

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

С.А. Федорова

СБОРНИК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ  
ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ»

**Учебное пособие**

Севастополь  
СевГУ  
2019

УДК 66.01:001.891:004.428  
Ф33

**Р е ц е н з е н т:**  
**А.М. Акимов** - д.т.н., профессор

**Федорова С.А.**

**Ф33** Сборник лабораторных работ по дисциплине «Методы обработки результатов химико-технологических исследований»: учеб. пособие / С.А. Федорова. – Севастополь: СевГУ, 2019. – 58 с.: ил.

В пособии описаны лабораторные работы с применением химического и дозиметрического оборудования для получения и обработки данных статистическими методами.

Предназначено для студентов 3-го курса очной формы обучения по специальности 18.05.02 - Химическая технология материалов современной энергетики и магистров 1-го курса по направлению подготовки 18.04.01 - Химическая технология.

УДК 66.01:001.891:004.428

Рассмотрено и рекомендовано к изданию в качестве учебного пособия на заседании кафедры «Химическая инженерия и дозиметрия», протокол № 13 от 23 января 2019 г.

© ФГАОУ ВО «Севастопольский  
государственный университет», 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Лабораторная работа № 1. Калибровка мерной посуды .....                                                           | 4  |
| Теоретическая часть 1. Проверка калиброванной мерной посуды.....                                                  | 4  |
| Опыт 1. Проверка калибровки пипетки .....                                                                         | 8  |
| Опыт 2. Проверка калибровки бюретки.....                                                                          | 9  |
| Опыт 3. Проверка калибровки мерной колбы.....                                                                     | 11 |
| Теоретическая часть 2. Статистическая обработка результатов<br>калиброванной мерной посуды.....                   | 12 |
| Контрольные вопросы к лабораторной работе .....                                                                   | 21 |
| Литература .....                                                                                                  | 22 |
| Лабораторная работа № 2. Определение калибровочных графиков методом<br>выравнивания и МНК .....                   | 23 |
| Определение содержания ионов хрома.....                                                                           | 24 |
| Контрольные вопросы к лабораторной работе .....                                                                   | 26 |
| Литература .....                                                                                                  | 27 |
| Лабораторная работа № 3. Статистическая обработка результатов<br>эксперимента по определению фона на КРВП-3Б..... | 28 |
| 3.1. Доверительная вероятность .....                                                                              | 28 |
| 3.2. Определение минимального количества измерений .....                                                          | 31 |
| 3.3. Критерий $\chi^2$ .....                                                                                      | 33 |
| 3.4. Методы исключения грубых ошибок.....                                                                         | 36 |
| 3.4.1. Правило трёх сигм.....                                                                                     | 36 |
| 3.4.2. Метод доверительных интервалов .....                                                                       | 37 |
| 3.4.3. Критерий В.И. Романовского.....                                                                            | 37 |
| 3.4.4. Критерий Шовене.....                                                                                       | 39 |
| 3.5. Краткое описание работы на КРВП-3Б.....                                                                      | 41 |
| Контрольные вопросы к лабораторной работе .....                                                                   | 44 |
| Литература .....                                                                                                  | 45 |
| Лабораторная работа № 4. Оценка воспроизводимости при определения<br>активности хлорида калия на УМФ-2000 .....   | 47 |
| 4.1. Оценка воспроизводимости экспериментальных данных по критерию<br>Кохрена.....                                | 47 |
| 4.2. Взвешенные средние при объединении и сравнении<br>экспериментальных данных .....                             | 50 |
| 4.3. Краткое описание работы на альфа-бета радиометре УМФ-2000 .....                                              | 53 |
| Контрольные вопросы к лабораторной работе .....                                                                   | 58 |
| Литература .....                                                                                                  | 58 |

## **Лабораторная работа № 1.**

### **КАЛИБРОВКА МЕРНОЙ ПОСУДЫ**

Цель: освоить методику проверки калиброванной посуды, оценить соответствие систематической погрешности проверенной посуды классу точности. Определить описательные статистики химической посуды.

#### **Введение**

Погрешность результатов химического анализа напрямую связана с погрешностью химической посуды. Завод-изготовитель маркирует каждую мерную склянку. При этом различные классы точности мерной посуды имеют свои допустимые погрешности.

Калибровочную посуду (пипетки, бюретки, мерные колбы и т.п.) перед проведением химического эксперимента необходимо проверить. Иногда, вследствие неодинакового внутреннего диаметра бюретки по всей длине, или неравномерной толщины стенок пипетки, или вследствие ошибок завода-изготовителя, показания посуды не соответствуют действительным емкостям.

Для определения степени соответствия результатов проверки требуемому уровню качества проведем статистическую обработку результатов проверки калибровки пипеток, бюреток и мерных колб. Охарактеризуем эти параметры мерами положения (среднее, медиана, мода), мерами рассеивания (размах, дисперсия, среднеквадратичное отклонение) и мерами формы (асимметрия, эксцесс). Полученные величины относятся к характеристикам одномерного распределения.

#### **Теоретическая часть 1. Проверка калиброванной мерной посуды**

Высокой очищающей способностью обладает хромовая смесь. Ее готовят растворением 20 - 30 г дихромата калия в 1 л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.). При взаимодействии с органическими веществами реакция может протекать со взрывом, поэтому ее нельзя использовать для обработки сосудов с неизвестным содержимым. При разбавлении смесь теряет свои свойства. Выдерживают 12 ч. Если сосуд сравнительно чистый, то достаточно 1 - 2 ч. После этого хромовую смесь сливают в сосуд для ее хранения, а мерную посуду многократно промывают водопроводной водой, потом дистиллированной водой.

Для очистки также можно использовать горячий 0,0004 М раствор ЭДТА с рН 12 (в раствор добавляется щелочь), заливая его на 15 - 20 мин. Затем посуду следует ополоснуть раствором  $\text{HCl}$  (разб.) и многократно промыть водопроводной, а затем дистиллированной водой.

По назначению химическую посуду можно разделить на три категории.

1. Посуда общелабораторного назначения (пробирки, химические стаканы, воронки и т.п.).

2. Посуда специального назначения (холодильники, дефлегматоры, аппараты Киппа и т.п.).

3. Мерная посуда. Предназначена для измерения объемов жидкостей или газов (мерные колбы, мерные стаканы, бюретки, пипетки, мерные цилиндры). Мерная посуда обычно отградуирована в миллилитрах.

Точность калибровки определяется точностью взвешивания и позволяет оценить систематические погрешности мерной посуды. При несовпадении действительной и номинальной вместимости можно построить график поправок к измеряемому объему, или нанести новые метки на посуду, или учитывать в расчетах реально отобранные объемы.

*Проверка проводится путем определения вместимости мерной посуды.* Для этого определяют массу воды, вылитой из пипетки или бюретки. Проверку калибровки мерных колб проводят на вливание, поскольку объем вылитой из колбы воды будет несколько меньше помеченного, т.к. часть останется на стенках.

Наполнение мерной колбы. В колбу с помощью воронки с длинным носиком вливают воду, заполняя шар колбы и часть горлышка. Носик воронки должен быть ниже метки на горлышке колбы. Затем осторожно вынимают воронку и по каплям доливают воду точно до метки. При этом нижний край мениска должен совпадать с меткой. Этот прием называется доведением до метки. Если на внутренней поверхности горлышка колбы остались капли воды выше метки, их удаляют, прикасаясь к ним полоской фильтровальной бумаги.

Для проверки пипетки ее наполняют до метки водой, затем выливают воду в предварительно взвешенный стакан.

При проверке бюреток у них вначале проверяют весь объем вмещаемой жидкости от 0 до 25 мл. После этого объем проверяют через каждый миллилитр или через 5 мл.

При проверке вместимости мерной посуды следует учитывать, что с изменением температуры объем стеклянной посуды, а также плотность воды изменяются. Для приведения объема воды к объему, занимаемому ею при 20 °С, пользуются таблицами приведения объема воды к объему, занимаемому ею при 20 °С при указанном давлении, таблицами удельных весов, таблицам плотностей. Мы будем пользоваться значениями плотности воды, приведенной к 20 °С (табл. 1.1).

Т а б л и ц а 1.1

## Плотность воды, приведенная к 20 °С

| t, °С | при 20 °С | t, °С | при 20 °С | t, °С | при 20 °С |
|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|
| 15    | 0,99800   | 19    | 0,99741   | 23    | 0,99661   |
| 16    | 0,99780   | 20    | 0,99721   | 24    | 0,99641   |
| 17    | 0,99770   | 21    | 0,99700   | 25    | 0,99631   |
| 18    | 0,99751   | 22    | 0,99681   |       |           |

В таблице 1.1 указана плотность воды, приведенная к 20 °С, если ее масса измерена при определенной температуре. При расчетах вместимости мерной посуды следует массу воды при данной температуре разделить на плотность, которая соответствует этой температуре, но приведена к 20 °С.

**Пример 1.1.** Проверку пипетки емкостью 10 мл проводят при 15 °С. Объем воды в пипетке (до метки) имеет массу 9,93 г. Для того чтобы определить объем, соответствующий этому количеству воды, нужно знать ее плотность при температуре опыта, т. е. при 15 °С. Найденную массу делят на плотность (см. табл.1.1), равную 0,99800 г/мл.

Таким образом, емкость измеряемой пипетки определяют как результат деления:

$$\frac{9,93}{0,998} = 9,95 \text{ мл}$$

Следовательно, фактический объем воды, отбираемой пипеткой, отличается от номинального на

$$10,00 - 9,95 = 0,05 \text{ мл}$$

$$\frac{0,05 \cdot 100}{10,00} = 0,05\%$$

т. е. выходит за пределы допустимых ошибок.

Если погрешность выходит за пределы ошибок, допустимых при химических анализах, то необходима корректировка. Ее можно провести двумя путями.

1) Расчеты проводить с тем значением, которое мы определили. Т.е. в приведенном случае принимают объем отобранной жидкости равным не 10,00 мл, а 9,95 мл.

2) На пипетку нанести новую метку на такой высоте, чтобы при отборе жидкости емкость пипетки была равна точно 10,00 мл.

Ниже (табл. 1.2) приведены пределы погрешностей, допустимые для стеклянной посуды первого класса (ГОСТ 1770-74 «Посуда мерная лабораторная стеклянная»).

Т а б л и ц а 1.2

**Допустимые отклонения вместимости мерной посуды 1-го класса, мл**

| <b>Пипетки</b>        |             |            |            |            |            |            |            |            |            |
|-----------------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Номинальный объем, мл | До 2        | 5          | 10         | 20         | 25         | 50         | 100        | 200        |            |
| Отклонения, мл        | $\pm 0,005$ | $\pm 0,01$ | $\pm 0,02$ | $\pm 0,04$ | $\pm 0,04$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,08$ | $\pm 0,1$  |            |
| <b>Бюретки</b>        |             |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Номинальный объем, мл | 5           | 10         | 25         | 50         | 100        |            |            |            |            |
| Отклонения, мл        | $\pm 0,01$  | $\pm 0,02$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,20$ |            |            |            |            |
| <b>Мерные колбы</b>   |             |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Номинальный объем, мл | 10          | 25         | 50         | 100        | 200        | 250        | 500        | 1000       | 2000       |
| Отклонения, мл        | $\pm 0,02$  | $\pm 0,03$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,10$ | $\pm 0,10$ | $\pm 0,15$ | $\pm 0,15$ | $\pm 0,30$ | $\pm 0,50$ |

Для посуды второго класса допустимые пределы погрешностей увеличены вдвое.

*Измерение объемов жидкостей производится по следующим правилам:*

1. Измерение производится при температуре 20 °С.
2. Пипетки и мерные колбы нельзя брать за расширенные части, т.к. от тепла рук происходит расширение стекла, и объем посуды может измениться.
3. Поверхность жидкости имеет форму мениска, поэтому заполнение колбы, пипетки или бюретки производят так, чтобы жидкость касалась деления нижним краем мениска. Мерную посуду держат на уровне глаз.
4. При измерении объемов непрозрачных или интенсивно окрашенных жидкостей, отсчет производят по верхнему краю мениска.
5. Пипетки и бюретки калиброваны на выливание, то есть их номинальный объем равен объёму свободно вытекающей жидкости. Колбы калиброваны на вливание, то есть номинальный объем колбы равен объёму жидкости, налитой в колбу.

**Оборудование и реактивы**

1. Пипетки - 30 шт.
2. Колбы мерные - 30 шт.
3. Бюретки - 30 шт.
4. Весы аналитические
5. Стакан химический - 6 шт.
6. Вода дистиллированная.
7. Бумага фильтровальная.

## Опыт 1. Проверка калибровки пипетки

Пипетки калиброваны на выливание, то есть объём пипетки равен объёму свободно вытекающей из неё жидкости.

### Порядок выполнения работы

1. Взвесить сухой чистый химический стакан.
2. В пипетку набрать дистиллированную воду так, чтобы мениск жидкости касался отметки нижним краем.
3. Дать жидкости свободно вытечь в стакан, затем прикоснитесь к стенке стакана на 5 - 10 с. Выдувать остаток жидкости из пипетки не следует.
4. Взвесить стакан с водой.
5. По разнице масс сухого стакана и стакана с водой найти массу воды в граммах. По табл. 1.1 определить плотность воды при данной температуре.
6. Рассчитать объём воды и, соответственно, действительный объём пипетки. Определить относительную и абсолютную погрешности.
7. Данные занести в табл. 1.3.

Т а б л и ц а 1.3

**Результаты проверки калиброванных пипеток**

| Измерение        | Масса стакана с водой, г, $m_1$ | Масса пустого стакана, $m_2$ | Масса воды в пипетке, г, $m$ | Фактический объём воды в пипетке, мл, $V_{факт}$ | Погрешность, мл, $\Delta_{эксп1}$ | Погрешность, %, $\Delta_{эксп2}$ |
|------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Пипетка № 1      |                                 |                              |                              |                                                  |                                   |                                  |
| Измерение 1      |                                 |                              |                              |                                                  |                                   |                                  |
| Измерение 2      |                                 |                              |                              |                                                  |                                   |                                  |
| Измерение 3      |                                 |                              |                              |                                                  |                                   |                                  |
| Среднее значение |                                 |                              |                              |                                                  |                                   |                                  |
| Пипетка № 2      |                                 |                              |                              |                                                  |                                   |                                  |
| Измерение 1      |                                 |                              |                              |                                                  |                                   |                                  |
| Измерение 2      |                                 |                              |                              |                                                  |                                   |                                  |
| Измерение 3      |                                 |                              |                              |                                                  |                                   |                                  |
| Среднее значение |                                 |                              |                              |                                                  |                                   |                                  |

## Исходные данные и результаты измерений

1. Температура воды \_\_\_\_\_, °C.
2. Плотность воды при рассматриваемой температуре ( $\rho$ )\_\_\_\_, г/мл.
3. Объем гостированной пипетки  $V_{ном}$  \_\_\_\_\_, мл.
4. Допустимая погрешность  $\Delta_{ном}$  \_\_\_\_\_, мл.
5. Масса воды в пипетке:  $m = m_2 - m_1$ .
6. Фактический объем воды в пипетке:  $V_{факт} = \frac{m}{\rho}$ .
7. Относительная погрешность:  $\Delta_{эксн1} = V_{ном} - V_{факт}$ .
8. Абсолютная погрешность:  $\Delta_{эксн2} = \frac{\Delta_{эксн1}}{V_{ном}}$ .

## Опыт 2. Проверка калибровки бюретки

Бюретки калиброваны на выливание, то есть объем бюретки равен объему свободно вытекающей из неё жидкости. Вместимость бюретки проверяют с интервалом в 5,0 мл. Все интервалы объемов измеряют от «0» (нуля) бюретки.

### Порядок выполнения работы

1. Взвесить сухой чистый химический стакан.
2. В бюретку набрать дистиллированную воду так, чтобы мениск жидкости касался отметки «0» нижним краем.
3. Вылить порцию воды в стакан.
4. Взвесить стакан с водой.
5. По разнице масс сухого стакана и стакана с водой найти массу воды в граммах. По табл. 1.1 определить плотность воды при данной температуре.
6. Рассчитать объем воды и, соответственно, действительный объем бюретки на исследуемом интервале. Определить относительную и абсолютную погрешности.
7. Данные занести в табл. 1.4.

