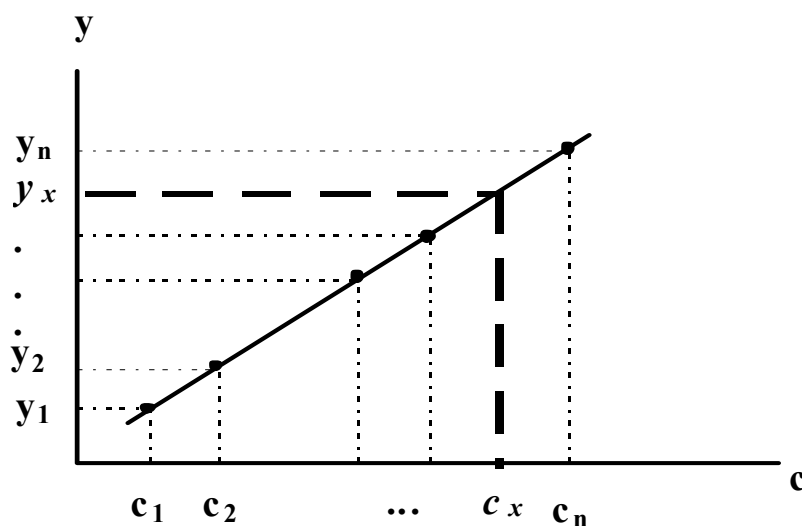


Рис. 1. Градуировка и определение содержания по способу внешних стандартов

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 видеть, 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 (с. 24).

### **Погрешности и неопределенности измерений. Точность и ее составляющие**

Любой измерительный процесс подвержен действию множества факторов, искажающих результаты измерения. Отличие результата измерения от истинного значения измеряемой величины называется *погрешностью*. Ввиду того, что любой результат измерения, вообще говоря, содержит погрешность, точное значение измеряемой величины никогда не может быть установлено. Однако возможно указать некоторый *диапазон* значений, в пределах которого может, с той или иной степенью достоверности, находиться истинное значение. Этот диапазон называется *неопределенностью* результата измерения. Оценка неопределенности результатов химического анализа является важнейшей задачей химической метрологии.

В суммарную неопределенность 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 неопределенности называется *систематической погрешностью*. Во втором случае (рис. 2, в) наблюдается *разброс* данных относительно среднего значения из результатов измерения. Такая составляющая неопределенности 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.

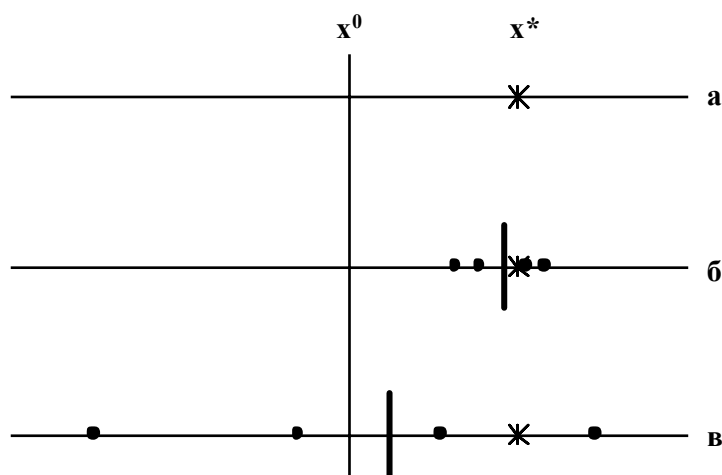


Рис. 2. Иллюстрация понятий систематическая и случайная погрешность. Точки и звездочки - результаты единичных измерений, вертикальные отрезки - средние значения, прочие пояснения в тексте.

С понятиями систематической и случайной погрешностей тесно связаны два важнейших метрологических понятия - *правильность* и *воспроизводимость*. Правильностью называется качество результатов измерения (или измерительной процедуры в целом), характеризующее малость систематической погрешности, воспроизводимостью - 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.

### **Случайная погрешность: численные характеристики воспроизводимости**

Поскольку воспроизводимость характеризует степень рассеяния данных относительно среднего значения, 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 (аналитической методики). Поэтому прежде всего (еще до вычисления среднего) следует с помощью специальных статистических тестов (с. 21) 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 есть 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  $\nu$ ) и называется *числом степеней свободы* дисперсии  $s^2(x)$ . Оно играет очень важную роль при статистической проверке различных гипотез (с. 14).