## Исходные данные и результаты измерений

1. Температура воды \_\_\_\_\_, °C.
2. Плотность воды при рассматриваемой температуре ( $\rho$ )\_\_\_\_, г/мл.
3. Объем гостированной бюретки  $V_{ном}$  \_\_\_\_\_, мл.
4. Допустимая погрешность  $\Delta_{ном}$  \_\_\_\_\_, мл.
5. Масса воды в бюретке:  $m = m_2 - m_1$ .

6. Фактический объем воды в бюретке:  $V_{\text{факт}} = \frac{m}{\rho}$ .

7. Относительная погрешность:  $\Delta_{\text{эксн1}} = V_{\text{ном}} - V_{\text{факт}}$ .

8. Абсолютная погрешность:  $\Delta_{\text{эксн2}} = \frac{\Delta_{\text{эксн1}}}{V_{\text{ном}}}$ .

Т а б л и ц а 1.4

Результаты проверки калиброванных бюреток

| Измерение        | Исследуемый интервал | Масса стакана с водой, г, $m_1$ | Масса пустого стакана, г, $m_2$ | Масса воды в интервале, г, $m$ | Фактический объем воды в исследуемом интервале бюретки, мл, $V_{\text{факт}}$ | Погрешность, мл, $\Delta_{\text{эксн1}}$ | Погрешность, %, $\Delta_{\text{эксн2}}$ |
|------------------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Бюретка № 1      |                      |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 1      | 0,00-5,00            |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 2      | 0,00-5,00            |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 3      | 0,00-5,00            |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Среднее значение |                      | -                               | -                               |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Бюретка № 1      |                      |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 1      | 0,00-10,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 2      | 0,00-10,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 3      | 0,00-10,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Среднее значение |                      | -                               | -                               |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Бюретка № 1      |                      |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 1      | 0,00-15,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 2      | 0,00-15,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 3      | 0,00-15,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Среднее значение |                      | -                               | -                               |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Бюретка № 1      |                      |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 1      | 0,00-20,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 2      | 0,00-20,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 3      | 0,00-20,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Среднее значение |                      | -                               | -                               |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Бюретка № 1      |                      |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 1      | 0,00-25,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 2      | 0,00-25,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Измерение 3      | 0,00-25,00           |                                 |                                 |                                |                                                                               |                                          |                                         |
| Среднее значение |                      | -                               | -                               |                                |                                                                               |                                          |                                         |

### Опыт 3. Проверка калибровки мерной колбы

Мерные колбы калиброваны на вливание. Т. е. объём колбы равен объёму налитой в неё жидкости.

#### Порядок выполнения работы

1. Взвесить чистую сухую мерную колбу.
2. Заполнить колбу дистиллированной водой.
3. Взвесить колбу с дистиллированной водой.
4. По разнице масс сухой колбы и колбы с водой найти массу воды. По табл. 1.1 определить плотность воды при данной температуре.
5. Рассчитать объём воды и, соответственно, действительный объёму мерной колбы. Определить относительную и абсолютную погрешности.
6. Данные занести в табл. 1.5.

Т а б л и ц а 1.5

#### Результаты проверки калиброванных мерных колб

| Измерение        | Масса мерной колбы с водой, г, $m_1$ | Масса мерной колбы без воды, г, $m_2$ | Масса воды в мерной колбе, г, $m$ | Фактический объём в мерной колбе, мл, $V_{факт}$ | Погрешность, мл $\Delta_{эксп1}$ | Погрешность, %, $\Delta_{эксп2}$ |
|------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Мерная колба № 1 |                                      |                                       |                                   |                                                  |                                  |                                  |
| Измерение 1      |                                      |                                       |                                   |                                                  |                                  |                                  |
| Измерение 2      |                                      |                                       |                                   |                                                  |                                  |                                  |
| Измерение 3      |                                      |                                       |                                   |                                                  |                                  |                                  |
| Среднее значение | -                                    | -                                     |                                   |                                                  |                                  |                                  |
| Мерная колба № 2 |                                      |                                       |                                   |                                                  |                                  |                                  |
| Измерение 1      |                                      |                                       |                                   |                                                  |                                  |                                  |
| Измерение 2      |                                      |                                       |                                   |                                                  |                                  |                                  |
| Измерение 3      |                                      |                                       |                                   |                                                  |                                  |                                  |
| Среднее значение |                                      |                                       |                                   |                                                  |                                  |                                  |

#### Исходные данные и результаты измерений

Температура воды \_\_\_\_\_, °C.

Плотность воды при рассматриваемой температуре ( $\rho$ ) \_\_\_\_\_ г/мл.

Объём гостированной мерной колбы  $V_{ном}$  \_\_\_\_\_, мл.

$$m = m_2 - m_1.$$

$$V_{\text{факт}} = \frac{m}{\rho}.$$

$$\Delta_{\text{эксп1}} = V_{\text{ном}} - V_{\text{факт}}.$$

$$\Delta_{\text{эксп2}} = \frac{\Delta_{\text{эксп1}}}{V_{\text{ном}}}.$$

### Выводы по первой части лабораторной работы:

В результате проделанной работы определены истинные объемы мерной посуды, относительные и абсолютные погрешности отклонений и соответствие ГОСТ 1770-74 «Посуда мерная лабораторная стеклянная».

Из проверенных \_\_\_\_ пипеток \_\_\_\_ соответствуют ГОСТ1770-74.

Из проверенных \_\_\_\_ бюреток \_\_\_\_ соответствуют ГОСТ1770-74.

Из проверенных \_\_\_\_ мерных колб \_\_\_\_ соответствуют ГОСТ1770-74.

### Теоретическая часть 2. Статистическая обработка результатов калиброванной мерной посуды

Полученные в первой части лабораторной работы значения характеристик измерений объемов пипеток, бюреток и мерных колб будем рассматривать в качестве выборок. Проведение расчетов по этим характеристикам рассмотрим на примере.

**Пример. 1.2.** При проверке калибровки мерной посуды были найдены значения  $x_j$  случайной величины  $X$  - объема воды в  $j$ -й пипетке. Определить среднее, медиану, моду, размах, дисперсию, среднеквадратичное отклонение, асимметрию, эксцесс для выборки  $X$ , приведенной в табл. 1.6.

Т а б л и ц а 1.6

Содержание меди в различных партиях руды (простой статистический ряд)

| j             | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 17   | 18   | 19   | 20   |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $0^{x_j}, \%$ | 20,7 | 21,6 | 19,4 | 20,5 | 18,1 | 16,4 | 20,7 | 19,4 | 20,7 | 16,4 | 19,4 | 18,1 | 19,4 | 16,4 | 21,6 | 22,1 | 18,3 | 19,2 | 20,7 | 18,1 |

#### Решение

**Среднее** - среднее арифметическое определяется по формуле

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}. \quad (1.1)$$

Для приведенных в табл. 1.6 значений

$$\bar{X} = (20,7 + 21,6 + 19,4 + 20,5 + 18,1 + 16,4 + 20,7 + 19,4 + 20,7 + 16,4 + 19,4 + 18,1 + 19,4 + 16,4 + 21,6 + 22,1 + 18,3 + 19,2 + 20,7 + 18,1) / 20 = 19,36$$

**Медиана** - это значение, которое делит ранжированный вариационный ряд на две части, равные по числу вариантов.

Для получения ранжированного вариационного ряда необходимо расположить исходные данные (см. табл. 1.6) в порядке возрастания (табл. 1.7). Варианта  $x_i$  - это какое-либо конкретное значение выборки; частота  $n_i$  показывает, сколько раз повторяется значение  $x_i$  в выборке распределения.

Т а б л и ц а 1.7

**Статистическое распределение частот**

| № п/п         | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Варианты      | 16,4 | 18,1 | 18,3 | 19,2 | 19,4 | 20,5 | 20,7 | 21,6 | 22,1 |
| Частоты $n_i$ | 3    | 3    | 1    | 1    | 4    | 1    | 4    | 2    | 1    |

Если число вариантов четное, то

$$Me = \frac{(x_k + x_{k+1})}{2}, \quad (1.2)$$

где  $x_k$  и  $x_{k+1}$  - срединные варианты выборки.

В нашем случае число вариантов нечетное (9), следовательно, медиана равна 19,4.

Если в множестве четное количество чисел, то функция МЕДИАНА (Excel) вычисляет среднее двух чисел, находящихся в середине множества.

**Мода** - это значение, которое наблюдается наибольшее число раз.

В нашем случае число 19,4 повторяется 4 раза. Значит, мода равна 19,4.

Если в выборке нет повторяющихся значений, то модой является число, близкое к среднему, или совпадающее с ним. В Excel если множество данных не содержит одинаковых данных, то функция МОДА возвращает значение ошибки #Н/Д.

**Размах** - разность между наибольшей и наименьшей вариантами. В нашем примере это  $22,1 - 16,4 = 5,7$ .

$$x_{\max} - x_{\min}. \quad (1.3)$$

**Дисперсия** для признака метрической шкалы - это средний квадрат отклонений индивидуальных значений. Рассчитывают общую дисперсию, групповую дисперсию, межгрупповую дисперсию и т.п. В общем виде

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}. \quad (1.4)$$

Для нашего случая

$$\sigma^2 = \frac{(22,7 - 19,36)^2 + (21,6 - 19,36)^2 + \dots + (20,7 - 19,36)^2 + (18,1 - 19,36)^2}{20} = 2,91.$$

В Excel ДИСП использует следующую формулу

$$D = \frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}. \quad (1.5)$$

В нашем случае

$$D = \frac{20 \cdot (16,4^2 \cdot 3 + 18,1^2 \cdot 3 + 18,3^2 + 19,2^2 + 19,4^2 \cdot 4 + 20,5^2 + 20,7^2 \cdot 4 + 21,6^2 \cdot 2 + 22,1^2)}{20(20-1)} - \frac{(16,4 \cdot 3 + 18,1 \cdot 3 + 18,3 + 19,2 + 19,4 \cdot 4 + 20,5 + 20,7 \cdot 4 + 21,6 \cdot 2 + 22,1)^2}{20(20-1)} = 3,06$$

**Среднеквадратичное отклонение** - это мера того, насколько широко разбросаны точки данных относительно их среднего.

$$S = \sqrt{D}. \quad (1.6)$$

В нашем случае

$$S = \sqrt{D} = \sqrt{2,91} = 1,71.$$

Стандартное отклонение или средняя квадратическая ошибка среднего арифметического:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ при } n > 30, \quad (1.7)$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n-1}}, \text{ при } n < 30. \quad (1.8)$$

Коэффициент вариации

$$V = \frac{s}{\bar{x}} 100 \quad (1.9)$$

Если коэффициент вариации меньше 10 %, то степень рассеивания данных считается незначительной, от 10 % до 20 % - средней, больше 20 % и меньше или равно 33 % - значительной, значение коэффициента вариации не превышает 33 %, то совокупность считается однородной, если больше 33 %, то – неоднородной.

В Excel Стандартное отклонение (СТАНДОТКЛОН) вычисляется с использованием "не Байесовского" или "n - 1" метода по формуле

$$S.D. = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}}. \quad (1.10)$$

$$S.D. = \sqrt{\frac{20 \cdot (16,4^2 \cdot 3 + 18,1^2 \cdot 3 + 18,3^2 + 19,2^2 + 19,4^2 \cdot 4 + 20,5^2 + 20,7^2 \cdot 4 + 21,6^2 \cdot 2 + 22,1^2)}{20(20-1)} - \frac{(16,4 \cdot 3 + 18,1 \cdot 3 + 18,3 + 19,2 + 19,4 \cdot 4 + 20,5 + 20,7 \cdot 4 + 21,6 \cdot 2 + 22,1)^2}{20(20-1)}} = 1,75$$

Дисперсия, среднеквадратичное отклонение являются моментами случайной величины.

*Метод моментов* часто используется в прикладных задачах, когда вместо полного определения случайной величины в виде законов распределения вероятностей ее определяют при помощи числовых характеристик - чисел (вещественных), выражающих характерные особенности случайной величины, называемых моментами случайной величины (табл. 1.8).

Т а б л и ц а 1.8

Некоторые моменты случайной величины

| Порядок момента                                                 | Дискретные случайные величины                                      | Непрерывные случайные величины                        | Обозначения              |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|
| Начальный момент                                                |                                                                    |                                                       |                          |
|                                                                 | $m_k = \sum_{i=1}^n x_i^k \cdot p_i, \quad k = 1, 2, \dots, n$     | $m_k = \int_{-\infty}^{\infty} x^k \cdot f(x) dx$     |                          |
| Начальный момент первого порядка ( $k = 1$ )                    | $m_1 = \sum_{i=1}^n x_i \cdot p_i$                                 | $m_1 = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot f(x) dx$       | $M[X], m_x, m.$          |
| Центральный момент                                              |                                                                    |                                                       |                          |
|                                                                 | $\mu_k = \sum_{i=1}^n (x_i - m_x)^k p_i, \quad k = 1, 2, \dots, n$ | $\mu_k = \int_{-\infty}^{\infty} (x - m_x)^k f(x) dx$ |                          |
| Первый центральный момент всегда равен 0, 251658240 $\mu_1 = 0$ |                                                                    |                                                       |                          |
| Второй центральный момент ( $k = 2$ )                           | $\mu_2 = \sum_{i=1}^n (x_i - m_x)^2 p_i$                           | $\mu_2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - m_x)^2 f(x) dx$ | $D[X], D_x, y_x^2, y^2.$ |

Начальный момент первого порядка - математическое ожидание (среднее значение при достаточном числе опытов) случайной величины.

Второй центральный момент - дисперсия случайной величины - математическое ожидание квадрата отклонения случайной величины от ее математического ожидания, т.е.  $D[X] = M[(x - m_x)^2]$ .

Корень квадратный из второго центрального момента называется средним квадратичным отклонением (или стандартом).

Для определения асимметрии и эксцесса используют моменты 3-го и 4-го порядков.

**Асимметрия** характеризует степень несимметричности распределения относительно его среднего. Положительная асимметрия  $A_s > 0$  указывает на отклонение распределения в сторону положительных значений. Отрицательная асимметрия  $A_s < 0$  указывает на отклонение распределения в сторону отрицательных значений.

В первом приближении можно воспользоваться мерой асимметрии как относительной статистической характеристикой, равной разнице между средним значением и медианой или модой, разделенной на среднеквадратичное отклонение.

$$A_s = \frac{\bar{x} - M_e}{\sigma}; \quad A_s = \frac{\bar{x} - M_o}{\sigma}. \quad (1.11)$$

В нашем случае значения медианы и моды равны.

$$A_s = \frac{19,36 - 19,4}{1,71} = -0,02 \text{ - левосторонняя асимметрия,}$$

Комплексная оценка асимметрии и эксцесса выполняется на основе центральных моментов распределения.

$$A_s = \frac{\mu_3}{\sigma^3}. \quad (1.12)$$

Пользуясь свойствами математического ожидания, получают соотношения, связывающие начальные и центральные моменты. Так,

$$\mu_3 = m_3 - 3m_1m_2 + 2m_1^3. \quad (1.13)$$

Определяем начальные моменты:

$$m_1 = 16,4 \cdot 0,15 + 18,1 \cdot 0,15 + 18,3 \cdot 0,05 + 19,2 \cdot 0,05 + 19,4 \cdot 0,20 + 20,5 \cdot 0,05 + 20,7 \cdot 0,20 + 21,6 \cdot 0,10 + 22,1 \cdot 0,05 = 19,36$$

В нашем случае математическое ожидание случайной величины и значение среднего совпали.

$$m_2 = 16,4^2 \cdot 0,15 + 18,1^2 \cdot 0,15 + 18,3^2 \cdot 0,05 + 19,2^2 \cdot 0,05 + 19,4^2 \cdot 0,20 + 20,5^2 \cdot 0,05 + 20,7^2 \cdot 0,20 + 21,6^2 \cdot 0,10 + 22,1^2 \cdot 0,05 = 377,72$$

$$m_3 = 16,4^3 \cdot 0,15 + 18,1^3 \cdot 0,15 + 18,3^3 \cdot 0,05 + 19,2^3 \cdot 0,05 + 19,43^3 \cdot 0,20 + 20,5^3 \cdot 0,05 + 20,7^3 \cdot 0,20 + 21,6^3 \cdot 0,10 + 22,1^3 \cdot 0,05 = 7423,87$$

$$\mu_3 = 7423,87 - 3 \cdot 19,36 \cdot 377,72 + 2 \cdot 19,36^3 = -1,54.$$

Тогда получаем

$$A_s = -\frac{1,54}{1,71^3} = -0,31.$$

Или по третьему центральному моменту с учетом математического ожидания

$$A_s = \frac{(16,4 - 19,36)^3 \cdot 0,15 + (18,1 - 19,36)^3 \cdot 0,15 + (18,3 - 19,36)^3 \cdot 0,05 + (19,2 - 19,36)^3 \cdot 0,05 + (19,4 - 19,36)^3 \cdot 0,20 + (20,5 - 19,36)^3 \cdot 0,05 + (20,7 - 19,36)^3 \cdot 0,20 + (21,6 - 19,36)^3 \cdot 0,10 + (22,1 - 19,36)^3 \cdot 0,05}{1,71^3} = -0,31$$

При правосторонней асимметрии коэффициент  $A_s > 0$ , при левосторонней  $A_s < 0$ . Считается, что при  $A_s < 0,25$  асимметрия низкая, если  $A_s$  не превышает 0,5, - средняя, при  $A_s > 0,5$  - высокая.

В Excel уравнение для асимметрии определяется следующим образом:

$$As = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum \left( \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^3. \quad (1.14)$$

$$As = \frac{20}{(20-1)(20-2)} * \left[ \left( \frac{16,4 - 19,36}{1,75} \right)^3 \cdot 3 + \left( \frac{18,1 - 19,36}{1,75} \right)^3 \cdot 3 + \left( \frac{18,3 - 19,36}{1,75} \right)^3 + \left( \frac{19,2 - 19,36}{1,75} \right)^3 + \left( \frac{19,4 - 19,36}{1,75} \right)^3 \cdot 4 + \left( \frac{20,5 - 19,36}{1,75} \right)^3 + \left( \frac{20,7 - 19,36}{1,75} \right)^3 \cdot 4 + \left( \frac{21,6 - 19,36}{1,75} \right)^3 \cdot 2 + \left( \frac{22,1 - 19,36}{1,75} \right)^3 \right] = -0,34$$

Если имеется менее трех точек данных или стандартное отклонение равно нулю, то функция СКОС возвращает значение ошибки #ДЕЛ/0!.

**Эксцесс** (термин был впервые введен Пирсоном, 1805 г.) характеризует относительную остроконечность или сглаженность распределения по сравнению с нормальным распределением.

Для нормального распределения  $E_k = 3$ . Если  $E_k > 3$ , то это говорит о наличии островершинного распределения. При плосковершинном распределении  $E_k < 3$ .

$$E_k = \frac{\mu_4}{\sigma^4}, \quad (1.15)$$

где начальные моменты и центральный момент связаны по формуле

$$\mu_4 = m_4 - 4m_1m_3 + 6m_2m_1^2 - 3m_1^4; \quad (1.16)$$

$$m_4 = 16,4^4 \cdot 0,15 + 18,1^4 \cdot 0,15 + 18,3^4 \cdot 0,05 + 19,2^4 \cdot 0,05 + 19,43^4 \cdot 0,20 + 20,5^4 \cdot 0,05 + 20,7^4 \cdot 0,20 + 21,6^4 \cdot 0,10 + 22,1^4 \cdot 0,05 = 146928,20$$

$$\mu_4 = 146928,20 - 4 \cdot 19,36 \cdot 7423,87 + 6 \cdot 377,72 \cdot 19,36^2 - 3 \cdot 19,36^4 = 18,02;$$

$$E_k = \frac{18,02}{2,91^2} = 2,15.$$

В нашем случае  $E_k = 2,15$  - распределение плосковершинное.

В некоторых учебниках эксцесс вычисляют по формуле

$$E_k = \frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3. \quad (1.17)$$

Тогда для нормального распределения  $E_k = 0$ . Положительный эксцесс  $E_k > 0$  обозначает относительно остроконечное распределение. Отрицательный эксцесс  $E_k < 0$  обозначает относительно сглаженное распределение.

В Excel для расчета эксцесса используется формула, которая ориентирована на  $E_k = 0$  для нормального распределения.

$$E_k = \left\{ \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum \left( \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^4 \right\} - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}; \quad (1.18)$$

$$E_k = \frac{20 \cdot (20 + 1)}{(20 - 1)(20 - 2)(20 - 3)} * \left[ \left( \frac{16,4 - 19,36}{1,75} \right)^4 \cdot 3 + \left( \frac{18,1 - 19,36}{1,75} \right)^4 \cdot 3 + \right. \\ \left. + \left( \frac{18,3 - 19,36}{1,75} \right)^4 + \left( \frac{19,2 - 19,36}{1,75} \right)^4 + \left( \frac{19,4 - 19,36}{1,75} \right)^4 \cdot 4 + \left( \frac{20,5 - 19,36}{1,75} \right)^4 + \right. \\ \left. + \left( \frac{20,7 - 19,36}{1,75} \right)^4 \cdot 4 + \left( \frac{21,6 - 19,36}{1,75} \right)^4 \cdot 2 + \left( \frac{22,1 - 19,36}{1,75} \right)^4 \right] - \\ - \frac{3 * (20 - 1)}{(20 - 2)(20 - 3)} = -0,77$$

Так как  $E_k < 0$ , то распределение плосковершинное.

При использовании Excel следует учитывать, что если задано менее четырех точек данных или если стандартное отклонение выборки равняется нулю, то функция ЭКСЦЕСС возвращает значение ошибки #ДЕЛ/0!. Кроме того, если аргумент, который является массивом или ссылкой, содержит тексты, логические значения или пустые ячейки, то такие значения игнорируются; однако ячейки, которые содержат нулевые значения, учитываются.

Проделанные расчеты сведены в табл. 1.9.

Т а б л и ц а 1.9

Таблица-расчет некоторых числовых характеристик

| № п/п | Числовая характеристика       | Расчетная формула                                  | Значение | Excel                                                                                                                                              | Значение |
|-------|-------------------------------|----------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1     | Среднее                       | $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$             | 19,36    | $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$                                                                                                             | 19,36    |
| 2     | Медиана                       | $Me = \frac{(x_k + x_{k+1})}{2}$                   | 19,4     | $Me = \frac{(x_k + x_{k+1})}{2}$                                                                                                                   | 19,4     |
| 3     | Мода                          | Значение, которое наблюдается наибольшее число раз | 19,4     | Если множество данных не содержит одинаковых данных, то функция МОДА возвращает значение ошибки #Н/Д.                                              | 19,4     |
| 4     | Размах                        | $x_{\max} - x_{\min}$                              | 5,7      | $x_{\max} - x_{\min}$                                                                                                                              | 5,7      |
| 5     | Дисперсия                     | $\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}$      | 2,91     | $D = \frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}$                                                                                                       | 3,06     |
| 6     | Среднеквадратичное отклонение | $S = \sqrt{D}$                                     | 1,71     | $S = \sqrt{D}$                                                                                                                                     | 1,75     |
| 7     | Асимметрия                    | $A_s = \frac{\bar{x} - Me}{\sigma}$                | -0,02    | $As = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum \left( \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^3$<br>Если имеется менее трех точек данных, или стандартное отклонение | -0,34    |
|       |                               | $A_s = \frac{\bar{x} - Mo}{\sigma}$                | -0,02    |                                                                                                                                                    |          |

|   |         |                                                                                                                                               |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |       |
|---|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|   |         | $A_s = \frac{\mu_3}{\sigma^3}$ $\mu_k = \sum_{i=1}^n (x_i - m_x)^k p_i$ $\mu_3 = m_3 - 3m_1m_2 + 2m_1^3$ $m_k = \sum_{i=1}^n x_i^k \cdot p_i$ | -0,31 | равно нулю, то функция СКОС возвращает значение ошибки #ДЕЛ/0!.                                                                                                                                                                                                                                       |       |
| 7 | Эксцесс | $E_k = \frac{\mu_4}{\sigma^4}$ $\mu_4 = m_4 - 4m_1m_3 + 6m_2m_1^2 - 3m_1^4$                                                                   | 2,15  | $E_k = \left\{ \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum \left( \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^4 \right\} - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}$ <p>Если задано менее четырех точек данных или если стандартное отклонение выборки равняется нулю, то функция ЭКСЦЕСС возвращает значение ошибки #ДЕЛ/0!.</p> | -0,77 |

В Пакете Анализа Excel есть опция «Описательная статистика», которая считает эти характеристики выборки.

В результате проделанных вычислений мы определили для выборки X: среднее  $\bar{X} = 19,36$ , медиану  $Me = 19,4$ , моду  $Mo = 19,4$ , размах 5,7, дисперсию  $\sigma^2 = 2,91$ , среднеквадратичное отклонение  $S = \sqrt{D} = 1,71$ , асимметрию  $A_s = -0,31$  (левосторонняя асимметрия), эксцесс  $E_k = 2,15$  (распределение плосковершинное).

### Порядок выполнения работы

1. В Excel сформировать Лист исходных данных по результатам предыдущей части: значения проверки калиброванных пипеток (Лист 1), бюреток (Лист 2), мерных колб (Лист 3).
2. Провести расчеты числовых характеристик анализируемых выборок.
3. Оформить отчет (по первой и второй части лабораторной работы) в Word.

### Выводы по второй части лабораторной работы:

В ходе статистической обработки результатов проверки калиброванных пипеток, бюреток и мерных колб получены следующие характеристики выборок:

|                         | Пипетки            |                | Бюретки            |                | Мерные колбы       |                |
|-------------------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|
| Числовая характеристика | Расчетное значение | Значение Excel | Расчетное значение | Значение Excel | Расчетное значение | Значение Excel |
| Среднее                 | 19,36              | 19,36          |                    |                |                    |                |
| Медиана                 | 19,4               | 19,4           |                    |                |                    |                |

|                               |       |       |  |  |  |  |
|-------------------------------|-------|-------|--|--|--|--|
| Мода                          | 19,4  | 19,4  |  |  |  |  |
| Размах                        | 5,7   | 5,7   |  |  |  |  |
| Дисперсия                     | 2,91  | 3,06  |  |  |  |  |
| Среднеквадратичное отклонение | 1,71  | 1,75  |  |  |  |  |
| Асимметрия                    | -0,02 | -0,34 |  |  |  |  |
|                               | -0,31 |       |  |  |  |  |
| Экссесс                       | 2,15  | -0,77 |  |  |  |  |

Значения выборки "пипетки" в целом подчиняется нормальному закону распределения (по мерам положения и мерам формы). Отклонения составляют порядка 30 %. Наблюдается занижение показателей номинального значения на 3 %.

### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Причины несоответствия мерной посуды номинальному значению.
2. Классификация химической посуды по назначению. Краткая характеристика.
3. Как определяется точность калибровки мерной посуды?
4. Что делать, если действительные и номинальные значения мерной посуды не совпадают?
5. Как проводится наполнение мерной колбы?
6. Какие факторы влияют на проверку вместимости мерной посуды и как их учитывать?
7. Связь объема мерной посуды с допустимым отклонением.
8. Связь класса точности мерной посуды с допустимыми пределами погрешностей.
9. Основная процедура перед проверкой калибровки мерной посуды.
10. Правила измерения объемов жидкостей при проверке калиброванной посуды.
11. Как проводится проверка калиброванной пипетки?
12. Как проводится проверка калиброванной бюретки?
13. Как проводится проверка калиброванной мерной колбы?
14. Какие характеристики выборки можно отнести к мерам формы, мерам положения, мерам рассеивания?
15. Как определяются среднее, мода и медиана?
16. Способы определения дисперсии и среднеквадратичного отклонения.
17. Что представляют собой моменты случайной величины и как они определяются.
18. Что характеризуют эксцесс и асимметрия?
19. Как по значениям моментов случайной величины определить подчиненность выборки нормальному распределению?

## Литература

1. Лапач С.Н. Статистические методы в медико-биологических исследованиях с использованием Excel / С.Н. Лапач, А.В. Чубенко, П.Н. Бабич. - К.: Морион, 2000. – 320 с.
2. Проверка калиброванной посуды  
[http://www.himikatus.ru/art/tecnik\\_lab/0124.php](http://www.himikatus.ru/art/tecnik_lab/0124.php)
3. Справочник химика 21. Химия и химическая технология.  
<http://chem21.info/info/1233652/>
4. Федорова С.А. Практические основы организации НИР.Ч. 1. Работа с данными химического эксперимента в среде Excel. - Севастополь: СКУАЭИП, 2014. – 148 с.
5. Excel в математических и статистических расчетах. Практикум для самостоятельной работы студентов: метод. пособие. – Ч. 2 / Сост. М.А. Ильченко, Л.С. Струкова. - Мичуринск: Мичуринский гос. аграр. ун-т, 2007. – 134 с
6. <http://lib.rushkolnik.ru/text/9438/index-1.html>
7. <http://www.spec-kniga.ru/obuchenie/laboratornaya-tekhnika-himicheskogo-analiza/titrimetricheskij-obemnyj-analiz-kalibrovka-mernoj-posudy.html>
8. [http://www.statsoft.ru/home/textbook/glossary/gloss\\_ae.html](http://www.statsoft.ru/home/textbook/glossary/gloss_ae.html)
9. <https://studfiles.net/preview/3277675/>
10. Справочник химика 21. Химия и химическая технология.  
<http://chem21.info/info/1233652/>
11. Проверка калиброванной посуды  
[http://www.himikatus.ru/art/tecnik\\_lab/0124.php](http://www.himikatus.ru/art/tecnik_lab/0124.php)
12. <https://studfiles.net/preview/3277675/>
13. <http://www.spec-kniga.ru/obuchenie/laboratornaya-tekhnika-himicheskogo-analiza/titrimetricheskij-obemnyj-analiz-kalibrovka-mernoj-posudy.html>
14. Гороховский А.Г., Мялицин А.В. Научные исследования в деревообработке. Метод. указ. для лаб. Работк по курсу «Методы и средства научных исследований», УГЛТУ: Екатеринбург, 2012. – 35 с.  
[http://elar.usfeu.ru/bitstream/123456789/1068/2/Gorohovskiy\\_A.G.pdf](http://elar.usfeu.ru/bitstream/123456789/1068/2/Gorohovskiy_A.G.pdf)
15. Беляева Т.В. Аналитическая химия: Методические указания к выполнению лабораторных работ. – СПб.: СЗПИ, 2000. – 66 с.
16. Беляева Т.В., Волынец Н.Ф. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Методические указания к выполнению лабораторных работ. – СПб.: СЗТУ, 2001. – 47 с.
17. Коэффициент вариации <https://studfiles.net/preview/5316293/page:3/>

## Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ МЕТОДОМ ВЫРАВНИВАНИЯ И МНК

Цель работы: провести сравнительный анализ определения концентрации контрольного раствора на КФК по градуировочному графику, построенному разными способами.

В основе физико-химических методов анализа лежит взаимосвязь между составом системы и ее физическими и физико-химическими свойствами. Это может быть выражено формулой или графиком.

Градуировочные графики строят с помощью стандартных растворов. Они должны быть приготовлены из аттестованных государственных образцов или из реактивов квалификации не ниже ч.д.а. Сроки хранения стандартных растворов зависит от концентрации (табл. 2.1):

Т а б л и ц а 2.1

Сроки хранения стандартных растворов

| Концентрация, мг/см <sup>3</sup> | Срок хранения       |
|----------------------------------|---------------------|
| 1                                | 1 год               |
| 0,1                              | 3 месяца            |
| менее 0,1                        | Свежеприготовленные |

При определении концентрации методом градуировочного графика готовят 3 серии шкал стандартов. Градуировочный график выполняют на миллиметровой бумаге или в Excel. По оси абсцисс указывают концентрацию, по оси ординат – измеренные значения оптической плотности. Количественное значение оптической плотности для каждой точки градуировочного графика определяется как среднее арифметическое результатов параллельных измерений 3-х шкал.