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. Они часто отличаются исключительной простотой, экспрессностью, экономичностью (тест-методы) и 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 (с. 27) эти величины могут быть значительно (на порядок и более) выше.

### 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 называются *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  $s^2(x)$ , 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*.

Строгий расчет границ доверительного интервала случайной величины возможен лишь в предположении, что эта величина подчиняется некоторому известному *закону распределения*. 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*:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (13)$$

Параметры этой функции  $\mu$  и  $\sigma$  характеризуют:  $\mu$  - положение максимума кривой, т.е. собственно *значение* результата анализа, а  $\sigma$  - ширину "колокола", т.е. *воспроизводимость* результатов. Можно показать, что среднее  $\bar{x}$  является приближенным значением  $\mu$ , а стандартное отклонение  $s(x)$  - приближенным значением  $\sigma$ . 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  $f$ .

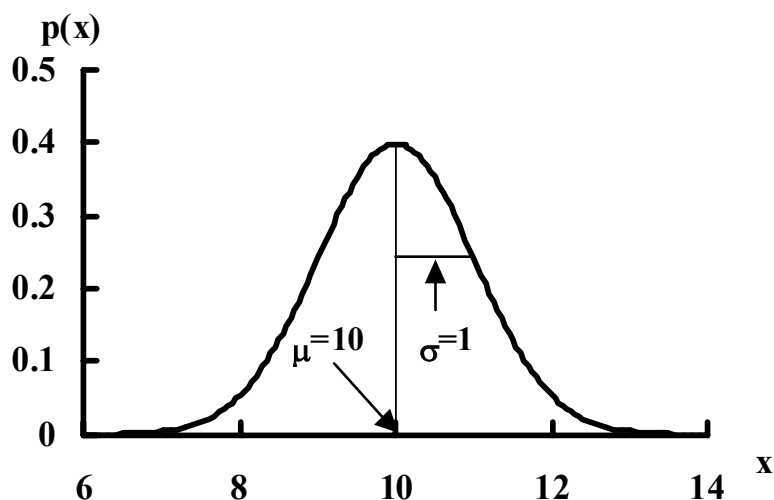


Рис. 3. Функция нормального распределения случайной величины  $x$  с  $\mu=10$  и  $\sigma=1$ .

В предположении подчинения случайной величины  $x$  нормальному закону распределения ее доверительный интервал рассчитывается как

$$x \pm t(P, f)s(x) \quad (14)$$

Ширина доверительного интервала нормально распределенной случайной величины пропорциональна величине ее стандартного отклонения.

Численные значения коэффициентов пропорциональности  $t$  были впервые рассчитаны английским математиком В.Госсетом, подписывавшим свои труды псевдонимом Стьюдент, и потому называются *коэффициентами Стьюдента*. Они 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  $t$  - 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). Проанализируйте ее и обратите 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:

$$\bar{x} \pm t(P, f)s(\bar{x}) \quad (15)$$

Величина  $s(\bar{x})$  меньше, чем  $s(x)$  (среднее точнее единичного). Можно показать (с. 27), что для серии из  $n$  значений  $s(\bar{x}) = s(x) / \sqrt{n}$ . Поэтому доверительный интервал для величины, рассчитанной из серии  $n$  параллельных измерений, можно записать как

$$\bar{x} \pm \frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

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  $t(P=0.95, f=3)=3.18$ .

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.

Подчеркнем еще раз, что величина доверительного интервала сама по себе позволяет охарактеризовать лишь *случайную* составляющую неопределенности. Оценка систематической составляющей представляет собой самостоятельную задачу.

### **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 нам не надо иметь ничего, кроме серии 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 аналитическую методику, 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.

### **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 составляет несколько сотых миллилитра (см. пример 1 на с. 13).

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.