Для уменьшения погрешности графического измерения масштаб графика должен быть такой, чтобы угол наклона приблизительно соответствовал 45°.

Градуировочный график должен нести следующую информацию:

- название определения;
- марка КФК;
- длина волны;
- длина рабочей грани кюветы;
- раствор сравнения (растворитель, нулевой раствор и т.д.), т.е. относительно чего снимались показания испытуемого раствора;
- дата построения;
- на графике должны присутствовать данные 3-х параллельных измерений и среднее арифметическое значение.

Для снижения погрешностей целесообразно строить градуировочный график по уравнению регрессии.

## Определение содержания ионов хрома

Метод определения хрома (VI) основан на измерении светопоглощения в диапазоне длин волн от 540 до 550 нм окрашенного (красно-фиолетового) комплексного соединения, образующегося в результате реакции 1,5-дифенилкарбазида с бихромат-ионами пробы анализируемой воды в кислой среде и определении хрома (VI) по значению оптической плотности раствора.

### Оборудование и реактивы

1. Спектрофотометр.
2. Набор кювет.
3. Весы лабораторные, погрешность 0,0001 г.
4. Пипетка Мора.
5. Пипетки градуированные.
6. Колбы мерные.
7. Цилиндры мерные.
8. ГСО состава раствора ионов хрома (VI) с аттестованным значением массовой концентрации  $1 \text{ мг/см}^3$  и погрешностью аттестованного значения не более 2 % при доверительной вероятности 95 %.
9. 1,5-дифенилкарбазид, ч.д.а.
10. Кислота ортофосфорная, х.ч.
11. Ацетон, х.ч.

### Подготовка к проведению измерений

#### Подготовка посуды

Всю стеклянную посуду моют водой с применением моющих средств, затем промывают раствором азотной кислоты, разбавленной водой в соотношении объемов 1:1, водопроводной водой, несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и сушат. Для мытья посуды не допускается использование смесей, содержащих соединения хрома.

#### *Приготовление ортофосфорной кислоты (раствор Б)*

В мерную колбу вместимостью  $1000,00 \text{ см}^3$  наливают  $100,00 - 150,00 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, затем вносят  $700,00 \text{ см}^3$  ортофосфорной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора – не более года.

**Примечание.** Ортофосфорную кислоту осторожно добавляют в емкость с дистиллированной водой небольшими порциями при перемешивании. Емкость, в которой проводят разбавление, рекомендуется поместить в баню со льдом. Категорически запрещается добавлять воду к ортофосфорной кислоте.

*Приготовление раствора 1,5-дифенилкарбазида массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> в ацетоне*

Растворяют 1 г 1,5-дифенилкарбазида в 100,00 см<sup>3</sup> ацетона, добавляют одну каплю «ледяной» уксусной кислоты. Срок хранения раствора в емкости из темного стекла при температуре от 2 до 8 °С – не более 14 суток.

**Примечание.** Признаком непригодности раствора является появление окрашивания.

*Приготовление раствора хрома(VI) массовой концентрации 5 мг/дм<sup>3</sup>*

В мерную колбу вместимостью 100,00 см<sup>3</sup> вносят 5,00 см<sup>3</sup> раствора хрома (VI) массовой концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день применения.

*Приготовление градуировочных растворов для определения хрома(VI)*

В семь мерных колб, вместимостью 100,00 см<sup>3</sup> вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см<sup>3</sup> раствора хрома (VI) массовой концентрацией 5,00 мг/дм<sup>3</sup>, в одну колбу раствор хрома (VI) не вносят. Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой до объема приблизительно 40,00 см<sup>3</sup>, добавляют 2,0 см<sup>3</sup> раствора Б ортофосфорной кислоты и 2,0 см<sup>3</sup> 1,5-дифенилкарбазида и доводят до метки дистиллированной водой.

Массовая концентрация хрома (VI) в полученных градуировочных растворах составляет: 0,00; 0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Раствор, не содержащий хрома, является раствором сравнения для градуировки, в соответствии с руководством по эксплуатации прибора и компьютерной обработки информации.

Растворы готовят в день применения. Готовят не менее трех серий стандартных растворов.

### **Градуировка прибора**

Измерения проводят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора при длине волны 540 нм, толщине кюветы 50 мм. Выдерживают градуировочные растворы и холостую пробу для градуировки 15 минут после их приготовления, после чего не менее двух раз измеряют значения оптической плотности каждого градуировочного раствора (в порядке возрастания массовой концентрации хрома).

### **Порядок проведения измерений анализируемой пробы, содержащей катионы хрома**

В мерную колбу вместимостью 100,00 см<sup>3</sup> вносят 50,00 см<sup>3</sup> (V) пробы исследуемого раствора, добавляют 2,00 см<sup>3</sup> раствора Б ортофосфорной

кислоты и 2,00 см<sup>3</sup> раствора 1,5-дифенилкарбазида и доводят дистиллированной водой до метки, после чего выдерживают 15 мин.

По истечении 15 мин измеряют не менее 2 раз оптическую плотность аликвот обработанной пробы анализируемой воды  $A_s$  при длине волны 540 нм, используя холостую пробу в качестве образца сравнения в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

### **Расчет калибровочной кривой**

1. Расчет калибровочной кривой проводят в Excel.
2. Сформировать матрицу исходных данных.
3. Построить график.
4. Рассчитать по методу наименьших квадратов уравнение прямой, соответствующее калибровочному графику.
5. Провести аппроксимацию экспериментальных точек, используя возможности Excel. Определить  $R^2$ .
6. Сопоставить уравнения, полученные по МНК и аппроксимирующий полином.

Выводы: привести анализ результатов эксперимента. Охарактеризовать, при наличии, промахи и систематические ошибки. Объяснить отклонение экспериментальной зависимости (градуировочный график) от теоретических зависимостей.

### **Контрольные вопросы к лабораторной работе**

1. Взаимосвязь между составом системы и ее физическими и физико-химическими свойствами. Пример.
2. Как осуществляется построение градуировочного графика?
3. Как определяется интервал значений стандартных растворов при построении калибровочного графика?
4. Каковы сроки хранения стандартных растворов в зависимости от концентрации?
5. Чем вызвана необходимость приготовления нескольких серий шкал стандартов?
6. Как выбирается масштаб графика?
7. Какую информацию должен содержать градуировочный график и почему?
8. Какими качественными реакциями можно определить содержание ионов цинка?
9. Суть определения ионов хрома (VI) 1,5-дифенилкарбазидом.
10. Почему определение хрома (VI) 1,5-дифенилкарбазидом проводят в кислой среде?

## Литература

1. <http://ru-ecology.info/post/101030701960021/>
2. <https://snip.ruscable.ru/Data1/54/54140/index.htm#i185628>
3. Унифицированные методы анализа вод. - М.: Химия, 1973. - Ч. I, II.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - 528 с.
5. Предельно допустимые концентрации и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования. - СанПиН № 2932-83. - М., МЗ СССР, 1985. - 69 с.
6. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН, № 4630-88, М., МЗ СССР, 1988. - 69 с.
7. Обобщенный перечень «ПДК и ОБУВ вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов» за № 12-04-11 от 9.08.90.
8. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. - М., Центр экологических проблем.
9. Федорова С.А. Практические основы организации НИР. - Ч.1. Работа с данными химического эксперимента в сред Excel: учеб. пособие - Севастополь: СевГУ, 2014. – 148 с.
10. Федорова С.А. Выбор структуры математических моделей для одномерных функций процессов химической технологии: учеб.-метод. пособие / С.А. Федорова. – Севастополь: СНИЯЭиП, 2003. – 12 с.
11. Федорова С.А. Статистические модели объектов химико-технологических систем на основе пассивного эксперимента / С.А. Федорова. – Севастополь: СНИЯЭиП, 2003. – 32 с.
12. StatSoft: электронный учебник.
13. Excel в математических и статистических расчетах. Практикум для самостоятельной работы студентов: метод. пособие. – Ч. 2 / Сост. М.А. Ильченко, Л.С. Струкова. - Мичуринск: Мичуринский гос. аграр. ун-т, 2007. – 134 с.
14. Исследование минерализатов на наличие цинка <https://poznayka.org/s26375t1.html>
15. Петракова Е.А. Методики определения цинка в пробах сточных, подсточных вод и растительной биомассе.  
C:\Users\RenoMcKey\Downloads\metodiki-opredeleniya-tsinka-v-probah-stochnyh-podstochnyh-vod-i-rastitelnoy-biomasse (1).pdf
16. ГОСТ 31956-2012. Вода. Фотометрический метод определения хрома (VI) в любых водах. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома

### **Лабораторная работа № 3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФОНА НА КРВП-ЗБ**

Цель: определить минимальное количество измерений. Использовать метод доверительных интервалов, метод исключения грубых ошибок, критерии В.И. Романовского, Шовене,  $\chi^2$  для обработки экспериментальных данных.

#### **Обработка результатов экспериментальных исследований**

Анализ случайных погрешностей основывается на теории случайных ошибок, дающей возможность с определенной гарантией вычислить действительное значение измеренной величины и оценить возможные ошибки.

Основу теории случайных ошибок составляют предположения о том, что при большом числе измерений случайные погрешности одинаковой величины, но разного знака встречаются реже, чем малые (вероятность появления погрешности уменьшается с ростом её величины); при бесконечно большом числе измерений истинное значение измеряемой величины равно среднеарифметическому значению всех результатов измерений, а появление того или иного результата измерения как случайного события описывается нормальным законом распределения.

Теория случайных ошибок позволяет оценить точность и надежность измерения при данном количестве замеров или определить минимальное количество замеров, гарантирующее требуемую (заданную) точность и надежность измерений. Наряду с этим возникает необходимость исключить грубые ошибки ряда, определить достоверность полученных данных и др.

#### **3.1. Доверительная вероятность**

Для большой выборки и нормального закона распределения общей оценочной характеристикой измерения являются дисперсия  $D$  и коэффициент вариаций  $k_B$ :

$$D = \sigma^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1); \quad (3.1)$$

$$k_B = \sigma / \bar{x}. \quad (3.2)$$

Дисперсия характеризует однородность измерения. Чем выше  $D$ , тем больше разброс измерений. Коэффициент вариации характеризует изменчивость. Чем выше  $k_B$ , тем больше изменчивость измерений относительно средних значений,  $k_B$  оценивает также разброс при оценке нескольких выборок.

**Доверительным** называется интервал значений  $x_i$ , в который попадает истинное значение  $x_D$  измеряемой величины с заданной вероятностью.

**Доверительной вероятностью (достоверностью)** измерения называется вероятность того, что истинное значение измеряемой величины попадает в данный доверительный интервал, т.е. в зону  $a \leq x_D \leq b$ . Эта величина определяется в долях единицы или в процентах. Доверительная вероятность  $p_D$  описывается выражением

$$p_D = p[a \leq x_D \leq b] = (1/2)[\Phi(b - \bar{x})/\sigma - \Phi(a - \bar{x})/\sigma], \quad (3.3)$$

где  $\Phi(t)$  – интегральная функция Лапласа (табл.3.1)

$t$  – гарантированный коэффициент, который вычисляется как:

$$t = \mu / \sigma, \quad (3.4)$$

где  $\mu = b - \bar{x}$ ,  $\mu = -(a - \bar{x})$ .

Интегральная функция Лапласа определяется по уравнению:

$$\Phi(t) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t e^{-t^2/2} dt \quad (3.5)$$

Т а б л и ц а 3.1

Интегральная функция Лапласа

| $t$  | $p_D$  | $t$  | $p_D$  | $t$  | $p_D$  |
|------|--------|------|--------|------|--------|
| 0.00 | 0.0000 | 0.75 | 0.5467 | 1.50 | 0.8664 |
| 0.05 | 0.0399 | 0.80 | 0.5763 | 1.55 | 0.8789 |
| 0.10 | 0.0797 | 0.85 | 0.6047 | 1.60 | 0.8904 |
| 0.15 | 0.1192 | 0.90 | 0.6319 | 1.65 | 0.9011 |
| 0.20 | 0.1585 | 0.95 | 0.6579 | 1.70 | 0.9109 |
| 0.25 | 0.1974 | 1.00 | 0.6827 | 1.75 | 0.9199 |
| 0.30 | 0.2357 | 1.05 | 0.7063 | 1.80 | 0.9281 |
| 0.35 | 0.2737 | 1.10 | 0.7287 | 1.85 | 0.9357 |
| 0.40 | 0.3108 | 1.15 | 0.7419 | 1.90 | 0.9426 |
| 0.45 | 0.3473 | 1.20 | 0.7699 | 1.95 | 0.9488 |
| 0.50 | 0.3829 | 1.25 | 0.7887 | 2.00 | 0.9545 |
| 0.55 | 0.4177 | 1.30 | 0.8064 | 2.25 | 0.9756 |
| 0.60 | 0.4515 | 1.35 | 0.8230 | 2.50 | 0.9876 |
| 0.65 | 0.4843 | 1.40 | 0.8385 | 3.00 | 0.9973 |
| 0.70 | 0.5161 | 1.45 | 0.8529 | 4.00 | 0.9999 |

Если же на основе определенных данных установлена доверительная вероятность  $p_D$  (обычно 0,90; 0,95; 0,9973), то устанавливается точность измерений (доверительный интервал  $2\mu$ ) на основании соотношения  $p_D = \Phi(\mu/\sigma)$ .

Половина доверительного интервала равна

$$\mu = \sigma \arg\phi(p_D) = \sigma t, \quad (3.6)$$

где  $\arg\phi(p_D)$  - аргумент функции Лапласа, если  $n \geq 30$ .

Если  $n < 30$ , то  $\arg\phi(p_D)$  - функция Стьюдента (табл. 3.2).

Т а б л и ц а 3.2

Коэффициент Стьюдента  $\alpha_{ст}$

| $n$      | $P_D$ |      |       |       |        |        |
|----------|-------|------|-------|-------|--------|--------|
|          | 0,80  | 0,90 | 0,95  | 0,99  | 0,995  | 0,999  |
| 2        | 3,080 | 6,31 | 12,71 | 63,70 | 127,30 | 637,20 |
| 3        | 1,886 | 2,92 | 4,30  | 9,92  | 14,10  | 31,60  |
| 4        | 1,638 | 2,35 | 3,188 | 5,84  | 7,50   | 12,94  |
| 5        | 1,533 | 2,13 | 2,77  | 4,60  | 5,60   | 8,61   |
| 6        | 1,476 | 2,02 | 2,57  | 4,03  | 4,77   | 6,86   |
| 7        | 1,440 | 1,94 | 2,45  | 3,71  | 4,32   | 9,96   |
| 8        | 1,415 | 1,90 | 2,36  | 3,50  | 4,03   | 5,40   |
| 9        | 1,397 | 1,86 | 2,31  | 3,36  | 3,83   | 5,04   |
| 10       | 1,383 | 1,83 | 2,26  | 3,25  | 3,69   | 4,78   |
| 12       | 1,363 | 1,80 | 2,20  | 3,11  | 3,50   | 4,49   |
| 14       | 1,350 | 1,77 | 2,16  | 3,01  | 3,37   | 4,22   |
| 16       | 1,341 | 1,75 | 2,13  | 2,95  | 3,29   | 4,07   |
| 18       | 1,333 | 1,74 | 2,11  | 2,90  | 3,22   | 3,96   |
| 20       | 1,328 | 1,73 | 2,09  | 2,86  | 3,17   | 3,88   |
| 30       | 1,316 | 1,70 | 2,04  | 2,75  | 3,20   | 3,65   |
| 40       | 1,306 | 1,68 | 2,02  | 2,70  | 3,12   | 3,55   |
| 50       | 1,298 | 1,68 | 2,01  | 2,68  | 3,09   | 3,50   |
| 60       | 1,290 | 1,67 | 2,00  | 2,66  | 3,06   | 3,46   |
| $\infty$ | 1,282 | 1,64 | 1,96  | 2,58  | 2,81   | 3,29   |

$n$  - число параллельных серий опытов.

Итак, доверительный интервал характеризует точность измерения данной выборки, а доверительная вероятность – достоверность измерения.

**Пример 3.1.** При определении эбуллиоскопической константы определяли изменение температуры. Проведено 30 измерений температуры. Средняя температура равна  $29^{\circ}\text{C}$ . Вычислено значение среднеквадратичного отклонения  $\sigma = 0,7^{\circ}\text{C}$ . Определить доверительный интервал и достоверность измерений для уровней вероятности  $p_D = 0,9; 0,95; 0,9973$ .

Требуемую точность измерений можно определить для разных уровней доверительной вероятности ( $P_D = 0,9; 0,95; 0,9973$ ), приняв значения  $t$  по табл. 3.1. В этом случае соответственно  $\mu = \pm 0,7 \cdot 1,65 = 1,16^{\circ}\text{C}$ ;  $\mu = \pm 0,7 \cdot 2,0 = 1,40^{\circ}\text{C}$ ;  $\mu = \pm 0,7 \cdot 3,0 = 2,10^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, для данного

средства и метода доверительный интервал возрастает примерно в два раза, если увеличить  $P_D$  на 10 %.

Если необходимо определить достоверность измерений для установленного доверительного интервала, например  $\mu = \pm 1,2^\circ\text{C}$ , то по формуле (5)  $t = \mu/\sigma = 1,2/0,7 = 1,7$ . По табл.3.1 для  $t = 1,7$  определяем  $P_D = 0,91$ . Это означает, что в заданный доверительный интервал из 100 измерений не попадают 9 измерений.

Значение  $(1-P_D)$  называют **уровнем значимости**. Из него следует, что при нормальном законе распределения погрешность, превышающая доверительный интервал, будет встречаться один раз из  $n_i$  измерений, где

$$n_i = P_D / (1 - P_D), \quad (3.7)$$

т.е. одно из  $n_i$  измерений будет браком.

По данным рассмотренного примера вычисляют количество измерений, из которых одно измерение превышает доверительный интервал. По формуле (3.7) при  $P_D = 0,9$  определяется  $n_i = 0,9/(1-0,9) = 9$  измерений. При  $P_D$ , равной 0,95 и 0,9973, количество измерений равно 19 и 367 соответственно.

### 3.2. Определение минимального количества измерений

Для проведения опытов с заданной точностью и достоверностью необходимо определить количество измерений. Т.е., установить минимальное, но достаточное числа измерений для данных условий. Иначе говоря, установить минимальный объём выборки (числа измерений)  $N_{\min}$  при заданных значениях доверительного интервала  $2\mu$  и доверительной вероятности. При выполнении измерений необходимо знать их точность:

$$\Delta = \sigma_0 \sqrt{x}, \quad (3.8)$$

где  $\sigma_0$  – среднеарифметическое значение среднеквадратичного отклонения:

$$\sigma_0 = \sigma / \sqrt{n} \quad (3.9)$$

Значение  $\sigma_0$  принято называть **средней ошибкой**.

Доверительный интервал ошибки измерения  $\Delta$  определяется аналогично для измерений  $\mu = t\sigma_0$ . С помощью  $t$  определяют доверительную вероятность ошибки измерений из табл.3.2.

По заданной точности  $\Delta$  и доверительной вероятности измерения можно определить минимальное количество измерений, гарантирующих требуемые значения  $\Delta$  и  $p_D$ .

Аналогично уравнению (3.6) с учетом (3.8) получают

$$\mu = \sigma \arg \phi(p_D) = \sigma_0 / \sqrt{nt}. \quad (3.10)$$

При  $N_{\min} = n$  получаем

$$N_{\min} = \sigma^2 t^2 / \sigma_0^2 = k_B^2 t^2 / \Delta^2, \quad (3.11)$$

$k_B$  - коэффициент вариации (изменчивости), %;  $\Delta$  - точность измерений, %.

Последовательность вычислений для определения  $N_{\min}$ :

1) провести предварительный эксперимент с количеством измерений  $n$ , которое составляет от 30 до 50;

2) вычислить среднеквадратичное отклонение  $\sigma$  по формуле (3.1);

3) установить требуемую точность измерений  $\Delta$ , которая не должна превышать точности прибора;

4) установить нормированное отклонение  $t$ , значение которого задается (зависит также от точности метода);

5) по формуле (3.11) определяют  $N_{\min}$ .

Количество измерений в эксперименте не должно быть меньше  $N_{\min}$ .

При определении оптической плотности раствора на КФК мы строим калибровочную кривую по различным значениям концентрации. Требуется выполнить 18 измерений. Допускаемое отклонение  $\pm 0,002$ . Предварительно вычисленное значение  $\sigma = 0,005$ . Следовательно, можно определить, с какой достоверностью оценивается значение оптической плотности.  $\Delta = 0,001$ .

Из формулы (3.11) можно записать

$$t = \sqrt{n} \frac{\Delta}{\sigma} = \sqrt{18} \frac{0,002}{0,005} = 1,70.$$

В соответствии с табл.3.1 доверительная вероятность для  $t = 1,70$   $p_d = 0,91$ .

Погрешность, превышающая доверительный интервал  $2\mu = 0,010$ , согласно выражению (3.7) будет встречаться один раз из  $0,91/(1-0,91) = 10$ , т.е. из 10 измерений.

Вычислим минимальное количество измерений с доверительной вероятностью  $p_d$ , равной 0,95. По формуле (3.11) имеем  $N_{\min} = 0,005^2 \cdot 2,00^2 / 0,002^2 = 25$  измерений при  $p_d = 0,95$ .

Оценки измерений с помощью  $\sigma$  и  $\sigma_0$  по приведённым методам справедливы при  $n \geq 30$ .

Для нахождения границы доверительного интервала при малых значениях применяют метод, предложенный в 1908 г. английским математиком В.С. Госсетом (псевдоним Стьюдент).

Для малой выборки доверительный интервал

$$\mu_{\text{ст}} = \sigma_0 \alpha_{\text{ст}}, \quad (3.12)$$

$\alpha_{\text{ст}}$  – коэффициент Стьюдента, принимаемый по табл. 3.2 в зависимости от значения доверительной вероятности  $p_d$ .

Для малой выборки можно:

1. Вычислить действительное значение изучаемой величины зная  $\mu_{\text{ст}}$ :

$$x_d = \bar{x} \pm \mu_{\text{ст}}. \quad (3.13)$$

2. По  $n$  известных измерений малой выборки можно определить доверительную вероятность  $p_d$  при условии, что погрешность среднего значения не выйдет за пределы  $\pm \mu_{\text{ст}}$ .

Задачу решают в такой последовательности:

- 1) вычисляется среднее значение  $\bar{x}$ ,  $\sigma_0$  и  $\alpha_{\text{ст}} = \mu_{\text{ст}} / \sigma_0$ ,
- 2) с помощью величин  $\alpha_{\text{ст}}$ , и  $n$  и табл. 3.2 определяют доверительную вероятность.

### 3.3. Критерий $\chi^2$

$\chi^2$  – Хи-квадрат, критерий согласия, критерий согласия Пирсона.

Предназначен для решения вопроса о подчинении результатов исследования ожидаемому распределению. Процедура проверки гипотезы предполагает группирование наблюдений.

Область определения случайной величины разбивают на  $k$  непересекающихся интервалов граничными точками  $x_0, x_1, \dots, x_k$ , где  $x_0$  – нижняя граница области определения случайной величины;  $x_k$  – верхняя граница.

В соответствии с заданным разбиением подсчитывают число  $n_i$  выборочных значений, попавших в  $i$ -й интервал, и вероятности попадания в этот интервал  $P_i(\Theta) = F(x_i, \Theta) - F(x_{i-1}, \Theta)$ , соответствующие теоретическому закону с функцией распределения  $F(x, \theta)$ . При этом  $n_i = \sum_{i=1}^k n_i$  и  $\sum_{i=1}^k P_i(\Theta) = 1$ .

При проверке простой гипотезы известны как вид закона  $F(x, \theta)$ , так и все его параметры.

В основе статистик, используемых в критериях согласия типа  $\chi^2$ , лежит измерение отклонений  $n_i/n$  от  $P_i(\theta)$ .

Статистика критерия согласия  $\chi^2$  Пирсона определяется соотношением  $\chi_n^2 = n \sum_{i=1}^k \frac{(n_i / n - P_i(\Theta))^2}{P_i(\Theta)}$ .

**Пример 3.2.** В ходе определения содержания общего железа в питьевой воде сделали 40 измерений  $x_1, \dots, x_{40}$  оптической плотности  $x$  анализируемого раствора. Выдвигаем гипотезу о том, что результаты этих измерений распределены в соответствии с законом Гаусса  $f_{x,\sigma}(x)$ , со значениями  $\bar{X}$  и  $\sigma$ . Расчет наилучших оценок для этих величин по 40 результатам измерений:

$$\text{(наилучшая оценка } X) = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{50} x_i}{40}, \quad (3.14)$$

$$\text{(наилучшая оценка } \sigma) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{39}}. \quad (3.15)$$

Для определения соответствия фактического распределения результатов  $x_1, \dots, x_{40}$  сделанному выше предположению (нормальное распределение) нужно определить, как были бы распределены 40 результатов. Затем сравнить наше ожидаемое распределение с фактически полученным распределением.

Поскольку  $x$  непрерывная переменная, то нельзя говорить об ожидаемом числе измерений для какого-то одного значения  $x$ . Поэтому мы рассматриваем ожидаемое число в некотором интервале  $a < x < b$ . Разбиваем ряд возможных значений на интервалы. Выбираем, в нашем случае, границы интервалов  $X-\sigma$ ,  $X$  и  $X+\sigma$  (рис. 3.1).

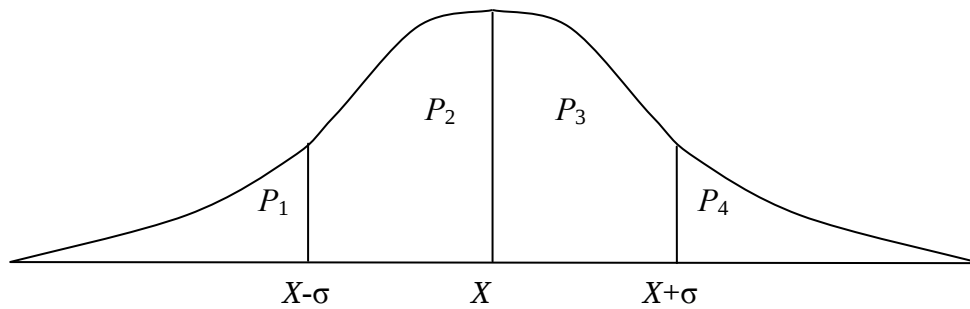


Рис. 3.1. Распределение вероятности попадания в интервал в зависимости от его ширины

Вероятности  $P_1, \dots, P_4$  того, что результаты попадут в каждый из четырех интервалов ( $k=1, \dots, 4$ ), равны соответствующим четырем площадям, показанным под функцией Гаусса на рис. 3.1.

Обозначим число результатов измерений, которые попадают в каждый интервал  $k$ , через  $O_k$ . (В нашем примере -  $O_1, O_2, O_3, O_4$ .) Далее, предполагая, что результаты измерений распределены нормально, можно рассчитать ожидаемое число  $E_k$  результатов измерений для каждого интервала  $k$ . Затем определяем, насколько хорошо наблюдаемые числа  $O_k$  согласуются с ожидаемыми числами  $E_k$ .

Вероятность того, что результат любого одного измерения попадает в интервал  $a < x < b$ , равен площади под функцией Гаусса между  $x=a$  и  $x=b$ .  $P_1, P_2, P_3, P_4$  - вероятности попадания результата измерения в соответствующий интервал, которые соответствуют площадям (рис. 3.1). Две равные площади  $P_2$  и  $P_3$  вместе дают значение 68 %, так что вероятность попада-

ния в один из двух центральных интервалов составляет 34 % ( $P_2=P_3=0,34$ ). На две внешние площади остается 32 % ( $P_1=P_4=0,16$ ). Чтобы найти ожидаемые числа  $E_k$ , умножаем эти вероятности на полное число измерений  $N = 40$ . Эти ожидаемые числа приведены в табл. 3.3.

Т а б л и ц а 3.3

**Ожидаемые числа  $E_k$  и наблюдаемые числа  $O_k$  для 40 измерений**

|                             |     |      |      |     |
|-----------------------------|-----|------|------|-----|
| Бин $k$                     | 1   | 2    | 3    | 4   |
| Вероятность $P_k$ , %       | 16  | 34   | 34   | 16  |
| Ожидаемое число $E_k=N*P_k$ | 6,4 | 13,6 | 13,6 | 6,4 |
| Наблюдаемое число $O_k$     | 8   | 20   | 16   | 6   |

Необходимо решить насколько хорошо ожидаемые числа  $E_k$  согласуются с соответствующими наблюдаемыми числами  $O_k$ . Если гипотеза о том, что результаты измерений распределены нормально верна, то отклонения

$$(O_k - E_k) \quad (3.16)$$

будут малы.

Если представить, что вся серия из 40 измерений повторяется много раз, то числа  $O_k$  результатов измерений в любом одном и том же интервале  $k$  можно рассматривать как результат счетного эксперимента. Множество различных результатов для  $O_k$  должно иметь среднее значение  $E_k$ . Чтобы проверить гипотезу о подчинении результатов исследования ожидаемому распределению, воспользуемся формулой (3.17), где  $k = 1, \dots, n$  (в данном случае  $n = 4$ ).

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{(O_k - E_k)^2}{E_k}. \quad (3.17)$$

Таким образом, если  $\chi^2 = 0$ , то согласие идеальное, т.е.  $O_k = E_k$  для всех интервалов  $k$ . В общем, отдельные члены в сумме (3.17) должны быть порядка единицы, а в сумме всего  $n$  членов, т.е.

$$\chi^2 \leq n, \quad (3.18)$$

( $\chi^2$  порядка  $n$  или меньше), то наблюдаемое и ожидаемое распределения согласуются между собой. Если  $\chi^2 \gg n$ , то имеется существенное расхождение.

Выбор интервалов для слагаемых, по которым вычисляется  $\chi^2$ , в определенной степени зависит от типа эксперимента. В частности, от того, непрерывна или дискретна измеряемая величина  $x$ .

**Измерения непрерывной переменной.** Например, при проведении атомных и ядерных экспериментов ожидаемое распределение измеряемой переменной  $x$  (энергии) – это распределение Лоренца:

$$f(x) \sim \frac{1}{(x - X)^2 + \gamma^2}, \quad (3.19)$$

где  $X$  и  $\gamma$  – некоторые постоянные. Каким бы ни было ожидаемое распределение  $f(x)$ , полная площадь под графиком  $f(x)$  всегда равна 1, и вероятность того, что результат измерения попадает между  $x=a$  и  $x=b$ , – это площадь под графиком между  $a$  и  $b$ :

$$P(a < x < b) = \int_a^b f(x) dx. \quad (3.20)$$

Ожидаемые числа  $E_k$  не должны быть слишком малы. Определенной нижней границы для  $E_k$  не существует, однако принято, что

$$E_k \geq 5. \quad (3.21)$$

Кроме того, для использования критерий  $\chi^2$  в таких экспериментах, число наблюдений должно быть не менее 20.

**Изменение дискретной переменной.** В эксперименте с дискретной переменной интервалы выбирают так, чтобы каждый содержал только один результат при условии, что ожидаемое число реализаций в каждом интервале составляло не меньше 5. Или же несколько различных результатов группируют в один интервал.

В общем случае,  $\chi^2$  можно определять по формуле (3.22):

$$\chi^2 = \sum_1^n \left( \frac{\text{наблюдаемое} \cdot \text{значение} - \text{ожидаемое} \cdot \text{значение}}{\text{стандартное} \cdot \text{отклонение}} \right)^2. \quad (3.22)$$

$\chi^2$  – сумма квадратов, служит показателем согласия между наблюдаемыми и ожидаемыми значениями некоторой переменной. При хорошем согласии  $\chi^2$  будет порядка  $n$ , при плохом  $\chi^2$  будет много больше, чем  $n$ .