### **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" заданное 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. с. 9). 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 (с. 10) 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 о значимом различии между  $\bar{x}$  и  $a$  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

$$|\bar{x} - a| > \frac{t(P, f)s(x)}{\sqrt{n}} \quad (17)$$

Для проверки значимости различия между средним и константой вместо вычисления доверительного интервала можно поступить следующим образом. Легко видеть, что выражение (17) эквивалентно выражению

$$\frac{|\bar{x} - a|}{s(x)} \sqrt{n} > t(P, f) \quad (18)$$

Величина, стоящая в левой части выражения (18), 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  $\xi$ ) для сравниваемых значений. Коэффициент Стьюдента, стоящий в правой части (18), 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 (18) 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:

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

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

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

### Сравнение двух средних. Модифицированный 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*. Он существует в двух вариантах: точном и приближенном. Точный вариант 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). При

значимом различии  $s_1^2$  и  $s_2^2$  применяют приближенный вариант (приближение Уэлча).

В точном варианте модифицированного теста Стьюдента тестовая статистика вычисляется как

$$\xi = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}(x)} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (19)$$

Как видим, по способу вычисления она весьма похожа на тестовую статистику простого теста Стьюдента (см. формулу (18)). В выражении (19)  $n_1$  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

$$\bar{s}(x) = \sqrt{\bar{s}^2(x)} = \sqrt{\frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}} \quad (20)$$

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

$$f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2 \quad (21)$$

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

$$\frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}(x)} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} > t(P, f = n_1 + n_2 - 2) \quad (22)$$

В приближении Уэлча тестовая статистика вычисляется следующим образом:

$$\xi = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (23)$$

Критическим значением вновь служит коэффициент Стьюдента  $t(P, f)$ . Число степеней свободы в этом случае вычисляется как

$$f = \frac{(s_1^2 / n_1 + s_2^2 / n_2)^2}{\frac{(s_1^2 / n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(s_2^2 / n_2)^2}{n_2 - 1}} \quad (24)$$

и округляется до ближайшего целого числа. Приближенный вариант теста Стьюдента недостаточно достоверен, особенно при малых значениях  $f_1$  и  $f_2$ .

### Сравнение воспроизводимостей двух серий данных. Тест Фишера

Для выбора между точным и приближенным вариантом модифицированного теста 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 и их сравнение тоже нужно производить с использованием соответствующих статистических тестов. Тест для сравнения двух дисперсий был предложен английским биологом 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). Обратите 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  $\bar{s}^2$  по

формуле (20) и пользоваться ею как общей характеристикой 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, 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)  $\bar{x} = 0.153$ ,  $s_1^2 = 8.91 \cdot 10^{-4}$ ,  $n_1=4, f_1=3$

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

Сравним воспроизводимости серий по тесту Фишера:

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

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

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

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

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

$\xi > t$ , 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) 12.1 14.1 13.6 14.8

(2) 13.40 13.75 13.65 13.58 13.60 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:

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

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

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 различаются. Для сравнения средних значений применяем приближенный тест Стьюдента-Уэлча:

$$\xi = \frac{13.65 - 13.57}{\sqrt{\frac{1.31}{4} + \frac{1.66 \cdot 10^{-2}}{6}}} = 0.14, \quad f = \frac{(1.31/4 + 1.66 \cdot 10^{-2}/6)^2}{\frac{(1.31/4)^2}{3} + \frac{(1.66 \cdot 10^{-2}/6)^2}{5}} = 3.05 \sim 3,$$

$t(P=0.95, f=3) = 3.18$ .  $\xi < t$ , значимое различие между средними и систематическая погрешность атомно-эмиссионной методики отсутствуют.

Поскольку случайная погрешность титриметрических данных намного меньше, чем атомно-эмиссионных, можно значение 13.57 считать точной величиной и применить простой тест Стьюдента:

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

И в этом случае также делаем вывод об отсутствии систематической погрешности атомно-эмиссионной методики.

### Выявление промахов. Q-тест

В обрабатываемой серии данных должны отсутствовать промахи (с. 8). 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. Для выявления промахов служит еще один статистический тест, называемый Q-тестом.