### 3.4. Методы исключения грубых ошибок

#### 3.4.1. Правило трёх сигм

Наиболее простым способом исключения грубых ошибок является правило трёх сигм. Разброс случайных величин от среднего значения не должен превышать

$$x_{\max, \min} = \bar{x} \pm 3\sigma. \quad (3.23)$$

### 3.4.2. Метод доверительных интервалов

Метод доверительных интервалов является более достоверным. Например, есть ряд значений малой выборки, подчиняющийся закону нормального распределения. При наличии грубых ошибок критерии их появления вычисляются по формулам:

$$\beta_1 = (x_{\max} - \bar{x}) / \sigma \sqrt{(n-1)/n}; \quad \beta_2 = (\bar{x} - x_{\min}) / \sigma \sqrt{(n-1)/n}, \quad (3.24)$$

$x_{\max}$ ,  $x_{\min}$  – наибольшее и наименьшее значения из  $n$  измерений.

В табл. 3.4 приведены в зависимости от доверительной вероятности максимальные значения  $\beta_{\max}$ , возникающие вследствие статистического разброса. Если  $\beta_1 > \beta_{\max}$ , то значение  $x_{\max}$  следует исключить из статистического ряда как грубую погрешность. При  $\beta_2 < \beta_{\max}$  исключается величина  $x_{\min}$ . После исключения грубых ошибок определяют новые значения  $x$  и  $\sigma$  из  $(n-1)$  или  $(n-2)$  измерений.

Т а б л и ц а 3.4

Критерий появления грубых ошибок

| $n$ | $\beta_{\max}$ при $p_d$ |      |      | $n$ | $\beta_{\max}$ при $p_d$ |      |      |
|-----|--------------------------|------|------|-----|--------------------------|------|------|
|     | 0.90                     | 0.95 | 0.99 |     | 0.90                     | 0.95 | 0.99 |
| 3   | 1.41                     | 1.41 | 1.41 | 15  | 2.33                     | 2.49 | 2.80 |
| 4   | 1.64                     | 1.69 | 1.72 | 16  | 2.35                     | 2.52 | 2.84 |
| 5   | 1.79                     | 1.87 | 1.96 | 17  | 2.38                     | 2.55 | 2.87 |
| 6   | 1.89                     | 2.00 | 2.13 | 18  | 2.40                     | 2.58 | 2.90 |
| 7   | 1.97                     | 2.09 | 2.26 | 19  | 2.43                     | 2.60 | 2.93 |
| 8   | 2.04                     | 2.17 | 2.37 | 20  | 2.45                     | 2.62 | 2.96 |
| 9   | 2.10                     | 2.24 | 2.46 | 25  | 2.54                     | 2.72 | 3.07 |
| 10  | 2.15                     | 2.29 | 2.54 | 30  | 2.61                     | 2.79 | 3.16 |
| 11  | 2.19                     | 2.34 | 2.61 | 35  | 2.67                     | 2.85 | 3.22 |
| 12  | 2.23                     | 2.39 | 2.66 | 40  | 2.72                     | 2.90 | 3.28 |
| 13  | 2.26                     | 2.43 | 2.71 | 45  | 2.76                     | 2.95 | 3.33 |
| 14  | 2.30                     | 2.46 | 2.76 | 50  | 2.80                     | 2.99 | 3.37 |

### 3.4.3. Критерий В.И. Романовского

При использовании критерия В.И. Романовского задаются доверительной вероятностью  $p_d$  и по табл. 3.5 в зависимости от  $n$  находится коэффициент  $q$ .

Т а б л и ц а 3.5

**Коэффициент для вычисления предельно  
допустимой ошибки измерения**

| $n$ | Значение $q$ при $p_d$ |       |       |       |
|-----|------------------------|-------|-------|-------|
|     | 0.95                   | 0.98  | 0.99  | 0.995 |
| 2   | 15.56                  | 38.97 | 77.96 | 779.7 |
| 3   | 4.97                   | 8.04  | 11.46 | 36.5  |
| 4   | 3.56                   | 5.08  | 6.58  | 14.46 |
| 5   | 3.04                   | 4.10  | 5.04  | 9.43  |
| 6   | 2.78                   | 3.64  | 4.36  | 7.41  |
| 7   | 2.62                   | 3.36  | 3.96  | 6.37  |
| 8   | 2.51                   | 3.18  | 3.71  | 5.73  |
| 9   | 2.43                   | 3.05  | 3.54  | 5.31  |
| 10  | 2.37                   | 2.96  | 3.41  | 5.01  |
| 12  | 2.29                   | 2.83  | 3.23  | 4.62  |
| 14  | 2.24                   | 2.74  | 3.12  | 4.37  |
| 16  | 2.20                   | 2.68  | 3.04  | 4.20  |
| 18  | 2.17                   | 2.64  | 3.00  | 4.07  |
| 20  | 2.15                   | 2.60  | 2.93  | 3.98  |
| 21  | 1.96                   | 2.33  | 2.58  | 3.29  |

Вычисляют предельно допустимую абсолютную ошибку отдельного измерения

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \sigma_q. \quad (3.25)$$

Если  $(\bar{x} - x_{\text{max}}) > \varepsilon_{\text{пр}}$ , то измерение  $x_{\text{max}}$  исключают из ряда наблюдений. Этот метод применим также для малой выборки.

При анализе измерений можно применять для приближенной оценки и такую методику: вычислить по (3.1) среднеквадратичное отклонение  $\sigma$ ; определить с помощью (3.8)  $\sigma_0$ ; принять доверительную вероятность  $p_d$  и найти доверительные интервалы  $\mu_{\text{ст}}$  из (3.12); окончательно установить действительное значение измеряемой величины  $x_d$  по формуле (3.13).

В случае ответственного анализа экспериментальных данных целесообразно проводить работу со статистическим рядом в следующем порядке:

- 1) исключить систематические ошибки;
- 2) обнаружить грубые ошибки и промахи: выявить значения  $x_{\text{max}}$  или  $x_{\text{min}}$ ; определить среднеквадратичное отклонение  $\sigma$ ; вычислить по (3.24) критерии  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и сопоставить с  $\beta_{\text{max}}$ ,  $\beta_{\text{min}}$ ; исключить, при необходимости, из статистического ряда  $x_{\text{max}}$  или  $x_{\text{min}}$  и получить новый ряд из новых членов;
- 3) вычислить среднеарифметическое  $\bar{x}$ , погрешности отдельных измерений  $(\bar{x} - x_i)$  и среднеквадратичное очищенного ряда  $\sigma$ ;
- 4) найти среднеквадратичное  $\sigma_0$  серии измерений, коэффициент вариации  $k_v$ ;

5) при большой выборке задаться доверительной вероятностью  $p_d = \Phi(t)$  или уравнением значимости  $(1 - p_d)$  и по табл. 3.1 определить  $t$ ;

6) при малой выборке ( $n \leq 30$ ) в зависимости от принятой доверительной вероятности  $p_d$  и числа членов ряда  $n$  принять коэффициент Стьюдента  $\alpha_{ст}$ ; с помощью формулы (3.4) для большой выборки или (3.12) для малой выборки определить доверительный интервал;

7) установить по (3.13) действительное значение исследуемой величины;

8) оценить относительную погрешность (%) результатов серии измерений при заданной доверительной вероятности  $p_d$ :

$$\delta = \frac{\delta_0 \alpha_{ст}}{\bar{x}} 100. \quad (3.26)$$

Если погрешность серии измерений соизмерима с погрешностью прибора  $V_{пр}$ , то границы доверительного интервала

$$\mu_{ст} = \sqrt{\delta_0^2 \alpha_{ст}^2 + \left[ \frac{\alpha_{ст}(\infty)}{3} \right]^2}. \quad (3.27)$$

Формулу (3.27) используют при  $\alpha_{ст} \sigma_0 \leq 3V_{пр}$ . Если  $\alpha_{ст} \sigma_0 > 3V_{пр}$ , то доверительный интервал вычисляют по формулам (3.1) или (3.12).

На практике зачастую имеем дело с косвенными измерениями. При этом в расчетах применяются различные функциональные зависимости типа

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (3.28)$$

Поскольку в данную функцию подставляют не истинные, а приближенные значения, то и окончательный результат также будет приближенным. Поэтому одной из основных задач теории случайных ошибок является определение ошибки функции, если известны ошибки их аргументов. При исследовании функции одного переменного предельные абсолютные  $\epsilon_{пр}$  и относительные  $\delta_{пр}$  ошибки вычисляют как:

$$\epsilon_{пр} = \pm \epsilon_x f'(x), \quad (3.29)$$

$$\delta_{пр} = \pm d \ln(x). \quad (3.30)$$

#### 3.4.4. Критерий Шовене

Критерий Шовене утверждает, что если ожидаемое число измерений, столь же плохих, как и подозрительный результат, меньше, чем  $S$ , то подозрительный результат следует исключить.

Мы делаем  $N$  измерений  $x_1, \dots, x_N$  одной и той же величины  $x$ . Учитывая все  $N$  измерений, мы вычисляем  $\bar{x}$  и  $\sigma_x$ . Если один из результатов изме-

рений отличается от  $\bar{x}$  настолько, что представляется подозрительным ( $x_{\text{под}}$ ), то сначала вычисляется

$$t_{\text{под}} = \frac{x_{\text{под}} - \bar{x}}{\sigma_x} \quad (3.31)$$

число стандартных отклонений, на которое  $x_{\text{под}}$  отличается от  $\bar{x}$ . Затем находится вероятность  $P$  того, что нормальное измерение будет отличаться от  $\bar{x}$  на  $t_{\text{под}}$  или более стандартных отклонений. Умножая на  $N$  полное число измерений, получаем

$$n = N P,$$

где  $n$  – число ожидаемых измерений, которые дают столь же плохие результаты, как  $x_{\text{под}}$ .

Если  $n$  меньше  $S$ , то  $x_{\text{под}}$  не удовлетворяет критерию Шовене и отвергается. Критерий Шовене не должен применяться второй раз с использованием пересчитанных значений  $\bar{x}$  и  $\sigma_x$  и его следует использовать для обнаружения данных, которые могли бы, по крайней мере, рассматриваться как варианты на отбрасывание.

Например, разобьем исследуемый ряд значений на 5 интервалов с шириной  $1\sigma$  и построим гистограммы распределения количества ожидаемых и наблюдаемых чисел попадания в интервал:

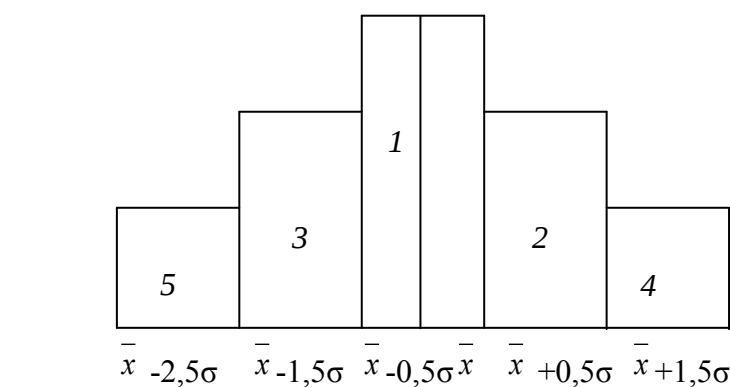


Рис. 3.2. Гистограмма распределений количества значений, попадающих в доверительный интервал

Предварительное количество интервалов  $r$  из объема выборки  $N$  вычисляется по формуле

$$r = 1 + 3,2 \lg N \quad (3.32)$$

Полученное значение  $r$  округляется до целого значения. Ширину интервала  $\Delta x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ ) выбирают постоянной для всего ряда данных, т.е.

$\Delta x_i = \frac{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}{r}$ . После этого подсчитывают числа, равные числу ре-

зультатов, попадающих в каждый  $i$ -й интервал, т.е. меньших или равных его правой и больших его левой границы.

Отношения  $P_i^* = \frac{m}{N}$  представляют собой статистические оценки вероятностей попадания результата наблюдений в определенный интервал. Если разделить эту величину на длину интервала, то получим значение  $f_i^* = \frac{P_i^*}{\Delta x_i}$ , которое является оценкой средней плотности распределения в

интервале  $\Delta x_i$ . Если отложить вдоль оси результатов наблюдений интервалы  $\Delta x_i$  в порядке возрастания индекса  $i$  и построить на каждом интервале прямоугольник с высотой, равной  $f_i^*$ , то получим график, который называется гистограммой статистического распределения.

Если соединить отрезками середины горизонтальных отрезков, то получим ломаную, которая является графиком непрерывной функции и называется полигоном частот.

### 3.5. Краткое описание работы на КРВП-3Б

Измерения проводятся на приборе КРВП-3Б - установка счета импульсов с альфа- и бета-датчиками (рис. 3.3). Радиометр обеспечивает измерение удельной альфа-бета-активности питьевой воды и пищевых продуктов, загрязненных альфа-бета-активными веществами. Прибор состоит из альфа-бета-датчика в свинцовом домике (рис. 3.3, а, б) и пересчетного блока (рис. 3.3, в). домик является разборным (рис. 3.3, б). Передняя стойка откидывается, открывая доступ внутрь домика для помещения анализируемого образца.

#### Порядок выполнения работы

##### *Определение фона*

- 1) Перед началом работы необходимо проверить, что кабель питания включен в сеть. Включить тумблер «Сеть» (1), при этом загорится зеленый сигнал (2).
- 2) Прогреть прибор 3 минуты.
- 3) Перевести тумблер «Поверка Работа» (4) в состояние «Поверка».
- 4) Нажать кнопку «Пуск» (3). Секундомером засечь время 10 сек. повторным нажатием кнопки «пуск» (3) остановить пересчетную схему.
- 5) Открыть свинцовый домик (рис.3.3 б).
- 6) Поместить в него подложку.
- 7) Перевести тумблер (4) в режим «Работа».
- 8) Секундомером засечь 10 минут.

9) Сбросить показания зарегистрированных декатронами импульсов повторным нажатием кнопки «Пуск» (3).

10) Определить число импульсов в секунду от внешнего фона. Записать показания.

11) Повторить измерения фона 50 раз.

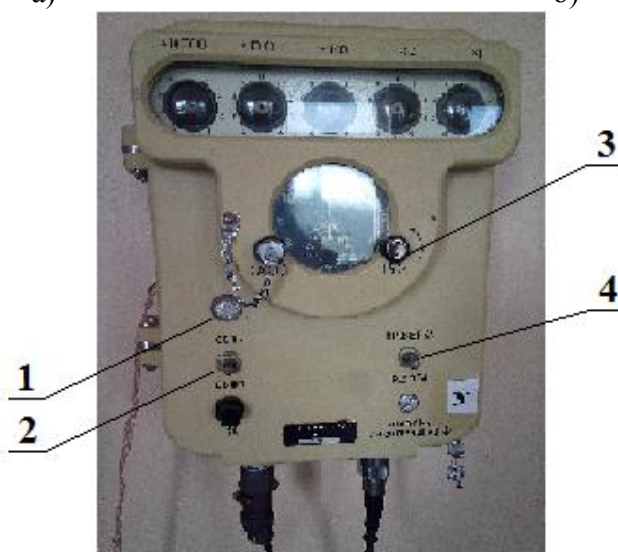
12) Результаты измерений занести в табл. 3.6.



а)



б)



в)

Рис. 3.3. Внешний вид радиометра КРВП - 3Б. 1 – тумблер «Сеть», – индикатор включения тумблера «Сеть», 3 - кнопка «Пуск», 4 – тумблер «Проверка/Работа»

## Результаты измерений и их обработки

Время экспозиции

При поверке прибора \_\_\_\_\_

При измерении фона \_\_\_\_\_

Экспериментальные данные, имп./с:

|     | имп./с |
|-----|--------|
| 1   |        |
| 2   |        |
| ... |        |
| 50  |        |

После выполнения измерений необходимо:

1. Провести интервальную оценку с помощью доверительных интервалов  $\chi_{200}, \sigma_{200}$ .

2. Определить для  $p_d = 0,99; 0,95; 0,9$  ширину доверительного интервала и гарантийный коэффициент.

3. Определить  $N_{\min}$  для  $p_d = 0,99; 0,95; 0,9$ , а результаты представить в виде таблицы

|            |      |      |      |
|------------|------|------|------|
| $p_d$      | 0,99 | 0,95 | 0,90 |
| $N_{\min}$ |      |      |      |

4. Определить минимальное количество измерений.

5. Определить критерия  $\chi^2$ . Построить гистограммы статистического распределения количества ожидаемых и наблюдаемых чисел попадания в доверительный интервал. Определение доверительных интервалов провести в двух вариантах: используя разбиение на интервалы по формуле 3.32 и весь интервал полученных значений гамма-фона разделить на 5 интервалов с шириной  $1\sigma$ . Сравнить результаты.

6. В случае необходимости провести очистку ряда, причем  $x_{\max}$  и  $x_{\min}$  проверить по критериям  $3\sigma$ , Шовене и с использованием доверительного интервала ( $2\beta$ ). Результаты проверки представить в виде таблицы:

| Критерий   | $3\sigma$ | Доверительных интервалов | В.И. Романовского | Шовене |
|------------|-----------|--------------------------|-------------------|--------|
| $X_{\min}$ |           |                          |                   |        |
| $X_{\max}$ |           |                          |                   |        |

где указать:

- соответствуют ли значения  $X_{\min}$  и  $X_{\max}$  данным критериям (+ или -);
- сделать вывод о строгости этих критериев;
- определить  $\chi^2$  для очищенного ряда.

7. Построить гистограммы распределения количества ожидаемых и наблюдаемых чисел попадания в исследуемый интервал (очистку ряда провести по самому строгому критерию).

### **Техника безопасности**

Перед началом работы студент обязан провести внешний осмотр прибора, убедиться в наличии и исправности заземления КРВП-ЗБ. При отсутствии или неисправности заземления, наличии повреждения прибора - сообщить инженеру.

При выполнении работы запрещается:

- оставлять без присмотра используемое оборудование;
- самостоятельно устранять любые неисправности, обнаруженные в процессе выполнения работы, нарушать целостность покрытия или оболочки контрольных (образцовых) источников, а также подносить их близко к глазам.

**ВНИМАНИЕ!** Утрата контрольного (образцового) источника рассматривается как радиационная авария! Виновные в утрате источника несут ответственность в административном и уголовном порядке в соответствии с действующим законодательством!

### **Оформление отчета**

Отчет выполняется на листах формата А4. Отчет должен включать:

- титульный лист;
- цель работы;
- таблицу экспериментальных данных;
- расчетные формулы;
- таблицу расчетов;
- выводы по интервальной оценке, минимальному количеству измерений, критериям, методам исключения грубых ошибок. Охарактеризовать гистограмму распределений количества значений, попадающих в доверительный интервал.

### **Контрольные вопросы к лабораторной работе**

1. На чем основывается анализ случайных погрешностей?
2. Что характеризует и как вычисляется дисперсия? Привести пример из химической технологии.
3. Что характеризует и как вычисляется коэффициент вариации? Привести пример из химической технологии.
4. Какой интервал называется доверительным? Привести пример из химической технологии.
5. Что представляет собой доверительная вероятность? Привести пример из химической технологии.

6. Что характеризуют доверительный интервал и доверительная вероятность? Привести пример из химической технологии.
7. Что характеризует уровень значимости?
8. Как определяется минимальное количество измерений? Привести пример из химической технологии.
9. Какие выводы можно делать при использовании критерия согласия Пирсона? Привести пример из химической технологии.
10. Графическая интерпретация распределения вероятности попадания в интервал в зависимости от его ширины.
11. Выбор интервалов для слагаемых, по которым вычисляется  $\chi^2$ , при измерении непрерывной переменной. Привести пример из химической технологии.
12. Выбор интервалов для слагаемых, по которым вычисляется  $\chi^2$ , при измерении дискретной переменной. Привести пример из химической технологии.
13. Методы исключения грубых ошибок.
14. Использование правила трёх сигм при решении задач химической технологии.
15. Использование метода доверительных интервалов при решении задач химической технологии.
16. Использование критерия В. И. Романовского при решении задач химической технологии.
17. Использование критерия Шовене при решении задач химической технологии.
18. Гистограмма распределений количества значений, попадающих в доверительный интервал.
19. Для чего и как проводится очистка вариационного ряда.
20. Техника безопасности при работе на КРВП-3Б.

### Литература

1. Основы теории случайных ошибок и методов оценки случайных погрешностей в измерениях <https://studfiles.net/preview/3507756/>
2. Критерий\_согласия\_Пирсона <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
3. Иванов В.В. Курс лекций по дисциплине Методы научных исследований. Ч.1. – Н. Новгород: НГТУ, 2007. – 80 с.
4. Метрология: учеб.-метод. пособие для лекционного курса / Н.А. Улахович, М.П. Кутырева, Л.Г. Шайдарова, Ю.И. Сальников – Казань: Издательство Казанского (Приволжского) Федерального университета, 2010. - 66 с.
5. Методы обработки результатов физического эксперимента / В.В. Морозов, Б.Е. Соболевский, И.Л. Шейнман. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, 2004. – 63 с.

6. Репкин Н.М. Методы обработки результатов химического эксперимента: учеб. пособие / Н.М. Репкин, С.В. Леванова, Ю.А. Дружинина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 107 с.: ил.
7. Основы статистической обработки результатов научного эксперимента: метод. указания / сост. В. Ю. Орлов, Е. М. Волков ; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2014. — 68 с.
8. Гороховский А.Г., Мялицин А.В. Научные исследования в деревообработке: метод. указания для лабораторных работ по курсу «Методы и средства научных исследований» для студентов направления 250300 «Технология и оборудование лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств» очной формы обучения. - Екатеринбург: ГБОУ ВПО «Уральский Государственный Лесотехнический Университет». 2012. – 36 с.

## Лабораторная работа № 4. ОЦЕНКА ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АКТИВНОСТИ ХЛОРИДА КАЛИЯ НА УМФ-2000

Цель: оценить воспроизводимость данных по критерию Кохрена. Выбрать наилучшую серию экспериментов. Объединить результаты нескольких серий по методу взвешенного среднего.

### 4.1. Оценка воспроизводимости экспериментальных данных по критерию Кохрена

Прежде чем приступить к планированию эксперимента, необходимо убедиться в том, что опыты воспроизводимы. Для этой цели проводят несколько серий параллельных опытов в рассматриваемой области изменения влияющих факторов.

Т а б л и ц а 4.1

Эксперимент для проверки воспроизводимости опытов

| Номер серии опытов | Результаты параллельных опытов |          |          | $\bar{y}_j$ | $s_j^2$ |
|--------------------|--------------------------------|----------|----------|-------------|---------|
| 1                  | $y_{11}$                       | $y_{12}$ | $y_{1k}$ | $\bar{y}_1$ | $s_1^2$ |
| 2                  | $y_{21}$                       | $y_{22}$ | $y_{2k}$ | $\bar{y}_2$ | $s_2^2$ |
| j                  | $y_{j1}$                       | $y_{j2}$ | $y_{jk}$ | $\bar{y}_j$ | $s_j^2$ |
| N                  | $y_{N1}$                       | $y_{N2}$ | $y_{Nk}$ | $\bar{y}_N$ | $s_N^2$ |

Для каждой серии параллельных опытов вычисляют среднее арифметическое функций отклика:

$$\bar{y}_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k y_{ji}, \quad j=1,2,\dots,N, \quad (4.1)$$

где k - число параллельных опытов, проведенных при одинаковых условиях (N и k обычно берут от 2 до 4).

Затем вычисляют оценку дисперсий для каждой серии параллельных опытов:

$$s_j^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k \left( y_{ji} - \bar{y}_j \right)^2, \quad j=1,2,\dots,N \quad (4.2)$$

Для проверки воспроизводимости опытов находят отношение наибольшей из оценок дисперсий к сумме всех оценок дисперсий:

$$G_p = \frac{\max s_j^2}{\sum_{j=1}^k s_j^2} . \quad (4.3)$$

Эта величина называется расчетным значением критерия Кохрена. Она соответствует доверительной вероятности  $p = 0.95$ , с которой принимается гипотеза о воспроизводимости опытов.

Для нахождения  $G$  необходимо знать общее количество оценок дисперсий  $N$  и число степеней свободы  $f$ , связанных с каждой из них, причем  $f = k-1$ .

Если выполняется условие  $G_p \leq G$ , то опыты считаются воспроизводимыми, а оценки дисперсий - однородными.

Т а б л и ц а 4.2

**Значения критерия Кохрена для  $P = 0.95$ ,  $N$  - число опытов,  
 $f = k-1$  – число степеней свободы**

| $N \backslash f$ | 1     | 2     | 3     | 4     |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| 2                | 0,999 | 0,975 | 0,931 | 0,906 |
| 3                | 0,967 | 0,871 | 0,798 | 0,746 |
| 4                | 0,907 | 0,768 | 0,684 | 0,629 |
| 5                | 0,841 | 0,684 | 0,598 | 0,544 |
| 6                | 0,781 | 0,616 | 0,532 | 0,480 |
| 7                | 0,727 | 0,561 | 0,480 | 0,431 |
| 8                | 0,680 | 0,516 | 0,438 | 0,391 |
| 9                | 0,639 | 0,478 | 0,403 | 0,358 |
| 10               | 0,602 | 0,445 | 0,373 | 0,331 |
| 12               | 0,541 | 0,392 | 0,326 | 0,288 |
| 15               | 0,471 | 0,335 | 0,276 | 0,242 |
| 20               | 0,389 | 0,271 | 0,221 | 0,192 |

**Пример 4.1.** Рассмотрим эксперимент, в котором измерялся выход продукта реакции  $y$  (%), зависящий от двух факторов – температуры  $x_1$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) и концентрации вещества  $x_2$  (%). Условия проведения опытов и результаты измерений приведены в табл. 4. 3.

Т а б л и ц а 4.3

**Условия проведения опытов и результаты измерений**

| Номер<br>серии<br>опытов | Условия<br>опытов       |           | Результаты<br>измерений |           | $\bar{y}_j$ | $s_j^2$ |
|--------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-------------|---------|
|                          | $x_1, ^{\circ}\text{C}$ | $x_2, \%$ | $y_1, \%$               | $y_2, \%$ |             |         |
| 1                        | 24                      | 45        | 35,0                    | 36,0      | 35,5        | 0,50    |
| 2                        | 24                      | 55        | 39,3                    | 38,1      | 38,7        | 0,72    |
| 3                        | 26                      | 45        | 31,8                    | 33,4      | 32,6        | 1,28    |

### Решение

Расчетное значение критерия Кохрена находим по формуле

$$G_p = \frac{\max_j s_j^2}{\sum_{j=1}^k s_j^2} = \frac{1,28}{0,50 + 0,72 + 1,28} = 0,51 \quad (4.4)$$

Соответствующее значение критерия Кохрена берем из табл. 4.2. Опыты считаются воспроизводимыми при  $K_{кр} \leq K_{кр}^{табл}$ , где  $K_{кр}^{табл}$  - табличное значение критерия Кохрена, принимаемое в зависимости от доверительной вероятности  $P_D$ , числа степеней свободы  $f=k-1$  ( $k$  – число параллельных опытов) и количества опытов  $N$ .

Для:  $p=0.95$ ,  $N=3$ ,  $f=k-1=2-1=1$ ,  $G=0.967$ .

Условие  $G_p \leq G$  выполнено, следовательно, опыты можно считать воспроизводимыми.

Количество параллельных опытов обычно от 2 до 4. Оценки однородных дисперсий нескольких серий параллельных опытов можно усреднить и найти величину

$$s_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_j^2, j=1,2,...,N. \quad (4.5)$$

называемую *оценкой дисперсии воспроизводимости*. С ней связано число степеней свободы  $f=N(k-1)$ .

К рассмотренному выше примеру:

$$s_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_j^2 = \frac{1}{3} (0.50 + 0.72 + 1.28) = 0.83, \quad (4.6)$$

$$f = N(k-1) = 3(2-1) = 3. \quad (4.7)$$

Оценку дисперсии среднего значения рассчитывают по формуле:

$$s_{\bar{y}}^2 = \frac{s_y^2}{k} \quad (4.8)$$

С ней также связано число степеней свободы  $f = N(k-1)$ .

В рассматриваемом примере

$$s_{\bar{y}}^2 = \frac{s_y^2}{k} = \frac{0.83}{2} = 0.42 \quad (4.9)$$

Если при проведении эксперимента опыты дублируют и пользуются средними значениями функции отклика  $y$ , то при обработке эксперимен-

тальных данных следует использовать  $s_y^2$ . В тех случаях, когда из-за недостатка времени, трудоемкости или высокой стоимости эксперимента опыты не дублируются, при обработке экспериментальных данных используют  $s_{\bar{y}}^2$ .



Рис. 4.1. Алгоритм определения воспроизводимости

## 4.2. Взвешенные средние при объединении и сравнении экспериментальных данных

### Особенности объединения результатов разных измерений

В ходе химического эксперимента проведены две серии опытов определения концентрации ионов цинка дитизоном в сточных водах в одной пробе (серии А и Б). Получены результаты:

серия А:  $x = x_A \pm \sigma_A$

серия Б:  $x = x_B \pm \sigma_B$ .

$x_A$  может быть средним всех измерений серии  $A$  и  $\sigma_A$  – среднеквадратичное отклонение измеряемой величины (аналогично для  $x_B$  и  $\sigma_B$ ). Необходимо дать заключение о содержании ионов цинка в отобранной пробе.

|                           |                                                                                                             |                                                                                                                                     |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Измерения противоречивы   | Различия $ x_A - x_B $ между двумя сериями опытов намного больше обеих погрешностей $\sigma_A$ и $\sigma_B$ | Следует определить причины погрешности и, возможно, выполнить анализ заново.                                                        |
| Измерения непротиворечивы | $ x_A - x_B $ не намного больше, чем любая из погрешностей $\sigma_A$ и $\sigma_B$                          | Следует более точному измерению приписать больший вес. Для это используют взвешенное среднее.                                       |
|                           | Погрешности $\sigma_A$ и $\sigma_B$ равны между собой                                                       | Наилучшая оценка $x_{\text{наил}}$ истинного значения $x$ может быть вычислена как среднее значение $(x_A + x_B)/2$ двух измерений. |

### Взвешенное среднее

Предположим, что результаты обоих измерений подчиняются распределению Гаусса, тогда вероятность того, что серия  $A$  получит свое частное значение  $x_A$ , равна

$$P_x(x_A) = \frac{1}{\sigma_A} e^{-\frac{(x_A - \bar{x})^2}{2\sigma_A^2}}. \quad (4.10)$$

И вероятность того, что серия  $B$  получит значение  $x_B$ , равна

$$P_x(x_B) = \frac{1}{\sigma_B} e^{-\frac{(x_B - \bar{x})^2}{2\sigma_B^2}}. \quad (4.11)$$

Вероятность того, что серия  $A$  получит значение  $x_A$  и серия  $B$  –  $x_B$ , равна произведению двух вероятностей (4.10) и (4.11):

$$P_x(x_A, x_B) = P_x(x_A)P_x(x_B) = \frac{1}{\sigma_A} \frac{1}{\sigma_B} e^{-\frac{\chi^2}{2}}, \quad (4.12)$$

$$\text{где } \chi^2 = \left( \frac{x_B - \bar{x}}{\sigma_B} \right)^2 + \left( \frac{x_A - \bar{x}}{\sigma_A} \right)^2. \quad (4.13)$$

Наилучшей оценкой для неизвестного истинного значения  $X$  будет такое значение, для которого фактически полученные величины  $x_A$  и  $x_B$  наиболее вероятны при котором вероятность (4.12) достигает максимума, или, что эквивалентно, показатель  $\chi^2$  минимален. Чтобы определить

наилучшую оценку, дифференцируем (4.12) по  $X$  и приравняем производную нулю. Решение и оценка  $x_{\text{наил}}$ :

$$x_{\text{наил}} = \frac{\frac{x_A}{\sigma_A^2} + \frac{x_B}{\sigma_B^2}}{\frac{1}{\sigma_A^2} + \frac{1}{\sigma_B^2}}, \quad (4.14)$$

где  $\omega_A = \frac{1}{\sigma_A^2}$  (4.15) и  $\omega_B = \frac{1}{\sigma_B^2}$  (4.16) – веса экспериментов.