Алгоритм Q-теста состоит в следующем. Серию данных упорядочивают по возрастанию:  $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n$ . В качестве возможного промаха рассматривают одно из крайних значений  $x_1$  или  $x_n$  - то, которое дальше отстоит 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

$$\xi = \frac{W_1}{W_0} \quad (26)$$

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  $\xi$ . Критической величиной служит табличное значение Q-коэффициента  $Q(P, n)$  (табл. 3, приложение), зависящее от доверительной вероятности и общего числа данных в серии. Если тестовая статистика превышает критическую величину ( $\xi > Q$ ), соответствующее значение считают промахом и из серии данных исключают. После этого следует проверить на наличие промахов оставшиеся данные (с другим значением  $Q$ ), поскольку промах в серии может быть не один.

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 для данного образца.

**Решение.** Располагаем 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 равна 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 - промах, его следует исключить.

Проверяем оставшуюся серию значений: 0.371-0.366=0.005, 0.379-0.376=0.003, поэтому следующий кандидат в промахи - 0.366. Имеем:  $W_1=0.005$ ,  $W_0=0.379-0.366=0.013$ ,  $\xi = 0.005/0.013 = 0.38$ ,  $Q(P=0.90, n=5)=0.64$ .  $\xi < Q$ , значение 0.366 промахом не является.

Среднее значение оптической плотности составляет

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

а его стандартное отклонение -  $s(x) = 0.005$ . Воспроизводимость охарактеризуем относительным стандартным отклонением (с. 9)  
 $s_r(x) = s(x)/\bar{x} = 0.005/0.373 = 0.013$ .

Обработка серии данных вместе с промахом была бы в этом случае грубой ошибкой и привела бы к серьезному искажению значений  $\bar{x}$  и  $s(x)$ .

### **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.

Одним из таких приемов служит способ *варьирования размера пробы*. В этом случае 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  $\Delta$ , которая постоянна и не зависит от размера пробы. Погрешность такого типа называется *аддитивной*. Ее влияние состоит в том, что она увеличивает или уменьшает измеряемое значение аналитического сигнала на одну и ту же постоянную величину. Пусть истинное значение концентрации определяемого компонента составляет  $c_0$ . Тогда для аликвоты объемом  $V$   $n_0 = Vc_0$ . Измеренное значение количества определяемого компонента равно  $n_{\text{изм}} = n_0 + \Delta = Vc_0 + \Delta$ , а измеренное значение его концентрации -  $c_{\text{изм}} = n_{\text{изм}}/V = c_0 + \Delta/V$ . Таким образом, при наличии аддитивной систематической погрешности с увеличением объема аликвоты наблюдается закономерное изменение результата анализа - убывание либо возрастание в зависимости от знака  $\Delta$ .

Однако 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. Очевидно, что такие систематические погрешности описанный способ выявить не может: в этом случае  $\Delta/V$  есть величина постоянная, и никакой зависимости  $c_{\text{изм}}$  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 (с. 4). 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  $y$  от концентрации добавки  $\Delta c$  (рис. 4). Содержание компонента в анализируемом растворе находят путем экстраполяции полученной зависимости на нулевое (или фоновое, если оно известно - с. 5, 28) 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 способ добавок устранить не может (кривая 3 рис. 4).

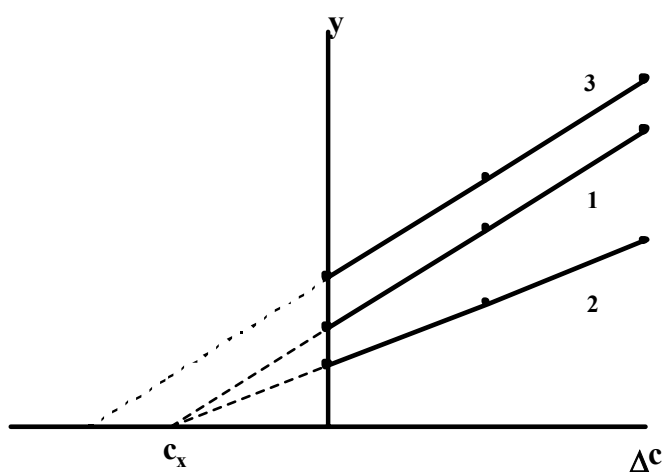


Рис. 4. Градуировка по способу добавок. 1 - систематическая погрешность отсутствует, 2 - наблюдается мультипликативная систематическая погрешность, 3- аддитивная систематическая погрешность

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 *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.