Чем точнее сделан эксперимент, тем больше его вес, то есть меньше его дисперсия.

$$x_{\text{наил}} = \frac{\omega_A x_A + \omega_B x_B}{\omega_A + \omega_B}. \quad (4.17)$$

«Веса» - обратные значения квадратов погрешностей. Если измерения серии А более точны, чем серии Б, то  $\sigma_A < \sigma_B$  и, следовательно,  $\omega_A > \omega_B$ ; поэтому наилучшая оценка  $x_{\text{наил}}$  будет ближе к  $x_A$ , чем к  $x_B$ , как должно быть.

В общем виде наилучшая оценка, основанная на этих измерениях, равна взвешенному среднему:

$$x_{\text{наил}} = \frac{\sum_{i=1}^n \omega_i x_i}{\sum_{i=1}^n \omega_i} \quad (4.18)$$

При одинаковой точности получаем среднее арифметическое отклонение.

Поскольку вес, связанный с каждым измерением, содержит квадрат соответствующей погрешности  $\sigma_i$ , то любое измерение, существенно менее точное, чем остальные, внесет много меньший вклад в конечный результат.

Так как конечный результат (4.19) для  $x_{\text{наил}}$  – простая функция исходных значений  $x_1, \dots, x_N$ , то можно вычислить погрешность результата методом расчета ошибок в косвенных измерениях.

Погрешность результата для  $x_{\text{наил}}$  равна

$$\sigma_{x_{\text{наил}}} = \left( \sum_{i=1}^n \omega_i \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (4.19)$$

Среднеквадратичное отклонение из средних значений по данным каждого эксперимента показывает среднюю ошибку при объединении всех экспериментов.

### 4.3. Краткое описание работы на альфа-бета радиометре УМФ-2000

Для получения экспериментальных данных для определения воспроизводимости результатов и расчета взвешенных средних при объединении и сравнении экспериментальных данных мы использовали значения измерений  $\beta$ -активности хлорида калия. Измерения проводятся на альфа-бета-радиометре для измерения малых активностей УМФ-2000 (рис. 4.2).

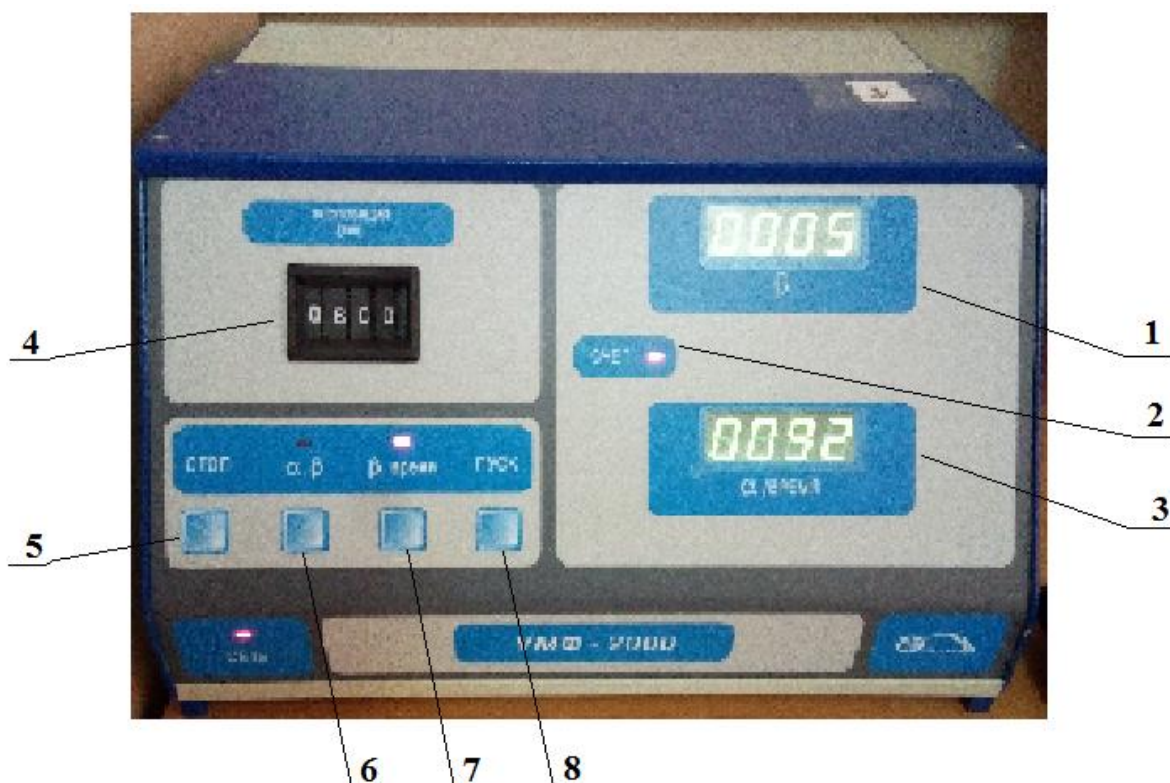


Рис. 4.1. Внешний вид радиометра УМФ-2000. 1 - счет по  $\beta$ -каналу, 2 - индикатор счета, 3 - счет по  $\alpha, \beta$ -каналу и время, 4 - задатчик времени, 5 - стоп, 6 - режим счета  $\alpha, \beta$ , 7 - режим измерения  $\beta$  активности, 8 - пуск

### Выполнение измерений на УМФ - 2000

1. Перед началом работы необходимо проверить, что кабель питания включен в сеть. Перевести переключатель сети, расположенный на задней панели, в положение «СЕТЬ ВКЛ». Рядом с надписью «СЕТЬ» на передней панели радиометра должен загореться красный светодиод. На индикаторе (1) отображается внутренний серийный номер радиометра.

2. Прогреть радиометр в течение 30 минут.

3. На задатчике времени (4) выставить время экспозиции.

4. Нажатием на клавиши (6) или (7) выбрать вид измерений.

5. Нажать клавишу ПУСК (8).

6. Если выбран режим счета  $\beta$ , то на индикаторе (1) высвечивается счета  $\beta$ -частиц, а на индикаторе (3) – отсчет времени.

7. Если выбран режим счета  $\alpha, \beta$ , то на индикаторе (3) высвечивается счет  $\alpha, \beta$ , а на индикаторе (1) – счет  $\beta$ -частиц.

8. Через заданное на задатчике времени (4) время экспозиции, подается звуковой сигнал окончания счета.

9. Нажимаем клавишу СТОП (6).

## **Порядок выполнения работы**

### **Определение значения фона**

Значение фона радиометра определяется как среднее 8 - 10 измерений фона с таким расчетом, чтобы при каждом измерении было зафиксировано не менее 10 отсчетов. При этом в дальнейшем целью измерения фона должно быть подтверждение соответствия текущего значения фона его среднему значению с учетом статистического разброса.

### **Определение активности модельного раствора KCl**

1. На подложку (рис. 4.3) помещают 1 г KCl.



Рис. 4.3. Подложка радиометра УМФ-2000

2. Аккуратно подложку с исследуемым веществом помещают в прибор УМФ-2000, как показано на рис. 4.4.

3. Дважды поворачивают диск, на котором находится подложка. Каждый поворот диска сопровождается щелчком.

4. После измерения подложка вынимается из прибора, промывается вначале дистиллированной водой, затем спиртом. Высушивается. Затем ее можно использовать для следующего измерения.

5. Результаты измерений заносятся в табл. 4.4.



Рис. 4.3. Местоположение подложки с исследуемым веществом помещают в приборе УМФ-2000

Т а б л и ц а 4.4

**Результаты измерений и их обработки**

Время экспозиции \_\_\_\_\_

При измерении фона \_\_\_\_\_

При измерении KCl \_\_\_\_\_

|                     | $x_i$          |                        |                |                        |                |                        |                |                        |
|---------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|
|                     | 1-я серия      |                        | 2-я серия      |                        | 3-я серия      |                        | 4-я серия      |                        |
|                     | $\beta$ -канал | $\alpha, \beta$ -канал | $\beta$ -канал | $\alpha, \beta$ -канал | $\beta$ -канал | $\alpha, \beta$ -канал | $\beta$ -канал | $\alpha, \beta$ -канал |
| 1                   |                |                        |                |                        |                |                        |                |                        |
| 2                   |                |                        |                |                        |                |                        |                |                        |
| 3                   |                |                        |                |                        |                |                        |                |                        |
| ...                 |                |                        |                |                        |                |                        |                |                        |
| 20                  |                |                        |                |                        |                |                        |                |                        |
| $\overline{x}_{50}$ |                |                        |                |                        |                |                        |                |                        |
| $D$                 |                |                        |                |                        |                |                        |                |                        |
|                     |                |                        |                |                        |                |                        |                |                        |

Итак, в ходе выполнения работы необходимо:

- провести 8 измерений фона,
- провести 4 серии измерений для образца с KCl по 10 измерений в каждой серии,
- рассчитать среднеарифметическое значение  $x_{cp}$  и дисперсию для каждой серии и выбрать лучшую серию,
- рассчитать  $x_{cp}$  и среднеквадратичное отклонение  $\sigma$ , считая все 40 измерений одной серией,

- рассчитать  $x_{\text{ср}}$  и среднеквадратичное отклонение  $\sigma$  по методу взвешенного среднего и сравнить с результатами, полученными в предыдущем пункте,

- провести оценку воспроизводимости 4 серий эксперимента по критерию Кохрена, сделать вывод о воспроизводимости или невоспроизводимости эксперимента.

### Обработка результатов

1. Статистическая погрешность измерения фона  $\delta$  определяется по формуле

$$\delta N_{\phi} = 1,96 \sqrt{N_{\phi}}, \quad (4.20)$$

$N_{\phi}$  – число импульсов фона, 1,96 – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности 95 %.

2. Результатом измерений счетного образца является количество импульсов, зарегистрированных радиометром по обоим каналам за время  $t$ . Определяем среднюю скорость счета от счетного образца  $\bar{n}$  вместе с фоном по формуле

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^k N_i}{\sum_{i=1}^k t_i} \quad (4.21)$$

$N_i$  – число отсчетов, полученных в  $i$ -м измерении;  $t_i$  – время  $i$ -го измерения.

3. Определяем среднюю скорость счета от счетного образца  $\bar{n}_{\text{сч}}$  без фона

$$\bar{n}_{\text{сч}} = \bar{n} - \bar{n}_{\phi}, \quad (4.22)$$

$\bar{n}_{\phi}$  – средняя скорость счета фона.

4. Абсолютную погрешность скорости счета  $\Delta \bar{n}_{\text{сч}}$  (имп/с), при этом рассчитываем по формуле

$$\Delta \bar{n}_{\text{сч}} = 1,96 \sqrt{\left( \frac{\bar{n}}{t_{\text{изм}}} - \frac{\bar{n}_{\phi}}{t_{\phi}} \right)}, \quad (4.23)$$

$t_{\text{изм}}$  – суммарное время измерений данного образца;  $T_{\phi}$  – суммарное время измерений фона.

5. Вычисления по п.п. 2-3 провести для каждого канала.

6. Рассчитать активность  $A$  измеряемого счетного образца по формуле

$$A = \frac{\bar{n}_{\text{сч}}}{\varepsilon}, \quad (4.24)$$

$\varepsilon$  – чувствительность радиометра для измеряемого излучения, приведенная в свидетельстве о первичной поверке радиометра. В нашем случае  $\varepsilon = 10\%$ .

7. Рассчитать относительную погрешность определения активности  $\delta A$  в процентах по формуле

$$\delta A = 1,1 \sqrt{\left( \frac{\Delta \bar{n}_{\text{сч}}}{\bar{n}_{\text{сч}}} 100 + (\Delta \varepsilon)^2 \right)} \quad A = \frac{\bar{n}_{\text{сч}}}{\varepsilon} . \quad (4.25)$$

$\Delta \varepsilon$  - относительная погрешность определения чувствительности, указанная в свидетельстве о первичной поверке,  $10\%$ .

8. Активность  $A$ . Бк, измеряемого счетного образца с учетом погрешности представляется в виде

$$A \pm A \frac{\delta A}{100} . \quad (4.25)$$

9. Расчеты выполнить в среде Excel.

### Техника безопасности

Перед началом работы студент обязан провести внешний осмотр прибора, убедиться в наличии и исправности заземления УМФ-2000. При отсутствии или неисправности заземления, наличии повреждения прибора - сообщить инженеру.

При выполнении работы запрещается:

- оставлять без присмотра используемое оборудование;
- самостоятельно устранять любые неисправности, обнаруженные в процессе выполнения работы, нарушать целостность покрытия или оболочки контрольных (образцовых) источников, а также подносить их близко к глазам.

**ВНИМАНИЕ!** Утрата контрольного (образцового) источника рассматривается как радиационная авария! Виновные в утрате источника несут ответственность в административном и уголовном порядке в соответствии с действующим законодательством!

### Содержание отчета

Отчет выполняется на листах формата А4. Отчет должен включать:

- титульный лист;
- цель работы;
- таблицу экспериментальных данных;
- расчетные формулы;
- таблицу расчетов пп. 4.4, 4.5;

- выводы по воспроизводимости результатов эксперимента, результатам объединения и сравнения экспериментальных данных по взвешенному среднему и по среднему.

### **Контрольные вопросы к лабораторной работе**

1. Для чего проводят проверку воспроизводимости опытов?
2. Как рассчитывается экспериментальное значения критерия Кохрена? Привести пример из химической технологии.
3. При каком условии опыты считаются воспроизводимыми?
4. Алгоритм определения воспроизводимости.
5. Чем дисперсия среднего отличается от оценки дисперсии воспроизводимости? Привести пример из химической технологии.
6. Особенности объединения результатов разных измерений. Привести пример из химической технологии.
7. Взвешенное среднее. Привести пример из химической технологии.
8. Основные этапы работы на альфа-бета-радиометре УМФ- 2000.

### **Литература**

1. Федорова С.А. Практические основы организации НИР. - Ч. 1: Работа с данными химического эксперимента в среде Excel: учеб. пособие. - Севастополь: СНУЯЭиП, 2014. - 148 с.
2. Иванов В.В. Объединение и сравнение экспериментальных данных: метод. указания к лаб. работе по дисциплине: «Методы научных исследований» для студентов специальности 070500 «Ядерные реакторы и энергетические установки» дневной формы обучения / НГТУ; сост. В.В. Иванов. - Н. Новгород, 2008 – 8 с.  
<https://studfiles.net/preview/2607330/>
3. Основы теории случайных ошибок и методов оценки случайных погрешностей в измерениях <https://studfiles.net/preview/3507756/>
4. Методы обработки результатов физического эксперимента / Морозов В. В., Сobotковский Б. Е., Шейнман И. Л. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, 2004. – 63 с.
5. Репкин Н.М. Методы обработки результатов химического эксперимента: учеб. пособие / Н.М. Репкин, С.В. Леванова, Ю.А. Дружинина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 107 с.: ил.
6. Основы статистической обработки результатов научного эксперимента : метод. указания / сост. В.Ю. Орлов, Е.М. Волков; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2014. - 68 с.
7. Альфа-бета радиометр для измерений малых активностей УМФ-2000. Руководство по эксплуатации ФВКМ.412121.001РЭ.  
<http://baz-alt.ru/userfiles/files/umf.pdf>

Учебное издание

**Федорова Светлана Александровна**

**СБОРНИК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ  
ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИКО-  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

*Учебное пособие*

*Редактор О.В. Дмитриева*

Изд. № 16/19. Объем 3,75 п.л.  
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»