И, наконец, еще один прием повышения правильности - это *рандомизация*. 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 являющаяся 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. 5). Таким образом, рандомизация - это способ превращения систематической погрешности в случайную. В особо сложных случаях, когда систематические погрешности невозможно скомпенсировать, а причины и природа их неизвестны, рандомизация часто оказывается наиболее эффективным, а иногда и единственно возможным способом повышения правильности.

### **Оценка неопределенности результатов косвенных измерений**

*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 (с. 2). В общем случае косвенно измеряемую величину  $y$  можно представить как функцию своих аргументов - экспериментально измеряемых величин  $x_1, x_2, \dots, x_n$ :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (27)$$

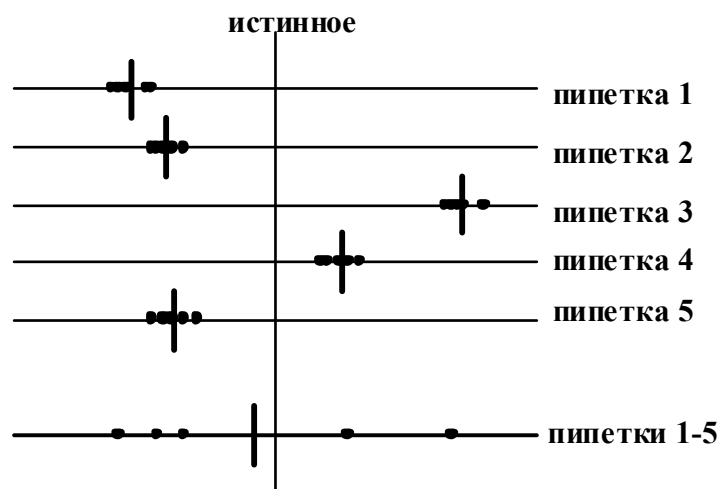


Рис. 5. Рандомизация химических измерений. Верхние строки - результаты, полученные при отборе аликвот одной и той же пипеткой, нижняя - разными пипетками. Точки - единичные результаты, вертикальные отрезки - средние значения.

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

$$s^2(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 s^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 s^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 s^2(x_n) \quad (28)$$

Выражение (28) называется *законом распространения неопределенностей*. Оно является важнейшим соотношением, позволяющим оценить неопределенность косвенно измеряемой величины в тех случаях, когда проведение ее повторных измерений невозможно или нецелесообразно.

Вот некоторые важные частные случаи выражения (28) применительно к наиболее простым функциональным зависимостям. Символами  $a$ ,  $b$  и  $c$  обозначены точные величины.

$$y = ax_1 \pm bx_2 + c \quad s^2(y) = a^2 s^2(x_1) + b^2 s^2(x_2) \quad (29)$$

$$y = ax_1 x_2 \quad \text{или} \quad y = \frac{ax_1}{x_2} \quad \left(\frac{s(y)}{y}\right)^2 = \left(\frac{s(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{s(x_2)}{x_2}\right)^2 \quad (30)$$

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

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad (\text{с. 12}).$$

**Решение.** Поскольку  $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$ , применяем формулу (29):

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

**Пример 7.** Оценить неопределенность значения концентрации стандартного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , полученного растворением навески  $m=1.0231$  г в мерной колбе объемом  $V=200.0$  мл. Принять неопределенность значения массы, вызванную погрешностью взвешивания, равной  $0.0002$  г, а неопределенность значения объема колбы, вызванную погрешностями калибровки -  $0.1$  мл. Значение молярной массы эквивалента  $M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)=52.996$  считать точной величиной.

**Решение.** Рассчитаем значение мольной концентрации  $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ :

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

Для оценки неопределенности применим формулу (30):

$$\left(\frac{s(c)}{c}\right)^2 = \left(\frac{s(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V}\right)^2 = \left(\frac{0.0002}{1.0231}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{200.0}\right)^2 = 3.8 \cdot 10^{-8} + 2.5 \cdot 10^{-7} = 2.9 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{2.9 \cdot 10^{-7}} = 5.4 \cdot 10^{-4}$$

$$s(c) = 5.4 \cdot 10^{-4} \cdot 0.09653 = 0.00005 \text{ M}$$

### 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 и 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 два важнейших понятия химической метрологии - *чувствительность* и *селективность*.

Качество аналитической методики, характеризующее возможность определения или обнаружения вещества в области его малых содержаний называется чувствительностью, а в присутствии посторонних компонентов - селективностью (избирательностью). Рассмотрим основные численные характеристики чувствительности и селективности.

**Чувствительность.** Простейшей численной характеристикой чувствительности служит *коэффициент чувствительности* ( $S$ ). Он определяется как производная аналитического сигнала по концентрации определяемого компонента:

$$S = \frac{dy}{dc} \quad (31)$$

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 использование величины  $S$  для описания чувствительности имеет ряд недостатков. Во-первых, коэффициент чувствительности - величина размерная, поэтому сопоставление коэффициентов чувствительности для принципиально разных (различающихся природой аналитического сигнала) методов невозможно. Во-вторых, сопоставление величин  $S$  - 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 чувствительности используют еще две величины, называемые *пределом обнаружения* и *нижней границей определяемых содержаний*.

Предел обнаружения ( $c_{min}$ ) - это наименьшее содержание вещества, которое может быть обнаружено данной методикой 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  $c=0$  - с. 5). Величины аналитических сигналов для малых концентраций часто не подчиняются нормальному

распределению, поэтому для оценки значимости различия между сигналами вместо строгого критерия Стьюдента (22) применяют упрощенный:

$$\frac{y - y_0}{s_0} > 3 \quad (32)$$

Здесь  $s_0 = s(y_0)$  - стандартное отклонение фонового сигнала. Если оно известно достаточно надежно (рассчитано из 20-25 параллельных измерений  $y_0$ ), то критерий (32) обеспечивает доверительную вероятность около 0.95 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:

$$c_{min} = \frac{3s_0}{S} \quad (33)$$

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 - концентрации - независимо от природы аналитического сигнала.

Для характеристики возможностей методики с точки зрения *количественного* анализа используют величину, называемую *нижней границей определяемых содержаний* ( $c_H$ ). Это минимальное содержание компонента, которое можно определить с заданной степенью точности, характеризуемой предельно допустимой величиной относительного стандартного отклонения  $s_r(c)_{max}$ . Очевидно, что  $c_H > c_{min}$ . Для нахождения  $c_H$  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. 6). Иногда принимают  $s_r(c)_{max} = 0.33$ . Однако легко показать, что в этом случае  $c_H \approx c_{min}$ , что противоречит здравому смыслу. Поэтому существуют и другие, упрощенные способы оценки  $c_H$ . В частности, часто принимают величину  $c_H$  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 редко, ограничиваясь, как правило, расчетом  $c_{min}$ .

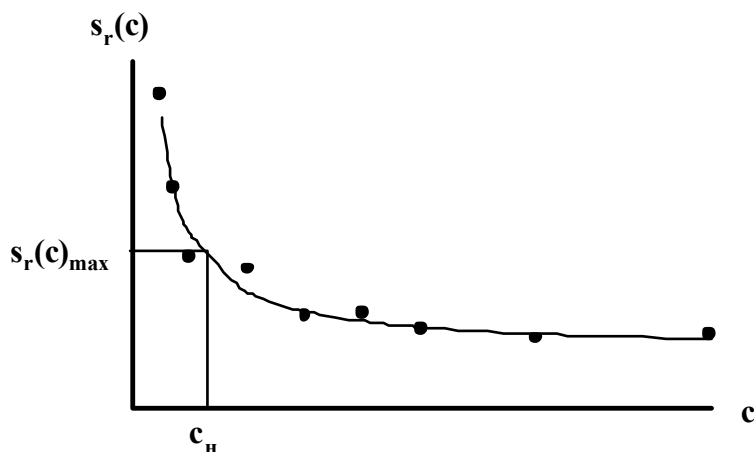


Рис.6. Нахождение нижней границы определяемых содержаний из экспериментальной зависимости  $s_r(c)$  от  $c$ .

**Селективность.** 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  $i$ ):

$$k_{i,j} = S_j / S_i \quad (34)$$

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.

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



**Таблица 2.**

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

$f_2$	$f_2=1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	20	50	$\infty$
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
$\infty$	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.**

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